

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
CURSO DE ESPECIALIZAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E
TECNOLOGIA AMBIENTAL**

MONOGRAFIA DE FINAL DE CURSO

**OZÔNIO TROPOSFÉRICO – OS EFEITOS NA SAÚDE E NO
MEIO AMBIENTE E DIRETRIZES PARA A REGIÃO
METROPOLITANA DE BELO HORIZONTE**

Mariana Antunes Pimenta

**Belo Horizonte
2010**

Mariana Antunes Pimenta

**Ozônio troposférico – efeitos na saúde e no meio ambiente
e diretrizes na região metropolitana de Belo Horizonte**

Monografia apresentada ao Curso de Especialização em Engenharia Sanitária e Meio Ambiente da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Especialista em Engenharia Sanitária e Meio Ambiente.

Área de concentração: Tecnologia Ambiental

Orientador: Gilberto Caldeira Bandeira de Melo

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2010

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Gilberto Caldeira Bandeira de Melo pela orientação, ao professor José Cláudio Carvalho pela inspiração do tema, aos meus colegas do Curso de Especialização em Engenharia Sanitária com Ênfase em Tecnologia Ambiental, aos professores e funcionários do curso. Agradeço à FEAM, em especial a Rúbia Francisco, pelo auxílio na aquisição dos dados. Agradeço aos meus pais, meus exemplos para tudo na vida. Agradeço também à minha família por toda a ajuda e apoio, especialmente a Victor Lima de Matos, pelas consultorias médicas. Agradeço ao Lucas, por me ajudar em todas as etapas do processo.

RESUMO

O ozônio é um poluente secundário produzido por meio de complexas reações entre seus precursores: NO_x , CO e VOCs. Esses precursores são emitidos no meio ambiente por indústrias, veículos automotores e processos naturais e, em condições ideais da atmosfera e de radiações solares, formam o ozônio. O ozônio é um oxidante fotoquímico capaz de reagir com moléculas no ar e moléculas biológicas, causando danos à saúde do homem e de outros seres vivos. Esses impactos, tanto na saúde quanto no meio ambiente, fazem deste um importante poluente na atualidade, principalmente no ambiente urbano. Contudo, é um poluente pouco conhecido do público e pouco estudado no Brasil. Foi analisado o monitoramento de ozônio feito na Região Metropolitana de Belo Horizonte e foi concluído que as concentrações de ozônio na RMBH são altas e capazes de causar danos à saúde do homem e ao meio ambiente.

SUMÁRIO

RESUMO	4
1. INTRODUÇÃO.....	6
2. OBJETIVOS.....	10
2.1. Objetivo geral	10
2.2. Objetivos específicos.....	10
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
4.1. Poluição atmosférica	13
4.2. Ozônio – processos de formação e controle	15
4.3. Ozônio e a legislação ambiental	22
4.4. Saúde, morbidade e relações com o ozônio.....	25
4.4.1. Mecanismos fisiológicos e clínicos de ação do ozônio	28
4.4.2 Estudos epidemiológicos sobre o ozônio.....	32
4.4.3 Estudos brasileiros.....	38
4.5 Impactos no meio ambiente.....	41
4.6 Monitoramento de qualidade do ar	50
4.7 Monitoramento de qualidade do ar em outras metrópoles brasileiras.....	55
4.7.1 São Paulo	55
4.7.2 Curitiba.....	56
4.7.3 Rio de Janeiro	57
4.7.4 Salvador.....	58
5. METODOLOGIA	59
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
6.1 Monitoramento da qualidade do ar na região metropolitana de Belo Horizonte	61
6.2 Avaliação do ozônio na região metropolitana de Belo Horizonte	63
7. DIRETRIZES E RECOMENDAÇÕES	72
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

1. INTRODUÇÃO

O oxigênio presente na atmosfera é um recurso essencial para a respiração dos seres vivos, para a manutenção da homeostase e para o bem-estar ambiental e social. Apesar da importância fundamental, a atmosfera é, constantemente, utilizada sem critério para emissões de efluentes. A indústria, a frota automobilística e o crescimento populacional vêm contribuindo grandemente para a degradação ambiental e a redução da qualidade de vida da população. Os grandes centros urbanos são as regiões mais afetadas pelos impactos ambientais, pois comportam grande massa populacional, intenso fluxo automotivo, regiões industriais, diminuição de áreas verdes, assim como produção de ruídos e odores.

A Revolução Industrial, principalmente após a Segunda Guerra Mundial, acelerou o processo de urbanização. Em meados do século XX, o mundo começou a sentir as consequências dos modelos de desenvolvimento econômico adotado pelos países industrializados. Na área da poluição atmosférica, diversos episódios aconteceram no mundo, como em Londres, Inglaterra (Logan, 1956), Vale Meuse na Bélgica (1930) e em Donora, nos EUA (1948), que causaram aumento significativo de mortalidade diária de pessoas com problemas respiratórios ou cardíacos pré-existentes e até de pessoas saudáveis, chegando até a três vezes a taxa normal (Brunekreef & Holgate, 2002).

Na conferência das Nações Unidas sobre o Ambiente Humano, realizada em 1972 em Estocolmo, na Suécia, ocorreu uma mudança da noção de preservação da natureza biofísica para a preservação do ambiente global. Foi instituído o direito de os seres humanos viverem em um ambiente de qualidade que permitisse uma vida com dignidade e bem estar: um direito humano fundamental (Freitas, 2005). O movimento ambientalista trouxe uma nova perspectiva para a saúde pública, pela demonstração do ambiente como parte do bem-estar humano e pela possibilidade do meio ambiente ser um agente causador de doenças e enfermidades.

A relação entre saúde e ambiente é dada pela área da Saúde Ambiental, que incorpora os elementos e fatores que potencialmente afetam a morbimortalidade, inclusive poluentes atmosféricos que podem alterar as condições de homeostasia do indivíduo. No documento Agenda 21, resultante da Conferência das Nações Unidas para o

desenvolvimento, reconhece-se a saúde ambiental como prioridade social para a promoção da saúde (Freitas, 2005). No Brasil, grande parte das mortes por problemas respiratórios nos últimos anos estão relacionados com a deterioração da qualidade do ar, principalmente nas grandes metrópoles.

As emissões atmosféricas e o próprio ar podem conter poluentes que, conforme o CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente), na resolução 03 de 1990, são definidos como “qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos que torne ou possa tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora; prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade”.

As fontes de poluentes podem ser divididas em móveis e estacionárias, sendo as fontes móveis principalmente a frota automotiva que emite, entre outros poluentes, óxidos de nitrogênio, e as fontes estacionárias, as indústrias que emitem os mais variados tipos de poluentes, conforme os processos e atividades. Os poluentes são divididos em primários e secundários. Os poluentes primários são aqueles diretamente emitidos pelas fontes, enquanto os secundários são aqueles que resultam de reações cujos precursores são os poluentes primários ou compostos intrínsecos à atmosfera.

Dentre os poluentes secundários, destacam-se o dióxido de nitrogênio (NO_2), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e, principalmente, alguns poluentes pertencentes a um processo atmosférico denominado *smog* fotoquímico. O *smog* fotoquímico foi um processo descoberto principalmente após os eventos de Los Angeles, na década de 40 do século passado, onde diversos compostos tóxicos são formados, como, por exemplo, o ácido nítrico (HNO_3), o nitrato de peroxiacetila (PAN) e o ozônio (O_3). Este último é um dos poluentes mais estudados devido a sua alta toxicidade e abundância em todo o planeta (Brunekreef & Holgate, 2002). Há mais de 20 anos, estudava-se muito o efeito de particulados sobre a saúde ambiental e do ser humano. No entanto, mais recentemente, o ozônio recebeu mais *status*, principalmente pelo maior potencial como agente de problemas de saúde, devido, principalmente, aos avanços de pesquisas e na atenção dada aos agentes fotoquímicos (Brunekreef & Holgate, 2002). Além disso, o ozônio é conhecidamente um agente de danos foliares, que causa problemas em plantações,

gerando perdas com alto custo financeiro (Finlayson-Pitts & Pitts Jr., 2000). A atividade oxidante e a capacidade de induzir processos inflamatórios dão a esse poluente o papel de vilão causador ou agravante de doenças respiratórias (Bakonyi *et al.*, 2004).

O ozônio troposférico é um poluente resultante da reação fotoquímica entre o óxido de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis, com participação do monóxido de carbono. Seus precursores são emitidos de fontes móveis e estacionárias e, inclusive, de fontes naturais. O ozônio deve ser cuidadosamente considerado, já que suas formas de controle não são diretas. Enquanto outros poluentes podem ser reduzidos por políticas de reduções de emissões de fontes móveis ou estacionárias com tecnologias disponíveis (Jacomino *et al.*, 2002), o ozônio tem controle complexo, já que suas reações de formação não são lineares e uma simples redução de seus precursores não indica redução do ozônio, podendo, em determinados casos, até aumentar sua concentração (Finlayson-Pitts & Pitts Jr, 1997).

Exposição à poluição atmosférica tem sido relacionada a vários problemas de saúde, entre eles problemas respiratórios e cardiovasculares e até complicações na gravidez ou na saúde fetal, devido a exposições de curto e de longo prazo (OMS, 2006). No caso do ozônio, especificamente, já foram comprovados efeitos de curto prazo na morbidade respiratória (Peel *et al.*, 2005) e cardiovascular (Atkinson *et al.*, 2004) e na mortalidade (Touloumi *et al.*, 1997), principalmente de idosos, crianças e pessoas com doenças crônicas respiratórias, como asma (Fusco *et al.*, 2001). Em análises de grande escala, 6% das mortes anuais foram atribuídas ou relacionadas à poluição atmosférica (Kunzli *et al.*, 2000).

O controle da qualidade do ar tem como objetivo primordial garantir a segurança da população e do meio ambiente, em termos de saúde e bem-estar, sempre considerando o custo e o benefício para a população. Os limites estabelecidos são baseados em pesquisas e dados científicos, que pretendem evitar esses efeitos adversos. A legislação brasileira, representada pela resolução do CONAMA no. 03 de 1990, recomenda que a concentração do ozônio em uma hora de medição não ultrapasse $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$. No entanto, análises mostram que o limiar para efeitos agudos de exposição ao ozônio quanto às funções pulmonares devem ser abaixo de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como um máximo em uma hora (Brunekreef & Holgate, 2002).

Uma das formas de se relacionar os efeitos de um poluente na comunidade como um todo é por meio de estudos epidemiológicos. Esses estudos correlacionam determinados poluentes com efeitos já comprovados em testes fisiológicos ou bioquímicos, usando dados de morbidade e mortalidade da comunidade. Indicam até que ponto os efeitos encontrados nos estudos experimentais ocorrem nas concentrações e padrões de exposição ambientes e a delinear curvas de exposição – resposta para efeitos mais sérios como a morbidade ou mortalidade, ajudando a elucidar as conseqüências das exposições ao ozônio (EPA, 2006). No Brasil, vários estudos foram realizados em centros urbanos correlacionando os níveis de poluição comumente encontrados com as taxas de mortalidade (Gouveia & Fletcher, 2000) e morbidades agudas (Braga *et al.*, 1999; Lin *et al.*, 2003). Ainda que a relação esteja estabelecida cientificamente, há necessidade de estudos locais, devido a diferentes concentrações de poluentes e diferenças nas populações que podem se traduzir em resultados diferentes (Marcilio & Gouveia, 2007).

Apenas pelo conhecimento de todo o sistema da poluição, ainda que com escopo reduzido a apenas um poluente, é possível verificar os impactos e os riscos que ele causa. Um sistema de poluição parte da liberação dos precursores, passa pela poluição ambiente, que deve ser modelada e monitorada constantemente, pela avaliação dos impactos e da exposição e pelas medidas de controle dos riscos, por meio de legislações e fiscalização (Finlayson-Pitts & Pitts Jr., 2000). A escassez de dados em algumas grandes metrópoles no país impede que características locais e regionais climáticas, de dispersão de poluentes e de emissões possam ser contabilizadas em termos de impactos na saúde pública e refletidas nas legislações.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo principal contextualizar a problemática do ozônio troposférico como poluente e analisar os impactos na saúde e meio ambiente causados por ele e propor diretrizes de estudos e políticas públicas para a região metropolitana de Belo Horizonte.

2.2. Objetivos específicos

- Apresentar uma revisão dos problemas de saúde e meio ambiente causados pelo ozônio;
- Avaliar, por meio de dados secundários de monitoramento, quais seriam os impactos do ozônio na região metropolitana de Belo Horizonte;
- Apresentar os reflexos desses e de outros dados nas políticas públicas quanto ao ozônio;
- Apresentar diretrizes de estudos da área como forma de subsídio para avaliação dos riscos e medidas de controle da poluição.

3. JUSTIFICATIVA

A legislação ambiental referente à qualidade do ar deve sempre ter como principal objetivo traçar limites abaixo dos quais os danos à saúde humana e à saúde ambiental sejam mínimos, assumindo riscos viáveis dentro de condições econômicas e técnico-científicas viáveis. Índices de qualidade do ar e índices de qualidade ambiental devem levar em conta os poluentes e agentes tóxicos sempre tendo como referência os valores recomendados pela literatura científica, órgãos internacionais e, em última instância, a legislação ambiental.

O ozônio é um poluente secundário com danos comprovados à saúde humana e ambiental. Vários trabalhos internacionais mostraram, via estudos epidemiológicos, o impacto que o poluente possui na saúde pública, em termos de morbidade cardiorespiratória e mortalidade. Há estudos nacionais que comprovaram esses dados, mas eles ainda são escassos e estão concentrados principalmente no estado de São Paulo. Há trabalhos ainda que mostram os impactos em plantações e em ambientes naturais, gerando perdas financeiras e de incontáveis recursos naturais.

Dentre os poluentes atmosféricos, o ozônio é dos mais importantes e abundantes no cenário latino-americano. Conforme a OMS, foi estimado que as concentrações de ozônio na América Latina, em uma hora, foram as maiores do mundo, entre 200 e 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (OMS, 2006). A legislação brasileira está defasada em relação às recomendações internacionais, já que atualmente, a OMS recomenda que o ozônio seja calculado em máximas de 8 horas e que não ultrapasse 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a União Européia sugere 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e os EUA 157 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. O CONAMA 03/1990 e, seguindo suas recomendações, o COPAM 01/1981, limitam as concentrações de ozônio ambiente, medidas em uma hora, a 160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Vários trabalhos mostram efeitos em outras cidades brasileiras, mas não em Belo Horizonte. Belo Horizonte é uma metrópole importante no país, com população acima de cinco milhões de habitantes (região metropolitana) e importantes contribuições econômicas, principalmente nos setores de mineração e siderurgia. Uma vez que as fontes de emissões de poluentes primários existem e trata-se de um centro urbano de grandes proporções, torna-se necessária uma análise crítica sobre os riscos que o ar causa na saúde, sob o ponto de vista econômico e social.

A variabilidade entre as cidades exige que as análises sejam feitas local e regionalmente, no sentido de avaliar se os níveis de poluição, considerando as emissões e a dispersão dos poluentes, têm impactos na saúde humana e se a legislação ambiental realmente assume riscos viáveis e protege a população de problemas sanitários. Revisões de literatura são essenciais no sentido de direcionar as pesquisas de maior prioridade e fornecer subsídio e embasamento na realização destas, com eficiência para garantir uma avaliação dos riscos certa.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Poluição atmosférica

A atmosfera terrestre é uma camada de gases que envolve a Terra. Essa camada pode ser dividida em subcamadas, conforme a composição e o comportamento da temperatura e da termodinâmica dos compostos. A camada mais próxima do solo, a troposfera, tem a temperatura tão menor quanto maior a altitude, exceto em situações de inversão térmica. Isso ocorre devido à absorção da radiação pela superfície, que a aquece, aquecendo, portanto, o ar mais próximo dela. A camada seguinte é a estratosfera, separada da troposfera pela tropopausa. Nela, o perfil de temperatura inverte, aumentando com a altitude. Ocorrem reações fotoquímicas envolvendo o ozônio e o oxigênio molecular, que liberam calor e absorvem radiações com comprimento de onda menor que 290 nm. É o que chamamos de camada de ozônio. A estratosfera é seguida pela mesosfera, tendo, novamente, o perfil de temperatura invertido (reduz com a altitude). No entanto, apenas as duas primeiras camadas são relevantes em termos de poluição e da dinâmica que altera a vida na superfície (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

Poluição atmosférica é definida como alterações nas características ou componentes da atmosfera que possam causar danos à população ou ao meio ambiente. A legislação de cada país normatiza até que ponto uma alteração é aceitável, ou tolerável, e até que ponto é considerada uma alteração grave, sendo passível de punição.

Sobre um sistema de poluição atmosférica, devem ser consideradas tanto as fontes naturais e antropogênicas, suas transformações, padrões de distribuição e reações, as concentrações em diferentes escalas e os impactos que os poluentes causam, no meio ambiente e, como parte deste, na saúde humana. A figura 1, adaptada de Finlayson-Pitts & Pitts (2000), mostra como esse sistema ocorre e como deve ser considerado pela comunidade.

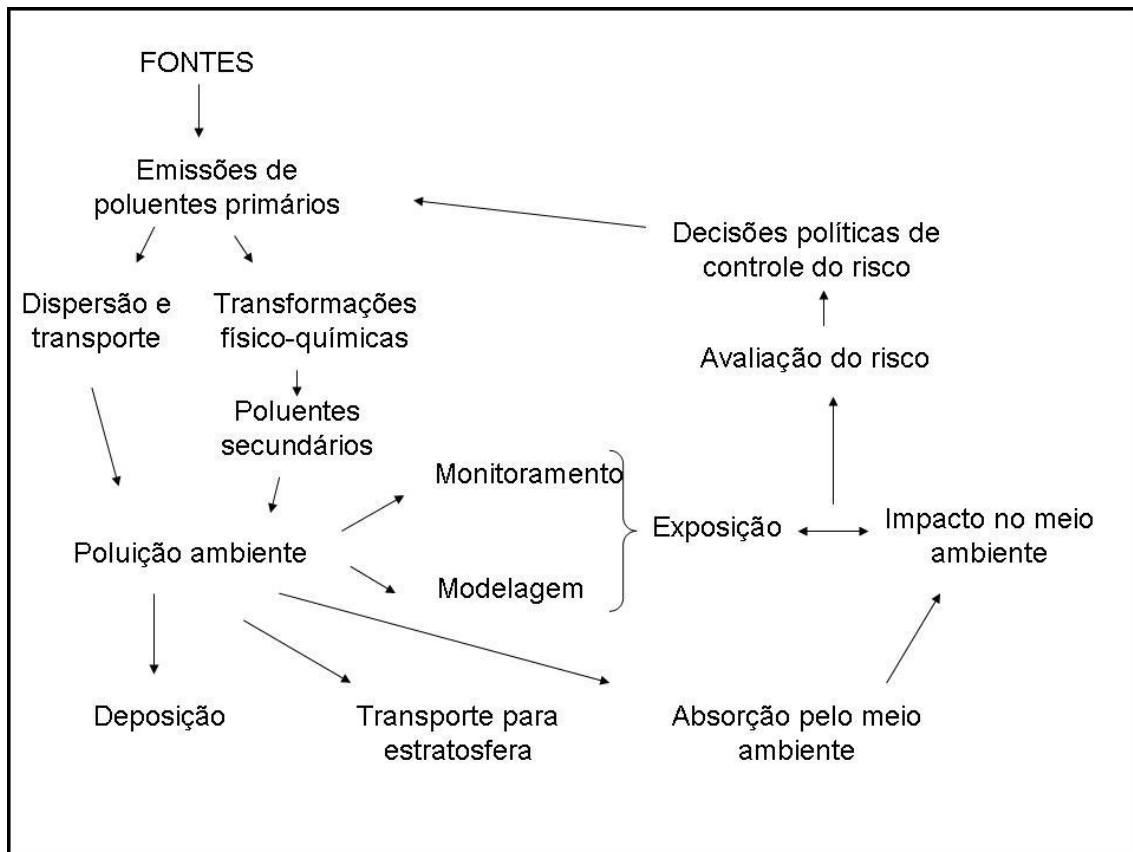


Figura 4.1. Esquema do sistema de poluição atmosférico

Para considerar um poluente, tanto as fontes naturais quanto as antropogênicas devem ser levadas em conta, ainda que se possa atuar apenas sobre uma delas. O próprio controle e custo dos impactos de fontes naturais também devem ser considerados. Uma vez na atmosfera, os poluentes são transportados ou participam de reações químicas ou físicas, algumas delas gerando poluentes secundários, como no caso do ozônio troposférico. Estes geram os padrões de poluição ambiente, que variam entre locais. Todos esses poluentes podem ser removidos da atmosfera por deposição, por reações químicas, transporte para a estratosfera (principalmente no caso de poluentes duradouros) ou absorvidos pelos sistemas ambientais. Caso isso ocorra, gerarão impactos nos ecossistemas e, inclusive, na saúde humana. Apenas com o monitoramento e construção de modelos é possível avaliar o padrão de um determinado poluente e atuar sobre ele corretamente, sem desperdício de recursos. Avaliação de risco, subsidiada pelos conhecimentos científicos, permite que se tomem decisões políticas de controle de fontes antropogênicas primárias com custo-benefício positivo.

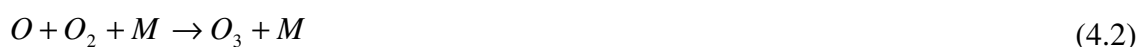
4.2. Ozônio – processos de formação e controle

O ozônio (O₃) é uma forma alotrópica do oxigênio, altamente oxidante e pouco estável, principalmente em relação ao oxigênio (O₂). Quando presente nas camadas estratosféricas da Terra é benéfico e filtra as radiações solares, principalmente aquelas prejudiciais à saúde humana. Está também relacionado aos problemas de aquecimento global (Katsouyanni, 2003). O ozônio possui também um papel fundamental na química da troposfera. Além de altamente reativo e tóxico, absorve radiações ultra-violeta e infra-vermelho, contribuindo para o efeito estufa. No processo de absorção de UV, ainda gera átomos de oxigênio reativos, que formam OH, um oxidante atmosférico bastante importante nas dinâmicas e nas reações químicas (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000). Na camada mais próxima ao solo, a troposfera, o ozônio é considerado um poluente secundário, tóxico e prejudicial à saúde humana e ambiental. Em 1851, logo após a primeira síntese do composto, Schonbein reconheceu o ozônio como um potente irritante pulmonar (Bates, 1989 apud Lippmann, 2009).

