

A. Soc. SPBR  
V/ ARQUIV.  
51

Pj. nº 17/1 : Pesquisa Bibliográfica sobre efeitos  
de Poluentes Específicos : Hidrocar-  
bonetos Aromáticos Polinucleares ou  
PAH

PESQUISA BIBLIOGRAFICA SOBRE EFEITOS DE  
POLUENTES ESPECIFICOS: HIDROCARBONETOS  
AROMATICOS POLINUCLEARES OU PAH

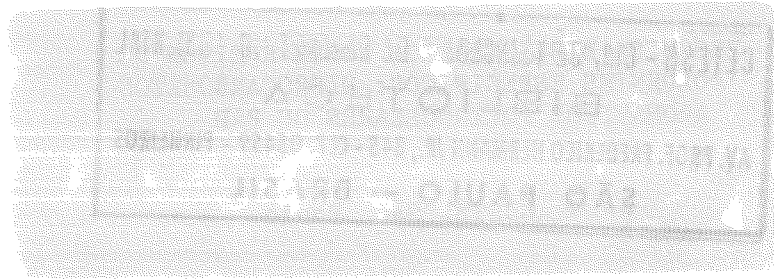
CETESB, São Paulo

ABRIL/79

DTX/GEE-AR

Superintendência de Tecnologia do Ar  
Diretoria de Tecnologia de Saneamento do  
Ar e de Controle de Fontes de Poluição

CLASS.	B207
AUTOR	C338 P
TOMBO	11377 <del>11377</del>



I N D I C E

- 1 - Agente Tóxico
- 2 - Principais Fontes de Emissão
- 3 - Toxicidade
  - Biotransformação
  - Efeito
  - Relação Estrutura-Atividade
- 4 - Análise

## HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLINUCLEARES

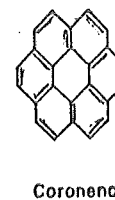
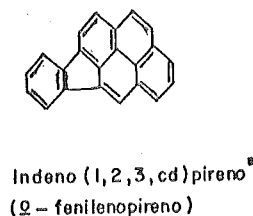
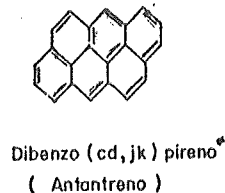
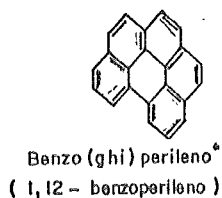
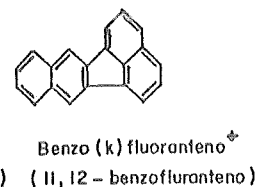
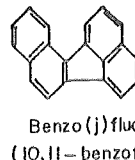
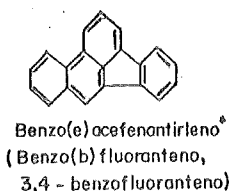
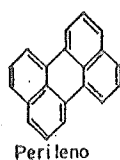
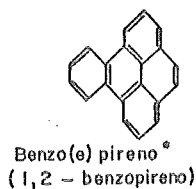
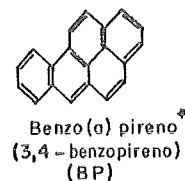
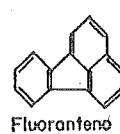
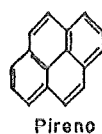
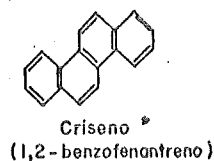
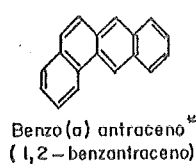
### 1 - AGENTE TÓXICO : Caracterização

Os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (PAH) são os contaminantes do ar que tem sido estudados em maior extensão.

No quadro 1 é apresentada uma relação destes compostos, possuidores de 4 ou mais anéis e que tem sido positivamente identificados no ar urbano poluído.

QUADRO 1 - Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares encontrados na atmosfera urbana.<sup>9</sup>

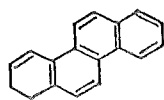
(apenas hidrocarbonetos aromáticos de 4 ou mais anéis)



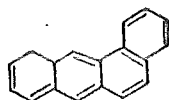
\*a orientação dos anéis e os primeiros nomes estão de acordo com a IUPAC. No caso do benzo(e)acefenantireno, o antigo nome pelo sistema da IUPAC é dado : benzo(b)fluoranteno.

Os compostos policíclicos que apresentam propriedades carcinogênicas e que tem sido identificados no ar urbano estão indicados no quadro 2.

