



## Uso de diferentes tipos de carvão em churrascarias: estudo comparativo de emissões e alimentos confeccionados.

SÍLVIA ANDREIA OLIVEIRA CAPELAS

Novembro de 2017

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO**



MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO TECNOLOGIAS DE PROTECÇÃO AMBIENTAL



Orientação:  
Co-Orientação:



**Título: Uso de diferentes tipos de carvão em churrascarias: estudo comparativo de emissões e alimentos confeccionados.**

**Sílvia Andreia Oliveira Capelas**

**Novembro 2017**

**Orientação: Dra Simone Morais**

**Co-Orientação: Dra Isabel Brás**



## **Agradecimentos**

Esta dissertação é mais do que o resultado de um semestre de trabalho. Por isso agradeço a todos os que contribuíram de alguma forma para que este se concretiza-se.

Agradeço de forma particular:

À Professora Doutora Simone Morais e à Doutora Isabel Brás, pela orientação e co-orientação, por todos os conhecimentos e ensinamentos transmitidos, pelo apoio, ajuda, bem como o esforço permanente em criar e garantir condições necessárias para a execução do trabalho.

A todos os elementos do GRAQ/Requinte, em especial à Doutora Cristina Delerue de Matos, onde realizei a parte experimental do trabalho, e por todas as palavras de incentivo e pela resposta pronta a todos os pedidos de auxílio, carinho e amizade.

À Doutora Marta Oliveira pela ajuda na realização das campanhas de amostragem, pelos ensinamentos cromatográficos e pelas horas que disponibilizou frente ao HPLC, para tornar possível a realização e conclusão deste trabalho. E por toda amizade, carinho e resposta pronta a todos os pedidos de auxílio.

À Ibero Massa Florestal, SA em particular ao Sr. Fernando Rocha por ter permitido realizar este trabalho e disponibilizado o carvão vegetal.

Às churrasarias que participaram no estudo por toda a disponibilidade e compreensão, bem como à boa vontade dos funcionários que colaboraram no estudo, pois só sim foi possível a conclusão do mesmo.

A todos, o meu sentido obrigada.



## Resumo

Nos dias de hoje com os grandes aglomerados populacionais nos grandes centros urbanos e com o ritmo elevado de trabalho, tem vindo a aumentar o interesse da população por restaurantes de comida rápida e com preços acessíveis como restaurantes *take-away* nomeadamente churrascarias. Por outro lado, a informação existente sobre as concentrações de poluentes resultantes da queima de carvão nas churrascarias é muito limitada. Neste estudo foram monitorizados os níveis de compostos orgânicos voláteis totais (COV), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH; 16 considerados poluentes prioritários pela US-EPA, e ainda o dibenzo[*a,l*]pireno e o benzo[*j*]fluoranteno) no ar interior de duas churrascarias, com três tipos de carvão. O potencial impacto da exposição do operador de *grill* e dos consumidores de frango de churrasco a PAH foi estimado.

De um modo geral foram identificados perfis de emissão de COV, CO, CO<sub>2</sub> e PAH comuns nas duas churrascarias estudadas, independentemente do tipo de carvão utilizado na confeção de alimentos. Os picos de maior emissão de COV e CO foram observados quando se iniciou a combustão do carvão e nos períodos de maior afluência de clientes, tendo-se excedido os limiares de proteção (260 ppb e 9 ppm para os COV e para o CO, respetivamente) estabelecidos pela legislação portuguesa.

No ar total (soma da fase particulada, PM<sub>4,0</sub>, com a fase gasosa) das churrascarias estudadas, o somatório dos 18 PAH variou entre 191 e 639 ng/m<sup>3</sup>, no qual predominaram os compostos mais leves que corresponderam a 96,2 – 98,3% do total de PAH na fase gasosa comparativamente com 25,6 – 46,3% do total de PAH na fase particulada (PM<sub>4,0</sub>). No que diz respeito aos diferentes tipos de carvões testados não se verificaram diferenças significativas na emissão dos PAH. Relativamente às amostras de frango grelhadas com diferentes tipos de carvão nas duas churrascarias verificaram-se concentrações de PAH superiores comparativamente às amostras de frango cru, não se tendo no entanto verificado diferenças significativas entre as amostras de frango grelhado. Estes resultados sugerem que os operadores de *grill* podem estar continuamente expostos a concentrações de compostos que a longo prazo podem representar potenciais riscos para a sua saúde.

**Palavras Chave:** Alimento confeccionado; Ar interior em churrascarias, Carvão, emissões.



## **Abstract**

Nowadays, with large population groups in large urban centers and with high work rates, the population's interest in fast-food restaurants and affordable restaurants, such as take-away restaurants and steakhouses, has increased. On the other hand, limited information is available on the levels of air pollutants emitted during the burning of coal in steakhouses. In this study, the levels of total volatile organic compounds (VOCs), carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH; 16 classified as priority pollutants by US EPA, dibenzo[a,l]pyrene and benzo[*jj*]fluoranthene) were determined in the indoor air of two steakhouses that used three different types of charcoal. The exposure to PAH of the grill worker and of consumers of barbecue chicken was estimated.

Globally, the found emission profiles for VOC, CO, CO<sub>2</sub> and PAH were similar in the studied two steakhouses, regardless of the type of coal used in the food confection. The highest VOC and CO emission peaks were observed at the beginning of coal combustion and during the periods where a higher number of customers were observed, being the Portuguese protection thresholds (260 ppb and 9 ppm, respectively for VOC and CO) exceeded.

In the total air (the sum of particulate phase, PM<sub>4,0</sub>, and gas phase) of the barbecue restaurants, the sum of 18 PAH varied between 191 and 639 ng/m<sup>3</sup>, being the lightest compounds the most predominant and corresponding to 96.2 – 98.3% of total PAH in the gas phase comparatively with 25.6 – 46.3% of the total PAH in the particulate phase. Regarding the different types of coals tested, no significant differences were found in the emission of PAH. Concerning the chicken samples grilled with different types of charcoal in the two steakhouses, it was observed that grilled chicken presented higher PAH concentrations than raw chicken samples. However, no significant differences were found between grilled samples prepared with different charcoal. These results suggest that long-term exposure of grill workers may pose potential health risks.

**Keywords: Charcoal, Cooked food, Emissions, Indoor air in steakhouses.**

<b>Índice Geral</b>	
<b>Resumo</b> .....	iii
<b>Abstract</b> .....	v
<b>Índice de figuras</b> .....	ix
<b>Índice de tabelas</b> .....	xi
<b>Abreviaturas</b> .....	xv
<b>Enquadramento</b> .....	xvii
<b>CAPITULO I: INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>I. 1.Qualidade do ar interior</b> .....	2
<b>I. 2.Principais poluentes físico-químicos</b> .....	3
<b>I. 2.1.Compostos Orgânicos Voláteis (COV)</b> .....	3
<b>I. 2.5.Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH)</b> .....	6
<b>I. 3.Legislação</b> .....	11
<b>I. 4.Churrasqueiras</b> .....	12
<b>Capitulo II: PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	15
<b>II. 1.Caracterização dos locais da amostragem</b> .....	16
<b>II. 2.Recolha de Amostras</b> .....	19
<b>II. 3.Extração e determinação cromatográfica de PAH</b> .....	20
<b>Capitulo III: RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	21
<b>III. 1 Perfis diários de COV totais, CO<sub>2</sub>, CO e temperatura do ar ambiente</b> ..	22
<b>III. 2 Níveis de PAH no ar ambiente (fase gasosa, matéria particulada e ar total)</b> .....	29
<b>Capitulo IV: Conclusões</b> .....	49
<b>IV. 1.Conclusões</b> .....	50
<b>Bibliografia</b> .....	51





## Índice de figuras

<b>Figura 1</b> - Perfis diários de COV totais (ppb) na churrasceria CAM para o carvão A e para o carvão B.....	23
<b>Figura 2</b> - Perfis diários de CO <sub>2</sub> (ppm) na churrasceria CAM para o carvão A e B.....	23
<b>Figura 3</b> - Perfis diários de CO (ppm) na churrasceria CAM para o carvão A e para o carvão B.....	24
<b>Figura 4</b> - Perfis diários de T (°C) na churrasceria CAM para o carvão A e para o carvão B.....	24
<b>Figura 5</b> - Perfis diários de COV totais (ppb) na churrasceria CA para o carvão A e para o carvão C.....	27
<b>Figura 6</b> - Perfis diários de CO <sub>2</sub> (ppm) na churrasceria CA para o carvão A e para o carvão.....	27
<b>Figura 7</b> - Perfis diários de CO (ppm) na churrasceria CA para o carvão A e C.....	28
<b>Figura 8</b> - Perfis diários de T (°C) na CA para o carvão A e para o carvão C.....	28
<b>Figura 9 A)</b> - Distribuição dos compostos na fração gasosa e fração particulada na churrasqueira CAM para o carvão A e para o carvão B.....	36
<b>Figura 9 B)</b> - Distribuição dos compostos na fração gasosa e fração particulada na churrasqueira CA- para o carvão A e para o carvão C.....	36
<b>Figura 10 A)</b> - Representação da percentagem do $\Sigma$ PAHscarc na PM, na FG e ar total na churrasqueira CAM – carvão A e carvão B.....	38
<b>Figura 10 B)</b> - Representação da percentagem do $\Sigma$ PAHcarc na PM, na FG e no ar total na churrasceria CA – carvão A e carvão C.....	38
<b>Figura 11 A)</b> - Distribuição de PAH por anéis na PM, FG e ar total da churrasqueira CAM- carvão A e carvão B.....	39
<b>Figura 11 B)</b> - Distribuição de PAH por anéis na PM, FG e ar total da churrasqueira CA- carvão A e carvão C.....	39
<b>Figura 12</b> - Distribuição de PAH na PM; na FG e no ar total na churrasqueira CAM – carvão A e carvão B.....	40
<b>Figura 13</b> - Distribuição de PAH PM; FG e Ar total na CAM – carvão A e carvão C.....	41



## Índice de tabelas

<b>Tabela 1</b> - Propriedades físico-químicas dos 18 PAH considerados mais preocupantes em termos de saúde (WHO, 1998).....	8
<b>Tabela 1</b> - Propriedades físico-químicas dos 18 PAH considerados mais preocupantes em termos de saúde (WHO, 1998) – (Cont.).....	9
<b>Tabela 2</b> - Limiar de proteção e margem de tolerância para (CO <sub>2</sub> , CO, COV e matéria particulada (PM <sub>10</sub> e PM <sub>2,5</sub> ) (adaptado da portaria nº 353- A/2013 de 4 de dezembro).....	12
<b>Tabela 3</b> - Concentrações de CO, CO <sub>2</sub> e PAH (média ± SD; gama) no ar interior e exterior de churrasqueiras que utilizam carvão vegetal.....	13
<b>Tabela 4</b> - Concentrações de PAH (média ± SD; gama, exceto indicado o contrário) em frango grelhado com carvão vegetal.....	13
<b>Tabela 5</b> : Resumo das principais características dos carvões utilizados.....	16
<b>Tabela 6</b> - Caracterização das churrasqueiras escolhidas (CA e CAM).....	17
<b>Tabela 7</b> - Horário e principais atividades observadas nas duas churrasqueiras (CA e CAM).....	18
<b>Tabela 8</b> - Concentrações de PAHs (mediana, gama; ng/m <sup>3</sup> ) na fração particulada (PM <sub>4,0</sub> ), gasosa (FG) e no ar total da churrasqueira CAM.....	32
<b>Tabela 8</b> - Concentrações de PAHs (mediana, gama; ng/m <sup>3</sup> ) na fração particulada (PM <sub>4,0</sub> ), gasosa (FG) e no ar total da churrasqueira CAM – (Cont.).	33
<b>Tabela 9</b> - Concentrações de PAHs (mediana, gama; ng/m <sup>3</sup> ) na fração particulada (PM <sub>4,0</sub> ), gasosa (FG) e no ar total da churrasqueira CA.....	34
<b>Tabela 9</b> - Concentrações de PAHs (mediana, gama; ng/m <sup>3</sup> ) na fração particulada (PM <sub>4,0</sub> ), gasosa (FG) e no ar total da churrasqueira CA – (Cont.).	35
<b>Tabela 10</b> - Concentrações de PAH (mediana, gama; ng/g) em amostras de frango cru e grelhado com diferentes tipos de carvão (carvão A e carvão B) na churrasqueira CAM.....	44
<b>Tabela 10</b> - Concentrações de PAH (mediana, gama; ng/g) em amostras de frango cru e grelhado com diferentes tipos de carvão (carvão A e carvão B) na churrasqueira CAM – (Cont.).....	45
<b>Tabela 11</b> - Concentrações de PAH (mediana, gama; ng/g) em amostras de frango cru e grelhado com diferentes tipos de carvão (carvão A e carvão C) na churrasqueira CA.....	46

<b>Tabela 11</b> - Concentrações de PAH (mediana, gama; ng/g) em amostras de frango cru e grelhado com diferentes tipos de carvão (carvão A e carvão C) na churrasceria CA – (Cont.).....	47
---	----





## **Abreviaturas**

CCOHS-Centro Canadiao de Saúde e Segurança no Trabalho (*Canadian Centre for Occupational Health and Safety*)

COV – Compostos orgânicos voláteis

EEA – Agência Europeia do Ambiente (*European environment agency*)

IARC -Agência Internacional de Investigação para o Cancro (*International agency for research on cancer*)

OMS - Organização Mundial de Saúde

PAH - Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (*Polycyclic aromatic hydrocarbons*)

PM - Matéria particulada

ppb- Partes por bilião

ppm- Partes por milhão

ppmv – Partes por milhão em volume

PTS – Partículas totais em suspensão

QAI- Qualidade do Ar Interior;

SD- Desvio padrão

US-EPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (*Environmental protection agency*)



## Enquadramento

Atualmente a poluição do ar é um problema ambiental e social, pois acarreta inúmeros efeitos negativos para a saúde humana, ecossistemas, ambiente e clima (EEA 2015). Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), mais de dois milhões de mortes prematuras em cada ano podem ser atribuídas à qualidade do ar ambiente em áreas urbanas e ao ar interior dos edifícios (OMS 2006). Mais recentemente, a International Agency for Research on Cancer (IARC) classificou a poluição do ar exterior como um todo e a matéria particulada (PM, de acordo com a designação em inglês de *particulate matter*), especificamente, como sendo carcinogénicas para o homem (grupo 1; IARC 2013).

A matéria particulada é um dos poluentes mais preocupantes no que respeita a efeitos adversos para a saúde humana (EC, 2005). A exposição à concentração ambiente de partículas está relacionada com um aumento na morbilidade e mortalidade e associada, por conseguinte, a uma diminuição na esperança média de vida da população. As partículas atuam ao nível do sistema respiratório e cardiovascular, no entanto, os seus mecanismos de ação biológicos ainda não são totalmente compreendidos. A exposição a PM pode levar a reações inflamatórias das vias respiratórias, e efeitos adversos no sistema cardiovascular. A exposição prolongada a PM contribui para uma redução na capacidade respiratória, aumento de doenças pulmonares obstrutivas crónicas e redução na esperança média de vida devido a mortalidade de origem cardiorrespiratória e provavelmente cancro do pulmão (OMS, 2004a).

O efeito adverso na saúde está relacionado com o tamanho das partículas. A matéria particulada é geralmente classificada de acordo com o seu tamanho aerodinâmico: quanto menor o seu tamanho, maior a profundidade a que conseguem atingir as vias respiratórias. As partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 10 µm (PM<sub>10</sub>), atingem apenas as vias respiratórias superiores enquanto as partículas de menor dimensão, as PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>1.0</sub>, penetram em maior profundidade podendo alojar-se na região alveolar.

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) são compostos orgânicos de origem natural e antropogénica, que se formam principalmente durante e devido à queima incompleta de biomassa e outros combustíveis sólidos. Segundo a Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) e a IARC alguns PAH são classificados como possíveis ou prováveis carcinogénicos para o homem, apresentando um potencial risco para a saúde pública. Devido à sua natureza semi-volátil, estes compostos são ubíquos

e amplamente difundidos no ambiente, podendo ser encontrados no ar, na água e no solo. As principais vias de exposição a PAH são o ar respirável, a ingestão de alimentos e o contacto dérmico. No que respeita ao ar respirável, os PAH encontram-se repartidos entre a fase particulada e a fase gasosa. A informação disponível sobre a composição química das partículas (metais, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), etc.) ainda é reduzida, especialmente em ambientes ocupacionais.

Hoje em dia as pessoas despendem uma quantidade considerável do seu tempo no interior de edifícios (casas, escolas, escritórios, restaurantes, entre outros) e os poluentes formados ou por penetração de ar exterior nesses locais podem apresentar concentrações mais elevadas do que as concentrações verificadas no ar exterior e conseqüentemente levar a níveis de exposição prejudiciais à saúde. Nos últimos trinta anos, a comunidade científica tem dado grande ênfase à poluição do ar interior e aos seus impactos na saúde pública. A compreensão dos impactos da exposição à poluição de ambientes ocupacionais na saúde é de grande complexidade, e por este motivo o seu conhecimento permite o desenvolvimento de diretrizes de proteção. Deste modo, a consciência sobre a exposição ao ar interior e os seus impactos na saúde humana tem aumentado (OMS 2010).

Nas últimas décadas tem-se vindo a assistir a um aumento de restaurantes do tipo *self-service*, *take away* e churrascarias, sobretudo nos grandes aglomerados populacionais. O estilo de vida moderno, o ritmo intenso de quem trabalha e a falta de tempo são propícios ao desenvolvimento destes serviços, que visam facilitar algumas tarefas quotidianas. Contudo, estas mudanças podem expor consumidores e operadores a outro tipo de poluentes, principalmente em churrasqueiras que utilizam como combustível o carvão vegetal. Durante a combustão existe a libertação de poluentes que podem causar danos à saúde, especialmente se a ventilação existente for insuficiente.

