



Caracterização da Exposição de Bombeiros a Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos Recorrendo à Monitorização Individual

SANDRA RAMOS LAVANDEIRA

novembro de 2021

Mestrado em Engenharia Química

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Caracterização da Exposição de Bombeiros a Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos Recorrendo à Monitorização Individual

SANDRA RAMOS LAVANDEIRA

Orientadora: SIMONE MORAIS
Coorientadora: MARTA OLIVEIRA

OUTUBRO 2021

Este estudo recebeu apoio dos projetos PCIF/SSO/0017/2018 e PCIF/SSO/0090/2019 da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (MCTES) através de fundos nacionais.

Agradecimentos

A todos aqueles que contribuíram e permitiram que este trabalho se realizasse, o meu muito obrigada.

Agradeço em particular:

À Professora Doutora Simone Morais e à Doutora Marta Oliveira, pela orientação nesta dissertação, por todos os conhecimentos e ensinamentos transmitidos, pelo apoio, ajuda, bem como pelo esforço permanente em criar e garantir condições necessárias para a execução deste trabalho.

A todos os elementos do GRAQ, mas em especial à Engenheira Paula Paíga, pela resposta pronta a todos os pedidos de auxílio, carinho e amizade.

À Bela Barros, pela ajuda prestada e por todas as palavras de incentivo.

A todos os meus amigos, por sempre me terem incutido que seria capaz, pelo carinho e pela amizade.

Aos meus pais, que sempre foram a minha referência de vida. A eles dedico inteiramente este trabalho.

Resumo

Os bombeiros são um grupo ocupacional altamente exposto a um grande número de poluentes atmosféricos, incluindo os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs). O presente estudo teve como principal objetivo a caracterização da exposição de bombeiros a dezoito PAHs [dezas seis classificados como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental Americana (US-EPA), o benzo(j)fluoranteno, e o dibenzo(a,l)pireno], recorrendo à monitorização do ar pessoal respirado pelos mesmos.

Foram recolhidas amostras de ar respirável de bombeiros de 3 corporações do distrito de Bragança, Vinhais, Alfândega da Fé e Mirandela, em ambiente de quartel. A metodologia laboratorial utilizada para a extração dos PAHs dos filtros de partículas recolhidas foi a extração assistida por micro-ondas. A separação e quantificação dos 18 PAHs extraídos dos filtros de partículas foi efetuada através de cromatografia líquida de alta eficiência com um detetor de fluorescência e um outro de fotodíodos.

Verifica-se que dos 18 PAHs analisados, apenas 12 foram encontrados no ar respirável dos bombeiros. Não foram detetados os seguintes compostos: acenaftileno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a,l)pireno e indeno(1,2,3, c-d)pireno. Relativamente aos níveis totais de PAHs detetados no ar respirável dos bombeiros, as concentrações variaram de 7,69 ng/m³ a 70,8 ng/m³, para os bombeiros das corporações deste estudo.

Da avaliação de risco efetuada, obtiveram-se valores de quantidades totais equivalentes de toxicidade na ordem dos $1,04 \times 10^{-3}$ a $1,95 \times 10^{-2}$ µg/m³ de equivalentes de benzo(a)pireno. Os riscos aumentados de cancro ao longo da vida foram estimados e revelaram-se inferiores a 10^{-6} , pelo que se pode concluir que o ar respirável dos bombeiros é seguro relativamente à sua composição em PAHs.

Palavras-Chave: Exposição ocupacional; Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos; Avaliação de risco; Bombeiros.

Abstract

Firefighters constitute an occupational group that is highly exposed to a large number of air pollutants, including polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The main objective of this study was to characterize firefighters exposure to eighteen PAHs [sixteen classified as priority pollutants by the United States Environmental Protection Agency, benzo(j)fluoranthene, and dibenzo(a,l)pyrene] by personal air monitoring.

Breathable air samples were collected from firefighters while performing their routine tasks in 3 different corporations of the district of Bragança, namely Vinhais, Alfândega da Fé and Mirandela. A validated microwave-assisted extraction methodology was used to extract the compounds from the collected particle filters. Separation and quantification of the 18 analyzed PAHs were performed by high performance liquid chromatography coupled with a fluorescence detector and photodiode array detector in series.

Out of the 18 PAHs analyzed, only 12 were found in the breathing zones of firefighters. The following compounds were not found: acenaphthylene, benzo(b)fluoranthene, benzo(j)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, dibenzo(a,l)pyrene and indeno(1,2,3,c-d)pyrene. Regarding the total levels of PAHs in the breathing zones of firefighters, the concentrations ranged from 7.69 to 70.8 ng/m³ in the characterized fire stations.

The results of the risks assessment showed that firefighters were exposed to total benzo(a)pyrene equivalents ranging from 1.04×10^{-3} to 1.95×10^{-2} µg/m³. In addition, the incremental lifetime cancer risks were below the recommend USEPA guideline of 10^{-6} and thus negligible for all the studied individuals.

Keywords: Occupational exposure; Polycyclic aromatic hydrocarbons; Risk assessment; Firefighters.

Índice geral

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
Índice geral	vii
Índice de tabelas	ix
Índice de figuras	xi
Lista de Abreviaturas	xiii
1. Introdução	1
1.1. Poluição atmosférica	1
1.1.1. Principais poluentes atmosféricos	1
1.1.2. Fontes de poluição atmosférica	4
1.2. Contribuição dos fogos florestais	6
1.3. Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	9
1.4. Biomonitorização ambiental passiva	13
1.5. Biomonitorização humana	16
2. Material e Métodos	19
2.1 Recolha de Amostras	19
2.2. Reagentes e Material	22
2.3 Extração de PAHs e análise cromatográfica	22
2.3.1 Extração de PAHs	23
2.3.2 Análise cromatográfica	25
2.4. Avaliação de Risco	27
2.5. Tratamento estatístico	29
3. Resultados e discussão	31
3.1. Níveis de PAHs	31
3.2. Avaliação de Risco	39
4. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro	43
Bibliografia	45

Índice de tabelas

Tabela 1.1 – Poluentes emitidos por diferentes fontes de origem natural (CCDR-N, 2021).....	5
Tabela 1.2 – Estrutura e propriedades de alguns PAHs (Fonte: Ki-Hyun Kim, 2013).....	10
Tabela 2.1 – Par de comprimento de onda de excitação/emissão ótimo de cada PAH analisado (Ramalhosa, et al., 2012).....	26
Tabela 2.2 – Gama de concentrações dos PAHs nas soluções padrão utilizadas para a calibração.	27
Tabela 2.3 - Informação utilizada para o cálculo do risco incremental de cancro ao longo da vida (ILR) por inalação crónica de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PAHs (Oliveira, et al., 2017).....	28
Tabela 3.1 – Dados referentes às curvas de calibração dos 18 PAHs analisados (y = área do pico; x = concentração ($\mu\text{g}/\text{L}$)).	32
Tabela 3.2 - Concentrações (mediana; Mín.-Máx.) de PAHs nas amostras de $\text{PM}_{2,5}$ (ng/m^3) de ar respirável dos bombeiros ($n = 13$) de três corporações (Vinhais, Alfândega da Fé e Mirandela).	34
Tabela 3.3 - Concentrações equivalentes de toxicidade, com base na toxicidade do Benzo(a)pireno (B(a)P_{eq}) de PAHs nas amostras de $\text{PM}_{2,5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), na zona de ar respirável de bombeiros de três corporações (Vinhais, Alfândega da Fé e Mirandela) utilizando fatores de equivalência tóxica (TEF) específicos de cada PAH definidos pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 2015) e aplicando a equação (1).	40
Tabela 3.4 - Riscos incrementais de cancro ao longo da vida (ILRs; mediana) na zona de ar respirável de bombeiros em três corporações (Vinhais, Alfândega da Fé e Mirandela), estimados de acordo com a metodologia da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) (Tabela de concentração baseada em risco da Região III) (US-EPA, 2021).	41

Índice de figuras

Figura 1-1 - Variação em percentagem de vários poluentes presentes na atmosfera da U.E, usando como referência o ano 2000: a) SO _x , NO _x , NH ₃ , PM ₁₀ , PM _{2.5} , COVNM, CO, CH ₄ e CN; b) As, Cd, Hg, Ni, Pb e BaP. É ainda perceptível a evolução do volume do PIB em cadeia na U.E.....	3
Figura 1-2 - Contribuição de diferentes sectores na emissão de CH ₄ , SO _x , PM _{2.5} , PM ₁₀ , NO _x , CO, CN e COVNM em 2018 na U.E (Fonte – Agência Europeia do Ambiente 2020).....	5
Figura 1-3 - Contribuição de diferentes sectores na emissão de Pb, Ni, Hg, Cd, As e Benzo(a)pireno em 2018 na União Europeia (Fonte – Agência Europeia do Ambiente 2020). 6	6
Figura 1-4 - Área total ardida em Portugal entre 2014 e 2019 e número de ocorrências de incêndio (Fonte: INE 2020).....	7
Figura 1-5 - Ciclo do ozono troposférico (Lagzi, Mészáros, Gelybó, & Leelóssy, 2013).....	8
Figura 1-6 - Fluxograma dos efeitos na saúde a curto e longo prazo, provocados pela exposição a PAHs (Ki-Hyun, Jahan, Kabir, & Brown, 2013).	13
Figura 1-7 – Estrutura química do biomarcador 1-hidroxipireno (Lourenço, 2013).	17
Figura 2-1 - Planta dos quartéis de bombeiros: a) Mirandela; b) Vinhais.	20
Figura 2-2 - Micro-ondas utilizado para a extração de PAHs.....	23
Figura 2-3 - Vista do carrossel e das sondas de temperatura e pressão utilizadas durante a etapa de extração.....	24
Figura 2-4 - Etapa de evaporação dos extratos em rotavapor.	24
Figura 2-5 - Sistema de cromatografia líquida utilizado na análise dos filtros.....	25
Figura 3-1 – Cromatograma representativo de uma amostra (2 réplicas a verde e a azul) comparado com o de uma mistura padrão de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (preto) e de acetonitrilo (rosa). 1- Naftaleno; 2 – Acenafteno; 3 – Fluoreno; 4 – Fenantreno; 5 – Antraceno; 6 – Fluoranteno; 7 – Pireno; 8 - Benzo(a)antraceno; 9 – Criseno; 10+11- Benzo(b)fluoranteno+benzo(j)fluoranteno; 12 - Benzo(k)fluoranteno; 13 - Benzo(a)pireno; 14 - Dibenzo(a,l)pireno; 15 - Dibenzo(a,h)antraceno; 16 - Benzo(g,h,i)perileno; 17 - : Indeno(1,2,3, c-d)pireno.....	33
Figura 3-2 – Cromatograma representativo de um padrão (499,70 µg/L) mostrando o acenaftileno.	33

Figura 3-3 - Perfil de distribuição (%) dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos detetados em cada corporação.....	35
Figura 3-4 - Distribuição dos PAHs detetados em cada corporação, consoante o número de anéis: 2 a 3 anéis (azul), 4 anéis (laranja) e 5 a 6 anéis (cinzento).....	37
Figura 3-5 - Soma da concentração (ng/m^3 ; mediana; mínimo e máximo) dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) classificados como cancerígenos (incluindo os possíveis/prováveis) e ainda a soma total dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos detetados em cada corporação estudada.....	38

Lista de Abreviaturas

Ace	Acenafteno
Acen	Acenaftileno
Ant	Antraceno
B(a)A	Benzo(a)antraceno
B(a)P	Benzo(a)pireno
B(a)Peq	Concentração equivalente de toxicidade ao benzo(a)pireno
B(b)Ft	Benzo(b)fluoranteno
B(g,h,i)P	Benzo(g,h,i)perileno
B(j)Ft	Benzo(j)fluoranteno
B(k)Ft	Benzo(k)fluoranteno
Chry	Criseno
CN	Carbono negro
COV	Compostos orgânicos voláteis
COVNM	Compostos orgânicos voláteis não metânicos
DB(a,h)A	Dibenzo(a,h)antraceno
DB(a,l)P	Dibenzo(a,l)pireno
FLD	Detetor de fluorescência
Fln	Fluoranteno
Flu	Fluoreno
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
IARC	Agência Internacional de Investigação para o Cancro
ILR	Risco aumentado de cancro ao longo da vida (<i>Incremental lifetime risk</i>)
InP	Indeno(1,2,3, c-d)pireno
LOD	Limite de deteção
LOQ	Limite de quantificação
MAE	Extração assistida por micro-ondas
n	Número de amostras
n.d	Não detetado
Naph	Naftaleno
NHMC	Non-methane hydrocarbons
OH-PAHs	Metabólitos de PAHs
OMS	Organização Mundial de Saúde
PAD	Detetor de fotodíodos
PAH	Hidrocarboneto aromático policíclico
Phe	Fenantreno
PM	Matéria particulada
PM ₁₀	Partículas com diâmetro inferior a 10 µm
PM _{2.5}	Partículas finas com diâmetro inferior a 2,5 µm
PTFE	Politetrafluoroetileno
Pyr	Pireno
R ²	Coeficiente de correlação quadrática

TEF	Fator de toxicidade equivalente
TEQ	Quantidade equivalente de toxicidade
U.E.	União Europeia
US-EPA	Agência de Proteção Ambiental Americana
$\lambda_{exc}/\lambda_{em}$	Comprimento de onda de excitação/emissão

1. Introdução

A presente dissertação tem como principal objetivo a caracterização da exposição de bombeiros a dezoito hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) [dezasseis classificados como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental Americana (US-EPA), o benzo(j)fluoranteno, e o dibenzo(a,l)pireno], recorrendo à monitorização do ar pessoal respirado pelos mesmos. Este estudo teve ainda como objetivo avaliar o risco desta exposição para a saúde dos bombeiros. Considerando a importância dos fogos florestais no Nordeste Transmontano (REA, 2021), a recolha de amostras foi conduzida em bombeiros de três corporações do distrito de Bragança: Vinhais, Alfândega da Fé e Mirandela.

1.1. Poluição atmosférica

A poluição atmosférica constitui uma ameaça global com elevado impacto na saúde humana, na vegetação e nos ecossistemas. Atualmente, a poluição do ar é o risco ambiental mais importante para a saúde humana, sendo percecionada como a segunda maior preocupação depois das alterações climáticas. Ações eficazes, que contribuam para a redução da poluição atmosférica, requerem um bom entendimento das fontes de poluição, da forma como os poluentes são transportados e transformados na atmosfera, e também de como a composição química da atmosfera varia ao longo do tempo. Para além disso, é necessário também conhecer a forma como os poluentes afetam a saúde humana, os ecossistemas, o clima e subsequentemente a sociedade e a economia (EEA, 2020).