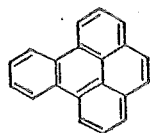
QUADRO 2 - Hidrocarbonetos policíclicos carcinogênicos identificados no ar urbano.<sup>9</sup>



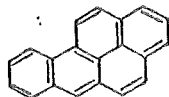
Criseno



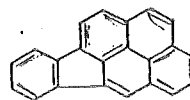
Benzo(a) antraceno  
(1,2 - benzantraceno)



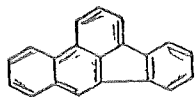
Benzo (e) pireno  
(1,2 - benzopireno)



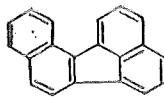
Benzo (a) pireno  
(3,4 - benzopireno)



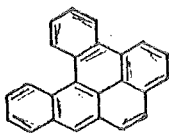
Indeno (1,2,3 - cd)pireno  
(a - fenilenopireno)



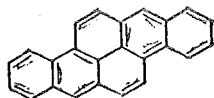
Benzo(e)acefenantireno  
(3,4 - benzofluoranteno)



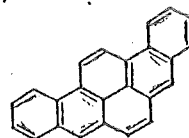
Benzo (j) fluoranteno  
(10,11 - benzofluoranteno)



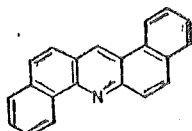
Dibenzo (e, l) pireno  
(1,2,3,4 - dibenzopireno)



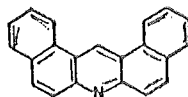
Dibenzo (a,h) pireno  
(3,4,8,9 - dibenzopireno)



Dibenzo(a,i) pireno  
3,4,9,10 - dibenzopireno



Dibenzo (a, h) acridina  
(1,2,5,6 - dibenzacridina)



Dibenzo(a,i) acridina  
(1,2,7,8 - dibenzacridina)



Os PAH são todos razoavelmente não voláteis, sólidos de alto ponto de fusão, e como tal existem no ar como contaminantes na forma de cristais aderidos ao material particulado mais do que na forma gasosa. São quimicamente inertes e por isso são removidos do ar apenas pelas chuvas ou através da lenta sedimentação das partículas. Eventualmente podem ser depositados na superfície de águas, bem como de plantas ou solo e destes arrastados para as águas. Um nível "background" de PAH nos solos está presente em virtude de sua formação endógena.<sup>2</sup>

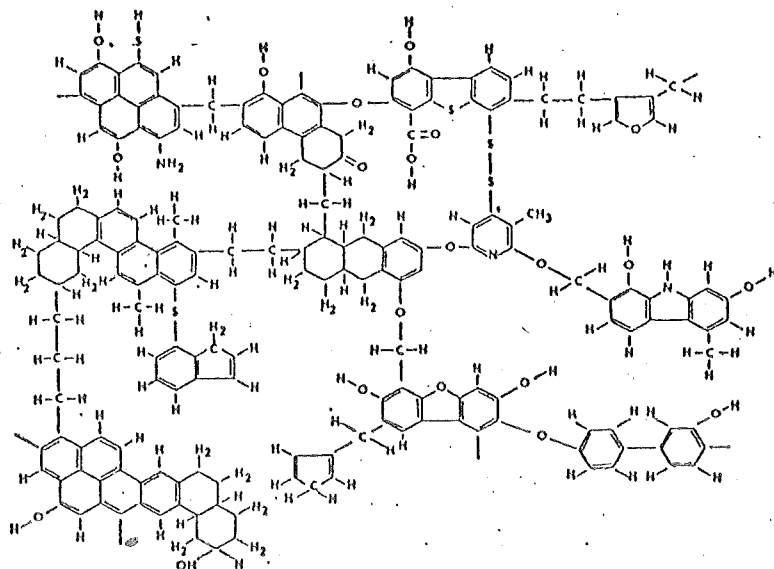


FIGURA 1 - Uma hipotética molécula de carvão<sup>14</sup>.

A figura 1 mostra um carvão betuminoso de alta volatilidade como sendo composto por grupos aromáticos ligados a enormes moléculas por pontes de carbono e por hetero-átomos.

Considerando a natureza aromática do carvão, a produção de PAH é uma consequência inevitável da ruptura da molécula do carvão durante o processo de gaseificação. As ligações envolvidas na estrutura aromática são muito mais fortes que ligações simples ou duplas comuns, de sorte que durante a quebra as moléculas aromáticas são liberadas da estrutura maior, amplamente intactas. Na tabela 1 são relacionados 21 PAH específicos que podem ser encontrados nos ambientes onde se processa a gaseificação do carvão.