Este trabalho teve como objetivo contribuir para uma melhor compreensão do impacto que a queima de diferentes tipos de carvão tem na libertação de PAH, a três níveis:

- 1- Análise e quantificação de 18 PAH (16 considerados poluentes prioritários pela US-EPA, o dibenzo[a,l]pireno e o benzo[j]fluoranteno) na fase particulada (PM<sub>4,0</sub>) e na fase gasosa do ar interior das churrascarias.
- 2- Análise e quantificação dos 18 PAH nos alimentos crus e nos alimentos confeccionados.

3- Estudo de outros poluentes (CO, CO<sub>2</sub>, COV totais) que também condicionam a qualidade do ar interior e em consequência poderão afetar os consumidores e operadores que trabalham neste tipo de espaço.



# **CAPITULO I: INTRODUÇÃO**

É um direito fundamental de todos terem acesso livre ao ar e água de qualidade aceitável. Os poluentes do ar são emitidos por fontes naturais ou antropogênicas, podendo ser transportados para locais muito distantes da sua fonte de emissão. Alguns destes compostos são altamente persistentes no ambiente, podendo ser encontrados em solos, ar, água, animais e vegetais principalmente devido à dispersão atmosférica, deposição e conseqüentemente acumulação na cadeia alimentar.

## **I. 1. Qualidade do ar interior**

A qualidade do ar interior (QAI) é de extrema importância para a saúde e bem-estar das pessoas, visto que passam cada vez mais tempo da sua vida dentro das residências, escritórios, escolas, creches, edifícios públicos, instalações de cuidados de saúde ou outros edifícios privados e públicos.

A QAI influencia significativamente a saúde das pessoas e, portanto, requer uma atenção especial. A QAI é influenciada pelas fontes de contaminantes presentes quer no ar interior, quer no ar exterior e insuficiências na ventilação (Fernández *et al.*, 2013, OMS 2010). Deve ser dada particular atenção às substâncias emitidas por edifícios, nomeadamente materiais de construção e equipamentos de interior (de aquecimento, por exemplo), produtos de limpeza, confeção de alimentos, assim como aos ocupantes, aos seus comportamentos e algumas atividades realizadas em ambientes fechados que podem levar a efeitos adversos na saúde, sobretudo nos países em desenvolvimento (OMS 2010).

A qualidade do ar interior é afetada por inúmeros fatores, tais como:

- fatores físicos (temperatura, humidade, etc.);
- fatores químicos (compostos orgânicos e inorgânicos);
- fatores biológicos (microrganismos).

As interações de todos estes fatores originam diversos efeitos sobre a qualidade do ar interior e conseqüentemente sobre as pessoas.

Atualmente as avaliações realizadas no interior dos edifícios assentam em quatro pontos fundamentais: conforto térmico, qualidade do ar interior (QAI), conforto visual e conforto auditivo (Portaria n.º353, 2013).

## **I. 2.Principais poluentes físico-químicos**

### **I. 2.1.Compostos Orgânicos Voláteis (COV)**

Podem definir-se os compostos orgânicos voláteis (COV) como compostos orgânicos que em condições de pressão atmosférica normal e temperatura ambiente sofrem evaporação (EPA, 2011a). Também podem ser definidos, em termos da temperatura de ebulição, como aqueles que apresentam uma temperatura de ebulição igual ou inferior a 250°C, para a pressão de 101,3 kPa. Os que apresentam temperaturas de ebulição abaixo de 50-100°C são considerados muito voláteis.

Os COV encontram-se no ar devido à emissão de certos líquidos e sólidos. Normalmente as concentrações destes compostos são mais elevadas no ar interior do que no ar exterior (EPA, 2011b), visto que é no interior que existe uma maior quantidade de materiais, objetos e produtos tais como: carpetes, mobiliário, produtos de limpeza, tintas, perfumes, lacas e solventes (APA, 2009) passíveis de emitir este tipo de compostos. No ar exterior os COV mais preocupantes são o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e o xileno, mistura conhecida como BTEX (Hoskins, 2003). No ar interior os COV mais frequentes são: benzeno, cloreto de metileno, dibrometo de etileno, tetracloreto de carbono, 1,1-dicloroetileno e 1,4- diclorobenzeno (Zhang *et al.*, 2003).

A IARC (International Agency for Research on Cancer) integrou o benzeno no Grupo I, classificando-o como carcinogénico para os humanos, com inúmeras evidências que este composto provoca efeitos adversos no sistema imunitário, podendo causar leucopenia, trombocitopenia ou anemia (IARC, 1982). Estes efeitos são provocados por níveis elevados de exposição, que geralmente acontecem ao nível de exposição ocupacional ou ao nível do ar interior se existirem muitos materiais com elevadas quantidades de solventes ou à base de solventes (Hoskins, 2003). Dores de cabeça, sonolência, tonturas, irritação dos olhos e vias respiratórias são outros sintomas associados à exposição de níveis elevados de benzeno. Estas reações podem ser mais ou menos agressivas para diferentes concentrações dependendo da suscetibilidade de cada indivíduo (CCOHS, 2004).

### **I. 2.2.Monóxido de Carbono (CO)**

O monóxido de carbono é um gás incolor, inodoro e tóxico que resulta da queima incompleta de combustíveis fósseis. A principal fonte emissora deste poluente é o tráfego automóvel (ATSDR, 2012).

A presença de CO no ar interior deve-se normalmente à queima incompleta de biomassa ou gás, usado na confecção de alimentos e no aquecimento, ou à infiltração do CO do ar exterior (OMS, 2010).

A presença de concentrações elevadas de CO no ar interior em locais onde não existe a emissão deste poluente pode ser justificada por infiltrações de ar provenientes de locais como garagens ou cozinhas ou mesmo por infiltrações do ar exterior (CCOHS, 2004; APA, 2009).

O CO apresenta cerca de 200 vezes mais afinidade com a hemoglobina do que o O<sub>2</sub> (Rodkey *et al.*, 1963; Roughton, 1970; Kao e Nanãgas, 2005).

A carboxihemoglobina (COHb) é o composto formado na combinação de CO com a hemoglobina, reduzindo os níveis de O<sub>2</sub> transportado para as células.

A acumulação de CO no organismo pode ocorrer devido a exposições agudas (exposição a concentrações superiores a 115 mg/m<sup>3</sup>) ou devido a exposições a concentrações entre 11,5 mg/m<sup>3</sup> e 15 mg/m<sup>3</sup> durante períodos longos (Folinsbee, 1992). Os efeitos na saúde do indivíduo quando exposto a concentrações elevadas de CO incluem dores de cabeça, náuseas, fadiga, respiração rápida, dor no peito, confusão e raciocínio lento. No entanto a suscetibilidade às diferentes concentrações para a intensidade destes sintomas depende de indivíduo para indivíduo e também do seu estado de saúde (APA, 2009).

### **I. 2.3. Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)**

O CO<sub>2</sub> é um gás que pode ser emitido por inúmeras fontes naturais ou antropogênicas. O CO<sub>2</sub> existe na atmosfera e também é libertado durante o processo de respiração, decomposição de matéria orgânica e vulcões em erupção.

As emissões de CO<sub>2</sub> são devidas principalmente a fontes antropogênicas como a queima de biomassa, carvão, gás natural e outros derivados de petróleo.

A dependência de combustíveis fósseis tem aumentado a nível global e conseqüentemente as emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera também aumentaram, tornando os mecanismos naturais de remoção (fotossíntese e absorção) de CO<sub>2</sub> da atmosfera insuficientes. Observou-se, desde 1990 até 2010 um aumento de cerca de 35% de concentração deste gás na atmosfera acima dos níveis das concentrações existentes antes da revolução industrial (EPA, 2011b).

A presença de CO<sub>2</sub> no ar interior deve-se à queima de combustíveis fósseis como biomassa, carvão e derivados de petróleo, infiltrações de ar exterior e atividade metabólica dos ocupantes (APA, 2009).

Um dos indicadores da qualidade do ar interior é a presença de CO<sub>2</sub>, visto que existe uma correlação entre a concentração de CO<sub>2</sub> e a concentração de outros poluentes no ar interior (Persily, 1997).

A concentração de CO<sub>2</sub> presente no ar interior é de difícil caracterização, visto depender muito das taxas de ocupação e das taxas de ventilação dos próprios locais e estes critérios alterarem-se com o tempo (Pegas *et al.*, 2011).

#### **I. 2.4. Matéria particulada (PM)**

As partículas existentes em suspensão no ar apresentam grande importância nos processos físico-químicos que ocorrem na atmosfera, interferindo na formação de nuvens e precipitação, no balanço radioativo e na visibilidade (Singh e Dey 2012). A formação da matéria particulada depende da sua origem (primária e secundária) e das fontes emissoras (antropogénicas e naturais), (EEA, 2015; WHO, 2006). O material particulado (PM) consiste numa mistura complexa de partículas ou aerossóis em suspensão no ar (PM<sub>x</sub>), e as partículas podem ser sólidas ou líquidas. Podem ainda apresentar diferentes tamanhos, formas e ser compostas por diferentes constituintes químicos e biológicos. Os processos mecânicos têm tendência a formar partículas de maiores dimensões que os processos de combustão (Martínez e Callejo, 2006; APA, 2010).

As partículas podem ser classificadas quanto à sua origem ou fonte, tamanho e composição química.

Em termos de legislação ambiental e de saúde ocupacional, as partículas são classificadas de acordo com o seu tamanho, ou diâmetro aerodinâmico, visto que esta característica está relacionada com o local de deposição nas vias respiratórias e consequentes efeitos na saúde (OMS, 2003).

As partículas classificam-se, de acordo com o seu tamanho, em PM<sub>10</sub> (fração de partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 µm), PM<sub>2,5</sub> (fração de partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 µm) e PM<sub>1,0</sub> (fração de partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 1 µm). A fração grosseira é formada pelas partículas com um diâmetro aerodinâmico inferior a 10 µm e superior a 2,5 µm (fração das PM<sub>10</sub> entre 10 µm e 2,5 µm). A fração fina apresenta correspondência direta com as PM<sub>2,5</sub>. O conjunto total das partículas é designado pelo acrónimo PTS, Partículas totais em suspensão.

Segundo Ferro *et al.*, 2004) a presença de PM no ar interior é devida a fontes com origem no ar exterior, à emissão de poluentes no ar interior - certos COVs e ozono, que dão origem a partículas secundárias (Weschler e Shields, 1999), e à combustão de combustíveis fósseis ou ao fumo do tabaco (Carrer *et al.*, 2008).

Atualmente sabe-se que o tamanho das partículas está diretamente relacionado com o dano potencial na saúde dos indivíduos. A presença de PM<sub>2,5</sub> nos alvéolos pulmonares pode induzir um processo inflamatório local, que associado a um aumento do *stress* oxidativo, pode resultar em consequências sistêmicas, tais como a liberação de mediadores inflamatórios (Kim *et al.*, 2015). Os efeitos à exposição das PM<sub>2,5</sub> são dependentes da concentração e do tempo de exposição. Em diversos estudos foram encontradas relações entre a exposição a PM<sub>2,5</sub> e o aumento da mortalidade ou dos internamentos hospitalares (Kim *et al.*, 2015). Estes internamentos podem dever-se a doenças respiratórias ou cardiovasculares, a parâmetros funcionais, como a variabilidade da frequência cardíaca (Brugha and Grigg, 2012; Fang *et al.*, 2013), e, também, a tumores no trato respiratório. Crianças, idosos e pacientes com doenças crônicas são indivíduos mais sensíveis e vulneráveis.

Contudo é difícil estabelecer relações diretas entre a exposição à PM e estes efeitos na saúde do indivíduo, porque existem outros poluentes como CO e NO<sub>x</sub> com igual fonte de emissão (combustão de combustíveis fósseis) que podem provocar o aparecimento dos mesmos efeitos na saúde dos indivíduos (Fan *et al.*, 2009).

### **I. 2.5. Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH)**

Os PAH são compostos ubíquos, formados durante a pirólise ou queima incompleta de matéria orgânica e as principais vias de exposição a estes compostos são o ar e a alimentação (ACGIH, 2005).




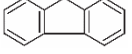
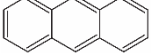
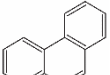
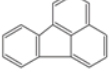

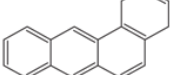
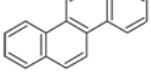
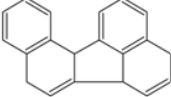
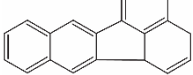
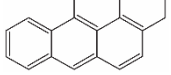
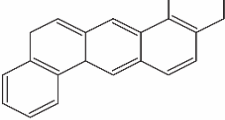
A Comissão Económica das Nações Unidas para a Europa classificou os PAH como poluentes orgânicos persistentes (UNECE, 1998). Os PAH representam uma grande família de compostos orgânicos formados por dois ou mais anéis aromáticos condensados constituídos apenas por átomos de carbono e hidrogênio.

Estes compostos dividem-se em PAH de baixa massa molecular (até quatro anéis aromáticos) e em PAH de alta massa molecular (mais de quatro anéis aromáticos). A estrutura química dos PAH influencia fortemente as suas propriedades físico-químicas. Os PAH são compostos não-polares com baixa solubilidade em água e elevada afinidade lipídica.

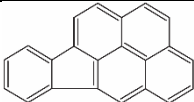
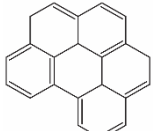
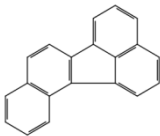

Embora tenham sido identificados mais de 500 PAH, a comunidade científica tem dado particular atenção a dezasseis PAH indicados pela US-EPA como poluentes prioritários (USEPA, 2005), devido às suas propriedades genotóxicas e carcinogénicas. A tabela 1 apresenta esses dezasseis compostos e outros dois (benzo[*a*]fluoranteno e dibenzo[*a,h*]pireno) que são frequentemente considerados devido ao seu potencial impacto para a saúde. São apresentadas algumas das suas propriedades físico-

químicas relevantes para esta análise e a classificação segundo a IARC quanto ao seu carácter carcinogénico. O benzo[a]pireno é classificado como o PAH com maior poder carcinogénico para os seres humanos (Okona-Mensah *et al.*, 2005; Slezakova *et al.*, 2013). É por isso incluído pela IARC no grupo 1 (IARC 2010). De acordo com a IARC o dibenzo [a,l]pireno e dibenz [a,h]antraceno foram considerados como prováveis agentes carcinogénicos para os seres humanos (grupo 2A, IARC 2010). O naftaleno, o benz[a]antraceno, benz[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, criseno e indeno[1,2,3-cd]pireno são considerados possivelmente carcinogénicos para os seres humanos (grupo 2B, IARC 2010).

**Tabela 3 - Propriedades físico-químicas dos 18 PAH considerados mais preocupantes em termos de saúde (WHO, 1998).**

Composto	Estrutura Molecular	Massa molar (g/mol)	Ponto fusão (°C)	Ponto ebulição (°C)	Classificação IARC <sup>a</sup>
Naftaleno		128,17	81	218	2B
Acenaftileno		152,19	92-93	265	-
Acenafteno		154,21	95	279	3
Fluoreno		166,22	115-116	295	3
Antraceno		178,23	216	342	3
Fenantreno		178,23	100	340	3
Fluoranteno		202,25	109	375	3
Pireno		202,25	150	393	3
Benz[a]antraceno		228,29	161	400	2B
Criseno		228,29	254	448	2B
Benzo[b]fluoranteno		252,31	167	357	2B
Benzo[k]fluoranteno		252,31	216	480	2B
Benzo[a]pireno		252,31	178	496	1
Dibenz[a,h]antraceno		278,35	267	524	2A

**Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos 18 PAH considerados mais preocupantes em termos de saúde (WHO, 1998) – (Cont.)**

Composto	Estrutura Molecular	Massa molar (g/mol)	Ponto fusão (°C)	Ponto ebulição (°C)	Classificação IARC <sup>a</sup>
Indeno[1,2,3-cd]pireno		276,33	164	536	2B
Benzo[g,h,i]perileno		276,33	278	545	3
Benzo[j]fluoranteno		252,31	165	480	----
Dibenzo[a,i]pireno		302,36	----	----	----

<sup>a</sup> Grupo 1 Cancerígeno para humanos; Grupo 2A Provavelmente cancerígeno para humanos; Grupo 2B Possivelmente cancerígeno para humanos; Grupo 3 Não classificado como cancerígeno para humanos; Grupo 4 Provavelmente não cancerígeno para humanos (IARC 2002,2010).

Os PAH são poluentes orgânicos de elevada importância ambiental e interesse toxicológico, pois, como já foi referido, muitos apresentam propriedades pré-carcinogénicas e/ou mutagénicas para homens e animais (Boffetta *et al.*, 1997; Pereira Netto *et al.*, 2000; WHO, 1988).

No ar os PAH encontram-se na fase particulada e na fase gasosa. Normalmente os PAH com efeitos mais nefastos na saúde estão presentes nas partículas de menor tamanho e encontram-se na fase particulada (Slezakova *et al.*, 2010).

No ambiente, os PAH podem percorrer longas distâncias antes da sua deposição, o que os torna num problema ambiental transfronteiriço. Estão sujeitos a vários processos químicos e fotoquímicos para originar produtos que apresentam, frequentemente, uma toxicidade aumentada em relação ao composto precursor. Os PAH no ambiente degradam-se principalmente por reações com os óxidos de azoto e de enxofre, reações com poluentes do ar secundários produzidos por fotólise como o ozono e reações fotoquímicas com oxigénio (Park *et al.*, 2002).

Os PAH são emitidos por fontes naturais e antropogénicas. A contribuição das fontes naturais é muito limitada, enquanto as fontes antropogénicas representam o principal

processo de produção de PAH e incluem queima de biomassa, combustão de carvão e petróleo, coque e produção de metais e tráfego rodoviário (Kamal *et al.*, 2015).