1.1.1. Principais poluentes atmosféricos

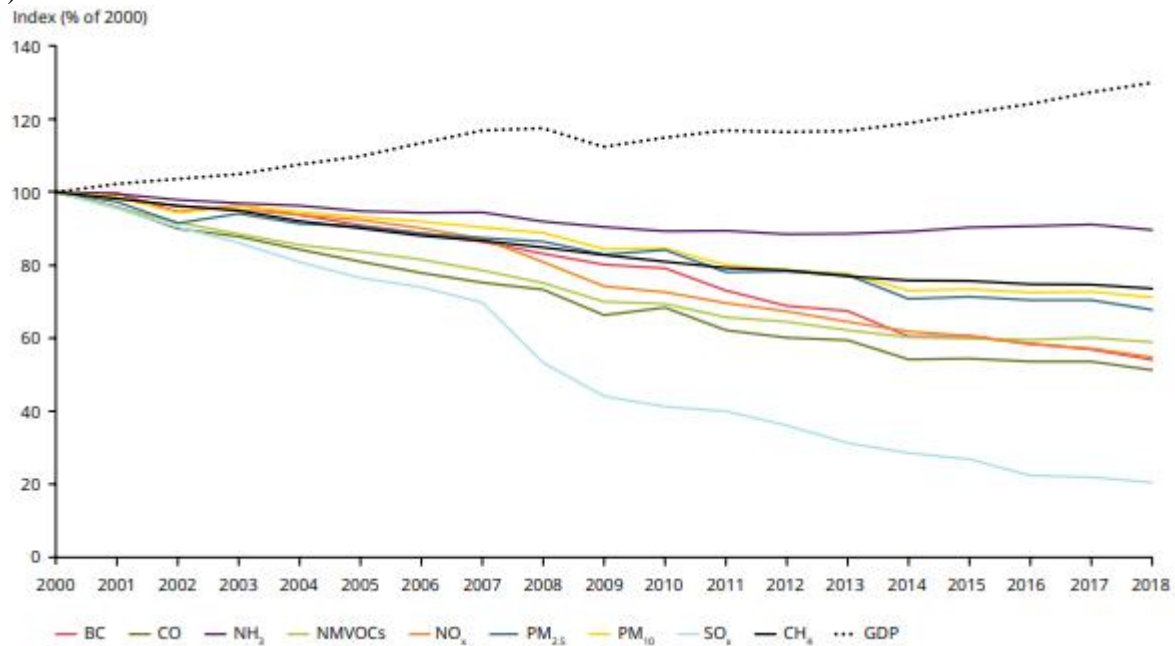
Um poluente é um material presente na atmosfera, podendo ter origem a partir de fontes naturais, antropogénicas ou mistas, em concentração ou nível tal, que é capaz de provocar efeitos nocivos na saúde e no meio ambiente. Os poluentes do ar podem ser classificados em dois tipos: poluentes primários e poluentes secundários.

Os poluentes primários são emitidos diretamente para a atmosfera através da sua fonte, enquanto os poluentes secundários são formados na atmosfera através de reações químicas e processos microfísicos que ocorrem entre os poluentes primários (EEA, 2020).

Os poluentes atmosféricos primários, incluem materiais particulados (PM), dióxido de carbono (CO_2), carbono negro (CN), óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de azoto (NO_x), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), compostos orgânicos voláteis (COVs), PAHs e alguns metais. Já os poluentes atmosféricos secundários incluem o ozono (O_3), partículas formadas na atmosfera, dióxido de azoto (NO_2) e vários COVs oxidados (EEA, 2020). A categorização da PM está interligada com o seu diâmetro aerodinâmico: as partículas inaláveis (PM_{10}) possuem um diâmetro inferior a $10\ \mu\text{m}$ enquanto as partículas finas ($\text{PM}_{2,5}$) possuem um diâmetro inferior a $2,5\ \mu\text{m}$.

A figura 1.1, mostra o total de emissões poluentes na União Europeia, indexadas como uma percentagem do seu valor, usando como referência o ano de 2000 (EEA, 2020). Verifica-se que, nos últimos anos, entre 2000 e 2018, as concentrações de PM, NH_3 , NO_x , SO_x e CH_4 diminuíram. As emissões de SO_x , tiveram a diminuição mais acentuada, de cerca de 79%, sendo a diminuição menos acentuada a de amoníaco (NH_3) (cerca de 10%). A figura 1.1. mostra ainda que o produto interno bruto evoluiu de forma positiva entre 2000 e 2018. Na secção b) da figura 1.1, apresenta-se a variação de metais poluentes como o cádmio, chumbo, níquel, arsénio e mercúrio entre 2000 e 2018. Mais uma vez, constata-se também uma diminuição destes poluentes na atmosfera nos últimos anos. Observa-se ainda que a quantidade de benzo(a)pireno (BaP), começou a reduzir também a partir de 2010 sensivelmente.

a)



b)

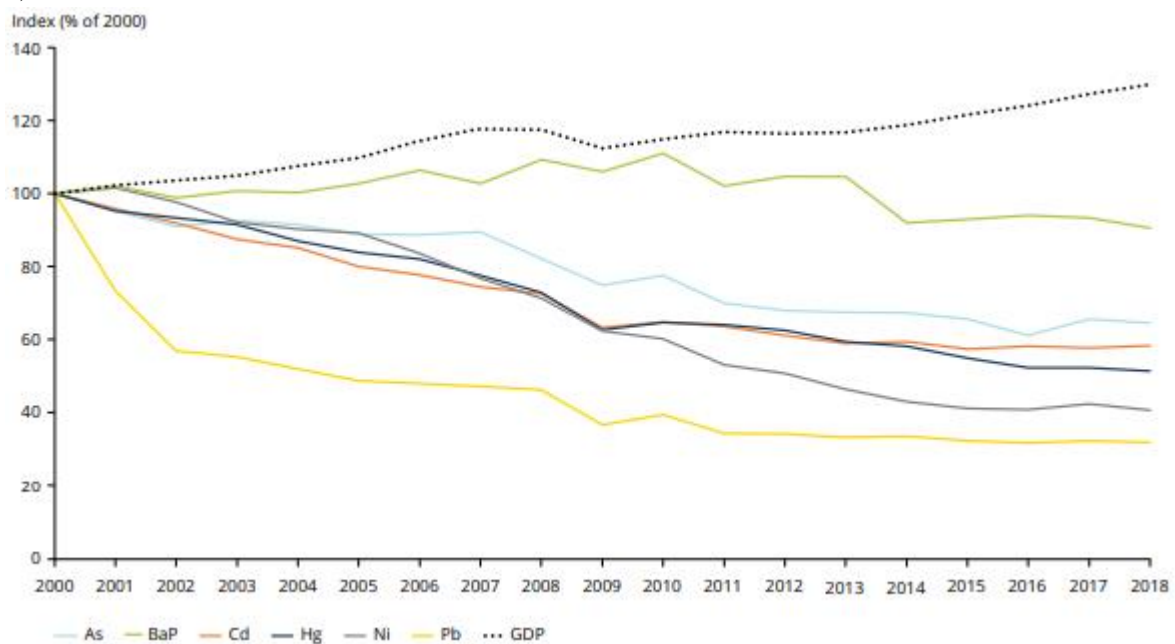


Figura 1-1 - Variação em percentagem de vários poluentes presentes na atmosfera da U.E, usando como referência o ano 2000: a) SO_x, NO_x, NH₃, PM₁₀, PM_{2.5}, COVNM, CO, CH₄ e CN; b) As, Cd, Hg, Ni, Pb e BaP. É ainda perceptível a evolução do volume do PIB em cadeia na U.E.

1.1.2. Fontes de poluição atmosférica

As fontes emissoras dos poluentes atmosféricos são numerosas e variáveis, podendo ser de origem natural ou antropogénica (ou até mista).

✓ Fontes de origem natural

Alguns fenómenos naturais, como erupções vulcânicas e tempestades de areia, libertam poluentes para a atmosfera que por vezes são arrastados em longos percursos, dependendo das condições de dispersão atmosférica.

A “poeira africana”, proveniente do deserto do Saara, é uma fonte natural de partículas na atmosfera. As condições extremamente secas e quentes do deserto, geram turbulência, que pode impulsionar a poeira até uma altura de 4-5 km, mantendo-a no ar durante semanas ou meses (MobilizAR, 2019)

A vaporização dos oceanos constitui também uma fonte de partículas. O aerossol marinho é principalmente formado pela ação do vento sobre as ondas, que cria bolhas na superfície do oceano, que, ao rebentarem, se desintegram em algumas dezenas de centenas de partículas mais pequenas, das quais a água se evapora. Após equilíbrio com a humidade atmosférica, forma-se uma massa de aerossol (maioritariamente grosseiro) composta fundamentalmente por iões cálcio, sódio, magnésio e sulfato (CCDR-N, 2021). A contribuição do aerossol marinho é bastante importante em zonas costeiras.

A emissão de compostos orgânicos voláteis por parte das plantas, certas transformações microbianas e os incêndios florestais de origem natural, são outros exemplos, de fontes de poluição natural.

Na tabela 1.1., apresentam-se os poluentes emitidos pelas principais fontes de origem natural. Embora as fontes naturais contribuam substancialmente para a poluição do ar, a contribuição das atividades humanas excede em muito as fontes naturais.

Tabela 1.1 – Poluentes emitidos por diferentes fontes de origem natural (CCDR-N, 2021).

Poluente	Principais fontes naturais
PAHs, CO, SO ₂ e PM ₁₀	Erupções Vulcânicas
PM ₁₀	Ressuspensão e transporte de poeiras de África; aerossol marinho
NO e NO ₂	Descargas elétricas; transformações microbianas
COVs	Respiração das Plantas

✓ **Fontes de origem antropogénica**

Considerando as fontes de origem antropogénica, os principais sectores que contribuem para a poluição atmosférica são os seguintes (EEA, 2020):

- Sector dos transportes: incluindo o transporte rodoviário, ferroviário, marítimo e aéreo;
- Sector doméstico, comercial e institucional;
- Sector energético (produção e processamento de energia, incluindo produção de combustíveis);
- Sector de industrial (produção e indústria extrativa);
- Sector agrícola;
- Sector de desperdícios (incluindo a gestão de águas residuais).

Nas figuras 1.2 e 1.3, ilustra-se a contribuição dos diferentes sectores, para a poluição atmosférica na União Europeia em 2018.

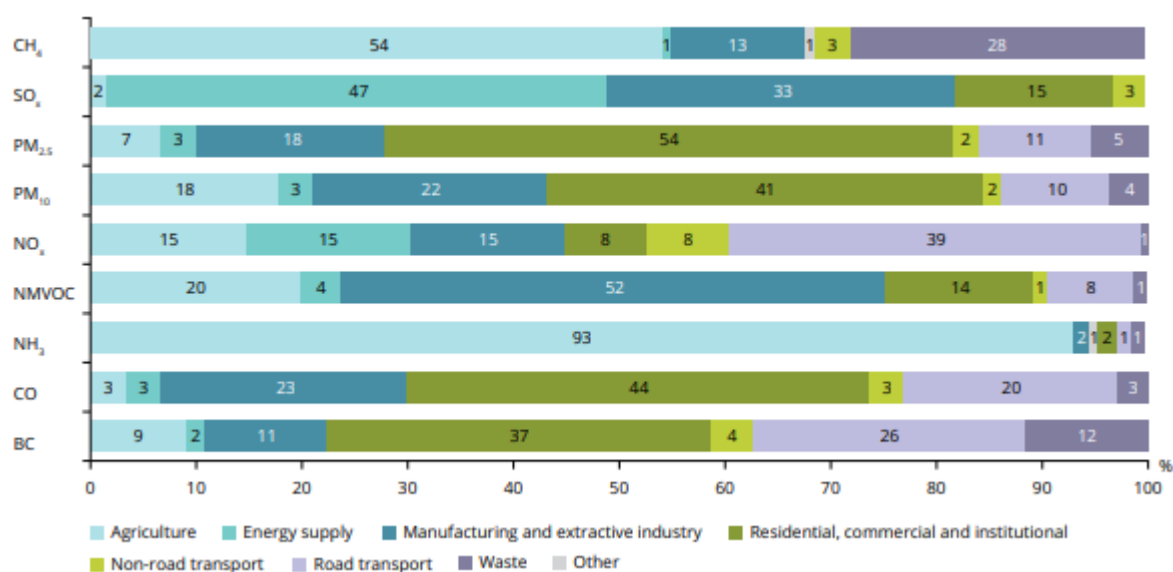


Figura 1-2 - Contribuição de diferentes sectores na emissão de CH₄, SO_x, PM_{2.5}, PM₁₀, NO_x, CO, CN e COVNM em 2018 na U.E (Fonte – Agência Europeia do Ambiente 2020).

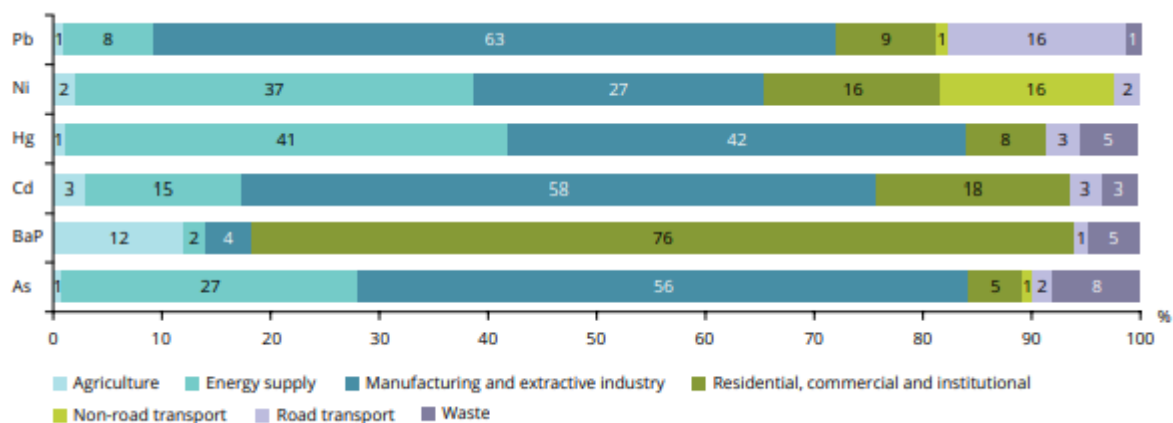


Figura 1-3 - Contribuição de diferentes sectores na emissão de Pb, Ni, Hg, Cd, As e Benzo(a)pireno em 2018 na União Europeia (Fonte – Agência Europeia do Ambiente 2020).

1.2. Contribuição dos fogos florestais

Os incêndios florestais são predominantemente de origem antropogénica, podendo ser controlados ou prevenidos através de ações apropriadas. Em Portugal, a ocorrência de fogos florestais é sazonal, tipicamente começando no mês de junho e terminando em setembro. Contudo, devido aos efeitos das alterações climáticas, nos últimos anos tem-se verificado um alargamento desse período, começando cada vez mais cedo e terminando no final do mês de outubro, levando a uma maior quantidade de incêndios por ano e áreas ardidas com maiores magnitudes.

A partir de 2018, o Instituto de Conservação da Natureza e Florestas (ICNF) estendeu a divulgação de informação relativa aos incêndios florestais às áreas agrícolas, designando por incêndios rurais as ocorrências que contemplam incêndios em povoamentos florestais, áreas de mato e áreas agrícolas. Na figura 1.4, visualiza-se o número de ocorrências de incêndio e a área total ardida nos últimos anos em Portugal (INE, 2020).

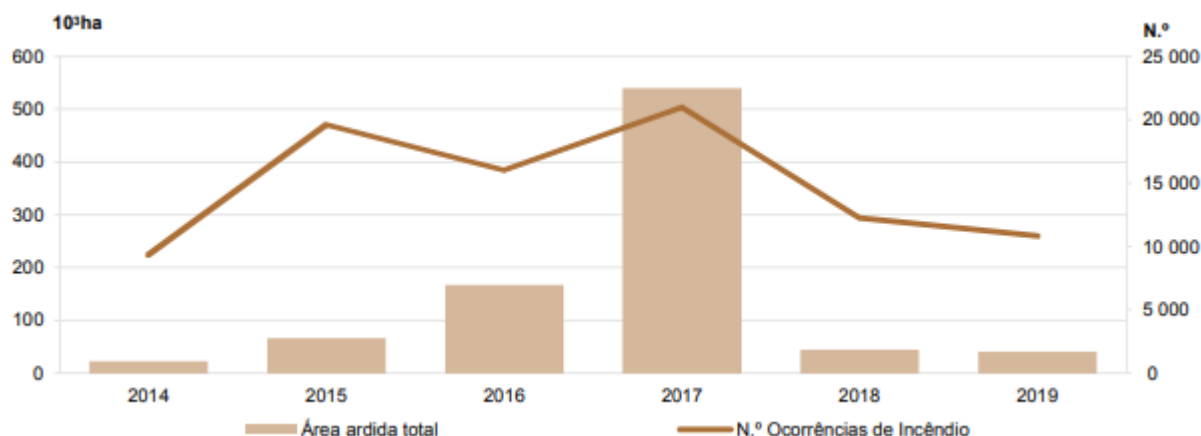


Figura 1-4 - Área total ardida em Portugal entre 2014 e 2019 e número de ocorrências de incêndio (Fonte: INE 2020).