TABELA 1 - Compostos Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos for  
mados pela gasificação do carvão.<sup>14</sup>

COMPOSTO	FÓRMULA	PESO MOLECULAR
Antantreno	$C_{22}H_{12}$	276,22
Benzo (a) antraceno	$C_{18}H_{12}$	228,28
Benzo (b) fluoranteno	$C_{20}H_{12}$	252,32
Benzo (j) fluoranteno	$C_{20}H_{12}$	252,32
Benzo (k) fluoranteno	$C_{20}H_{12}$	252,32
Benzo (g,h,i) fluoranteno	$C_{18}H_{10}$	226,26
Benzo (g,h,i) perileno	$C_{22}H_{12}$	276,22
Benzo (a) pireno	$C_{20}H_{12}$	252,32
Benzo (e) pireno	$C_{20}H_{12}$	252,32
Criseno	$C_{18}H_{12}$	228,28
Coroneno	$C_{24}H_{12}$	300,34
Dibenzo (a,h) antraceno	$C_{22}H_{14}$	278,33
Dibenzo (a,e) pireno	$C_{24}H_{14}$	302,28
Dibenzo (a,h) pireno	$C_{24}H_{14}$	302,28
Dibenzo (a,i) pireno	$C_{24}H_{14}$	302,28
Dibenzo (a,l) pireno	$C_{24}H_{14}$	302,28
Fluoranteno	$C_{16}H_{10}$	202,24
Indeno (1,2,3-cd)pireno	$C_{22}H_{12}$	276,22
Perileno	$C_{20}H_{12}$	252,32
Fenantreno	$C_{14}H_{10}$	178,22
Pireno	$C_{16}H_{10}$	202,24

13,7  $\mu\text{g}/1000 \text{ m}^3$ , dependendo da situação do trânsito.<sup>2</sup>

Concentrações de 62 a 205 mg/Kg de benzo(j)fluoranteno foram achadas em amostras de alcatrão na área de Detroit (1965), 0,62 mg/Kg em poeira do ar e 6 a 97 mg/Kg em poeira de rodovias (1965).<sup>2</sup>

O benzo(b)fluoranteno foi encontrado na atmosfera de Sydney, em concentrações entre 0,5 e 1,5  $\mu\text{g}/1000 \text{ m}^3$  (1963), tendo o valor mais alto sido determinado em dezembro. Níveis de 15 a 62 mg/Kg em poeiras de rodovias e 0,16 mg/Kg em poeira do ar foram também relatados.<sup>2</sup>

O dibenzo(a,h)antraceno não foi detectado entre os PAH encontrados no ar poluído (1963,1967). Entretanto, análises de poeiras de 12 cidades alemãs feitas durante o mês de fevereiro revelaram de 3,2 a 32  $\mu\text{g}/1000 \text{ m}^3$ , e poeiras de túneis continham de 4 a 39  $\mu\text{g}/1000 \text{ m}^3$  (1965).<sup>2</sup>

Em ambientes de trabalho foram registradas concentrações de 800 a 1400  $\mu\text{g}/1000 \text{ m}^3$  de benzo(a)antraceno em duas fábricas de gás e uma elétrica.<sup>2</sup>

O benzo(a)antraceno foi também encontrado nos gases efluentes de várias instalações de queima de carvão entre 44 e 5700  $\mu\text{g}/1000 \text{ m}^3$  (1970).<sup>2</sup>

O benzo(b)fluoranteno e o benzo(j)fluoranteno foram encontrados em amostras de fuligem nas concentrações médias de 8,4 e 7,3 mg/Kg, respectivamente (1970).<sup>2</sup>

Vários PAH foram também encontrados na fumaça de cigarros, conforme mostra a tabela 2, construída a partir de informações fornecidas por FLAMM & MEHLMAN.<sup>2</sup>

TABELA 2 - PAH detectados na fumaça condensada de 100 cigarros

PAH	QUANTIDADE ( $\mu\text{g}$ )
Benzo(a)antraceno	1,2 a 14
Benzo(b)fluoranteno	0,1 a 2
Benzo(j)fluoranteno	0,6
Dibenzo(a,h)antraceno	0,05 a 0,4

