

LILIAN CARMINITTI

Estabelecimento do potencial de plantas no
monitoramento de hidrocarbonetos policíclicos
aromáticos (HPAs) presentes na atmosfera urbana
de São Paulo, SP.

Dissertação apresentada ao Instituto de Botânica
da Secretaria do Meio Ambiente, como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do título de
MESTRE em BIODIVERSIDADE VEGETAL E
MEIO AMBIENTE, na área de Concentração de
Plantas Vasculares em Análises Ambientais.

SÃO PAULO
2008

LILIAN CARMINITTI

Estabelecimento do potencial de plantas no
monitoramento de hidrocarbonetos policíclicos
aromáticos (HPAs) presentes na atmosfera urbana
de São Paulo, SP.

Dissertação apresentada ao Instituto de Botânica
da Secretaria do Meio Ambiente, como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do título de
MESTRE em BIODIVERSIDADE VEGETAL E
MEIO AMBIENTE, na área de Concentração de
Plantas Vasculares em Análises Ambientais.

ORIENTADORA: DRA. MARISA DOMINGOS

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Biblioteca do Instituto de Botânica

Carminitti, Lilian

C287e Estabelecimento do potencial de plantas no monitoramento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes na atmosfera urbana de São Paulo, SP / Lilian Carminitti -- São Paulo, 2008.
73 p. il.

Dissertação (Mestrado) -- Instituto de Botânica da Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 2008
Bibliografia.

1. Poluição atmosférica. 2. Biomonitoramento. 3. HPAs . I. Título

CDU 581.526

*Quando uma criatura humana desperta
para um grande sonho e sobre ele
lança toda a força de sua alma, todo o
universo conspira a seu favor.*

Dedico este trabalho à minha família, Mauro,
Lenira, Leandro e Leonardo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, que me deu uma família maravilhosa, saúde e força tornando possível a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Botânica de São Paulo, pela oportunidade de desenvolvimento do meu mestrado.

À minha orientadora, Dra. Marisa Domingos, pelo exemplo de profissional, pela atenção, ajuda, compreensão e importantes ensinamentos e incentivos em todos momentos.

À grande profissional e na prática minha orientadora Dra. Silvia Ribeiro de Souza, pela total dedicação e extrema paciência cedida durante a realização deste trabalho, pelo incentivo e por todos os conhecimentos passados, pelo meu crescimento profissional e pessoal, pela amizade e bons momentos já vividos e os maus momentos com o HPLC também.

À seção de Ecologia do Instituto de Botânica (IBt) pela estrutura oferecida para a realização dos meus experimentos e análises, e a todos os alunos, estagiários, pesquisadores e funcionários que contribuíram de alguma forma para este trabalho, especialmente à Amariles, Dora, Marli e Valdenice, pela ajuda em muitas etapas do projeto.

Ao Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo (IAG/USP), pelo espaço cedido para a realização de alguns experimentos, especialmente à Prof^a. Dra. Adalgiza Fornaro e ao amigo Fabiano, o qual ofereceu uma grande e importante ajuda na realização de muitas das coletas realizadas neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Frederico da estação meteorologia do IAG/USP por ter cedido uma das partes dos dados climáticos utilizados para execução de parte deste projeto.

Ao laboratório de Micrometeorologia do IAG/USP, especialmente ao Prof. Amauri Pereira de Oliveira, ao aluno Ricardo de Camargo e Eduardo Bárbaro por ter cedido a outra partes dos dados climáticos utilizados neste projeto.

Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela importantíssima bolsa de mestrado.

Às grandes e importantes amizades realizadas no IBt, tanto da ecologia terrestre (Mari Espósito, Jéssica Nobre, Silvinha Sant'Anna, Juliana Moreno, Andrea Nunes, Maurício Lamano, Aninha, Marcelle) como da ecologia aquática (Lu Fontana, Lu Godinho, Cati Wetzel, Murilo). Todos que me ajudaram e me apoiaram em muitos dos momentos desse mestrado.

À Patrícia Bulbovas e Mirian Rinaldi, pelas ajudas tanto no laboratório, como na frente do computador, e pelos ensinamentos passados com tanta dedicação.

À minha mãe, ao meu pai, irmãos, cunhadas, a mais nova integrante da família, a minha sobrinha Larissinha, e não esquecendo das minhas filhotas Peteca e Bolinha. Família a qual amo muito e é minha base para tudo nessa vida.

Àos grandes e melhores amigos dessa vida: Igor, Renata, Aline, Laurinha, Pnixira e Jubs. Agradeço, enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho se tornasse realidade.

Janeiro/2008

RESUMO

O presente estudo teve por objetivos: 1) avaliar, em condições de campo, o potencial de *Lolium multiflorum* ssp *italicum* var. Lema - Gramineae e de uma cultivar regional (manteiga) de *Brassica oleracea acephala* – Cruciferae como amostradoras passivas de 14 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) estabelecidos como prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA), devido a sua alta toxicidade; 2) verificar, entre essas duas espécies, qual é a de maior potencial acumulador de HPAs e poderá ser futuramente utilizada em programas de biomonitoramento de HPAs na cidade de São Paulo. Os HPAs presentes no material particulado atmosférico (MP) foram coletados diariamente através de filtros de fibra de vidro utilizando um *high-vol* como amostrador ativo, nos períodos de 26 de fevereiro a 26 de março (verão) e de 25 de junho a 23 de julho (inverno) de 2007. Concomitantemente, plantas de *Brassica oleracea acephala* (cultivar manteiga) e de *Lolium multiflorum* ssp *italicum* 'Lema' foram expostas para a coleta passiva dos HPAs presentes no MPA depositado sobre suas folhas. As coletas ocorreram simultaneamente em duas diferentes regiões da cidade de São Paulo, Zona Sul (ZS) e Zona Oeste (ZO). As amostras foram submetidas a um sistema de extração Soxhlet e as concentrações dos 14 HPAs foram determinadas por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) acoplada ao detector de fluorescência. Embora as duas regiões estudadas tenham sido afetadas principalmente por MPA e por HPAs emitidos por fontes veiculares, estes encontraram-se mais concentrados no local de amostragem situado na ZO, se comparado ao da ZS. Ambos os tipos de amostragem (físico-química e biológica) mostraram que benzo(ghi)perileno, naftaleno, acenafteno e fluoranteno foram os HPAs mais abundantes nos locais de estudo. Plantas de *L. multiflorum* se mostraram mais eficientes no acúmulo de HPAs, quando comparada à eficiência das plantas de *B. oleracea*. Plantas de *L. multiflorum* e de *B. oleracea* podem, potencialmente, ser usadas para estimar a concentração de alguns HPAs presentes na atmosfera. Concluiu-se, também, que as duas espécies vegetais podem ser, potencialmente,

utilizadas para estimar as concentrações de alguns HPAs presentes na atmosfera, inclusive de benzo(a)pireno, que é um importante indicador de risco carcinogênico.

Palavras-chave: Poluição atmosférica; material particulado atmosférico; HPAs; *Brassica oleracea*; *Lolium multiflorum*

ABSTRACT

The aims of the present study were: 1) to evaluate, under field conditions, the potential of *Lolium multiflorum* ssp *italicum* var. Lema - Gramineae and of a regional cultivar (manteiga) of *Brassica oleracea acephala* – Cruciferae as passive samplers of 14 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), with high priority to the Environmental Protection Agency from EUA (EPA), due to their high genotoxicity; 2) to verify which of the bioindicator plants shows the highest potential for accumulating PAHs and could be included in biomonitoring programs. PAHs adsorbed in the atmospheric particulate matter (PM) were daily collected through filters of quartz-fiber using a high-vol as an active sampler, from 2007 February 26th till March 26th (summer) and from June 25th till July, 23rd (winter) 2007. Plants of *Brassica oleracea* and *Lolium multiflorum* were exposed during the same periods to passively collect PAH from APM deposited on their leaves. The sampling happened simultaneously in two different regions in the city of São Paulo, South (SZ) and West (WZ) Zones. The samples were submitted to a Soxhlet extraction system and the concentrations of the 14 PAHs were determined by high performance liquid chromatography (HPLC) coupled to a fluorescence detector. Although both studied regions were affected by APM and by PAHs from vehicular sources, these pollutants were in higher concentrations at WZ than at SZ. Both kinds of sampling (physic-chemical and biological methods) indicated that benzo(ghi)perylene, naphthalene, acenaphthene and fluoranthene were the most abundant PAHs in the studied sites. Plants of *L. multiflorum* were more efficient in accumulating PAHs than plants of *B. oleracea*. Both bioindicator species can potentially be used to estimate the concentrations of some PAHs present in the atmosphere, including benzo(a)pyrene, which is an important indicator of carcinogenic risk.

Keywords: Air pollution; atmospheric particulate matter; PAH; *Brassica oleracea*; *Lolium multiflorum*

ÍNDICE

Resumo	pi
Abstract	pii
1. Introdução	p01
2. Justificativa e objetivos	p13
3. Material e métodos	p15
3.1. Características dos locais de amostragem	p15
3.2. Procedimentos de amostragem	p16
3.3. Procedimento analítico	p21
3.4. Análise estatística	p24
3.5. Dados climáticos	
4. Resultados e Discussão	p25
4.1. Material Particulado Atmosférico	p25
4.2. HPAs adsorvidos no Material Particulado Atmosférico	p27
4.3. HPAs adsorvidos nas superfícies foliares de <i>B. oleracea</i> e <i>L. multiflorum</i>	p42
4.4. Comparação entre os métodos físico-químico e biológico	p51
5. Conclusões	p57
6. Referências bibliográficas	p58
Apêndices	p68

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Distribuição do tamanho das partículas atmosféricas de acordo com o processo de formação e remoção. p04
- Figura 2.** Estrutura química dos 16 HPAs indicados pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA). p07
- Figura 3.** Mapa dos locais selecionados para o estudo. Zona Sul; Zona Oeste. p15
- Figura 4.** Esquema e foto do sistema de amostragem de grande volume (High-vol). p17
- Figura 5.** Casa de vegetação com ar filtrado, situada no Instituto de Botânica (ZS) - ambiente referência. p18
- Figura 6.** Plantas de *L. multiflorum* (A) e *B. oleracea* (B) expostas no Instituto de Botânica (ZS). p19
- Figura 7.** (A) Foto ilustrativa do sistema de extração Soxhlet. (B) Esquema do aparato soxhlet. p20
- Figura 8.** Parâmetros meteorológicos em São Paulo registrado para a ZO (perfil da temperatura, °C; umidade relativa, %; volume de precipitação, mm; irradiância solar total, MJ/m²). p20
- Figura 9.** Parâmetros meteorológicos em São Paulo registrado para a ZS (perfil da temperatura, °C; umidade relativa, %; volume de precipitação, mm; irradiância solar total, MJ/m²). p22
- Figura 10.** Variação na concentração diária total dos HPAs (ng.m⁻³) e do MP (µg.m⁻³) encontradas nos dois locais de estudo. ZS- verão. p29
- Figura 11.** Concentrações dos HPAs considerados leves, determinadas nas amostras de MP coletadas a cada 24 horas em ambos os locais e períodos estudados. p32
- Figura 12.** Concentrações dos HPAs considerados de peso intermediário, determinadas nas amostras de MP coletadas a cada 24 horas em ambos os locais e períodos estudados. p33

- Figura 13.** Concentrações dos HPAs considerados pesados, em ng.m^{-3} , determinadas nas amostras de MP coletadas a cada 24 horas em ambos os locais e períodos estudados. p34
- Figura 14.** Análise de componentes principais determinada pelas concentrações dos HPAs e do MP amostrados pelo método físico-químico, na ZS e ZO de São Paulo, durante o inverno e o verão de 2007. p35
- Figura 15.** Distribuição proporcional (%) de HPAs em folhas de *B. oleracea* expostas na cidade de São Paulo. p 47
- Figura 16.** Distribuição proporcional (%) de HPAs em folhas de *L. multiflorum* expostas na cidade de São Paulo, A: ZS, inverno; B: ZS, verão; C: ZO, inverno; D: ZO, verão. p48
- Figura 17.** Gráficos de comparação entre os métodos biológicos (*B. oleracea* vs *L. multiflorum*) dos HPAs considerados leves (2 e 3 anéis). p50
- Figura 18.** Gráficos de comparação entre os métodos biológicos (*B. oleracea* vs *L. multiflorum*) dos HPAs considerados de peso intermediário (4 anéis). p51
- Figura 19.** Gráficos de comparação entre os métodos biológicos (*B. oleracea* vs *L. multiflorum*) dos HPAs considerados pesados (mais que 4 anéis). p51
- Figura 20.** Regressão linear entre coeficientes de distribuição dos respectivos HPAs presentes nas folhas das espécies vegetais estudadas e no ar atmosférico (Kpa ; em $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$); A: *L. multiflorum*, B: *B. oleracea*. p56

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Classes de compostos orgânicos encontrados no MPA	p06
Tabela 2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) indicados pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) como prioritários e respectivas constantes físico-químicas.	p08
Tabela 3. Recuperação dos HPAs (%) adicionados no filtro de fibra de vidro e nas amostras foliares de plantas de <i>L. multiflorum</i> e <i>B. oleracea</i> .	p23
Tabela 4. Concentrações médias de material particulado atmosférico total ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) observada por vários autores em diferentes localidades.	p26
Tabela 5. Concentrações médias e respectivos desvios-padrão de HPAs no MP e de MP total, para os dois locais e períodos de estudo na cidade de São Paulo.	p28
Tabela 6. Razões entre os HPAs utilizadas para indicar possíveis fontes.	p37
Tabela 7. Razões entre HPAs encontradas neste e em outros estudos realizados em diversas regiões do mundo.	p38
Tabela 8. Correlação de Pearson dos HPAs e MP quantificados nos dois locais de estudo durante o inverno e verão com os eixos 1 e 2 da obtida pela análise de componentes principais.	p40
Tabela 9. Somatória dos HPAs, determinada em folhas de <i>B. oleracea</i> e <i>L. multiflorum</i> expostas na ZO e ZS da cidade de São Paulo, no verão e inverno de 2007.	p43
Tabela 10. Concentrações médias e respectivos desvios-padrão de HPAs ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ d.w.) encontradas em folhas de <i>L. multiflorum</i> , para os dois locais e períodos de estudo na cidade de São Paulo.	p44
Tabela 11. Concentrações médias e respectivos desvios-padrão de HPAs ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ d.w.) encontradas em folhas de <i>B. oleracea</i> , para os dois locais e períodos de estudo na cidade de São Paulo.	p45
Tabela 12. Razões entre os HPAs utilizadas para indicar possíveis fontes.	p53

1.Introdução

A atmosfera terrestre, na sua composição atual, é fruto de processos físico-químicos e biológicos iniciados há milhões de anos. Ela é caracterizada por cinco camadas de gradientes de temperatura vertical, denominadas, da mais externa para a mais interna, exosfera, termosfera, mesosfera, estratosfera e troposfera. Na estratosfera, encontra-se a camada mais espessa de ozônio, molécula capaz de absorver a radiação UV na faixa de 220 -290 nm, protegendo a Terra dos efeitos nocivos das radiações UV provenientes do Sol (Seinfeld 1975).

A maior parte dos constituintes químicos responsáveis pela vida na terra encontra-se (90%) na troposfera, a qual varia entre 10 a 12 Km de extensão, entre os quais incluem-se oxigênio (O₂ - 20,95 %), nitrogênio (N₂ - 78,11 %), argônio (Ar - 0,934 %), gás carbônico (CO₂ - 0,037 %), neônio (Ne - 0,0018 %), hélio (He - 0,00052 %), metano (CH₄ - 0,00014 %), criptônio (Kr - 0,00010 %), dióxido de nitrogênio (NO₂ - 0,00005 %), hidrogênio (H - 0,00005 %), ozônio (O₃ - 0,000007 %), xenônio (Xe - 0,000009 %). Além destes, encontram-se vapor de água e material particulado orgânico (pólen e microorganismos) e inorgânico (partículas de areia e fuligem) em proporções variadas (Bourotte 2002). É na troposfera que acontecem alguns dos principais fenômenos meteorológicos, que auxiliam a manutenção dos processos biológicos. É nessa região, ainda, que os processos químicos atmosféricos são intensificados e onde são lançados os poluentes - substâncias que podem tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, sendo inconveniente ao bem estar público, causando danos aos materiais, à fauna e à flora ou sendo prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (CETESB 2007).

Os poluentes são classificados em relação a sua origem, estado físico e composição química. Basicamente, distinguem-se em duas categorias; os primários e os secundários. Os primários são aqueles emitidos diretamente pelas fontes que podem ser estacionárias ou móveis. A maior contribuição, na categoria móvel, é dos veículos, e na categoria estacionária, vem da produção industrial, da geração de energia e de queima de florestas. Já os secundários

são formados a partir das interações entre os poluentes primários ou entre estes e os constituintes naturais da atmosfera (Baek *et al.* 1991).

Em relação ao seu estado físico, os poluentes atmosféricos podem apresentar-se sob a forma gasosa, líquida e sólida. Entre os gasosos mais preocupantes do ponto de vista ambiental, têm-se o monóxido e dióxido de carbono (CO e CO₂), o ozônio (O₃), os óxidos de enxofre (SO_x) e de nitrogênio (NO_x). Já na forma líquida, citam-se principalmente as névoas e, sob a forma sólida, as poeiras, fumaça, fuligem e o material particulado (MP) atmosférico em suspensão.

O material particulado (MP) atmosférico em suspensão é um dos principais poluentes monitorados nas redes de monitoramento de qualidade do ar e tem sido associado ao incremento de mortes totais em idosos e crianças, internações e mortes por doenças cardiovasculares e respiratórias (Schwartz 1994a, b, Saldiva *et al.* 1995, Anderson *et al.* 1996, Zmirou *et al.* 1996).

O efeito do MP à saúde está diretamente relacionado ao tamanho das partículas e a sua composição química. O tamanho do material particulado também está associado ao seu transporte, deposição e migração, e conseqüentemente, aos seus efeitos no ambiente. O tamanho das partículas é usualmente representado em termos de diâmetro aerodinâmico, o qual varia de nanômetros (nm) a dezenas de micrômetros (µm) (Alves 2005).

A distribuição das partículas atmosféricas, com relação ao seu tamanho, é apresentada na figura 1. As partículas com diâmetro > 2 µm são denominadas *partículas grossas* ou de *sedimentação*. Essas partículas são oriundas de múltiplas fontes naturais ou antropogênicas, abrangendo os processos de combustão, as erupções vulcânicas, as queimadas florestais, as emissões derivadas de certas atividades industriais e viárias, a ressuspensão de poeiras do solo, as biogenicamente emitidas pela vegetação e o “spray” marinho (Alves 2005).

As partículas grossas são solúveis em água, o que explica suas propriedades sua eficiente atuação como núcleos de condensação de nuvens (Yamasoe 2000, Clayer *et al.*

2004, Andreae *et al.* 2004). Estas partículas têm um tamanho da ordem do comprimento de onda da luz visível, o que faz delas eficientes barreiras de radiação solar, podendo afetar de modo significativo o balanço atmosférico de radiação (Haywood & Boucher 2000).

A composição química da fração grossa está associada principalmente às espécies iônicas (Na^+ , Cl^-) provenientes do sal marinho, além de metais (Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, Sr, Zr), oriundos de ressuspensão de poeira e de processos de combustão e industriais (S, Mn, Cu, Zn e Pb) (Andrade *et al.* 1994).

As partículas consideradas ultrafinas, com tamanho entre 0,001-0,1 μm e denominadas de moda *de nucleação*, são resultantes de processos de nucleação homogênea de gases e de vapores e de conversão gás-partícula. Essas partículas também podem ser chamadas de núcleos de Aitken ou núcleos de condensação. As partículas com tamanho entre 0,1 – 2 μm , consideradas finas, constituem a moda denominada *coagulação*, e são geradas por reações químicas atmosféricas, por processos de combustão e de coagulação entre partículas extremamente pequenas, sendo originadas principalmente por processos antrópicos (Seinfeld 1975).

Uma parte importante das partículas finas resulta de mecanismos de nucleação e condensação de produtos gasosos (figura 1), podendo constituir-se em três categorias: compostos de sulfato, compostos de nitrato e compostos orgânicos secundários (Souza 1998). Os aerossóis de sulfato são formados pela oxidação de dióxido de enxofre (SO_2) e de ácido sulfídrico (H_2S) emitido pelos processos biológicos, por vulcões ou pela transformação deste e de outros compostos sulfurosos resultante de atividade antropogênicas. Os aerossóis de nitrato derivam da oxidação e neutralização de compostos de óxido de nitrogênio (NO_x) e amônio (NH_3) naturalmente emitidos ou resultantes de atividade humanas. Já os aerossóis orgânicos são formados por processos de condensação de compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos pela exudação das plantas, transportes e indústrias (Alves 2005).