O ozônio troposférico advém de reações fotoquímicas, o que indica que as radiações solares têm papel essencial nas reações (Finlayson-Pitts & Pitts Jr, 1997). A única fonte conhecida antropogênica de ozônio troposférico é a fotólise do NO₂, conforme a reação:



Este oxigênio reativo é capaz de formar o ozônio, na presença de algum estabilizador (M, que pode ser N₂ ou O₂), conforme a reação:



Os compostos orgânicos voláteis (usa-se a sigla em inglês VOCs) participam dessa reação na oxidação do NO, comumente emitido de motores e combustões, em NO₂, o precursor do ozônio, em reação não lineares. Há ainda outras reações possíveis de acontecer com o NO₂, como a formação de NO₃, N₂O₅ ou HNO₃ (Finlayson-Pitts & Pitts Jr, 1997).

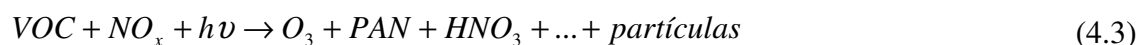
Como o NO é o óxido de nitrogênio mais produzido, chegando a 95%, nos centros urbanos ou complexos industriais, ele reage com os oxidantes dos compostos orgânicos

para produzir o NO_2 e culminar na produção de ozônio. Em outros locais com concentrações mais baixas de NO , a reação de formação de ozônio compete com outras, ocorrendo, portanto, em menor escala (Finlayson-Pitts & Pitts Jr, 1997).

Nas regiões mais poluídas, o NO produzido funciona como um sequestrador de ozônio, já que o ozônio pode oxidá-lo a NO_2 assim como outros compostos. No entanto, esse processo de remoção do ozônio pelos NO_x ainda é pouco compreendido e o efeito da remoção ainda é tido como menor que outros processos que eliminam o ozônio, que funciona, então, apenas como ferramenta de distribuição (Sillman, 1999).

Além da formação fotoquímica, há ainda uma forma menos comum de aparecimento de ozônio que é a difusão de ozônio da estratosfera para a troposfera (Finlayson-Pitts & Pitts Jr, 1997). Esse processo é tido como provavelmente responsável por menos da metade do ozônio encontrado no hemisfério norte (OMS, 2006). Há ainda reações de longo prazo que envolvem metano e monóxido de carbono, poluentes importantes e que permanecem por bastante tempo na atmosfera (OMS, 2006).

Resumindo, o processo de formação do ozônio é complexo e depende de interações químicas não lineares, principalmente entre compostos orgânicos voláteis (VOCs) e NO_x (Sillman, 1999). A reação geral escrita atualmente é:



Outros estudos explicam as reações de formação do ozônio de forma um pouco diferente. Eles afirmam que é produzido na troposfera pela oxidação de hidrocarbonetos e de monóxido de carbono, catalisado por radicais de oxi-hidrogênio ($\text{HO}_x = \text{OH} + \text{H} +$ radicais peroxi) e por radicais de nitrogênio (NO_x) (Logan, 1985; Jacob, 2000). Ele seria formado pela reação 4.2. O óxido de nitrogênio, espécie mais liberada na atmosfera, reagiria com o ozônio, formando NO_2 , conforme a reação



E o dióxido de nitrogênio seria removido pela reação de fotólise:



Estas três reações (4.2, 4.4 e 4.5) formam um ciclo de formação e eliminação de ozônio, com manutenção do óxido de nitrogênio. Paralelo a esse ciclo, estão os hidrocarbonetos e o CO, produzindo oxigênios moleculares reativos, que alimentam o ciclo (Logan, 1985). A produção do ozônio é, normalmente, proporcional à presença de NO na atmosfera e, estando este presente, será limitada por CO, CH₄ e hidrocarbonetos. Uma molécula de ozônio poderá ser formada para cada molécula de CO presente, enquanto moléculas de CH₄ podem formar 3,5 moléculas de ozônio, em média (Logan, 1985).

Essas visões são relevantes porque mostram que as concentrações de monóxido de carbono, um poluente também controlado pela legislação, afeta a produção de ozônio. Além disso, enfatizam a não-linearidade das reações de formação e destruição do ozônio, tornando ainda mais essenciais as pesquisas em termos de concentrações de ozônio e relações com outros poluentes em níveis locais, para determinar quais precursores são mais relevantes naquela situação e como o controle deve ser feito de forma eficiente e eficaz.

Recentemente, muita atenção tem sido dada ao papel da química heterogênea na formação de ozônio (Dickerson, 1997). Química heterogênea é o conjunto de processos químicos envolvendo fases de aerossol (fases líquidas e sólidas). Tratar processos como heterogêneos permite que sejam consideradas reações envolvendo fases sólidas e líquidas, como reações de superfície (Jacob, 2000).

A figura 4.2 mostra como a dinâmica ocorre na atmosfera, envolvendo o ozônio, considerando apenas a fase gasosa. Parte dele encontra-se na troposfera pela transferência da estratosfera. Parte é formada e consumida em reações envolvendo NO_x, HO_x e CO (Jacob, 2000).

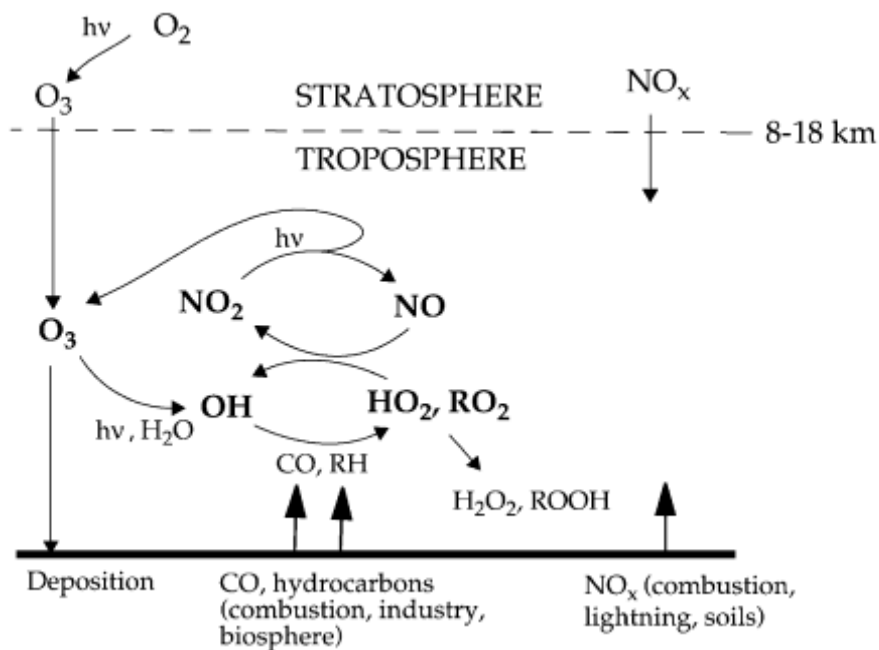


Figura 4.2. Esquema da química do ozônio interagindo com os ciclos de HO_x , NO_x e RO_2 (radicais peroxi). Retirado de Jacob, 2000.

Os níveis de ozônio em um determinado local são influenciados por: (i) concentração de fundo de ozônio e dos precursores, determinada por processos de larga-escala, (ii) emissões locais e regionais e (iii) meteorologia, que pode favorecer a produção de ozônio (Dentener et al., 2004). A fotólise do ozônio é dependente da disponibilidade de radiação UV-B que, por sua vez, está diretamente relacionada a estratosfera.

Medições sistemáticas das espécies relacionadas com a química do ozônio, como hidrocarbonetos, NO_x e CO e o desenvolvimento de modelos são essenciais para aumentar o conhecimento acerca da fotoquímica e da distribuição do ozônio (Logan, 1985).

Os compostos orgânicos voláteis eram, historicamente, medidos como hidrocarbonetos não metano (NMHC). Mais tarde, com a descoberta de que outros compostos orgânicos e não somente hidrocarbonetos seriam relevantes para as reações químicas atmosféricas, ampliou-se o número de compostos em estudo (Finlayson-Pitts & Pitts Jr., 2000). Os compostos orgânicos voláteis são produzidos por volatilização ou combustão incompleta de combustíveis ou por emissão biogênica de plantas ou microorganismos, incluindo o metano, composto resultante da decomposição anaeróbia. O uso de álcool

combustível, por exemplo, aumentou a emissão de alcoóis e aldeídos na atmosfera, compostos orgânicos voláteis que têm participação direta na formação de ozônio (Miguel, 1992).

O termo NO_x é usado para se referir a todos os sete compostos de nitrogênio conhecidos naturalmente, embora apenas dois sejam considerados importantes no que se refere à poluição atmosférica: monóxido de nitrogênio (NO), que é um gás tóxico incolor que reage espontaneamente com o oxigênio e muito fortemente com o ozônio, formando o dióxido de nitrogênio, e o próprio dióxido de nitrogênio, que é um gás avermelhado, altamente tóxico, extremamente reativo e um forte agente oxidante. O NO é a espécie com nitrogênio mais relevante na atmosfera, emitida por fonte antrópica, produzida pela reação entre O_2 e N_2 durante descargas elétricas e em combustões com altas temperaturas, além de, em menor proporção, ser produzido pela combustão de compostos nitrogenados presentes no combustível, principalmente aqueles provenientes de frações pesadas do petróleo. O NO é oxidado a NO_2 , posteriormente (Finlayson-Pitts & Pitts Jr, 2000). Há também fontes naturais de NO_x : queima natural de biomassa, e os processos de solo, como nitrificação e desnitrificação, além de raios. Esses processos correspondem a aproximadamente 30% do NO_x liberado na atmosfera (Finlayson-Pitts & Pitts Jr, 2000). O NO_2 é produzido principalmente por emissões veiculares, mas também há emissões em plantas industriais e na fabricação de fertilizantes. Aquecimentos de motores e altas taxas de oxigênio fazem com que o nitrogênio presente na atmosfera na forma de N_2 reaja com oxigênio, formando óxidos de nitrogênio (Katsouyanni, 2003).

São Paulo é a região no Brasil com maiores índices de NO_x , e ainda tem grandes dificuldades de controle do poluente, principalmente pelo grande uso de automóveis (Antoanette, 2008). Alguns centros industriais em outros locais no país também produzem grandes quantidade de NO_x , como na Bahia e em Minas Gerais.

Monóxido de carbono é produzido pela combustão incompleta de combustíveis fósseis e de biomassa. As fontes biogênicas são poucas, principalmente a queima de biomassa natural e oxidação de alguns compostos orgânicos (Finlayson-Pitts & Pitts Jr, 2000).

Uma vez produzido, o ozônio reage oxidando compostos e é capaz de viajar por longas distâncias (McCurdy, 1993). O tempo de vida do ozônio, embora varie com a estação do

ano e com condições climáticas, ultrapassa de uma semana, sendo, portanto, considerado como problema internacional (Akimoto, 2003). Nem sempre os receptores do impacto são aqueles próximos à fonte, devido ao transporte dos poluentes e às conseqüências indiretas (Akimoto, 2003). Há efeitos locais das poluições de megacidades e efeitos regionais e globais, principalmente sendo as megacidades grandes fontes de poluentes. A maioria dos estudos dos efeitos dos poluentes no Brasil é feita em grandes centros urbanos (Nascimento *et al.*, 2006), mas sabe-se que o ozônio pode ser transportado por grandes distâncias, sendo registradas concentrações altas em ambientes como áreas de proteção ambiental (EPA, 2006).

O ozônio é monitorado por estações em diversos países, inclusive no Brasil. Dessa forma, foi possível estabelecer uma relação entre ozônio e as estações do ano, havendo um aumento de formação nos meses mais quentes nos países de clima temperado (EPA, 2006). No Brasil, descobriu-se que invernos secos e ensolarados típicos de países tropicais propiciam as condições para a elevação de ozônio (Bakonyi *et al.*, 2004), mas, em São Paulo, as maiores taxas foram encontradas na primavera (Galichio & Fornaro, 2006). Em outro estudo, porém, a formação de ozônio variou quanto às estações do ano a cada ano (Vieira, 2006). A modelagem do ozônio é complexa, pois apresenta picos de concentração nos períodos quentes e frio (Nascimento *et al.*, 2006). Além disso, a dinâmica da atmosfera depende de reações químicas e de condições atmosféricas ideais (Miguel, 1992). O ozônio tem seu pico em concentração no meio ou no final da tarde, ou seja, logo após um pico de exposição solar, iniciando-se, normalmente, em torno das 10 horas da manhã (EPA, 2006; Galichio & Fornaro, 2009). Conforme Galichio e Fornaro (2009), as variações diurnas nas concentrações de ozônio são controladas por diversos fatores, entre eles os transportes vertical e horizontal de massas de ar, a produção fotoquímica local e taxas de perda e o tempo para entranhamento do ar proveniente da camada limite residual noturna.

Nos EUA, a média de ozônio encontrado para máxima de 8 horas é de 0,049 ppm (EPA, 2006). Na América Latina, foi estimado que as concentrações de ozônio em uma hora foram as maiores do mundo, entre 200 e 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (OMS, 2006). Houve pouco tempo para se conhecer as tendências e formas de controle, uma vez que o interesse, tanto nos Estados Unidos como no resto do mundo, é recente. Sabe-se que, dos poluentes gasosos

regulamentados, o ozônio é o que apresenta maior dificuldade de controle no Brasil e em outros países do mundo (Miguel, 1992).

É necessário conhecer os processos de formação e distribuição para se determinar os melhores mecanismos de eliminação. Em estudos de previsões, tem-se que sem um controle dos precursores, a concentração de ozônio vai aumentar nos próximos anos (Collins, 2000). A redução de ozônio não depende unicamente da eliminação de um ou alguns dos seus precursores. Inclusive, conforme o processo predominante de formação, a redução de um dos precursores pode aumentar ainda mais sua concentração (Sillman, 1999). O controle do ozônio é relevante também pelo papel que desempenha na determinação da composição química da atmosfera (Logan, 1985), principalmente como o maior precursor de OH, o maior oxidante da atmosfera (Jacob, 2000).

Não há correlação entre a presença dos precursores e do ozônio, dada a complexidade e a não linearidade das reações. Se há uma alta taxa NO_x/VOC , a redução do NO_x pode aumentar a produção de ozônio já que NO e NO_2 podem desviar VOCs e outros oxidantes das reações de produção de ozônio. Nessas situações, o controle dos VOCs seria mais eficiente. Por outro lado, se há baixas taxas NO_x/VOC , as reações são limitadas pela presença de NO_2 e o controle do NO_2 torna-se mais eficaz (Finlayson-Pitts & Pitts Jr, 1997).

Além da relação NO_x/VOC , há ainda que se diferenciar quais dos compostos orgânicos tem maior influência sobre a produção de ozônio, já que o controle total é impossível pelas emissões naturais advindas de plantas e pela difícil deposição de alguns compostos. O controle deve ser feito, portanto, levando-se em conta o potencial de formação de ozônio de cada espécie, e não considerando todos os compostos orgânicos voláteis (Finlayson-Pitts & Pitts Jr, 1997). Estudos mostram que, com técnicas de controle, é possível reduzir a quantidade de ozônio troposférico a taxas inferiores às do começo da década de 90 (Dentener et al., 2004).

É interessante ressaltar que a redução de emissão de gases de efeito estufa terá um efeito positivo na redução de ozônio, já que seus precursores seriam reduzidos (Cifuentes *et al.*, 2001), além de um planejamento das políticas públicas relacionadas à energia para se evitar problemas relacionados à poluição do ar (Kan *et al.*, 2004). Outros estudos já levam em conta como o aumento de CO_2 e as mudanças climáticas afetarão as taxas de

ozônio troposférico. No caso da redução da camada de ozônio, sabe-se que o efeito será direto, pela relação entre produção de ozônio e disponibilidade de radiação UV-B. O aumento de radiação UV-B deve aumentar as concentrações de ozônio em locais com altas concentrações de NO_x e reduzir em locais com baixas concentrações de NO_x (Tang *et al.*, 1998).

O ozônio é apenas um dos poluentes produzidos nas reações fotoquímicas. Há ainda a formação de outros oxidantes secundários, como PAN (nitrato de peroxietila), H₂O₂ (Miguel, 1992) e produtos de oxidação, como HNO₃ e, inclusive, particulados secundários (Finlayson-Pitts & Pitts Jr, 1997). O ozônio é o mais bem estudado dos oxidantes fotoquímicos e responde pelo conjunto na maioria dos estudos epidemiológicos, já que há alta correlação entre a concentração do ozônio e dos outros compostos (Finlayson-Pitts & Pitts Jr, 1997) e é o mais abundante deles (EPA, 2006).

4.3. Ozônio e a legislação ambiental

Com o progresso tecnológico e econômico, o fenômeno da agressão ao meio ambiente era considerado normal, ou até indicador de desenvolvimento econômico e industrial. Apenas após a Segunda Guerra Mundial, no final dos anos 50, o meio ambiente passou a ter peso jurídico.

Na década de 70, com a Conferência das Nações Unidas em Estocolmo, vários países foram pressionados ou estimulados a iniciar uma agenda ambiental. No caso do Brasil, em 1973 foi criada a SEMA - Secretaria Especial de Meio Ambiente - para incluir a variável ambiental nas políticas públicas brasileiras. Em Minas Gerais, a agenda política iniciou-se em 1977 com a criação da Comissão de Política Ambiental do Estado de Minas Gerais – COPAM - com objetivo de se definir a política do meio ambiente no estado.

A legislação ambiental brasileira tem algumas referências iniciais, mas é em 1981 que seu maior marco é criado. A Lei Federal no. 6938/1981 define as regras gerais para política ambiental e para o sistema de licenciamento e cria o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, que estabelece os padrões e métodos ambientais. O termo meio ambiente surgiu também com a Lei 6.938/81 que, em seu artigo 3º, o define como

“o conjunto de condições, leis, influências e interações de ordem física, química e biológica, que permite, abriga e rege a vida em todas as suas formas” (BRASIL, 1981).

Conforme Ribeiro (2005), até o evento da fábrica de cimento Itaú, do Grupo Votorantin, situada no município de Contagem, MG, não havia ações concretas por parte da SEMA. Em 1975, devido à inversão térmica no inverno, a qualidade do ar em Contagem, local que abriga o maior parque industrial em Minas Gerais, gerou protestos, principalmente pela visibilidade da fumaça emitida pelas chaminés da fábrica. Esses protestos culminaram na cassação do alvará da fábrica pelo município até que fossem dispostos mecanismos adequados de controle.

A qualidade do ar em zonas urbanas é um indicador de sustentabilidade, conforme o IBGE. O controle da qualidade do ar é também tema de grande importância para a área da saúde, já que se sabe que os poluentes têm impactos grandes na morbidade e mortalidade mundiais (OMS, 2006). Organismos internacionais e nacionais de saúde estabelecem normas, padrões e recomendações nessa área. A Organização Mundial de Saúde recomenda que os órgãos ambientais estabeleçam limites para determinados poluentes. No caso do ozônio, atualmente, a OMS recomenda que o ozônio seja calculado em máximas de 8 horas e que não ultrapasse $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A União Européia trabalha com $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e os EUA com $157 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

O CONAMA, mais tarde, seguindo a autonomia dada pela lei 6938/81, normatizou os padrões de qualidade do ar e de emissões atmosféricas. A resolução CONAMA no. 03/90 trata da poluição atmosférica, define quais são os padrões de qualidade do ar e concentrações de poluentes atmosféricos que, se ultrapassados, poderão afetar a saúde, a segurança e o bem-estar da população, bem como ocasionar danos à flora e à fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral.

Nessa legislação são criados também os conceitos de “Padrões primários de Qualidade do Ar” e “Padrões secundários de qualidade do ar”. Os Padrões Primários de Qualidade do Ar são as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. Já os Padrões Secundários de Qualidade do Ar são as concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Ou seja, os padrões secundários são os desejados e os padrões

primários, o mínimo a ser atingido. Esses padrões devem nortear as políticas e medidas públicas de controle de fontes móveis, estacionárias, pesquisas, etc.

Para cada poluente, foram ouvidos os órgãos internacionais e pesquisadores nacionais, para que fossem definidos padrões de emissão e qualidade do ar. O estabelecimento desses limites depende de diversos fatores a serem considerados, dentre eles o impacto na saúde desse poluente, priorizando os grupos mais vulneráveis, o custo da redução ou manutenção do poluente dentro dos limites estabelecidos e a capacidade de monitoramento. Dessa forma, o governo, como representante de uma sociedade, assume os riscos dentro do limite estabelecido que, mesmo abaixo do recomendado pela OMS, não é inexistente.

No caso do ozônio, por ser um poluente secundário, não há sentido falar em emissões, mas sim em qualidade do ar. Os valores dos padrões primários e secundários coincidem, e são ambos $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Esse valor é tido como um alvo primário para a OMS para locais com índices já acima desse. Conforme a OMS (OMS, 2006), concentrações nesse valor não garantem proteção adequada à população. Há padrões de emissões para NO_x e para VOCs, os precursores do ozônio troposférico.

A resolução do CONAMA estabelece ainda os critérios para episódios agudos de poluição do ar. Os estados de Atenção, Alerta e Emergência foram estabelecidos baseando-se em níveis de concentração limites, juntamente com a previsão de condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos poluentes. Os episódios de atenção para o ozônio são aqueles acima de $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo).

O índice de qualidade do ar é uma ferramenta usada para divulgar a qualidade do ar e atribuir a um ou a um grupo de poluente a sua causa, visando orientar a população e o governo sobre os potenciais riscos advindos da poluição. É feita uma média ponderada entre vários poluentes por meio de índices que, posteriormente, são convertidos em classificações: Boa (praticamente sem risco a saúde), Regular (pode afetar pessoas sensíveis), Inadequada (pode afetar toda a população), Má (pode afetar toda a população com efeitos graves aos sensíveis), Péssima (toda a população é afetada, com risco de mortes prematuras em grupos sensíveis) e Crítica. O ozônio é um dos poluentes do

índice e responsável, várias vezes, pela classificação do ar, em Belo Horizonte, como regular.