Num parque central e num túnel rodoviário da cidade de Karlsruhe (Alemanha) foram medidas as concentrações de 4 PAH carcinogênicos: 3,4-benzopireno; benzo(b)fluoranteno; indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(a)antraceno e 2 não carcinogênicos: benzo(k)fluoranteno e fluoranteno. Os valores obtidos no verão foram menores que  $1 \text{ ng/m}^3$  no parque e 10 a 20 vezes mais no túnel. No inverno, os níveis observados no parque foram de 20 a 40 vezes maiores, devidos à calefação doméstica.<sup>5</sup>

LUNDE<sup>6</sup> analisou amostras de neve e águas de chuva e entre os compostos identificados figuravam alcanos, PAH (como benzo(a)pireno), ésteres do ácido ftálico, ésteres etílicos de ácidos graxos e um quinto grupo considerado como de compostos químicos industriais.

PAH aparecem no quadro 5.

QUADRO 5 - Produtos da hidroxilação "in vivo" de alguns PAH.<sup>7</sup>

Hidrocarboneto Policíclico	Fenóis Mono-hidroxilados	Fenóis dihidroxilados	Diidrodióis
Naftaleno	1- e 2-hidroxinaftaleno	1,2-Dihidroxinaftaleno	Naftaleno-1,2-diol
Fenantreno	1,2-, 3 e 4-hidroxifenantreno	1,2-, 3,4- e 9,10-diidroxifenantreno	Fenantreno-1,2,3,4- e 9,10-diol
Pireno	1-hidroxipireno	1,6- e 1,8-diidroxipireno	Pireno-4,5-diol
Benzo(a)antraceno	3-, 4-, 8- e 9-hidroxibenzantraceno		Benzo(a)antraceno-1,2-, 3,4-, 5,6-, 8,9- e 10,11-diol

O 7,12-dimetilbenzoantraceno (DMBA), um hidrocarboneto carcinogênico que produz necrose das adrenais, é hidroxilado principalmente no grupo metila. O 7-hidroximetil é um agente adrenocorticolítico, enquanto o 12-hidroximetil derivado é um verdadeiro produto de detoxificação. O pré-tratamento com certos hidrocarbonetos policíclicos pode provocar uma indução de enzimas microssomais, as quais produzem a hidroxilação de grupos metilas dos anéis do DMBA conferindo, assim, proteção contra a necrose das adrenais.<sup>7</sup>

cer do pulmão, e a produção experimental desta moléstia com tal agente requer a presença de outros, biológicos ou físicos.<sup>12</sup>

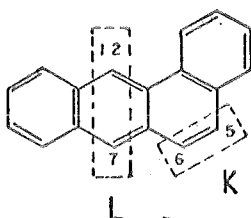
Os macrófagos dos alvéolos pulmonares (PAM) fagocitam as partículas estranhas que atingem as vias aéreas periféricas. Estas partículas fagocitadas são em seguida transportadas pelo sistema mucociliar para o trato respiratório superior e podem ser expectoradas ou deglutidas.<sup>4</sup>

Desde que as partículas podem conter substâncias químicas carcinogênicas adsorvidas, por exemplo, aquelas da fumaça do tabaco, e se demonstrou que os PAM biotransformam os carcinogênicos químicos, tais macrófagos mais o epitélio bronquial podem atuar em conjunto, ativando metabolicamente os carcinógenos respiratórios. Assim, foi relatada a ativação metabólica do benzo(a)pireno pelos PAM a pró-mutagênicos.<sup>4</sup>

Não há estudos epidemiológicos sobre o significado da exposição humana ao BP e não existem evidências conclusivas para afirmar que o BP seja carcinogênico para o homem, ainda que o alcatrão da hulha e outros materiais conhecidamente carcinogênicos para o homem possam conter BP.<sup>2</sup>

reatividade correspondente na posição 7,12, designada como "região L" deve ser menor que um certo valor. Em outras palavras, a combinação de uma região K ativa com uma região L inativa permite a capacidade de indução de tumor.<sup>3</sup> Estas regiões K e L são indicadas na figura 3.

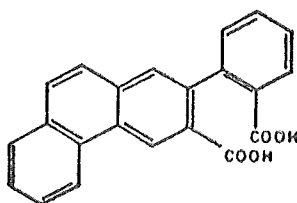
FIGURA 3 - Estrutura do 1,2-benzantraceno com as regiões K e L.<sup>3</sup>



Quando estes índices eletrônicos foram computados para um grande número de hidrocarbonetos policíclicos, com poucas exceções, a ordem que se estabeleceu foi correspondente às potências carcinogênicas.<sup>3</sup>

Quando o 1,2,5,6-dibenzantraceno foi aplicado na pele de camundongos, o hidrocarboneto cancerígeno depois isolado da pele foi um ácido decarboxílico derivado. (figura 4).