A queima de biomassa a céu aberto é reconhecida como uma importante fonte de emissão de poluentes para a atmosfera derivados do fumo emitido, o qual contém quantidades importantes de CO_2 , CO , NO_x , COVs e partículas em suspensão PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$ (Fonseca, 2018). O tipo de poluente e a quantidade emitida variam consoante o tipo de material que arde num incêndio.

As partículas em suspensão, PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$, são o principal poluente do fumo proveniente de um incêndio florestal e constituem o poluente atmosférico mais nocivo para a saúde humana (Fonseca, 2018). De entre as várias espécies de NO_x , o NO_2 é um dos mais importantes, não só devido aos seus efeitos na saúde, mas também porque absorve a radiação solar visível, contribuindo para uma redução da visibilidade, por possuir um papel principal nas alterações climáticas e devido ao seu papel importante ao determinar as concentrações de ozono troposférico, sendo este o catalisador da formação do O_3 . A nível natural, isto é, tendo em conta a sua origem de fontes naturais, as concentrações de NO_2 são potencialmente baixas, devido à dispersão dessas mesmas fontes. As concentrações de NO_2 aumentam quando existem processos de combustão, tanto em fontes móveis (motores de combustão interna em veículos ou navios), como em fontes estacionárias (centrais termoelétricas, aquecimento doméstico, incêndios) (Fonseca, 2018).

Outro poluente com grande abundância após um incêndio florestal é o CO , o qual, em conjugação com o CO_2 e CH_4 , formam uma fonte significativa de gases de efeito de estufa.

Os incêndios florestais também emitem gases precursores de O_3 devido à queima de biomassa. Neste caso, o O_3 está dependente das reações fotoquímicas entre os compostos orgânicos voláteis não metânicos (COVNM), CO e CH_4 com o O_2 (Fonseca, 2018). Os processos fotoquímicos podem ser descritos através da figura 1.5.

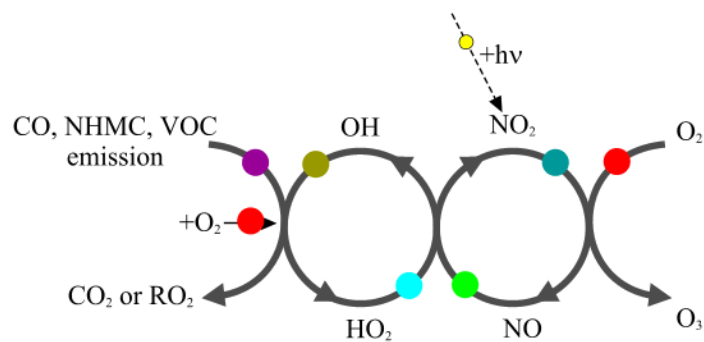


Figura 1-5 - Ciclo do ozônio troposférico (Lagzi, Mészáros, Gelybó, & Leelóssy, 2013).

1.3. Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

Os PAHs são compostos orgânicos constituídos exclusivamente por átomos de carbono e hidrogénio, agrupados em 2 ou mais anéis de benzeno dispostos em várias configurações. Podem ser divididos em duas categorias: os de baixa massa molecular, com menos de 4 anéis aromáticos e os de elevada massa molecular, com 4 ou mais anéis (Ki-Hyun, Jahan, Kabir, & Brown, 2013).

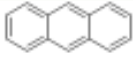
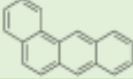
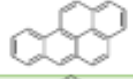









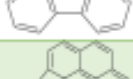


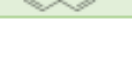
As propriedades físicas destes compostos variam com a sua massa molecular e estrutura. A pressão de vapor dos PAHs diminui com o aumento da sua massa molecular. Sendo altamente lipofílicos, os PAHs são miscíveis em solventes orgânicos. Adicionalmente, a sua solubilidade aquosa diminui quanto maior for o número de anéis aromáticos na sua constituição. Os PAHs também exibem outras propriedades como sensibilidade à luz, resistência ao calor, condutividade, capacidade de emissão, resistência à corrosão e ação fisiológica (Ki-Hyun, Jahan, Kabir, & Brown, 2013).

No ar ambiente, os PAHs podem estar presentes na fase de vapor ou adsorvidos/absorvidos em partículas suspensas, dependendo das condições atmosféricas, da natureza do aerossol e das propriedades do PAH em questão. Geralmente, PAHs de baixa massa molecular são mais voláteis e existem principalmente na fase gasosa. Embora alguns dos PAHs mais leves sejam considerados menos tóxicos, são capazes de reagir com outros poluentes (NO_x , SO_2 e O_3), formando compostos cuja toxicidade pode ser mais significativa (Ki-Hyun, Jahan, Kabir, & Brown, 2013).

A US-EPA considera como poluentes prioritários os seguintes 16 PAHs: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benz(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenz(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno (US-EPA, 2005).

Na tabela 1.2 apresentam-se as propriedades físicas de alguns PAHs selecionados.

Tabela 1.2 – Estrutura e propriedades de alguns PAHs (Fonte: Ki-Hyun Kim, 2013).

PAHs	Fórmula Química	Nº CAS	Massa Molecular (g/mol)	Estrutura
<i>Antraceno</i>	$C_{14}H_{10}$	120-12-7	178,23	
<i>Benzo[a]antraceno</i>	$C_{18}H_{12}$	56-55-3	228	
<i>Benzo[a]pireno</i>	$C_{20}H_{12}$	50-32-8	252	
<i>Benzo[b]fluoranteno</i>	$C_{20}H_{12}$	205-99-2	252	
<i>Benzo[e]pireno</i>	$C_{20}H_{12}$	192-97-2	252,31	
<i>Benzo[j]fluoranteno</i>	$C_{20}H_{12}$	205-82-3	252	
<i>Benzo[k]fluoranteno</i>	$C_{20}H_{12}$	207-08-09	252	
<i>Criseno</i>	$C_{18}H_{12}$	218-01-9	228	
<i>Dibenzo[a,h]antraceno</i>	$C_{22}H_{14}$	53-70-3	278	
<i>Dibenzo[aL]pireno</i>	$C_{24}H_{14}$	191-30-0	302	
<i>Fenantreno</i>	$C_{14}H_{10}$	85-01-8	178,23	
<i>Fluoranteno</i>	$C_{18}H_{10}$	206-44-0	202,26	
<i>Fluoreno</i>	$C_{13}H_{10}$	86-73-7	166,22	
<i>Indo[123-cd]pireno</i>	$C_{22}H_{12}$	193-39-5	276	
<i>Naftaleno</i>	$C_{10}H_8$	91-20-3	128,17	
<i>Pireno</i>	$C_{18}H_{10}$	129-00-0	202,25	

Devido à sua natureza semi-volátil, os PAHs são ubíquos e amplamente difundidos no ambiente, podendo se encontrados no ar, na água e no solo. Os seres humanos podem ser expostos a PAHs através de três vias principais: inalação, contacto com a pele e ingestão. As principais fontes de exposição da população em geral, são o ar respirável (ar interior ou

exterior), a ingestão de alimentos que contenham PAHs, a atividade tabágica e o fumo de lareiras (ACGIH, 2005).

Para não fumadores, a principal via de exposição é através dos alimentos. Alimentos defumados, ou confeccionados a altas temperaturas constituem fontes de PAHs (Ki-Hyun, Jahan, Kabir, & Brown, 2013). A presença de PAHs em alimentos não processados de origem vegetal pode ser atribuída principalmente à deposição atmosférica ou a solos contaminados. Vários PAHs considerados cancerígenos são frequentemente encontrados na superfície dos solos. Nos solos florestais e rurais o teor de PAHs pode ocasionalmente atingir os 1000 mg/kg. (WHO, 2000). Em solos de áreas metropolitanas, o teor de PAHs geralmente é superior ao encontrado em solos rurais, devido fundamentalmente à atividade industrial e tráfego automóvel característico das áreas urbanas (WHO, 2000).

Por último, uma das mais importantes vias de exposição aos PAHs é o ar ambiente. A população em geral está frequentemente exposta aos PAHs através da inalação de ar poluído, sendo que a quantidade absorvida por inalação depende do grau de poluição. Áreas urbanas com intenso tráfego automóvel, industrialização e elevada densidade populacional são mais suscetíveis a apresentarem níveis elevados de poluição e conseqüentemente de PAHs (WHO, 2000).

A exposição ocupacional a PAHs pode ocorrer em profissões onde os trabalhadores estão sujeitos a fortes emissões poluentes, como o caso de bombeiros, exploradores mineiros, operários de refinarias e metalúrgicas (Armstrong, Hutchinson, J., & T., 2004; Oliveira, et al., 2016a). Por vezes a exposição pode envolver simultaneamente várias vias, como a exposição dérmica e inalação de ar contaminado, afetando a dose total absorvida.

O impacto agudo (a curto prazo) de PAHs na saúde humana depende da duração/via de exposição, da concentração dos PAHs, da sua toxicidade relativa e fatores subjetivos (estado de saúde e idade). Foi relatado que a exposição a PAHs, a curto prazo, pode provocar o comprometimento da função pulmonar em asmáticos e agravamento de doenças cardíacas. Contudo, não se conhece quais os PAHs causadores desses efeitos (ACGIH, 2005). A capacidade dos PAHs para induzir efeitos a curto prazo na saúde humana não é ainda perfeitamente entendida. No entanto, sabe-se que a exposição ocupacional a níveis elevados de PAHs resulta em irritação ocular, náuseas, vômitos, diarreia e confusão. O antraceno, o

benzo(a)pireno e o naftaleno são irritantes quando em contato direto com a pele e podem causar reação alérgica na pele de animais e humanos (Ki-Hyun, Jahan, Kabir, & Brown, 2013).

O impacto crónico (a longo prazo) dos PAHs na saúde humana inclui: diminuição do sistema imunitário, efeitos adversos nos rins e fígado, problemas respiratórios, asma e alterações da função pulmonar. O naftaleno pode causar a degradação dos glóbulos vermelhos se inalado ou ingerido em grandes quantidades. Os efeitos nocivos dos PAHs nos organismos vivos dependem da via de exposição. Na maioria dos estudos publicados, encontra-se informação sobre os efeitos na saúde humana provocados pela exposição a PAHs através de inalação, existindo menos informação sobre os efeitos provocados quando a via de exposição é a ingestão ou o contacto dérmico (Ki-Hyun, Jahan, Kabir, & Brown, 2013).

É consensual que a exposição a PAHs, a longo prazo, pode ter impacto carcinogénico na saúde, bem como impacto teratogénico e genotóxico. A monitorização biológica da exposição a PAHs é de interesse primário, devido à sua toxicidade e difusão generalizada dos mesmos no meio ambiente. Uma grande preocupação, é a capacidade dos metabolitos reativos (epóxidos e dihidrodióis) de alguns PAHs, se ligarem a proteínas celulares e ao ADN, levando a mutações, malformações, tumores e cancro (Ki-Hyun, Jahan, Kabir, & Brown, 2013). Os estudos a longo prazo indicam que os trabalhadores expostos a PAHs têm risco acrescido de cancros da pele, pulmonares e gastrointestinais (Ki-Hyun, Jahan, Kabir, & Brown, 2013).

O benzo(a)pireno foi o primeiro cancerígeno químico descoberto e o único PAH conhecido por ser cancerígeno para o Homem. Com base em estudos científicos, uma série de outros PAHs são classificados como cancerígenos para animais e alguns PAHs também são classificados como possíveis/prováveis cancerígenos para os humanos (IARC, 2010).

A figura 1.6 retrata um fluxograma dos diversos efeitos nocivos na saúde, considerando a exposições a PAHs a curto e a longo prazo.

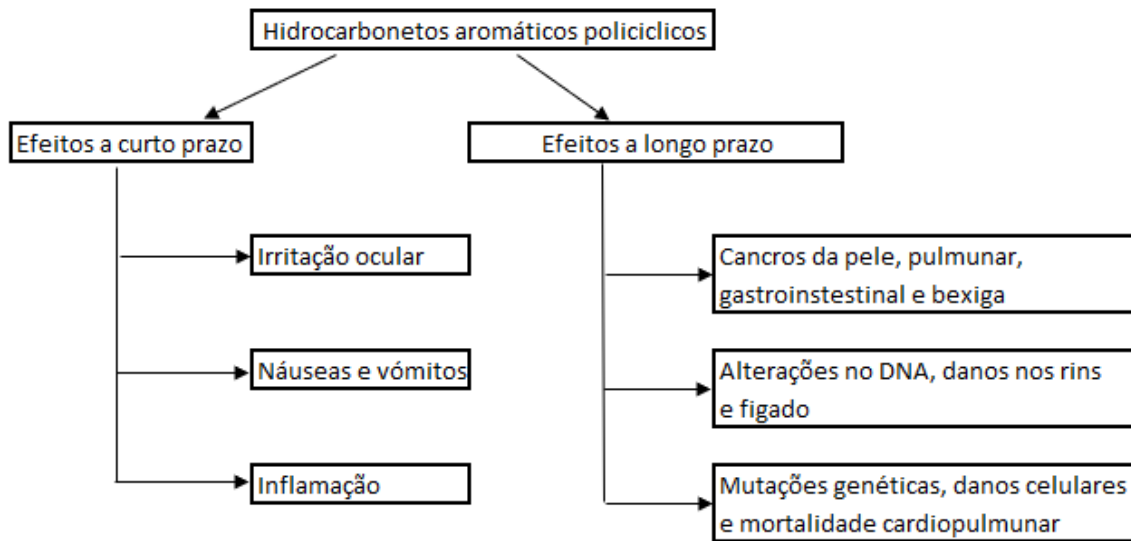


Figura 1-6 - Fluxograma dos efeitos na saúde a curto e longo prazo, provocados pela exposição a PAHs (Ki-Hyun, Jahan, Kabir, & Brown, 2013).

1.4. Biomonitorização ambiental passiva

Dos muitos estudos tradicionais efetuados sobre a poluição atmosférica, vários encontraram limitações relacionadas com elevados custos ou com dificuldade em conseguir amostras significativas. Assim, existe um interesse cada vez maior em utilizar métodos de monitorização indireta, como a análise de organismos que são bioacumuladores (Fernandez, 2000).

A biomonitorização ambiental, pode ser definida como o uso de organismos e biomateriais para obter informação sobre certas características da biosfera. A informação é deduzida (e.g., usando plantas ou animais) a partir de mudanças no comportamento do organismo monitor (composição das espécies e/ou riqueza, desempenho fisiológico e/ou ecológico, morfologia) ou a partir da concentração de substância específicas nos tecidos do monitor (Szczeplaniak & Biziuk, 2003).

Na biomonitorização, o biomonitor deve concentrar o elemento a ser estudado e refletir quantitativamente as condições do ambiente. Existem duas abordagens possíveis de biomonitorização: a biomonitorização passiva e a biomonitorização ativa. A monitorização ativa inclui a exposição de espécies bem definidas sob condições controladas, enquanto a

monitorização passiva diz respeito à observação ou análise química de plantas no seu habitat natural (Ciência Viva, 2003).