Quanto à lei mineira, trata-se da deliberação normativa do COPAM 01/1981. Ela dispõe sobre oxidantes fotoquímicos, com concentração máxima horária de $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$, que não deve ser excedida mais de uma vez por ano. Esses dados repetem o recomendado pela legislação nacional.

Conforme Ribeiro (2005), os padrões de qualidade do ar não têm sido objeto de questionamento em Minas Gerais, provavelmente porque o padrão de desempenho adotado esteja adequado. No entanto, em sua pesquisa para desenvolvimento de índices de avaliação do desempenho das políticas públicas em Minas Gerais, apenas um poluente (PM_{10}) foi adotado, sem considerar o ozônio que, conforme o autor, "... já vem sendo apontado como um grande problema em grandes centros urbanos, devido ao aumento da frota veicular".

4.4. Saúde, morbidade e relações com o ozônio.

Saúde é um conceito complicado de se definir e não há um consenso mundial sobre o que deve ser considerado. Atualmente, o mais aceito é o da Organização Mundial de Saúde, que a descreve como um estado de plenas condições físicas, mentais e bem-estar social e não somente a ausência de doenças ou enfermidades. Dessa forma, poucas pessoas podem ser consideradas completamente saudáveis (Lippmann, 2009). Atualmente, há um enfoque na área da saúde que mescla conceitos de ambiente com o de saúde e bem-estar, que tende a valorizar o ambiente enquanto fator de problemas na saúde e, por outro lado, que usa dados de impactos no ser humano para melhorar as condições ambientais (Heller, 1998). Em conceitos mais amplos, mais clássicos, o controle da poluição atmosférica traduz-se como um dos setores de saneamento básico, apesar de não ser tratado como tal pelos setores governamentais (Heller, 1998). Conforme Heller,

“A complexidade da sociedade atual e a decorrente ampliação dos impactos ambientais, tanto sob o ponto de vista de sua natureza quanto de sua abrangência geográfica, em muitos casos atingindo escala planetária,

impôs também a expansão da visão dos determinantes ambientais sobre a saúde” (Heller, 1998 p. 74).

Tendo em vista a relação estabelecida e importante entre saúde e meio ambiente, o Conselho Nacional do Meio Ambiente cria normas sobre o setor ambiental sem perder de vista o impacto deste na saúde humana e do meio ambiente. Conforme a resolução do CONAMA de 1990, poluente atmosférico é qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos que torne ou possa tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem estar público; danoso aos materiais, à fauna e à flora; prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade. Há alguns princípios comuns em todo o mundo quanto ao controle da qualidade do ar, sendo o principal deles evitar impacto na saúde da população. Os limites estabelecidos são baseados em pesquisas e dados científicos, que pretendem evitar esses efeitos adversos (American Thoracic Society, 2000).

Diferentemente do que ocorre com o cigarro, não se formou o mesmo consenso sobre a importância da poluição atmosférica na gênese de problemas respiratórios no Brasil (Duchiade, 1992). Apesar de inúmeros estudos laboratoriais e epidemiológicos já terem demonstrado o papel lesivo da poluição do ar, com sintomas clínicos (American Thoracic Society, 2000), a preocupação não se traduz em propostas concretas nas recomendações oficiais (Duchiade, 1992), principalmente em termos de informação do público e do setor médico. No geral, médicos têm pouco conhecimento sobre questões ambientais, ainda que estejam relacionadas com problemas clínicos (Marshall *et al.*, 2002).

A sociedade torácica americana fez um relatório em 2000 com o objetivo de formalizar quais seriam os efeitos prejudiciais e os não prejudiciais da poluição atmosférica sobre a saúde humana. Ainda que existam alguns (mesmo que poucos) efeitos não prejudiciais sobre a saúde humana, sabe-se que os impactos de poluentes normalmente são adversos, já que a própria definição de poluente pressupõe impacto ruim. Alguns efeitos considerados não-prejudiciais alteram a qualidade de vida da população de forma pouco mensurável (American Thoracic Society, 2000). Os efeitos na saúde da população são normalmente divididos em duas categorias: morbidade e mortalidade (Lippmann, 2009).

A morbidade trata de doenças ou agravos à saúde de uma população. Indicadores de morbidade passam por funções fisiológicas, sintomas e consequências para a vida diária (OMS, 2000). Um efeito adverso à saúde é definido como mudanças medicamente significativas fisiológicas ou patológicas que comprovadamente interferem com atividades normais, causam doenças respiratórias, doenças incapacitantes, dano respiratório permanente e/ou disfunção respiratória progressiva (American Thoracic Society, 2000).

Já a mortalidade refere-se ao óbito, tanto por causas gerais (inespecíficas) quanto por causas mais específicas (problemas cardíacos ou respiratórios). Conforme a Organização Mundial de Saúde, o impacto de um determinado poluente deve ser avaliado desde efeitos irritantes até a morte. No geral, a frequência da ocorrência de algum problema é inversamente proporcional à severidade do problema (OMS, 2000).

Os efeitos da poluição podem ser vistos como um aumento do risco a uma pessoa, um efeito clínico, ou um aumento de risco de uma população, uma perspectiva de saúde pública. Ambas as perspectivas são importantes e fundamentais em pesquisas e na interpretação de dados (American Thoracic Society, 2000). Mesmo sendo vistas como coisas independentes, a exposição a um poluente que pode causar um efeito adverso à saúde deve ser visto como um efeito adverso a toda a população, mesmo que não aumente o risco de um determinado indivíduo a um nível considerável. No caso de asmáticos, por exemplo, mesmo que nenhum indivíduo tenha sua função pulmonar reduzida a níveis drásticos, como um todo, a comunidade teve sua capacidade pulmonar afetada, tornando-a suscetível a outros agentes (EPA, 2006).

Ainda que as estimativas de risco quanto à saúde sejam pequenas, podem ser significantes no ponto de vista do público, devido ao grande número de pessoas que podem estar em risco (EPA, 2006). As políticas ambientais devem ser baseadas nas informações científicas dos efeitos da poluição sobre a saúde (OMS, 2000) e as avaliações de risco devem também levar em conta o custo (Finlayson-Pitts & Pitts Jr, 1997). Do ponto de vista de saúde pública, é necessário que o impacto seja divulgado e estudado mais arduamente (Kunzli *et al.*, 2000).

Equidade ambiental se refere ao princípio de justiça social que promove uma divisão igualitária dos benefícios e dos problemas na sociedade. A poluição atmosférica é um

problema sem equidade ambiental, já que apenas alguns grupos têm suscetibilidade alta aos poluentes, como crianças e idosos e, principalmente as pessoas de grupos menos economicamente favorecidos sofrem os efeitos. Em São Paulo, as concentrações mais altas foram em locais a favor do vento, normalmente habitadas por pessoas menos favorecidas economicamente (OMS, 2006).

Estudos de séries temporais contribuem para compreensão científica das relações entre exposição e resposta (OMS, 2000). O conceito de limiar não pode ser utilizado isoladamente, necessitando ser relacionado a um efeito específico. Atualmente se pensa que haveria famílias de limiares com diversos efeitos, como dose-resposta, para subsidiar as decisões políticas (Duchiade, 1992), não apenas um valor abaixo do qual a população estaria segura de efeitos na saúde. A quantificação da magnitude dos impactos da saúde nas cidades por todo o mundo é um desafio, porque há informações limitadas tanto quanto aos efeitos na saúde quanto a exposição à poluição em várias partes do mundo (Cohen *et al.*, 2005).

4.4.1. Mecanismos fisiológicos e clínicos de ação do ozônio

Este trabalho não tem por objetivo explorar os mecanismos fisiológicos moleculares e bioquímicos, mas apenas mostrar brevemente as relações entre o ozônio e os efeitos clínicos observados. A literatura sobre os mecanismos fisiológicos e bioquímicos do ozônio em seres vivos é extensa e muito específica.

Vários trabalhos mostraram que há correlação entre as concentrações de ozônio e a morbidade e mortalidade (EPA, 2006). No entanto, é necessário usar outras pesquisas para traçar as rotas de causalidade entre os efeitos da morbidade e as ações fisiopatológicas do ozônio. Pesquisas com animais e humanos nos níveis moleculares e fisiológicos permitem avaliar se os efeitos encontrados em pesquisas epidemiológicas são plausíveis e a tirar conclusões sobre a probabilidade de um efeito ocorrer com uma determinada concentração de ozônio (EPA, 2006).

O ozônio é uma molécula oxidante capaz de penetrar nos alvéolos nas inspirações, causando efeitos pulmonares agudos e efeitos sistêmicos. Vários mecanismos estão envolvidos nos problemas induzidos pelo ozônio (Jenkins *et al.*, 1999). Os sintomas respiratórios são os mais facilmente observados e relacionados com um poluente

atmosférico pela via de absorção. A figura 4.3 mostra, esquematicamente, os principais efeitos respiratórios causados, os sintomas e as respostas observadas em exames clínicos e pesquisas.

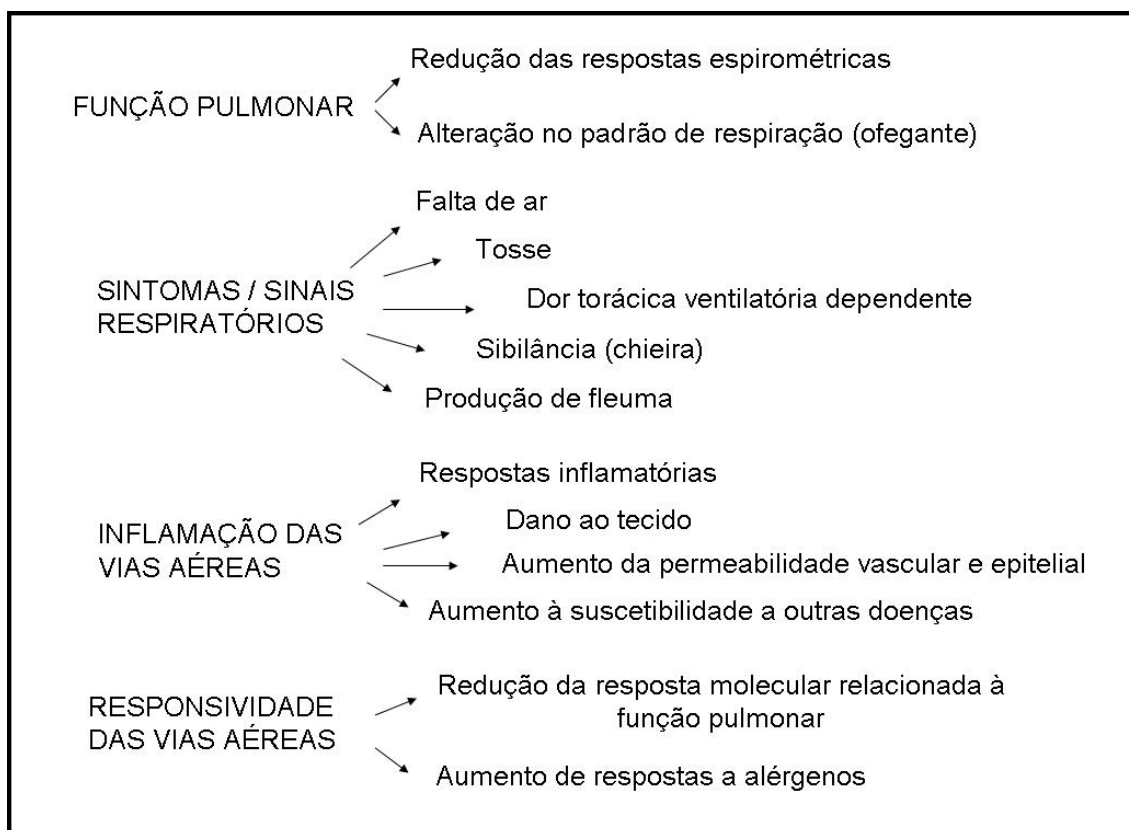


Figura 4.3. Esquema dos efeitos respiratórios causados pelo ozônio (baseado no relatório EPA, 2006)

O ozônio e outros oxidantes fotoquímicos afetam as superfícies epiteliais onde são adsorvidos (Bernard *et al.*, 2001). Vários estudos mostraram o poder oxidante do ozônio e na ativação de sinalização de *stress*. Vários caminhos, moléculas e genes já estão elucidados (Brunekreef & Holgate, 2002).

A função pulmonar, tida como sinônimo de ventilação, ou seja, inspiração e expiração, é alterada em indivíduos devido ao ozônio. O ozônio, em concentrações acima de 0,08 ppm (Chen *et al.*, 1999), altera as funções pulmonares (Kleeberger *et al.*, 2000, Kopp *et al.*, 2000; Mortimer *et al.*, 2002), medidas em testes espirométricos indicado, principalmente, no índice VEF₁ (volume expiratório final em 1 segundo). Além disso, os padrões de respiração se alteram, tornando o indivíduo ofegante. Esses efeitos são

observados principalmente em crianças (Chen *et al.*, 1999, Kopp *et al.*, 2000), asmáticos (Jenkins *et al.*, 1999) e pessoas que passam muito tempo no ambiente externo (McConnell *et al.*, 2002).

Dentro desse efeito foi encontrada grande variabilidade entre os indivíduos (Kleeberger *et al.*, 2000), mostrando que pessoas suscetíveis podem ter respostas exageradas, mas que não são refletidas nas médias de um grupo. Em repetidas exposições, as respostas espirométricas são atenuadas, mostrando o desenvolvimento de uma tolerância (Holz *et al.*, 2000). A adaptação pode ser um sinal de proteção ou um processo longo e crônico de dano de tecidos (Kopp *et al.*, 1999).

À luz dos conhecimentos atuais, a asma é uma condição respiratória crônica caracterizada por uma inflamação das vias aéreas, com exteriorização clínica caracterizada por episódios intermitentes de broncoespasmo, que podem ser provocados por uma variedade de estímulos (Rizzo, 1998). Há um aumento observado na prevalência de doenças respiratórias alérgicas, como asma, principalmente em países industrializados. Esse aumento só pode ser explicado por causas ambientais, entre eles a poluição atmosférica (Rossi, 2002).

Foi registrado também o aumento do uso de remédios em asmáticos associado a picos de ozônio (Stolk *et al.*, 1998). Em asmáticos, a inflamação causada pelo ozônio varia com o grau de severidade da asma e é maior que em pessoas saudáveis (Vagaggini *et al.*, 1999). O padrão de inflamação causado pelo ozônio muda conforme o tipo de inflamação já estabelecida, como no caso de alergias (Vagaggini *et al.*, 2002).

Sintomas respiratórios são comuns, como tosse, dor torácica ventilatória dependente (dores no peito) (Gong *et al.*, 1998), falta de ar, sibilância (chieira) (McConnell *et al.*, 2002; McCunney, 2005) e produção de fleuma (muco). Esses sintomas aparecem mais frequentemente em crianças, principalmente asmáticas, e reduzem à medida que a idade aumenta.

O ozônio no pulmão reage com lipídios de membrana e outros presentes, oxidando-os (Frampton *et al.*, 1999). Esses e outros sinais iniciam processos inflamatórios (Holz *et al.*, 2000; Kopp *et al.*, 1999; Mudway & Kelly, 2004), normalmente detectados mesmo na ausência de outros sintomas. A inflamação persiste mesmo com a interrupção do

estímulo ou com repetidas exposições. As respostas apresentam aparecimento de espécies reativas do oxigênio (radicais livres), macrófagos e outros componentes inflamatórios (Holz *et al.*, 2000; Rossi, 2002); dano epitelial, principalmente após persistência da inflamação; aumento na permeabilidade do endotélio e do epitélio (Kleeberger *et al.*, 2000; Mudway *et al.*, 2004), causando um distúrbio de troca; aumento à suscetibilidade a doenças (Kleeberger *et al.*, 2000) e alérgenos (Rizzo, 1998)

A responsividade aérea é principalmente a forma como as vias aéreas respondem pelo estreitamento aos estímulos. O ozônio está relacionado a um aumento na responsividade não específica, caracterizada por redução nos exames espirométricos e maior resposta a alérgenos ou agentes broncoconstritores. Esse fato é pouco explorado, mas coloca asmáticos em posições ainda mais delicadas pelo prolongamento dos quadros de crise (Jenkins *et al.*, 1999). O mecanismo mais provável para isto acontecer é disfunção epitelial, mediada por danos oxidantes pela formação de espécies reativas do oxigênio (Jenkins *et al.*, 1999). O fator genético tem um papel importante na determinação da responsividade (Kleeberger *et al.*, 2000). Como a asma é caracterizada por um processo inflamatório de vias aéreas com aumento de sensibilidade a irritantes aéreos, sugere-se que os indivíduos asmáticos possam ser particularmente sensíveis aos efeitos do O₃ (Rizzo, 1998).

A morbidade cardiovascular está sendo mais explorada recentemente. Morbidade cardiovascular aguda causada por exposição ao ozônio pode ser resultado de alterações primárias em funções cardiovasculares ou na integridade vascular pulmonar, na liberação de mediadores e hormônios ou de produtos oxidativos ou de efeitos secundários de disfunções cardiopulmonares que sistemas comprometidos não conseguem compensar (Gong *et al.*, 1998). O ozônio é capaz de iniciar a liberação de fatores ativadores de plaquetas, aumentando a possibilidade de formação de coágulos e, conseqüentemente, ataques cardíacos ou derrames (EPA, 2006). A formação de espécies reativas do oxigênio e outros radicais ou reação com colesterol podem também aumentar a formação de coágulos. A ativação de cadeias também pode causar liberação de substâncias vasoconstritoras ou neuronais, afetando o ritmo dos batimentos cardíacos ou a pressão arterial (EPA, 2006), como um efeito indireto, afetando a taxa de oxigênio absorvida e reduzindo a quantidade de oxigênio no miocárdio (Gong *et al.*, 1998). Outro dos possíveis mecanismos para explicar problemas cardiovasculares é o aumento da

viscosidade do plasma, causada por aumento de processos inflamatórios (Peters *et al.*, 1997).

Além de suas consequências particulares, ozônio, óxidos de nitrogênio e partículas suspensas, todos são oxidantes potentes, tanto diretamente pela ação em lipídios (Frampton *et al.*, 1999) e proteínas quanto indiretamente pela ativação de mecanismos intracelulares oxidantes (Brunekreef & Holgate, 2002). Ainda que o papel das espécies reativas de oxigênio na inflamação não estejam claros, antioxidantes ajudam no tratamento de asmáticos, particularmente aqueles que foram submetidos a oxidantes fotoquímicos (Sienra-Monge *et al.*, 2004). Esses efeitos particulares devem ser vistos com ressalvas, uma vez que o ozônio é um indicador de outros poluentes, os fotoquímicos, que podem aumentar os efeitos vistos ou agir em combinação com outros poluentes. Dessa forma, torna-se compreensível que efeitos epidemiológicos apareçam em escala maior que efeitos clínicos (EPA, 2006).

4.4.2 Estudos epidemiológicos sobre o ozônio

Os primeiros episódios mundiais que alertaram para os impactos da poluição ambiental na saúde ocorreram no meio do século passado. A neblina londrina de 1956 causou mais de 1000 mortes adicionais (Logan, 1956). Episódios com pico de poluição atmosférica foram responsáveis por mais de 4000 mortes em Londres (1952) e por outras mais em 1948, principalmente por problemas respiratórios (Logan, 1956). Nos eventos londrinos, estima-se que as mortes foram aumentadas em mais de três vezes a taxa normal (Brunekreef & Holgate, 2002). Além desses, há outros episódios famosos como os de Vale Meuse na Bélgica (1930) e em Donora, nos EUA (1948). Conhecidamente, os eventos tiveram altas concentrações de óxidos sulfúricos e material particulado, além de condições meteorológicas favoráveis. Ocorreu um aumento significativo de mortalidade diária por pessoas com condições respiratórias ou cardíacas pré-existentes e de outras pessoas. Esses episódios levaram aos estudos subsequentes epidemiológicos sobre a saúde das populações (Lebowitz, 1996).

Os impactos do ozônio na saúde foram levados em consideração principalmente depois dos eventos de pico em Los Angeles, na Califórnia. Conforme Brunekreef e Holgate (2002), ozônio é agora um dos poluentes de interesse, já que a poluição fotoquímica, antes observada apenas em algumas cidades, como Los Angeles e Cidade do México,

agora também ocorre em grandes áreas da Europa e de outros locais (Brunekreef & Holgate, 2002). Vários estudos e revisões foram e estão sendo feitos no assunto.

Desde 1990, os estudos de séries temporais e epidemiológicos aumentaram consideravelmente. Esses estudos têm grandes vantagens, como a possibilidade do controle ser a própria população, ser possível eliminar o efeito climático e usar dados coletados normalmente (Brunekreef & Holgate, 2002). Além disso, são importantes para se avaliar o efeito em situações complexas e não lineares, ainda que haja problemas em se atribuir as consequências a apenas um contaminante e haja problemas metodológicos, como a presença de variáveis que interferem no resultado (Lebowitz, 1996). São importantes por relacionar os níveis de poluentes com os efeitos na saúde, como taxas de asma, morbidade ou admissões hospitalares, mas falham em não prover uma rota de causalidade (Bernstein *et al.*, 2004). Conforme a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, estudos epidemiológicos ajudam a saber até que ponto os efeitos encontrados nos estudos experimentais ocorrem nas concentrações e padrões de exposição ambientes e a delinear curvas de exposição – resposta para efeitos mais sérios como a morbidade ou mortalidade, ajudando a elucidar as consequências das exposições ao ozônio (EPA, 2006).

As investigações epidemiológicas de exposição a contaminantes à população necessitam da avaliação, dentre outras coisas, da natureza e do mecanismo dos efeitos mórbidos associados ao contaminante e às condições físico-químicas ligadas à exposição (Lebowitz, 1996). Saber qual poluente é responsável por cada efeito na saúde observado nos estudos epidemiológicos é essencial. Uma vez que há baixa correlação entre ele e outros poluentes, é possível se definir claramente os efeitos do ozônio (Brunekreef & Holgate, 2002).

A poluição atmosférica foi correlacionada positivamente com admissões hospitalares por problemas respiratórios (Fusco *et al.*, 2001; Peel *et al.*, 2005). Muitas pesquisas mostraram que há uma associação entre ozônio e condições respiratórias específicas (Peel *et al.*, 2005) inclusive com problemas alérgicos das vias aéreas (Bernstein *et al.*, 2004).