FIGURA 4 - Hidrocarboneto derivado do 1,2,5,6-dibenzantraceno após aplicação em pele de camundongo.<sup>3</sup>



#### 4 - ANÁLISE

A técnica de espectrofotometria por excitação simultânea abriu um amplo campo de possibilidades para posteriores melhoras na especificidade da análise por luminescência. Este método é particularmente atraente para uma rotina de monitoração de poluentes orgânicos. Ele pode ser aplicado à fluorimetria tão bem como à fosforimetria, fornecendo portanto duas ferramentas analíticas complementares para a análise de traços de substâncias orgânicas.<sup>il</sup>

Dra. Nilda A. G. G. de Fernícola  
Chefe da Divisão de Toxicologia

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE DESENVOLVIMENTO AMBIENTAL  
BIBLIOTECA

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - CALVIN, M. A theory of combination chemicals, human health and the environment. USA, A collection of Dow Scientific Papers, - Dow Chemical, vol. 2, p. 54 - 55.
  
- 2 - FLAMM, W.G. & MEHLMAN, M.A. Advances in modern toxicology.vol. 5: Mutagenesis. Washington, Hemisphere Publishing Corporation , p. 196 - 202, 1978.
  
- 3 - HALL, S.K. Chemical structure and carcinogenicity. Chem. Can., OTTAWA, ONT, 29(10) : 18 - 23, 1977.
  
- 4 - HARRIS, C.C.; HSU, I.C.; STONER, G.D.; TRUMP, B.F. & SELKIRK, J. K. Human pulmonary alveolar macrophages metabolise benzo(a)pyrene to proximate and ultimate mutagens. Nature, Hampshire, 272: 633 - 634, 1978.
  
- 5 - HEINRICH, G. & GUESTEN, H. Polycyclic aromatic hidrocarbons and lead in the air of the city of Karlsruhe. Staub - Reinhalt. Luft, 38(3): 94 - 100, 1978. In: Chem. Abs. 89: 116908, 1978.
  
- 6 - LUNDE, G. Long-range aerial transmission of organic micropollutants. Ambio, Oslo, 5(5-6): 207 - 208, 1976.
  
- 7 - PARK, D.V. The biochemistry of foreign compounds. International series of monographs in pure and applied biology, Oxford, Pergamon Press, vol. 5, 1968.
  
- 8 - SCALA, R. A. Toxicology of PPOM. J. Occup. Med., Illinois, 17 (12): 784 - 788, 1975.
  
- 9 - STERN, A.C. ed. Air Pollut., New York, Academic Press, 2nd. ed., vol. II, p. 196 - 199, 1968.
  
- 10- TOMATIS, L. The carcinogenic risk for man of environmental chemicals. Proceedings of International Symposium on the Recent Advances in the Assessment of the Health Effects on Environmental Pollution, Paris, 24 to 28 june 1974, Comission of the European Comunities, Luxembourg, vol. IV, p. 2317 - 2329, 1975.

- 11- VO-DINH, T.; GAMMAGE, R.B.; HAWTHORNE, A.R.; THORNGATE, J.H. Synchronous spectroscopy for analysis of polynuclear aromatic compounds. Environ. Sci. Techn., Washington, 12(12): 1297 - 1302, 1978.
- 12- World Health Organization. Health hazards of the human environment, Geneva, 1972.
- 13- YANG, S.K. The carcinogen benzo(a)pyrene, Chem. Eng. News, Washington, 30: 22, 1977.
- 14- YOUNG, R.J.; MCKAY, W.J. & EVANS, J.M. Coal gasification and occupational health. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., Ohio, 39(12):985 - 997, 1978.

2370

Data aquis.: \_\_\_\_\_

Indic.: \_\_\_\_\_

livros: Doação

Preço: Cr\$ 1.00

Data Tomba: \_\_\_\_\_

B I B L I O T E C A	
DEVOLVER EM	DEVOLVER EM
10/6/83	
14-08-85	
05-08-89	

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA  
DE SANEAMENTO AMBIENTAL  
BIBLIOTECA

Se este livro não for devolvido dentro do prazo regulamentar, o leitor ficará sujeito às penalidades do regulamento da biblioteca.

O prazo poderá ser prorrogado se não houver pedido para este documento.