O uso de biomonitores (organismos vivos) para avaliar a poluição atmosférica tem vantagens, considerando a facilidade de amostragem, que permite uma monitorização a longo prazo num grande número de locais e a determinação simultânea de vários poluentes dentro da mesma matriz (Augusto, Máguas, Matos, C., & Branquinho, 2010). Algumas das plantas mais comumente usadas para avaliar a qualidade do ar, são os líquenes (associações simbióticas de fungos e algas), os musgos e as agulhas de pinheiro (Cowden, 2015; Augusto, Máguas, Matos, C., & Branquinho, 2010).

As etapas para avaliar a concentração de uma vasta gama de PAHs nas plantas, englobam a amostragem nos locais selecionados, a extração das amostras com solventes adequados, seguida da análise e da interpretação de resultados (Shritama, Ratna, & Das, 2020). A extração é a etapa principal para uma identificação precisa e subsequente análise de PAHs no meio ambiente. Métodos convencionais de extração, como a extração Soxhlet e a de ultra-som, são métodos comuns de escolha. Também são empregues métodos alternativos, como extração auxiliada por micro-ondas, extração acelerada por solvente e extração líquida pressurizada (Shritama, Ratna, & Das, 2020).

Um estudo efetuado em Portugal, concluiu que os líquenes acumulam concentrações de PAHs superiores às acumuladas pelo solo ou pelas agulhas de pinheiro (Augusto, Máguas, Matos, C., & Branquinho, 2010). Verificou-se ainda, que nos líquenes, foi possível detetar a maioria dos 16 PAHs considerados poluentes prioritários pela US-EPA. Relativamente à concentração média dos 16 PAHs considerados prioritários pela US-EPA, o valor obtido em base seca, nos líquenes foi de 195,6 ng/g, nas agulhas de pinheiro de 142,7 ng/g e no solo de 64,4 ng/g (Augusto, Máguas, Matos, C., & Branquinho, 2010). A elevada concentração média obtida nas amostras de líquenes, foi uma surpresa quando comparada com a concentração obtida nas amostras de solo, considerando que, o solo acumula PAHs durante longos períodos de tempo, enquanto a exposição dos líquenes está condicionada ao seu tempo de vida.

Os PAHs presentes no ar, são geralmente transferidos para as plantas através da deposição da fase particulada na cutícula da folha cerosa, ou através de absorção da fase gasosa pelos

estômatos (Lehndorff & Schwark, 2004). Características da folha (superfície, ceras cuticulares, número de estômatos, etc), desempenham um papel importante na acumulação e absorção de compostos lipofílicos como os PAHs (Jouraeva, Johnson, Hasset, & Nowak, 2002). Não tendo cutícula, os líquenes não têm estômatos e toda a superfície dos líquenes é exposta a poluentes atmosféricos, sendo a área de exposição superior à de outros biomonitorios, como por exemplo, as agulhas do pinheiro. Isso poderia explicar as maiores concentrações detetadas em líquenes quando comparadas com as agulhas de pinheiro, mesmo considerando que o teor de cera cuticular nas agulhas é bastante elevado, fator que favorece o seu uso como biomonitor de compostos orgânicos (Landers, et al., 2008).

Como já referido anteriormente, os musgos são uma espécie comumente utilizada na avaliação da qualidade do ar. Ainda que inicialmente tenham sido utilizados na biomonitorização de metais pesados, a sua capacidade em absorver material orgânico e atuar como biomonitorios ativos ou passivos, tem sido recentemente avaliada (Foan, Domercq, Bermejo, SantaMaria, & Simon, 2015). Vários investigadores têm feito esforços no sentido de desenhar um método de biomonitorização padronizado, estabelecendo o tamanho da malha, o tempo de exposição, a forma dos sacos de musgo, etc.

Numa tentativa de contornar algumas desvantagens das técnicas baseadas nos “sacos de musgo”, um novo dispositivo de amostragem esférica, preenchido com um clone desvitalizado de *Sphagnum palustre L.*, foi testado no âmbito do projeto europeu “MOSSClone”, como um método de biomonitorização inovador. Esse novo dispositivo de amostragem esférica, denominado de “*mossphere*”, ao contrário dos sistemas anteriores, utiliza musgo desvitalizado como biomonitor passivo (Aboal, et al., 2020). Tendo em conta a falta de conhecimento sobre a eficácia deste novo dispositivo para refletir as concentrações de PAHs da atmosfera, Aboal e co-autores compararam métodos convencionais de amostragem (coletores de funil e amostradores de volume de ar) com o novo dispositivo de amostragem “*mossphere*”. Os resultados deste novo dispositivo de amostragem apresentaram-se promissores, uma vez que a configuração experimental do mesmo garantiu representatividade quanto às fontes de poluição e condições meteorológicas.

1.5. Biomonitorização humana

Cada indivíduo na sua vida diária, através do ambiente, comida, água, produtos, e ocupação profissional, está exposto a uma complexa mistura de substâncias químicas. Para muitas substâncias, o impacto na saúde humana associado à exposição das mesmas ao longo do tempo, permanece ainda desconhecido. A biomonitorização humana, permite avaliar a exposição de indivíduos a químicos, através da medição dos mesmos, dos seus metabolitos, ou marcadores de efeitos subsequentes na saúde: no corpo, fluídos ou tecidos (APA, 2021).

No corpo humano, os PAHs são distribuídos através da corrente sanguínea para vários tecidos, sendo metabolizados principalmente no fígado, pelas enzimas do citocromo P450, através de diferentes mecanismos de oxidação, produzindo uma mistura complexa de metabolitos hidroxilados, que são eliminados através da urina, leite e fezes (Oliveira, et al., 2016a). A maior capacidade metabolizadora encontra-se no fígado, seguido do pulmão, mucosa intestinal, pele e rins, mas o metabolismo também pode ocorrer no tecido nasal, glândulas mamárias, baço, cérebro, folículos do cabelo e eritrócitos, plaquetas, leucócitos, placenta e útero (EFSA, 2008).

Existe uma grande variabilidade individual na capacidade de metabolização dos PAHs: pessoas com défice de enzimas capazes de iniciar o processo de metabolização irão ter tendência para bioacumular PAHs nos seus tecidos o que pode estar associado a um menor risco de desenvolver cancro; por sua vez, pessoas com défice de enzimas que bio transformam os intermediários reativos em metabolitos capazes de serem conjugados com macromoléculas e posteriormente eliminados do organismo, poderão ter um risco mais elevado de desenvolver cancro. Muitos fatores incluindo raça, sexo, tabaco, álcool, fatores genéticos podem induzir ou inibir o metabolismo o que indica que existem interações complexas (Ferreira, Mendes, & Cruz, 2007).

As principais vias de eliminação destas substâncias após metabolismo hepático (metabolitos dos PAHs e seus conjugados) são predominantemente as fezes e a urina, independentemente da via de exposição (Ferreira, Mendes, & Cruz, 2007).

Os biomarcadores de exposição são usados para avaliar a exposição de um indivíduo a um contaminante, estabelecendo uma ligação entre a exposição externa e os níveis encontrados em fluídos biológicos. Vários trabalhos identificaram diversos tipos de biomarcadores que podem ser usados como indicadores de exposição a PAHs. O 1-hidroxi pireno, principal metabolito do pireno tem sido amplamente utilizado como indicador de exposição aos PAHs, devido à sensibilidade, simplicidade e à rapidez na sua análise. O Pireno é metabolizado no organismo humano com formação do intermediário 1-hidroxi pireno e 1-hidroxi pireno-glucuronidase que posteriormente, são excretados por via urinária.

A figura 1.7, representa a estrutura química do biomarcador 1-hidroxi pireno (1OHPy) (Lourenço, 2013).

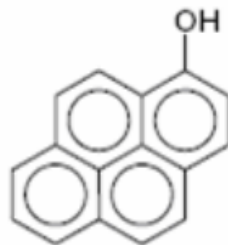


Figura 1-7 – Estrutura química do biomarcador 1-hidroxi pireno (Lourenço, 2013).

De entre os fluídos biológicos para biomonitorização de PAHs, tem sido dada especial atenção à urina, uma vez que esta é uma matriz de fácil obtenção, económica e não invasiva, sendo este um fator de particular importância para a realização de ensaios com crianças. Estudos de biomonitorização em crianças são muito relevantes, tendo em conta que a dose absorvida de PAHs pode ser bastante diferente da dos adultos, considerando a diferença metabólica, fisiológica e comportamental das mesmas (Oliveira, et al., 2019). Estudos que tenham avaliado, simultaneamente, a exposição de crianças em ambientes pré-escolares a PAHs e a concentração dos seus metabolitos na urina, são ainda limitados, com escassa informação para outros metabolitos além do 1-hidroxi pireno. Alguns investigadores, observaram um perfil de distribuição semelhante entre os níveis de PAHs no ambiente *indoor* de jardins de infância portugueses, e os níveis urinários de metabolitos de PAHs em crianças com idade pré-escolar (3 a 5 anos). As concentrações urinárias do somatório de metabolitos de PAHs (OH-PAHs) atingiram valores entre os 4.02 e os 4.75 $\mu\text{mol/mol}$ de creatinina nas crianças participantes do estudo (Oliveira, et al., 2019).

Os bombeiros são um grupo ocupacional altamente exposto a um grande número de poluentes atmosféricos, incluindo os PAHs. Em 2016, Oliveira e coautores, avaliaram a dose interna total de PAHs em bombeiros florestais portugueses, determinando a concentração média de 6 metabolitos de PAHs na urina: 1-hidroxinaftaleno (1OHNaph), 1-hidroxiacenafteno (1OHAc), 2-hidroxifluoreno (2OHFlu), 1-hidroxifenantreno (1OHPhen), 1OHPy e 3-hidroxibenzo[a]pireno (3OHB[a]P). As concentrações médias totais nos OH-PAHs analisados, variaram entre 0,249 e 1,57 mol/mol de creatinina para indivíduos não expostos a fogos, e entre 0,973 e 8,75 mol/mol de creatinina para bombeiros envolvidos em atividades de combate a incêndios. O 1-hidroxinaftaleno e o 1-hidroxiacenafteno foram os metabolitos predominantes, representando cerca de 63 – 98% dos OH-PAHs, seguido pelo 2-hidroxifluoreno (1-17%), 1-hidroxifenantreno (1–13%) e 1OHPy (0,3–10%) (Oliveira, et al., 2016a).

2. Material e Métodos

Em Portugal no ano de 2020, os distritos mais afetados no que concerne a área florestal ardida, foram os de Castelo Branco, Bragança e Vila Real (REA, 2021). Relativamente ao distrito de Bragança, a área total ardida atingiu os 6682 hectares, correspondendo a cerca de 10% da área total ardida no país em 2020 (REA, 2021). Assim, neste estudo, a recolha de amostras foi conduzida em bombeiros de 3 corporações do distrito de Bragança: Vinhais, Alfândega da Fé e Mirandela.

2.1 Recolha de Amostras

As amostras de ar pessoal foram recolhidas no mês de julho de 2021, em bombeiros pertencentes a 3 corporações distintas do distrito de Bragança. As três corporações estão localizadas em zonas centrais de pequenos municípios com densidade populacional relativamente baixa (entre 5368 e 25458 habitantes) (INE, 2021). Cada quartel de bombeiros é composto por garagens, dormitórios, sala de comando, espaço de refeições, lavabos e espaços exteriores comuns. A figura 2.1 a) e b) ilustra a planta representativa dos quartéis de bombeiros de Mirandela e Vinhais.

a)



b)

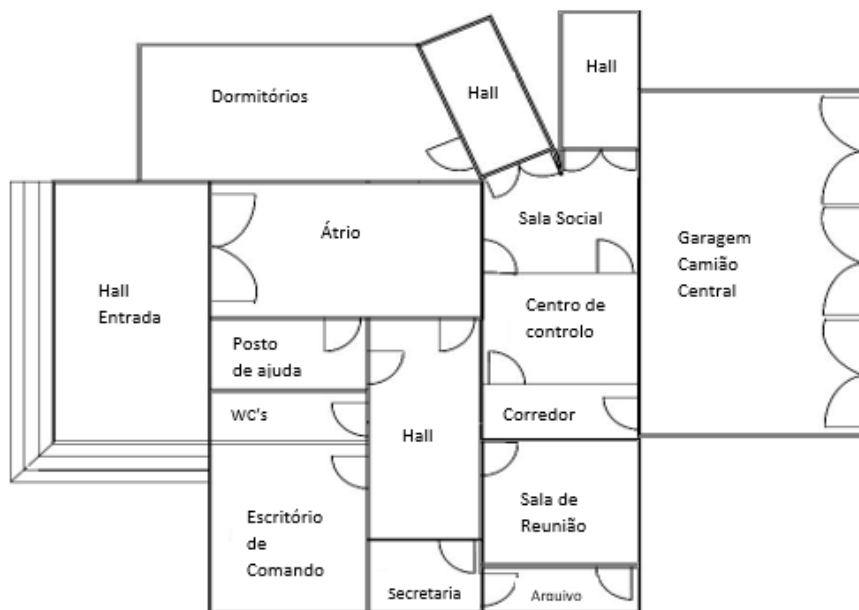


Figura 2-1 - Planta dos quartéis de bombeiros: a) Mirandela; b) Vinhais.

Cada bombeiro participante neste estudo preencheu um questionário estruturado que foi adaptado de um questionário da (WHO, 2002). No questionário foi recolhida informação sobre a idade, número de anos como bombeiro, e fatores associados à exposição a PAHs, nomeadamente hábitos tabágicos, meio de transporte para o trabalho e hábitos alimentares.

O estudo incluiu a determinação de 18 PAHs adsorvidos/absorvidos a partículas finas $PM_{2,5}$: Naftaleno (Naph), acenaftileno (Acen), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Phe), antraceno (Ant), fluoranteno (Fln), pireno (Pyr), benzo(a)antraceno (B(a)A), criseno (Chry), benzo(b)fluoranteno (B(b)Ft), benzo(j)fluoranteno (B(j)Ft), benzo(k)fluoranteno (B(k)Ft), benzo(a)pireno (B(a)P), dibenzo(a,l)pireno (DB(a,l)P), dibenzo(a,h)antraceno (DB(a,h)A), benzo(g,h,i)perileno (B(g,h,i)P) e indeno(1,2,3, c-d)pireno (InP).

A amostragem do ar respirado por cada bombeiro foi conduzida durante um período contínuo de 4 horas laborais em ambiente de quartel, tendo os participantes sido incentivados a movimentarem-se como num turno normal de trabalho. Considerando que não ocorreram saídas de emergência devido a incêndios, os participantes circularam livremente dentro do quartel e nos seus espaços exteriores circundantes, de acordo com as suas necessidades.

A amostragem foi efetuada de acordo com o método US-EPA IP-10A (US-EPA, 1990), utilizando-se uma bomba de amostragem de ar pessoal portátil (Gilian, modelo GilAir 3; Sensidyne, EUA) acoplada a um ciclone com cassete para recolha de partículas respiráveis ($PM_{2,5}$). O caudal de aspiração usado foi de 2 L/min. A bomba de amostragem foi colocada na zona da cintura de cada bombeiro, de forma a não prejudicar a sua rotina normal de trabalho. O ciclone, por sua vez, foi colocado na zona do peito de cada participante (altura de 152-178 cm). Foram utilizados filtros de membrana de politetrafluoroetileno (PTFE) com anel de suporte de polimetilpenteno (porosidade de 2 μ m, Ø37 mm, SKC Ltd., Reino Unido) para a coleta da fração particulada ($PM_{2,5}$). Após a recolha, os filtros foram colocados em caixas de Petri, que foram vedadas com parafilme e armazenadas a -20° C até se proceder à análise.

2.2. Reagentes e Material

Uma solução padrão mãe, contendo os 16 PAHs classificados como poluentes prioritários pela US-EPA, e os padrões individuais de dibenzo[a,l]pireno e benzo[j]fluoranteno foram adquiridos à Supelco (Bellefonte, Pensilvânia, EUA). As soluções padrão de trabalho foram preparadas através de diluições sucessivas em acetonitrilo (Lichrosolv, para gradiente, pureza 99,9%, Carlo Erba, Rodano, Itália) da solução mãe certificada.