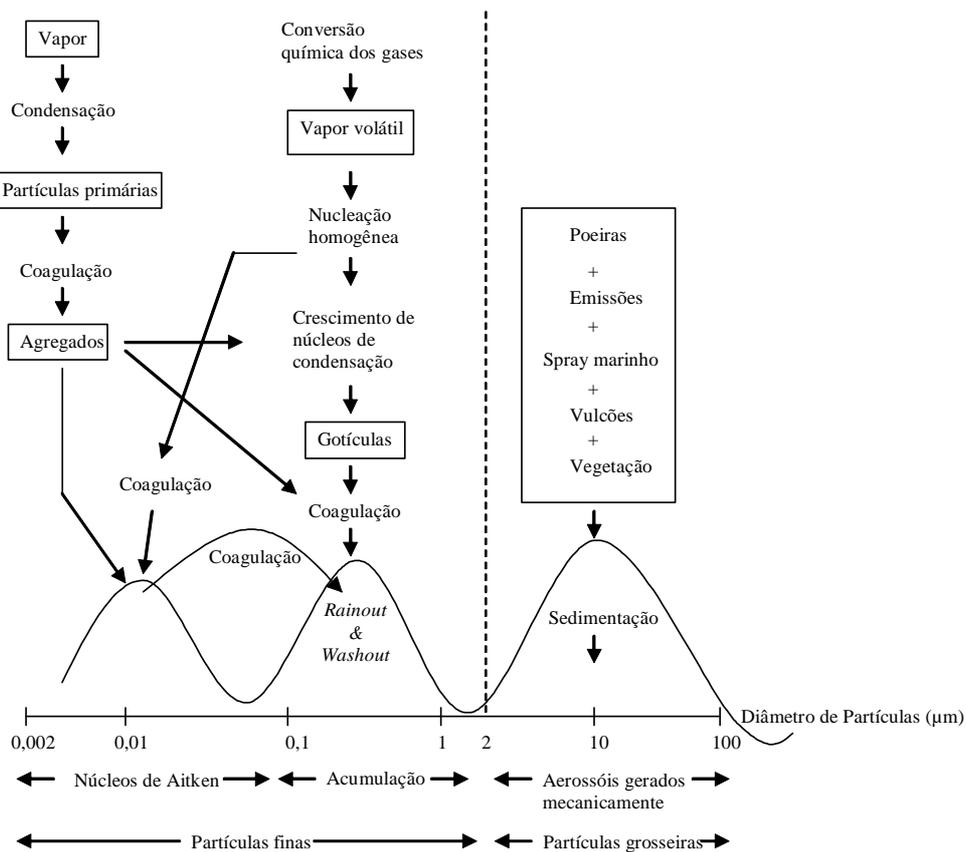


Figura 1. Distribuição do tamanho das partículas atmosféricas de acordo com o processo de formação e remoção (Adaptado de Alves 2005).

Na fração fina, os componentes predominantes são os compostos de carbono vindos da emissão veicular e de fontes industriais, como a queima de óleos, representando aproximadamente 40 % do particulado fino. Aproximadamente 20 % é representada por sulfatos e compostos inorgânicos (Castanho 1999). Em áreas rurais ou florestais, a fração majoritária é constituída por espécies oxigenadas e derivados terpênicos característicos da vegetação (Pio *et al.* 2001, Spirig *et al.* 2004). Nas atmosferas urbanas, predominam os compostos com origem petrogênica e pirogênica, destacando-se os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, constituintes cíclicos associados às emissões dos veículos motorizados, ácidos *n*-alcanóicos e ácidos dicarboxílicos alifáticos (Alves 2005). A composição molecular da

matéria orgânica particulada apresenta uma complexidade tal que apenas 10 a 40 % dos constituintes da massa de carbono orgânico são conhecidos.

Vários grupos funcionais orgânicos já foram detectados no material particulado atmosférico e estão apresentados na tabela 1. Dentre eles destacam-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), cujos derivados são altamente carcinogênicos e mutagênicos, tornando o MPA um vetor de alta periculosidade à saúde humana (Nielsen *et al.* 1996).

Os HPAs são estudados sob muitos aspectos, procurando-se, por exemplo, determinar seus potenciais cancerígeno e mutagênico, caracterizar suas propriedades físico-químicas, desenvolver métodos analíticos para determinação de suas concentrações na atmosfera e caracterizar os processos de remoção da atmosfera (Netto *et al.* 1999).

Tabela 1. Classes de compostos orgânicos encontrados no MPA (Alves, 2005).

Classe de compostos	Estrutura química /Exemplo	Classe de compostos	Estrutura química /Exemplo
Alcanos	$n-C_nH_{2n+2}$	Aldeídos	$CH_3(CH_2)_nCHO$
Alcenos	$n-C_nH_{2n}$	Cetonas	$CH_3(CH_2)_nCOCH_3$
Alquil-alcanos		Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	
Alquilciclo-hexanos	 R = C_1H_3 a $C_{12}H_{25}$	Alquilciclopentanos	 R = C_1H_3 a $C_{12}H_{25}$
Ácidos carboxílicos alifáticos	$C_nH_{2n+1}COOH$	Ácidos dicarboxílicos alifáticos	$HOOC(CH_2)_nCOOH$
Ácidos oxo--carboxílicos	$CH_3(CH_2)_nCO(CH_2)_mCOOH$	Álcoois	$CH_3(CH_2)_nOH$
Alquilbenzenos		Aza-arenos	
Ácidos aromáticos		Nitro-compostos	$CHO(CH_2)_nCH_2ONO_2$
Cetonas cíclicas		Quinonas	
Compostos heterocíclicos com enxofre		Hopanos	 R = H , CH_3 , $-C_2H_5$
Lactonas	$(H_2C)_n(C_2O)$ 	Esteróis	 Exemplo: R = H , CH_3 , CH_2CH_3 R = $C_{15}H_{31}$, β -sitosterol
Esteranos	 R = H , CH_3 , C_2H_5	Diasteranos	 R = H , CH_3 , C_2H_5

Essa classe de compostos, por definição, inclui os constituintes químicos binários formados por carbono e hidrogênio, com pelo menos 2 anéis aromáticos condensados (figura 2). Os HPAs podem apresentar estruturas similares que apresentam heteroátomos associados em sua estrutura, como os derivados nitrados (NHPAs) e os oxigenados (OHPAs). Possui alto grau de insaturação e estabilidade, o que lhes conferem baixa reatividade química.

As propriedades físico-químicas dos HPAs são, em grande parte, determinadas por seus sistemas de duplas conjugadas (ligações duplas intercaladas com simples ligações), que variam com o número de anéis e, portanto, com suas massas moleculares. Eles se apresentam

preferencialmente na forma sólida, com alto ponto de ebulição e fusão, conferindo-lhes alto potencial de absorção em tecidos biológicos (tabela 2) (Netto *et al.*1999).

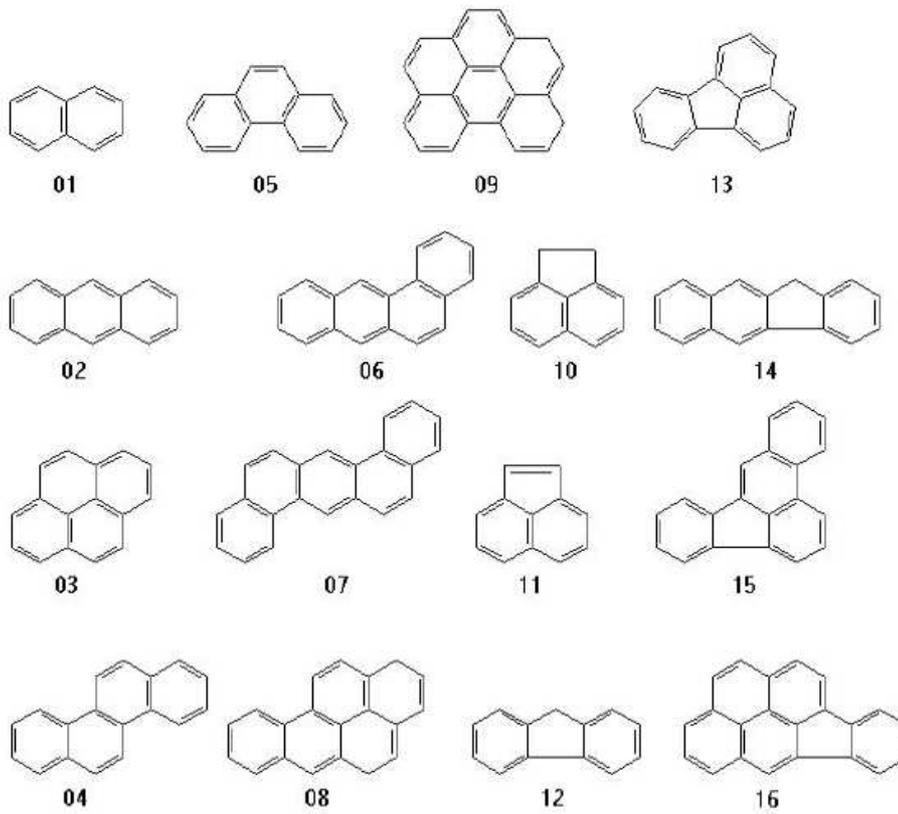


Figura 2. Estrutura química dos 16 HPAs indicados pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA). 1- naftaleno, 2- antraceno, 3- pireno, 4- criseno, 5- fenantreno, 6- benzo(a)pireno, 7- dibenzo(a,h)antraceno, 8- benzo(a)antraceno, 9- benzo(ghi)perileno, 10- acenafteno, 11- acenaftileno, 12- fluoreno, 13- fluoranteno, 14- benzo(k)fluoranteno, 15- benzo(b)fluoranteno, 16- indeno(1,2,3-c,d)pireno.

Tabela 2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) indicados pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) como prioritários e respectivas constantes físico-químicas.

HPAs	Peso Molecular	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Pressão de Vapor a 25°C	Coefficiente de partição octanol/água (log Kow)	Solubilidade em água a 25°C (ug/L)
Naftaleno	128,17	81	217,9	10,4	3,4	$3,17 \cdot 10^4$
Acenaftileno	152,2	92-93		$8,9 \cdot 10^{-1}$	4,07	
Acenafteno	154,21	95	279	$2,9 \cdot 10^{-1}$	3,92	$3,93 \cdot 10^3$
Fluoreno	166,22	115-116	295	$8,0 \cdot 10^{-2}$	4,18	$1,98 \cdot 10^3$
Antraceno	178,23	216,4	342	$8,0 \cdot 10^{-4}$	4,5	73
Fenantreno	178,23	100,5	340	$1,6 \cdot 10^{-2}$	4,6	$1,29 \cdot 10^3$
Fluoranteno	202,26	108,8	375	$1,2 \cdot 10^{-3}$	5,22	260
Pireno	202,26	150,4	393	$6,0 \cdot 10^{-4}$	5,18	135
Benzo(a)antraceno	228,29	160,7	400	$2,8 \cdot 10^{-5}$	5,61	14
Criseno	228,29	253,8	448	$8,4 \cdot 10^{-5}$	5,91	2
Benzo(a)fluoranteno	252,32	168,3	481	$6,7 \cdot 10^{-5}$	6,12	1,2 (20°C)
Benzo(k)fluoranteno	252,32	215,7	480	$1,3 \cdot 10^{-7}$	6,84	0,76
Benzo(a)pireno	252,32	178,1	496	$7,3 \cdot 10^{-7}$	6,5	3,8
Benzo(g,h,i)perileno	276,34	278,3	545	$1,4 \cdot 10^{-8}$	7,1	0,26
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	276,34	163,6	536	$1,3 \cdot 10^{-8}$ (20°C)	6,58	62
Dibenzo(a,h)antraceno	278,35	266,6	524	$1,3 \cdot 10^{-8}$ (20°C)	6,5	0,5 (27°C)

Fonte: IPCS, 1998

Entre 70 a 90% dos HPAs estão adsorvidos no MPA, forma muito perigosa para a saúde humana (Cautreels & Cauwenberghe 1978, Lyall *et al.* 1988). A maioria deles possui alta mutagenicidade e carcinogenicidade (IARC 1986). Para a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA), os 16 HPAs com maior potencial tóxico e, por isso, prioritários são: naftaleno (naf), acenafteno (ace), fluoreno (flu), fenantreno (fenan), antraceno (ant), pireno (pir), criseno (cris), fluoranteno (fluort), indeno(1,2,3-cd)pireno (ind), acenaftileno

(aceft), benzo(a)antraceno (benz(a)ant), benzo(ghi)perileno (b(ghi)peril), benzo(b)fluoranteno (b(b)fluort), benzo(k)fluoranteno (b(k)fluort), dibenz(a,h)antraceno (dib(a,h)ant) e benzo(a)pireno (b(a)pir), sendo este último um importante indicador de risco carcinogênico (IARC, 1986).

Os HPAs encontrados no MP são oriundos de processos primários ou secundários. Em regiões urbanas, os veículos são os principais responsáveis pela emissão direta desses compostos. Nos anos 90, alguns países estimaram a porcentagem de emissão dos HPAs considerando as possíveis fontes. Os processos industriais, seguido de fontes móveis e geração de energia são as principais fontes desses compostos, o que é um reflexo do elevado uso do petróleo e seus derivados, como carvão, madeira, etc (Baek *et al.* 1991).

Após serem emitidos diretamente na forma de partículas, ou mesmo na fase gasosa, seguem-se processos de conversão gás-partícula ou adsorção sobre um substrato de carbono. É por isso que se encontram grandes quantidades de HPAs associados a fuligens, cinzas, poeiras, etc (Bourotte 2002). O mecanismo de formação de HPAs durante a combustão incompleta de material orgânico é conhecido há muito tempo (Trevelin 1992). Sabe-se que estão envolvidos dois processos distintos: a pirólise e a pirossíntese. Em altas temperaturas, compostos orgânicos são convertidos em moléculas pequenas não estáveis (pirólise). Estas e outros radicais se recombinaem para produzir moléculas maiores e mais estáveis de HPAs (pirossíntese). Em geral, todos os compostos orgânicos contendo carbono e hidrogênio, podem servir como precursores de HPAs (Bettin & Franco 2005).

A quantidade e distribuição de HPAs atmosféricos dependem não apenas da magnitude das emissões, mas também de seu tempo de vida na atmosfera, ou seja, da remoção física por deposição seca ou úmida, do transporte atmosférico, da dispersão pelas massas de ar, da turbulência e convecção, da degradação atmosférica e da conversão por reações químicas entre gás-partícula (Lane & Katz 1977, Nikolaou *et al.* 1984, Baek *et al.* 1991, Dickhut & Gustafson 1995, Lodovici *et al.* 2003).

O processo de deposição úmida interfere na remoção de HPAs atmosféricos tanto na fase gasosa como particulada. O coeficiente de remoção de HPAs da atmosfera é positivamente relacionado com a intensidade das chuvas (Howsam *et al.* 2001, Vasconcellos *et al.* 2003). Já a deposição seca interfere com maior intensidade na remoção de HPAs atmosféricos adsorvidos em partículas consideradas grossas.

Os HPAs podem ser removidos também por meio de reações com outros poluentes. Durante o dia, predomina-se a fotólise, a reação com o radical OH, SO_x e O₃ e, durante a noite, a reação com os radicais NO₃ e N₂O₅ (Bourotte 2002).

Do total de HPAs emitidos na atmosfera, 41% são transportados ou sofrem algum tipo de transformação na atmosfera, 44% são depositados sobre a vegetação, 10% nos solos e 5% nas águas. Os HPAs presentes na vegetação, em sua totalidade, sofrem revolatilização, retornando à atmosfera, ou, de alguma forma, atingem os solos e os HPAs presentes no solo, da mesma forma, podem retornar à atmosfera através da revolatilização ou através de alguma forma atingem as águas (Lehndorff & Schwark 2004).

Os HPAs depositados na vegetação e no solo podem ser lixiviados para camadas mais profundas da terra e até atingir e contaminar lençóis freáticos, mas também podem ser biodegradados por microorganismos como as bactérias, por exemplo (Lehndorff & Schwark 2004).

O acúmulo de HPAs na vegetação, como resultado da deposição de partículas, ocorre por retenção destas na cera epicuticular das folhas das plantas (Riederer 1990). Tal acúmulo pode ser influenciado pelas características intrínsecas das plantas, propriedades químicas dos HPAs e condições meteorológicas (Böhme *et al.* 1999).

O monitoramento da contaminação atmosférica por HPAs com alto poder de toxidez aos organismos vivos, em uma dada região, não é uma tarefa simples. A determinação dessas espécies é normalmente realizada por métodos físico-químicos que envolvem a coleta do MP por meio de sistema de filtragem de grande volume de ar (High-vol), denominada no presente

estudo como amostragem ativa. Há duas desvantagens nesse tipo de amostragem: a) degradação da amostra, devido à exposição dos compostos presentes nas partículas a espécies reativas da atmosfera. Tal degradação pode ser evitada, realizando-se a coleta por no máximo 24 horas (Baek *et al.* 1991); b) a impossibilidade de coleta do MP em locais onde o equipamento não pode ser instalado, como por exemplo, em áreas suburbanas e florestais. Sendo assim, há necessidade de se buscar métodos alternativos de coleta.

Devido à mencionada potencialidade das plantas em acumular em suas superfícies foliares compostos orgânicos lipofílicos, como os HPAs, estas têm sido sugeridas como amostradoras passivas de poluentes orgânicos persistentes e de compostos orgânicos voláteis presentes na troposfera. Esse método, inserido no contexto do biomonitoramento, permite identificar fontes pontuais de poluição, em nível regional e global e tem sido aplicado com frequência (Lehndorff & Schwark 2004, Lead *et al.* 1996). Acrescenta-se que os HPAs estão presentes na atmosfera urbana em quantidades sub-traços, mas com alto poder de toxidez. Desta forma, um dos principais problemas encontrados em ambos os métodos de monitoramento é a detecção desses compostos nas diferentes matrizes. Em plantas, a análise dos HPAs é especialmente dificultada pela complexidade das amostras, que contêm muitos interferentes em potencial, tais como os compostos alifáticos presentes na cera epicuticular (Kaupp & Sklorz 1996), exigindo esforço na padronização dos métodos analíticos. Mas, uma vez alcançada tal padronização, o método biológico torna-se tão preciso quanto a amostragem ativa, para monitoramento dos HPAs em locais inacessíveis aos métodos físico-químicos tradicionais.

O biomonitoramento é um conjunto de técnicas que avalia a qualidade ambiental, através de uma inspeção continuada de respostas específicas dos organismos vivos presentes no meio ambiente. A técnica fundamenta-se no fato que organismos vivos reagem a estímulos ambientais, assim como a estímulos provocados por um poluente ou mistura de poluentes, promovendo respostas específicas e mensuráveis, que podem ser utilizadas como indicadoras

da qualidade do meio ambiente. Os organismos vivos com essas características são denominados bioindicadores.

As técnicas de biomonitoramento têm sido especialmente desenvolvidas na Alemanha, o país europeu que mais tem se preocupado com o tema. O órgão alemão *Verein Deutscher Ingenieure* (VDI), por exemplo, possui um grupo de especialistas que periodicamente revisa e padroniza técnicas de medidas biológicas para a delimitação da contaminação do ar por poluentes, as quais são empregadas em todo o mundo (VDI 1999). Em VDI (2000), especificamente, há a proposição de técnicas padronizadas para utilização da cultivar Hammer/Grüsa de *Brassica oleracea acephala* como amostradoras passivas de compostos orgânicos. Essa cultivar foi proposta como bioindicadora visto a pronunciada camada de ceras epicuticulares sobre as folhas facilita o acúmulo de compostos orgânicos lipofílicos. Além disso, devido à morfologia de suas folhas, a circulação de ar é facilitada e sua ondulação provém de uma grande área de superfície (Haut 1972).

Diferentes espécies vegetais têm sido utilizadas para monitorar os HPAs presentes na atmosfera, tais como espécies do gênero *Pinus*, que têm sido usadas como biomonitoras de compostos orgânicos em regiões florestais (Reischl *et al.* 1987, Piccardo *et al.* 2004). *Lolium multiflorum ssp. italicum var. Lema*, gramínea utilizada em campos de pastagem, também tem sido considerada uma potencial bioacumuladora de HPAs (Böhme *et al.* 1999). Na Universidade de Tóquio, desenvolveu-se um estudo onde se relacionou a concentração de HPAs em plantas de azaléia com a concentração dos HPAs da atmosfera. Os resultados concluíram que as concentrações de compostos menos voláteis da atmosfera como o pireno e o benzo(a)pireno, podem ser estimadas com base nas concentrações encontradas dos mesmos em folhas (Nakajima *et al.* 1994). Kipopoulou *et al.* (1999) determinaram a concentração de HPAs em folhas de couve (*Brassica oleracea capitata*), cenoura (*Daucus carota*), alface (*Lactuca sativa*), alho-poró (*Allium porrum*) e chicória (*Chichorium endivia*) crescidas em uma área industrial no norte da Grécia, demonstrando que a espécie e o período são fatores

que afetam significativamente a concentração dos HPAs nos tecidos vegetais e solo, respectivamente. Muitos estudos também têm sido desenvolvidos nas regiões de Beijing e Tianjin, na China, utilizando espécies agrícolas como o milho (*Zea mays*) e espécies como o nabo chinês (*Brassica rapa*) (Lin *et al.* 2007, Tão *et al.* 2006).