A emissão de benzo[a]pireno está associada à combustão incompleta de vários combustíveis, como acontece no aquecimento doméstico, em especial com madeira e carvão, mas também a diversas atividades tecnológicas e industriais como produção de coque e aço, e ao tráfego rodoviário (EEA 2015). Outra fonte muito importante de emissão de benzo[a]pireno é o fumo do tabaco (Castro *et al.*, 2011; Slezakova *et al.*, 2009, 2014).

A monitorização do ar interior das casas, durante a confeção de alimentos mostrou que as mulheres estavam expostas a elevadas concentrações de PAH em especial benzo[a]pireno (WHO, 1998).

Vários estudos têm vindo a mostrar uma forte relação entre a exposição aos PAH e o desenvolvimento de cancro (Kim *et al.*, 2013).

Para a análise dos riscos para a saúde humana, e em particular do risco de cancro, o benzo[a]pireno é considerado como indicador do grupo de PAH (IARC; 2010).

A diretiva 2004/107 / CE estabelece um valor anual de 1 ng/m<sup>3</sup> para benzo[a]pireno em PM<sub>10</sub>. Segundo esta diretiva a monitorização das concentrações de benzo[a]pireno deve ser realizada na fração PM<sub>10</sub>. Como o benzo[a]pireno também está presente em frações de PM menores, deve-se ter em consideração todos os dados de qualquer fração da PM, uma vez que partículas de menor dimensão têm a capacidade de penetrar mais profundamente nas vias respiratórias. (Kim *et al.*, 2015).

Embora não exista legislação para PAH, no que diz respeito a qualidade do ar interior, a OMS considerou os PAH e o naftaleno como poluentes atmosféricos internos prioritários, estabelecendo um limite anual de exposição a naftalenos de 10 µg/m<sup>3</sup> (OMS 2010).

Em 2010 a OMS deu ênfase ao facto de que qualquer exposição a PAH é de extrema importância para a saúde humana, e conseqüentemente não se poderia estabelecer um limiar de exposição aos PAH.

Os efeitos da exposição a PAH na saúde dependem do tempo de exposição, da concentração, da toxicidade da mistura de PAH e da via de exposição (ACGIH 2005).

Alguns estudos evidenciam que os PAH podem causar doenças e disfunção ao nível da reprodução, do desenvolvimento neuro e imunológico em humanos e animais de laboratório (ATSDR, 1995).

A exposição a PAH pode provocar vômitos, problemas do sistema respiratório, no feto podem causar redução de peso e do crescimento fetal (Kamal *et al.*, 2015).

Os PAH são promotores de vários tipos de inflamações, contribuindo para um risco aumentado do aparecimento de cancros, bem como para o desenvolvimento mais

rápido de doenças respiratórias e cardiovasculares (Bae *et al.*, 2010; Kamal *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2013).

### **I. 3. Legislação**

O Decreto-Lei n.º 118/2013, de 20 de agosto, substituiu os diplomas legais anteriores, transpondo para direito nacional a Diretiva n.º 2010/31/UE, incluindo, num só diploma, o Sistema de Certificação Energética dos Edifícios (SCE), o Regulamento de Desempenho Energético dos Edifícios de Habitação (REH) e o Regulamento de Desempenho Energético dos Edifícios de Comércio e Serviços (RECS).

Apesar do Decreto-Lei n.º 118/2013 permitir a compilação de alguns diplomas, não define a obrigatoriedade da certificação da QAI. No entanto, refere os valores mínimos de caudal de ar novo de acordo com o tipo de espaço e os limiares de proteção para as concentrações de poluentes do ar interior, de forma a garantir a saúde e bem-estar das pessoas. Refere a importância da ventilação natural eficaz em relação à ventilação forçada de forma a otimizar e economizar recursos, promovendo a eficiência energética e redução de custos. O referido diploma menciona a necessidade do controlo das fontes de poluição e a adoção de medidas preventivas, ao nível da conceção, assim como do funcionamento de edifícios, de maneira a cumprir os requisitos legais para a redução de possíveis riscos para a saúde pública. Para o cumprimento das alterações impostas pelo Decreto-Lei n.º 118/2013, foi aprovada e publicada a Portaria nº353-A/2013, de 4 de Dezembro. De salientar que em Portugal não existe legislação para o controlo de PAH na qualidade do ar interior, e para a qualidade do ar exterior só existe legislação para um PAH (benzo[a]pireno).

A tabela 2 apresenta os limiares de proteção para o CO<sub>2</sub>, CO, COV totais e material particulado (PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>) segundo a portaria nº353-A/2013, de 4 de Dezembro. As condições de pressão e temperatura a que as concentrações indicadas se referem são 1 atm e 20°C.

**Tabela 4 - Limiar de proteção e margem de tolerância para (CO<sub>2</sub>, CO, COV e matéria particulada (PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>)) (adaptado da portaria nº 353- A/2013 de 4 de dezembro)**

<b>Poluentes</b>	<b>Limiar de proteção</b>	<b>Margem de tolerância (%)</b>
Partículas em suspensão (fração PM <sub>10</sub> ) (µg/m <sup>3</sup> )	<b>50</b>	<b>100</b>
Partículas em suspensão (fração PM <sub>2,5</sub> ) (µg/m <sup>3</sup> )	<b>25</b>	<b>100</b>
Compostos Orgânicos Voláteis totais (COV) (ppb)	<b>260</b>	<b>100</b>
Monóxido de carbono (CO) (ppm)	<b>9</b>	<b>-</b>
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) (ppm)	<b>1250</b>	<b>30</b>

#### **I. 4.Churrasqueiras**

Devido às mudanças sociais e económicas, o estilo de vida e os hábitos alimentares das pessoas têm vindo a mudar. Comer em restaurantes tornou-se um hábito comum da população em geral. As condições e características dos espaços (arquitetura, características dos materiais de construção, arejamento e ventilação forçada, entre outros) e a forma de confeccionar os alimentos, muitas vezes em quantidades elevadas e de forma intensiva, podem conduzir à emissão de poluentes atmosféricos em quantidade significativa e de diferentes tipos e à sua maior ou menor concentração nos espaços interiores. Consumidores e trabalhadores ficarão sujeitos a estes poluentes, durante o tempo de permanência nesses locais. Durante as últimas décadas, alguns estudos têm sugerido um risco acrescido de desenvolvimento de doenças respiratórias e alguns tipos de cancro (cancro de bexiga e pulmão) em funcionários envolvidos na preparação de alimentos (Coggon *et al.*, 1986; Schoenberg *et al.*, 1984; Ko *et al.*, 2000; Balasubramanian, 2006).

Atualmente existem poucos estudos que evidenciem os níveis de exposição a COV, CO, CO<sub>2</sub> e PAH no ar interior e no alimento grelhado em churrasqueiras que usam carvão vegetal como combustível (tabelas 3 e 4). É neste enquadramento que o trabalho presente foi planeado e desenvolvido.

**Tabela 3 - Concentrações de CO, CO<sub>2</sub> e PAH (média ± SD; gama) no ar interior e exterior de churrasarias que utilizam carvão vegetal**

País	Informações adicionais	Ar interior				Ar exterior			Referência
		CO <sub>2</sub>	CO	nº PAH	ΣPAH	CO <sub>2</sub>	CO	ΣPAH	
		ppm	µg/m <sup>3</sup>		µg/m <sup>3</sup>	ppm	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	
Coreia	Churrasarias	1648±209 (1364-1868)	15703±3041 (11543-18743)	-	-	512±62,1 (461-609)	1920±133,1 (1869-1931)	-	Lee <i>et al.</i> (2001)
China	Churrasarias (PM <sub>10</sub> )	-	-	22	22,5	-	-	-	Kuo <i>et al.</i> (2006)
China	Churrasarias (ar total)	-	-	21	58,81±23,89 (38,31-89,71)	-	-	-	Chen <i>et al.</i> (2012)

**Tabela 4 - Concentrações de PAH (média ± SD; gama, exceto indicado o contrário) em frango grelhado com carvão vegetal**

País	Alimento analisado	nº amostras	nº PAH	ΣPAH (µg/kg.)	Referência
Kuwait	Frango cozinhado com carvão vegetal	4	16	222 (48,2-342)	Alomirah <i>et al.</i> (2011)
República da Coreia	Produtos de carne comercial incluindo frango churrasco (carvão)				Chung <i>et al.</i> (2011)
	Cru	5	7	nd	
	Grelhado com carvão	10		9,46	
China, província Liaoning,	Alimentos recolhidos numa praça de alimentação incluindo churrasco de porco		16	53,2 <sup>a</sup>	Duan <i>et al.</i> (2016)
Dinamarca	Frango de churrasco de restaurantes		24	4,3 ± 3,6	Duedahl-Olesen <i>et al.</i> (2015)
Malásia		18	3	(4,63-12,4)	Farhadian <i>et al.</i> (2010)

nd- não detetado; <sup>a</sup> – média



## **Capitulo II: PARTE EXPERIMENTAL**

## II. 1. Caracterização dos locais da amostragem

Para a realização deste trabalho escolheram-se duas churrasqueiras localizadas no distrito do Porto: uma no concelho de Valongo (CA) e outra no concelho de Amarante (CAM). A campanha de amostragem decorreu durante duas semanas consecutivas em cada churrasqueira. Em cada semana utilizaram-se diferentes tipos de carvão.

Na primeira semana de amostragem na churrasqueira CA usou-se o carvão A e na segunda semana de amostragem o carvão C. Na churrasqueira CAM na primeira semana foi usado o carvão B e na segunda semana de amostragem utilizou-se o carvão A.

Na tabela 5 resumem-se as características principais dos carvões utilizados.

**Tabela 5: Resumo das principais características dos carvões utilizados**

	<b>Carvão A</b>	<b>Carvão B</b>	<b>Carvão C</b>
<b>Madeira utilizada</b>	Acácia	Acácia	Não especificada
<b>Cinzas*</b>	0,67%	0,70%	0,84%
<b>Voláteis*</b>	6,7%	8,8%	15%
<b>Carbono Fixo*</b>	93%	91%	84%

\* Os valores do teor de cinza, teor de voláteis e teor de carbono fixo foram determinados de acordo com a norma 1860-2 (requisitos para o carvão de churrasco).

Os carvões A e B são comercializados com a indicação de serem menos poluentes e conterem menos toxinas do que os tradicionais (carvão C).

Em ambas as churrasqueiras foram monitorizados os PAH no ar respirável do operador na fase gasosa e na fase particulada. No ar interior das churrasqueiras foram monitorizados os COV totais, CO, CO<sub>2</sub>, formaldeído e O<sub>3</sub> e fase particulada (PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>10</sub>), assim como parâmetros de conforto térmico: temperatura (T) e humidade relativa (RH). No entanto apenas vão ser apresentados os resultados obtidos para COV, CO<sub>2</sub>, CO e Temperatura.

O período de amostragem diário foi de cerca de 4 horas de modo a que a monitorização cobrisse o maior tempo possível e de maior intensidade de trabalho para o operador exposto.

Na tabela 6 apresentam-se algumas das características dos espaços em que o trabalho experimental de amostragem foi desenvolvido. Na tabela 7 apresenta-se o ciclo diário normal de funcionamento de ambas as churrasqueiras.

**Tabela 6 - Caracterização das churrasqueiras escolhidas (CA e CAM)**

	<b>CA</b>	<b>CAM</b>
<b>Localização</b>	Alfena	Amarante
<b>Sala de confeção de grelhados</b>		
Comprimento 1 (m)	7	4,11
Largura 1 (m)	7,21	3,27
Altura (m)	2,50	2,50
Área Total (m <sup>2</sup> )	50,5	13,4
Ar condicionado	Não	Sim
Principais materiais	Tijoleira	Tijoleira
Revestimento do piso	Tijoleira	Tijoleira
Revestimento da parede	Pladur	Tinta vermelha
Revestimento do teto	Pladur	Tinta branca
Nº de portas	2	2
Nº janelas	0	0
<b>Grelhador (grill)</b>		
Largura (m)	0,31	0,89
Comprimento (m)	3,20	1,50
Profundidade (m)	0,38	0,21
Altura (m)	0,89	0,84
Área (m <sup>2</sup> )	0,98	1,34
Volume (m <sup>3</sup> )	1,08	0,27
Nº de sacos utilizados de carvão (60 dm <sup>3</sup> por saco)	3	0,75

**Tabela 7- Horário e principais atividades observadas nas duas churrasqueiras (CA e CAM)**

<b>Horário</b>	<b>Principais atividades</b>
10:00-10:30	Início da jornada de trabalho
10:30-11:00	Colocação de carvão no <i>grill</i> e arranque
11:00-11:30	Início da confeção dos alimentos no <i>grill</i>
11:30-15:00	Confeção dos alimentos no <i>grill</i>
15:00-18:00	Pausa
18:00-18:30	Fim de pausa; retorno ao trabalho
18:30-19:00	Colocação de carvão no grill e arranque
19:00-22:00	Confeção dos alimentos no grill
22:00-22:30	Fim do dia de trabalho

## II. 2.Recolha de Amostras

No início da campanha, cada operador preencheu um questionário estruturado que foi adaptado de um questionário previamente validado (ISAAC 2000; WHO 2002).O questionário recolheu informação sobre a idade, o número de anos como churrasqueiro e fatores associados à exposição de PAH, nomeadamente hábitos de tabagismo, e sobre o tipo de refeições mais consumidas (cozidos, grelhados,...) durante os últimos dois dias. Todos os participantes leram e assinaram formulários de consentimento informado aprovados pelo Conselho de Ética da Universidade do Porto. Durante dez dias foram monitorizadas as exposições diárias dos operadores que estavam diretamente envolvidos em atividades do grill. Em cada churrasqueira, a amostragem de ar na fase particulada e na fase gasosa foi realizada segundo a norma Niosh 5506, durante um período contínuo de 4 h. O período escolhido teve sempre em atenção o início do dia de trabalho até à pausa do operador de forma a garantir que a monitorização incluía três fases: início da combustão, da confeção de alimentos e o período de maior intensidade de trabalho no grill.

Durante a campanha de amostragem, o operador foi incentivado a movimentar-se como num dia normal de trabalho. A amostragem de ar foi feita com uma bomba portátil (AirCheck 2000, modelo 210-2002; Skc) com ligação a um ciclone com cassete para recolha de partículas respiráveis (PM<sub>4,0</sub>) e um tubo de adsorção de resina XAD- 2 (50 mg/ 100mg; SKC). O caudal de aspiração usado foi 2,5 L/min. A bomba de amostragem foi colocada na cintura de cada operador de maneira a não prejudicar a rotina normal do operador. O ciclone, por sua vez, foi colocado na zona do peito do operador. Para a recolha da fração particulada foram usados filtros de membrana de politetrafluoroetileno com anel de suporte de polimetilpenteno (porosidade de 2 µm, Ø37 mm, SKC Ltd., Reino Unido). Diariamente o caudal de aspiração do sistema de amostragem era verificado e, se necessário ajustado. Após a amostragem, os filtros e os tubos de adsorção foram armazenados no congelador (-20 ° C) até se poder proceder à análise.

As concentrações de COV totais, CO, CO<sub>2</sub>, e os valores de T do ar interior das churrasqueiras foram monitorizados diariamente com uma sonda multiparamétrica (IQ-610 Quality probe, GrayWolf Sensing Solutions, Irlanda). A sonda foi colocada na zona de trabalho e o mais perto possível do *grill*. Os níveis de matéria particulada, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, foram quantificados com um medidor de partículas (Lighthouse 3016 IAQ; Lighthouse Worldwide Solutions, Holanda). A monitorização dos poluentes gasosos e das partículas foi realizada num período de quatro horas em contínuo, coincidente com o período de amostragem do ar respirável descrito anteriormente.

A sonda multiparamétrica foi regularmente verificada (calibração interna) de acordo com as especificações dos fabricantes. Todas as monitorizações foram realizadas na presença

do responsável pela amostragem de forma a diminuir erros e interferências externas à amostragem.

Em cada dia de amostragem também foram recolhidas porções de frango cru e de frango grelhado. As amostras de alimentos foram cortadas, trituradas e conservadas a -20°C até análise de acordo com Torrinha *et al.* (2014).

### **II. 3.Extração e determinação cromatográfica de PAH**

A análise dos PAH foi feita de acordo com Castro *et al.* (2009, 2011) que descreve em pormenor todas as etapas da validação do método analítico utilizado. O método baseia-se na extração por radiação de microondas e quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção por fluorescência (17 compostos) e UV-Vis (acenaftileno) Castro *et al.* (2009, 2011).

A extração de PAH das partículas (PM<sub>4,0</sub>) retidas nos filtros e dos tubos de adsorção (PAH da fase gasosa) foi realizada no microondas (MARS-X 1500W (Microwave Accelerated Reaction System for Extraction and Digestion, CEM, Mathews, NC, EUA) em vasos de quartzo com 25 mL e 15 mL de acetonitrilo, respetivamente, a 110 °C durante 20 min e com agitação magnética (Castro *et al.* 2009, 2011). Para o alimento (frango cru e frango grelhado), usaram-se amostras de cerca de 1g sendo a extração realizada com 10 mL de acetonitrilo, nas condições anteriormente descritas (Gomes *et al.*, 2013).

Após a extração, procedeu-se à evaporação total do solvente através de um evaporador rotativo (Buchi, R-200, Flawil, Suíça) à temperatura de 2 °C. Antes da análise cromatográfica, o resíduo (extrato) foi redissolvido em 250 µL de acetonitrilo e filtrado, com filtros de PTFE (0,2 µm de porosidade x 13 mm, Teknokroma) para um *vial amber* de 1 mL. As amostras foram analisadas por um cromatógrafo (Shimadzu LC system, Corporation, Quioto, Japão), equipado com uma bomba (DGU-20AS), um desgaseificador (DGU-20AS), um injector automático (SIL 20A) e com um detetor de radiação ultra-violeta (SPD-M20A) de fluorescência (RF-10AXL). Cada extrato foi analisado pelo menos em triplicado.