As soluções padrão foram conservadas a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ em viais amber (Supelco) com tampa sólida (septo PTFE/linear, 13 mm de diâmetro, Supelco), vedados com parafilme e envolvidos em folha de alumínio, de modo a prevenir a volatilização e fotodegradação dos PAHs.

Foram ainda necessários os seguintes solventes: acetona (pureza 99,8%, Riedel de Haën, Seelze, Alemanha) e n-hexano (Chromasolv, Merck, Alemanha).

A água ultra-pura foi obtida num ultrapurificador (Milli-Q simplicity 185 system, Millipore, Molsheim, França).

Os solventes utilizados como eluentes na HPLC (água ultra-pura e acetonitrilo) foram previamente filtrados por vácuo através de membranas de nylon 66 ($2\text{ }\mu\text{m}$ de porosidade \times 47 mm, Supelco) e bomba de vácuo (DINKO D-95, Barcelona, Espanha).

Todo o material de vidro antes de cada utilização foi sujeito a um processo de limpeza que englobava uma lavagem com detergente alcalino e água e passagem por três solventes: acetonitrilo, acetona (p.a. Sigma-Aldrich, EUA) e n-hexano (95%, Pronalab, EUA), sendo posteriormente seco em estufa a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3 Extração de PAHs e análise cromatográfica

A extração dos PAHs das partículas $\text{PM}_{2,5}$ retidas nos filtros e a quantificação dos mesmos foi realizada de acordo com trabalho anterior da mesma equipa de investigadores (Castro, 2010), que descreve em pormenor todas as etapas da validação do método analítico utilizado. Apresentam-se seguidamente, e brevemente, as etapas principais.

2.3.1 Extração de PAHs

A extração de PAHs dos filtros de PTFE foi baseada na extração assistida por micro-ondas (MAE) e realizada num micro-ondas MARS-X 1500W (Microwave Accelerated Reaction System for Extraction and Digestion, CEM, Mathews, NC, EUA), com 14 posições no carrocel (Figura 2.2).



Figura 2-2 - Micro-ondas utilizado para a extração de PAHs.

Cada filtro de PTFE foi colocado num vaso de extração de quartzo, resistente a temperaturas (250 °C) e pressões elevadas, tendo-se posteriormente adicionado 30 mL de acetonitrilo ao vaso (volume suficiente de solvente para manter o filtro completamente submerso). Os vasos de quartzo foram fechados e acondicionados em mangas de segurança, que foram colocadas no carrocel do micro-ondas (Figura 2.3). A extração por radiação de micro-ondas ocorreu durante 20 minutos à temperatura de 110 °C. Durante a mesma, a temperatura e a pressão foram monitorizadas num vaso controlo, com auxílio de sonda de temperatura (RTP-300 Plus) e pressão (ESP - 1500 Plus) (Figura 2.3). O contacto eficaz da matriz com o solvente de extração foi proporcionado através agitação magnética, com recurso a um agitador de policloreto de vinilo, colocado em todos os vasos de extração (à exceção do vaso de controlo).



Figura 2-3 - Vista do carrossel e das sondas de temperatura e pressão utilizadas durante a etapa de extração.

Terminada a extração, procedeu-se à evaporação total do solvente num evaporador rotativo (Buchi, R-200, Flawil, Suíça) à temperatura de 20 °C (Figura 2.4). Imediatamente antes da análise cromatográfica, o resíduo (extrato) foi redissolvido em 300 μ L de acetonitrilo e filtrado, com filtro ponta de seringa de PTFE (0,2 μ m de porosidade \times 13 mm, Teknokroma), para um vial *amber* de 1 mL (Supelco).



Figura 2-4 - Etapa de evaporação dos extratos em rotavapor.

2.3.2 Análise cromatográfica

A separação e quantificação dos PAHs presentes nos extratos foi efetuada através de um cromatógrafo de HPLC (Shimadzu LC system, Corporation, Quioto, Japão), equipado com uma bomba (DGU-20AS), um degaseificador (DGU-20AS), um injetor automático (SIL- 20A), um detetor de fluorescência RF-10AXL (FLD) e um detetor de fotodíodos (radiação ultravioleta; PAD) SPD-M20A (Figura 2.5). Cada extrato foi analisado em triplicado.

A separação cromatográfica foi efetuada numa coluna Nucleosil 100-5C18 PAH, Macherey-Nagel (150 mm×4,0 mm e 5 µm de tamanho de partícula), mantida a temperatura controlada de 25 °C num forno. O volume de injeção foi de 15 µL.

Para efetuar a análise HPLC, utilizou-se como eluente uma mistura de acetonitrilo e água. Inicialmente nos primeiros 5 minutos, a fase móvel possui uma composição equitativa de 50% em acetonitrilo e água, aumentando-se depois linearmente a concentração de acetonitrilo para 100% durante os 15 minutos seguintes. A fase móvel permanece com 100% de acetonitrilo nos 14 minutos subsequentes, voltando depois a 50% de acetonitrilo e 50% de água nos dois últimos minutos da corrida. O tempo total de execução de uma amostra é de 40 minutos com um volume injetado de 15,0 µL e uma taxa de fluxo de 0,8 ml/min.

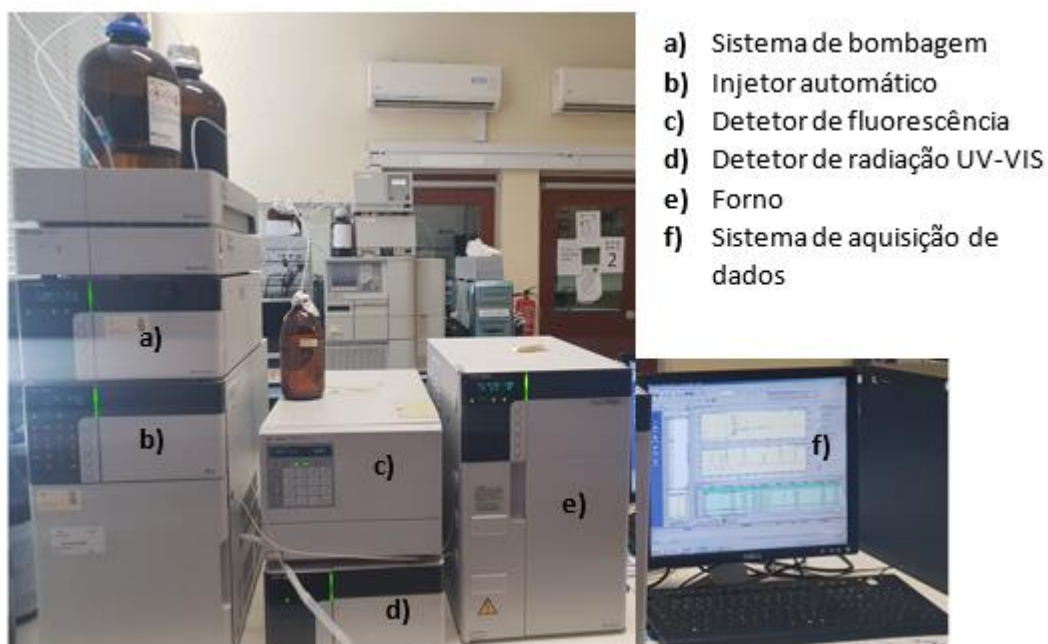


Figura 2-5 - Sistema de cromatografia líquida utilizado na análise dos filtros.

Cada composto foi detetado no seu par de comprimento de onda de excitação/emissão ideal ($\lambda_{exc}/\lambda_{em}$), capaz de proporcionar a máxima sensibilidade e mínima interferência (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 – Par de comprimento de onda de excitação/emissão ótimo de cada PAH analisado (Ramalhosa, et al., 2012).

PAHs	Comprimento de onda de excitação/emissão ótimo (nm)
Naftaleno, Acenafteno, Fluoreno	260/315
Fenantreno	260/366
Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(j)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno, Benzo(g,h,i)perileno, Dibenzo(a,l)pireno	260/430
Indeno(1,2,3, c-d)pireno	290/505

Devido à sua fluorescência limitada, o acenaftileno foi quantificado aos 254 nm no detetor PAD, sendo os restantes PAHs quantificados através do detetor de fluorescência. Para quantificar os níveis de PAHs presentes em cada amostra, foram preparadas misturas padronizadas dos compostos a analisar, dentro da gama de concentrações apresentada na tabela 2.2, de forma a obter as curvas de calibração dos diferentes compostos.

Tabela 2.2 – Gama de concentrações dos PAHs nas soluções padrão utilizadas para a calibração.

PAHs	Intervalo de Concentrações (µg/L)
Naftaleno	1,30 – 200,60
Acenaftileno	74,38 – 700,30
Acenafteno	1,30 – 200,60
Fluoreno	0,26 – 39,58
Fenantreno	0,13 – 20,02
Antraceno	0,13 – 20,04
Fluoranteno	0,26 – 39,46
Pireno	0,13 – 19,38
Benzo(a)antraceno	0,13 – 19,68
Criseno	0,13 – 19,82
Benzo(b)fluoranteno + Benzo(j)fluoranteno	0,52 – 80,16
Benzo(k)fluoranteno	0,13 – 19,96
Benzo(a)pireno	0,13 – 20,06
Dibenzo(a,l)pireno	0,26 – 40,00
Dibenzo(a,h)antraceno	0,26 – 40,00
Benzo(g,h,i)perileno	0,26 – 39,80
Indeno(1,2,3, c-d)pireno	0,13 – 20,08

2.4. Avaliação de Risco

Para uma avaliação de risco da exposição ocupacional de bombeiros a PAHs, foram determinados neste estudo concentrações equivalentes de toxicidade (B(a)P_{eq}), com base na toxicidade do benzo(a)pireno, e também os riscos aumentados de cancro ao longo da vida (ILR - *Incremental lifetime risks*).

Para calcular as concentrações equivalentes de toxicidade, expressas em equivalentes de benzo(a)pireno (B(a)P_{eq}), foram utilizados fatores de toxicidade equivalente (TEF - *Toxicity equivalency factors*) propostos pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 2015). Os TEFs foram desenvolvidos para vários PAHs potencialmente cancerígenos, sendo que cada TEF individual expressa a sua potência carcinogénica em relação ao benzo(a)pireno. A concentração individual de cada PAH (C_{PAH}; µg/m³) é então multiplicada pelo seu respetivo TEF individual, obtendo-se uma concentração equivalente de toxicidade (B(a)P_{eq} µg/m³; Equação 1).

$$\mathbf{B(a)P_{eq} = C_{PAH} \times TEF_{PAH \text{ específico}} \quad (1)}$$

A soma da concentração equivalente de toxicidade de todos os compostos, reflete o potencial carcinogénico geral dos PAHs dentro de uma amostra (TEQ – *Toxity equivalente quantity*).

O aumento de risco vitalício de cancro de pulmão devido à exposição a PAHs foi estimado pela metodologia de avaliação quantitativa de risco (WHO, 1987) usando o risco unitário de $8,7 \times 10^{-5}$ (ou seja, 8,7 casos por 100000 pessoas com exposição inalatória crónica a $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de B(a)P ao longo de uma vida de 70 anos) e considerando um período de 8 horas para um turno de trabalho, com recurso à equação 2. As concentrações de PAHs (determinadas para cada indivíduo por amostragem de ar pessoal) foram usadas assim como as durações de exposição (ou seja, número médio de anos de trabalho como bombeiro; Tabela 2.3).

$$\text{ILR} = (\text{EFr} \times \text{ED} \times \text{ET} \times \text{C}_{\text{PAH}} \times \text{IUR}) / \text{AT} \quad (2)$$

Tabela 2.3 - Informação utilizada para o cálculo do risco incremental de cancro ao longo da vida (ILR) por inalação crónica de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PAHs (Oliveira, et al., 2017).

Símbolo	Definição	Unidade	Valor
EFr	Frequência de exposição	Dias/Ano	250
ED	Duração da exposição	Anos	3
ET	Tempo de exposição	Horas/Dia	0,33 (8 h/24 h)
IUR	Unidade de Risco por Inalação Crónica	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$3,4 \times 10^{-5}$ (Naph)* $6,0 \times 10^{-5}$ (B(a)A)* $6,0 \times 10^{-7}$ (Chry)* $6,0 \times 10^{-4}$ (B(a)P)* $6,0 \times 10^{-4}$ (DB(a,h)A)*
AT	Tempo médio	Dias	25 500
C_{PAH}	Concentração do PAH	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	**

Naph: Naftaleno; B(a)A: Benz(a)antraceno; Chry: Criseno; B(a)P: Benzo(a)pireno; DB(a,h)A: Dibenzo(a,h)antraceno.

* USEPA, 2021.

** Calculado para cada amostra e PAH individualmente.

Os riscos aumentados de cancro ao longo da vida (ILR), devido à exposição por inalação de PAHs particulados podem ser estimados de acordo com a metodologia da USEPA (Tabela de concentração baseada em risco da Região III); (US-EPA, 2021). ILRs inferiores a 10^{-6} são denotados como seguros, enquanto que riscos potencialmente altos são estimados para valores de ILRs superiores a 10^{-4} (US-EPA, 1989). Os detalhes completos da metodologia e os cálculos de ILR podem ser encontrados em (Oliveira, et al., 2016b).

2.5. Tratamento estatístico

Os resultados obtidos foram tratados estatisticamente através do Excel. Quando a concentração obtida foi abaixo do limite de deteção (LOD), foi utilizado o valor do respetivo $LOD/\sqrt{2}$ (Hornung, 1990).

3. Resultados e discussão

Nesta secção, pretende-se apresentar e discutir os resultados obtidos relativamente aos níveis de PAHs encontrados na zona de ar respirável dos bombeiros de cada corporação estudada. É efetuada também uma breve avaliação de risco da exposição ocupacional de bombeiros a PAHs.

3.1. Níveis de PAHs

Na tabela 3.1 apresentam-se os dados relativos às curvas de calibração obtidas para a quantificação dos 18 PAHs analisados: gama de linearidade, tempo de retenção, equação de regressão, coeficiente de correlação quadrática (R^2), limite de deteção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) de cada PAH. O LOD é definido como a mais baixa quantidade de um analito capaz de originar um sinal instrumental significativamente diferente do sinal do branco e o LOQ é definido como o limite mínimo para medições quantitativas precisas (Miller & Miller, 2000). As curvas de calibração mostram uma boa linearidade dentro da gama de trabalho com coeficientes de correlação quadrática superiores a 0,9964. O LOD e o LOQ foram calculados como a quantidade mínima detetável de analito com uma razão sinal/ruído de 3:1 e 10:1 respetivamente (EURL, 2016). Os valores de LOD obtidos variaram entre 0,077 $\mu\text{g/L}$ (para o B[a]P) a 24,8 $\mu\text{g/L}$ (para Acen), aos quais correspondem os valores de LOQ de 0,26 $\mu\text{g/L}$ e 82,6 $\mu\text{g/L}$, respetivamente.

Tabela 3.1 – Dados referentes às curvas de calibração dos 18 PAHs analisados (y = área do pico; x = concentração ($\mu\text{g/L}$)).