Conforme dados de artigos, entre 10 e 20% de pessoas saudáveis terão respostas sintomáticas aos poluentes (Lebowitz, 1996). Indivíduos saudáveis sem problemas

respiratórios podem apresentar problemas respiratórios em picos de ozônio (Cassino *et al.*, 1999; Mudway *et al.*, 2004) e pessoas saudáveis podem desenvolver respostas inflamatórias ao ozônio em determinadas concentrações (Torres *et al.*, 1997).

A severidade dos sintomas depende não somente da quantidade de ozônio a que o paciente foi exposto, mas também à sensibilidade do indivíduo (EPA, 2006). A suscetibilidade de cada indivíduo depende de doenças previamente existentes, da idade, do sexo e de fatores genéticos.

Diversas evidências mostraram que poluentes primários emitidos por combustão ou produzidos secundariamente por processos fotoquímicos agravam condições respiratórias crônicas, como DPOC (Doença pulmonar obstrutiva crônica) ou asma (Fusco *et al.*, 2001). Asmáticos são um grupo de indivíduos que são suscetíveis à poluição do ar e, uma vez que a doença esteja presente, há diversos fatores ambientais que podem ativar uma crise (Lebowitz, 1996; Mortimer *et al.*, 2002; Peden *et al.*, 2002). A poluição ainda não foi provada como a causa da asma, mas sim como um fator que aumenta os efeitos (Abelsohn *et al.*, 2002). Foi encontrada correlação entre ozônio e asma em adultos em Sydney na Austrália (Morgan *et al.*, 1998) e foi comprovada inclusive em cidades em que a taxa de ozônio não é tão alta (Cassino *et al.*, 1999).

DPOC se refere, principalmente, a enfisema e a bronquite crônica. Vários estudos mostraram que pessoas com essas doenças pré-existentes são mais suscetíveis à poluição atmosférica. Admissões hospitalares por DPOC têm relação com eventos de poluição, especialmente com ozônio, principalmente nas estações quentes de países temperados (Anderson *et al.*, 1997). Assim como em outros trabalhos epidemiológicos, foi possível mostrar uma relação causal, mas não o mecanismo pelo qual essas pessoas são mais suscetíveis (Anderson *et al.*, 1997).

Dentre os grupos mais suscetíveis estão as crianças, os idosos e pessoas com condições pré-existentes, como problemas cardíacos crônicos ou problemas respiratórios crônicos (Abelsohn *et al.*, 2002; Linn *et al.*, 2000). Crianças são especialmente suscetíveis por apresentar taxas respiratórias maiores que as de adultos (EPA, 2006). Um dos estudos mais polêmicos foi o realizado por McConnell e colaboradores (2002) com crianças praticando esportes, mostrando que crianças que passam mais tempo em ambientes externos praticando esportes absorvem mais ozônio, causando sintomas asmáticos e,

inclusive, desenvolvendo asma em crianças sem histórico prévio. Esse estudo foi refutado e criticado, dizendo-se inclusive que uma forma de melhorar a qualidade de vida dos asmáticos é pela da prática de esportes (Raheison, 2002).

Outros estudos mostraram que ainda que o ozônio seja tido como um dos principais poluentes relacionados à asma, não foi encontrada correlação entre ele e produção de fleuma e bronquite, sintomas crônicos que ajudariam a explicar o aumento de problemas em asmáticos (McConnell *et al.*, 1999).

Idade também é um fator que aumenta a suscetibilidade de grupos de população. As crianças e os mais velhos são os grupos mais vulneráveis, os últimos, principalmente pela existência prévia de doenças (Lebowitz, 1996). A exposição de poluentes a crianças é delicada porque o sistema imune e os pulmões ainda não estão completamente desenvolvidos, podendo ter respostas diferentes dos adultos (Schwartz, 2007). Há indícios de que ozônio causa problemas principalmente em crianças, enquanto outros poluentes aparentam ter influências maiores em adultos ou idosos (Fusco *et al.*, 2001).

Doenças cardiovasculares também são uma grande causa de morbidade relacionada ao ozônio. Ao se medir o risco relativo de aumento de ozônio em algumas cidades européias, poucos resultados foram significativos. Um dos mais relevantes foi o aumento de admissões hospitalares por problemas cardiovasculares (Atkinson *et al.*, 2004). Foi encontrada correlação fraca entre ozônio e doenças cardiovasculares em idosos em Sydney na Austrália (Morgan *et al.*, 1998)

Trabalhos mostram uma possível diferença da suscetibilidade devido ao sexo (Beeson *et al.*, 1998; Zhang *et al.*, 2006), principalmente pela presença de antioxidantes relacionados com hormônios.

Além dos efeitos do próprio ozônio, ele ainda é tido como um fator de confusão em outros trabalhos e como um indicador da mistura fotoquímica (Bell *et al.*, 2004). No processo fotoquímico, algumas partículas são formadas no mesmo processo, tidas como responsáveis por causar problemas de saúde e admissões hospitalares em pessoas acima de 65 anos (Anderson *et al.*, 2004).

São poucos os estudos que lidam com os efeitos crônicos do ozônio, tanto por dificuldades metodológicas quanto por falta de dados que mostre que há probabilidade de efeitos em longo prazo. Conforme alguns autores, efeitos crônicos são evidentes, mas não ainda comprovados (Frischer *et al.*, 1996). Um dos poucos estudos foi o realizado por Abbey e colaboradores (1991), que isola o efeito do cigarro, mostrando que provavelmente há riscos de câncer no trato respiratório e asma com níveis elevados de ozônio. Não foi encontrada, contudo, significância com efeitos cardíacos (Abbey *et al.*, 1991). Foi encontrada correlação entre efeitos em asmáticos e alto nível de ozônio por longo prazo, mostrando a suscetibilidade deste grupo (Abbey *et al.*, 1991).

Há indicações de redução na taxa do crescimento de função pulmonar em crianças, câncer e problemas morfológicos permanentes. Crianças com funções pulmonares alteradas podem ter problemas crônicos no futuro (Kopp *et al.*, 2000). Uma pesquisa observou uma redução pequena, mas consistente, das funções pulmonares em crianças expostas a ozônio (Frischer *et al.*, 1996). No entanto, conforme Gilliland e colaboradores, essa relação pode ser erroneamente atribuída apenas ao ozônio, já que nenhuma associação foi encontrada em outros estudos (Gilliland *et al.*, 2000). Tager (1999) discutiu esse assunto em uma revisão e mostrou que esses efeitos na redução do crescimento das funções pulmonares em crianças podem ser relevantes. Provar os efeitos crônicos do ozônio, apesar da importância, ainda demanda mais dados.

Os próprios efeitos agudos mostram que efeitos crônicos são possíveis. O ozônio pode aumentar crises e contribuir para que a doença se torne crônica (Stolk *et al.*, 1998). As respostas inflamatórias à exposição de ozônio incluem tipos celulares implicados na patogênese de doenças respiratórias crônicas (Torres *et al.*, 1997).

Há ainda outros efeitos crônicos não relacionados ao sistema cardiorrespiratório. Foi estudado o efeito crônico do ozônio como uma possibilidade de causa de câncer de pulmão e trabalhos mostraram que há indicações de potencial carcinogênico, mas nada ainda muito substancial (Beeson *et al.*, 1998). Resultados de pesquisas mostraram que a exposição ao ozônio pode afetar a memória a longo prazo, possivelmente devido ao estresse oxidativo (Lippmann, 2009).

Até 1996, Lebowitz afirmou que análises temporais de mortalidade associada ao ozônio são menos frequentes que outros poluentes. No entanto, vários trabalhos foram

realizados, de forma que já há um efeito comprovado na mortalidade total (Touloumi *et al.*, 1997). Foi estimado que 6% das mortes anuais são causadas por poluição atmosférica (Kunzli *et al.*, 2000).

Um dos trabalhos que mais corroborou o efeito do ozônio sobre a mortalidade foi o realizado por Bell e colaboradores em 2004, analisando o efeito em 95 cidades dos Estados Unidos. Os dados de correlação são heterogêneos devido às características das cidades e características individuais, como o tempo de exposição ao ar externo e condições sócio-econômicas (Bell *et al.*, 2004). Os resultados indicam um grande peso na saúde causado pelo ozônio e há correlações com a mortalidade mesmo quando o ozônio encontra-se em concentrações abaixo do recomendado pela Organização Mundial de Saúde. Ozônio, além das características próprias, pode indicar problemas da mistura fotoquímica, que é variável geograficamente e extremamente complexa (Bell *et al.*, 2004).

No México, medidas de ozônio foram as mais relacionadas com a mortalidade, provavelmente devido a causas cardiovasculares (Borja-Aburto *et al.*, 1997). Na Filadélfia também foi encontrada correlação entre poluição atmosférica e mortalidade em concentrações consideradas como aceitáveis (Kelsall *et al.*, 1997). A melhor associação encontrada foi entre ozônio e a mortalidade por problemas respiratórios e cardiovasculares, no verão em cidade do Canadá com baixas concentrações de ozônio (Vedal *et al.*, 2003). A mortalidade em crianças é pouco vista, mas, em uma revisão, o ozônio foi considerado como um dos poluentes que mais se associa a taxa de mortalidade em crianças (Schwartz, 2007).

No projeto APHEA (*Air Pollution and Health: An European Approach*), foram encontrados efeitos do ozônio sobre a taxa de mortalidade em todas as cidades, mas eram diferentes conforme as características do local e a mistura do ar (Touloumi *et al.*, 1997). O efeito da mortalidade encontrado foi muito variado entre cidades (Bell *et al.*, 2004), mostrando que mais estudos em diferentes ambientes e diferentes concentrações, podem reduzir as influências de fatores de confusão nas pesquisas (Bell *et al.*, 2005). Conforme o APHEA-1, a mortalidade diária aumentou em 2,9% a cada 50 microgramas por metro cúbico aumentados na taxa de máximo de uma hora em concentrações de ozônio (Brunekreef & Holgate, 2002).

Impactos na saúde pública dependem não só dos riscos relativos, mas também da exposição da população (Kunzli *et al.*, 2000). Todos os dados de trabalhos epidemiológicos devem levar em conta a exposição ao ozônio ambiente para se estabelecer a relação de causalidade entre este e o efeito clínico encontrado. Há variações locais comprovadas das concentrações de ozônio, mas os resultados não são homogêneos em todas as cidades (Saez *et al.*, 2002).

Diferentemente de outros poluentes, há poucas fontes de ozônio em ambientes internos. Ainda que a exposição em ambientes fechados seja pequena, há registros de compostos orgânicos voláteis sendo produzidos por equipamentos eletrônicos e ozônio sendo formado, causando problemas de saúde (Marshall *et al.*, 2002). Algumas máquinas fotocopadoras e purificadores de ar podem aumentar as concentrações (Cançado *et al.*, 2006), mas, no geral, as concentrações em ambientes internos refletem as concentrações dos ambientes externos (EPA, 2006). Portanto, crianças e trabalhadores que passam muito tempo ao ar livre são mais suscetíveis aos efeitos do ozônio (EPA, 2006).

4.4.3 Estudos brasileiros

Em 1992, Duchicade escreveu: “Em contraste flagrante com a profusão de trabalhos internacionais, entretanto, está nossa carência quase que absoluta de investigações brasileiras sobre o tema” (p. 322). Duchicade revisou alguns trabalhos da década de 70 e 80. Um deles relacionou positivamente infecções das vias aéreas superiores e bronquite asmática em crianças em Santo André (SP) com compostos sulfatados e particulados (Ribeiro, 1971 apud Duchicade, 1992; Alterthum, 1975 apud Duchicade, 1992). Mendes e Wakamatsu (1976) registraram aumento de morbidade com episódios de poluição aguda. Loureiro (1976) e Carvalho e colaboradores (1986) relacionaram doenças respiratórias com regiões industriais. Nenhum dos trabalhos apresentados, no entanto, foca em poluentes fotoquímicos.

Ainda que poucos estudos epidemiológicos tenham sido desenvolvidos no Brasil e haja uma necessidade de estudos locais, já que há diferentes concentrações de poluentes e as diferenças nas populações podem se traduzir em resultados diferentes (Marcilio & Gouveia, 2007), o cenário começa a mudar. Há diversos trabalhos realizados, principalmente na região de São Paulo, que correlacionam aumento da morbidade e mortalidade com poluentes específicos.

Braga e colaboradores realizaram um dos primeiros estudos a apresentar a correlação entre poluição atmosférica e morbidade infantil em São Paulo (Braga *et al.*, 1999). Ozônio foi um dos poluentes com maiores correlações com problemas respiratórios, ainda que não possa ser exclusivamente o responsável por eles (Braga *et al.*, 1999). Já em 2000, Gouveia e colaboradores mediram o efeito da poluição de São Paulo nas admissões hospitalares em crianças. Esse estudo mostrou que os níveis de poluição atualmente encontrados em São Paulo têm efeitos de curto prazo na morbidade infantil, estimada pelas admissões hospitalares. A associação entre problemas respiratórios e pneumonia foi feita com relação ao ozônio, a mais estável das correlações pela independência em relação a outros poluentes (Gouveia & Fletcher, 2000).

Gouveia e Fletcher analisaram a associação entre poluição atmosférica e mortalidade em São Paulo. Encontraram fracas correlações na mortalidade infantil (crianças com idades menores que 5 anos), mas significantes para pessoas acima de 65 anos (Gouveia & Fletcher, 2000).

Em 2001, crianças foram novamente objeto de análises em São Paulo. A poluição atmosférica foi associada positivamente com admissões hospitalares por problemas respiratório de crianças e adolescentes (Braga *et al.*, 2001). O ozônio foi mostrado como tendo efeitos maiores em crianças mais jovens (Braga *et al.*, 2001).

Martins e colaboradores (2002) relacionaram poluição atmosférica com atendimentos por pneumonia e gripe em idosos em São Paulo, mostrando uma associação com ozônio, mas dependente de SO₂. Em 2004, Freitas e colaboradores (2004) apresentaram estudos avaliando os efeitos de curto prazo da poluição atmosférica na morbidade respiratória de crianças e na mortalidade de idosos. A relação foi encontrada para os poluentes atmosféricos mas, especificamente para o ozônio, foi encontrada relação com a morbidade em crianças de até 14 anos mas não com a mortalidade de idosos.

Também foi estudada a relação entre poluentes e problemas em fetos. A exposição materna a poluentes, principalmente no primeiro trimestre de gestação, tem respostas na redução do peso da criança. Porém, o efeito não pode ser atribuído a apenas um poluente (Gouveia *et al.*, 2004). Não há relação causal ainda entre ozônio e problemas na gravidez ou neonatais/perinatais, mas as evidências mostram que outros poluentes têm efeitos sérios (Gouveia *et al.*, 2004).

No Rio de Janeiro, segunda cidade em estudos epidemiológicos ou ecológicos, mostrou-se em 2004, uma tendência entre mortalidade de idosos e poluição por particulados, mas não uma associação estatisticamente significativa (Daumas *et al.*, 2004). O ozônio, porém, não foi mencionado no estudo. Em 2002, Brilhante e Tambellini avaliaram o efeito de particulados do Rio de Janeiro no aumento de problemas respiratórios, encontrando correlação positiva, com efeito dos meses do ano / clima (Brilhante & Tambellini, 2002).

Um estudo realizado em Curitiba (Bakonyi *et al.*, 2004) encontrou uma relação positiva entre o ozônio e a morbidade respiratória em crianças.

Um dos poucos estudos realizados que correlacionaram problemas cardiovasculares com poluição atmosférica foi o realizado por Lin e colaboradores, em São Paulo, em 2003. A poluição teve efeitos positivos no aumento de doenças cardiovasculares, representadas por angina e infarto do miocárdio. Apenas monóxido de carbono teve correlação estatisticamente significativa (Lin *et al.*, 2003).

Gouveia e colaboradores (2003) realizaram um grande trabalho relacionando os efeitos na saúde da poluição do ar nas duas maiores metrópoles brasileiras, São Paulo e Rio de Janeiro. Eles mostraram que há diferenças nas respostas entre as metrópoles e não encontraram correlações entre ozônio e morbidades respiratórias e circulatórias em idosos e em crianças. Apresentaram-se fracas correlações entre o ozônio e morbidades específicas.

Gouveia e colaboradores (2006) relacionaram morbidades respiratórias e cardiovasculares com poluente, mas sem especificá-los. Foi encontrada uma correlação positiva, inclusive com o ozônio. Em 2007, Marcilio e Gouveia realizaram uma tentativa de quantificar o impacto da poluição atmosférica, mais especificamente PM₁₀, na saúde de cidades brasileiras. Os resultados são preliminares e subestimados, uma vez que apenas esse poluente foi considerado, mas encontraram-se dados interessantes. Atualmente, 5% das mortes de crianças abaixo de 5 anos e de idosos acima de 65 anos são atribuídas à poluição do ar (Marcilio & Gouveia, 2007). Em se tratando de morbidade, mais de 4 mil internações por ano têm relação com particulados (Marcilio & Gouveia, 2007).

No geral, vários trabalhos foram feitos com crianças, mas ainda há muito o que se pesquisar, principalmente em outras comunidades. Nos trabalhos, discutiu-se que há maiores incidências de problemas respiratórios no inverno devido às baixas temperaturas e ao aumento das concentrações dos poluentes primários, não necessariamente devido ao ozônio, cuja presença nos países tropicais independe das estações do ano (Bakonyi *et al.*, 2004). Há também a necessidade de se reduzir os efeitos do clima nas enfermidades já que, conforme Botelho e colaboradores (2003), em períodos secos não há mais casos, mas os que existem são mais graves, necessitando de atendimento hospitalar. No geral, foi encontrado que os efeitos dos poluentes são maiores em idosos que em crianças (Gouveia *et al.*, 2003).

Belo Horizonte é uma grande metrópole no Brasil, com população próxima a 2,5 milhões. Há poucos trabalhos realizados na cidade quanto à estimativa de impactos de poluição atmosférica na saúde. Algumas revisões realizadas conseguiram dados apenas de estudos realizados nas cidades de São Paulo e Rio de Janeiro, já que em outras cidades são inexistentes ou escassos (Marcilio & Gouveia, 2007). Belo Horizonte, por estimativas, foi a terceira cidade do Brasil em termos de mortes de idosos devido a particulados e a quarta em termos de mortalidade de crianças abaixo de 5 anos (Marcilio & Gouveia, 2007).

Cançado e colaboradores (2006) revisaram as repercussões clínicas causadas por exposição à poluição atmosférica. Mostraram que o ozônio tem efeitos oxidantes e citotóxicos nas porções distais das vias aéreas. Considerou-se que há a produção de ozônio no ambiente externo, mas purificadores de ar e máquinas de fotocópias também são fontes internas do poluente.

4.5 Impactos no meio ambiente

Há mais de um milênio já se reconhece o impacto da poluição do ar em seres humanos, em plantas e animais e, desde o século passado, há estudos científicos sobre impacto da poluição atmosférica em plantas (Klumpp, 2001). O fenômeno do *smog* fotoquímico foi descoberto no final da década de 40 na cidade de Los Angeles, onde foi descrito que o ambiente continha compostos oxidantes, que irritavam os olhos e matavam as plantas, principalmente em dias ensolarados. Os primeiros cientistas a descreverem-nos como

poluentes foram fitopatologistas, pelo efeito do novo composto em plantações cultivadas (Finlayson-Pitts & Pitts Jr., 2000).

Sistematicamente, os efeitos do ozônio sobre a vegetação foram encontrados na década de 50 do século passado e, hoje, é tido como o mais importante poluente nas áreas rurais (Ashmore, 2005; Bobbink, 1998), o poluente que mais danifica as plantas cultivadas e espécies nativas no mundo (Logan, 1985; Wittig *et al.*, 2009). As perdas em cultivo já foram estimadas, em torno de 5 - 10% (Bobbink, 1998) e, conforme estimativas baseadas em espécies arbóreas de diversos países, o ozônio é responsável por 10% da perda de produtividade das florestas européias (Broadmeadow, 1998). O impacto do ozônio sobre as plantas é conhecido antes mesmo de se saber seus efeitos sobre o homem.

Por motivos de disponibilidade e interesse econômico, as primeiras plantas a serem estudadas foram as de cultivo. Estas foram analisadas quanto ao impacto em termos de produtividade e inclusive selecionadas para maior resistência. Como o ozônio provavelmente ainda será um problema nos anos seguintes (Wellburn, 1998), conhecimentos mais profundos serão essenciais no sentido de selecionar plantas mais resistentes ao ozônio em locais críticos (Fuhrer, 2003). O ozônio tem comprovadamente efeito nas plantações, já estudado nos países desenvolvidos e recentemente sendo considerado em países em desenvolvimento (Fuhrer, 2003). Uma das espécies mais estudadas até hoje e usada largamente como biomonitor é o tabaco.

Em termos de ambientes naturais, apenas mais recentemente as plantas foram objeto de estudo. Os níveis de ozônio comumente encontrados em cidades e em áreas naturais colocam em risco várias plantas e animais. Nem sempre os receptores do impacto são aqueles próximos à fonte, devido ao transporte dos poluentes e às conseqüências indiretas (Akimoto, 2003). O transporte do ozônio pressupõe que áreas naturais, como florestas, também estarão em risco (Chappelka & Samuelson, 1998). Muitos estudos ainda são necessários para se avaliar o risco a que os ambientes estão sujeitos. Quase todos os estudos sobre os efeitos do ozônio na vegetação são feitos em espécies do hemisfério norte (Wittig *et al.*, 2009).

Na Europa, muito se discutiu sobre quais seriam os limites para o ozônio que gerariam poucos impactos à natureza (Skarby *et al.*, 1998). Baseando-se nos estudos com plantas cultivadas e naturais, o limite para proteção da vegetação foi estimado em 100 mg/m³

em 24 hs (Wellburn, 1998). O valor de 40 ppb foi identificado depois como sendo um valor de concentração limite para exposição ao ozônio, acima do qual haveria efeitos sobre as plantas (Vanderheyden *et al.*, 2001). Mais tarde, foi definido que o limite para ambientes naturais seria medido em concentração.hora, ou seja, exposição cumulativa acima de um limite em uma quantidade de tempo (Skarby *et al.*, 1998), conhecido como AOT40. Foram definidos também nível I e nível II. No primeiro, deve-se definir onde ocorrem valores acima do AOT40 e, no segundo, estimar impactos do ozônio no campo (Skarby *et al.*, 1998).