## **Capitulo III: RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### III. 1 Perfis diários de COV totais, CO<sub>2</sub>, CO e temperatura do ar ambiente

Os perfis diários de emissão de COV totais, CO<sub>2</sub> e CO na churrascaria CAM são apresentados nas figuras 1, 2 e 3 para os dois carvões em estudo nessa churrascaria (A e B). Na figura 4 representam-se os perfis de temperatura para os vários dias e para ambos os carvões. De uma forma geral, podem observar-se perfis semelhantes de emissão de COV, CO<sub>2</sub> e CO para os dois tipos de carvão, existindo contudo alguns aspetos diferentes. Salienta-se contudo que como o número de amostragens com o carvão B foi menor, algumas diferenças aparentes não podem ser confirmadas.

Relativamente aos COV totais (figura 1) há uma tendência, com ambos os carvões, para que os valores não variem muito ao longo de um mesmo período diário. Contudo, observam-se valores mais altos (e mais notoriamente em alguns dos dias) no período de arranque e mais tarde na altura de maior consumo (entre as 12 h e as 13 h, sensivelmente). Os valores de COV totais medidos nos vários dias, para ambos os carvões, encontraram-se na sua grande maioria acima de cerca de 500 ppb e abaixo de 2000 ppb, à exceção de um dos dias, com a utilização do carvão B (máximo atingido de 2856 ppb). Parece haver uma tendência para valores mais elevados de COV com a utilização do carvão B, mas atendendo ao menor número de amostragens feitas para este carvão, não se pode afirmar que essa tendência exista, realmente.

Relativamente ao dióxido de carbono (figura 2) os perfis obtidos para ambos os carvões na churrascaria CAM apresentam como ponto comum a gama de valores encontrados para o conjunto dos dias, entre cerca de 600 e 1800 ppmv. Contudo, observa-se que com o carvão A, à exceção do dia 4, a tendência é que os valores mais elevados de concentração de CO<sub>2</sub> se registem no período de maior consumo, enquanto que com o carvão B os níveis mais elevados são observados no período de arranque.

Os perfis de concentração de monóxido de carbono (figura 3) apresentam igualmente semelhanças, para os dois carvões. Observam-se contudo, para este poluente e em particular para o carvão A, com maior número de amostragens, oscilações significativas de concentração em alturas diferentes, para os vários períodos de amostragem e nem sempre coincidentes com as alturas de arranque ou do período e maior intensidade de trabalho.

A gama de valores de concentração de CO mantém-se para a maioria dos casos entre cerca de 3 e 35 ppm, excetuando o dia 2, com o carvão B em que se volta a registar um pico de concentração (45 ppm) bastante acima de todos os outros valores medidos, para ambos os carvões. Como já foi referido, seria necessário dispor de um maior número de amostragens, com este carvão, para poder confirmar se esta diferença de comportamento (que também foi notória, no mesmo dia, para o CO<sub>2</sub>) é ou não significativa.

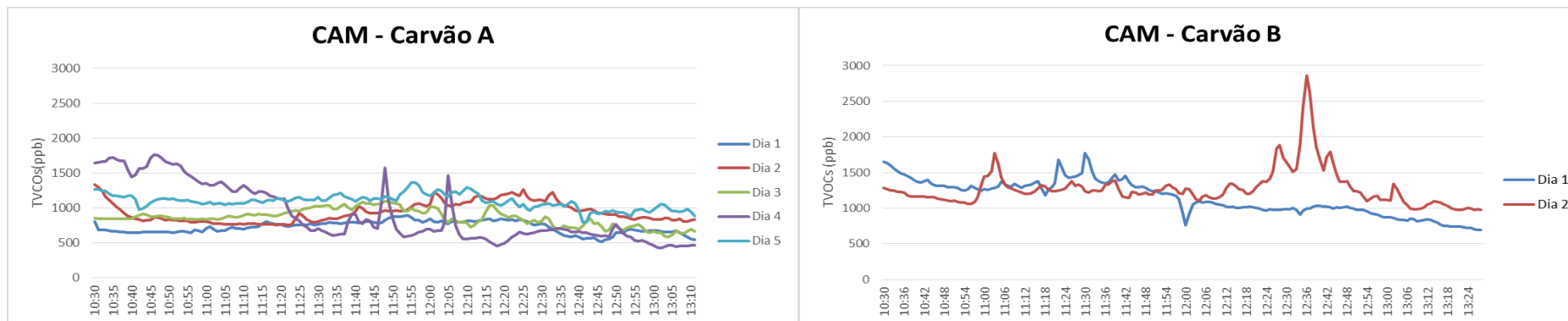


Figura 2- Perfis diários de COV totais (ppb) na churrascaria CAM para o carvão A e para o carvão B

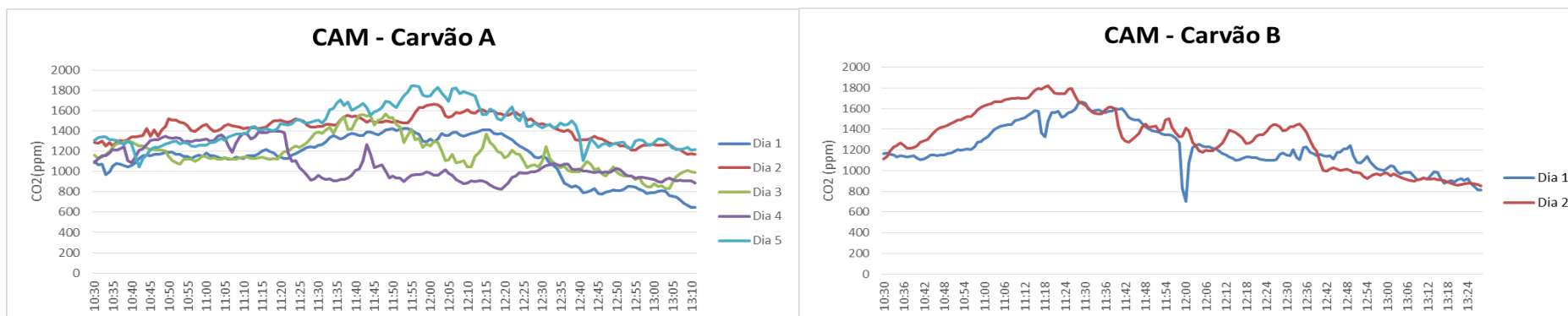


Figura 2- Perfis diários de CO<sub>2</sub> (ppm) na churrascaria CAM para o carvão A e B

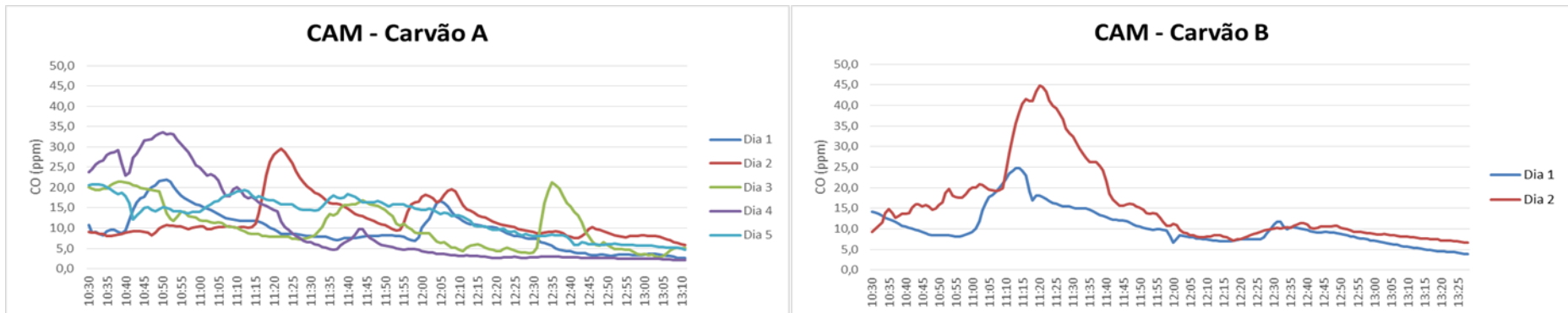


Figura 3- Perfis diários de CO (ppm) na churrascaria CAM para o carvão A e para o carvão B

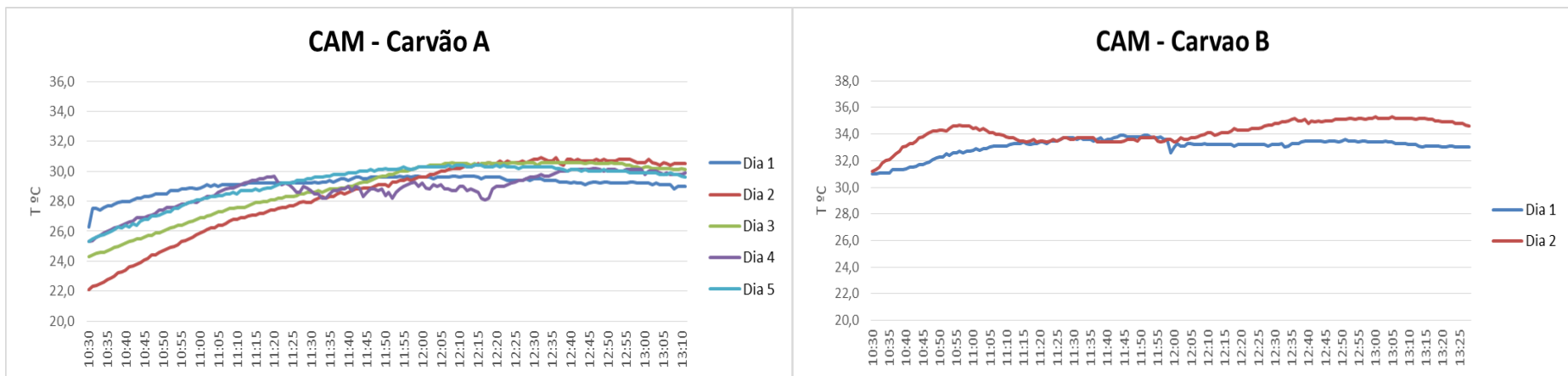


Figura 4- Perfis diários de T (°C) na churrascaria CAM para o carvão A e para o carvão B

Comparando, para os três poluentes (figuras 1, 2 e 3) perfis com gamas de valores semelhantes ao longo do dia, para ambos os carvões, pode dizer-se que para o caso do carvão B os níveis de concentrações mais altas persistem durante mais tempo, o que representa uma quantidade de poluente emitido para o ar ambiente, maior.

Os perfis de temperatura para ambos os carvões, na churrascaria CAM apresentados na figura 4 mostram que a temperatura nos locais de amostragem nunca ultrapassou os 36°C. Verifica-se que para o carvão A se manteve mesmo abaixo de 31 °C. É visível que as temperaturas no início do período de amostragem são diferentes, para os vários dias (o que pode ser justificado por temperaturas exteriores também diferentes, em cada dia) e que quando foi usado o carvão B, as temperaturas iniciais no local já eram próximas dos 30°C. Para valores iniciais semelhantes da temperatura (dia 4 para o carvão A e dias 1 e 2 para o carvão B a evolução é semelhante nos dois casos.

Nas figuras 5, 6 e 7 apresentam-se os perfis das concentrações de COV totais, CO<sub>2</sub> e CO correspondentes às medições realizadas na churrascaria CA, com a utilização dos carvões A e C. Na figura 8 apresenta-se o perfil de temperaturas observado nos mesmos períodos, com ambos os carvões. Para o carvão C só foi possível realizar uma amostragem.

Quando se comparam os resultados obtidos para os dois carvões, relativamente ao mesmo poluente, pode concluir-se que o comportamento é semelhante, se se excluírem os valores correspondentes ao período de arranque nos dias 1 e 3, em que se usou o carvão A. Para os COV totais (figura 5), para o CO<sub>2</sub> (figura 6) e para o CO (figura 7) as gamas de concentrações para um e outro carvão são semelhantes entre si e os valores mais elevados encontram-se nos períodos de arranque ou de maior intensidade do *grill*. De salientar que para o CO a sonda só tem sensibilidade até 500 ppm e para o CO<sub>2</sub> é de 10000 ppm. Os valores registados acima da sensibilidade da sonda (dia 1 para o CO e dia 3 para CO e CO<sub>2</sub> para o carvão A) podem não ser fiáveis (limitação do equipamento).

Para os COV totais (figura 6) observa-se que algumas medições se aproximaram de 16000 ppb, e isso ocorreu ou na fase de arranque (carvão A) ou durante o período de maior intensidade do *grill* (carvão A e carvão C). Para o dióxido de carbono (figura 6), e se se excluírem os períodos de arranque dos dias 1 e 3 relativos ao carvão A, observa-se que as gamas de concentrações medidas são muito semelhantes, para ambos os carvões, ultrapassando pontualmente os 2000 ppm durante o período de maior intensidade do *grill*. O mesmo pode ser observado para o CO (figura 7), sendo neste caso visível que, para ambos os carvões, o valor mais alto da gama de concentrações registadas apenas ultrapassou 200 ppm pontualmente no dia 3, perto das 20h, para o carvão A, e pelas 18h30 no dia de amostragem com o carvão C (excluídos os períodos de arranque dos dias 1 e 3, para o carvão A). Para o perfil de temperatura (figura 8) também é possível concluir que a

gama de temperaturas atingidas com a utilização do carvão C no dia de amostragem realizada com este carvão é comparável com as gamas de temperatura registadas quando se usou o carvão A, nesta churrasqueira.

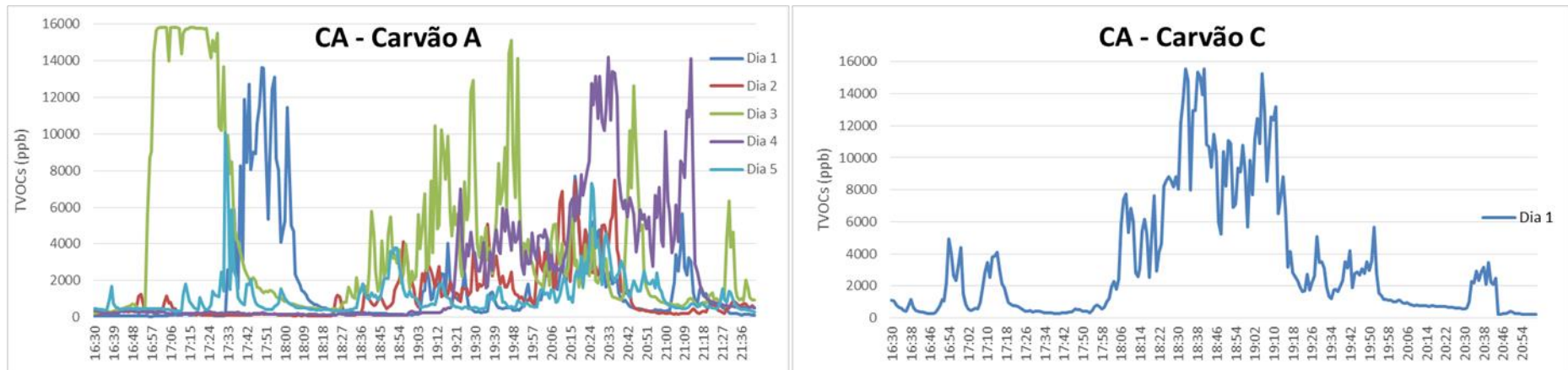


Figura 5- Perfis diários de COV totais (ppb) na churrascaria CA para o carvão A e para o carvão C

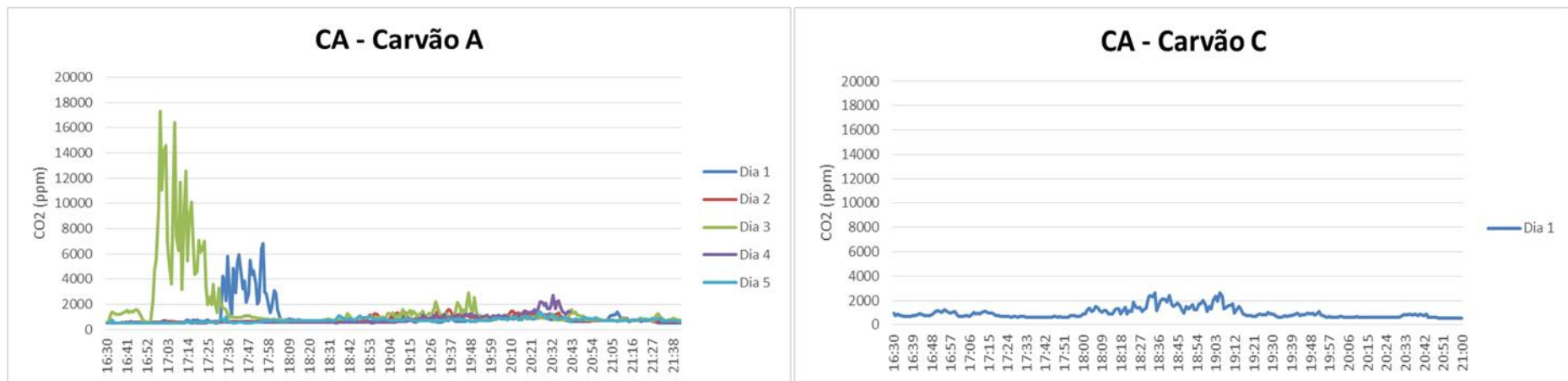


Figura 6- Perfis diários de CO<sub>2</sub> (ppm) na churrascaria CA para o carvão A e para o carvão