PAH*	Tempo de retenção (min)	Gama de Trabalho ($\mu\text{g/L}$)	Curva Calibração	R^2	LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
Naph	9,6	1,299 - 75,23	$y = 20298x - 4878$	0,9998	1,3	4,3
Acen	10,9	74,38 - 401,7	$y = 417x - 18194$	0,9964	24,8	82,6
Ace	12,5	1,299 - 25,08	$y = 32894x + 150100$	0,9996	0,73	2,44
Flu	12,8	0,2562 - 14,84	$y = 542268x + 208986$	0,9999	0,19	0,61
Phe	13,8	0,1296 - 2,502	$y = 133929x + 22778$	0,9997	0,080	0,27
Ant	14,9	0,2515 - 7,515	$y = 73989x + 1172$	0,9997	0,23	0,78
Fln	15,8	0,2554 - 2,468	$y = 39846x + 6512$	0,9993	0,095	0,32
Pyr	16,6	0,4844 - 9,689	$y = 43175x - 1187$	0,9998	0,17	0,57
B(a)A	19	0,1274 - 2,460	$y = 86298x + 8573$	0,9995	0,088	0,29
Chry	19,7	0,4955 - 7,432	$y = 12269x + 710$	0,9992	0,27	0,91
B(b)Ft+B(j)Ft	21,4	0,5200 - 30,06	$y = 69605x + 29806$	0,9999	0,38	1,3
B(k)Ft	22,4	1,248 - 14,97	$y = 329689x - 17747$	0,9993	0,46	1,5
B(a)P	23,3	0,1299 - 7,522	$y = 408942x + 49737$	0,9999	0,077	0,26
DB(a,l)P	23,8	0,2600 - 20,00	$y = 61172x + 10604$	0,9999	0,079	0,27
DB(a,h)A	24,8	5,000 - 30,00	$y = 1928x + 1104$	0,9970	2,1	6,9
B(g,h,i)P	25,9	2,489 - 29,85	$y = 19051x - 6030$	0,9994	1,1	3,8
InP	27,2	1,256 - 10,04	$y = 17775x + 3309$	0,9988	0,44	1,5

* Naph: Naftaleno; Acen: Acenaftileno; Ace: Acenafteno; Flu: Fluoreno; Phe: Fenantreno; Ant: Antraceno; Fln: Fluoranteno; Pyr: Pireno; B(a)A: Benz(a)antraceno; Chry: Criseno; B(b)Ft + B(j)Ft: Benzo(b)fluoranteno + benzo(j)fluoranteno; B(k)Ft: Benzo(k)fluoranteno; B(a)P: Benzo(a)pireno; DB(a,l)P: Dibenzo(a,l)pireno; DB(a,h)A: Dibenzo(a,h)antraceno; B(g,h,i)P: Benzo(g,h,i)perileno; InP: Indeno(1,2,3, c-d)pireno.

A partir das curvas de calibração resumidas na tabela 3.1 foi possível determinar os níveis de PAHs presentes nas amostras recolhidas. Na figura 3.1, apresenta-se a título de exemplo, os cromatogramas representativos de uma amostra e de uma mistura padrão de PAHs. Os PAHs na mistura padrão apresentam as seguintes concentrações: Naph - 100,30 $\mu\text{g/L}$; Acen - 499,70 $\mu\text{g/L}$; Ace - 100,30 $\mu\text{g/L}$; Flu - 19,79 $\mu\text{g/L}$; Phe - 10,01 $\mu\text{g/L}$; Ant - 10,02 $\mu\text{g/L}$; Fln - 19,73 $\mu\text{g/L}$; Pyr - 9,69 $\mu\text{g/L}$; B(a)A - 9,84 $\mu\text{g/L}$; Chry - 9,91 $\mu\text{g/L}$; B(b+j)Ft - 40,08 $\mu\text{g/L}$; B(k)Ft - 9,98 $\mu\text{g/L}$; B(a)P - 10,03 $\mu\text{g/L}$; DB(a,l)P - 20,00 $\mu\text{g/L}$; DB(a,h)A - 20,00 $\mu\text{g/L}$; B(g,h,i)P - 19,90 $\mu\text{g/L}$; InP - 10,04 $\mu\text{g/L}$. O cromatograma do acenaftileno é observado na figura 3.2.

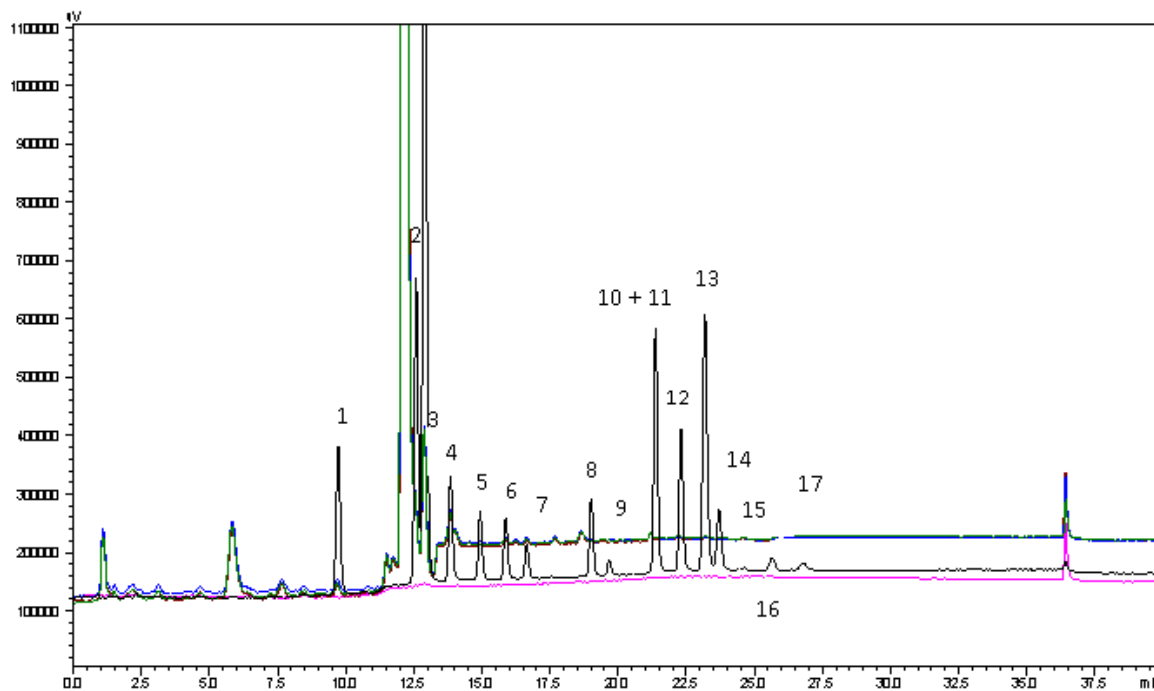


Figura 3-1 – Cromatograma representativo de uma amostra (2 réplicas a verde e a azul) comparado com o de uma mistura padrão de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (preto) e de acetonitrilo (rosa). 1- Naftaleno; 2 – Acenafteno; 3 – Fluoreno; 4 – Fenantreno; 5 – Antraceno; 6 – Fluoranteno; 7 – Pireno; 8 - Benzo(a)antraceno; 9 – Criseno; 10+11- Benzo(b)fluoranteno+benzo(j)fluoranteno; 12 - Benzo(k)fluoranteno; 13 - Benzo(a)pireno; 14 - Dibenzo(a,l)pireno; 15 - Dibenzo(a,h)antraceno; 16 - Benzo(g,h,i)perileno; 17 - : Indeno(1,2,3, c-d)pireno.

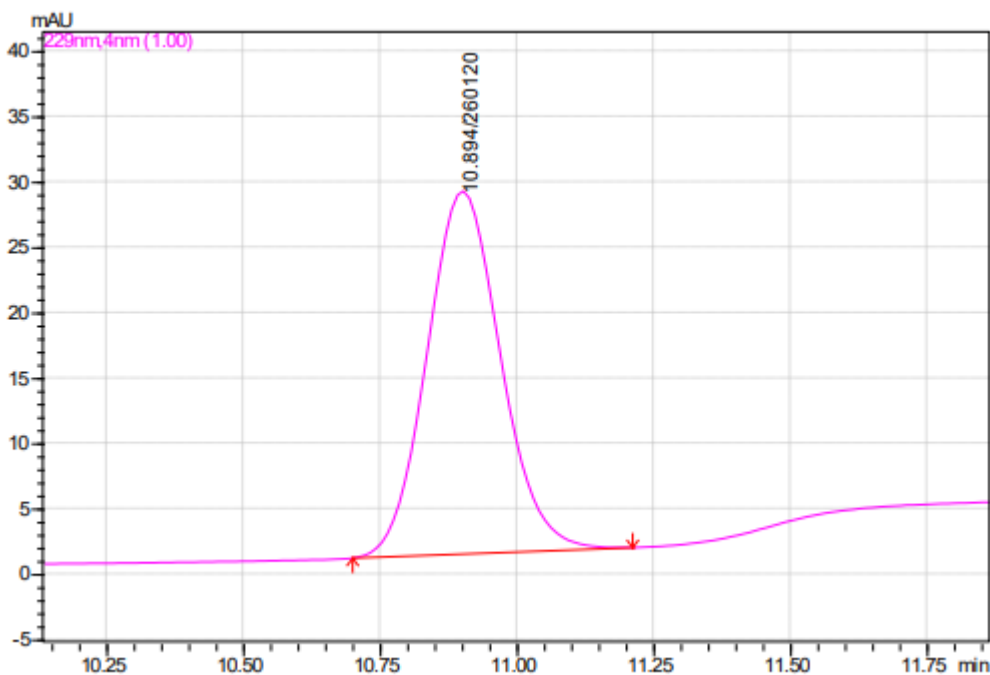


Figura 3-2 – Cromatograma representativo de um padrão (499,70 µg/L) mostrando o acenaftileno.

De seguida, na tabela 3.2, são apresentados os níveis de PAHs encontrados no ar respirado pelos bombeiros das 3 corporações participantes neste estudo. As concentrações (mediana) são espelhadas em ng/m^3 , sendo discriminados também o valor máximo e mínimo obtido para cada composto e o soma dos PAHs encontrados (ΣPAHs). Verifica-se que dos 18 PAHs analisados, 12 foram encontrados no ar respirável dos bombeiros, não tendo sido detetados os seguintes compostos: acenaftileno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a,l)pireno e Indeno(1,2,3, c-d)pireno.

Tabela 3.2 - Concentrações (mediana; Mín.-Máx.) de PAHs nas amostras de $\text{PM}_{2,5}$ (ng/m^3) de ar respirável dos bombeiros (n = 13) de três corporações (Vinhais, Alfândega da Fé e Mirandela).

Posto	Vinhais (n=5)		Alfândega da Fé (n=5)		Mirandela (n=3)	
	Mediana	Mín.-Máx.	Mediana	Mín.-Máx.	Mediana	Mín.-Máx.
Naph	3,21	1,56-9,10	2,29	1,21-2,53	4,22	3,96-4,91
Ace	26,04	17,99-30,28	6,95	0,25-10,09	n.d.	n.d.
Flu	5,81	3,90-7,84	1,68	1,48-3,51	n.d.	n.d.
Phe	6,07	0,28-8,56	0,38	0,03-1,32	0,65	0,04-0,87
Ant	0,47	0,22-1,29	0,08	0,07-0,15	n.d.	n.d.
Fln	5,01	0,09-13,89	0,12	0,03-0,64	0,25	0,21-0,37
Pyr	4,61	0,16-10,88	0,15	0,05-0,44	0,54	0,53-0,78
B(a)A	0,11	0,08-1,08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Chry	2,54	0,26-5,00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
B(a)P	n.d.	n.d.	0,03	0,02-0,13	n.d.	n.d.
DB(a,h)A	19,45	2,51-32,53	9,70	5,53-12,72	1,04	1,02-14,80
B(g,h,i)P	n.d.	n.d.	0,38	0,37-1,74	n.d.	n.d.
ΣPAHs	70,85	48,27-104,02	23,47	15,56-25,55	7,69	6,41-20,09

Ace: Acenafteno; Ant: Antraceno; B(a)A: Benz(a)antraceno; B(a)P: Benzo(a)pireno; B(g,h,i)P: Benzo(g,h,i)perileno; Chry: Criseno; DB(a,h)A: Dibenz(a,h)antraceno; Fln: Fluoanteno; Flu: Fluoreno; Naph: Naftaleno; PAHs: Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos; Phe: Fenantreno; Pyr: Pireno; ΣPAHs : Soma de todos os PAHs. n: número de amostras; n.d.: não detetado.

Observando a tabela 3.2, constata-se que os níveis totais de PAHs detetados no ar respirável dos bombeiros varia bastante entre as 3 corporações. Os níveis mais baixos (mediana do ΣPAHs) foram encontrados na corporação de Mirandela ($7,69 \text{ ng}/\text{m}^3$), enquanto a corporação de Vinhais exibiu as concentrações mais elevadas da soma de PAHs ($70,85 \text{ ng}/\text{m}^3$), aproximadamente 9 vezes superior às de Mirandela. Relativamente à corporação de Alfandega da Fé, os bombeiros desta corporação apresentaram níveis totais (mediana) de PAHs na sua zona de ar respirável de $23,47 \text{ ng}/\text{m}^3$. Esta discrepância de valores entre os três quartéis poderá eventualmente ser explicada por fatores que influenciam a exposição pessoal a um poluente,

tais como: as características dos edifícios, a presença de fontes de emissão e atividades realizadas pelos ocupantes, o tipo de microambientes (características físicas das portas internas/externas, ocupação, taxas de ventilação etc.), diferenças sazonais, meteorológicas e geográficas.

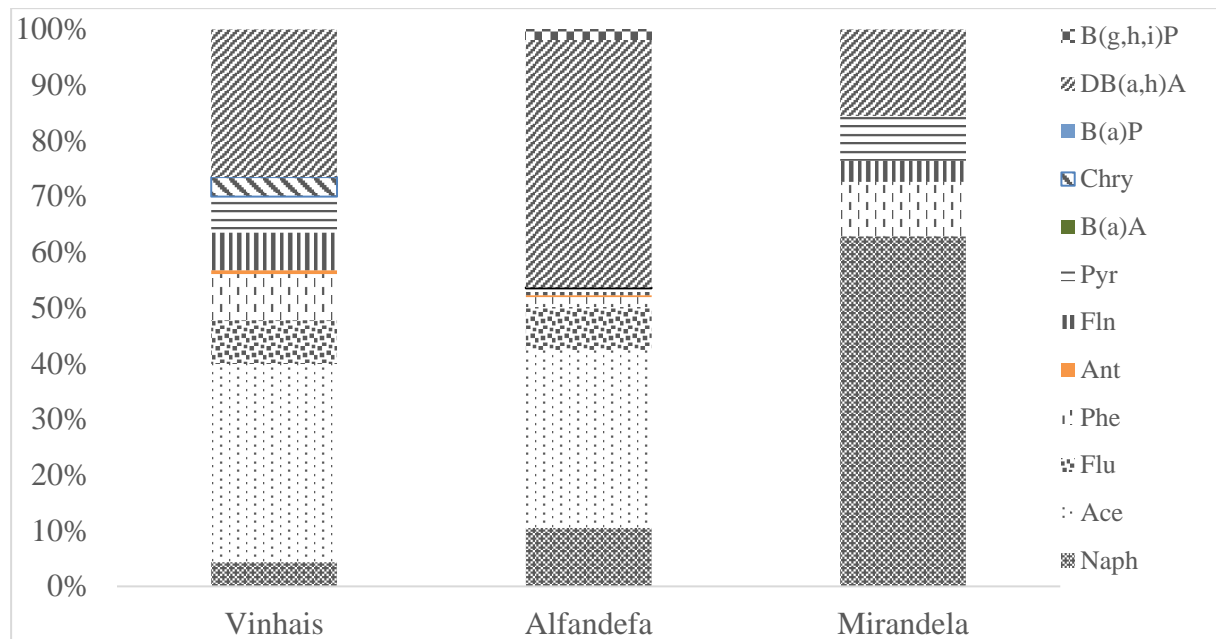


Figura 3-3 - Perfil de distribuição (%) dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos detetados em cada corporação

Os resultados da tabela 3.2 e da Figura 3.3 também mostram que o perfil de contribuição de cada PAH nas 3 corporações é relativamente distinto. O acenafteno é o PAH predominante na corporação de Vinhais e o segundo mais abundante na corporação de Alfandega da Fé, não sendo contudo detetado na corporação de Mirandela. Este PAH é um componente de material orgânico, como o alcatrão e o petróleo (*crude*). A presença de acenafteno no ar pode resultar de evaporação a partir desses materiais orgânicos, mas pode também ser libertado no ar ambiente durante os incêndios (Kirk & Logan, 2015). A combustão da madeira resulta em emissões de fumo com abundância predominante de acenafteno (US-EPA, 1982), podendo ocorrer transferência secundária para os quartos, por exemplo, através de material de proteção contaminado.