Concentrações de 100 mg/m³ já foram medidas e superadas em até três vezes conforme registros europeus, e em mais de 100 dias consecutivos (Wellburn, 1998), mostrando que concentrações atuais e futuras são capazes de causar danos crônicos nas espécies de plantas (Wittig *et al.*, 2009). Várias espécies mostraram ser sensíveis ao ozônio em concentrações abaixo do limite AOT40 (Vanderheyden *et al.*, 2001). Esses dados tornam premente a avaliação dos riscos para subsidiar medidas de controle de emissão de precursores.

Os monitoramentos estão mostrando que os controles dos países desenvolvidos têm efeito na redução dos picos de ozônio, mas a quantidade de ozônio total tem aumentado. O aumento da produção dos países em desenvolvimento ainda aumentará muito as taxas de ozônio, com impactos potenciais na saúde, na produção agrícola e no meio ambiente (Ashmore, 2005). Estudos futuros sobre impactos do ozônio na agricultura e na vegetação nativa dependem de estudos sobre concentrações e transporte em níveis regionais e locais (Fuhrer, 2003).

A avaliação da sensibilidade de espécies de plantas é importante também para se identificar plantas que seriam bons bioindicadores de poluição. Bioindicador é uma espécie vegetal ou animal capaz de avaliar ou apontar o efeito de um poluente, por modificações de suas funções vitais normais e/ou sua composição química. Em alguns países, bioindicadores são considerados essenciais no sentido de avaliar se a concentração de poluente é danosa ou não ao ambiente, servindo como subsídio a decisões políticas e licenciamentos ambientais (Klumpp, 2001).

No Brasil, vários estudos são realizados utilizando-se espécies vegetais como bioindicadoras de poluição atmosférica. No caso do *smog* fotoquímico, alguns trabalhos

em São Paulo conseguiram mostrar que o aumento do uso de álcool combustível aumentou também a concentração de alguns componentes do *smog*, utilizando como bioindicador a espécie *Urtica urens*. O tabaco é usado mundialmente para bioindicação do ozônio, e já existem metodologias padrão e cultivares com diferentes níveis de suscetibilidade ao ozônio. A identificação de espécies nativas sensíveis pode ser fundamental no sentido de se identificar riscos e de se monitorar áreas a baixo custo (Klumpp, 2001)

Estudos mostraram, por meio de pesquisas experimentais, observação em campo e modelagens, que o ozônio causa danos moleculares e fisiológicos nas plantas. Ainda são grandes as incertezas quanto à base fisiológica do efeito do ozônio (Broadmeadow, 1998). Em um primeiro momento, o ozônio é absorvido pelo estômato, onde entra em contato com o ambiente interno e pode alterar as reações fisiológicas. A fitotoxicidade do ozônio, uma vez dentro da planta, pode ser atribuída à habilidade de reagir com compostos gerando espécies reativas do oxigênio (ROS) (Calatayud *et al.*, 2003), que são moléculas ou íons com um átomo livre na sua camada eletrônica mais externa, que confere instabilidade eletrônica e alta reatividade indiscriminada com biomoléculas, capazes de afetar a fotossíntese ou a expressão gênica (Sanderman, 1996). Ainda discute-se se o efeito do ozônio é devido apenas aos compostos gerados por sua reação, ou se ele próprio tem algum efeito direto (Cape, 1998; Chernikova *et al.*, 2000).

O ozônio tem, portanto, relação direta com o estresse oxidativo em plantas. As plantas têm vários mecanismos para lidar com danos oxidativos. As vias indiretas dificultam encontrar efeitos fisiológicos e moleculares e, em última instância, da comunidade, que podem ser atribuídos exclusivamente ao ozônio (Skarby *et al.*, 1998). Uma vez em contato com espécies reativas do oxigênio, as plantas reagem com os já existentes antioxidantes e com mudanças no metabolismo. Plantas possuem diversos mecanismos de produção de antioxidantes que reduzem o efeito dos produtos do ozônio, como ascorbato e enzimas como catalase, peroxidase e superóxido dismutase (Calatayud *et al.*, 2003), mas, ainda assim, essa proteção é variável (Skarby *et al.*, 1998) e, várias vezes, insuficiente para evitar os efeitos do ozônio na planta (Calatayud *et al.*, 2003). Há, por exemplo, aumento da produção de enzimas (peroxidase) na presença de ozônio. O metabolismo do cálcio está diretamente envolvido pelo consumo na produção da enzima (Castillo *et al.*, 1984). A resposta aos oxidantes depende da espécie da planta, da

sensibilidade e da resistência, do estágio de desenvolvimento da planta e de condições ambientais (Calatayud *et al.*, 2003).

Os danos fisiológicos iniciam-se pela perda da integridade da membrana, reduzindo o transporte celular. Vários processos fisiológicos são desencadeados a partir desse desequilíbrio, inclusive relacionados a apoptose celular (Skarby *et al.*, 1998). O potencial oxidativo do ozônio pode alterar a permeabilidade das membranas tanto pela interação com lipídios quanto pela interação com proteínas de membrana (Chernikova *et al.*, 2000). O ozônio ainda atua reduzindo a atividade da Rubisco, o que reduz a atividade fotossintética (Skarby *et al.*, 1998).

Uma das maiores dificuldades em se estabelecer a relação entre ozônio e danos florestais é a diferença entre a concentração ambiente de ozônio e a concentração de ozônio que realmente entra na planta, atingindo locais onde pode causar problemas moleculares e fisiológicos (Skarby *et al.*, 1998). Muitos fatores estão envolvidos no ingresso do ozônio na planta, mas o principal deles é a condutância estomatal (Skelly, 2000). A condutância estomatal é essencial para avaliar a concentração de ozônio a que a espécie está sujeita (Davidson & Barnes, 1998). A condutância estomatal é tão maior quanto mais propício for o ambiente, ou seja, plantas saudáveis tendem a ter mais troca com o ambiente e absorver mais ozônio (Skelly, 2000). Trabalhos mostram que as atividades de condutância estomatal são menores nos momentos em que as concentrações de ozônio são maiores, ou seja, nos períodos de maior luminosidade e temperatura (Skarby *et al.*, 1998). A resistência de uma espécie está diretamente ligada à condutância estomatal (Davidson & Barnes, 1998). Outras características anatômicas como área específica, volume interno, espessura da parede, podem também estar relacionadas à concentração de ozônio (Davidson & Barnes, 1998).

Diversos trabalhos atualmente indicam que pode haver dois sumidouros para o ozônio e apenas um deles estaria relacionado com a condutância estomatal. (Skarby *et al.*, 1998) O ozônio, em contato com superfícies, desaparece, devido à oxidação de compostos (Skarby *et al.*, 1998), podendo reagir tanto com a superfície epitelial quanto com partículas na superfície ou ainda com compostos atmosféricos liberados pelas plantas, como terpenos, monoterpenos. Há ainda compostos emitidos pela própria floresta, como NO, que podem reagir com o ozônio (Skarby *et al.*, 1998). Consequentemente, uma

porção ainda não determinada é eliminada antes de atingir as partes internas da folha (Skarby *et al.*, 1998).

A sensibilidade de uma determinada planta ao ozônio é afetada por fatores internos e externos. Entre os fatores externos estão nutrição, disponibilidade de água, temperatura, umidade, velocidade do vento e incidência luminosa (Vanderheyden *et al.*, 2001)

Vários efeitos podem ser atribuídos às espécies reativas do oxigênio e serem apenas localizados. Outros danos são considerados sistêmicos, ou seja, aparecem em diversos órgãos, alteram as respostas da planta ao meio ambiente e têm repercussões ecológicas e adaptativas. O ozônio pode causar em plantas sintomas agudos ou crônicos. Sintomas agudos normalmente são causados por morte celular, apresentados como manchas e necroses nas folhas (Skelly, 2000). Sintomas crônicos tendem a aparecer em plantas sensíveis ao longo de dias e semanas. Podem se apresentar como manchas, quedas ou senescência prematuras de folhas (Skelly, 2000).

O ozônio tem efeitos nas plantas em termos de assimilação de carbono, translocação de recursos, aquisição de nutrientes, além de outros processos fisiológicos, que reduzem o crescimento. A causa desses problemas ainda são apenas estimados, como danos nas membranas foliares, perda da capacidade fotossintética por danos em enzimas, sinalização de danos, entre outros (Fuhrer, 2003). Ozônio causa inibição da fotossíntese pelo fechamento estomatal e inibição do ciclo de Calvin (Calatayud *et al.*, 2003).

Os danos visíveis são os mais interessantes pela facilidade de identificação, possibilidade de ser usado em programas de monitoramento (Skelly, 2000; Orendovici, 2003) e pelos efeitos estéticos. Os sintomas visíveis foram observados desde a década de 40, mas apenas mais recentemente foram sistematicamente estudados (Davidson & Barnes, 1998). Os sintomas podem se apresentar como clorose, manchas, pigmentação difusa, senescência (Davidson & Barnes, 1998; Orendovici, 2003) e a queda de produção de clorofila. (Skarby *et al.*, 1998). Espécies com folhas largas apresentam, normalmente, como sintomas, pigmentação alterada, com pontos, longe das venações (Skelly, 2000). O uso exclusivo dos sintomas para diagnóstico de impacto é perigosa, já que a presença de sintomas visíveis, ainda que seja uma consequência de base fisiológica, não necessariamente indica uma desvantagem adaptativa da espécie/população (Davidson & Barnes, 1998).

A presença ou não de injúria foliar depende de fatores externos e de fatores internos. (Vanderheyden *et al.*, 2001). Por isso, os efeitos nem sempre são proporcionais à dose de ozônio. A taxa de queda de folhas não tem relação direta com a concentração de ozônio (Skarby *et al.*, 1998), mas as manchas foram encontradas em um estudo com severidade proporcional a dose do ozônio, estatisticamente comprovada (Orendovici, 2003)

Há impactos também na fotossíntese, que se reflete na perda de produtividade. É considerado um efeito adverso direto, já que o poluente é capaz de reduzir 10% da adição de biomassa das árvores (Vanderheyden *et al.*, 2001). Diversos autores consideram que a perda de produtividade deve ser o parâmetro levado em conta para avaliar o efeito do ozônio, já que danos foliares são indicativos, mas não demonstram efeitos sistêmicos na planta (Broadmeadow, 1998). Considerou-se também que efeitos negativos na acumulação da biomassa seriam os mais relevantes quanto ao ozônio, devido ao balanço do ciclo de carbono. Esse aspecto, porém, é criticado, já que o balanço de carbono pode ser o fator mais relevante economicamente, mas não demonstra o equilíbrio de uma comunidade, já que plantas afetadas não são, necessariamente, aquelas com maior dano na acumulação de biomassa (Skarby *et al.*, 1998). As tentativas de quantificação dos danos que o ozônio causa na vegetação foram incertas, mas mostram que taxas atuais reduzem em 7% a captação de biomassa, e consequentemente de carbono, e que estes valores aumentarão ainda mais nos próximos anos (Wittig *et al.*, 2009). A redução do crescimento pode estar relacionada a menores taxas de fotossíntese, a alocação de recursos para reparação dos danos ou a diferentes taxas de respiração (Chernikova *et al.*, 2000).

Os efeitos não se restringem à produtividade (fotossíntese), mas também a outros processos como translocação e eficiência de uso de recursos (Fuhrer, 2003). Há efeito do ozônio na alocação de carbono, principalmente em indivíduos mais velhos (Skarby *et al.*, 1998) e na mudança da frequência internodal (Broadmeadow, 1998). Já está claro para espécies cultivadas que a alocação muda, na presença de ozônio, dos órgãos não fotossintéticos (raiz, principalmente) para as folhas. Para espécies naturais, isso é mais complicado, mas diferenças em alocações foram registradas para diversas espécies. (Davidson & Barnes, 1998). Há efeito do ozônio no crescimento e na acumulação de biomassa, mas todos os dados trabalham apenas, por dificuldades experimentais, com

efeitos de curto prazo (Skarby *et al.*, 1998). Sabe-se que árvores e folhas maduras, indivíduos com alta taxa de crescimento e espécies com estratégias competitivas são mais suscetíveis ao efeito do ozônio (Broadmeadow, 1998). Há registros também de danos nas sementes (Chernikova *et al.*, 2000).

Dentre os efeitos já registrados na literatura, há plantas que podem ser consideradas sensíveis e outras resistentes. A maioria das plantas estudadas mostrou-se sensível ao ozônio, indicando a suscetibilidade dos ambientes naturais (Orendovici, 2003). As diferenças entre a tolerância de plantas ao ozônio podem estar nas atividades de enzimas antioxidantes (Chernikova *et al.*, 2000), em características anatômicas ou fisiológicas, como o fechamento parcial dos estômatos, reduzindo a absorção do poluente (Wellburn, 1998), baixa condutância, aumento da expressão de genes responsáveis pela produção de anti-oxidantes, morfologia foliar alterada, etc (Broadmeadow, 1998).

Alguns sintomas em plantas apareceram em concentrações ambiente de ozônio, como sintomas foliares em algumas plantas selvagens (Vanderheyden *et al.*, 2001). Estudos realizados com plantas brasileiras mostraram também efeitos na fotossíntese de espécies arbóreas com níveis comumente encontrados na cidade de São Paulo (Moraes *et al.*, 2004). As concentrações que atualmente se encontram na Europa são capazes de causar diversos efeitos na vegetação, inclusive concentrações em níveis legais (Calatayud *et al.*, 2003). Os limites para o ozônio são baseados apenas em dados diretos, sem considerar predisposição a outros fatores ou o metabolismo secundário da planta. (Sanderman, 1996).

Vários desses efeitos foram estudados em condições controladas ou em plantas cultivadas. Resultados e efeitos em espécies cultivadas não podem ser extrapolados para espécies nativas, já que espécies cultivadas são, normalmente, plantas anuais e os parâmetros usados para medir impacto são pouco adequados para avaliar condições ecológicas (Bobbink, 1998). As medidas usadas para avaliar o efeito do ozônio são controversas e não podem ser uniformes para espécies perenes e anuais (Davidson & Barnes, 1998). Há dificuldades experimentais, principalmente devido a fatores climáticos, que dificultam a determinação do efeito do ozônio em campo, ou seja, nas concentrações ambiente (Chappelka & Samuelson, 1998). Os efeitos do ozônio e de qualquer outro poluente não podem ser avaliados separadamente das condições

climáticas, já que o clima é um estressante principal na fisiologia vegetal e alterará a resposta das plantas a qualquer outro fator (Broadmeadow, 1998). Contudo, as concentrações de ozônio estão aumentando em diversos ambientes isolados, fornecendo cenários ideais para se conhecer mais os efeitos do ozônio sobre comunidade *in situ*.

Nos anos 70, foram observados danos em florestas da Califórnia devido ao ozônio. Isso levou a se estudar o efeito do ozônio em espécies chave de árvores para determinadas comunidades (Bobbink, 1998). Todos esses efeitos estudados podem ter impacto na competição das espécies, causando efeitos na comunidade. A maior lacuna de estudos sobre impactos do ozônio é em comunidades naturais ou semi-naturais (Bobbink, 1998). O ozônio tem efeitos fisiológicos que podem alterar e ser alterados pelos outros estresses sofridos pela planta. Por exemplo, o ozônio pode afetar o desempenho de outras espécies frente a um estresse hídrico, mas o estresse hídrico também pode alterar a predisposição ao ozônio pela alteração da condutância estomatal (Davidson & Barnes, 1998). A disponibilidade mineral também altera o efeito do ozônio sobre a planta, pela alteração de alocação de recursos, taxa de desenvolvimento foliar, maturação e senescência (Davidson & Barnes, 1998). Estresses hídricos podem ainda alterar a função estomatal, podendo prejudicá-las ainda mais, principalmente a longo prazo. (Skarby *et al.*, 1998) Os efeitos do ozônio podem ser alterados pela concentração de CO₂ (Percy *et al.*, 2002). Vários efeitos não podem ser atribuídos ao ozônio somente, e sim a uma série de fatores exógenos, mas, sem dúvida, o ozônio altera a resposta da planta a esses novos estressores (Sanderman, 1996).

No caso de patógenos, o ozônio pode tanto interferir positivamente (como no caso da eliminação de mofo) ou negativamente (com outros tipos de fungos), direta ou indiretamente, pelas mudanças fisiológicas na planta. (Sanderman, 1996). Em florestas, a disponibilidade do ozônio será afetada pelo dossel, pela densidade foliar e, inclusive, pelos danos causados por herbívoros. (Davidson & Barnes, 1998). Os efeitos do ozônio existem em níveis de comunidade, alterando interações entre herbívoros e seus controladores (Percy et al., 2002).

Há poucos trabalhos que avaliam a estabilidade de uma comunidade sendo afetada pelo ozônio, mas evidências indicam que a diversidade e a riqueza de espécies podem ser afetadas. O ozônio também pode funcionar como fator de pressão, alterando a

competição entre as espécies. (Davidson & Barnes, 1998). O ozônio pode ter efeito de seleção e o próprio fato de se selecionarem espécies resistentes pode reduzir a diversidade (Davidson & Barnes, 1998).

Os precursores do ozônio já existem naturalmente na atmosfera, seja pelo ciclo do nitrogênio, seja por hidrocarbonetos eliminados por plantas (Skelly, 2000), mas o lançamento antropogênico desses compostos tem aumentado. O aumento de emissões de NO_x levou ao aumento em duas vezes a concentração de ozônio no último século (Fowler *et al.*, 1998). Como os níveis de ozônio estão crescendo, é fundamental que se conheçam os impactos que pode causar às plantas, aos seres humanos, ao ambiente natural e aos materiais. O ozônio causa problemas principalmente nos materiais em que ligações carbono-carbono insaturadas estão presentes, como em borrachas (Tang *et al.*, 1998). Vários limites têm que ser estabelecidos para que sejam traçadas metas de controle e de ideais onde não haja danos ou haja danos mínimos para a saúde do ambiente que, em última análise, é saúde também do homem.

4.6 Monitoramento de qualidade do ar

As concentrações de poluentes no meio ambiente dependem das fontes e das condições ambientais, especialmente no caso do ozônio, um poluente secundário que é formado apenas em condições atmosféricas e climáticas específicas. Isso significa que os poluentes lançados pelas fontes móveis, fixas ou eventuais podem gerar diferentes concentrações no ambiente, caso haja diferentes condições ambientais. Trabalhos feitos pela FEAM, em Belo Horizonte, mostraram que, mesmo que as concentrações dos precursores sejam uniformes, as maiores concentrações de ozônio ocorrem principalmente nos meses de setembro e março (Fioravante *et al.*, 2003).

As concentrações ambientes podem causar danos em seres humanos, no meio ambiente, particularmente em plantas, e em materiais. A legislação tem o foco principal em danos nos seres humanos, devido à maior relevância de se proteger, antes de mais nada, às pessoas. Os danos são causados pelas concentrações e pelo tempo de exposição. No geral, por isso há dois limites distintos para os poluentes na legislação, um para 24 horas e um anual. No caso do ozônio, já que sua produção é pontual, e a legislação trata de concentrações médias em 1 hora de análise. As redes de monitoramento tradicionais são extremamente importantes no sentido de se cumprir a legislação, para que medidas

sejam tomadas, caso a concentração do poluente esteja fora dos padrões previstos em lei.

A primeira regulação do controle da poluição do ar de âmbito nacional foi a Portaria nº 231 do Ministério do Interior, de 1976. Nela, estabeleceram-se os padrões de qualidade do ar para diversos poluentes, dentre eles, oxidantes fotoquímicos. Quando essa regulação surgiu, já existiam ações de monitoramento no Rio de Janeiro e em São Paulo. Outros estados desenvolveram então seus programas de monitoramento e qualidade do ar, que culminaram na disposição da Lei 6938/81 do CONAMA, acrescentando outros poluentes e estabelecendo limites primários e secundários.

Conforme Frondizi (2008), houve apoio do governo na década de 80 para instalar e expandir redes de monitoramento, mas que não se sustentou na década de 90. Nesse período, vários estados ou não instalaram ou não expandiram suas redes ou transferiram essa responsabilidade para o setor privado. Isso se deve ao alto custo dos equipamentos, a mudanças político-administrativas, aos baixos salários e à falta de retenção de pessoal qualificado. Esse processo ocorreu em Minas Gerais, e a alternativa encontrada pelo governo foi a aquisição de equipamentos pelo cumprimento de exigências de processos de licenciamentos e condicionantes.

Hoje em dia, é consenso que monitorar é necessário, mas as dúvidas e controvérsias aparecem quanto à frequência, locais, o que medir e o custo (Frondizi, 2008). Os sistemas de gestão da qualidade do ar dependem de diversos fatores, dentre eles: inventário das emissões, monitoramento da qualidade do ar e de parâmetros meteorológicos e, caso ocorra, monitoramento dos efeitos da poluição do ar.

É necessário definir a escala de espaço a ser monitorada, ou seja o escopo do monitoramento. A frequência de monitoramento deve ser, no mínimo, diária, para se comparar com padrões da legislação. A seleção de locais deve ser representativo do ar circundante e, portanto, não podem existir interferências imediatas ou próximas que modifiquem o fluxo de ar ou a concentração de poluentes. Para isso, deve estar longe de obstáculos e fora de fundo de vales (Frondizi, 2008). Os objetivos de uma rede vão condizer com a delimitação do escopo, espacial e temporal. Pode ser determinar as concentrações mais altas na região em estudo, visando ao estudo de fontes, ou determinar as concentrações nas regiões com maior população ou densidade

demográfica, visando o receptor, priorizando aqueles críticos ou de grande sensibilidade.

Conforme as diretivas europeias, as estações de medidas de monitoramento devem ser instaladas em zonas onde se presume que a poluição seja mais elevada e onde os valores das concentrações medidas sejam representativos das condições locais. Contudo, outras diretivas dizem, mais especificamente sobre o ozônio, que não devem ser instaladas nas proximidades das principais vias de tráfegos, para garantir a representatividade dos dados. Sua localização deve ainda avaliar zonas urbanas, industriais e rurais.