No Brasil, alguns estudos de monitoramento ambiental foram realizados principalmente nos estados do Rio de Janeiro e de São Paulo, seja por meio de plantas ou por métodos físico-químicos. Como exemplos, citam-se os realizados por Netto *et al.* (2007), que determinaram a distribuição espacial de HPAs, por meio de seu acúmulo em árvores de *Terminalia catappa* (Combretaceae) localizadas em uma rodovia de intenso tráfego veicular do Rio de Janeiro e por Vasconcellos *et al.* (2003), que realizaram medidas de HPAs transportados por vias aéreas, dentro de túneis com a finalidade de sugerir o perfil das emissões veiculares na região metropolitana de São Paulo. Segundo esses autores, o pireno, seguido do criseno e do fluoranteno foram as espécies emitidas principalmente da exaustão veicular de motores a gasolina e o benzo(a)antraceno da exaustão veicular de motores à diesel. Amostras coletadas em área urbana apresentaram alta concentração de HPAs (3,10 ng.m⁻³) quando comparada a outras coletadas em áreas também urbanas, porém com a presença de uma vegetação densa no local (2,73 ng.m⁻³) ou em áreas florestais (1,92 ng.m⁻³).

2. Justificativa e objetivos

Com cerca de 16 milhões de habitantes, distribuídos em uma área urbanizada de 1747 Km², a região Metropolitana de São Paulo (RMSP) representa a terceira maior aglomeração urbana do mundo. Nesse território, existem ainda cerca de 50 mil indústrias e quase 6 milhões de veículos particulares (21% do total nacional). Com esses números, é possível visualizar a dimensão do impacto ambiental provocado por estas fontes nesta região. Deste modo, São Paulo constitui uma área prioritária em termos de estudo sobre a poluição ambiental, já que possui uma forte degradação da qualidade do ar.

As concentrações atmosféricas dos poluentes em São Paulo variam, de acordo com as características das fontes poluidoras. Existem regiões onde o tráfego de veículos automotores é mais intenso, regiões mais próximas às indústrias e, ainda, regiões onde, devido a atividades específicas, a ressuspensão de partículas inaláveis é maior (CETESB 2002).

É preciso lembrar que as estações de monitoramento de qualidade do ar nas regiões urbanas, devido à necessidade de infra-estrutura específica, alcançam limites espaciais muito mais restritos do que os da poluição atmosférica. Isso ocorre, por exemplo, na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), que congrega inúmeros municípios interligados no entorno da cidade de São Paulo, o que resulta em amplo alcance da contaminação atmosférica. Contudo, a variação da contaminação não pode ser delimitada integralmente pela rede de monitoramento de qualidade do ar instalada, que esta abrange apenas a área central da RMSP, especialmente onde está situada a referida cidade. Acrescenta-se, ainda, que, nessas estações, são determinadas somente as concentrações de hidrocarbonetos totais, de modo que tais análises físico-químicas não permitem, por si só, estabelecer riscos ambientais impostos pelos citados HPAs tóxicos e nem caracterizar a distribuição espacial e temporal desses riscos nos centros urbanos. Sendo assim, as plantas, com reconhecido potencial acumulador de tais compostos na camada de ceras epicuticulares, também chamadas de amostradoras passivas, poderão vir a ser, de fato, ferramentas importantes para o monitoramento ambiental. Assim,

esse trabalho se justifica plenamente por permitir conhecer sobre a potencialidade de plantas como amostradoras passivas de HPAs, de forma a trazer uma nova alternativa para monitoramento ambiental desses compostos.

Portanto, pretendeu-se com o presente estudo:

- Avaliar, em condições de campo, o potencial de *Lolium multiflorum* ssp *italicum* var. Lema - Gramineae e de uma cultivar regional de *Brassica oleracea acephala* – Cruciferae (couve manteiga) como amostradoras passivas dos 16 HPAs estabelecidos como prioritários para a EPA;

- Estabelecer, entre as duas espécies vegetais testadas, qual é a de maior potencial acumulador de HPAs e qual poderá ser futuramente utilizada em programas de biomonitoramento de HPAs na cidade de São Paulo;

3. Material e métodos

3.1. Características dos locais de amostragem

As amostragens ativas e biológicas de HPAs foram realizadas em dois locais da cidade de São Paulo, um deles foi a sede do Instituto de Botânica, situada na zona sul (ZS), e o outro na do Instituto de Astronomia e Geofísica da Universidade de São Paulo, situada na zona Oeste (ZO) (figura 3).



Figura 3. Mapa dos locais selecionados para o estudo, ZS: zona sul; ZO: zona oeste.

O Instituto de Botânica de São Paulo está localizado dentro do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI) no bairro da Água funda, próximo à Rodovia dos Imigrantes. O PEFI contém um dos poucos fragmentos urbanos da Mata Atlântica. A área é impactada por

poluentes aéreos oriundos de fontes antropogênicas locais, pois se localiza próximo a vias de intenso tráfego veicular. Não há nenhuma operação industrial na vizinhança, mas aproximadamente 20 km à sudeste, localiza-se o maior parque industrial Latino-Americano, Cubatão, com diversas fontes de emissão, incluindo áreas de refinaria de petróleo e de óleo.

O Instituto de Astronomia e Geofísica está localizado dentro da Universidade de São Paulo (USP), próxima à Marginal Pinheiros. É uma área que pode ser considerada altamente impactada por emissão de veículos leves e pesados.

3.2. Procedimentos de amostragem

Coletas diárias de MP foram realizadas simultaneamente nos dois locais de estudo, no período de 26 de fevereiro a 26 de março e de 25 de junho a 23 de julho de 2007, períodos que compreenderam as estações do verão e inverno, respectivamente, obtendo-se 28 amostras de MP em cada período. Nesse mesmo período, plantas de *Lolium multiflorum* ssp *italicum* var. Lema - Gramineae (*L. multiflorum*) e de *Brassica oleracea acephala* – Cruciferae (*B. oleracea*) também foram expostas. Ambas as espécies vegetais foram selecionadas para o presente estudo devido ao fato de serem plantas utilizadas em programas de biomonitoramento, principalmente na Europa, e por ambas possuírem grande biomassa foliar e uma espessa camada de cera em suas folhas.

As amostras de MP foram coletadas por períodos consecutivos de 24 horas em filtros de fibra de vidro (20 x 25cm²), utilizando um amostrador de partículas de grande volume (High-Vol - figura 4). Os filtros foram previamente aquecidos em mufla a 800°C por 8 horas, para a eliminação de impurezas e, em seguida, foram pesados. Após a amostragem, os filtros foram imediatamente pesados, envolvidos com folha de papel alumínio e estocados em freezer-80°C até o momento da análise.

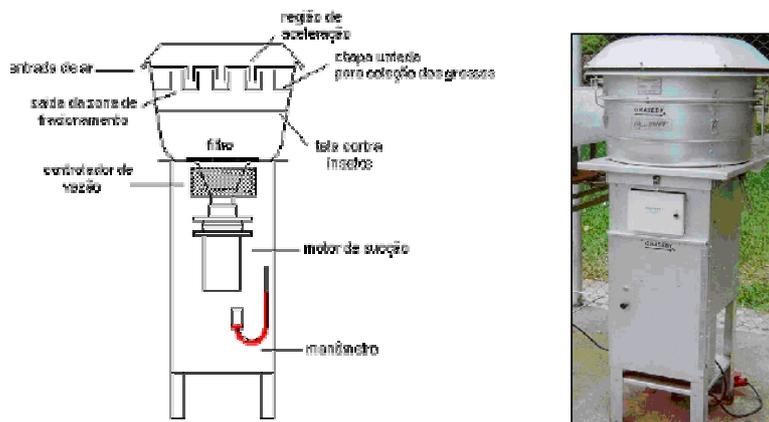


Figura 4. Esquema e foto do sistema de amostragem de grande volume (High-vol).

As plantas de *L. multiflorum* foram cultivadas a partir de sementes, previamente pesadas, sendo 0,8 g para cada vaso plástico, e mudas de *B. oleracea* foram adquiridas de produtor particular, e então transplantadas para vasos plásticos contendo substrato padronizado. Após o cultivo, os vasos permaneceram em casa de vegetação sob ar filtrado (figura 5), no Instituto de Botânica (ZS), até o início de cada exposição, sobre caixas plásticas preenchidas com água e cobertas com tela de amianto. A irrigação adequada das plantas foi garantida por capilaridade, através de cordões de náilon inseridos na base dos vasos, sendo que uma de suas extremidades ficou mergulhada na água, contida nas caixas plásticas. Semanalmente, as plantas receberam 150 mL de solução de Hoagland para nutrição favorável.



Figura 5. Casa de vegetação com ar filtrado, situada no Instituto de Botânica (ZS) - ambiente referência.

Após cerca de cinco semanas de cultivo, quando adquiriram o tamanho ideal para a exposição, seis vasos com plantas de cada cultivar foram levadas para cada um dos locais de exposição e lá permaneceram em suportes específicos (figura 6). Ao final do período de exposição do verão e do inverno, os vasos foram retirados dos locais e levados para o laboratório.

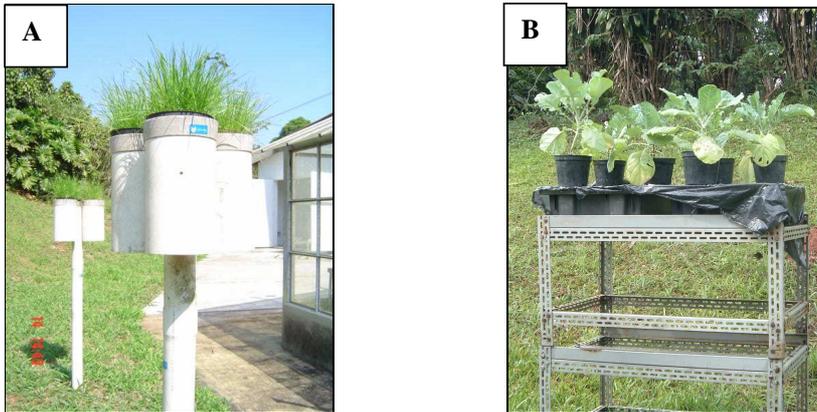


Figura 6. Plantas de *L. multiflorum* (A) e *B. oleracea* (B) expostas no Instituto de Botânica (ZS).

Tanto para o *L. multiflorum* como para a *B. oleracea*, foram obtidas três amostras, cada uma contendo as folhas de plantas contidas em dois vasos. As folhas de *L. multiflorum* foram cortadas a cerca de 4cm acima do substrato. Uma pequena quantidade dessas folhas foi retirada, imediatamente pesada, colocada em estufa à 70 °C por uma semana e novamente pesada, para se determinar a razão massa fresca e seca. Para a *B. oleracea*, sete folhas, em média, por planta foram retiradas, seguindo protocolo do VDI (VDI 2000). Foi retirado um quarto ($\frac{1}{4}$) de uma das folhas mais jovens e desse um quarto ($\frac{1}{4}$), retirou-se uma pequena parte para a determinação da área foliar e o restante foi usado para se obter a massa fresca e seca. O restante das três amostras mistas de cada planta bioindicadora, provenientes de cada local e de cada exposição, foi também embrulhado em papel alumínio, para protegê-lo da

ação da luz e então colocado em freezer a -80°C , para posterior extração dos HPAs adsorvidos na cera epicuticular.

3.3. Procedimento analítico

As amostras de MP e de plantas foram submetidas a um sistema de extração Soxhlet (figura 7) por 24 hs (60 ciclos) a 45°C (Pio *et al.* 2001). Para cada amostra utilizaram-se 250 mL de diclorometano (Merck - grau P.A.) como solvente para a extração.

Os extratos de MP foram concentrados para 5 mL em um evaporador rotativo, filtrados em filtro Acrodisc de PTFE ($0,45\mu\text{m}$) para eliminar as partículas passíveis de interferência analítica, e então foram secos em evaporador rotativo. O resíduo foi retomado com 3 ml de acetonitrila (Merck, grau HPLC) para posterior análise.

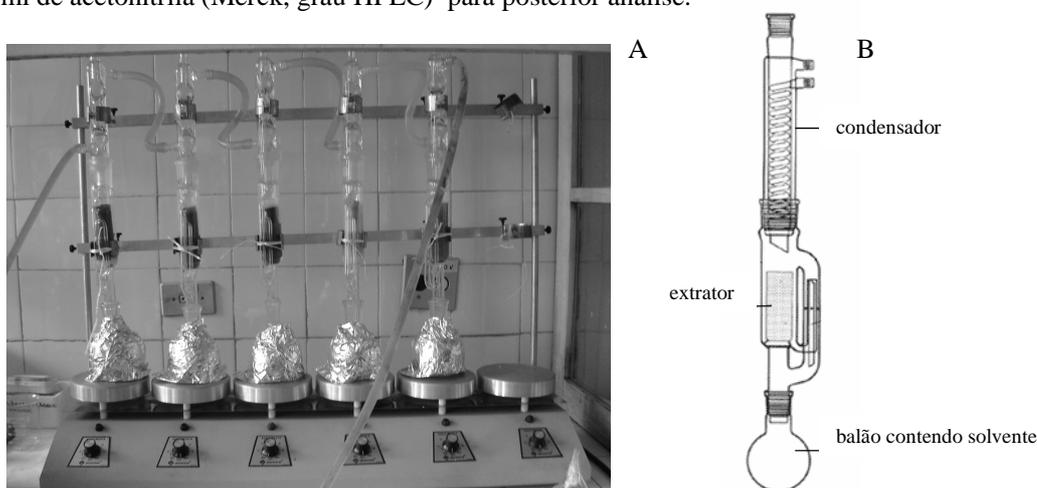


Figura 7. (A) Foto ilustrativa do sistema de extração Soxhlet. (B) Esquema do aparato soxhlet.

Os extratos de plantas foram concentrados para 1 mL em um evaporador rotativo, receberam 0,2 g de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) para a eliminação da água presente nos extratos, foram centrifugados para a separação das fases de cera e solvente. A fase do solvente, onde os HPAs estão dissolvidos, foi percolada por uma coluna de sílica gel, utilizando diclorometano como fase móvel. Um volume de 10 mL foi eluído e seco em evaporador rotativo, sendo após retomado com 3 ml de acetonitrila (Merck, grau HPLC), e, então, analisados.

Os HPAs contidos nos extratos de MP e de plantas foram analisados por cromatografia líquida de alta performance acoplada ao detector de fluorescência (HPLC), fazendo uso de uma coluna específica para análise dos HPAs (Supelco, C-18). A análise foi realizada em sistema de gradiente linear com fase móvel de acetonitrila/água (CH₃CN-H₂O), iniciado com 50% de CH₃CN e finalizado após 20 min de eluição com 100 %. O fluxo da fase móvel foi 1.5 mL.min⁻¹. O volume da injeção foi 20 µL.

Misturas-padrão contendo naftaleno (naf), acenafteno (ace), fluoreno (flu), fenantreno (fenan), antraceno (ant), pireno (pir), criseno (cris), fluoranteno (fluort), benzo(a)antraceno (benz(a)ant), benzo(a)pireno (b(a)Pir), benzo(b)fluoranteno (b(b)Fluort), benzo(k)fluoranteno (b(k)fluort), dibenz(a,h)antraceno (dib(a,h)ant) e benzo(ghi)perileno (b(ghi)peril) foram usadas para identificação e quantificação dos compostos de interesse. Acenaftileno e indeno(1,2,3-c,d)pireno não foram analisados neste estudo devido a dificuldades de detecção destes pelo método analítico utilizado.

Testes de recuperação dos HPAs foram efetuados, a fim de verificar a concentração que seria recuperada após todo o procedimento metodológico e as porcentagens recuperadas estão apresentadas na tabela 3. Para tanto, adicionou-se uma concentração conhecida de uma mistura padrão contendo os 14 HPAs de interesse, tanto em um filtro tratado e conseqüentemente isento de qualquer tipo de contaminação como também em folhas frescas de plantas de *L. multiflorum* e *B. oleracea* retiradas da casa de vegetação e em passaram pelos procedimentos de extração, purificação e análise referido anteriormente. As concentrações obtidas no presente estudo foram corrigidas através desses valores obtidos nos testes de recuperação dos HPAs.

Tabela 3. Recuperação dos HPAs (%) adicionados no filtro de fibra de vidro e nas amostras foliares de plantas de *L. multiflorum* e *B. oleracea*.

HPA	Porcentagem de recuperação		
	Filtro	<i>B. oleracea</i>	<i>L. multiflorum</i>
Naf	87	70	75
Ace	82	76	78
Flu	77	62	65
Fenan	123	89	85
Ant	70	64	66
Fluort	93	79	88
Pir	122	87	89
Benz(a)ant	94	89	92
Cris	99	88	89
B(b)fluort	105	86	87
B(k)fluort	99	88	85
B(a)pir	96	84	89
Dib(a,h)ant	109	87	90
B(ghi)peril	115	78	89

Para obtenção de brancos, foram obtidas amostras de MP em filtros e de folhas de *L. multiflorum* e *B. oleracea* no interior da casa de vegetação, ambiente considerado como referência para poluentes, uma vez que recebe ar filtrado, nas quais os 14 HPAs de interesse foram analisados. Não foram detectados níveis quantificáveis de HPAs nos filtros. Já nas plantas, foram encontrados benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno. Os valores variaram de 0,002 ng/g (benzo(k)fluoranteno) à 8,08 ng/g (criseno) para as plantas de *B. oleracea* e de 0,005 ng/g (benzo(k)fluoranteno) à 9,26 ng/g (criseno) para as plantas de *L. multiflorum*, o que sugere que tais HPAs podem ser oriundos de fontes biológicas, ou dessas espécies vegetais estudadas ou de outras espécies de plantas que estavam presentes no mesmo ambiente. Esses valores também foram considerados no momento da quantificação dos HPAs adsorvidos nas plantas deste estudo.

3.4. Análise estatística

No presente trabalho, a técnica de análise multivariada de componentes principais (PCA) e a correlação de Pearson foram aplicadas para ordenar os dados visando identificar possíveis fontes de HPAs no MP e suas relações entre si. As duas ferramentas analíticas são complementares e facilitam a interpretação dos resultados quanto à composição química das partículas (Dallarosa *et al.* 2005). Diferenças nos níveis de HPAs amostrados pelos dois métodos biológicos propostos foram localizadas por meio de teste-t e teste não paramétrico (Mann-Whitney Rank Sum test). As comparações entre os locais e entre as diferentes estações do ano foram obtidas pelo teste ANOVA on ranks (teste Kruskal Wallis). A matriz de correlação e a PCA foram obtidas pelos softwares Sigma stat e Pcord, respectivamente e os dados utilizados foram transformados para log +1, no caso da PCA.

3.5. Variáveis climáticas

Variações diárias de temperatura, umidade relativa, radiação solar e precipitação, em ambos os períodos de amostragem, são mostrados nas figuras 8 (ZO) e 9 (ZS). Os dados meteorológicos da ZS foram cedidos pela estação meteorológica do IAG localizado próximo ao local de estudo no bairro da Água Funda e os dados da ZO foram cedidos parte pela CETESB e parte pelo laboratório de micrometeorologia localizado na Cidade Universitária (USP). No inverno, houve alguns episódios de chuvas nos dois locais de amostragem, o que caracteriza dias atípicos dessa estação climática. A maior temperatura média diária alcançada no inverno foi de 21,1°C na ZS e 20,3°C na ZO e a menor média diária 11,9°C e 13,5°C para a ZS e ZO, respectivamente. Para o verão a maior temperatura média diária foi de 25,2°C na ZS e 25,0 °C na ZO e a menor média diária de 20,9°C e 21,4°C para a ZS e ZO, respectivamente. Para a radiação o maior valor de média diária encontrado no inverno foi de 20,8 MJ/m² na ZS e 15,4 MJ/m² na ZO e o menor de 2,2 MJ/m² na ZS e 1,2 MJ/m² na ZO, já para o verão o maior valor de média diária de radiação foi de 25,7 MJ/m² e 26,7 MJ/m² e o

menor foi de 8,9 MJ/m² e 8,7 MJ/m² para a ZS e ZO, respectivamente. A umidade relativa média para a ZO foi de 75 % para o período do inverno e de 72 % no verão, e na ZS a média da umidade relativa foi de 78 % para o período do inverno e de 78,5 % no verão.