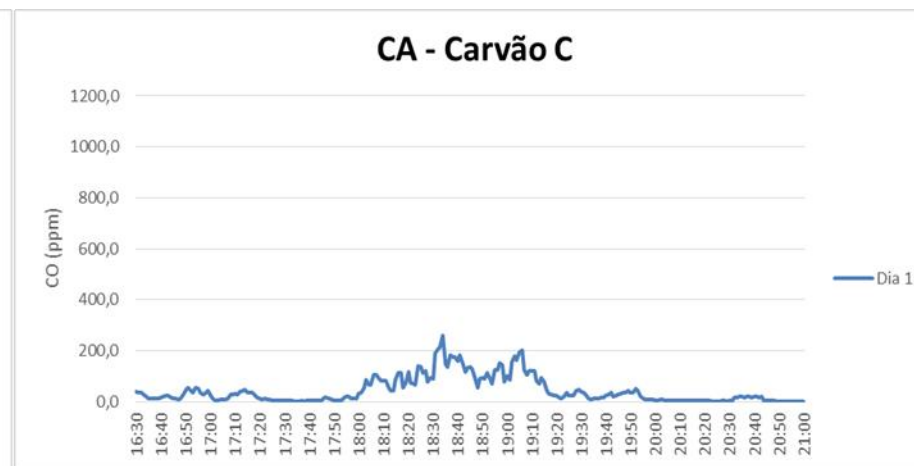
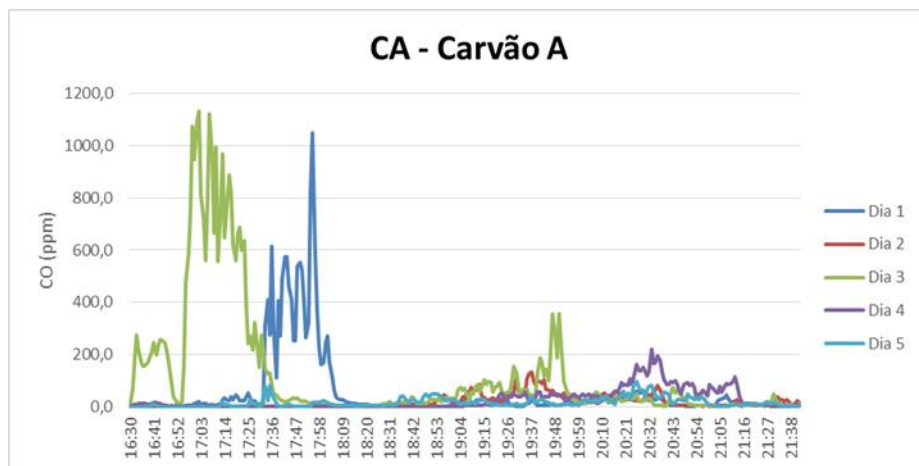


Figura 7- Perfis diários de CO (ppm) na churrascaria CA para o carvão A e C

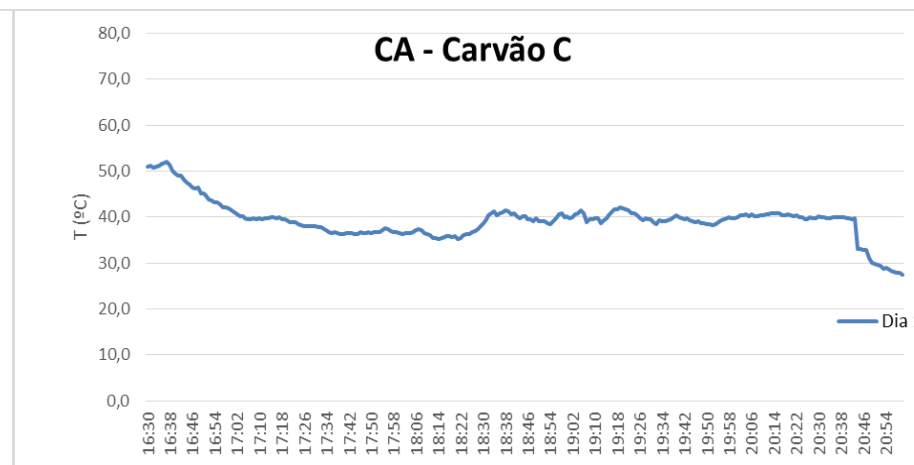
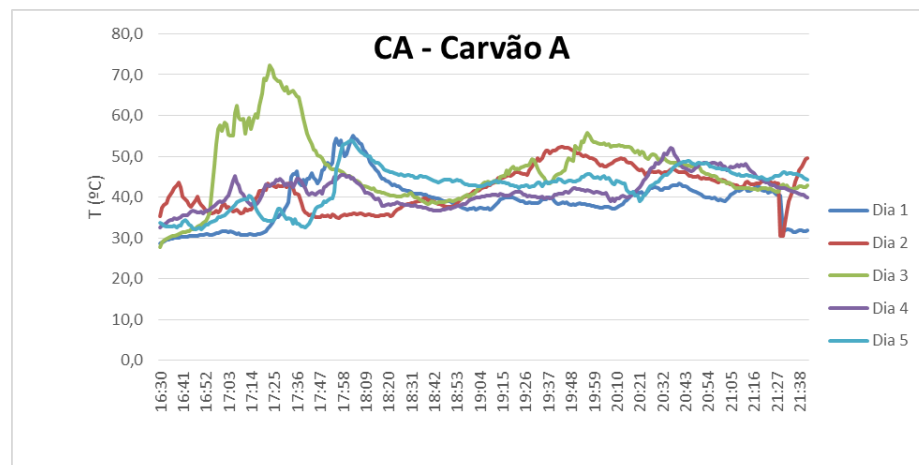


Figura 8 -Perfis diários de T (°C) na CA para o carvão A e para o carvão C

Excluindo da análise os períodos de arranque dos dias 1 e 3 com o carvão A, apesar das semelhanças descritas anteriormente, parece haver uma maior quantidade de poluentes emitidos com o carvão C, durante o período de utilização mais intensiva. Devendo esta hipótese ser confirmada com um número maior de amostragens, pode observar-se que para o conjunto de resultados disponíveis para a churrascaria CA, os níveis mais altos de concentração (COV, CO<sub>2</sub> e CO) se mantêm durante um período mais longo. No caso do carvão A, apesar de se atingirem valores da mesma ordem de grandeza ou até superiores, pontualmente, eles não persistem durante tanto tempo. Para o carvão A, os perfis têm uma oscilação mais acentuada nessa janela horária e permanecem mais tempo em valores mais baixos de concentração.

Quando se comparam os resultados das duas churrascarias, pode desde logo observar-se que a gama de concentrações encontrada para os três poluentes é muito maior para a churrascaria CA do que para a churrascaria CAM, independentemente do tipo de carvão. Para os COV uma grande parte dos valores da churrascaria CA situa-se acima do valor de 2000 ppb, nunca atingido pelo carvão A, na churrascaria CAM. Os valores registados de temperatura na churrascaria CA (entre cerca de 30 e de 70°C) são igualmente bastante superiores aos medidos na churrascaria CAM. Esta diferença terá que ser essencialmente justificável pelas características diferentes de ambos os locais e eventualmente dos modos de operação, já que o carvão A foi usado quer numa quer noutra churrascaria.

Os resultados obtidos em ambas as churrascarias - CAM e CA – mostram que existem períodos de tempo significativos em que as concentrações de COV totais, CO e CO<sub>2</sub> são bastante superiores aos limiares de proteção estabelecidos pela portaria nº 353-A/2013 de 4 de dezembro (260 ppb, 9 ppm e 1250 ppm, respetivamente; Tabela 2). Mesmo sendo difícil, se não mesmo impossível chegar a valores da ordem de grandeza destes limiares, em locais com este tipo de utilização, será recomendável melhorar bastante os sistemas de ventilação existentes em ambas as churrascarias e com maior pertinência ainda, na churrascaria CA.

### **III. 2 Níveis de PAH no ar ambiente (fase gasosa, matéria particulada e ar total)**

Durante a campanha de amostragem nas churrasqueiras foram monitorizados os níveis de 18 PAH emitidos na queima de três tipos diferentes de carvão (carvão A, carvão B e carvão C) na fase particulada, na fase gasosa e no ar total, como mostram resumidamente as tabelas 7 (churrascaria CAM, com os carvões A e B) e 8 (churrascaria

CA, com os carvões A e C). Nas tabelas 8 e 9 apresentam-se os valores das medianas e as gamas de concentrações obtidas para cada um dos 18 PAH na fase particulada (PM), na fase gasosa (FG) e no ar total. Apresentam-se também os três somatórios das medianas dos PAH carcinogénicos,  $\sum\text{PAH}_{\text{carc}}$  (naftaleno, benz(a)antraceno, criseno, benzo(b+j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,l)pireno, dibenz(a)antraceno, e indeno(1,2,3-c,d)pireno) e gamas correspondentes, e os três somatórios das medianas de todos os PAH analisados,  $\sum\text{PAH}$  e respetivas gamas.

Considerando os valores do somatório de medianas de todos os PAH ( $\sum\text{PAH}$ ) na fase particulada observa-se que variou entre 18,2 ng/m<sup>3</sup> na churrasqueira CA, quando se utilizou o carvão C, e 30,9 ng/m<sup>3</sup> na churrasqueira CAM quando se usou o carvão B. O valor mínimo de 17,6 ng/m<sup>3</sup> para este somatório foi observado na churrasqueira CA quando se utilizou o carvão C e o valor máximo de 127,3 ng/m<sup>3</sup> foi obtido na churrasqueira CAM com a utilização do carvão A. Relativamente à fase gasosa, como seria de esperar o somatório das medianas dos PAH é mais elevada do que na fase particulada, variando entre os valores 116,8 ng/m<sup>3</sup> na churrasqueira CA com a utilização do carvão C e os 318,0 ng/m<sup>3</sup> na CAM com a utilização do carvão A.

Verifica-se também que independentemente do carvão usado o somatório das medianas de concentração de todos os PAH analisados é sempre maior na churrasqueira CAM, podendo este facto ser justificado pelas próprias condições físicas das duas churrasqueiras. Este resultado parece corroborar o que já foi referido para os poluentes COV totais, CO<sub>2</sub> e CO, na secção III.1. No caso da churrasqueira CAM para além da ventilação deficiente que já foi apontada anteriormente, salienta-se o facto de a área envolvente ao grelhador e da sala de confeção de grelhados serem mais pequenas que na churrasqueira CA. No entanto, quando se observam as concentrações individuais de cada PAH, numa e noutra churrasqueira, com a utilização do carvão A, verifica-se que o principal responsável por um somatório mais elevado na churrasqueira CAM é o acenaftileno. Muitos outros aparecem com concentrações mais baixas, na churrasqueira CAM. Para os carvões B e C, também é possível observar a predominância do acenaftileno na churrasqueira CAM, embora para estes carvões, os teores de muitos outros PAH também sejam mais elevados nessa churrasqueira.

Quanto ao valor de  $\sum\text{PAH}_{\text{carc}}$  pode-se observar que é igualmente mais elevado na fase gasosa, mas a proporção entre a concentração total na fase particulada e a concentração total na fase gasosa é maior do que a que se observa para o  $\sum\text{PAH}$ . Os valores mínimos de  $\sum\text{PAH}_{\text{carc}}$  na fase particulada variaram (8,70 ng/m<sup>3</sup>), e na fase gasosa (2,10 ng/m<sup>3</sup>) observam-se na churrasqueira CAM, com a utilização do carvão A. Recentemente, Chen *et al.* (2012) verificaram que os PAH presentes na fase gasosa contribuíam com 58-97% do total de PAH no ar total (fase gasosa mais fase particulada)

de churrascarias chinesas. De acordo com os resultados anteriormente apresentados (tabelas 8 e 9), o somatório das medianas de concentrações de todos os PAH na fase gasosa representa de 86,5 a 96,3% do valor correspondente no ar total.

Comparando agora os resultados obtidos no presente trabalho com os de Chen *et al.* (2012) na tabela 3, constata-se que os valores obtidos para  $\Sigma$  de 21 PAH no ar total são muito superiores aos observados nas churrascarias estudadas. Relativamente à fase particulada Kuo *et al.* (2006) referem-se a  $PM_{10}$  (tabela 3) e por isso não são comparáveis com os do presente trabalho. No entanto a ordem de grandeza é muito superior.

**Tabela 8 - Concentrações de PAHs (mediana, gama; ng/m<sup>3</sup>) na fração particulada (PM<sub>4,0</sub>), gasosa (FG) e no ar total da churrascaria CAM.**

PAH	Carvão A			Carvão B		
	PM <sub>4,0</sub>	FG	Ar Total	PM <sub>4,0</sub>	FG	Ar Total
Naftaleno	0,35 (0,16-3,23)	61,58 (0,16-155,58)	61,93 (0,33-158,81)	0,16*	53,56 (14,58-80,47)	53,72 (14,74-80,63)
Acenaftileno	7,23*	227,36 (112,76-320,11)	234,59 (119,99-327,34)	7,23*	195,78 (157,18-236,12)	203,01 (164,41-243,56)
Acenafteno	0,49*	8,17 (0,49-13,62)	8,66 (0,98-14,11)	0,49*	9,94 (0,49-13,05)	10,43 (0,98-13,54)
Fluoreno	0,08 (0,04-0,19)	5,01 (0,03-6,60)	5,09 (0,15-6,79)	0,07 (0,04-0,12)	6,73 (3,39-12,24)	6,80 (3,44-12,29)
Fenantreno	0,11 (0,11-0,33)	11,22 (0,30-13,96)	11,33 (0,41-14,28)	0,27 (0,17-0,36)	12,04 (4,90-21,21)	12,31 (5,08-21,53)
Antraceno	0,74 (0,50-1,14)	0,23 (0,23-1,59)	0,97 (0,74-2,33)	0,69 (0,51-0,89)	0,23 (0,23-1,66)	0,92 (0,82-2,28)
Fluoranteno	0,46 (0,38-0,57)	1,17 (0,11-1,44)	1,63 (0,56-2,01)	0,44 (0,36-0,52)	1,33 (0,11-1,55)	1,77 (0,53-1,99)
Pireno	0,29 (0,19-0,54)	1,31 (0,38-1,85)	1,60 (0,69-2,34)	0,32 (0,27-0,38)	1,31 (0,03-1,96)	1,63 (0,35-2,27)
Benz(a)antraceno	0,13 (0,10-0,16)	0,02*	0,15 (0,12-0,18)	0,11 (0,09-0,19)	0,02*	0,13 (0,11-0,21)
Criseno	0,72 (0,34-2,12)	0,34*	1,06 (0,69-2,46)	1,28 (0,93-1,75)	0,34*	1,62 (1,27-2,10)
Benzo(b+j)fluoranteno	0,65 (0,24-1,48)	0,65*	1,30 (0,89-2,13)	0,65*	0,65*	1,30

**Tabela 8 - Concentrações de PAHs (mediana, gama; ng/m<sup>3</sup>) na fração particulada (PM<sub>4,0</sub>), gasosa (FG) e no ar total da churrascaria CAM – (Cont)**

PAH	Carvão A			Carvão B		
	PM <sub>4,0</sub>	FG	Ar Total	PM <sub>4,0</sub>	FG	Ar Total
Benzo(a)pireno	0,20 (0,14-1,07)	0,03*	0,23 (0,17-1,09)	0,17 (0,04-0,25)	0,03*	0,20 (0,07-0,28)
Dibenzo(a,l)pireno	0,28*	0,28*	0,56	0,28*	0,28*	0,56
Dibenz(a,h)antraceno	8,52 (6,30-43,69)	0,48*	9,00 (6,78-44,17)	9,03 (4,74-11,26)	0,48*	9,51 (5,22-11,74)
Benzo(g,h,i)perileno	7,96 (5,65-64,48)	0,06*	8,02 (5,71-64,54)	8,94 (2,88-30,16)	0,06*	9,00 (2,94-30,22)
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	0,60 (0,42-2,34)	0,07*	0,67 (0,49-2,41)	0,65 (0,07-0,86)	0,07*	0,72 (0,14-0,93)
$\Sigma$ PAHs	28,99 (25,21-127,29)	318,0 (124,2-511,7)	347,0 (149,4-639,0)	30,92 (20,12-49,15)	282,9 (244,0-316,2)	313,8 (292,5-361,3)
$\Sigma$ PAHs <sub>carc</sub> <sup>1</sup>	11,50 (8,70-53,62)	63,51 (2,10-157,51)	75,01 (10,79-209,72)	12,84 (7,72-14,86)	55,49 (16,51-82,40)	68,33 (24,92-96,42)

\*Quando a concentração do PAH se encontrou abaixo do limite de detecção utilizou-se o valor de  $\frac{LOD}{\sqrt{2}}$  (Hornung and Reed 1990).