As fontes podem ser pontuais ou difusas. O inventário das fontes pontuais deve ser feito pelos órgãos reguladores do estado e deve servir de subsídio para processos de licenciamento e zoneamento urbano. As fontes difusas devem ser avaliadas e controladas juntamente com o sistema de tráfego, visando uma boa qualidade do ar, sem prejudicar os acessos nas regiões metropolitanas.

O monitoramento da qualidade do ar tem objetivos imediatos e de longo prazo. Dentre os objetivos imediatos, está o monitoramento da qualidade do ar em metrópoles, locais de grande aglomeração humana, no sentido de alertar a população em momentos de baixa qualidade do ar e tomar providências emergenciais. A longo prazo, o monitoramento pretende ser uma ferramenta de avaliação da qualidade do ar, quantidade de dias de violação da legislação e tendências, para subsidiar políticas públicas de controle ambiental. Além disso, serve para avaliar a eficácia e eficiência das medidas que foram tomadas por algum motivo.

O monitoramento pode ainda ser de menor escopo, como em empreendimentos (Fronzizi, 2008), para a avaliação do impacto de uma ou mais fontes na qualidade do ar, procedimento muito útil em Estudos de Impacto Ambiental (EIA), antes e depois do licenciamento de um empreendimento. Serve ainda para atender exigências de organismos de financiamento multinacionais, matrizes corporativistas de grandes empresas ou órgãos licenciadores de atividades poluidoras. O monitoramento fornece dados a serem aplicados em pesquisas de áreas remotas, estudos para zoneamento, trânsito, efeitos na saúde humana e no meio ambiente, programas de controle da poluição do ar.

As redes de monitoramento são várias. Normalmente, existe um padrão que diz que deve conter pontos monitorando as fontes (em locais industriais), no centro da cidade (locais de muito tráfego) e nos bairros (locais onde estão os receptores, principalmente os mais sensíveis, crianças e idosos). Conforme o governo estadunidense, as redes de monitoramento podem ter foco em toda a área, como citado acima, ou apenas nos locais em que mais provavelmente haja maiores concentrações de poluente, ou seja, próximos a fontes fixas.

A representatividade de um monitoramento depende de estudos prévios de corredores de vento, condições climáticas, fontes e sumidouros. Deve também conter estações em número estatisticamente relevante, de forma a se amostrar uma área de uma região metropolitana. Este número não é padrão, mas recomenda que em regiões metropolitanas com população até 6 milhões de pessoas (a região metropolitana de Belo Horizonte conta com pouco mais de 5 milhões), deve haver entre 4 e 9 estações (Diretiva Europeia, 1999/30/CE).

A velocidade e a estabilidade térmica da atmosfera são os parâmetros mais importantes para a dispersão de poluentes. Se o poluente for bem dispersado, ele não se acumulará perto de fontes, causando condições de qualidade do ar particularmente ruins em alguns pontos. Caso situações de má dispersão ocorram próximo a estações de monitoramento, más condições de qualidade do ar podem ser registradas, sem corresponder a mais poluentes lançados ou maior risco à população.

Conforme Lyra (2008), “A avaliação da qualidade do ar numa região depende da obtenção de dados confiáveis que descrevam as condições existentes e sejam representativos de redes razoavelmente amplas e uniformes”. A forma como isso deve se dar depende de diversos estudos, inclusive financeiros, de forma a se encontrar uma alternativa economicamente viável para o Estado. A responsabilidade no cenário da gestão da qualidade do ar divide-se entre agências governamentais e empresas. Às primeiras, cabe o licenciamento das atividades fabris e a fiscalização, juntamente com o monitoramento geral do ar. Às segundas, cabe a implantação das exigências governamentais, no sentido de reduzir a poluição emitida e a implementação de sistemas de auto-monitoramento (Lyra, 2008). Conforme a resolução CONAMA 03/90, o monitoramento da qualidade do ar é atribuição dos estados da federação. Contudo,

essa atribuição não tem sido cumprida em todos os estados e nem em todas as regiões onde seria necessária, devido à falta de recurso financeiro e de pessoal.

Conforme Frondizi (2008), os empreendimentos estão sendo obrigados, pelo órgão licenciador, a fazer o monitoramento da qualidade do ar, “devido à incapacidade física, demora burocrática ou carência de recursos das instituições públicas que deveriam realizar esse trabalho”. Nesses casos, as estações podem ser para monitorar o efeito do próprio empreendimento ou para suprir a rede do órgão ambiental mas, em todo caso, é essencial que se verifique a qualidade e confiabilidade dos dados.

As redes de monitoramento são especialmente importantes nos grandes centros urbanos, onde ocorrem em grandes concentrações e onde o receptor mais relevante se encontra: o homem. Contudo, essas redes avaliam apenas a concentração do poluente no meio, sem conseguir avaliar os efeitos nos seres vivos. Esses podem ser encontrados em análises de bioindicadores ou por meio de pesquisas epidemiológicas.

Conforme Pique *et al.* (2006), níveis considerados pela CETESB como “boa” ou “regular” apresentaram danos significativos nos seres vivos. Portanto, os parâmetros usados atualmente pela legislação brasileira e pelos órgãos ambientais podem não ser seguros o bastante para garantir a saúde ambiental e humana. Conforme Pique e colaboradores, “nem sempre estar dentro dos limites dos parâmetros ambientais estabelecidos pelos órgãos públicos e obtidos através do monitoramento direto, significa que a qualidade ambiental é adequada ao estabelecimento, desenvolvimento e conforto de seres vivos, inclusive os seres humanos”.

Baseados em monitoramentos e estudos, alguns programas já foram lançados em diferentes esferas de governo. As emissões veiculares são responsáveis pela poluição difusa, que contribui com grande parte da poluição atmosférica. Em 1986, o Governo Federal lançou o PROCONVE, o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos, que regulamentou limites de emissão dos motores. Desde sua implantação, reduziu 97% da emissão de poluentes, através de tecnologias de motores, catalisadores, melhoria em combustíveis, etc. (Lyra, 2008). Em nível estadual, o PROCONVE incentivou a extensão do programa, inclusive com inspeção e manutenção dos veículos nos estados.

4.7 Monitoramento de qualidade do ar em outras metrópoles brasileiras

4.7.1 São Paulo

Localizado na região sudeste do Brasil, o Estado de São Paulo possui área aproximada de 249.000 km², e em torno de 41 milhões de habitantes. Possui também o maior desenvolvimento econômico e maior frota automotiva registrada. Este último fator é particularmente relevante, já que piora consideravelmente a qualidade do ar, principalmente na região metropolitana da cidade de São Paulo (RMSP).

O monitoramento iniciou-se, com redes móveis, na década de 70, pela CETESB, o órgão responsável. No estado, existem atualmente várias regiões com graves índices de qualidade do ar. Portanto o monitoramento não se restringe à região metropolitana da capital, como no caso de outros estados brasileiros.. O monitoramento automático iniciou-se apenas em 1981, na RMSP e em Cubatão, que avaliavam, entre outros parâmetros, o ozônio. Em 2008, a Rede Automática era composta por 41 estações fixas de amostragem que, em 2008, monitoraram locais diversos no estado. O ozônio era medido em 35 monitores em 2008.

Conforme o relatório de 2008, os principais objetivos do monitoramento da qualidade do ar são: avaliar a qualidade do ar frente aos limites, obter informação dos impactos sobre o meio ambiente, acompanhar tendências, conscientizar a população e informá-la sobre a qualidade imediata, avaliar situações específicas, fornecer dados para ativar ações de controle, subsidiar estudos, ações de controle e licenciamentos ambientais.

São Paulo é o único estado estudado que leva em consideração níveis de proteção ao meio ambiente. Para isso, busca referências em normas europeias, o AOT40. Sobre esse assunto, cita-se:

“Na Europa (...) foi definido um valor horário de concentração de ozônio na atmosfera acima do qual podem ocorrer efeitos adversos em plantas ou ecossistemas (...). A CETESB utiliza para proteção da vegetação, o Valor de Referência

para Proteção da Produtividade Agrícola (VRPP) (...) de aproximadamente 6.000 µg/m³.h acumulada no período de 3 meses (AOT40 trimestral)”.

4.7.2 Curitiba

O Paraná é o estado que possui a legislação ambiental mais completa do país. A lei estadual 13.806/02 estabelece padrões de emissão para fontes fixas de poluição atmosférica, instrumento inédito no Brasil (IAP, 2008). A região metropolitana de Curitiba possui 26 municípios e 3.549.902 habitantes (em 2008, conforme relatório).

Curitiba conta com 8 estações fixas de monitoramento e 5 móveis, cobrindo três dos municípios da região metropolitana, Colombo, Araucária e a própria Curitiba. O monitoramento iniciou-se em 1985, mas apenas em 1998 o ozônio foi monitorado em duas estações. Posteriormente, o ozônio passou a ser medido em todas as estações automáticas em funcionamento.

Em seu projeto, Curitiba leva em conta três regiões, que devem conter monitoramento, pensando em termos de fonte e receptor: zona industrial, onde se espera baixa qualidade do ar em emissões industriais; centro, onde se esperam violações de emissões do tráfego; bairro, onde estão os receptores, principalmente as classes mais sensíveis, idosos e crianças. No caso de monitoramento de ozônio, há pelo menos uma estação em cada região.

No geral, o ar em Curitiba é considerado de boa qualidade, com raras classificações como regular ou inadequado. As violações em termos de ozônio são pequenas, enquadrando o ar em inadequado. As indústrias encontram-se, principalmente, a oeste de Curitiba e o vento carrega os poluentes principalmente para fora do centro da cidade. Conforme o relatório de 2008, “As concentrações altas de ozônio tanto no oeste como no leste de Curitiba não são explicadas pelas atividades industriais, mas principalmente pelas emissões de tráfegos de veículos”. Como medida para esta observação, pretende-se implantar a inspeção veicular.

4.7.3 Rio de Janeiro

O Estado do Rio de Janeiro é pequeno em território, mas extremamente urbanizado, contribuindo enormemente para o PIB nacional. A Região Metropolitana do Rio de Janeiro é a segunda maior do Brasil e possui a segunda maior densidade demográfica do país, com 2100 hab/km². É composta por 20 municípios, ocupa uma superfície de 5.500 km², com aproximadamente 12 milhões de pessoas, em 2008.

No Estado, a qualidade do ar é monitorada desde 1967, quando foram instaladas as primeiras estações de medição, anteriores à primeira lei sobre o assunto. As análises mostraram deterioração da qualidade do ar nesse período. O órgão ambiental carioca, atualmente, é o INEA, instituto estadual do ambiente, criado em 2007 pela união dos três órgãos ambientais: FEEMA, SERLA e IEF. Desde sua criação, é o órgão responsável pelo monitoramento atmosférico.

Conforme o relatório de 2008, a cidade apresenta um complexo, mas eficiente, sistema de circulação de ar, o que desviou a atenção do problema atmosférico por muito tempo. Em 2004, foi feito um inventário das fontes de emissões na região metropolitana, mostrando que fontes móveis respondem por 77% do total de emissões da região. No caso de ozônio, pela emissão de óxidos de nitrogênio, as estações que apresentaram violações encontram-se no polo petroquímico e próximas a duas grandes redes viárias.

Desde o início do monitoramento, ações foram tomadas para minimizar as fontes, como eliminação dos incineradores domésticos e substituição do combustível usado nas padarias e nas indústrias

Em termos de poluição do ar, o Estado do Rio de Janeiro apresenta duas áreas críticas, e, portanto, consideradas prioritárias com relação a ações de controle: a Região Metropolitana e a Região do Médio Paraíba. As principais atividades industriais em operação no estado são classificadas como alto ou médio potencial poluidor do ar. A região do Médio Paraíba é de grande importância econômica para o desenvolvimento do estado e do país, e contém vários destes empreendimentos industriais potencialmente poluidores. A região ainda possui clima desfavorável à dispersão de poluentes, como condição de estabilidade atmosférica e ventilação deficiente.

A rede de monitoramento da qualidade do ar no Rio de Janeiro, em 2008, possui 32 estações manuais e 4 estações automáticas fixas e duas móveis. O ozônio é medido em 10 estações.

Quanto ao ozônio, no ano de 2008, em praticamente todas as áreas monitoradas ocorreram violações do limite padrão, nas móveis. Nas fixas, não houve violação do padrão.

O PROCONVE foi iniciado em 1997 no Rio de Janeiro. Até 2008, era o único estado da federação a cumprir o programa de inspeção e manutenção (I/M). Sua atuação serviu de referência aos demais estados que queriam implantar esse programa.

4.7.4 Salvador

O Estado da Bahia é um dos mais importantes da região nordeste do país. A Região Metropolitana de Salvador é composta por 10 municípios, e possui população de aproximadamente 3 milhões de habitantes. Até 2008, conforme Lyra, a Cidade de Salvador não possuía monitoramento institucionalizado de qualidade do ar. A cidade está entre as maiores do país, com importantes áreas industriais nos setores Químico e Petroquímico no eixo metropolitano: os polos de Camaçari, Aratu e Landulfo Alves. Justamente pela necessidade de as empresas privadas monitorarem emissões pontuais, existem duas redes privadas de monitoramento da qualidade do ar totalizando 14 estações automáticas que são responsáveis pela avaliação da qualidade do ar na área de influência da Refinaria Landulfo Alves e do Polo Industrial de Camaçari. Além disso, a região metropolitana de Salvador possui uma frota que corresponde a 43% de toda a frota de veículos do Estado da Bahia, comprometendo a qualidade do ar também por emissões móveis.

Após estudo realizado por Lyra (2008), foi proposta uma rede para o monitoramento do ar na Região Metropolitana de Salvador que incluirá o monitoramento dos poluentes convencionais (O_3 , SO_2 , NO_x , CO e MP10) e parâmetros meteorológicos, com a instalação de 11 novas estações automáticas.

5. METODOLOGIA

Para se avaliar os efeitos do ozônio na região metropolitana de Belo Horizonte, foi feita uma revisão bibliográfica contemplando o processo de formação do ozônio, os impactos na saúde e os impactos no meio ambiente. Em cada situação, foi focado o cenário brasileiro em termos de estudos e monitoramento. Na revisão, foram usadas as bases de dados mais reconhecidas, internacionais e nacionais, com palavras chave definidas dentro do assunto estudado. A utilização de artigos foi arbitrária, baseando-se principalmente na relevância e disponibilidade do texto na íntegra.

Posteriormente, foi feita uma análise com os dados obtidos pelo relatório de monitoramento atmosférico da FEAM. Em Minas Gerais, o número de estações de monitoramento é restrito a um eixo industrial na RMBH – eixo Belo Horizonte/Contagem/Betim (Ribeiro, 2005). Para monitorar a qualidade do ar, a Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM) opera uma rede constituída de nove estações automáticas, que monitoram os poluentes mais relevantes no contexto urbano-industrial. São eles: material particulado (poeira), dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos (HC) e ozônio (O₃). Esse monitoramento gera índices de qualidade para cada um dos poluentes e divulga, com defasagem de um dia, a qualidade do ar em cada uma das estações.

Os dados de monitoramento diário de ozônio foram obtidos do Relatório de Monitoramento da Qualidade do Ar na Região Metropolitana de Belo Horizonte em 2005, realizado pelo Setor de Qualidade do Ar da Fundação Estadual do Meio Ambiente – FEAM -, responsável pelas medições nas estações em funcionamento do eixo de monitoramento. Foram fornecidos também os dados diários de concentração de ozônio do ano de 2005, medida em µg/m³.

Os dados obtidos de concentração de ozônio foram comparados com os limites de concentração propostos pela Organização Mundial de Saúde (OMS), pelo EPA, órgão de proteção ambiental estadunidense e por diretivas da União Europeia. A OMS considera que concentrações acima de 100 µg/m³ causam problemas na saúde humana. O EPA considera como seguro para a saúde o limite de 157 µg/m³, a Diretiva Europeia 92/72/CEE de 1992, diz que concentrações acima de 200 µg/m³ trazem problemas para

a vegetação e que o limite de alerta para a população é de $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Levou-se ainda em conta o limite proposto pela CETESB, órgão ambiental do estado de São Paulo para alerta à população em concentrações acima de $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Para avaliar o monitoramento da qualidade do ar na região metropolitana, utilizaram-se os parâmetros conforme diretiva europeia para proteção do meio ambiente: $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o valor médio em 24 horas, com pico de até $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o valor médio em uma hora. Atualmente, a União europeia não trabalha mais com o valor acima, e sim com o AOT40, conforme revisão bibliográfica. Contudo, por impossibilidade de se calcular o AOT40 com os dados de monitoramento, será utilizado o dado anterior.

A partir dos dados de monitoramento, foi discutida a situação de Belo Horizonte e região metropolitana em termos de poluição do ozônio e propostas novas linhas de estudo para garantir uma avaliação precisa do risco a que a população está submetida. A legislação também foi levada em conta, principalmente considerando-se que é a maior ferramenta política de controle da poluição.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Monitoramento da qualidade do ar na região metropolitana de Belo Horizonte

Minas Gerais é um dos maiores estados do País, com população próxima a 20 milhões. O estado conta com atividades de diversos ramos industriais, mas com concentração maior na região metropolitana da capital, a cidade de Belo Horizonte. A Região Metropolitana de Belo Horizonte – RMBH situa-se na região do quadrilátero ferrífero de Minas Gerais, região altamente industrializada e uma das mais ricas do País em recursos minerais. Inclui, além de Belo Horizonte, outros 32 municípios, entre eles, Contagem e Betim.

A região metropolitana de Belo Horizonte tem um programa de monitoramento atmosférico desde 1995. Inicialmente, obteve três estações, monitorando somente alguns poluentes. Em outubro de 2002, a REGAP (Refinaria Gabriel Passos – Petrobrás) adquiriu mais três estações automáticas para cumprimento de condicionante de revalidação de licença de operação. Instaladas na RMBH, apresentam, dentre seus equipamentos, analisadores de ozônio. Em 2004, a rede de monitoramento expandiu para as 9 estações, atualmente existentes, que avaliam os seguintes poluentes: material particulado (poeira), dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos (HC) e ozônio (O₃).

No caso da FEAM, o órgão ambiental de Minas Gerais, três estratégias foram adotadas: sensibilizar os administradores públicos para destinação de recursos financeiros para equipamentos de monitoramento, desenvolver projetos de pesquisa financiados por órgãos e instituições de fomento e propor a realização de monitoramento da qualidade do ar como medida condicionante ou compensatória da licença ambiental pelos empreendimentos.

No terceiro caso, o uso de condicionantes ou medidas compensatórias da licença ambiental para o monitoramento atmosférico depende de uma parceria entre o empreendimento e o poder público no sentido de garantir a qualidade e a divulgação dos dados. Este procedimento é avaliado positivamente por Santi e colaboradores (2000), por trazer economia para os cofres públicos, liberar pessoal dos órgãos ambientais de

responsabilidades técnicas constantes para apenas eventuais auditorias. Pode ainda ser vantajoso pela possibilidade de ser expandido ao ciclo de vida do produto das empresas, como a poluição difusa de automóveis no caso de refinarias de petróleo, ou a áreas de influência maiores, como em localidades com receptores frágeis.

Em 2003, a FEAM fez uma avaliação dos tipos de fontes emissoras e uma prospecção dos melhores pontos para se colocar estações de monitoramento. Quanto às fontes, foi avaliado que a Região Metropolitana de Belo Horizonte possui uma grande variedade de tipos de fontes emissoras de poluentes atmosféricos, incluindo fontes pontuais (chaminés de fontes de combustão, chaminés de caldeiras, fornos, secadores, etc) e fontes difusas (tanques de estocagem de líquidos orgânicos, vias de tráfego, etc). Elas diferenciam-se em termos de regularidade de comportamento e influência do clima.

Foi feito um trabalho de modelagem para avaliar as possíveis concentrações de poluentes e as regiões onde elas ocorreriam. As análises de modelagem previram emissão de NO_x em 24 horas na faixa de $232,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $417 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em 1 hora, acima da resolução CONAMA 03 de 1990. Quanto aos VOC, foram estimados em $215 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Os estudos de projeção e otimização da rede de monitoramento de Belo Horizonte apresentaram-se matematicamente precisos e amostraram diversas áreas na região metropolitana. Contudo, na prática, ainda lida apenas com um eixo de monitoramento, uma área restrita que não engloba todos os receptores do poluente. Diretivas europeias recomendam que estações de monitoramento do ozônio contemplem áreas industriais, urbanas e rurais e não estejam próximas a vias de tráfego, diferentemente do que é visto no monitoramento mineiro.

Quanto ao ozônio, diz-se no relatório da FEAM que “Infelizmente, no Brasil inexistem estudos mais consistentes sobre as complexas reações fotoquímicas envolvidas na formação do O_3 na troposfera. Isso impossibilita a realização de modelagens mais precisas da formação de O_3 na atmosfera, o que não se constituiu escopo do presente trabalho.”

O projeto usou projeções e modelagens para estimar quais possíveis localizações de estações teriam maior mérito, seriam mais eficazes no sentido de avaliar a qualidade do ar, quanto a concentração de poluentes provável e a pessoas no local. As estações

escolhidas foram, com eficiência igual a 85% para os poluentes PI, SO₂, CO e VOC e de 75% para o poluente NO_x): Barragem Santa Lúcia, 22º Batalhão da PM, Subestação CEMIG, Delegacia de Polícia Civil – Barreiro, DNER – REGAP, Delegacia de Entorpecentes, Aeroporto Carlos Prates, UFMG Prefeitura Unidade Administrativa II, SAFRAN, Alterosas, Escola Municipal Maria de Lourdes de Oliveira, Petrovale, Praça Tancredo Neves, Praça Rui Barbosa, Escola Municipal Francisco Magalhães Gomes e CETEC.

As estações selecionadas tinham o objetivo de proporcionar uma cobertura de avaliação das regiões com maiores impactos ou receptores dos poluentes, com o menor número de estações e instrumentos possível. Totalizando 15 estações, essa rede projetada pretende obter “uma triangulação dos principais setores da região a ser monitorada, o que potencializa a aplicação de modelos de reconstrução do campo de poluentes com ótima representatividade, viabilizando o cálculo do nível de poluentes a qualquer tempo em toda a área coberta pela rede na RMBH e não somente nos pontos monitorados”.