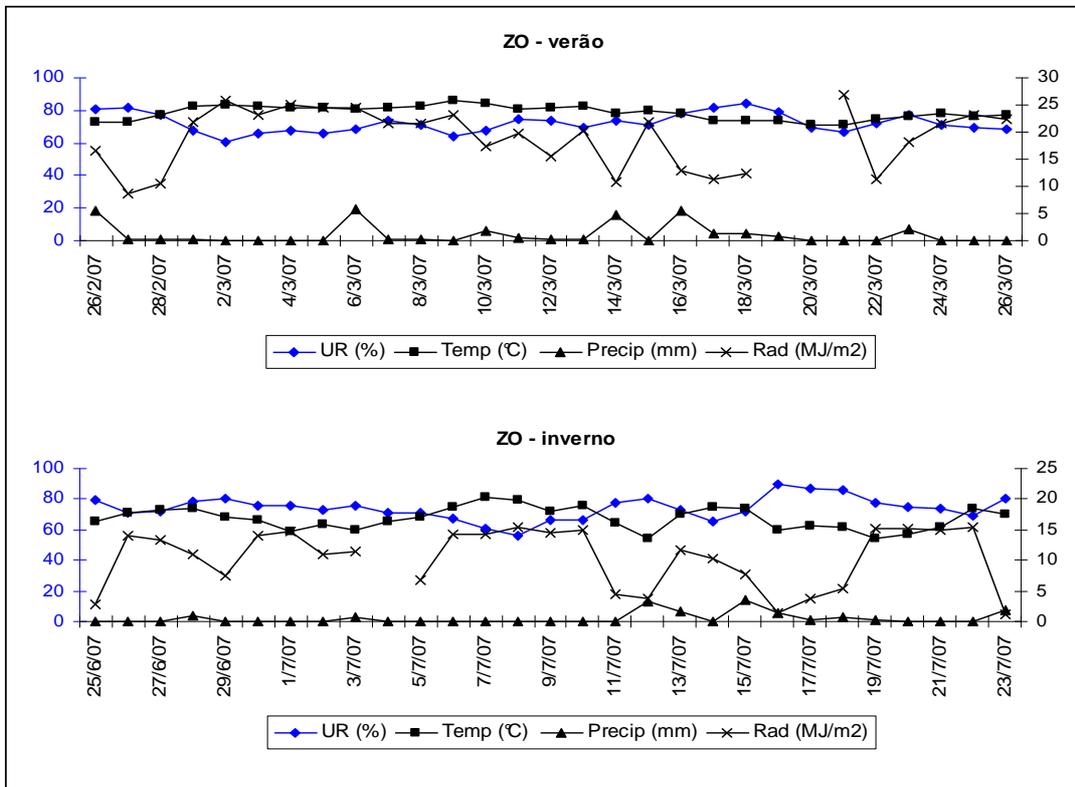


Figura 8. Parâmetros meteorológicos em São Paulo registrado para a ZO (perfil da temperatura, °C; umidade relativa, %; volume de precipitação, mm; irradiância solar total, MJ/m²).

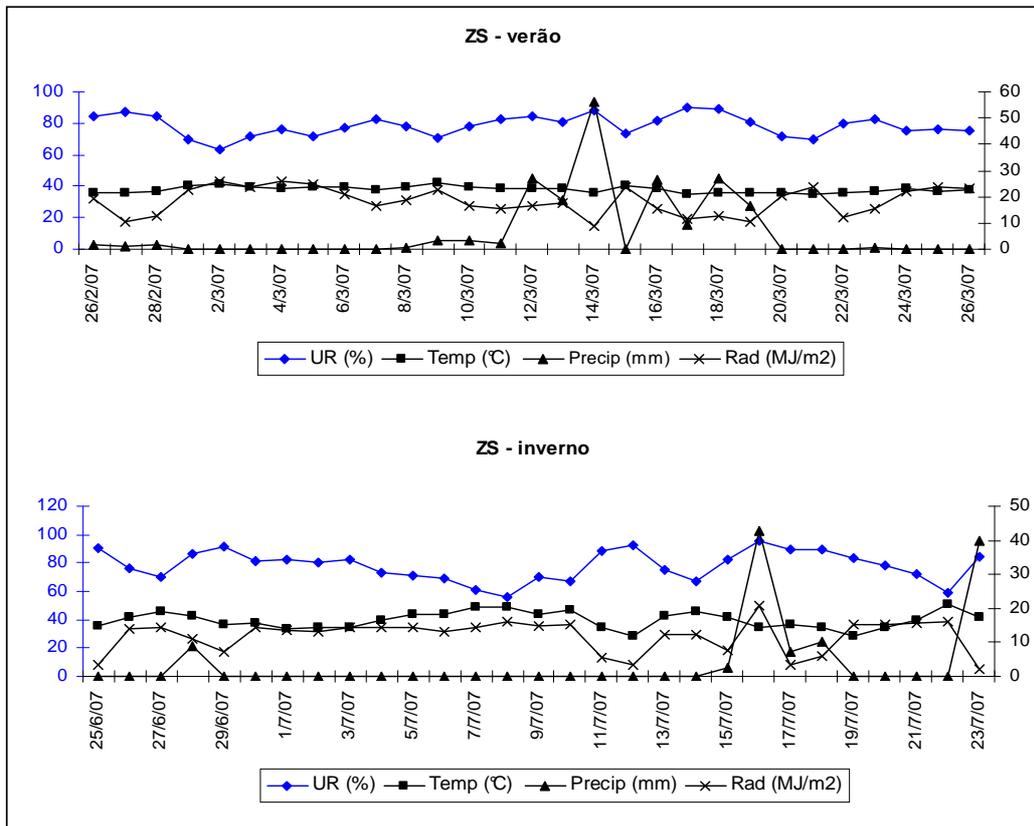


Figura 9. Parâmetros meteorológicos em São Paulo registrado para a ZS (perfil da temperatura, °C; umidade relativa, %; volume de precipitação, mm; irradiância solar total, MJ/m²).

4. Resultados e Discussão

4.1. Material Particulado Atmosférico

Os valores de concentração média de material particulado atmosférico total encontrados neste estudo e em algumas outras localidades do mundo são apresentados na tabela 4.

A concentração média de MP na ZO foi de $137,4 \mu\text{g.m}^{-3}$ para o período do inverno e de $109 \mu\text{g.m}^{-3}$ para o verão e na ZS a concentração média foi de $55,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $44,9 \mu\text{g.m}^{-3}$ para o inverno e verão, respectivamente.

Conforme esperado, a concentração de MP total foi maior durante o inverno em ambas as regiões estudadas no presente estudo. A estação do inverno caracteriza-se por possuir ar seco e vento calmo, características que favorecem a formação da bruma - substâncias sólidas suspensas na atmosfera, tais como poeira e fumaça, além disso o fenômeno denominado inversão térmica é freqüente nesse período, o qual limita a dispersão dos poluentes. Esses dois fenômenos provavelmente são responsáveis por um aumento das concentrações de MP (Celli *et al.* 2002). Já o verão é marcado por intensas chuvas e dias quentes, o que tende à evaporação de água, formação de nuvens de chuva e precipitação, removendo os poluentes e diminuindo a concentração de partículas em suspensão na atmosfera.

Comparando os dois locais de estudo, as maiores concentrações de MP foram detectadas na ZO, sendo de $137,4 \mu\text{g.m}^{-3}$ para o inverno e de $109 \mu\text{g.m}^{-3}$ para o verão, onde o padrão primário da qualidade do ar para partículas totais ($240 \mu\text{g.m}^{-3}$), permitido pela legislação brasileira (CONAMA 1990), não foi excedido. Estas foram comparáveis à concentração observada no mesmo local por Vasconcellos *et al.* (2003) em 2000 ($122 \mu\text{g.m}^{-3}$), que também demonstrou que a ZO é um local mais impactado por partículas totais se comparada à ZS.

Tabela 4. Concentrações médias de material particulado atmosférico total ($\mu\text{g.m}^{-3}$) observada por vários autores em diferentes localidades.

Continente	Localidade	Área	MPA total	Referência.
América do Sul	São Paulo – ZO	Urbana	137,4** 109,0*	Presente estudo
		Urbana		
	São Paulo – ZS	florestal	55,6** 44,9*	
	Rio de Janeiro	Urbana	348	Azevedo <i>et al.</i> (1999)
		Florestal	27*	
	São Paulo	Urbana	122**	Vasconcellos <i>et al.</i> (2003)
		Urbana		
		florestal	88**	
	La Plata	Urbana	100	Colombo <i>et al.</i> (1999)
Residencial		59		
Europa	Sevilha	Urbana	79	Espinosa <i>et al.</i> (2001)
Ásia	Seoul	Urbana	153,9*	Panther <i>et al.</i> (1999)
	Bangkok		126,8	
	Hong Kong		78,2**	

* período de verão; ** período de inverno.

As concentrações de MP obtidas na região da ZO foram maiores do que em algumas cidades da Ásia e da Europa, como Hong Kong e Sevilha, porém são comparáveis àquelas apresentadas em outras regiões da América do Sul (La Plata, Rio de Janeiro e São Paulo).

As áreas naturais ou de vegetação abundante normalmente apresentam concentrações muito inferiores àquelas das áreas urbanas, o que corrobora com as concentrações encontradas na ZS, onde o local de coleta foi dentro de um parque que contém um fragmento florestal.

Em alguns estudos, as concentrações de MP atmosférico foram relacionadas às condições meteorológicas e/ou à estação do ano em que foi realizada a amostragem. Na

cidade de La Plata, Argentina, Colombo *et al.* (1999) observaram uma variação diurna das concentrações de MP em suspensão mais altas durante o dia do que durante a noite. A diferença de concentração entre os períodos diurno e noturno variou entre 24 % e 94%. O trabalho realizado mostrou também que essa diferença é mais acentuada durante os períodos chuvosos e os meses de inverno. Os autores sugerem que a diferença de concentração menor entre os períodos diurno e noturno durante o verão estaria relacionada à baixa atividade produtiva e ao tráfego reduzido de veículo durante o período de férias.

Em um estudo realizado em cidades do Hemisfério Sul e do sudeste da Ásia, Panther *et al.* (1999) observaram uma variação sazonal nítida nas concentrações de MP amostrado nas cidades de Hong Kong e Bangkok, sendo mais altas durante a estação seca do que durante a estação chuvosa.

4.2. HPAs adsorvidos no Material Particulado Atmosférico

Conforme apresentado na tabela 5, a somatória das concentrações dos HPAs no MP foram de 348,34 ng.m⁻³ e 190,9 ng.m⁻³, para o inverno e verão da ZO e de 288,5 ng.m⁻³ e 138,0 ng.m⁻³, para o inverno e o verão da ZS, respectivamente. A concentração total diária dos HPAs variou de 3,7 ng.m⁻³ a 33,6 ng.m⁻³, para o inverno da ZO e de 0,8 ng.m⁻³ a 18,1 ng.m⁻³, para o verão. Para a ZS, a concentração diária dos HPAs variou de 1,5 ng.m⁻³ a 36,2 ng.m⁻³ e de 1,3 ng.m⁻³ a 17,2 ng.m⁻³ para o inverno e verão, respectivamente.

Ainda, conforme demonstrado na figura 10, as concentrações diárias do total de HPAs e de MP apresentam uma grande variabilidade durante o período de amostragem, provavelmente atribuída às variações meteorológicas encontradas neste mesmo período. Nos dias 06, 14 e 16/03 (verão) e 15/07 (inverno), em que a precipitação foi razoavelmente alta na ZO, se comparada aos outros dias, ocorreu uma intensa diminuição da concentração dos HPAs. O mesmo foi notado nos dias 14, 16 e 18/03 (verão) e 16 e 23/07 (inverno) na ZS.

Tabela 5. Concentrações médias e respectivos desvios-padrão de HPAs (ng.m^{-3}) no MP para os dois locais e períodos de estudo na cidade de São Paulo.

HPAs	ZS		ZO	
	inverno	verão	inverno	verão
Naf	6,11 ± 1,46	3,35 ± 1,32	3,84 ± 0,62	1,66 ± 0,00
Ace	2,64 ± 1,69	3,44 ± 2,42	1,63 ± 1,72	4,12 ± 4,09
Flu	3,70 ± 0,24	3,50 ± 2,05	3,75 ± 1,90	2,25 ± 0,90
Fenan	0,53 ± 0,40	0,32 ± 0,13	0,80 ± 0,98	0,26 ± 0,20
Ant	2,41 ± 2,03	0,39 ± 0,25	3,14 ± 3,39	0,91 ± 0,82
Fluort	3,05 ± 3,00	1,55 ± 2,81	5,49 ± 4,51	1,36 ± 2,14
Pir	0,47 ± 0,54	0,15 ± 0,11	0,22 ± 0,28	0,16 ± 0,16
Benz(a)ant	0,28 ± 0,34	0,06 ± 0,08	0,17 ± 0,36	0,04 ± 0,11
Cris	0,57 ± 0,51	0,48 ± 0,49	0,78 ± 1,05	0,39 ± 0,73
B(b)fluort	1,14 ± 1,35	0,96 ± 1,40	1,18 ± 1,35	0,69 ± 1,14
B(k)fluort	0,35 ± 0,48	0,21 ± 0,32	0,39 ± 0,54	0,08 ± 0,09
B(a)pir	0,58 ± 0,70	0,20 ± 0,21	0,55 ± 0,72	0,16 ± 0,17
Dib(a,h)ant	0,10 ± 0,12	0,07 ± 0,08	0,03 ± 0,02	0,06 ± 0,06
B(ghi)peril	6,11 ± 5,52	4,07 ± 1,62	5,94 ± 4,37	3,54 ± 1,66
Total HPAs	288,5 ± 10,1	138,0 ± 4,9	348,34 ± 10,1	190,9 ± 4,4

Apesar da concentração de MP ter sido similar à obtida em ano anterior ao do presente estudo por Vasconcellos *et al.* (2003), indicando que as fontes poluidoras não devem ter sido reduzidas, os níveis de HPAs, em sua totalidade, foram bem maiores daqueles já detectados nessas regiões pelos citados autores.

Assim como apresentado por Vasconcellos e colaboradores (2003), os HPAs totais determinados no presente estudo foram relacionados com o MP. Os valores demonstram que a melhor correlação foi observada na ZO no período de verão ($r = 0,4$; $p = 0,03$; Figura 10), indicando que estes HPAs estavam, em sua maioria, adsorvidos nas partículas. Nenhuma correlação foi encontrada na ZS. Segundo Vasconcellos *et al.* (2003), essas baixas correlações são consistentes com outros estudos realizados em regiões de clima tropical, onde a temperatura e a radiação são geralmente mais elevadas, fatores que causam a diminuição da

concentração dos HPAs presentes em partículas suspensas na atmosfera, acarretando em fraca correlação entre MP e HPAs.

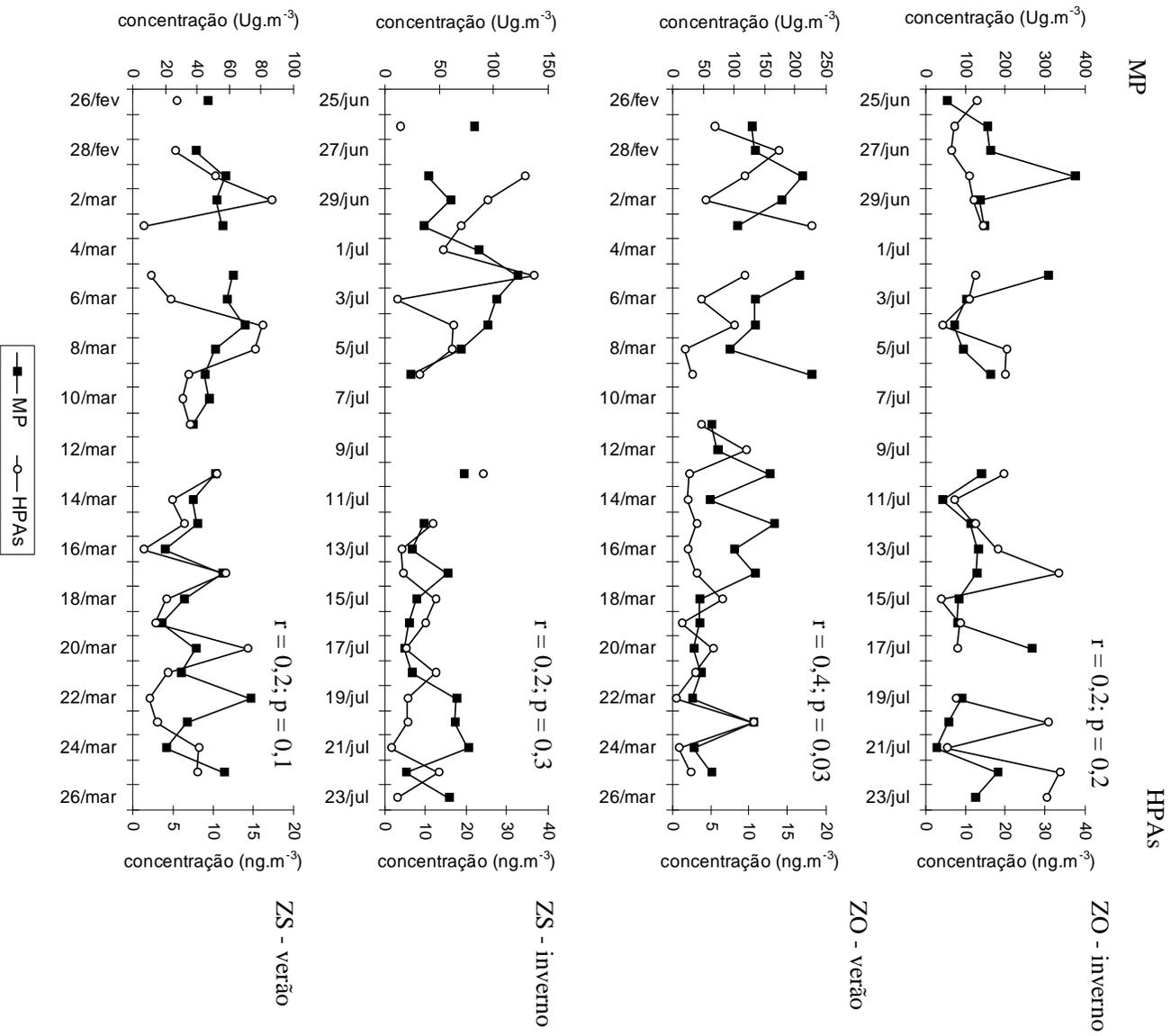


Figura 10. Variação na concentração diária total dos HPAs (ng.m^{-3}) e do MP ($\mu\text{g.m}^{-3}$) encontradas nos dois locais de estudo.

A abundância de HPAs foi avaliada através da porcentagem (%) individual de cada espécie para a somatória de HPAs. Na ZO, os mais abundantes foram benzo(ghi)perileno (21,2%), fluoranteno (19,6%), naftaleno (13,7%), fluoreno (13,4%) e antraceno (11%), no inverno, e acenafteno (26,2%), benzo(ghi)perileno (22,5%), fluoreno (14,3%), naftaleno (17,8%) e fluoranteno (8,2%), no verão. Já na ZS, os mais abundantes foram naftaleno (21,7%), benzo(ghi)perileno (21,7%), fluoreno (13,2%), fluoranteno(10,8%), acenafteno (9,4%) e antraceno (8,5%), no inverno, e benzo(ghi)perileno (21,7%), fluoreno (18,6%), acenafteno (18,3%), naftaleno (17,8%) e fluoranteno (8,2%), no verão (tabela 5). Entre todos esses HPAs encontrados em maior proporção, apenas o benzo(ghi)perileno é considerado um composto pesado (mais que 4 anéis) e importantes agentes cancerígenos.

De uma forma geral, praticamente os mesmos HPAs foram encontrados em maiores proporções nos dois locais de estudo, o que pode sugerir que haja fontes similares. Locais impactados por fontes veiculares, por exemplo, onde a concentração de MPA é geralmente maior especialmente no inverno, espera-se que os HPAs mais pesados também sejam encontrados em maiores concentrações, com exceção de locais onde possa haver a influência de alguma outra fonte em especial.

Segundo Menichini (1992), a detecção de benzo(a)pireno na atmosfera, dependendo de sua concentração, indica risco carcinogênico do ar. No presente estudo, foram encontradas concentrações de benzo(a)pireno muito maiores do que aquelas anteriormente medidas no mesmo local durante o inverno de 2000 por Vasconcellos *et al.* (2003), indicando um possível aumento do risco carcinogênico do ar, nessas duas regiões estudadas da cidade de São Paulo, e principalmente no período do inverno.. Os resultados obtidos neste estudo são comparáveis com os encontrados em Los Angeles, USA (0,21 ng.m⁻³) (Venkataraman & Friedlander 1994), Hong Kong, China (0,15 ng.m⁻³), Melbourne, Austrália (0,17 ng.m⁻³) (Panther *et al.* 1999) e Munique, Alemanha (0,11-0,86 ng.m⁻³) (Schnelle-Kreis *et al.* 2001).

As variações diárias nas concentrações dos diferentes HPAs analisados no MP amostrado na ZS e ZO, para as duas estações climáticas estudadas, estão apresentadas nas figuras 11, 12 e 13. De uma forma geral, a variação dos HPAs foi bastante intensa durante o período estudado, no entanto alguns picos, que indicam altas concentrações, ocorreram com maior frequência na zona oeste. Para os HPAs mais leves, a maior ocorrência de picos apareceram na estação do inverno em ambos os locais estudados, no entanto para o naftaleno, acenafteno e fluoreno, alguns picos ocorreram também com frequência na ZO durante a estação do verão. Para os HPAs de peso intermediário, os picos prevaleceram na estação do inverno, principalmente para benzo(a)pireno e pireno na ZO e para fluoranteno e criseno na ZS. Já para os HPAs mais pesados, alguns picos ocorreram com maior frequência também durante o inverno, mas alguns picos também foram significativos durante o período do verão.