Relativamente à corporação de Mirandela, verifica-se que foram detetados apenas 5 PAHs nas amostras de ar pessoal dos bombeiros deste quartel: naftaleno, fenantreno, fluoranteno, pireno

e dibenzo(a,h)antraceno. O PAH predominante na corporação de Mirandela é o naftaleno, com uma concentração de $4,22 \text{ ng/m}^3$, constituindo cerca de 55% do valor total de PAHs detetados nesse posto. Este valor é, contudo, muito mais baixo que o relatado por bombeiros de Cincinnati, EUA ($9,22 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ na zona da cozinha - $9,24 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ no compartimento do camião) (Baxter, 2014).

A presença de naftaleno no ar interior pode resultar de combustão incompleta (madeira, tabaco) e de evaporação de materiais contendo naftaleno (como purificadores de ambiente, repelentes e derivados de petróleo) (Jia & Batterman, 2010). É importante notar que o naftaleno é reconhecido como um poluente atmosférico prioritário pela OMS no ar interior, que recomenda um limite anual de exposição a naftalenos de $10 \text{ } \mu\text{g/m}^3$. Enquanto que os níveis relatados num estudo anterior (Baxter, 2014) estão próximos desse valor, as concentrações nas zonas de ar pessoal dos bombeiros participantes neste estudo ficaram bem abaixo do recomendado pela diretriz da OMS. No entanto, é necessário salientar que o naftaleno, assim como outros PAHs de baixa massa molecular com 2 a 3 anéis aromáticos, são encontrados predominantemente na fase gasosa (Oliveira, et al., 2015) o que não foi avaliado neste trabalho. Tendo em consideração esse facto, é possível que a exposição a PAHs por parte dos bombeiros das 3 corporações esteja a ser ligeiramente subestimada. Assim, para a adequada avaliação da exposição ocupacional a PAHs (mesmo em ambiente de quartel sem participação em incêndios), trabalhos futuros deverão incluir a amostragem da fase gasosa do ar e a respetiva contabilização dos PAHs aí presentes.

Da análise da tabela 3.2, verifica-se que o dibenzo(a,h)antraceno (DB(a,h)A) é outro dos PAHs com maior predominância na zona de ar pessoal dos bombeiros das 3 corporações. Em Alfândega da Fé, este PAH é aquele que possui a concentração mais elevada ($9,70 \text{ ng/m}^3$), sendo em Vinhais e Mirandela o composto com o segundo teor mais elevado ($19,45 \text{ ng/m}^3$ e $1,04 \text{ ng/m}^3$ respetivamente). Considerando que o dibenzo(a,h)antraceno tem 5 anéis aromáticos, é expectável que este PAH se encontre predominantemente na fase particulada do ar e, como tal, que a sua concentração se tenha destacado nas amostras analisadas.

A figura 3.4. apresenta a distribuição dos PAHs em cada corporação, consoante o número de anéis. Conforme se verifica na figura, os PAHs com 2 a 3 anéis (de massa molecular mais leve) são aqueles que predominam na zona de ar pessoal dos bombeiros dos 3 quartéis, com valores variando entre 70% (Mirandela) a 52% (Alfândega da Fé) do conteúdo total de PAHs. Este resultado é concordante com um estudo efetuado anteriormente por outros investigadores no

ano de 2017 em Portugal (Oliveira, et al., 2017). Os PAHs com 4 anéis aromáticos são aqueles que se verificam em menor percentagem nas 3 corporações, com percentagens compreendidas entre 1% a 16% do Σ PAHs. Já os PAHs com 5 a 6 anéis, são aqueles que apresentam uma percentagem intermédia do teor total de PAHs nas três corporações, correspondendo a 47%, 27% e 16% do Σ PAHs de Alfândega da Fé, Vinhais e Mirandela, respetivamente. Esta ocorrência deve-se principalmente à contribuição do dibenzo(a,h)antraceno, que como referido anteriormente, é um dos PAHs predominantes na zona de ar respirável, o que poderá indiciar uma potencial contribuição de emissões provenientes de veículos nestas corporações (Ravindra, Sokhi, & Grieken, 2008).

Dos 18 PAHs analisados neste estudo, nove são considerados prováveis ou possíveis cancerígenos pela Agência Internacional de Investigação para o Cancro (IARC): naftaleno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a,l)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3, c-d)pireno. Por sua vez, o benzo(a)pireno é classificado como PAH cancerígeno para os seres humanos, sendo por isso incluído no grupo 1 da classificação da IARC (IARC, 2010).

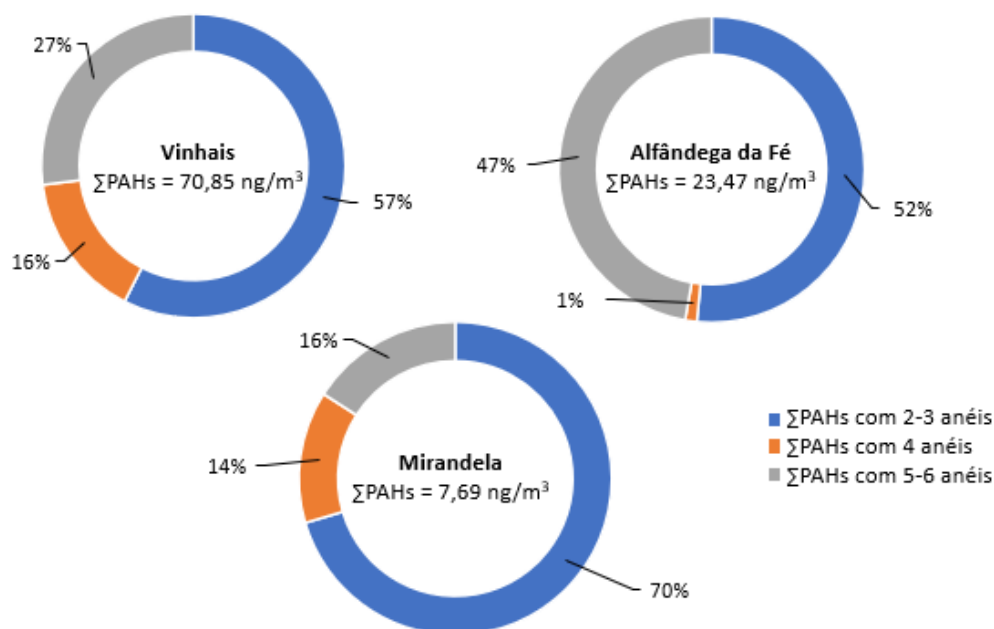


Figura 3-4 - Distribuição dos PAHs detetados em cada corporação, consoante o número de anéis: 2 a 3 anéis (azul), 4 anéis (laranja) e 5 a 6 anéis (cinzento).

Na figura 3.5, visualiza-se para cada corporação, a soma da concentração de PAHs considerados como cancerígenos e como prováveis/possíveis cancerígenos ($\Sigma\text{PAHs}_{\text{canc}}$). É ainda destacado na figura, o valor da soma total das concentrações mediana, mínimas e máximas, referentes a cada corporação.

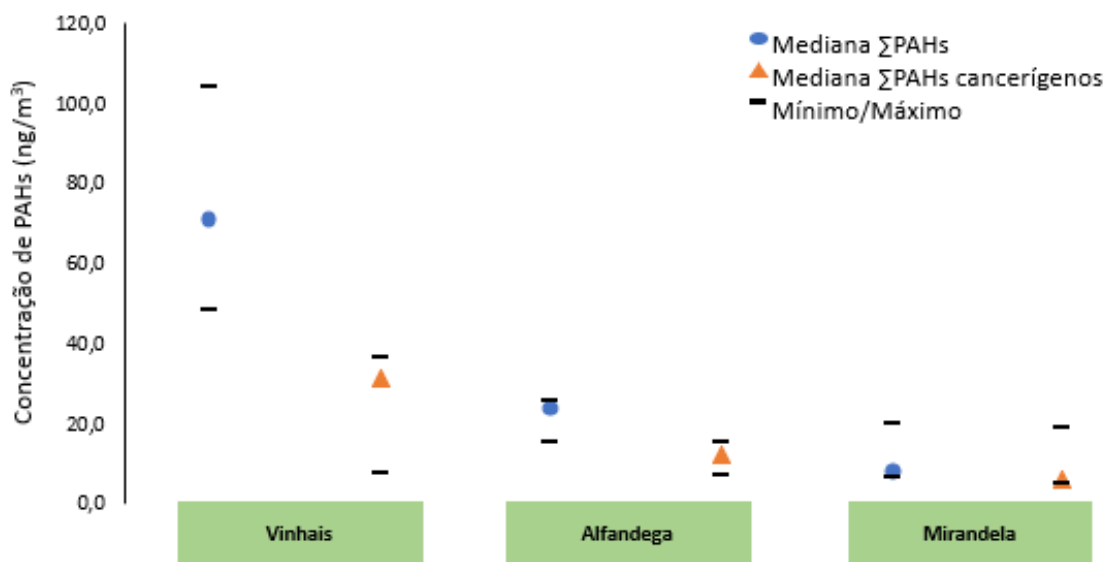


Figura 3-5 - Soma da concentração (ng/m³; mediana; mínimo e máximo) dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) classificados como cancerígenos (incluindo os possíveis/prováveis) e ainda a soma total dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos detetados em cada corporação estudada.

Comparando os resultados das três corporações, verifica-se que os níveis totais de PAHs cancerígenos ($\Sigma\text{PAHs}_{\text{canc}}$) são mais elevados na corporação de Vinhais, atingindo a concentração de 31,20 (ng/m³; mediana). Segue-se a corporação de Alfândega da Fé, com o $\Sigma\text{PAHs}_{\text{canc}}$ atingindo o valor de 12,30 ng/m³ e por último a corporação de Mirandela com o $\Sigma\text{PAHs}_{\text{canc}}$ a atingir os 5,93 ng/m³.

No quartel de Vinhais, foram detetados 4 PAHs possíveis/prováveis cancerígenos: naftaleno, benzo(a)antraceno, criseno, e dibenzo(a,h)antraceno. Destes, o dibenzo(a,h)antraceno apresenta uma concentração em mediana de 19,45 ng/m³, constituindo assim 62% do $\Sigma\text{PAHs}_{\text{canc}}$ de Vinhais. Por sua vez, na corporação de bombeiros de Alfândega da Fé, também o dibenzo(a,h)antraceno é o PAH de maior concentração de entre os considerados prováveis cancerígenos, com um teor de 9,70 ng/m³, contribuindo para 79% do $\Sigma\text{PAHs}_{\text{canc}}$ daquela corporação. De notar ainda, que apenas na corporação de Alfândega da Fé foi detetado benzo(a)pireno, com um valor em mediana de 0,03 ng/m³. Relativamente ao quartel de

Mirandela, foi apenas detetado um PAH considerado como provável/possível cancerígeno, o naftaleno, sendo neste posto que se verificou o valor mais baixo do $\sum \text{PAHs}_{\text{canc}}$.

3.2. Avaliação de Risco

A comunidade científica reconhece não existir um limiar abaixo do qual os PAHs não representam risco para os seres humanos, por isso os PAHs considerados genotóxicos e carcinogénicos exigem uma avaliação mais completa dos potenciais riscos associados à exposição a estes compostos. A avaliação da toxicidade individual dos PAHs e respetivo impacto na saúde humana é complexa, especialmente, porque estes estão sempre presentes como misturas. Foram desenvolvidas algumas metodologias para avaliar a perigosidade de cada PAH em misturas. A abordagem frequentemente utilizada é baseada no fator de toxicidade equivalente (TEF - *Toxicity equivalency factors*), tendo como base de comparação o benzo(a)pireno. Neste trabalho os valores de TEF propostos pela OMS (WHO, 2015) foram utilizados para determinar os valores de toxicidade equivalente de cada PAH para as concentrações obtidas. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.3.

Verifica-se que a soma das concentrações equivalentes de toxicidade de todos os compostos, $\sum \text{B(a)P}_{\text{eq}}$, é superior na corporação de Vinhais, atingindo o valor de $1,95 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{m}^3$, seguindo-se as corporações de Alfândega da Fé e Mirandela, com valores duas a dezanove vezes inferiores ($9,73 \times 10^{-3}$ e $1,04 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$, respetivamente).

Devido ao seu elevado valor de TEF e também à sua forte predominância na zona de ar pessoal dos bombeiros, o dibenzo(a,h)antraceno é o PAH que mais contribui para a quantidade total equivalente de toxicidade (TEQ), representando aproximadamente 100% do $\sum \text{B(a)P}_{\text{eq}}$ das três corporações.

Tabela 3.3 - Concentrações equivalentes de toxicidade, com base na toxicidade do Benzo(a)pireno ($B(a)P_{eq}$) de PAHs nas amostras de $PM_{2,5}$ ($\mu g/m^3$), na zona de ar respirável de bombeiros de três corporações (Vinhais, Alfândega da Fé e Mirandela) utilizando fatores de equivalência tóxica (TEF) específicos de cada PAH definidos pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 2015) e aplicando a equação (1).

PAH	TEF ($\mu g/m^3$)	Vinhais	Alfândega da Fé	Mirandela
		(n=5)	(n=5)	(n=3)
		$B(a)P_{eq}^a$	$B(a)P_{eq}^a$	$B(a)P_{eq}^a$
Naph	0,0001	$3,21 \times 10^{-7}$	$2,29 \times 10^{-7}$	$4,22 \times 10^{-7}$
Ace	0,0001	$2,60 \times 10^{-6}$	$6,95 \times 10^{-7}$	n.d.
Flu	0,0001	$5,81 \times 10^{-7}$	$1,68 \times 10^{-7}$	n.d.
Phe	0,0001	$6,07 \times 10^{-7}$	$3,84 \times 10^{-8}$	$6,54 \times 10^{-8}$
Ant	0,001	$4,70 \times 10^{-7}$	$7,78 \times 10^{-8}$	n.d.
Fln	0,0001	$5,01 \times 10^{-7}$	$1,16 \times 10^{-8}$	$2,53 \times 10^{-8}$
Pyr	0,0001	$4,61 \times 10^{-7}$	$1,49 \times 10^{-8}$	$5,39 \times 10^{-8}$
B(a)A	0,1	$1,08 \times 10^{-5}$	n.d.	n.d.
Chry	0,001	$2,54 \times 10^{-6}$	n.d.	n.d.
B(a)P	1	n.d.	$2,65 \times 10^{-5}$	n.d.
DB(a,h)A	1	$1,95 \times 10^{-2}$	$9,70 \times 10^{-3}$	$1,04 \times 10^{-3}$
B(g,h,i)P	0,001	n.d.	$3,84 \times 10^{-7}$	n.d.
$\Sigma B(a)P_{eq}$	--	$1,95 \times 10^{-2}$	$9,73 \times 10^{-3}$	$1,04 \times 10^{-3}$

Ace: Acenafteno; Ant: Antraceno; B(a)A: Benzo(a)antraceno; B(a)P: Benzo(a)pireno; B(g,h,i)P: Benzo(g,h,i)perileno; Chry: Criseno; DB(a,h)A: Dibenzo(a,h)antraceno; Fln: Fluoanteno; Flu: Fluoreno; Naph: Naftaleno; PAH: Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos; Phe: Fenantreno; Pyr: Pireno; $\Sigma B(a)P_{eq}$: Quantidade Total de equivalência de toxicidade ao Benzo(a)Pireno de todos os PAHs. ^a: Mediana; n: número de amostras; n.d.: não detetado.