6.2 Avaliação do ozônio na região metropolitana de Belo Horizonte

O Estado de Minas Gerais, no ano de 2005, possuía 9 estações automáticas no eixo da região metropolitana de Belo Horizonte – RMBH - , conforme a figura 6.1. As estações estão denominadas conforme a localização: Praça da Estação (Belo Horizonte), Avenida Amazonas (Belo Horizonte), Aeroporto Carlos Prates (Belo Horizonte), Jardim das Alterosas (Betim), Cascata (Ibirité), Petrovale (Betim), Safran (Betim), Ibiritermo (Ibirité) e Tancredo Neves (Contagem).



Figura 6.1. Localização das estações automáticas da RMBH. Retirado de FEAM, 2005

A intenção, como já foi dito, foi monitorar o eixo Belo Horizonte – Contagem – Betim, onde se encontram a maior parte das fontes fixas de emissão de poluentes e algumas das mais importantes vias de tráfego da região. Apesar de o número de estações ser coerente com o recomendado por diretivas europeias, e ainda que o projeto da rede de monitoramento contemple a avaliação de outras áreas, o eixo já existente deixa a desejar

quanto à diversidade de áreas avaliadas por não incluir áreas residenciais, outras áreas importantes de tráfego e, como recomendado por alguns órgãos, regiões rurais.

Na estação da Praça da Estação, conforme o relatório de 2005, pretende-se avaliar principalmente a influência do tráfego na poluição atmosférica. Já a estação DNER – Contagem sofre influência de diversas indústrias próximas e de um intenso fluxo de veículos leves e pesados. A estação Bairro Jardim das Alterosas, em Betim, está localizada em uma região residencial, mas ainda assim próxima a algumas indústrias. As demais estações de Betim, Petrovale e Safran e de Ibirité, Cascata e Ibitermo, estão também próximas a regiões industriais.

As estações medem a concentração de ozônio por processos fotométricos, que quantificam a absorção de luz ultravioleta pelo ozônio. São feitas, posteriormente, análises de validade e conversões de unidade.

Os parâmetros de comparação adotados pela FEAM na avaliação da qualidade do ar na RMBH são os do CONAMA. O nível máximo medido em uma hora é o de $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A população deve ser alertada em níveis acima de $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e os níveis de ALERTA, EMERGÊNCIA e CRÍTICA, são, respectivamente, $800 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $1200 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Os dados obtidos junto ao GESAR/FEAM (Gerência de Qualidade do Ar) são referentes a apenas 6 estações. Estes resultados estão apresentados nos gráficos a seguir.

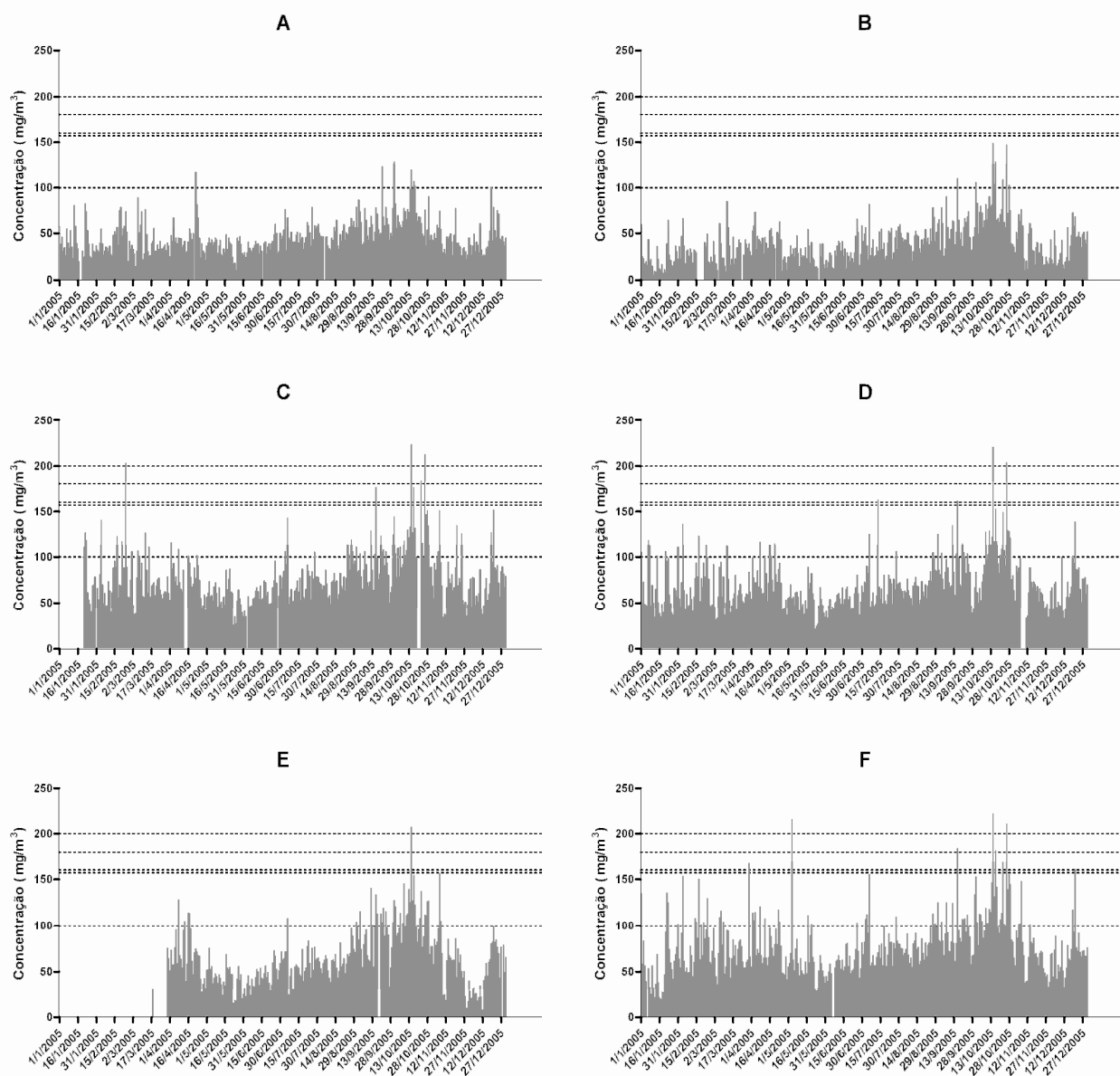


Figura 6.2. Gráficos de concentrações diárias de ozônio nas estações automáticas: (A) Praça Rui Barbosa (Belo Horizonte), (B) DNER (Contagem), (C) Cascata (Ibirité), (D) Petrovale (Betim), (E) Safran (Betim), (F) Ibiritermo (Ibirité). Os limites pontilhados referem-se aos valores limites da OMS ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$), EPA ($157 \mu\text{g}/\text{m}^3$), CONAMA ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$), de aviso à população conforme a diretiva européia 92/72/CEE de 1992 ($180 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e de danos à vegetação conforme a diretiva européia 92/72/CEE de 1992 e limite de alerta a população conforme CETESB ($200 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

A tabela a seguir mostra, descritivamente, os dados apresentados acima, especificando o número de dias em que os limites nacionais e internacionais foram ultrapassados.

Tabela 6.1. Estatística descritiva de monitoramento do ozônio em 2005.

Estação	Máxima	Mínima	Média	Dias válidos	Dias com concentração acima de				
					100µg/m ³ (%)	160µg/m ³	157µg/m ³	180µg/m ³	200µg/m ³
Rui Barbosa	128,9	10,2	46,9	360	6 (1,67)	0	0	0	0
DNER	148,9	5,9	40,3	354	8 (2,26)	0	0	0	0
Cascata	223,3	25,9	77,9	336	59 (17,56)	6	6	4	3
Petrovale	220,4	21,6	70,1	361	45 (12,47)	4	4	2	2
Safran	207,3	8,2	65,6	275	36 (13,09)	1	2	1	1
Ibiritermo	221,8	19,6	77,8	362	71 (19,61)	8	8	5	3

O limite de 160 µg/m³ foi ultrapassado em diversos dias ao longo do ano nas estações de Betim e Ibirité (Cascata, Petrovale, Safran e Ibiritermo), mostrando que o ar está em desacordo com o recomendado pelas normas nacionais. A ultrapassagem dos limites legais em mais de 2% dos dias analisados deveria refletir-se em medidas públicas de controle mais severo. O Estado de São Paulo, através da CETESB, recomenda um nível de alerta da população em 200 µg/m³, que também foi ultrapassado nas estações de Betim e Ibirité, ainda que em menos dias.

As recomendações do CONAMA são menos restritivas que as recomendações da OMS, do EPA estadunidense e da União Europeia. Como a qualidade do ar está em desacordo com o limite do CONAMA, está também abaixo da qualidade recomendada por esses órgãos ou governos. O limite da OMS foi ultrapassado em até 71 dias em uma estação (Ibiritermo), indicando que a população da região está em risco de danos à saúde, tanto de problemas agudos, devido às altas concentrações, quanto de problemas crônicos, devido ao número de dias com altas concentrações. Esse limite não é considerado pela legislação nacional, mas deveria ser analisado pelos órgãos e traçado como uma meta de qualidade do ar.

Quanto ao impacto no meio ambiente, comparando-se ao valor indicado pela diretiva europeia de 200 µg/m³, observa-se que ele também foi ultrapassado nas estações de Betim e Ibirité. A vegetação no local está em risco, conforme indicado pelos dados, mas não é uma região com vegetação frágil ou áreas de conservação que deveriam ter um cuidado especial. Contudo, como o transporte do ozônio é bastante expressivo, outras regiões próximas provavelmente estão sendo danificadas pelo ozônio formado nas

proximidades das estações de monitoramento. Torna-se, portanto, fundamental que novos trabalhos sejam feitos quanto a dispersão e transporte de poluentes na RMBH. Os danos aos materiais não podem ser estimados.

As estações onde o poluente apareceu com maiores concentrações são aquelas nas proximidades de indústrias e de tráfegos intensos, mostrando que, no caso de Belo Horizonte, as maiores concentrações de ozônio ocorrem provavelmente por uma combinação de fontes fixas e móveis. As maiores concentrações também foram observadas principalmente nos meses de Setembro e Outubro.

Como foi demonstrado na literatura, a concentração de ozônio no ambiente não é consequência direta e única da presença de precursores. As complexas e não-lineares reações fazem com que seja condição fundamental a presença dos compostos para que o ozônio seja formado, mas não suficiente, já que as condições meteorológicas ideais devem também estar presentes e os precursores devem existir em concentrações ideais. Portanto, indicar altas ou baixas concentrações de precursores não necessariamente indicam situações de alto risco de formação de ozônio ou ausência de risco, respectivamente. Para se elucidar o papel de cada precursor, faz-se necessário um estudo mais detalhado no local.

No caso do monóxido de carbono, todas as estações mostraram, em 2005, padrões abaixo do recomendado pela legislação (9 ppm), exceto na estação Ibiritermo, em Ibirité, como pode ser comprovado na figura 6.3.

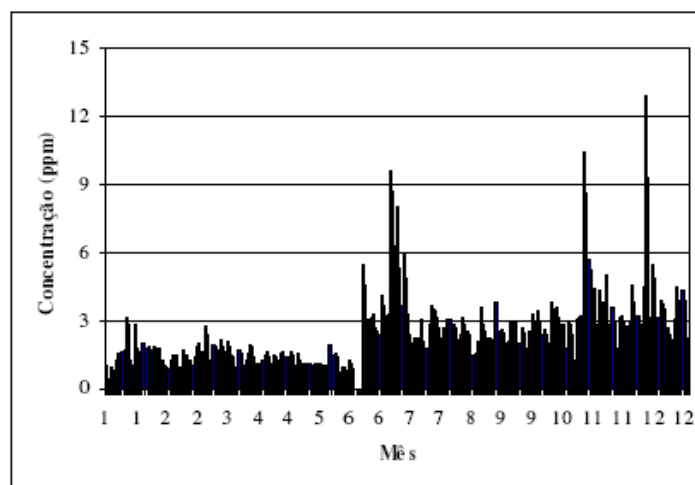


Figura 6.3. Concentração de CO na estação de Ibiritermo

Já NO₂, medido nas estações, foi considerado dentro dos limites legais, em 2005. As estações com maiores concentrações foram as da Praça Rui Barbosa (Belo Horizonte), Safran (Betim) e Cascata (Ibirité) (Fig.6.4). A primeira tem grande influência de tráfego e possui altas concentrações em todo o ano, favorecendo a formação de ozônio. As demais têm emissões altas em alguns meses apenas.

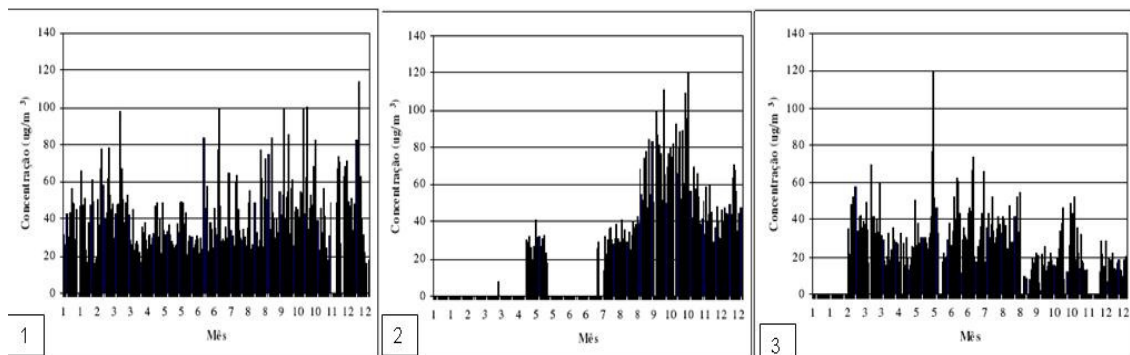


Figura 6.4. Gráficos de concentração de NO₂ na (1) Praça Rui Barbosa (Belo Horizonte), (2) Safran (Betim) e (3) Cascata (Ibirité).

Outros precursores não foram monitorados, indicando a necessidade de estudos com foco maior no ozônio e nas contribuições de seus precursores.

Embora essa análise seja pontual e pouco demonstrativa do ambiente, indica um risco de exposição da população e do meio ambiente a níveis acima do recomendado por órgãos internacionais e pela própria legislação nacional, baseados em estudos multidisciplinares. O padrão temporal das concentrações de ozônio indica ser possível traçar metas específicas de redução de emissão de precursores ou mesmo de alerta à população nos meses em que aumenta, principalmente em setembro e outubro.

A análise mostra que é fundamental que os monitoramentos sejam feitos com maior frequência e em mais áreas, avaliando melhor o risco de cada área. É importante também que os riscos sejam levados em conta em licenciamentos de empreendimentos e zoneamento urbano.

Conforme um relatório de análise do ozônio, o ano de 1999 foi o ano em que houve uma maior porcentagem de dias cuja classe de qualidade do ar foi definida como regular em função do ozônio (11,5%). Dentre os 42 dias classificados como Regular, em 24 deles, o ozônio foi o único responsável pela qualidade do ar passar de boa para regular.

Os dias em que houve altas concentrações de ozônio ocorreram no mês de setembro, normalmente entre 13:00 e 16:00 horas. Apesar de a estação automática de monitoramento da qualidade do ar de Belo Horizonte estar situada em uma região caracterizada pelo fluxo intenso de veículos, não houve ultrapassagem do padrão primário de qualidade do ar.

Uma análise feita pelo órgão ambiental mostrou que as concentrações de ozônio não crescem proporcionalmente à frota veicular de Belo Horizonte. Essa afirmação foi feita com séries temporais curtas e é apenas um indicativo de uma não-correlação, mas não uma prova científica.

O ozônio tem sido levado a sério pelo órgão ambiental mineiro, preocupação demonstrada pelo número de trabalhos e análises levando em conta o poluente. Essa preocupação, contudo, não se reflete em divulgação para o público, que ainda entende ozônio troposférico como sinônimo de ozônio estratosférico. Mesmo na comunidade científica, o fato de apenas um indicador atmosférico ter sido escolhido e o ozônio não ter sido muito mencionado, pode mostrar falta de importância dada à poluição atmosférica ou mesmo ao poluente, principalmente ao se analisar os indicadores de poluição da água, que podem ser redundantes.

Ainda que o monitoramento ambiental seja de responsabilidade do estado, cabe também às empresas e à comunidade científica papéis importantes na gestão da qualidade do ar. As empresas devem ter monitoramentos particulares, visando avaliar os equipamentos de controle e, mesmo de forma proativa, seus programas de redução da poluição. À comunidade científica cabe fornecer subsídios às análises da FEAM e mesmo fazer análises próprias, desenvolvendo metodologias próprias, avaliando e propondo ações governamentais.

O monitoramento em São Paulo mostrou diversas ultrapassagens do padrão nacional de qualidade do ar, mesmo em cidades menores do estado, como Paulínia ou Piracicaba.

Nesses locais, a AOT40 calculada ultrapassou as recomendações europeias, principalmente nos meses de setembro e março. As maiores concentrações de ozônio nesses meses corroboram os dados encontrados por Liu (1999), em estudo sobre comportamento do ozônio em Belo Horizonte. Mais pesquisas fazem-se necessárias quanto a isso, já que pode-se estar subestimando os impactos do ozônio na região metropolitana de Belo Horizonte pela não avaliação dos impactos na vegetação.

7. DIRETRIZES E RECOMENDAÇÕES

O ozônio tem sido levado em consideração e monitorado pelo órgão ambiental, juntamente com outros poluentes. A legislação mineira ainda baseia-se na legislação nacional, com parâmetros menos restritivos que os recomendados pela OMS e por órgãos europeus. Outros estados, como São Paulo, já avançaram em relação ao ozônio, estipulando níveis de alerta mais restritivos que o nacional e avaliando os impactos do ozônio na vegetação. Minas Gerais, talvez por não apresentar concentrações de ozônio tão elevadas quando São Paulo, não considera os níveis de impacto na vegetação.

É essencial que os impactos dos poluentes sejam avaliados por métodos complementares aos físico-químicos de concentração ambiente. Nenhum trabalho foi feito até hoje em Belo Horizonte avaliando epidemiologicamente ou com qualquer outro método direto, o efeito do ozônio na saúde da população. O mesmo pode-se dizer quanto aos bioindicadores e efeitos na vegetação. Enquanto outros estados possuem redes de monitoramento com bioindicadores ou mesmo avaliações de impactos na flora, Minas Gerais conta com poucos projetos acadêmicos e que não avaliam a região metropolitana. Essa falta, sem dúvida alguma, relaciona-se com a falta de informação da população, mesmo ligada à comunidade acadêmica quanto ao poluente e quanto aos seus efeitos nos seres vivos.

Além das análises dos efeitos, deve-se também avaliar as dinâmicas de produção e transporte do ozônio. Para isso, é fundamental que sejam feitas medições mais sistemáticas, em parceria com instituições de pesquisa, para avaliar a presença do poluente em Belo Horizonte e nas cidades próximas, inclusive considerando a possibilidade de transporte a longas distâncias. É necessário que sejam feitos estudos de dispersão de poluentes em Belo Horizonte. A rede de monitoramento atual restringe-se a um eixo próximo às fontes fixas, mas, sem estudos de dispersão detalhados, pode-se não estar monitorando regiões expostas a vários poluentes devido a estas e outras fontes de poluição. Portanto, esses estudos servirão de subsídio para novas redes de monitoramento, levando-se em conta o ozônio.