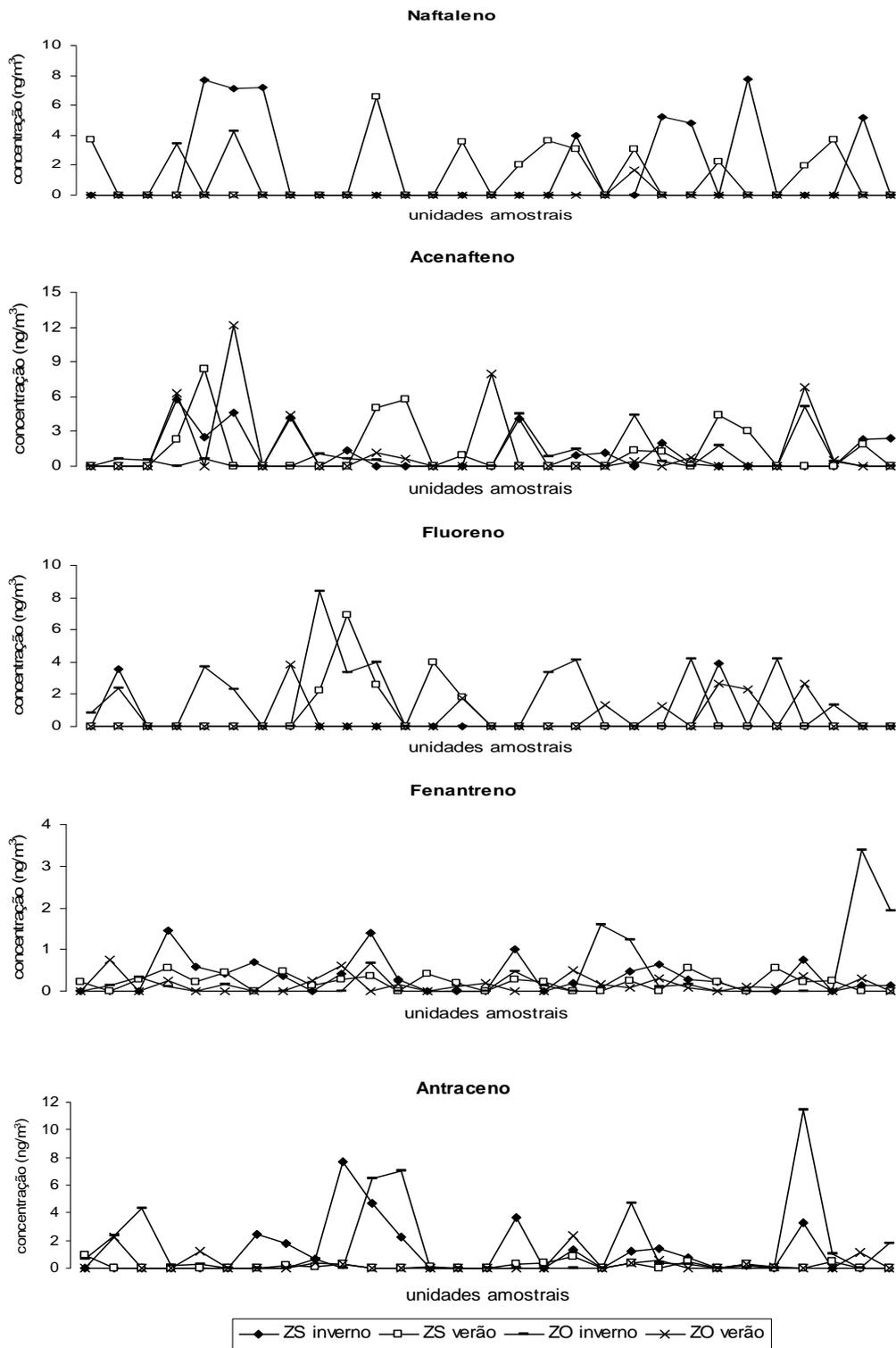


Figura 11. Concentrações dos HPAs considerados leves, em ng.m^{-3} , determinadas nas amostras de MP coletadas a cada 24 horas em ambos os locais e períodos estudados.

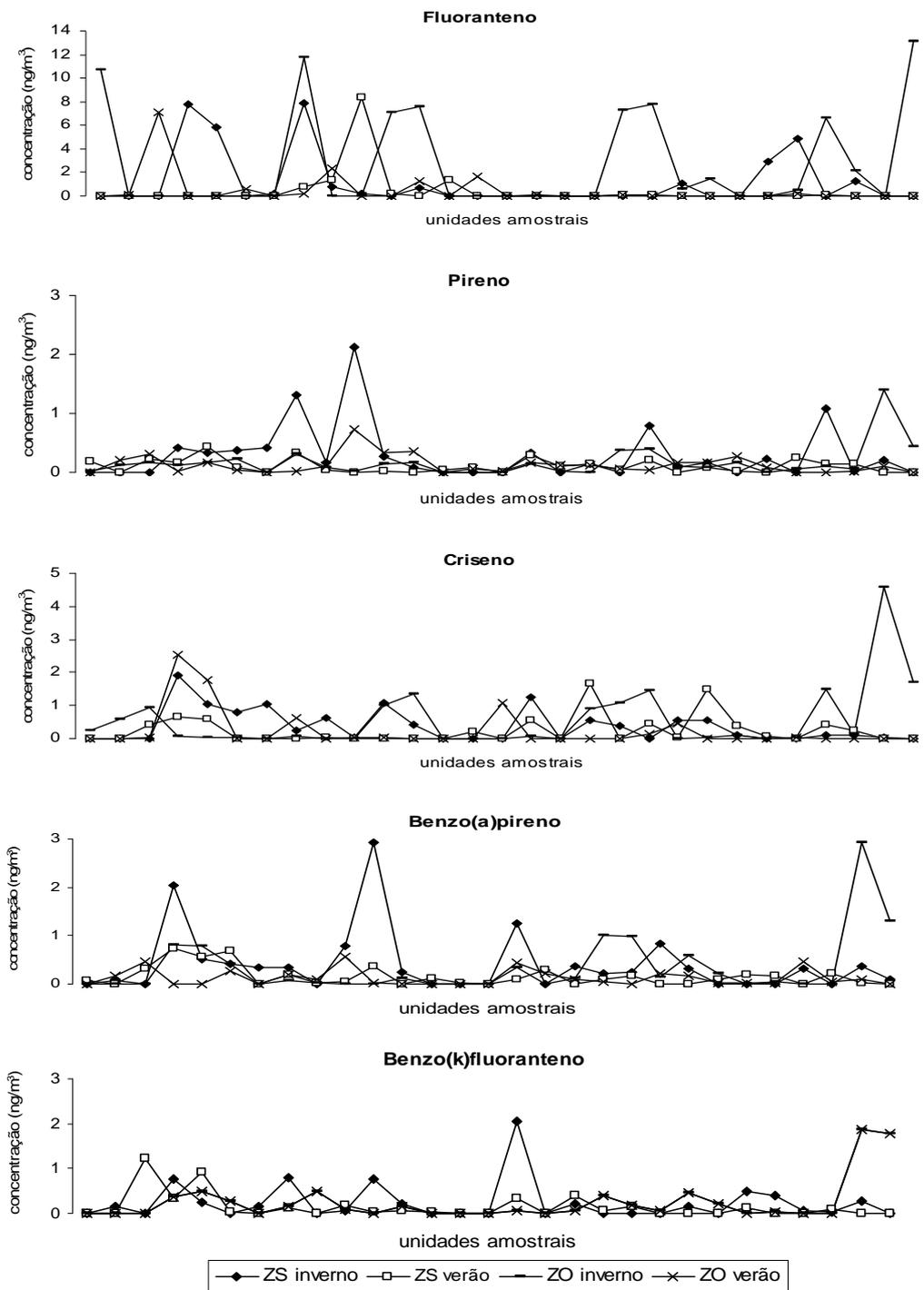


Figura 12. Concentrações dos HPA considerados de peso intermediário, em $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, determinadas nas amostras de MP coletadas a cada 24 horas em ambos os locais e períodos estudados.

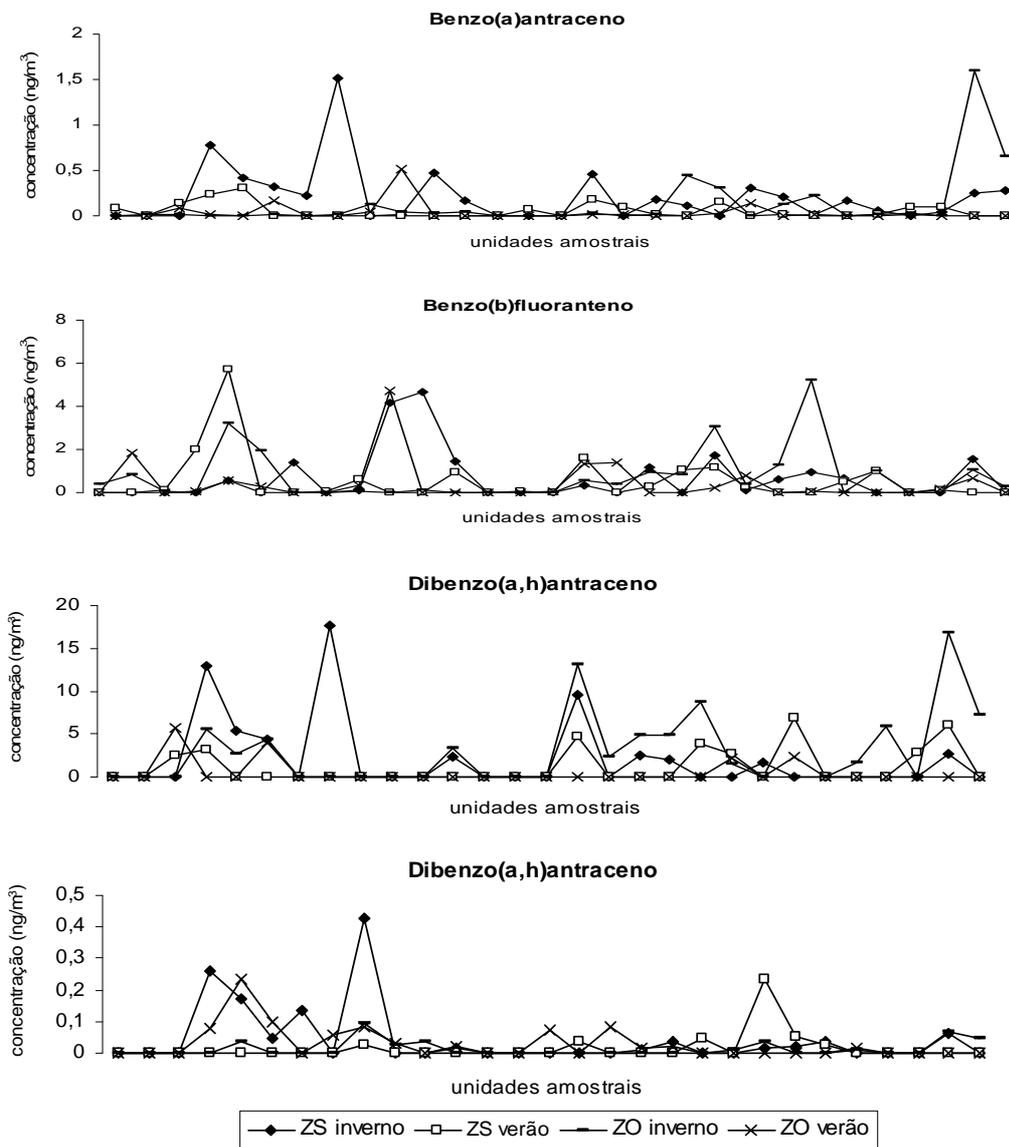


Figura 13. Concentrações dos HPAs considerados pesados, em $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, determinadas nas amostras de MP coletadas a cada 24 horas em ambos os locais e períodos estudados.

As correlações entre os HPAs estudados foram identificadas e estão apresentadas detalhadamente nos apêndices de 1 a 4. Correlações positivas e significativas, por indicarem que ambos os HPAs envolvidos na análise podem ser oriundos de uma mesma fonte, serão destacadas a seguir.

No inverno da ZO, as maiores correlações ocorreram entre benzo(a)antraceno e fenantreno ($r= 0,96$; $p < 0,05$), entre dibenzo(a,h)antraceno e acenafteno ($r= 0,95$; $p < 0,05$) e entre benzo(a)pireno e benzo(a)antraceno ($r= 0,94$; $p < 0,05$). No inverno da ZS, as maiores correlações ocorreram entre benzo(ghi)perileno e benzo(a)antraceno ($r= 0,95$; $p < 0,05$), ou dibenzo(a,h)antraceno ($r= 0,93$; $p < 0,05$) ou naftaleno ($r= 0,92$; $p < 0,05$).

Em contraste, no verão da ZO, geralmente não se observaram altas correlações entre os HPAs. A maior delas foi entre benzo(b)fluoranteno e pireno ($r= 0,89$; $p < 0,05$). Para o mesmo período, na ZS, foram observadas altas correlações entre fluoranteno e fluoreno ($r= 0,94$; $p < 0,05$), entre dibenzo(a,h)antraceno e fenantreno ($r= 0,94$; $p < 0,05$) ou criseno ($r= 0,94$; $p < 0,05$).

Miguel & Andrade (1989) mostraram que benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)perileno e o indeno são possíveis traçadores de emissões veiculares. Outros estudos realizados em túneis indicam que o benzo(ghi)perileno é característico de emissões veiculares de motores de gasolina (Miguel *et al.* 1998). Por outro lado, os motores movidos a diesel emitem predominantemente fluoranteno, criseno e pireno (Marr *et al.* 1999).

Alguns autores indicam que a razão de concentração entre alguns HPAs pode ser usada para distinguir suas diversas fontes (Li & Kamens 1993, Venkataraman & Friedlander 1994). Em consequência dos numerosos estudos, Kulkarni & Venkataraman (2000) identificaram alguns HPAs como traçadores de fontes na atmosfera urbana: fenantreno, fluoranteno e pireno, quando encontrados simultaneamente, podem caracterizar predominância de fontes primárias, como combustão de carvão e processos de incineração. Já, altas relações entre benzo(a)pireno e fluoranteno indicam a combustão de madeira como fonte majoritária. Assim como Miguel e colaboradores (1998), esses autores também mostraram que benzo(ghi)perileno e indeno são traçadores de combustíveis veiculares.

As razões obtidas no presente estudo, especificamente, foram comparadas às razões entre HPAs apontadas por Bourrote *et al.* (2005) como indicadoras das diferentes fontes,

conforme tabela 6 e também com aquelas reportadas por outros autores apresentados na tabela

7.

Tabela 6. Razões entre os HPAs utilizadas para indicar possíveis fontes.

Fontes	benz(a)ant/ b(a)pir	Benz(a)ant/ cris	pir/ b(a)pir	b(a)pir/ b(ghi)peril	fluort/ (fluort+pir)
Exaustão de gasolina	0,5	0,28-1,2	0,85±0,38	1,27 0,3-0,4	0,43±0,08
Exaustão de diesel	1	0,17-0,36	0,81± 0,87	0,46-0,81	
Queimadas	1 0,1	0,93	0,71		
Emissão veicular		0,40-0,58 0,63		0,2-0,6 1,3 0,4 0,3-0,78	
Óleo de motor usado		0,5			0,36±0,08
Incineradores				0,14-0,6	

Bourotte *et al.* 2005

Tabela 7. Razões, entre HPAs presentes no MP, encontradas neste e em outros estudos realizados em diversas re

Localidade	benz(a)ant/ b(a)pir	benz(a)ant/ cris	pir/ b(a)pir	b(a)pir/ b(ghi)peril	fluort/ fluort+pir	fluort/ pir	benz(a)ant/ benz(a)pir
S. Paulo - ZS verão	0,31	0,14	0,74	0,05	0,91	10,13	0,31
S. Paulo - ZS inverno	0,48	0,5	0,81	0,1	0,86	6,41	0,48
S. Paulo - ZO verão	0,29	0,12	0,97	0,05	0,89	8,43	0,29
S. Paulo - ZO inverno	0,32	0,23	0,4	0,09	0,96	24,79	0,32
Rio de Janeiro					0,34-0,45		0,32
São Paulo							0,49±
São Paulo		0,40-0,58					
Bangkok	1,06		0,13	0,65			
Santiago					0,41-0,10		
Rio de Janeiro	0,39±0,04						
Chicago		0,66±0,27					
Mumbai		1,6±1,20					
México						0,6	
Seoul						1,46	
Houston						1,79	
Seoul				0,79			
Seoul				1,41			
Naples				0,31			
Birmingham				0,36			

Na ZO, durante o inverno o valor calculado para a razão benz(a)ant/cris (0,23) indicou que a fonte de maior contribuição dos HPAs na atmosfera foi a da exaustão a diesel, o qual foi similar ao valor encontrado por Simcik *et al.* 1999 (0,17-0,36). Durante o verão, o valor encontrado para a razão pir/b(a)pir (0,97) foi concordante com os valores encontrados por Khalili *et al.* 1995 ($0,81\pm 0,87$; $0,85\pm 0,38$) indicando como principais fontes a exaustão de veículos a diesel e a gasolina.

A razão benz(a)ant/b(a)pir encontrada na ZS durante o inverno (0,48) indicou que a emissão veicular (gasolina) foi fonte de maior contribuição dos HPAs, similarmente ao valor encontrado por Li & Kamens (1993) e por Miguel & Pereira (1989). Razões de benz(a)ant/cris (0,50), o qual indica uma significativa contribuição de emissão veicular, também foram comparáveis às de outros trabalhos, confirmando a potencial contribuição de motores movidos a gasolina e a óleo para a emissão de HPAs. Ainda, a razão pir/b(a)pir só vem à confirmar essas potenciais fontes durante o inverno da ZS. Para as razões calculadas durante o verão da ZS, a razão pir/b(a)pir demonstrou uma possível contribuição de fontes de queimadas de acordo com Khalili *et al.* 1995.

A partir das concentrações dos 14 HPAs e do MPA obtidas diariamente, realizou-se uma análise de componentes principais (PCA), apresentada na figura 14, com a finalidade de avaliar conjuntamente as variáveis amostrais nos dois períodos e locais estudados. Conforme os dados apresentados na tabela 8, a análise resumiu no primeiro eixo 27% da variabilidade total dos dados e no segundo eixo, 14%. Desta forma, os dois eixos resumiram 41 % da variabilidade dos dados. Apesar da baixa explicabilidade da PCA, alguns aspectos da análise confirmaram os resultados anteriormente discutidos.

Tabela 8. Correlação de Pearson dos HPAs e MP quantificados nos dois locais de estudo durante o inverno e verão, com os eixos 1 e 2 obtidos pela análise de componentes principais.

Variáveis	Eixo 1	Eixo 2
Naf	0,02	0,85
Ace	0,24	0,01
Flu	-0,32	0,10
Fenan	0,79	0,00
Ant	0,29	0,04
Fluort	0,40	0,12
Pir	0,62	0,00
Benz(a)ant	0,86	0,01
Cris	0,68	0,00
B(b)fluort	0,29	0,00
B(k)fluort	0,76	0,00
B(a)pir	0,82	0,00
Dib(a,h)ant	0,18	0,01
B(ghi)peril	0,76	0,00
MPtotal	0,22	0,15

No lado negativo do eixo 1 foram ordenadas principalmente as unidades amostrais referentes ao verão da ZO, as quais foram associadas aos baixos valores de benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, fenantreno, benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)perileno, criseno e pireno e altos valores de fluoreno, confirmando que estes HPAs de alto peso molecular, são associados principalmente às partículas atmosféricas, as quais estão presentes em maiores concentrações durante o período de inverno.

Já no lado negativo do eixo 2, destaca-se a maior parte das unidades amostrais referentes ao verão da ZS, as quais foram associadas aos altos valores de naftaleno, sugerindo que uma fonte específica pode estar contribuindo para origem desse HPA neste local. Há um herbário localizado dentro do Instituto de Botânica (local de amostragem), que faz uso intenso de naftalinas para conservação de excidatas, podendo ser uma fonte em potencial para esse composto. Ainda deve-se considerar que uma distribuidora de combustíveis localizada nas proximidades do parque faz uso de aproximadamente 70 mil litros de combustíveis diariamente (comunicação pessoal de funcionários da empresa). A distribuidora parece ser

uma importante fonte especialmente durante o período de verão, quando as temperaturas são mais elevadas e a evaporação destes combustíveis pode ser intensificada. Segundo Krauss *et al.* 2005, o naftaleno também pode ter origem biológica. Há evidências de emissões de naftaleno por flores de Magnolia (Azuma *et al.* 1996) e por flores de diferentes espécies de Annonaceae da floresta Amazônica (Jürgens *et al.* 2000). Daisy *et al.* (2002) demonstraram que o naftaleno pode ser produzido, também, por um fungo endofítico de lianas que crescem na região Amazônica Peruana. Altas concentrações de naftaleno também foram encontradas em ninhos de cupins, em regiões subtropicais da América do Norte (Chen *et al.* 1998a) e regiões tropicais do Brasil (Wilcke *et al.* 2000), sugerindo que o haja uma síntese de naftaleno por cupins ou microorganismos associados.