<sup>1</sup>  $\Sigma$ PAHs<sub>carc</sub>: Naftaleno, Benz(a) antraceno, Criseno, Benzo(b+j)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Dibenzo(a,l)pireno, Dibenz(a,h)antraceno, Indeno(1,2,3-c,d)pireno

**Tabela 9 - Concentrações de PAHs (mediana, gama; ng/m<sup>3</sup>) na fração particulada (PM<sub>4,0</sub>), gasosa (FG) e no ar total da churrascaria CA.**

PAH	Carvão A			Carvão C		
	PM <sub>4,0</sub>	FG	Ar Total	PM <sub>4,0</sub>	FG	Ar Total
Naftaleno	2,65 (1,91-3,25)	92,19 (54,69-122,69)	94,84 (57,13-124,60)	0,16 (0,16-0,27)	51,18 (40,94-89,71)	51,34 (41,11-89,87)
Acenaftileno	7,23*	90,00 (73,13-110,27)	97,23 (80,37-117,51)	7,23*	54,64 (7,23-57,83)	61,87 (14,47-65,07)
Acenafteno	0,49*	0,49*	0,98	0,49*	0,49*	0,98
Fluoreno	0,03 (0,03-0,04)	5,58 (3,56-8,63)	5,61 (3,59-8,66)	0,06 (0,05-0,08)	2,98 (2,50-4,86)	3,04 (2,58-4,92)
Fenantreno	0,35 (0,25-0,47)	8,05 (4,23-15,56)	8,40 (4,70-15,93)	0,41 (0,19-0,72)	4,45 (2,47-6,11)	4,86 (3,17-6,52)
Antraceno	0,58 (0,48-0,65)	0,67 (0,23-1,99)	1,25 (0,76-2,53)	0,51 (0,41-0,68)	0,23 (0,23-0,69)	0,74 (0,72-1,15)
Fluoranteno	0,50 (0,42-0,60)	0,80 (0,51-1,11)	1,30 (0,94-1,69)	0,38 (0,34-0,44)	0,44 (0,35-0,52)	0,82 (0,71-0,96)
Pireno	1,01 (0,91-1,17)	0,99 (0,29-1,59)	2,00 (1,20-2,76)	0,28 (0,20-0,32)	0,43 (0,28-0,46)	0,71 (0,56-0,75)
Benz(a)antraceno	0,20 (0,15-0,25)	0,02*	0,22 (0,17-0,27)	0,11 (0,09-0,13)	0,02*	0,13 (0,11-0,15)
Benzo(b+j)fluoranteno	0,69 (0,65-1,40)	0,65*	1,34 (1,31-2,06)	0,65*	0,65*	1,30
Benzo(k)fluoranteno	0,28 (0,15-0,47)	0,06*	0,34 (0,21-0,52)	0,09 (0,06-0,10)	0,06*	0,15 (0,12-0,15)

**Tabela 9 - Concentrações de PAHs (mediana, gama; ng/m<sup>3</sup>) na fração particulada (PM<sub>4,0</sub>), gasosa (FG) e no ar total da churrascaria CA – ( Cont.)**

PAH	Carvão A			Carvão C		
	PM <sub>4,0</sub>	FG	Ar Total	PM <sub>4,0</sub>	FG	Ar Total
Benzo(a)pireno	0,34 (0,12-0,58)	0,03*	0,37 (0,15-0,61)	0,07 (0,06-0,13)	0,03*	0,10 (0,08-0,16)
Dibenzo(a,l)pireno	0,28*	0,28*	0,56	0,28*	0,28*	0,56*
Dibenz(a,h)antraceno	9,18 (6,52-16,66)	0,48*	9,66 (7,00-17,14)	4,00 (3,24-5,15)	0,48*	4,48 (3,72-5,63)
Benzo(g,h,i)perileno	2,80 (1,88-4,80)	0,06 (0,06-13,34)	2,86 (2,58-15,23)	2,04 (1,22-2,46)	0,06 (0,06-2,92)	2,10 (1,28-5,08)
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	0,54 (0,28-0,83)	0,07*	0,61 (0,35-0,90)	0,26 (0,07-0,35)	0,07*	0,33 (0,14-0,42)
ΣPAHs	28,48 (24,00-38,47)	200,8 (160,4-236,3)	229,2 (191,0-264,2)	18,19 (17,58-18,63)	116,8 (103,9-121,0)	135,0 (122,3-138,7)
ΣPAHs <sub>carc</sub> <sup>2</sup>	15,82 (11,86-23,98)	94,12 (56,62-124,6)	109,9 (69,14-148,2)	6,80 (5,60-8,01)	53,11 (42,88-91,64)	59,91 (48,57-99,06)

\*Quando a concentração do PAH se encontrou abaixo do limite de detecção utilizou-se o valor de  $\frac{LOD}{\sqrt{2}}$  (Hornung and Reed 1990).

<sup>2</sup> ΣPAHs carc: Naftaleno, Benz(a) antraceno, Criseno, Benzo(b+j)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Dibenzo(a,l)pireno, Dibenz(a,h)antraceno, Indeno(1,2,3-c,d)pireno

Analisando as emissões de PAH nas churrasqueiras CAM e na CA durante a queima de cada um dos três tipos diferentes de carvão (carvão A, carvão B e carvão C, figura 9 A e figura 9 B), verifica-se que, como seria de esperar, os compostos mais leves se encontram predominantemente na fração gasosa tanto para o carvão A, como para o carvão B e carvão C.

As distribuições da maioria dos compostos, pela fase gasosa e pela fase particulada são semelhantes para os três carvões e para as duas churrasqueiras, com a exceção de um composto, o acenafteno. Na CA este composto não foi detetado nem na fase particulada, nem na fase gasosa em nenhuma das amostras para nenhum dos carvões A e C. Na CAM este composto foi detetado em 4 amostras na fase gasosa, não tendo sido detetado na fração particulada para ambos os carvões (A e B).

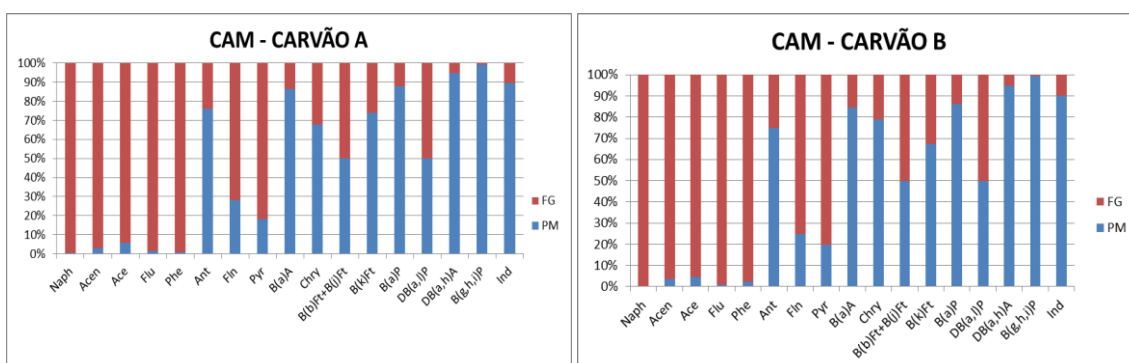


Figura 9 A) – Distribuição dos compostos na fração gasosa e fração particulada na churrasqueira CAM para o carvão A e para o carvão B

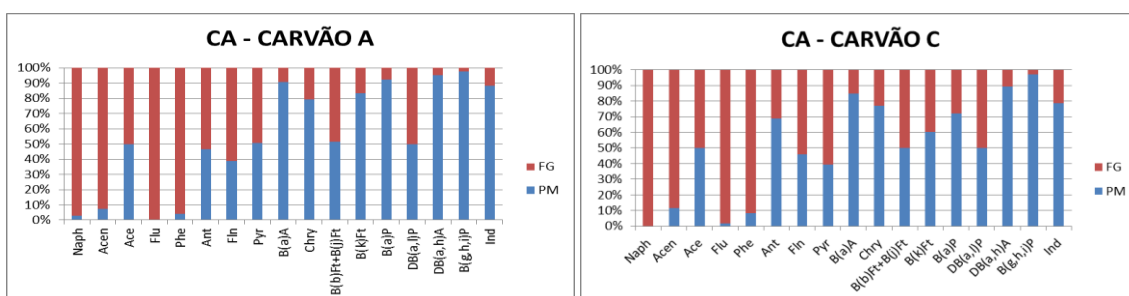


Figura 9 B) -Distribuição dos compostos na fração gasosa e fração particulada na churrasqueira CA- para o carvão A e para o carvão C

Pela análise da figura 10 A) verifica-se que para ambos os carvões (A e B) usados na churrasqueira CAM a fração particulada apresenta cerca de 30% de PAH cancerígenos e a fração gasosa apenas inclui cerca de 20% destes compostos. No ar total verifica-se que a percentagem associada a compostos cancerígenos é também próxima de 20% (dada a preponderância da fase gasosa no ar total) e os resultados são muito semelhantes para os dois carvões (carvão A e carvão B).

Pela observação da figura 10 B), relativa à churrasqueira CA, durante a queima do carvão A, verifica-se que cerca de 35% das emissões na fração particulada são de PAH cancerígenos, enquanto que para o carvão C a fração particulada apresenta menos de 30% destes compostos. Na fração gasosa a percentagem de emissão destes compostos é muito semelhante para o carvão A e para o carvão C.

Pela análise das duas figuras – 10A) e 10B) verifica-se também que a contribuição percentual das emissões de  $PAHs_{carc}$  no ar total é sempre superior na churrasqueira CA, independentemente do carvão utilizado, o que aliás já era visível pelos resultados apresentados nas tabelas 8 e 9.

Este resultado é causado pelas concentrações bastante mais elevadas de um composto não cancerígeno (acenaftileno) na fase gasosa, na churrasqueira CAM e para ambos os carvões ( $227,4 \text{ ng/m}^3$  – carvão A e  $195,8 \text{ ng/m}^3$  – carvão B), que conduz a um somatório de todos os PAH significativamente mais elevado do que na churrasqueira CA. Este resultado pode dever-se à existência de fontes de emissão específicas na CAM e também à menor temperatura média observada durante a campanha de amostragem nesta churrasqueira para os dois tipos de carvão (A e B, figuras 7 e 8).

Na churrasqueira CAM com a utilização do carvão A a percentagem de emissões  $PAH_{carc}$  no ar total representa menos de 20% e na churrasqueira CA com a utilização do mesmo tipo de carvão a percentagem das emissões  $PAHs_{carc}$  no ar total representa mais de 30%.

Na churrasqueira CA a contribuição da fração gasosa e da fração particulada é muito semelhante para os níveis de  $PAHs_{carc}$  verificados no ar total tanto para o carvão A como para o carvão C. Na churrasqueira CAM, e pelas razões anteriormente apontadas, existe um contributo maior da fração particulada para os níveis de  $PAHs_{carc}$  verificados no ar total nesta churrasqueira.

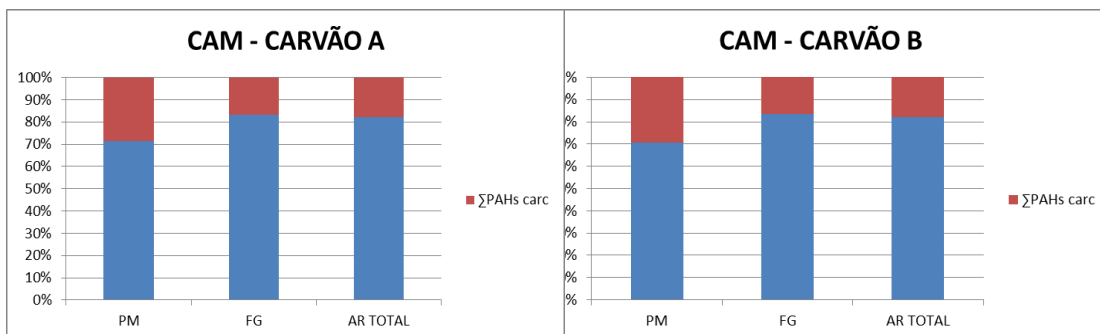


Figura 10 A) – Representação da percentagem do  $\Sigma\text{PAH}_{\text{carc}}$  na PM, na FG e ar total na churrasqueira CAM – carvão A e carvão B

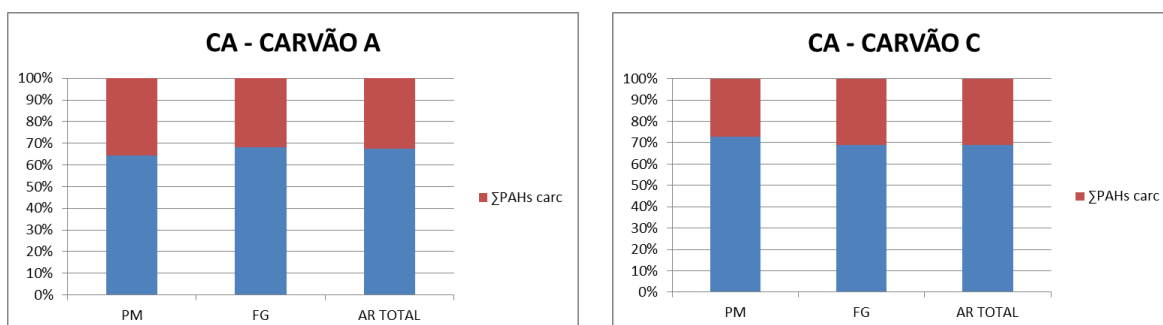


Figura 10 B) – Representação da percentagem do  $\Sigma\text{PAH}_{\text{carc}}$  na PM, na FG e no ar total na churrasqueira CA – carvão A e carvão C

Pela análise da figura 11 A) e figura 11 B), e como já se tinha visto nas figuras 9 A) e 9 B), observa-se que na fração gasosa predominam os compostos mais leves (2-3 anéis) e que na fração particulada predominam os compostos com 5-6 anéis, ou seja os mais pesados e mais prejudiciais à saúde humana.

No entanto, na churrasqueira CA (figura 11 B) quando se utiliza o carvão C, verifica-se que existe uma maior percentagem de compostos constituídos por 2-3 anéis na fração particulada do que quando é queimado o carvão A.

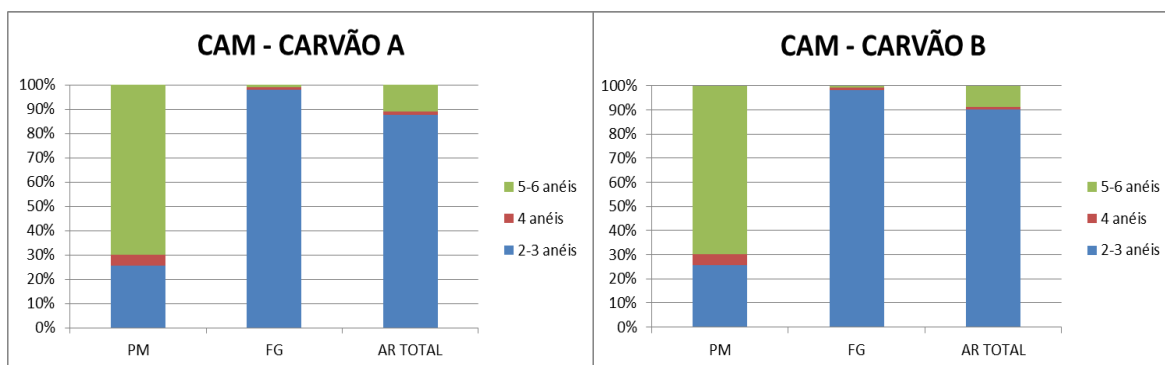


Figura 11 A) - Distribuição de PAH por anéis na PM, FG e ar total da churrasqueira CAM- carvão A e carvão B

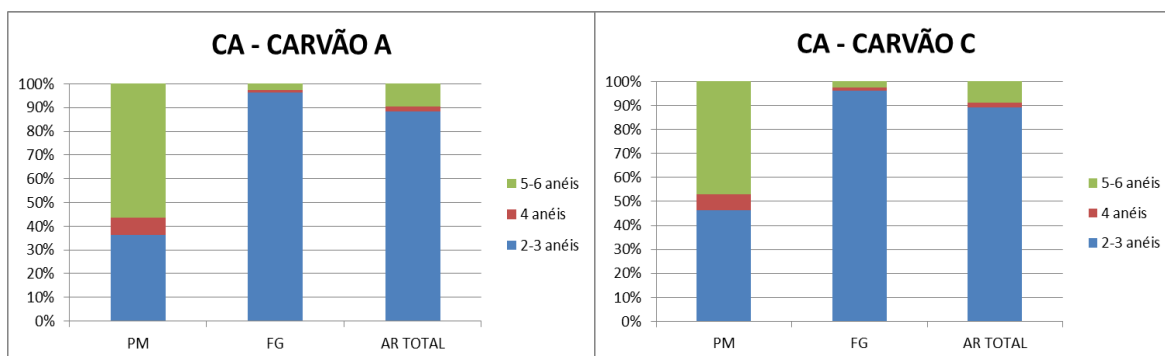


Figura 11 B) - Distribuição de PAH por anéis na PM, FG e ar total da churrasqueira CA- carvão A e carvão C

Na churrasqueira CAM se se comparar a composição da fração gasosa e da fase particulada (figura 12) observa-se os perfis obtidos são similares para as emissões do carvão A e do carvão B. Para o carvão A e carvão B os compostos predominantes na fração gasosa são o acenaftileno (variou entre 69,20% e 71,50%) e o naftaleno (variou entre 18,9% e 19,4%), enquanto que na fração particulada os compostos predominantes são benzo(g,h,i)perileno (variou entre 27,46% e 28,91%) e dibenz(a,h)antraceno (variou entre 29,20% e 29,40%). Apesar da fração particulada apresentar um menor contributo para o total de PAH é nesta fração que se encontram os compostos mais pesados e consequentemente com maior perigosidade para a saúde.

No ar total os compostos predominantes são o acenaftileno (variou entre 58,50% e 67,69%) e o naftaleno (variou entre 15,48% e 17,85%) como mostra a figura 12.