Relativamente ao risco de cancro do pulmão por inalação, a OMS propõe um valor unitário de $8,7 \times 10^{-5} (ng/m^3)^{-1}$ para uma exposição a PAHs durante um tempo de vida de 70 anos (WHO, 1987). Partindo desta recomendação e utilizando a metodologia da US-EPA (Tabela de concentração baseada em risco da Região III) (US-EPA, 2021), estimaram-se os riscos aumentados de cancro ao longo da vida (ILR) para os bombeiros deste estudo. Os resultados são apresentados na tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Riscos incrementais de cancro ao longo da vida (ILRs; mediana) na zona de ar respirável de bombeiros em três corporações (Vinhais, Alfândega da Fé e Mirandela), estimados de acordo com a metodologia da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) (Tabela de concentração baseada em risco da Região III) (US-EPA, 2021).

	Vinhais (n=5)	Alfândega da Fé (n=5)	Mirandela (n=3)
PAH	ILR^{a,b}	ILR^{a,b}	ILR^{a,b}
Naph	$1,06 \times 10^{-9}$	$7,55 \times 10^{-10}$	$1,39 \times 10^{-9}$
B(a)A	$6,29 \times 10^{-11}$	n.d.	n.d.
Chry	$1,48 \times 10^{-11}$	n.d.	n.d.
B(a)P	n.d.	$1,54 \times 10^{-8}$	n.d.
DB(a,h)A	$1,13 \times 10^{-7}$	$5,65 \times 10^{-8}$	$6,08 \times 10^{-9}$
Σ ILRs	$1,16 \times 10^{-7}$	$5,74 \times 10^{-8}$	$7,57 \times 10^{-9}$

B(a)A: Benz(a)antraceno; B(a)P: Benzo(a)pireno; Chry: Criseno; DB(a,h)A: Dibenz(a,h)antraceno; Naph: Naftaleno; PAHs: Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos; ^a: Mediana; ^b: O ILR foi estimado apenas para PAHs para os quais os valores de IUR estão disponíveis (US-EPA, 2021), nomeadamente: Naftaleno, Benz(a)Antraceno, Criseno, Benzo(b)Fluoranteno, Benzo(j)Fluoranteno, Benzo(k)Fluoranteno, Benzo(a)Pireno, Dibenz(a, h)Antraceno e Indeno(1,2,3-cd)Pireno. n.d.: não detetado.

O risco aumentado de cancro é mais elevado para os bombeiros da corporação de Vinhais, onde o ILR estimado foi de $1,16 \times 10^{-7}$. Os ILRs estimados para os bombeiros dos quartéis de Alfândega da Fé e Mirandela são de $5,74 \times 10^{-8}$ e $7,57 \times 10^{-9}$, respetivamente. Uma vez que os valores de ILR obtidos são todos claramente inferiores a 10^{-6} para os bombeiros das 3 corporações, é possível afirmar que as exposições caracterizadas não envolvem riscos carcinogénicos significativos para a saúde.

4. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

O objetivo principal deste estudo consistiu na caracterização da exposição de bombeiros a 18 PAHs, recorrendo à monitorização do ar pessoal respirado pelos mesmos.

Entre os 18 PAHs analisados, apenas 12 foram encontrados no ar respirável dos bombeiros. Não foram detetados os seguintes compostos: acenaftileno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a,l)pireno e indeno(1,2,3, c-d)pireno. As concentrações de Σ PAHs no ar pessoal dos bombeiros foram mais elevadas na corporação de Vinhais (70,8 ng/m³), cerca de 9 vezes superior à concentração verificada em Mirandela (7,69 ng/m³). O Σ PAHs na corporação de Alfândega da Fé foi de 23,47 ng/m³.

O perfil de distribuição de cada PAH no ar respirado pelos bombeiros de cada um dos quartéis apresenta também algumas diferenças. O acenafteno, por exemplo, é o PAH mais abundante na corporação de Vinhais e o segundo mais abundante na corporação de Alfândega da Fé, mas não foi detetado na corporação de Mirandela. O dibenzo(a,h)antraceno foi um dos PAHs com forte e consensual predominância na zona de ar pessoal dos bombeiros das 3 corporações. Quanto ao benzo(a)pireno, o mesmo foi apenas detetado no ar pessoal respirado pelos bombeiros de Alfândega da Fé. De notar que na corporação de Mirandela, foram apenas detetados 5 dos 18 PAHs analisados, sendo o naftaleno, o composto com maior predominância, representando 55% do valor total de PAHs detetados nesse posto. O naftaleno, assim como outros PAHs de baixa massa molecular (2 a 3 anéis aromáticos) são encontrados predominantemente na fase gasosa, o que não foi avaliado neste trabalho. Por esse motivo, é possível que a exposição a PAHs por parte dos bombeiros das 3 corporações esteja a ser subestimada. Sugere-se então que futuros trabalhos, incluam a amostragem da fase gasosa do ar e a respetiva contabilização dos PAHs aí presentes.

Relativamente à distribuição dos PAHs de acordo com o seu número de anéis aromáticos, verificou-se que aqueles com 2 a 3 anéis (de massa molecular mais leve), foram os que predominaram na zona de ar pessoal dos bombeiros das três corporações.

Quanto aos níveis de $\sum\text{PAHs}_{\text{canc}}$ estes são mais elevados na corporação de Vinhais (31,20 ng/m³), seguindo-se a corporação de Alfândega da Fé ($\sum\text{PAHs}_{\text{canc}}$ de 12,30 ng/m³) e por último a corporação de Mirandela ($\sum\text{PAHs}_{\text{canc}}$ de 5,93 ng/m³).

Da avaliação de risco efetuada, obtiveram-se valores de $\sum\text{B(a)P}_{\text{eq}}$ na ordem dos $1,04 \times 10^{-3}$ a $1,95 \times 10^{-2}$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ B(a)P_{eq}. Os riscos aumentados de cancro ao longo da vida (ILR), estimados para os bombeiros das três corporações, foram inferiores a 10^{-6} , pelo que se pode concluir que o ar respirável analisado é seguro relativamente aos PAHs.

Para trabalhos futuros, sugere-se a determinação de elementos metálicos como chumbo, crómio, arsénio, entre outros, na fase particulada, de forma a avaliar assim a exposição a outros compostos tóxicos. Será também interessante, avaliar outros poluentes atmosféricos tóxicos no ar como o NO_x, SO_x, CH₄, CO, carbono negro e compostos orgânicos voláteis não metânicos. Por último, e também como sugestão futura, será importante complementar esta monitorização com a biomonitorização, por exemplo em matrizes não invasivas como a urina, pois tal permitirá determinar a exposição total do indivíduo.

Bibliografia

Aboal, J. R., Concha-Graña, E., De Nicola, F., Muniategui-Lorenzo, S., López-Mahía, P., Giordano, S., Fernández, J. A. (2020). Testing a novel biotechnological passive sampler for monitoring atmospheric PAH pollution. *J. Hazard. Mater.*, 120949.

ACGIH. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) biologic exposure indices (BEI). Cincinnati: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

APA. (2021). Agência Portuguesa do Ambiente. Obtido de <https://apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=90&sub2ref=1468>

Armstrong, B., Hutchinson, E., J., U., & T., F. (2004). Lung Cancer Risk after Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Review and Meta-Analysis. *Environ. Health Perspect.*, 970–978.

Augusto, S., Máguas, C., Matos, J., C., P., & Branquinho, M. J. (2010). Lichens as an integrating tool for monitoring PAH atmospheric deposition. *Environ. Pollut.*, 158(2), 483-9.

Baxter, C. H. (2014). Exposure of firefighters to particulates and polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Occup. Environ. Hyg.*, 11, D85–D91.

Castro, D. (2010). Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos no Ar Ambiente. Porto, Portugal: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Obtido de <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/60427/1/000143590.pdf>

CCDR-N. (2021). Inventário das Emissões Atmosféricas da Região Norte 2014-2018. Lisboa: Comissão de Coordenação de Desenvolvimento Regional do Norte. Obtido 03 18, 2021, de Comissão de Coordenação de Desenvolvimento Regional do Norte: https://www.ccdr-n.pt/storage/app/media/files/ficheiros_ccdrn/ambiente/fontes.pdf

Ciência Viva. (2003). Artigo Científico sobre Biomonitorização Atmosférica. Obtido de Ciência Viva: <https://www.cienciaviva.pt/projectos/esat/materiais/artigo1.asp>

Cowden, P. L. (2015). Mosses as bioindicators of air pollution along an urban–agricultural transect in the Credit River Watershed, Southern Ontario, Canada. Obtido de <https://doi.org/10.4462/annbotrm-13059>

EEA. (2020). Air quality in Europe - 2020 report. Luxembourg: European Environment Agency. Obtido de European Environment Agency: <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2020-report>

EFSA. (2008). Findings of the EFSA Data Collection on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. Parma: European Food Safety Authority.

EURL. (2016). Guidance Document on the Estimation of LOD and LOQ for Measurements in the Field of Contaminants in Feed and Food. Publications Office of the European Union. Obtido Março 2021, de <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC102946>

Fernandez, J. R. (2000). An extended study of heavy metal deposition in Galicia (NW Spain) based on moss analysis. *Sci. Total. Environ*, 31-44.

Ferreira, A. S., Mendes, A., & Cruz, C. (2007). Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs). Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto. Obtido Setembro 2021, de http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0708/g8_hap/index.html

Foan, L., Domercq, M., Bermejo, R., SantaMaria, J. M., & Simon, V. (2015). Mosses as an integrating tool for monitoring PAH atmospheric deposition: Comparison with total deposition and evaluation of bioconcentration factors. A year-long case-study. *Chemosphere*, 452-458.

Fonseca, P. F. (2018). Influência de incêndios florestais na qualidade do ar: implementação de uma metodologia de avaliação. Lisboa, Portugal: Universidade Nova de Lisboa. Obtido Setembro 2021, de <http://hdl.handle.net/10362/45435>

Hornung, R. R. (1990). Estimation of average concentration in the presence of nondetectable values. In R. R. Hornung, *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 5 (pp. 46-51).

IARC. (2010 heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures - IARC Monographs). Some Non- on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans.,. 92, 1–853. Lyon: IARC. Obtido de link <https://publications.iarc.fr/110>

INE. (2020). Estatísticas do Ambiente - 2019. Lisboa: Instituto Nacional de Estatística, I. P. Obtido Março 2021, de INE: https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpub_boui=470719178&PUBLICACOESmodo=2

INE. (2021). Census 2021 - Variação da População Residente 2011-2021, Municípios, Continente. Obtido Outubro 2021, de Instituto Nacional de Estatística: https://www.ine.pt/scripts/db_censos_2021.html

Jia, C., & Batterman, S. (2010). Critical review of naphthalene sources and exposures relevant to indoor and outdoor air. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2903–2939.

Jouraeva, V., Johnson, D., Hasset, J., & Nowak, D. (2002). Differences in Accumulation of PAHs and Metals on the Leaves of *Tilia x euchlora* and *Pyrus calleryana*. *Environ Pollut*, 331-338.

Ki-Hyun, K., Jahan, S. A., Kabir, E., & Brown, R. J. (2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environ. Int.*, 71-80.

Kirk, K., & Logan, M. (2015). Firefighting instructors' exposures to polycyclic aromatic hydrocarbons during live fire training scenarios. *J. Occup. Environ. Hyg.*, 227–234.

Lagzi, I., Mészáros, R., Gelybó, G., & Leelőssy, A. (2013). Atmospheric chemistry. Budapest: Eötvös Loránd University. Obtido Março 2021, de <https://ttk.elte.hu/dstore/document/848/book.pdf>

Landers, D., Simonich, S., Jaffe, D., Geiser, L., Campbell, D., & Schwindt, A. (2008). The Fate, Transport and Ecological Impacts of Airborne Contaminants in Western National Parks. Washington D.C: United States Geological Survey.

Lehndorff, E., & Schwark, L. (2004). Biomonitoring of air quality in the Cologne conurbation using pine needles as a passive sampler. *Atmos. Environ.*, 3781-3792.

Lourenço, D. F. (2013). Desenvolvimento e validação de uma metodologia analítica por HPLC-FD para determinação dos metabolitos de PAHS em cefalópodes. Coimbra, Portugal: Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra.

Miller, J. N., & Miller, J. C. (2000). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 5th Eds. Harlow: Pearson Education Limited.

MobilizAR. (2019). Fontes de Poluição do Ar. Obtido 03 19, 2021, de MobilizAR: <https://mobilizar.pt/ar/fontes-de-poluicao-do-ar/>

Oliveira, M., Slezakova, K., Delerue-Matos, C., Pereira, M.C., Morais, S. (2015). Polycyclic aromatic hydrocarbons: levels and phase distributions in preschool microenvironment. *Indoor Air*, 557–568.

- Oliveira, M., Slezakova, K., Delerue-Matos, C., Pereira, M.C., Morais, S. (2016b). Assessment of air quality in preschool environments (3-5 years old children) with emphasis on elemental composition of PM10 and PM2.5. *Environ. Pollut.*, 430-439.
- Oliveira, M., Slezakova, K., Delerue-Matos, C., Pereira, M.C., Morais, S. (2019). Children environmental exposure to particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons and biomonitoring in school environments: a review on indoor and outdoor exposure levels, major sources and health impacts. *Environ. Int.*, 180-204
- Oliveira, M., Slezakova, K., Alves, M., Fernandes, A., Teixeira, J. P., Delerue-Matos, C., Morais, S. (2016a). Firefighters' exposure biomonitoring: Impact of firefighting activities on levels of urinary monohydroxyl metabolites. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 857-866.
- Oliveira, M., Slezakova, K., Fernandes, A., Teixeira, J. P., Delerue-Matos, C., Pereira, M. C., & Morais, S. (2017). Occupational exposure of firefighters to polycyclic aromatic hydrocarbons in non-fire work environments. *Sci. Total. Environ.*, 277-287.
- Ramalhosa, M., Paíga, P., Morais, S., Sousa, A. M., Gonçalves, M. P., Delerue-Matos, C., & Oliveira, M. B. (2012). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in fish: Optimisation and validation of microwave-assisted extraction. *Food Chem.*, 234-242.
- Ravindra, K., Sokhi, R., & Grieken, R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmos Environ*, 2895–2921.
- REA. (2021). Relatório do Estado do Ambiente. Incêndios Rurais. Obtido 09 20, 2021, de <https://rea.apambiente.pt/content/inc%C3%AAndios-rurais>
- Shritama, M., Ratna, D., & Das, P. (2020). A critical review on plant biomonitors for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air through solvent extraction techniques. *Chemosphere*, 126441.
- Szczepaniak, K., & Biziuk, M. (2003). Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution. *Environ. Res.*, 221-30.
- US-EPA. (1982). An exposure and risk assessment for benzo[a]pyrene and other polycyclic aromatic hydrocarbons. Benzo[a]pyrene, Acenaphthylene, Benz[a]anthracene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluroanthene, Benzo[g,h,i]perylene, Chrysene, Dibenz[a,h]anthracene, and Indeno. Washington D.C.: U.S. Environmental Protection Agency.

US-EPA. (1989). Risk Assessment Guidance for Superfund: Human Health Evaluation Manual. Washington D.C.: U.S. Environmental Protection Agency.

US-EPA. (1990). Compendium of methods for the determination of air pollutants in indoor air. Cary: Engineering-Science, Inc.