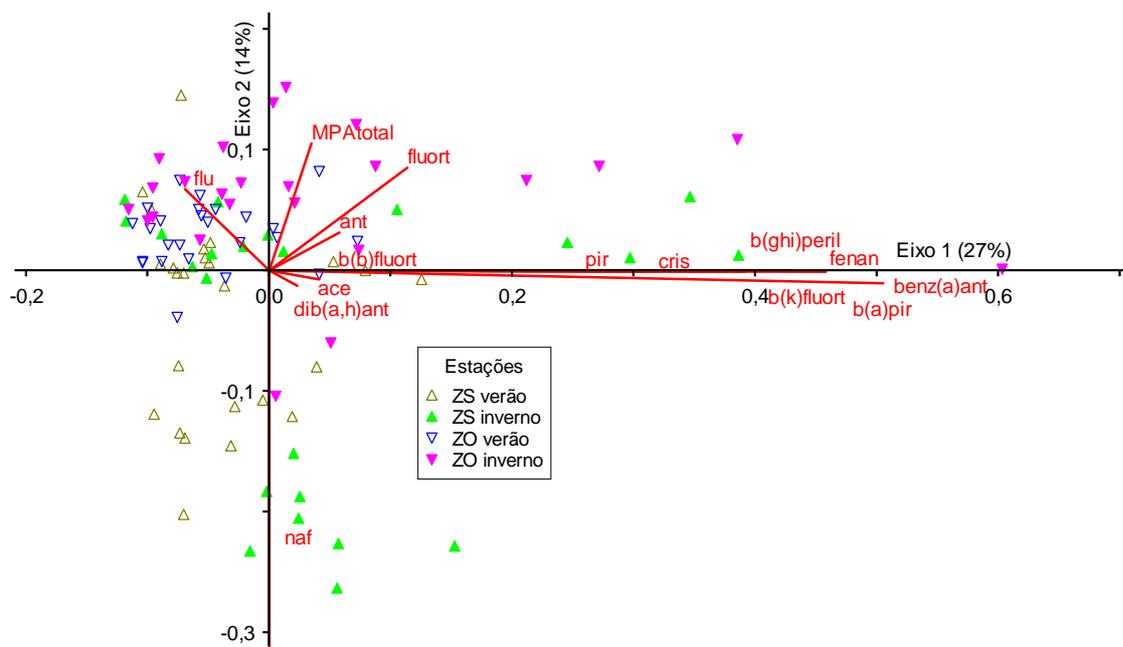


Figura 14. Análise de componentes principais determinada pelas concentrações dos HPAs e do MP amostrados pelo método físico-químico, na ZS e ZO de São Paulo, durante o inverno e o verão de 2007.

4.3. HPAs adsorvidos nas superfícies foliares de *B. oleracea* e *L. multiflorum*

Conforme os dados apresentados na tabela 9, os HPAs adsorvidos na cera epicuticular das plantas de *L. multiflorum* estiveram em concentrações mais altas que os encontrados nas plantas de *B. oleracea*, em ambos os locais e períodos de exposição, no entanto essa diferença não foi significativa para as plantas que ficaram expostas na ZS durante o período do verão. Isto indica diferenças no potencial de acúmulo de HPAs de ambas as espécies vegetais.

Quando se observa a mesma espécie vegetal, expostas no mesmo período, porém nos dois diferentes locais de estudo, nota-se, que as concentrações de HPAs nas plantas expostas ZO tenderam a serem maiores do que na ZS. No entanto, essa diferença foi comprovada estatisticamente apenas para *L. multiflorum* exposto no verão. Esses resultados sugerem que a ZO é um local mais impactado por partículas e conseqüentemente por HPAs, se comparado à ZS, o que vai de acordo com os resultados de MP anteriormente discutidos.

Tabela 9. Somatória dos HPAs (Σ HPAs) em ng/g d.w., determinada em folhas de *B. oleracea* e *L. multiflorum* expostas na ZO e ZS da cidade de São Paulo, no verão e inverno de 2007.

Estação	ZO		ZS	
	<i>B. oleracea</i>	<i>L. multiflorum</i>	<i>B. oleracea</i>	<i>L. multiflorum</i>
Inverno	119,59 ^{aA}	826,28 ^{aA*}	51,67 ^{bA}	798,94 ^{aA*}
Verão	217,27 ^{aA}	1038,6 ^{aA*}	168,15 ^{aA}	371,36 ^{bB}

Letras minúsculas distintas apontam diferenças significativas entre Σ HPAs extraídos da mesma cultivar no verão e no inverno;

Letras maiúsculas distintas indicam diferenças entre os locais na Σ HPAs extraídos da mesma cultivar e na mesma estação;

(*) Σ HPAs significativamente maior do que a obtida em *B. oleracea* na mesma estação e mesmo local.

Nota-se na tabela 9, também, que houve variações nos níveis de HPAs adsorvidos nas plantas, entre as estações do ano. As diferenças na somatória de HPAs, para as duas espécies vegetais, entre as estações climáticas foram confirmadas estatisticamente apenas na ZS. A somatória dos HPAs nas plantas de *L. multiflorum* expostas nesse local foi significativamente

maior durante o inverno e nas plantas de *B. oleracea* isso ocorreu no verão. Maiores concentrações somadas dos HPAs na estação do inverno seria o esperado, como ocorreu com o MPA (vide tabela 5). Condições climáticas mais favoráveis à retenção de MP nas e entre as inúmeras folhas de *L. multiflorum*, como baixa ocorrência de precipitação (vide figura 9), poderiam explicar em parte o conseqüente maior acúmulo dos HPAs em suas folhas no inverno, na ZS. A ausência de chuvas, por sua vez, em ambos os períodos de amostragem na ZO (vide figura 8) pode ser um dos fatores que contribuíram para explicar a semelhança no acúmulo de HPAs em *L. multiflorum* em ambas as estações. Mas, inexplicavelmente, resultado oposto, em relação ao *L. multiflorum*, foi observado para *B. oleracea* exposta na ZS. Portanto, a sazonalidade na capacidade de acúmulo de HPAs em ambas as cultivares, ao longo de um gradiente climático, precisa ser analisada mais detalhadamente em estudos futuros.

No presente estudo, entre as cultivares utilizadas, *L. multiflorum* demonstrou ter melhor potencial para discriminar locais e épocas mais ou menos contaminados por HPAs. Essa capacidade indicadora também foi observada em *Quercus ilex*, em um estudo realizado em Nápoles, na Itália, por Alfani e colaboradores (Alfani *et al.* 2001).

A concentração dos diferentes HPAs nas plantas foi bastante discrepante, tanto entre as épocas quanto entre locais de exposição, como pode ser observado nas tabelas 10 e 11.

Tabela 10. Concentrações médias e respectivos desvios-padrão de HPAs (ng.g⁻¹ d.w.) encontradas em folhas de *L. multiflorum*, para os dois locais e períodos de estudo na cidade de São Paulo.

HPAs	ZS		ZO	
	inverno	verão	inverno	verão
Naf	104,10 ± 0,00	64,45 ± 10,05	nd	194,94 ± 202,62
Ace	nd	147,51 ± 0,00	nd	176,96 ± 233,79
Flu	134,40 ± 28,40	26,94 ± 3,46	179,92 ± 23,37	187,59 ± 0,00
Fenan	6,73 ± 0,55	1,07 ± 0,00	19,45 ± 0,00	nd
Ant	nd	5,14 ± 0,00	12,11 ± 2,14	5,63 ± 2,57
Fluort	13,07 ± 11,64	7,80 ± 3,39	20,52 ± 19,91	15,35 ± 0,00
Pir	5,14 ± 1,25	0,51 ± 0,00	10,11 ± 1,16	0,83 ± 0,00
Benz(a)ant	1,41 ± 0,20	0,37 ± 0,14	1,54 ± 1,08	0,08 ± 0,00
Cris	4,48 ± 0,92	4,56 ± 0,00	14,74 ± 6,63	1,49 ± 0,00
B(b)fluort	7,06 ± 1,44	10,58 ± 0,00	7,40 ± 2,41	2,66 ± 3,31
B(k)fluort	1,56 ± 0,38	0,52 ± 0,34	2,48 ± 0,94	3,83 ± 0,00
B(a)pir	1,08 ± 0,12	0,85 ± 0,00	2,65 ± 0,87	1,84 ± 0,80
Dib(a,h)ant	0,41 ± 0,00	nd	1,36 ± 0,78	0,50 ± 0,24
B(ghi)peril	91,28 ± 2,82	nd	80,84 ± 0,00	55,96 ± 0,00

nd - não detectado

Tabela 11. Concentrações médias e respectivos desvios-padrão de HPAs (ng.g⁻¹ d.w.) encontradas em folhas de *B. oleracea*, para os dois locais e períodos de estudo na cidade de São Paulo.

HPAs	ZS		ZO	
	inverno	verão	inverno	verão
Naf	nd	29,11 ± 0,00	nd	33,75 ± 0,00
Ace	nd	30,91 ± 35,97	19,91 ± 0,00	7,98 ± 4,71
Flu	12,78 ± 0,00	19,84 ± 0,00	45,70 ± 0,00	nd
Fenan	3,03 ± 0,95	nd	1,86 ± 0,72	nd
Ant	nd	nd	nd	5,01 ± 4,98
Fluort	nd	5,47 ± 0,00	8,89 ± 0,00	10,67 ± 8,82
Pir	0,92 ± 0,39	0,93 ± 0,99	1,19 ± 0,73	0,19 ± 0,10
Benz(a)ant	0,24 ± 0,07	0,32 ± 0,41	0,33 ± 0,22	0,87 ± 0,00
Cris	0,84 ± 0,26	1,64 ± 0,32	0,89 ± 0,61	0,02 ± 0,01
B(b)fluort	0,78 ± 0,02	1,68 ± 1,53	1,01 ± 0,49	0,27 ± 0,00
B(k)fluort	0,21 ± 0,01	0,40 ± 0,00	0,28 ± 0,17	2,54 ± 0,00
B(a)pir	0,24 ± 0,00	0,48 ± 0,00	0,31 ± 0,16	0,42 ± 0,61
Dib(a,h)ant	nd	0,19 ± 0,04	nd	0,22 ± 0,00
B(ghi)peril	21,23 ± 0,00	38,35 ± 0,00	27,37 ± 0,00	65,27 ± 37,87

nd - não detectado

Em *B. oleracea*, os HPAs mais abundantes, em ambos os locais e em ambas as estações, foram benzo(ghi)perileno e fluoreno, seguidos de acenafteno, conforme demonstra a figura 15. Naftaleno ocorreu em proporções consideráveis no verão, em ambos os locais. Em contrapartida, fluoreno e naftaleno foram os compostos, em geral mais abundantes em *L. multiflorum*, conforme apresentado na figura 16. Nessa, cultivar, acenafteno ocorreu em altas concentrações no verão e benzo(ghi)perileno no inverno de ambos os locais. De uma forma geral, assim, verificou-se que as duas espécies vegetais estudadas podem ser consideradas acumuladoras de pelo menos quatro HPAs (benzo(ghi)perileno, fluoreno, acenafteno e naftaleno) em suas nas folhas.

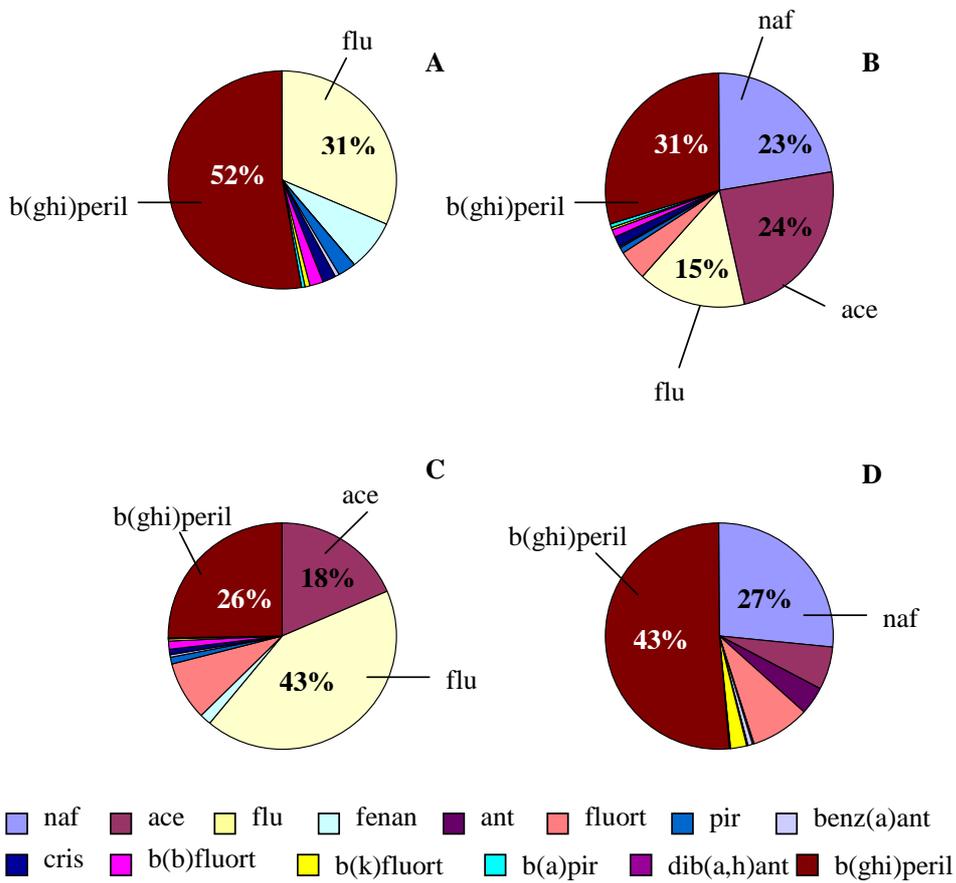


Figura 15. Distribuição proporcional (%) de HPAs em folhas de *B. oleracea* expostas na cidade de São Paulo, A: ZS, inverno; B: ZS, verão; C: ZO, inverno; D: ZO, verão.

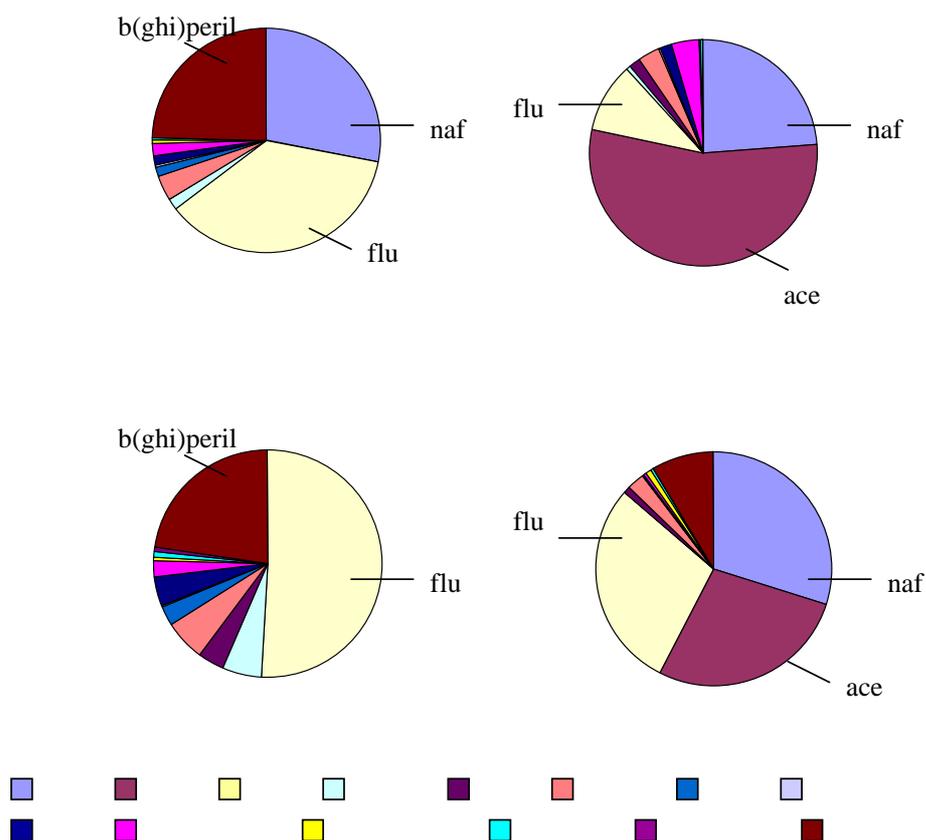


Figura 16. Distribuição proporcional (%) de HPAs em folhas de *L. multiflorum* expostas na cidade de São Paulo, A: ZS, inverno; B: ZS, verão; C: ZO, inverno; D: ZO, verão.

Assim como no presente estudo, esses HPAs foram também abundantes em espécies vegetais utilizadas em estudos de biomonitoramento (Lodovici *et al.* 1994, Kipopoulou *et al.* 1999, Müller *et al.* 2001). Benzo(ghi)perileno e fluoreno foram dois dos HPAs encontrados em maiores concentrações em folhas de *Laurus nobilis* (Lodovici *et al.* 1994). Este último (fluoreno) também foi um dos HPAs encontrados em altas concentrações em amostras foliares de *Melaleuca leucadendra* (Müller *et al.* 2001) e em tecidos internos de vegetais como couve (*Brassica oleracea*), cenoura (*Daucus carota*), alface (*Lactuca sativa*), entre outras (Kipopoulou *et al.* 1999). HPAs como o naftaleno e acenafteno foram encontrados em

maiores concentrações em folhas de *Quercus ilex* (Alfani *et al.* 2001). Em contrapartida, o fenantreno, o pireno e o dibenzo(a,h)antraceno, foram os três HPAs mais abundantes nas folhas de *Brassica oleracea acephala* Hummer/Grusa, a cultivar recomendada para tal finalidade por VDI (2000), expostas durante o inverno, em diversas regiões da Europa estudadas no âmbito do programa Eurobionet (Eurobionet 2005). Nesse caso, tal comparação indica haver, nessas cidades, diferentes fontes de emissão de HPAs, se comparadas às do presente estudo.

Os HPAs mais leves como, acenafteno e naftaleno, também são distribuídos significativamente na fase gasosa da atmosfera, podendo facilmente ser absorvidos pelas plantas, de modo que, no presente estudo, não se pode descartar a possibilidade desses compostos, preponderantemente presentes nas plantas expostas em ambos os locais, terem se originado de fontes biológicas. Conforme discutido anteriormente, no local de estudo situado na ZS, por exemplo, há uma fonte significativa de naftaleno gasoso (um herbário, no qual as excisas são conservadas com naftalina). Já os HPAs intermediários e de alto peso molecular, por estarem associados principalmente às partículas atmosféricas e por estas estarem somente depositadas superficialmente na folhagem das plantas, podem ser mais facilmente lavados pela chuva juntamente com as partículas (Kipopoulou *et al.* 1999).

Muitas espécies de plantas utilizadas para monitoramento de HPAs possuem características morfológicas em comum e essas características são determinantes na escolha das plantas a serem utilizadas. Assim como *B. oleracea* e *L. multilforum* selecionadas para o presente estudo, tais espécies possuem principalmente uma quantidade significativa de cera em suas folhas, são plantas que possuem um crescimento rápido, o que aumenta o volume de massa fresca e grande área foliar para contato com a atmosfera, e também possuem folhas lanceoladas ou com rugosidades, facilitando a deposição do MP.

Assim, a área e o volume das folhas da espécie utilizada no estudo são fatores importantes a serem considerados, já que a maior área superficial favorece a deposição do MP

e conseqüentemente a adsorção dos HPAs. Avaliando a quantidade de cera das folhas das espécies vegetais utilizadas nesse estudo, *L. multiflorum* possui maior quantidade de cera, se comparada à da cultivar manteiga de *B. oleracea*. No entanto, esta última ganha em biomassa e área total de folhas, o que coloca em discussão qual das duas plantas possui um maior potencial de acúmulo de HPAs. Se consideramos a maior somatória de HPAs encontrada em *L. multiflorum* no presente estudo, a quantidade de ceras é uma característica mais importante do que a área foliar de exposição.

As figuras 17, 18 e 19 apresentam uma comparação entre os métodos biológicos (*B. oleracea* vs *L. multiflorum*) para cada HPA analisado. Houve uma tendência clara de maior acúmulo da maioria dos HPAs nas folhas de *L. multiflorum* que nas de plantas de *B. oleracea*, exceto para o acenafteno, antraceno e benzo(a)antraceno, cujas diferenças de acúmulo não foram evidentes. Porém, devido ao pequeno número de amostras obtidas e à grande variabilidade encontrada nas concentrações, como apresentadas nos respectivos gráficos, tais diferenças foram significativas somente para fluoreno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno e benzo(b)fluoranteno. Portanto, há indicação de que as plantas de *L. multiflorum* possuem um maior potencial acumulador de HPAs se comparado ao das plantas de *B. oleracea*.