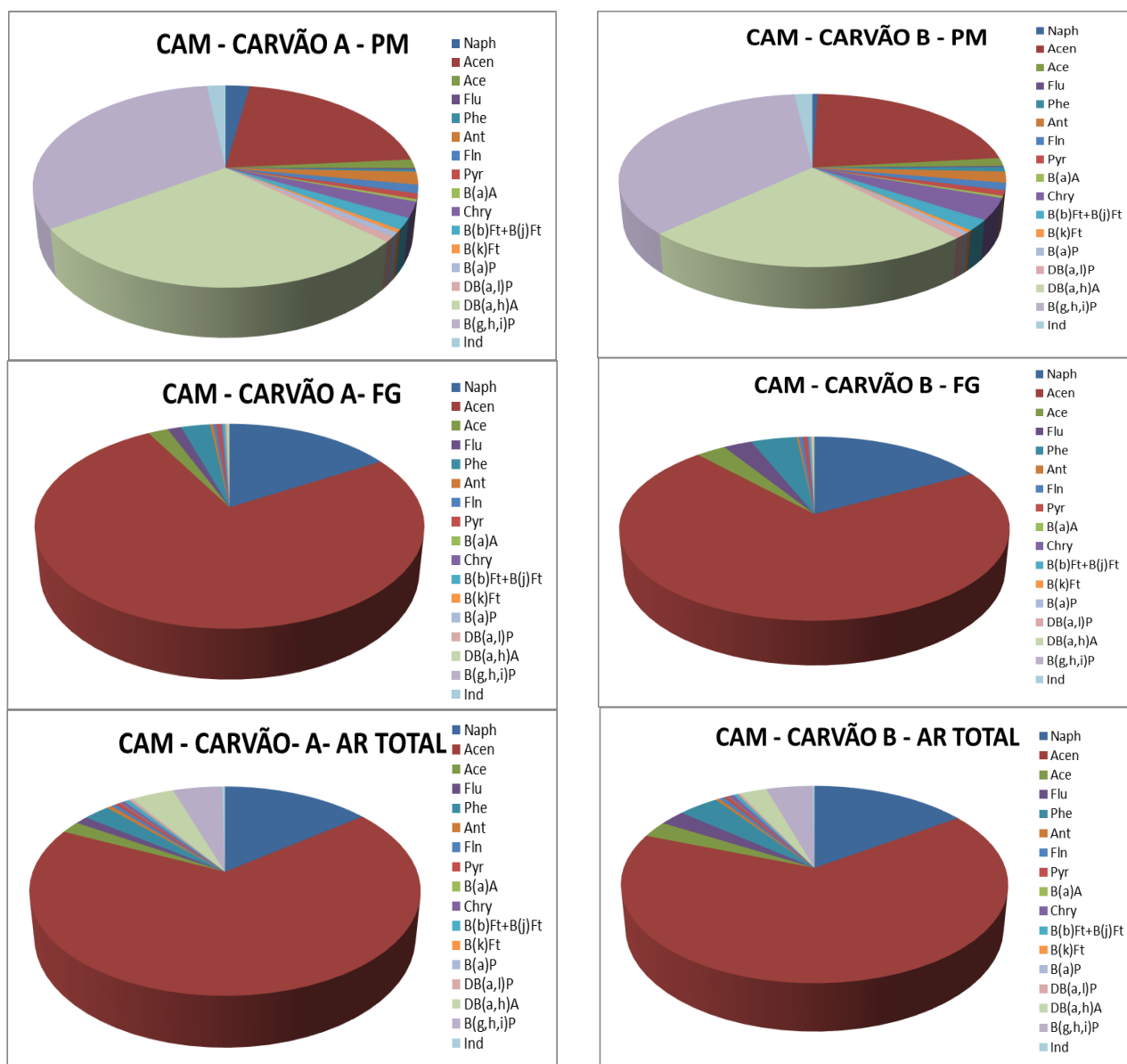


Figura 12 - Distribuição de PAH na PM; na FG e no ar total na churrasqueira CAM – carvão A e carvão B

Se se fizer o mesmo tipo de comparação, mas na churrasqueira CA para o carvão A e para o carvão C, verifica-se que na fração gasosa predominam os compostos mais leves como naftaleno (variou entre 27,0% e 69,4%). Na fração particulada o composto mais relevante é dibenz(a,h)antraceno (variou entre 4,2% e 32,2%). No ar total os compostos mais significativos são o naftaleno (variou entre 38,0% e 41,4%) e o acenaftileno (variou entre 42,4% e 45,8%).

Na fração gasosa os compostos predominantes são o acenafileno e naftaleno, enquanto que na fração particulada os compostos predominantes são dibenz(a,h)antraceno dibenzo(a,l)pireno tanto no carvão A como no carvão B como mostra a figura 13.

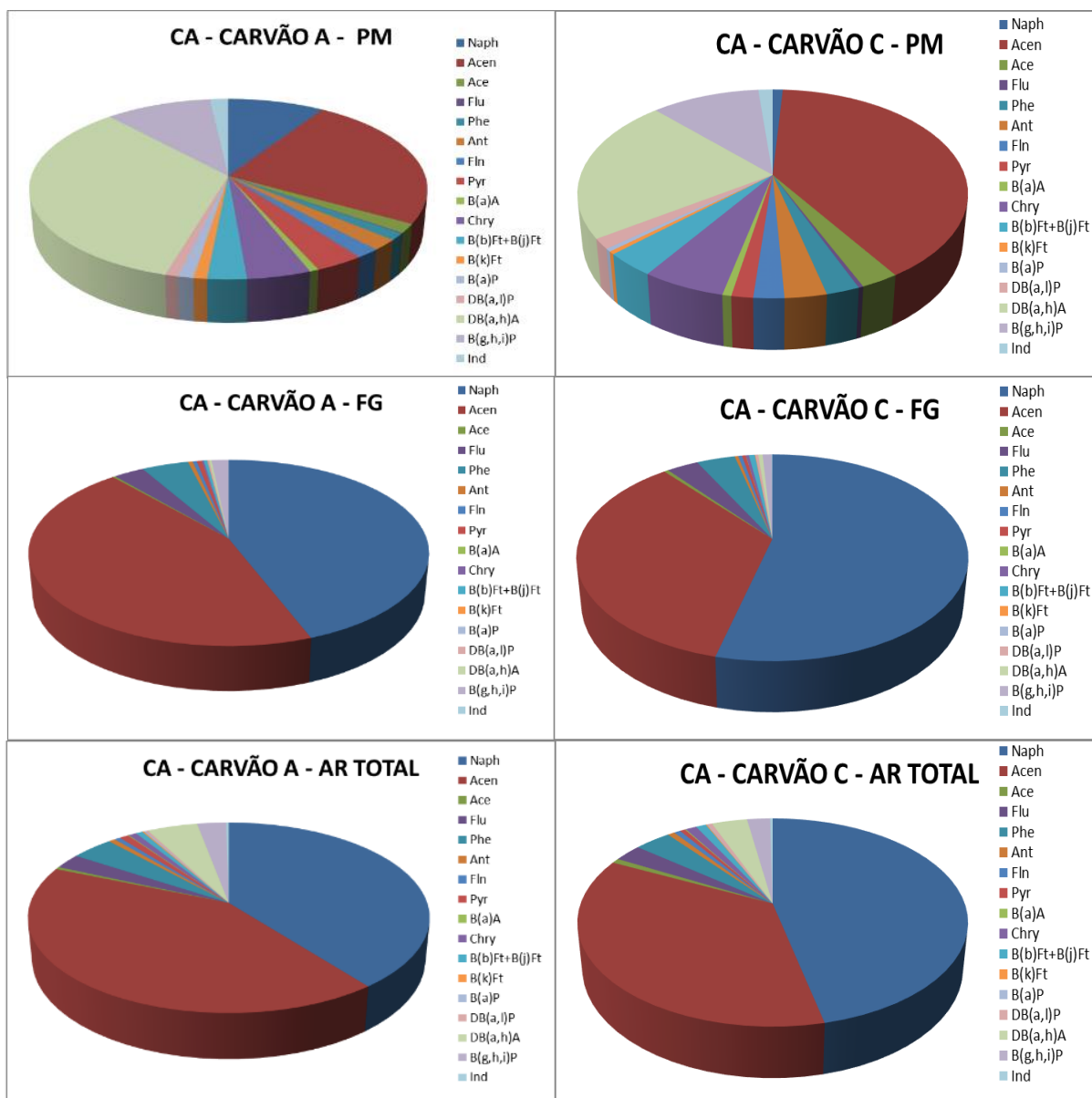


Figura 13 - Distribuição de PAHs PM; FG e Ar total na CAM – carvão A e carvão C

Os níveis de PAHs existentes no alimento cru e no alimento depois de confeccionado com os diferentes tipos de carvão, são apresentados na tabela 10 e tabela 11.

A tabela 10 e a tabela 11 mostram resumidamente os níveis de PAH (expressos em ng/g) encontrados no frango cru e no frango confeccionado com os três tipos de carvão estudados (carvão A, carvão B e carvão C) nas duas churrasqueiras selecionadas (CA

e CAM). As tabelas 10 e 11 mostram igualmente os somatórios das medianas das concentrações dos PAH cancerígenos ( $\sum\text{PAH}_{\text{carc}}$ ) e dos 18 PAH considerados ( $\sum\text{PAH}$ ). A  $\sum\text{PAH}$  para os alimentos crus é sempre mais baixa que a  $\sum\text{PAH}$  encontrada nos alimentos grelhados, independentemente do tipo de carvão utilizado e da churrasqueira onde é confeccionado o alimento. Na CAM o incremento de PAH no alimento grelhado é maior quando se utiliza o carvão B (6,4 vezes) do quando se utiliza o carvão A (3,9 vezes). Quando se utiliza o carvão C o incremento de PAH (2,8 vezes) é menor do que quando se utiliza o carvão A e o carvão B. O somatório das medianas de PAH ( $\sum\text{PAH}$ ) dos PAH no alimento grelhado quando se utiliza o carvão B é 77,9 ng/g, tendo um mínimo de 58,6 ng/g e um máximo de 85,5 ng/g.

O valor mínimo do  $\sum$  (15,2 ng/g) de PAH no alimento grelhado obtém-se quando se utiliza o carvão A na churrasqueira CA e o valor máximo (85,8 ng/g) na CAM quando se utiliza o carvão B. Estes factos podem ser explicados pelos diferentes tipos de carvão (A e B) e pelas diferenças físicas do grill das churrasqueiras (na CAM a distância da grelha ao alimento é menor do que a verificada na CA; na CAM a grelha onde são grelhados os alimentos é rotativa, enquanto que na CA a grelha é fixa sendo o operador que muda a posição do alimento) e também devido existência de maior variabilidade de valores de PAH obtidos quando se utiliza o carvão A, como mostra a tabela 10 e tabela 11.

No que diz respeito aos PAH carcinogénicos (naftaleno, benz(a)antraceno, criseno, benzo(b+j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,l)pireno, dibenz(a)antraceno, indeno(1,2,3-c,d)pireno), observa-se igualmente que o  $\sum\text{PAH}_{\text{carc}}$  para os alimentos crus é sempre menor que o determinado nos alimentos grelhados, independentemente do tipo de carvão utilizado e da churrasqueira onde é confeccionado o alimento. Ainda quanto a estes compostos observa-se que o valor de  $\sum\text{PAH}$  é mais baixo (5,33 ng/g) quando se utiliza o carvão C na churrasqueira CA. Pela observação da tabela 9 e da tabela 10 pode observar-se que o alimento grelhado com o carvão B é o que apresenta maior valor para o  $\sum\text{PAH}_{\text{carc}}$  (12,8 ng/g), logo seguido do alimento grelhado com carvão A (12,3 ng/g) na mesma churrasqueira - CAM. O alimento grelhado usando o carvão C (churrasqueira CA) é o que apresenta menor valor de  $\sum\text{PAH}_{\text{carc}}$  (5,33ng/g).

Se se compararem os resultados obtidos com o mesmo tipo de carvão (carvão A) nas duas churrasqueiras (CA e CAM) verifica-se que as gamas (mínimo-máximo) do  $\sum\text{PAH}$  e do  $\sum\text{PAH}_{\text{carc}}$  são mais elevadas na CAM, podendo ser explicada pelas condições físicas da churrasqueira (menor área, ventilação deficiente) ou pelas características do grill (menor distância do carvão ao alimento).

Para os alimentos, o benzo[a]pireno e o seu somatório com mais três compostos (benz[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno e criseno) estão regulamentados (regulamento (EU) nº 835/2011), não estando abrangidos por esta legislação os alimentos grelhados. Mas se se fizer a comparação dos valores obtidos no frango grelhado com os valores máximos permitidos para carnes fumadas (benzo[a]pireno, 5 µg/kg; Σ [(benzo[a]pireno, benz[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno e criseno], 30 µg/kg), verifica-se que os valores obtidos são muito inferiores aos teores máximos permitidos para estes compostos. Na churrasqueira CAM para o carvão A, o valor mediano das concentrações de benzo[a]pireno variou entre 0,02 ng/g e 0,38 ng/g. O valor do somatório das concentrações medianas dos quatro compostos (benzo[a]pireno, benz[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno e criseno) foi de 2,44 ng/g. Para o carvão B na mesma churrasqueira a concentração de benzo[a]pireno variou entre 0,02 ng/g e 0,32 ng/g e o somatório das concentrações medianas dos quatro compostos obteve-se um valor de 2,22 ng/g. Para o carvão A mas na churrasqueira CA verifica-se que a concentração de benzo[a]pireno variou entre 0,02 ng/g e 0,09 ng/g e o valor da soma das concentrações medianas dos quatro compostos (benzo[a]pireno, benz[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno e criseno) foi de 1,16 ng/g. Para o carvão C na mesma churrasqueira os valores de concentração obtidos para o benzo[a]pireno variaram entre 0,02 ng/g e 0,08 ng/g, tendo-se obtido o valor de 1,03 ng/g para o somatório das medianas das concentrações dos quatro compostos, como é possível verificar pelos dados da tabela 10 e 11.

Comparando agora os resultados obtidos no presente trabalho com os de Alomirah *et al.* (2011) relativos ao Kuwait (tabela 4), verifica-se que os valores obtidos para somatório de 16 PAH no alimento são muito superiores (cerca de quatro vezes) aos observados nas churrasqueiras estudadas no presente trabalho. Relativamente aos resultados obtidos numa campanha de caracterização de contaminantes em alimentos grelhados dinamarqueses, Alomirah *et al.* (2011) apresentam níveis consideravelmente inferiores (cerca de dez vezes) para um somatório de 24 PAH.



**Tabela 10 - Concentrações de PAH (mediana, gama; ng/g) em amostras de frango cru e grelhado com diferentes tipos de carvão (carvão A e carvão B) na churrasceria CAM**

PAH	Carvão A		Carvão B	
	Cru	Grelhado	Cru	Grelhado
Naftaleno	1,40 (1,26-1,56)	2,46 (1,83-10,3)	1,26 (1,08-1,44)	8,53 (2,42-9,06)
Acenaftileno	4,34 <sup>†</sup>	25,0 (23,7-39,6)	4,34 <sup>*</sup>	42,8 (29,7-46,2)
Acenafteno	0,29 <sup>*</sup>	0,29 <sup>*</sup>	0,29 <sup>*</sup>	0,29 (0,29-1,27)
Fluoreno	0,08 (0,06-0,08)	0,56 (0,31-2,85)	0,08 (0,05-0,10)	0,86 (0,37-1,02)
Fenantreno	0,29 (0,15-0,35)	4,54 (0,07-6,56)	0,75 (0,24-0,90)	9,70 (2,21-10,85)
Antraceno	0,32 (0,22-0,37)	2,10 (0,60-6,62)	0,30 (0,14-0,34)	3,34 (0,80-3,99)
Fluoranteno	0,50 (0,40-1,70)	1,58 (0,41-3,06)	0,24 (0,16-0,29)	2,17 (0,57-2,39)
Pireno	0,15 (0,14-0,23)	2,71 (0,39-6,11)	0,20 (0,18-0,21)	3,03 (0,65-3,93)
Benz(a)antraceno	0,07 (0,04-0,15)	1,20 (0,17-1,53)	0,08 (0,05-0,09)	0,73 (0,20-0,96)
Criseno	0,21 <sup>*</sup>	0,52 (0,21-2,25)	0,21 <sup>*</sup>	0,53 (0,39-0,80)
Benzo(b+j)fluoranteno	0,39 <sup>*</sup>	0,39 <sup>*</sup>	0,39 <sup>*</sup>	0,85 (0,39-1,38)

**Tabela 10 - Concentrações de PAH (mediana, gama; ng/g) em amostras de frango cru e grelhado com diferentes tipos de carvão (carvão A e carvão B) na churrascaria CAM – (Cont.)**

PAH	Carvão A		Carvão B	
	Cru	Grelhado	Cru	Grelhado
Benzo(k)fluoranteno	0,08 (0,03-0,38)	0,15 (0,06-0,29)	0,03*	0,14 (0,03-0,26)
Benzo(a)pireno	0,02*	0,13 (0,02-0,38)	0,02*	0,11 (0,02-0,32)
Dibenzo(a,l)pireno	0,17*	0,17 (0,17-0,37)	0,17*	0,17*
Dibenz(a,h)antraceno	0,29 (0,29-3,70)	4,48 (2,18-5,50)	0,29 (0,29-3,75)	2,55 (1,24-4,86)
Benzo(g,h,i)perileno	1,37 (1,13-1,82)	1,70 (1,18-2,09)	1,85 (1,67-2,37)	2,09 (1,10-2,89)
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	0,04*	0,04*	0,04*	0,04 (0,04-0,31)
$\Sigma$ PAHs	9,99 (9,96-13,55)	48,5 (51,3-66,2)	10,5 (9,44-14,6)	77,9 (58,6-85,8)
$\Sigma$ PAHs <sub>carc</sub> <sup>3</sup>	2,88 (2,47-6,34)	12,3 (7,52-16,4)	2,58 (2,28-6,00)	12,8 (6,24-17,1)

\*Quando a concentração do PAH se encontrou abaixo do limite de detecção utilizou-se o valor de  $\frac{LOD}{\sqrt{2}}$  (Hornung and Reed 1990).