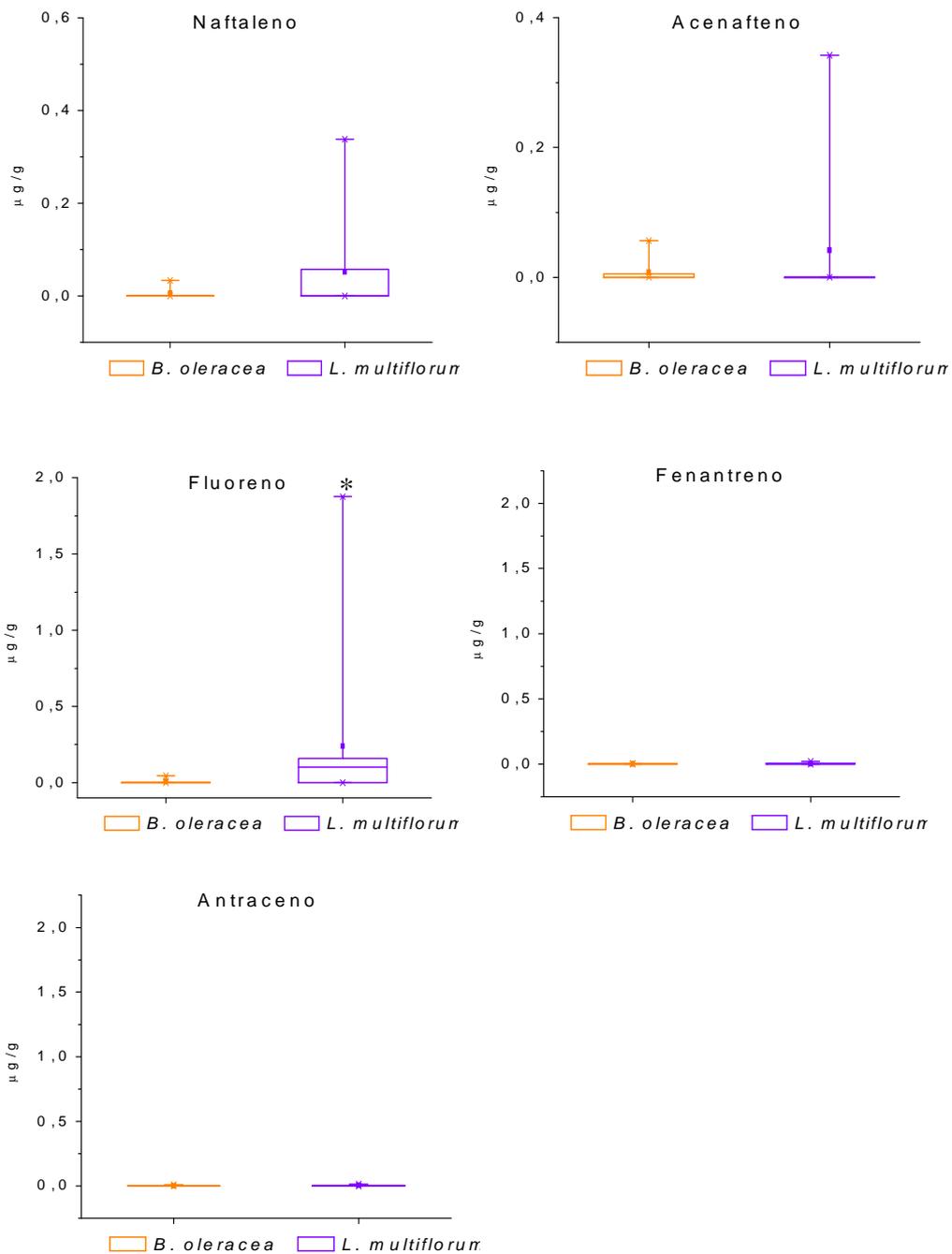


Figura 17. Representação em box-plot das concentrações dos HPAs leves (2 e 3 anéis) nas folhas de *B. oleracea* e de *L. multiflorum*. (*) concentração significativamente maior do que a encontrada nas folhas de *B. oleracea*.

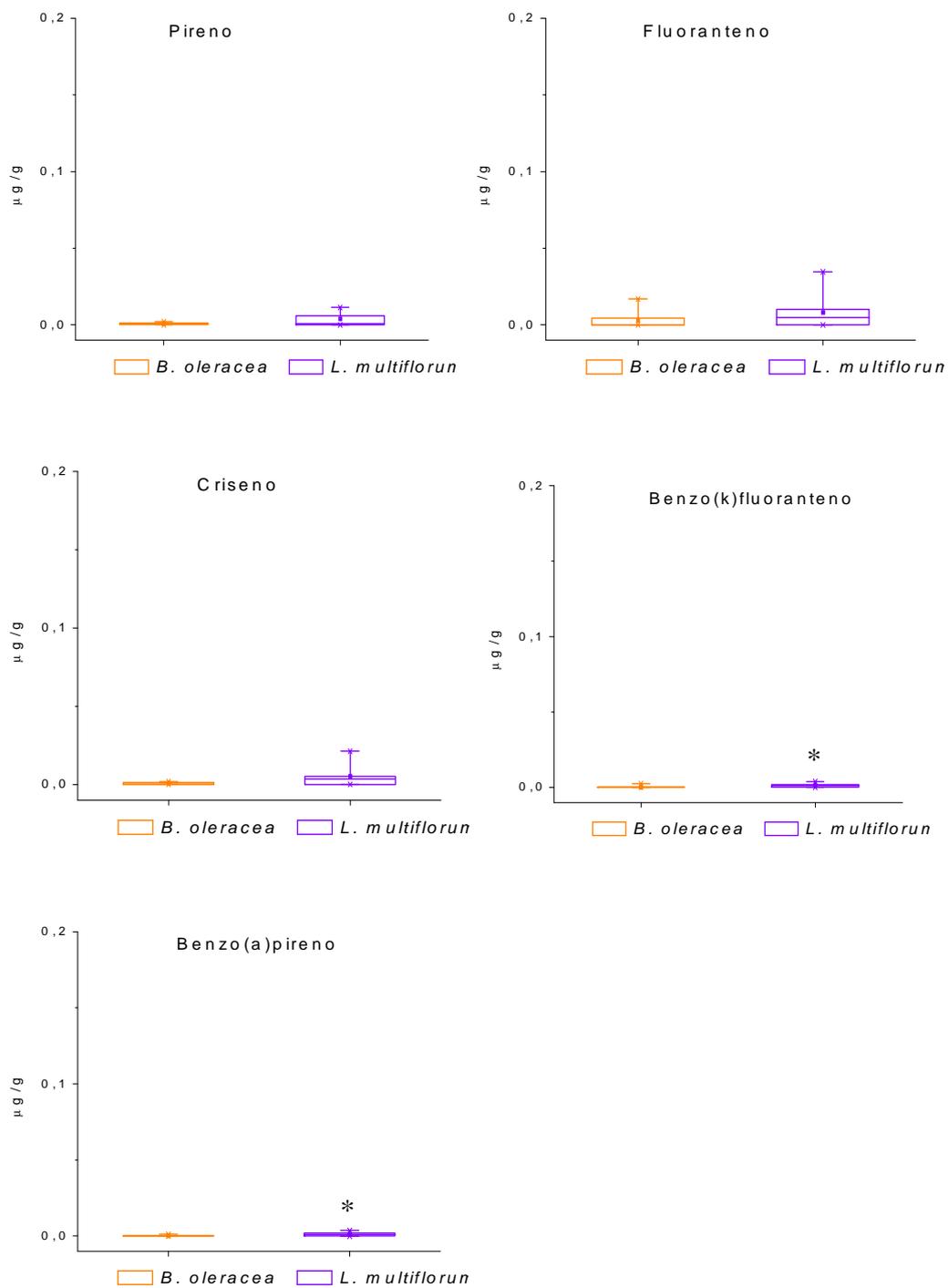


Figura 18. Representação em box-plot das concentrações dos HPAs com peso intermediário (4 anéis) nas folhas de *B. oleracea* e de *L. multiflorum*. (*) concentração significativamente maior do que a encontrada nas folhas de *B. oleracea*.

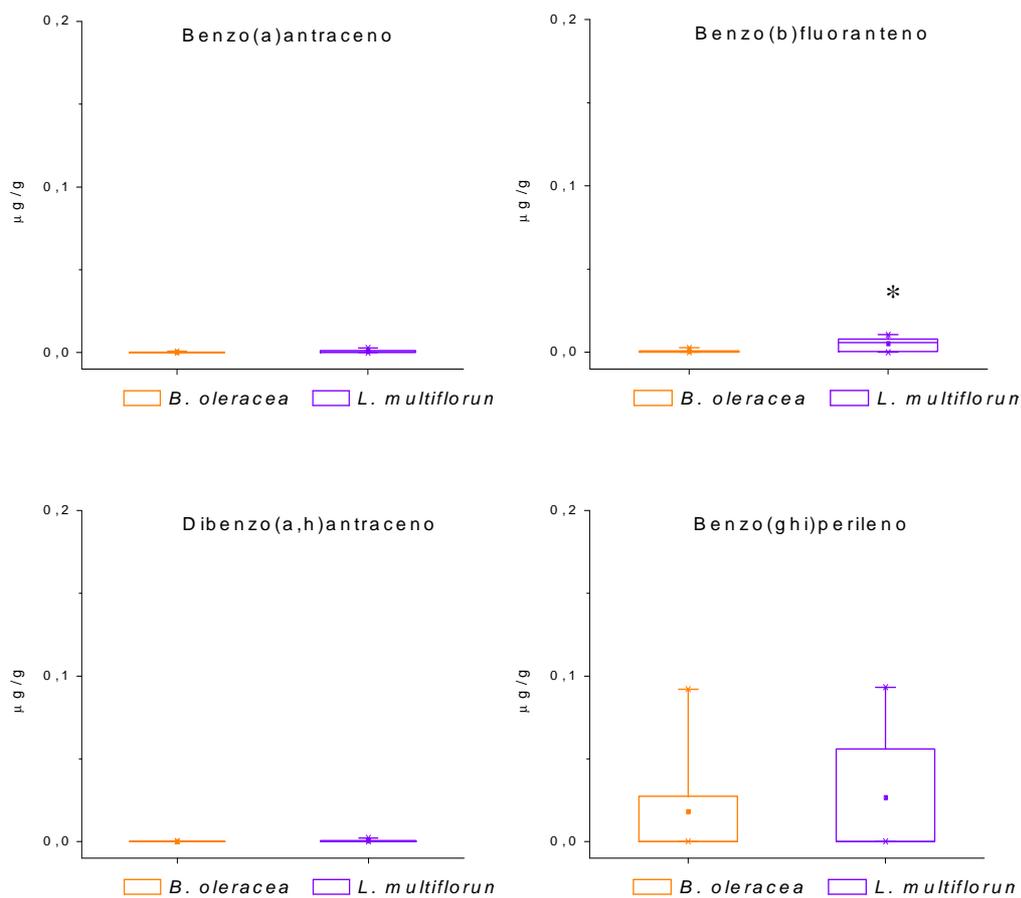


Figura 19. Representação em box-plot das concentrações dos HPAs pesados (mais de 4 anéis) nas folhas de *B. oleracea* e de *L. multiflorum*. (*) concentração significativamente maior do que a encontrada nas folhas de *B. oleracea*.

4.4. Comparação entre os métodos físico-químico e biológico

Assim como para os HPAs adsorvidos em filtros, algumas razões apresentadas na tabela 6 (vide página 37) foram utilizadas para as plantas, a fim de verificar se as mesmas são potencialmente aplicáveis para estudos de estabelecimento de fontes de emissão de HPAs por meio das plantas bioindicadoras (tabela 12).

Tabela 12. Razões entre os HPAs utilizadas para indicar possíveis fontes.

Região	Cultivar bioindicadora	benz(a)ant/b(a)pir	benz(a)ant/cris	pir/b(a)pir	b(a)pir/b(ghi)peril	fluort/(fluort+pir)
ZS (inverno)	<i>B. oleracea</i>	1,02	0,29	3,84	0,01	
	<i>L. multiflorum</i>	1,30	0,32	4,73	0,01	0,72
ZS (verão)	<i>B. oleracea</i>	0,66	0,19	1,94	0,01	0,85
	<i>L. multiflorum</i>	0,43	0,08	0,60		0,94
ZO (inverno)	<i>B. oleracea</i>	1,07	0,38	3,77	0,01	0,88
	<i>L. multiflorum</i>	0,58	0,10	3,81	0,03	0,67
ZO (verão)	<i>B. oleracea</i>	2,06	2,48	0,46	0,01	0,98
	<i>L. multiflorum</i>	0,05	0,06	0,45	0,03	0,95

Os resultados obtidos com a razão benz(a)ant/b(a)pir e com as plantas de *B. oleracea* demonstram que a ZO é impactada por emissões de veículos a diesel e também por combustão de madeira, e a razão benz(a)ant/cris mostra que, além de veículos a diesel, a exaustão da gasolina também é uma importante fonte emissora de HPAs. O mesmo ocorreu no período do verão, quando a razão pir/b(a)pir demonstrou que veículos a diesel e a gasolina são as principais fontes. No caso da ZS, durante o período do inverno, as razões benz(a)ant/b(a)pir e benz(a)ant/cris demonstraram como principais fontes emissoras de HPAs também a exaustão de diesel e gasolina. Para o período do verão, a exaustão de diesel se sobressaiu.

As plantas de *L. multiflorum* demonstraram que, na ZO no inverno, as principais fontes de emissão foram a exaustão do diesel e da gasolina, e a razão pir/b(a)pir confirmou isso, porém para no período de verão. Também demonstra que, na ZS durante o inverno, as principais fontes foram exaustão de diesel, gasolina e queima de madeira e, no verão, mais uma vez a exaustão de diesel e de gasolina predominou.

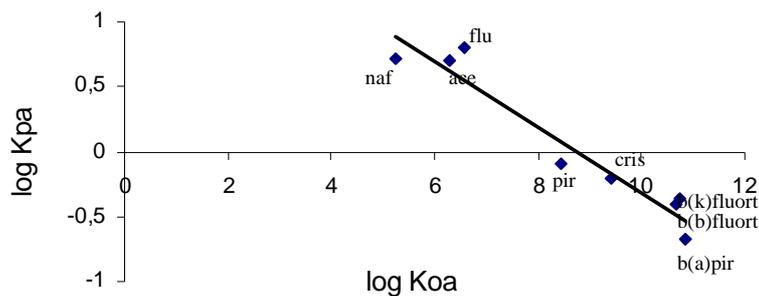
A razão benz(a)ant/b(a)pir encontrada neste estudo foi, em sua maioria, comparável com as de plantas como *P. strobus* e *P. sylvestris* utilizadas como amostradoras passivas nos EUA e República Tcheca (Lehndorff & Schwark 2004), indicando área de intenso tráfego.

Esses resultados indicam que ambas as espécies vegetais foram capazes de indicar (qualitativamente) as fontes de contaminação de HPAs dos locais estudados, através de algumas razões entre esses HPAs. Isto ocorreu de modo equivalente aos resultados obtidos com as mesmas razões traçadoras de determinadas fontes, para o MP, sendo de extrema relevância para o presente estudo, pois indica que as plantas tem bom potencial para amostragem passiva e para discriminação de fontes poluidoras de HPAs, em regiões remotas ou inacessíveis ao uso de amostradores ativos.

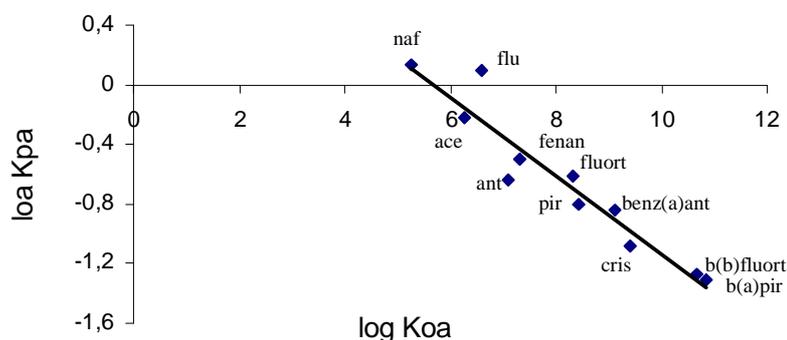
Visto que o método físico-químico é realizado através de um processo ativo e o biológico por um processo passivo, onde ocorre a deposição do MP nas folhas das plantas naturalmente, era, de fato, esperado que a concentração HPAs presentes no MP tenha sido maior do que nas folhas das plantas. Mas, no que diz respeito ao biomonitoramento qualitativo, pelo menos, mais importante do que comparar níveis de concentração é verificar se ambos os tipos de amostragem discriminam, de forma similar, além das fontes de emissão, locais e épocas mais e menos contaminados. Essa capacidade pode ser avaliada, por exemplo, por meio de análises de correlação entre concentrações dos HPAs verificadas no material foliar e no MP amostrados nos filtros.

Neste estudo, as concentrações de alguns HPAs encontradas nas folhas das espécies vegetais estudadas tiveram boas correlações com os mesmos HPAs encontrados no MP através da amostragem físico-química, indicando que as respectivas plantas demonstraram a mesma tendência de concentração de HPAs que a amostragem ativa. Para os HPAs encontrados nas folhas de *L. multiflorum* obtiveram-se as maiores correlações para dibenzo(a,h)antraceno ($R^2= 0,60$), acenafteno ($R^2= 0,86$), fluoreno ($R^2= 0,87$) e benzo(k)fluoranteno ($R^2= 0,98$). Para os HPAs adsorvidos nas folhas de *B. oleracea*, as maiores correlações ocorreram para benzo(a)antraceno ($R^2= 0,73$), criseno ($R^2= 0,74$), fluoreno ($R^2= 0,87$) e acenafteno ($R^2= 0,86$).

Os HPAs distribuídos entre plantas (particularmente suas folhas) e ar (coeficiente de distribuição planta-ar, referida no presente estudo como K_{pa}), em equilíbrio, é uma função de uma constante octanol-ar; K_{oa} , para cada HPA, as quais foram utilizadas por Odabasi *et al.* 2006 e Paraíba & Saito 2005. Assim, no presente estudo, calculou-se também os coeficientes K_{pa} para cada HPA analisado, plotando-os contra as constantes K_{oa} obtidas na citada literatura com o intuito de avaliar o potencial das plantas em determinar quantitativamente a concentração dos HPAs presentes na atmosfera. Os coeficientes K_{pa} , expressos em $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, foram estimados dividindo-se a concentração média dos HPAs de todas as folhas (em $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) pela concentração média dos HPAs encontrados no ar do local de estudo (em $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$). Em seguida, fez-se uma análise de regressão linear entre os valores de K_{pa} (variável dependente) e de K_{oa} (variável independente), ambos transformados em \log_{10} , conforme proposto por Krauss *et al.* 2005. Finalmente, os HPAs com pontos afastados da linha de tendência obtida foram omitidos. Desse modo, fenanantreno, antraceno, fluoranteno, benzo(a)antraceno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(ghi)perileno foram eliminados do gráfico de *L. multiflorum* e benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(ghi)perileno do gráfico de *B. oleracea*. A linha de tendência foi redesenhada, resultando nos gráficos incluídos na figura 20.



$$\log Kpa = -0,2521 \log Koa + 2,2117; R^2 = 0,92$$



$$\log Kpa = -0,2619 \log Koa + 1,4878; R^2 = 0,90$$

Figura 20. Regressão linear entre coeficientes de distribuição dos respectivos HPAs presentes nas folhas das espécies vegetais estudadas e no ar atmosférico (Kpa; em $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$); A: *L. multiflorum*, B: *B. oleracea*.

Diante da alta explicabilidade dos modelos lineares propostos, conclui-se que é possível estimar a concentração dos HPAs remanescentes no ar a partir da concentração destes nas folhas das plantas bioindicadoras de *L. multiflorum* e *B. oleracea*. Em tese, quanto mais próximo da curva, mais preciso será o valor da concentração em relação à concentração

real presente na atmosfera. É de extrema relevância para o presente estudo, por exemplo, que o benzo(a)pireno, um importante indicador de risco carcinogênico, possa ser estimado através de ambas as espécies bioindicadoras.

Confirmando o que já havia sido discutido anteriormente, *L. multiflorum* se mostrou com maior potencial no acúmulo de HPAs do que *B. oleracea*. Na figura 20, verifica-se que a maioria dos HPAs encontrados nas folhas de *B. oleracea* estão situados no lado negativo do eixo x do gráfico, indicando que a concentração desses compostos, adsorvidos nessa espécie vegetal, foi muito menor em relação a concentração encontrada na atmosfera. Por outro lado, enquanto as plantas de *L. multiflorum* pareceram possuir potencial para estimar a concentração de oito HPAs, as plantas de *B. oleracea* possuem capacidade para estimar a concentração de onze dos quatorze HPAs estudados. Dependendo dos objetivos do biomonitoramento, pode-se recomendar o uso desta última planta, apesar de seu menor potencial acumulador demonstrado no presente estudo.

5. Conclusões

O presente estudo permitiu concluir que:

-Através das medidas de concentração de MP e HPAs realizadas tanto pelo método físico-químico como pelo método biológico, utilizando plantas de *B. oleracea* e *L. multiflorum*, o local de amostragem situado na ZO da cidade de São Paulo é mais impactada tanto por MP como por HPAs, se comparado ao da ZS.

- Ambos os tipos de amostragem (físico-química e biológica) mostraram que benzo(ghi)perileno, naftaleno, acenafteno e fluoranteno foram os HPAs mais abundantes nos locais de estudo.

- Tanto o método físico-químico como os métodos biológicos indicaram que os dois locais de estudo (ZO e ZS) são impactados por partículas oriundas de emissão veicular, principalmente de veículos movidos a diesel e à gasolina.

- Plantas de *L. multiflorum* se mostraram mais eficientes no acúmulo de HPAs, quando comparada à eficiência das plantas de *B. oleracea*. No entanto as duas espécies vegetais pareceram ser tão eficientes quanto o método físico-químico na distinção de fontes de emissão.

- Tanto as plantas de *L. multiflorum* como as plantas de *B. oleracea* podem, potencialmente, ser usadas para estimar a concentração de alguns HPAs presentes na atmosfera, inclusive do benzo(a)pireno que é um importante indicador de risco carcinogênico. No entanto, as plantas de *B. oleracea* demonstraram capacidade de estimar a concentração de maior número de HPAs do que o *L. multiflorum*.

6. Referências bibliográficas

- Alves, C.** 2005. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Química Nova*, 28, 859-870.
- Alfani, A., Maisto, G., Prati, M.V., Baldantoni, D.** 2001. Leaves of *Quercus ilex* L. as biomonitors of PAHs in the air of Naples (Italy). *Atmospheric Environment*, 35, 3553–3559.
- Anderson, H.R., Leon, A. P., Bland, J.M., Bower, J.S., Strachan, D.P.** 1996. Air pollution and daily mortality in London: 1987–1992. *British Medical Journal*, 312, 665–669.
- Andrade, F., Orsini, C., Maenhaut, W.** 1994. Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment*, 28, 2307-2315.
- Andreae, M.O., Rosenfeld, D., Artaxo, P., Costa, A.A., Frank, G.P., Longo, K.M., Silva Dias, M. A. F.** 2004. Smoking rain clouds over the Amazon Science, 303, 1342-1345.
- Azevedo, D., Moreira, L.S., Siqueira, D.S.** 1999. Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmospheric Environment* 33, 4987–5001.
- Azuma, M., Toyota, Y.A., Kawano, S.** 1996. Naphthalene – a constituent of *Magnolia* flowers. *Phytochemistry* 42, 999–1004.
- Baek, S.O., Field, M.E., Goldstone, P.W., Kirk, P.W. & Lester, J.N.** 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, Air and Soil Pollution*, 60, 279-300.
- Bettin, S.M. & Franco, D.W.** 2005. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em aguardentes. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 25, 234 – 238.
- Böhme, F., Welsch-pausch, K., Mclachlan, M.S.** 1999. Uptake of airborne semivolatile organic compounds in agricultural plants: field measurements of interspecies variability. *Environmental Science and Technology*, 33, 1805-1813.

- Bourotte, C.** 2002. Caracterização de poluentes atmosféricos (metais traço e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) na interface atmosfera-solo em áreas urbana e natural do estado de São Paulo. Tese de doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Bourotte, C., Forti, M.C., Taniguchi, S., Bicego, M.C., Lotufo, P.A.** 2005. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39, 3799-3811.
- Caricchia, A. M., Chiavarini, S., Pezza, M.** 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment*, 33, 3731-3738.
- Castanho, A.D.A.** 1999. Determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
- Cautreels, W., Cauwenberghe V.K.** 1978. Experiments on distribution of organic pollutants between airborne particulate matter and corresponding gas-phase. *Atmospheric Environment*, 12, 1133-1141.
- Celli, C.E., Marques, K.A., Teixeira, D., Bachiega, D., Machado, A.P.G., Bruno, R.L., Carvalho, W.M., Aguiar, M.L., Coury, J.R.** 2002. Concentração de material particulado suspenso na atmosfera em São Carlos – SP. *Nota Técnica – Engenharia sanitária e ambiental*, 8, 6-12.
- CETESB.** 2002. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo - Série Relatórios 2002, Secretaria do Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo.
- CETESB.** 2007. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo - Série Relatórios 2007, Secretaria do Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo.
- Chen, J., Henderson, G., Grimm, C.C., Lloyd, S.W., Laine, R.A.** 1998a. Termites fumigate their nests with naphthalene. *Nature* 392, 558.

- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P., Maenhaut W.** 2004. Formation of secondary organic aerosols through photo-oxidation of isoprene. *Science*, 303, 1.173–1.176.
- Colombo, J.C., Landoni, P., Bilos, C.** 1999. Sources, distribution and variability of airborne particles and hydrocarbons in La Plata area, Argentina. *Environment Pollution*, 104, 305-314.
- CONAMA. 1990** - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA 003/90
- Dallarosa, J.B., Mônego, J.G., Teixeira, E.C., Stefens, J.L., Wiegand, F.** 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39, 1609-1625.
- Dachs, J., Glenn, T.R., Gigliotti, C.L., Brunciak, P., Totten, L.A., Nelson, E.D., Franz, T.P., Eisenreich, S.J.** 2002. Processes driving the short-term variability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Baltimore and northern Chesapeake Bay atmosphere. *USA* 36, 2281-2295.
- De Martinis, B.S., Okamoto, R.A., Kado, N.Y., Gundel, L.A., Carvalho, L.R.F.** 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM₁₀ collected in São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment*, 36, 307-314.
- Dickhut, R.M., Gustafson, K.E.** 1995. Atmospheric washout of polycyclic aromatic hydrocarbons in the southern Chesapeake Bay region. *Environmental Science and Technology*, 29, 1518-1525.
- Espinosa, A.J.F., Rodriguez, M.T., De la Rosa, F.J.B., Sánchez, J.C.J.** 2001. Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain). *Atmospheric Environment*, 35, 2595-2601.
- Eurobionet.** 2005. <https://www.uni-hohenheim.de/eurobionet/Finalreport-eng/6-Results.pdf>

- Haut, H.** 1972. Proof of several air pollution components with the help of *Brassica oleracea* as an indicator plant. *Air*, 32,109-111.
- Haywood, J. & Boucher, O.** 2000. Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: a review. *Reviews of Geophysics*, 38, 513-543.
- Howsam, M., Jones, C.K., Ineson, P.** 2001. PAHs associated with leaves of three deciduous tree species. II: uptake during a growing season. *Chemosphere*, 44, 155–164.
- Hwang, H.M., Wade, T.L., Sericano, J.L.** 2003. Concentrations and source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles from Korea, Mexico, and United States. *Atmospheric Environment*, 37, 2259–2267.
- IARC.** 1986. PAH as occupational carcinogens, In Bjorseth A., Becker G. (Ed.) *PAH in work atmospheres: occurrence and determination*, CRC Press. Boca Raton. Florida, 1-13.
- IPCS.** 1998. International Programme on Chemical Safety.
- Jürgens, A., Webber, A.C., Gottsberger, G.** 2000. Floral scent compounds of Amazonian Annonaceae species pollinated by small beetles and thrips. *Phytochemistry* 55, 551–558.
- Kaupp, H., & Sklorz, M.** 1996. A method for analyzing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) in plant samples. *Chemosphere*, 32, 849 – 854.
- Kavouras, I.G., Lawrence, J., Koutrakis, P., Stephanou, E.G., Oyola, P.** 1999. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment*, 33, 4977–4986.
- Khalili, N.R., Scheff, P.A., Holsen, T.M.** 1995. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*, 29, 533–542.
- Kipopoulou, A.M., Manoli, E., Sâmara, C.** 1999. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area. *Environment Pollution*, 106, 369-380.

- Krauss, M., Wilcke, W., Martius, C., Bandeira, A.G., Garcia, M.V.B., Amelung, W.** 2005. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. *Environmental Pollution*, 135, 143-154.
- Kulkarni, P. & Venkataraman, C.** 2000. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. *Atmospheric Environment*, 34, 2785-2790.
- Lane, D.A. & Katz, M.** 1977. The photomodification of benzo(a)pyrene, benzo(b)fluoranthene and benzo(k)fluoranthene under simulated atmospheric conditions. In: Suffet, I.A. (Ed.), *Fate of pollutants in the air and water Environments, Part 2*. Wiley-Inter-science, New York, 137-154.
- Lead, W., Steinnes, E., Jones, K.C.** 1996. Atmospheric deposition of PCBs to moss *Hylocomium splendens* in Norway between 1977 and 1990. *Environmental Science and Technology*, 30, 524-530.
- Lehndorff, E., & Schwark, L.** 2004. Biomonitoring of air quality in the Cologne Conurbation using pine needles as a passive sampler – Part II: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). *Atmospheric Environment*, 38, 3793-3808.
- Li, C.K. & Kamens, R.M.** 1993. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as sources signatures in receptor modeling. *Atmospheric Environment*, 27A, 523–532.
- Lin, H., Tao, S., Zuo, Q., Coveney, R.M.** 2007. Uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons by maize plants. *Environmental pollution*, 148, 614-619.
- Lodovici, M., Dolara, P., Taiti, S., Carmine, P. D., Bernardi, L., Agati, L., Ciappellano, S.** 1994. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the leaves of the evergreen tree *Laurus nobilis*. *The Science of the Total Environment*, 153, 61-68.
- Lodovici, M., Venturini, M., Marini, E., Grechi, D., Dolara, P.** 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons air levels in Florence, Italy, and their correlation with other air pollutants. *Chemosphere*, 50, 377–382.

- Lyall, R.J., Hooper, M.A., Mainwaring, S.J.** 1988. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Latrobe Valley. *Atmospheric Environment*, 22, 2549-2555.
- Marr, C.L., Kirchstetter, W.T., Harley, R.A.** 1999. Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor Vehicle Fuels and Exhaust Emissions. *Environmental Science and Technology*, 33, 3091 -3099.
- Menichini, E.** 1992. Urban air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons: levels and sources of variability. *The Science of the Total Environment*, 116, 109-135.
- Miguel, A.H. & Andrade, J.B.** 1989. Rapid quantification of ten polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by direct HPLC separation after ultrasonic acetonitrile extraction. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 35, 35-41.
- Miguel, A.H., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Hering, S.** 1998. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science and Technology*, 32, 450-455.
- Miguel, A.H. & Pereira, P.A.P.** 1989. Benzo(k)fluoranthene, benzo(ghi)perylene, and indeno(1,2,3-cd)pyrene: news tracers of automotive emissions in receptor modeling. *Aerosol Science Technology*, 10, 292-295.
- Müller, J.F., Hawker, D.W., McLachlan, M.S., Connell, D.W.** 2001. PAH's PCDD/Fs, PCB and HCB in leaves from Brisbaen, Australia. *Chemosphere*, 43, 507-515.
- Nakajima, D., Yoshida, Y., Suzuki, J., Suzuki, S.** 1994. Seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in azaleia leaves and relationship to atmospheric concentration. *Chemosphere*, 30, 409-418.
- Netto, A.D.P., Moreira, J.C., Dias, A.E.X.O., Arbilla, G., Oliveira, L.F.V.F., Barek, J.** 1999. Avaliação da contaminação humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. *Química Nova*, São Paulo, 23, 765-773.

- Netto, A.D.P., Barreto R.P., Moreira, J.C., Arbilla, G.** 2007. Spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in *Terminalia catappa* L. (Combretaceae) bark from a selected heavy road traffic area of Rio de Janeiro city, Brazil. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 389-396.
- Nielsen, T., Jorgensen, H.E., Larsen, J.C., Poulsen, M.** 1996. City air pollution of aromatic hydrocarbons and other mutagens: occurrence, sources and health effects. *The Science of the Total Environment*, 189/190, 41-49.
- Nikolaou, K., Masclet, P., Mouvier, G.** 1984. Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere- A critical review. *The Science of the Total Environment*, 32, 103-132.
- Oanh, N.T., Reutergardh, B.L., Dung, N.T., Yu, M.H., Yao, W.X., Co, H.X.** 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the airborne particulate matter at a location 40km north of Bangkok, Thailand. *Atmospheric Environment*, 34, 4557-4563.
- Odabasi, M., Cetil, E., Sofuoglu, A.** 2006. Determination of octanol-air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of PAHs as a function of temperature: Application to gas-particle partitioning in an urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 40, 6615-6625.
- Panther, B.C., Hooper, M.A., Tapper, N.J.** 1999. A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments. *Atmospheric Environment* 33, 4087-4099.
- Paraíba, L.C. & Saito, M.L.** 2005. Distribuição ambiental de poluentes orgânicos encontrados em lodos de esgoto. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 40, 853-860.
- Park, S.S. & Kim, Y.J.** 2005. Source contributions to fine particulate matter in an urban atmosphere. *Chemosphere*, 59, 217-226.

- Piccardo, M.T., Pala, M., Bonaccorso, B., Stella, A., Readelli, A., Paola, G., Valério, F.** 2004. *Pinus nigra* and *Pinus pinaster* needles as passive samplers of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Pollution*, 133, 293-301.
- Pio, C.; Alves, C.; Duarte, A.** 2001. Organic composition of aerosols in a forested area of central Greece. *Atmospheric Environment*, 35, 389.
- Reischl, A., Reissinger, M., Hutzinger, O.** 1987. Occurrence and distribution of atmospheric organic micropollutants in conifer needles. *Chemosphere*, 16:2647-2652.
- Riederer, M.** 1990. Estimating partitioning and transport of organic chemicals in the foliage/atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 24, 829-837.
- Saldiva, P.H.N., Pope, C.A., Schwartz, J., Dockery, D.W., Lichtenfels, A.J., Salge, J.M., Barone, I., Bohm, G.M.** 1995. Air pollution and mortality in elderly people – A time series study in São Paulo, Brazil. *Archives of Environmental Health*, 50, 159-163.
- Sahu, S.K., Pandit, G.G., Sadasivan, S.** 2004. Precipitation scavenging of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Mumbai, India. *The Science of the Total Environment*, 318, 245–249.
- Schnelle-Kreis, J., Gebefugi, I., Welzl, G., Jaensch, T., Kettruo, A.** 2001. Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. *Atmospheric Environment*, 35, S71–S81.
- Schwartz, J.** 1994a. What are people dying of on high air pollution days? *Environmental Research*, 64, 26-35.
- Schwartz, J.** 1994b. Air pollution and daily mortality: a review and meta analysis *Environmental Research*, 64, 36-52.
- Seinfeld, J.H.** 1975. *Air pollution: physical and chemical fundamentals*. McGraw-Hill, New York.

- Simcik, M.F., Eisenreich, S.J., Lioy, P.J.** 1999. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment*, 33, 5071–5079.
- Smith, D.J.T. & Harrison, R.M.** 1996. Concentrations, trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment*, 30, 2513-2525.
- Souza, S.R.** 1998. Ácidos carboxílicos na atmosfera de São Paulo. Um estudo analítico e ambiental. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo.
- Spirig, C.; Guenther, A.; Greenberg, J.P.; Calanca P.; Tarvainen, V.** 2004. Tethered balloon measurements of biogenic volatile organic compounds at a Boreal forest site. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 215.
- Tao, S., Jiao, X.C., Chen, S.H., Xu, F.L., Li, Y.J., Liu F.Z.** 2006. Uptake of vapor and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons by cabbage. *Environmental Pollution*, 140, 13-15.
- Trevelin, W.R.** 1992. Otimização da análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sistemas aquosos. Tese de mestrado. IQ, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- Vasconcellos, P.C., Zacarias, D, Pires, M.A.F., Pool, C.S., Carvalho, L.R.F.** 2003. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the Metropolitan area of São Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment*, 37, 3009-3018.
- VDI.** 1999. Biological measuring techniques for the determination and evaluation of effects of air pollutants on plants. Fundamentals and aims. VDI 3957–3. VDI/DIN – Handbuch Reinhaltung der Luft, Vol.1a, Beuth, Berlin.

- VDI.** 2000. Biological measuring techniques for the determination and evaluation of effects of air pollutants on plants standardised exposure of green cabbage. VDI 3957-3. VDI/DIN – Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 1a.
- Venkataraman, C. & Friedlander, S.K.** 1994. Source resolution of fine particulate polycyclic aromatic hydrocarbons using a receptor model modified for reactivity. Journal of Air and Waste Management Association, 44, 1103–1108.
- Wilcke, W., Amelung, W., Martius, C., Garcia, M.V.B., Zech, W.** 2000. Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazonian rain forest. Journal Plant Nutrition. Soil Science 163, 27–30.
- Yamasoe, M.A.; Artaxo, P.; Miguel, A.H.; Allen, A.G.** 2000. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of biomass burning in the Amazon Basin: watersoluble species and trace elements. Atmospheric Environment, 34: 1.641-1.653.
- Zmirou, D.** 1996. Some issues on health impacts of air pollution. In: ERCA- Physics and chemistry of the atmospheres on the Earth and the other objects of the solar system. Edited by Bourton, 2, 265-276.

Apêndices

Apêndice 1

Tabela 1. Correlações individuais dos 14 HPAs encontrados na ZO da cidade de São Paulo, durante o período d

	ace	flu	fenan	ant	fluort	pir	benz(a)ant	cris	b(b)fluort	b(k)fluort	b(a)pir	dib(a,h)peril
naf	ind	ind	ind	ind	ind	ind	ind	ind	ind	ind	ind	i
ace		0,533	0,664	0,726	0,645	0,485	0,396	0,444	0,288	-0,157	0,541	0,
flu			0,508	-0,016	-0,413	-0,008	0,717	0,186	-0,207	0,388	-0,327	0,
fenan				0,318	0,934	0,933	0,966	0,940	0,104	0,814	0,910	0,
ant					0,233	0,148	-0,129	0,726	-0,192	-0,310	-0,276	-0,
fluort						0,529	0,455	0,536	-0,272	0,500	0,399	0,
pir							9,49E,001	0,885	0,065	0,764	0,914	0,
benz(a)ant								0,878	0,030	0,861	0,944	0,
cris									-0,177	0,732	0,832	0,
b(b)fluort										-0,119	0,088	-0,
b(k)fluort											0,843	0,
b(a)pir												0,
dib(a,h)peril												
b(ghi)peril												

Correlações significativas em negrito (p < 0,05). ind: Indefinido.

Apêndice 2

Tabela 2. Correlações individuais dos 14 HPAs encontrados na ZS da cidade de São Paulo, durante o período de

	ace	flu	fenan	ant	fluort	pir	benz(a)ant	cris	b(b)fluort	b(k)fluor
naf	0,741	ind	0,688	-0,011	0,531	0,738	0,385	0,734	-0,107	0,463
ace		ind	0,697	0,084	0,872	0,026	0,645	0,626	-0,213	0,642
flu			ind	ind	ind	ind	ind	ind	ind	ind
fenan				0,393	0,425	-0,766	0,292	0,750	0,471	0,514
ant					-0,292	0,674	-0,099	-0,041	0,796	0,138
fluort						0,113	0,761	0,486	-0,337	0,857
pir							0,148	-0,347	0,620	-0,063
benz(a)ant								0,387	0,030	0,506
cris									-0,033	0,559
b(b)fluort										-0,017
b(k)fluor										
b(a)pir										
dib(a,h)peril										
b(ghi)peril										

Correlações significativas em negrito ($p < 0,05$). ind: Indefinido.

Apêndice 3

Tabela 3. Correlações individuais dos 14 HPAs encontrados na ZO da cidade de São Paulo, durante o período d

naf	ace ind	flu ind	fenan ind	ant ind	fluort ind	pir ind	benz(a)ant ind	cris ind	b(b)fluort ind	b(k)fluor ind
ace		ind	0,784	ind	-0,418	-0,460	0,676	0,804	-0,080	0,678
flu			0,215	ind	-0,292	-0,159	-0,460	0,347	-0,645	-0,857
fenan				0,679	-0,303	0,529	0,499	-0,044	0,744	0,142
ant					-0,429	-0,178	-0,291	0,253	0,027	0,290
fluort						0,479	0,316	-0,218	-0,529	-0,090
pir							0,749	-0,340	0,897	0,277
benz(a)ant								-0,169	0,811	0,483
cris									-0,308	0,390
b(b)fluort										0,047
b(k)fluort										
b(a)pir										
dib(a,h)peril										
b(ghi)peril										

Correlações significativas em negrito ($p < 0,05$). ind: Indefinido.

Apêndice 4

Tabela 4. Correlações individuais dos 14 HPAs encontrados na ZS da cidade de São Paulo, durante o período do

	ace	flu	fenan	ant	fluort	pir	benz(a)ant	cris	b(b)fluort	b(k)fluor
naf	0,432	ind	0,634	0,389	0,980	0,478	-0,417	-0,026	-0,878	0,251
ace		ind	-0,156	ind	ind	0,480	0,269	0,474	0,813	0,550
flu			0,326	0,929	0,946	-0,561	-0,650	-0,685	ind	0,938
fenan				-0,120	-0,078	0,048	-0,207	0,762	-0,160	-0,155
ant					0,195	0,124	0,166	0,785	-0,224	0,741
fluort						-0,191	-0,527	-0,728	-0,610	0,554
pir							0,659	0,007	0,642	0,564
benz(a)ant								0,004	0,747	0,644
cris									0,012	0,267
b(b)fluort										0,389
b(k)fluor										
b(a)pir										
dib(a,h)peril										
b(ghi)peril										

Correlações significativas em negrito ($p < 0,05$). ind: Indefinido.