<sup>3</sup>  $\Sigma$ PAHs carc: Naftaleno, Benz(a) antraceno, Criseno, Benzo(b+j)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Dibenzo(a,l)pireno, Dibenz(a,h)antraceno, Indeno(1,2,3-c,d)pireno

**Tabela 11 - Concentrações de PAH (mediana, gama; ng/g) em amostras de frango cru e grelhado com diferentes tipos de carvão (carvão A e carvão C) na churrascaria CA**

PAH	Carvão A		Carvão C	
	Cru	Grelhado	Cru	Grelhado
Naftaleno	1,15 (0,93-1,35)	5,48 (2,35-6,84)	1,29 (1,15-1,47)	3,67 (2,36-5,15)
Acenaftileno	4,34*	30,81 (4,34-38,83)	4,34*	14,78 (4,34-26,60)
Acenafteno	0,29*	0,29*	0,29*	0,32 (0,29-0,37)
Fluoreno	0,08 (0,06-0,09)	1,06 (0,32-1,32)	0,08 (0,07-0,09)	0,68 (0,60-0,77)
Fenantreno	0,46 (0,32-0,56)	7,25 (2,86-9,50)	0,41 (0,26-0,57)	6,75 (4,32-9,18)
Antraceno	0,29 (0,24-0,33)	2,51 (0,95-3,35)	0,30 (0,29-0,32)	2,50 (1,65-3,40)
Fluoranteno	0,21 (0,18-0,25)	1,16 (0,58-1,30)	0,25 (0,21-0,30)	1,30 (0,60-2,05)
Pireno	0,14 (0,11-0,18)	1,79 (0,90-1,99)	0,15 (0,13-0,17)	2,24 (0,98-3,44)
Benz(a)antraceno	0,04 (0,04-0,06)	0,39 (0,19-0,49)	0,05 (0,04-0,06)	0,32 (0,14-0,58)
Criseno	0,21*	0,36 (0,28-0,49)	0,21*	0,28 (0,21-0,49)
Benzo(b+j)fluoranteno	0,39*	0,39 (0,39-0,60)	0,39*	0,39*

**Tabela 11 - Concentrações de PAH (mediana, gama; ng/g) em amostras de frango cru e grelhado com diferentes tipos de carvão (carvão A e carvão C) na churrascaria CA – (Cont.)**

PAH	Carvão A		Carvão C	
	Cru	Grelhado	Cru	Grelhado
Benzo(k)fluoranteno	0,03*	0,12 (0,03-0,15)	0,03*	0,03 (0,03-0,05)
Benzo(a)pireno	0,02*	0,02 (0,02-0,09)	0,02*	0,03 (0,02-0,08)
Dibenzo(a,l)pireno	0,17*	0,17*	0,17*	0,17*
Dibenz(a,h)antraceno	0,29*	0,29 (0,29-2,08)	0,29*	0,29*
Benzo(g,h,i)perileno	1,00 (0,87-1,16)	1,48 (0,99-2,50)	1,03 (0,64-1,65)	1,23 (0,88-1,79)
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	0,04*	0,04*	0,04*	0,04*
$\Sigma$ PAHs	9,15 (8,78-9,46)	53,6 (15,2-64,4)	9,34 (8,84-10,6)	35,0 (20,9-50,8)
$\Sigma$ PAHs <sub>carc</sub> <sup>4</sup>	2,34 (2,12-2,56)	8,36 (3,82-9,66)	2,49 (2,36-2,65)	5,33 (4,18-6,43)

Quando a concentração do PAH se encontrou abaixo do limite de detecção utilizou-se o valor de  $\frac{LOD}{\sqrt{2}}$  (Hornung and Reed 1990)

<sup>4</sup>  $\Sigma$ PAHs carc: Naftaleno, Benz(a) antraceno, Criseno, Benzo(b+j)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Dibenzo(a,l)pireno, Dibenz(a,h)antraceno, Indeno(1,2,3-c,d)pireno

## **Capitulo IV: Conclusões**

#### IV. 1. Conclusões

O trabalho realizado para os três tipos de carvão em duas churrasqueiras diferentes permitiu encontrar um perfil diário de emissão de COV, CO e CO<sub>2</sub> semelhantes entre ambas as churrasqueiras e independentemente do carvão utilizado. Foi possível verificar que os períodos de maior concentração foram maioritariamente observados no arranque, isto é, quando se inicia a combustão do carvão no grill, e durante os períodos em que se observou maior confeção de alimentos. Sugere-se por isso que a ventilação seja aumentada nos primeiros 90 minutos. Globalmente as concentrações de COV, CO e CO<sub>2</sub> nas duas churrasqueiras em estudo excederam os valores dos limiares de proteção estabelecidos pela legislação portuguesa, sugerindo uma insuficiente ventilação. As concentrações de PAH no ar total variaram de 191,0 – 639,0 ng/m<sup>3</sup>, tendo a fração gasosa (116,8 - 318,0 ng/m<sup>3</sup>) e fração particulada (18,19 - 30,92 ng/m<sup>3</sup>) contribuído com 86,5-91,6% e 8,3 -13,5% do total de PAH no ar total, respetivamente. Neste estudo verifica-se que na fração gasosa predominam os compostos mais leves (96,2 – 98,3% do total de PAH do ar total) enquanto que na fase particulada predominam os compostos mais pesados (47,2 - 70,0%). Relativamente aos níveis de PAH em amostras de frango cozinhadas com os três tipos de carvão observa-se que as concentrações de PAH são muito mais elevadas no alimento grelhado do que no alimento cru (8,78 -14,6 ng/g *versus* 15,2 -85,8 ng/g), sendo os compostos mais leves os mais predominantes. No entanto são necessários mais estudos envolvendo maior número de churrasqueiras e um maior número de amostras para poder validar os resultados obtidos.

## Bibliografia

- ACGIH (2005) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) biologic exposure indices (BEI), American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati. Ohio.
- Alomirah, H., Al-Zenki, S., Al-Hooti, S., Zaghoul, S., Sawaya, W., Ahmed, N. et al. (2011) Concentrations and dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from grilled and smoked foods, *Food Control* 22, 2028-2035.
- APA (2009) Qualidade do ar em espaços interiores: Um guia técnico, Agência Portuguesa do Ambiente. Disponível em [www.apambiente.pt](http://www.apambiente.pt).
- APA (2010) Procedimentos regionais de informação e alerta no âmbito da Qualidade do Ar - Relatório de Ambiente e Saúde, Agência Portuguesa do Ambiente
- ATSDR (1999) Formaldehyde. Obtido em Março de 2017, de Agency for Toxic Substances and Disease Registry: <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts111.pdf>
- ATSDR (2012) Public Health Statement for Carbon Monoxide. Obtido em Março de 2017, de Agency for Toxic substances & Disease Registration: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp201-c1-b.pdf>
- ATSDR (1995) Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Atlanta, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Obtido em Setembro de 2017 /<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html>.
- Bae, S., Pan, X-C., Kim, S-Y., Park, K., Kim, Y-H., Kim, H. et al. (2010) Exposures to particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons and oxidative stress in schoolchildren. *Environ. Health Persp.* 118, 579-583.
- Boffetta, P., Jourenkova, N., Gustavsson, P. (1997) Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons, *Cancer Causes Control*, 8, 444-472.
- Brugha, R. e Grigg, J. (2014) Urban air pollution and respiratory infections. *Paediatr. Respir. Rev.* 15, 194-199
- Carrer, P., Fanetti, A., Forastiere, F., Holcatova, I., Molhave, L., Sundell, J., et al. (2008) Deliverable 1.1 - WP1 Technical Report: Health Effects. Relatório de Projecto.
- Castro, D., Slezakova, K., Delerue-Matos, C., Alvim-Ferraz M., Morais, S., Pereira, M.C. (2011) Polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particulate phases of indoor environment influenced by tobacco smoke: levels, phase distribution and health risks. *Atmos. Environ.* 45, 1799-1808.
- Castro, D., Slezakova, K., Oliva-Teles, M.T., Delerue-Matos, C., Alvim-Ferraz, M.C., Morais, S. et al. (2009) Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric

- particulate samples by microwave–assisted extraction and liquid chromatography. *J. Sep. Sci.* 32, 501-510.
- CCOHS (2004) *Indoor Air Quality - Health and Safety Guide*, 2nd Edition. Ontario: Canadian Centre for Occupational Health and Safety.
- Chen, J-W., Wang, S-L., Hsieh, D.P.H., Yang, H-H., Lee, H-L. (2012) Carcinogenic potencies of polycyclic aromatic hydrocarbons for back-door neighbors of restaurants with cooking emissions, *Science of Total Environment*, 417-418, 68-75.
- Chung, S. Y., Yettella, R. R., Kim, J.S., Kwon, K., Kim, M.C., Min, D.B. (2011) Effects of grilling and roasting on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in beef and pork, *Food Chemistry*, 129, 1420-1426.
- Decreto-Lei n.º118/2013 de 20 de agosto (2013). *Diário da República* n.º 159 – I Série. Ministério da Economia e do Emprego Lisboa, Portugal.
- Directive 2004/107/EC (2005) Directive of the European Parliament and of the Council relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Off. J. Eur. Union.*, L23, 3-16.
- Duan, X., Shen, G., Yang, H., Tian, J., Wei, F., Gong, J., Zhang, J. (2016) Dietary intake polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and associated cancer risk in a cohort of Chinese urban adults: Inter- and intra individual variability, *Chemosphere*, 144, 2469-2475.
- Dueldahl-Olesen, L., Aaslyng, M., Meinert, L., Christensen, t., Jensen, A. H., Binderup, M.-L. (2015) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in Danish barbecued meat. *Food Control*, 57, 169-176.
- EC (2005) Thematic Strategy on Air Pollution. Communication from the Commission to the Council and the European Parliament. COM (2005) 446 final. Commission of the European Communities, Brussels. Disponível em: [<http://eur-lex.europa.eu>]
- EEA (2015) *Air Quality in Europe – 2015 Report*, European Environment Agency, Luxembourg; ISSN 1977-8449.
- EPA (2011a) *An Introduction to Indoor Air Quality (IAQ) - Volatile Organic Compounds (VOCs)*. Obtido em Outubro de 2017, de United States Environmental Protection Agency: <http://www.epa.gov/iaq/voc2.html>
- EPA (2011b) *Climate Change Indicators: Global Greenhouse Gas Emissions*. Obtido em Outubro de 2017. <https://www.epa.gov/climate-indicators/climate-change-indicators-global-greenhouse-gas-emissions>
- Fan, Z., Meng, Q., Weisel, C., Laumbach, R., Ohman-Strickland, P., Shalat, S., et al. (2009) Acute exposure to elevated PM<sub>2.5</sub> generated by traffic and cardiopulmonary health effects in healthy older adults, *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 19, 525-533.

- Fang, Y., Naik, V., Horowitz, L.W., Mauzerall, D.L. (2013) Air pollution and associated human mortality: the role of air pollutant emissions, climate change and methane concentration increases from the preindustrial period to present, *Atmos. Chem. Phys.* 13, 1377-1394
- Farhadian, A, Jinap, S., Abas, F., Sakar, Z. I. (2010) Determination polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat, *Food Control*, 21, 606-610.
- Fernández, L.C., Alvarez, R.F., González-Barcala, F.J., Portal, J.A.R. (2013) Indoor air contaminants and their impact on respiratory pathologies. *Arch. Bronconeumol.* 49(1), 22-27.
- Ferro, A., Kopperud, R., Hildemann, L. (2004) Source Strengths for Indoor Human Activities that Resuspend Particulate Matter. *Environmental Science & Technology*, 38, 1759-1764.
- Folinsbee, L. (1992) Human Health Effects of Air Pollution, *Environmental Health Perspectives*, 100, 45-56.
- Hornung, R.W. e Reed, L.D. (1990) Estimation of average concentration in the presence of nondetectable values. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 5, 46-51.
- Hoskins, J. (2003) Health Effects due to Indoor Air Pollution, *Indoor and Built Environment*, 12,427-433.
- IARC (2002) International Agency for Research on Cancer, Some Traditional Herbal Medicines, Some Mycotoxins, Naphthalene and Styrene, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 82, International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- IARC (2006) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans - Vol. 88. Lion: International Agency for Research on Cancer.
- IARC (2010) International Agency for Research on Cancer, Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 92, 773.
- IARC (2013) Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths, Press Release 221, International Agency for Research on Cancer. Obtido em Agosto de 2017. [http:// www.iarc.fr/en/media centre/iarcnews/pdf/pr221\\_E.pdf](http://www.iarc.fr/en/media centre/iarcnews/pdf/pr221_E.pdf).
- ISAAC (2000) Phase Three Manual, International Study of Asthma and Allergies in Childhood, Auckland, New Zealand.
- Kamal, A., Cincinelli, A., Martellini, T., Malik, R.N. (2015) A review of PAH exposure from the combustion of biomass fuel and their less surveyed effect on the blood parameters, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 4076-4098.
- Kao, L. e Nañagas, K. (2005) Carbon monoxide poisoning, *Medical Clinics of North America*, 89, 1161-1194.

- Kim, K., Jahan, S. e Lee, J. (2011) Exposure to formaldehyde and its potential human health hazard,. *Journal of Environmental Science and Health Part C - Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews*, 29 (4), 277-299.
- Kim, K.-H., Kabir, E., Kabir, S. (2015) A review on the human health impact of airborne particulate matter, *Environ. Int.* 74, 136-143.
- Kim, H-H., Lee, C-S., Jeon, J-M., Yu, S-D., Lee, C-W., Park, J-H. et al. (2013) Analysis of the association between air pollution and allergic diseases exposure from nearby sources of ambient air pollution within elementary school zones in four Korean cities, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 4831-4846.
- Kuo, C-Y., Chang, S-H., Chien, Y-C., Chiang, F-Y., Wei, Y-C. (2006) Exposure to carcinogenic PAHs for the vendors of broiled food, *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 16, 410-416.
- Lee, S.C., Li, W-M., Chan, L.Y. (2001) Indoor air quality at restaurants with different styles of cooking in metropolitan Hong Kong, *Science of the Total Environment*, 279, 181-193.
- Martinez, F.J., e Callejo, R.C. (2006) Edificios saludables para trabajadores sanos: calidad de ambientes interiores. [S.l.]:Junta de Castilla Y León.
- Okona-Mensah, K. B., Battershill, J., Boobis, A., Fielder, R. (2005) An approach to investigating the importance of high potency polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the induction of lung cancer by air pollution, *Food Chem. Toxicol.* 43, 1103-1116.
- Park, S.S., Kim, Y.J., Kang, C.H. (2002) Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea, *Atmos Environ.* 36, 2917-24.
- Pegas, P., Alves, C., Evtugina, M., Nunes, T., Cerqueira, M., Franchi, M., et al. (2011). Seasonal evaluation of outdoor/indoor air quality in primary schools in Lisbon, *Journal of Environmental Monitoring*, 13, 657-667.
- Persily, A. (1997) Evaluating building IAQ and ventilation with indoor carbon dioxide, *ASHRAE Transactions*, 103 (2).
- Portaria n.º353---A/2013 de 4 de dezembro (2013). Diário da República n.º235 – I Série. Ministérios do Ambiente, Ordenamento do Território e Energia, da Saúde e Solidariedade, Emprego e Segurança Social, Lisboa, Portugal.
- Rodkey, F., O'Neal, J. e Collison, H. (1963) Oxygen and Carbon Monoxide Equilibria of Human Adult Hemoglobin at Atmospheric and Elevated Pressure, *Blood*, 33, 57-65.
- Roughton, F. (1970) The equilibrium of carbon monoxide with human hemoglobin in whole blood, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 174, 177-188.

- Singh, A.L., e Jamal, S. (2012) A study of risk factors associated with indoor air pollution in the low income households in Aligarh city, India, *Journal of Environmental Research and Management*, 3,1- 8.
- Slezakova, K.,Castro, D., Pereira, M., Morais, S., Delerue-Matos, C., and Alvim-Ferraz, M. (2009) Influence of tobacco smoke on carcinogenic PAH composition in indoor PM<sub>10</sub> and PM<sub>2,5</sub>, *Atmospheric Environment*, 43, 6376 – 6382.
- Slezakova, K., Morais, S., Pereira, M.C. (2014) Trace metals in size-fractionated particulate matter in a Portuguese hospital: Exposure risks assessment and comparisons with other countries, *Environ. Sci. Poll. Res.* 21, 3604-3620
- Slezakova, K., Pires, J.C.M., Castro, D., Alvim-Ferraz, M.C.M., Delerue-Matos, C., Morais, S. et al. (2013b) PAH air pollution at a Portuguese urban area: Carcinogenic risks and sources identification, *Environ. Sci. Poll. Res.* 20, 3932-3945.
- Slezakova, K., Pires, J.C.M., Martins, F.G., Pereira, M.C., Alvim-Ferraz, M.C. (2010) Identification of tobacco smoke components in indoor breathable particles by SEM-EDS, *Atmos. Environ.* 45, 863-872.
- Torrinha, A., Gomes, F, Oliveira, M., Cruz, R., Mendes, E., Delerue-Matos, C., et al. (2014) Commercial squids: characterization, assessment of potential health benefits/risks and discrimination based on mineral, lipid and vitamin E concentrations, *Food and Chemical Toxicology*, 67, 44-56.
- UNECE (1998) Protocol on persistent organic pollutants under the 1979 Convention on long range transport air pollution, ECE/EB.Air/60. United Nations Economic Commission for Europe, Geneva, Switzerland.
- USEPA (2005) Guidelines for carcinogen risk assessment, EPA/630/P-03/001F, US Environmental Protection Agency, Washington, D. C., USA. Obtido em Maio 2017 [http://www.epa.gov/raf/publications/pdfs/CANCER\\_GUIDELINES\\_FINAL\\_3-25-05.pdf](http://www.epa.gov/raf/publications/pdfs/CANCER_GUIDELINES_FINAL_3-25-05.pdf)
- Viegas, C., Alves, C., Carolino, E., Rosado, L., Silva Santos, C. (2010) Prevalence of fungi in indoor air with reference to gymnasiums with swimming pool, *Indoor and Built Environment*, 19, 555.
- Weschler, C., e Shields, H. (1999) Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particles, *Atmospheric Environment*, 33 (15), 2301-2312.
- WHO (2006) Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide e Global Update 2005 - Summary of Risk Assessment. World Health Organization, Geneva.
- WHO (1998) Environmental health criteria 202: selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. World Health Organization, Geneva. Obtido em Outubro 2017 <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc202.html>.

- WHO (2010) World Health Organization guidelines for indoor air quality: Selected pollutants. Regional Office for Europe of the World Health Organization, Copenhagen, Denmark.
- WHO (2004) World Health Organization. Health aspects of air pollution: Results from the WHO project "Systematic review of health aspects of air pollution in Europe". Copenhagen, Denmark.
- WHO (2002) World Health Survey B – Individual Questionnaire, Evidence and Information Policy, World Health Organization. Obtido em Abril de 2017. <http://www.who.int/healthinfo/survey/whslongindividuala.pdf>.
- Zhang, Z., Guo, B., e Zhang, J. (2003) Determination of volatile organic compounds in residential buildings. International Conference on Indoor Air Quality Problems and Engineering Solutions, 21-23, EUA.