É importante frisar que, mesmo mantidas as emissões, a qualidade do ar pode mudar em função das condições meteorológicas que determinam uma maior ou menor diluição dos poluentes. Isso é fundamental no contexto do ozônio, um poluente secundário. Portanto,

em um segundo momento, deve-se avaliar como o poluente se comporta espacial e temporalmente. Ainda que alguns estudos já tenham sido iniciados nessa direção, são pontuais e não consideram todos os receptores e fixam apenas em uma estação e uma modalidade de fonte. Finalmente, devem ser construídos modelos aplicados à dinâmica local e regional da RMBH, analisando como as condições meteorológicas afetam a concentração do poluente e a relação entre os precursores e a formação de ozônio. Estes estudos trarão subsídio para políticas públicas eficientes que avaliarão o risco a que estamos submetidos e reduzirão os efeitos do ozônio, inclusive avaliando quais regiões estão mais sujeitas à poluição de determinadas fontes e como combatê-las, por meio de programas de redução ou mesmo zoneamentos urbanos diferenciados.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBEY, D. E., MILLS, P. K., PETERSEN, FLOYD, F., & BEESON, W. L. (1991). Long-Term ambient concentrations of total suspended particulates and oxidants as related to incidence of chronic disease in california seventh-day adventists. *Environmental Health*, 94, 43-50.
- ABELSOHN, A., STIEB, D., SANBORN, M. D., & WEIR, E. (2002). Identifying and managing adverse environmental health effects: 2. Outdoor air pollution. *Cmaj*, 166(9), 1161-1167.
- AKIMOTO, H. (2003). Global air quality and pollution. *Science*, 302(5651), 1716. AAAS.
- AMERICAN, THORACIC SOCIETY. 2000. What constitutes an adverse health effect of air pollution? *American Journal of respiratory and critical care medicine*, 161: 665-673.
- ANDERSON, H. R., ATKINSON, R. W., PEACOCK, J. L., MARSTON, L., & KONSTANTINOU, K. (2004). Meta-analysis of time-series studies and panel studies of particulate matter and ozone. World Health Organization.
- ANDERSON, H. R.; SPIX, C.; MEDINA, S.; SCHOUTEN, J.P.; CASTELLSAGUE, J.; ROSSI, G.; ZMIROU, D.; TOULOUMI, G.; WOJTYNIAK, B.; PONKA, A.; BACHAROA, L.; SCHWARTZ, J.; KATSOUYANNI, K. 1997. Air pollution and daily admissions for chronic obstructive pulmonary disease in 6 European cities: results from the APHEA project. *European Respiratory Journal*, 10: 1064-1071.
- ANTOANETTE, M. (2008). Perspectivas para redução das emissões de óxidos de nitrogênio nos processos de combustão no pólo petroquímico de Camaçari.
- ASHMORE, M. R. (2005). Assessing the future global impacts of ozone on vegetation. *Plant, Cell and Environment*, 949-964.
- ATKINSON R, ANDERSON HR, SUNYER J *ET AL*. Acute effects of particulate air pollution on respiratory admissions. Results from APHEA2 project. *Am J Respir Crit Care Med* 2001; 164: 1860-6
- BAKONYI SMC, DANNI-OIVEIRA IM, MARTINS LC, BRAGA ALF. 2004. Poluição atmosférica e doenças respiratórias em crianças na cidade de Curitiba, PR. *Rev Saúde Pública*; 38(5):695-700.
- BEESON, W. L.; ABBEY, D. E.; KNUTSEN, S.F. 1998. Long-term concentrations of ambient air pollutants and incident long cancer in California adults: results from the AHSMOG study. *Environmental health perspectives*, 106: 813-823.
- BELL, M. L., DOMINICI, F., & SAMET, J. M. (2005). A Meta-Analysis of Time-Series Studies of Ozone and Mortality With Comparison to the National Morbidity, Mortality, and Air Pollution Study. *Epidemiology*, 16(4), 436-445.
- BELL, M.L.; McDERMOTT, A.; ZEGER, S.L.; SAMET, J.M.; DOMINICI, F. Ozone and Short-term mortality in 95 US urban communities, 1987-2000. 2004. *American medical association journal*, 292: 2372-2378.
- BERNARD, S. M., SAMET, J. M., GRAMBSCH, A., EBI, K. L., & ROMIEU, I. (2001). The Potential Impacts of Climate Variability and Change on Air

- Pollution-Related Health Effects in the United States. *Environmental Health*, 109: 199-209.
- BERNSTEIN, J. A., BARNES, C., BERNSTEIN, I. L., BERNSTEIN, J. A., NEL, A., PEDEN, D., *ET AL.* (2004). Health effects of air pollution. *Clinical Immunology*, 1116-1123.
- BOBBINK, R. (1998). Impacts of tropospheric ozone and airborne nitrogenous pollutants on natural and semi-natural ecosystems: a commentary. *New Phytologist*, 139(1), 161-168. doi: 10.1046/j.1469-8137.1998.00175.x.
- BORJA-ABURTO, V. H.; LOOMIS, D.P.; BANGDIWALA, S.; SHY, C.; RASCON-PACHECO, R. 1997. Ozone, suspended particles and daily mortality in Mexico City. *American Journal of Epidemiology*, 145: 258-268.
- BOTELHO, C.; CORREIA, A.L.; CANDIDO DA SILVA, A.M.; MACEDO, A.G.; SOARES SILVA, C.O. 2003. Fatores ambientais e hospitalizações em crianças menores que cinco anos com infecção respiratória aguda. *Cadernos de Saúde pública*, 19: 1771 – 1780.
- BRAGA, A. L., SALDIVA, P. H., PEREIRA, L. A., LIN, C. A., MENEZES, J. J., CONCEIÇÃO, G. M., (2001). Health Effects of Air Pollution Exposure on Children and adolescents in São Paulo, Brazil. *Public Health*, 113: 106-113.
- BRAGA, A.L.F.; CONCEIÇÃO, G.M.S.; PEREIRA, L.A.A.; KISHI, H.S.; PEREIRA, J.C.R.; ANDRADE, M.F.; GONÇALVES, F.L.T.; SALDIVA, P.H.N.; LATORRE, M.R.D.O. 1999. Air Pollution and pediatric respiratory hospital admissions in São Paulo, Brazil. *Journal of environmental medicine*, 1: 95:102.
- BRASIL. Lei 6938. 1981.
- BRILHANTE, O. M., & TAMBELLINI, A. T. (2002). Particulate suspended matters and cases of respiratory diseases in Rio de Janeiro city. *Journal of Environmental Health research*, 12: 169-174.
- BROADMEADOW, M. (1998). Ozone and forest trees. *New Phytologist*, 139(1), 123-125.
- BRUNEKREEF, B.; HOLGATE, S. 2002. Air Pollution and health. *The Lancet*, v. 360. p 1233 – 1242.
- CALATAYUD, A., IGLESIAS, D. J., TALON, M., & BARRENO, E. (2003). Effects of 2-month ozone exposure in spinach leaves on photosynthesis, antioxidant systems and lipid peroxidation. *Plant Physiology and Biochemistry*, 41(9), 839-845.
- CANÇADO, J.E.D.; BRAGA, A.; PEREIRA, L.A.A.; ARBEX, M.A.; SALDIVA, P.H.N.; SANTOS, U. P. 2006. Repercussões clínicas da exposição à poluição atmosférica. *Jornal Brasileiro de Pneumologia*. 32:S5-S11.
- CAPE, J. N. (1998). Uptake and fate of gaseous pollutants in leaves. *New Phytologist*, 139(1), 221-223.
- CASSINO, C., ITO, K., BADER, I. R., CIOTOLI, C., THURSTON, G., REIBMAN, J., *ET AL.* (1999). Cigarette Smoking and Ozone-Associated Emergency Department Use for Asthma by Adults in New York City. *Critical Care Medicine*, 13-15.

- CASTILLO, F. J., PENEL, C., & GREPPIN, H. (1984). PEROXIDASE Release Induced by Ozone in *Sedum album* Leaves: Involvement of Ca. *Plant physiology*, 74(4), 846-851.
- CETESB. (2008). Relatório de Qualidade do ar no Estado de São Paulo. São Paulo/SP
- CHAPPELKA, A. H., & SAMUELSON, L. J. (1998). Ambient ozone effects on forest trees of the eastern United States: a review. *New Phytologist*, 139(1), 91-108.
- CHEN, P., LAI, Y., & CHAN, C. (1999). short term effect of ozone on the pulmonary function of children in primary school. *Environmental Health*, 107(1), 921-925.
- CHERNIKOVA, T., ROBINSON, J. M., LEE, E. H., & MULCHI, C. L. (2000). Ozone tolerance and antioxidant enzyme activity in soybean cultivars. *Photosynthesis research*, 64(1), 15-26.
- CIFUENTES, L.; BORJA-ABURTO, V.H.; GOUVEIA, N.; THURSTON, G.; DAVIS, D.L. 2001. Assessing the health benefits of urban air pollution reductions associated with climate change mitigation (2000-2020): Santiago, São Paulo, México city and New York City. *Environmental Health Perspective*, 109: 419-425.
- COHEN, A. J., ANDERSON, H. R., OSTRAL, B., PANDEY, K., KRZYNOWSKI, M., KUNZLI, N., *ET AL.* (2005). The global burden of disease due to outdoor air pollution. *Journal of toxicology and environmental health*, 68, 1-7.
- COLLINS W. (2000) The European regional ozone distribution and its links with the global scale for the years 1992 and 2015. *Atmospheric Environment*. 2000;34(2):255-267.
- CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente), 1990. Resolução Conama 003/90. Brasília: Conama.
- CONCEIÇÃO, G.M.S.; MIRAGLIA, S.G.E.K.; KISHI, H.S.; SALDIVA, P.H.N.; SINGER, J.M. 2001. Air Pollution and Child Mortality: a time-series study in São Paulo, Brazil. *Environmental Health Perspectives*, 109: 347-350
- DAUMAS, R. P., MENDONÇA, G. A., & PONCE DE LEON, A. (2004). Poluição do ar e mortalidade em idosos no Município do Rio de Janeiro : análise de série temporal. *Cadernos de Saúde Pública*, 20(1), 311-319.
- DAVISON, A. W.; BARNES, J. D. (1998). Effects of ozone on wild plants. *New Phytologist*, 139(1), 135-151.
- DENTENER, F., STEVENSON, D., COFALA, J., MECHLER, R., & AMANN, M. (2004). The impact of air pollutant and methane emission controls on tropospheric ozone and radiative forcing : CTM calculations for the period 1990 – 2030. *Atmospheric Chemistry and Physics discussions*, 8471-8538.
- DICKERSON, R. R. (1997). The Impact of Aerosols on Solar Ultraviolet Radiation and Photochemical Smog. *Science*, 278(5339), 827-830.
- DUCHIADE, M. P. (1992). Poluição do Ar e Doenças Respiratórias: Uma Revisão.
- FEAM. (2003). Inventário de fontes emissoras de poluentes atmosféricos, estudo de dispersão atmosférica e projeto de rede otimizada de monitoramento atmosférico para a região metropolitana de Belo Horizonte Eixo Belo Horizonte - Contagem - Betim.

- FEAM. (2005). Monitoramento da Qualidade do Ar na Região Metropolitana de Belo Horizonte Período de 2003 a 2004.
- FEAM. (2006). Monitoramento da qualidade do ar na região metropolitana de Belo Horizonte em 2005.
- FINLAYSON-PITTS, B.J.; PITTS, J. N. 1997. Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. *Science*, 276, 1045-1052.
- FINLAYSON-PITTS, B.J.; PITTS, J. N. 2000. Chemistry of the upper and lower atmosphere. Academic Press, EUA.
- FIORAVANTE, E. F., BRESCIA, C. A., & LIU, B. W. (2003). Ocorrência de concentrações máximas de ozônio e temperatura no município de Belo Horizonte, Minas Gerais, (31), 1-14.
- FOWLER, D., FLECHARD, C., SKIBA, U., COYLE, M., & CAPE, J. N. (1998). The atmospheric budget of oxidized nitrogen and its role in ozone formation and deposition. *New Phytologist*, 139(1), 11-23.
- FRAMPTON, M. W., PRYOR, W. A., CUETO, R., COX, C., MORROW, P. E., UTELL, M. J., *ET AL.* (1999). Ozone Exposure Increases Aldehydes in Epithelial Lining Fluid in Human Lung. *Critical Care Medicine*, 159, 1134-1137.
- FREITAS, C.; BREMNER, S.A.; GOUVEIA, N.; PEREIRA, L.A.A.; SALDIVA, P.H.N. 2004. Internações e óbitos e sua relação com a poluição atmosférica em São Paulo, 1993 a 1997. *Revista de Saúde pública*, 38: 751-757.
- FREITAS, C.M. 2005. A produção científica sobre o ambiente na saúde coletiva. *Cadernos de saúde pública*, 21:679-701.
- FRISCHER, T., STUDNICKA, M., GARTNER, C., TAUBER, E., HORAK, F., VEITER, A., *ET AL.* (1996). Lung Function Growth and Ambient Ozone. *American Journal of Respiratory and critical care medicine*, (160), 390-396.
- FRONDIZI, C.A. (2008) Monitoramento da Qualidade do Ar, Teoria e Prática. E-papers. Rio de Janeiro, Brasil.
- FUHRER, J. (2003). Ecological issues related to ozone: agricultural issues. *Environment International*, 29(2-3), 141-154.
- FUSCO, D.; FORASTIERE, F.; MICHELOZZI, P.; SPADEA, T.; OSTRO, B.; ARCÀ, A.; PERUCCI, C.A. 2001. Air Pollution and hospital admissions for respiratory conditions in Rome, Italy. *European Respiratory Journal*, 17: 1143 – 1150.
- GALICHIO, W. & FORNARO, A. (2006) Estudo da relação entre ozônio e parâmetros meteorológicos na atmosfera de São Paulo. *Ciência e Natura especial: VI Workshop brasileiro de micrometeorologia*. 213:216.
- GILLILAND, F., LONDON, S., THOMAS, D., AVOL, E., VORA, H., BERHANE, K., *et al.* (2000). Association between Air Pollution and Lung Function Growth in Southern California Children. *Critical Care Medicine*, 162, 1383-1390.
- GONG, H., WONG, R., SARMA, R. J., LINN, W. S., SULLIVAN, E. D., SHAMOO, D. A., *et al.* (1998). Cardiovascular Effects of Ozone Exposure in Human Volunteers. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 158, 538-546.

- GOUVEIA, N., & FLETCHER, T. (2000). Respiratory diseases in children and outdoor air pollution in São Paulo , Brazil : a time series analysis. *Occupational and Environmental Medicine*, 57, 477-483. doi: 10.1136/oem.57.7.477.
- GOUVEIA, N., BREMNER, S. A., & NOVAES, H. M. (2004). Association between ambient air pollution and birth weight. *Journal of epidemiology Community health*, (58), 11-17.
- GOUVEIA, N., FREITAS, C. U., MARTINS, L. C., & MARCILIO, I. O. (2006). Hospitalizações por causas respiratórias e cardiovasculares associadas à contaminação atmosférica no município de são paulo, Brasil. *Cadernos de Saúde Pública*, 22(12), 2669-2677
- GOUVEIA, N.; FLETCHER, T. 2000. Respiratory diseases in children and outdoor air pollution in São Paulo, Brazil: a time series analysis. *Occupational and Environmental Medicine*, 57: 477-483.
- GOUVEIA, N.; MENDONÇA, G.A.S.; PONCE DE LEON, A.; CORREIA, J.E.M.; JUNGER, W.L.; DAUMAS, R.P.; MARTINS, L.C.; GIUSSEPE, L.; CONCEIÇÃO, G M. S.; MANERICH, A.; FREITAS, C.U.; CUNHA-CRUZ, J. 2003. Poluição do ar e efeitos na saúde nas populações de duas grandes metrópoles brasileiras. *Epidemiologia e serviços de saúde*, 12: 29-40.
- HELLER, L. Relação entre saúde e saneamento na perspectiva do desenvolvimento. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 73-84.
- HOLZ, O., ZACHGO, W., TIMM, P., KOSCHYK, S., GRIMMINGER, F., SEEGER, W., *ET AL.* (2000). The Effect of Repeated Ozone Exposures on Inflammatory Markers in Bronchoalveolar Lavage Fluid and Mucosal Biopsies. *Critical Care Medicine*, 161(2), 1855-1861.
- INEA (2008). Relatório Anual De Qualidade Do ar. Rio de Janeiro.
- JACOB, D. J. (2000). Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmospheric Environment*, 34, 2131-2159.
- JACOMINO, V.M.F.; RIBEIRO, E.D.L.; CASTRO, L.F.A. Seleção de padrões de emissão atmosférica. Um estudo de caso para as pequenas e médias empresas produtoras de ferro-gusa do estado de Minas Gerais. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 7: 112-116.
- JENKINS, H. S., DEVALIA, J. L., MISTER, R. L., BEVAN, A, N., RUSZNAK, C., DAVIES, R. J., *ET AL.* (1999). The Effect of Exposure to Ozone and Nitrogen Dioxide on the Airway Response of Atopic Asthmatics to Inhaled Allergen. *American Journal of Respiratory and critical care medicine*, (160), 33-39.
- KAN, H.; CHEN, B.; CHEN, C.; FU, Q., CHEN, M. An evaluation of public health impact of ambient air pollution under various energy scenarios in Shanghai, China. *Atmospheric environment*, 38:95-102. 2004.
- KATSOUYANNI, K. Ambient air pollution and health. *British medical bulletin*, 68: 143-156. 2003.
- KELSALL, J., SAMET, J. M., ZEGER, S., & XU, J. (1997). Air Pollution and Mortality in Philadelphia, 1974-1988. *American Journal of Epidemiology*, 146(9), 750-762.

- KLEEBERGER, S. R., REDDY, S., ZHANG, L., & JEDLICKA, A. E. (2000). Genetic Susceptibility to Ozone-Induced Lung Hyperpermeability. *American Journal of Respiratory and Cell Molecular Biology*, 22, 620-627.
- KLUMPP, A. (2001). Utilização de bioindicadores de poluição em condições temperadas e tropicais. In: *Indicadores ambientais: conceitos e aplicações*.
- KOPP, M. V., BOHNET, W., FRISCHER, T., ULMER, C., STUDNICKA, M., IHORST, G., *ET AL.* (2000). Effects of ambient ozone on lung function in children over a two- summer period. *European Respiratory Journal*, 16, 893-900.
- KOPP, M. V., ULMER, C., IHORST, G., SEYDEWITZ, H. H., FRISCHER, T., FORSTER, J., *ET AL.* (1999). Upper airway inflammation in children exposed to ambient ozone and potential signs of adaptation. *European Respiratory Journal*, 181, 854-861.
- KUNZLI, N.; KAISER, R.; MEDINA, S.; STUDNICKA, M.; CHANEL, O.; FILLIGER, P.; HERRY, M.; HORAK, F.; PUYBONNIEUX-TEXIER, V.; QUÉNEL, P.; SCHNEIDER, J.; SEETHALER, R.; VERGNAUD, J.; SOMMER, H. 2000. Public-health impact of outdoor and traffic related air pollution: a European assessment. *Lancet*, 356: 795-801.
- KUNZLI, N.; TAGER, I. Long-Term health effects of particulate and other ambient air pollution: research can progress faster if we want it to. *Environmental Health perspectives*, 108: 915-918.
- LEBOWITZ, M. D. (1996). Epidemiological studies of the respiratory effects of air pollution. *European Respiratory Journal*, 1029-1054.
- LIN, C.; PEREIRA, L.; CONCEIÇÃO, G.; KISHI, H.; MILANI JR, R.; BRAGA, A.; SALDIVA, P.; 2003. Association between air pollution and ischemic cardiovascular emergency room visits. *Environmental research*, 92: 57-63.
- LINN, W. S., SZLACHCIC, Y., GONG JR, H., KINNEY, P. L., & BERHANE, K. T. (2000). Pollution and Daily Hospital Admissions. *Environmental Health*, 108(5), 427-434.
- LIPPMANN, M. (2009) *Environmental toxicants – human exposures and their health effects*. John Wiley & Sons. Hoboken, New Jersey.
- LIU, B. W. Y.; SANTI, A. M. M.; FIORAVANTE, E.F.; SILVEIRA, I.L.; ROSA, A. C.; DUTRA, E. G.; OLIVEIRA, R. G; SOARES, E.T. (1998). Quadro atual e perspectivas do monitoramento da qualidade do ar na região metropolitana de Belo Horizonte. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 1998, 2606-2614.
- LOGAN, J. A. (1985). Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends and anthropogenic influence. *Journal of Geophysical Research*, 90, 10463 - 10482.
- LOGAN, W. P. D. 1956. Mortality from fog in London, January, 1956. *British Medical Journal*, 722 – 725.
- LYRA, D. G. (2008). *Modelo Integrado de Gestão da Qualidade do Ar da Região Metropolitana de Salvador*.
- MARCILIO, I.; GOUVEIA, N. 2007. Quantifying the impact of air pollution on the urban population of Brazil. *Caderno de Saúde pública*, 23/4: 529-536.

- MARSHALL, L., WEIR, E., ABELSOHN, A., & SANBORN, M. D. (2002). Identifying and managing adverse environmental health effects: 1. Taking an exposure history. *Cmaj*, 166(8), 1049-1055.
- MARTINS, L.C.; LATORRE, M.R.D.O.; CARDOSO, M.R.A.; GONÇALVES, F.L.T.; SALDIVA, P.H.N.; BRAGA, A.L.F. 2002. Poluição atmosférica e atendimentos por pneumonia e gripe em São Paulo, Brasil. *Revista de saúde pública*, 36: 88-94.
- MARTINS, L.C.; LATORRE, M.R.D.O.; SALDIVA, P.H.N.; BRAGA, A.L.F. 2001. Relação entre poluição atmosférica e atendimentos por infecções de vias aéreas superiores no município de São Paulo: avaliação do rodízio de veículos. *Revista Brasileira de epidemiologia*, 4: 220 – 229.
- McCONNELL, R. BERHANE, K.; GILLILAND, F.; LONDON, S.; ISLAM, T.; GAUDERMAN, W.; AVOL, E.; MARGOLIS, H.; PETERS, J. 2002. Asthma in exercising children exposed to ozone: a cohort study. *The Lancet*, 359: 386-391
- MCCONNELL, R., BERHANE, K., GILLILAND, F., LONDON, S. J., VORA, H., AVOL, E., *ET AL.* (1999). Air pollution and bronchitic symptoms in southern california children with asthma. *Environmental Health*, 107(9), 757-760.
- MCCUNNEY, R. J. (2005). Asthma, Genes, and Air Pollution. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 47(12), 1285-1291.
- MCCURDY, 1993. Concentrations of ozone in the lower troposphere (ambient air). In: *Tropospheric ozone: human health and agriculture impacts, 1993*. McKee, David. CRC Press.
- MIGUEL, A.H. Poluição atmosférica urbana no Brasil: uma visão geral. *Química Nova*, 15: 118 – 125. 1992.
- MORAES, R., FURLAN, C., BULBOVAS, P., DOMINGOS, M., MEIRELLES, S., SALATINO, A., *ET AL.* (2004). Photosynthetic Responses of Tropical Trees to Short-Term Exposure to Ozone. *Photosynthetica*, 42(2), 291-293.
- MORGAN, G., CORBETT, S., & WLODARCZYK, J. (1998). Air pollution and hospital admissions in Sydney, Australia, 1990. *American Journal of Public Health*, 2111, 1761-1766.
- MORTIMER, K. M., NEAS, L. M., DOCKERY, D. W., REDLINE, S., & TAGER, I. B. (2002). The effect of air pollution on inner-city children with asthma. *European Respiratory Journal*, 699-705.
- MUDWAY, I. S., & KELLY, F. J. (2004). An Investigation of Inhaled ozone dose and the magnitude of airway inflammation in healthy adults. *American Journal of Respiratory and critical care medicine*, 25, 1089-1095.
- NASCIMENTO, L.F.C.; PEREIRA, L.A.A.; BRAGA, A.L.F.; MÓDOLO, M.C.C.; CARVALHO-JR, J.A. 2006. Efeitos da poluição atmosférica na asma infantil em São José dos Campos, SP. *Revista de Saúde Pública*, 40: 77-82
- ORENOVICI, T. (2003). Response of native plants of northeastern United States and southern Spain to ozone exposures; determining exposure/response relationships. *Environmental Pollution*, 125(1), 31-40.

- ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE. (2005) Air Quality Guidelines – global update.
- PEDEN, D.B. (2002) Pollutants and Asthma: Role of air toxics. *Health perspective*, 110: 565-568.
- PEEL, J., TOLBERT, P.; KLEIN, M.; METZGER, K.; FLANDERS, D.; TODD, K.; MULHOLLAND, J.; RYAN, P.; FRUMKIN, H. (2005). Ambient air pollution and respiratory emergency department visits. *Epidemiology*, 16-2 p. 164 – 174.
- PETERS, A, WICHMANN, H, KOENIG W. (1997) Increased plasma viscosity during an air pollution episode: a link to mortality? *The Lancet*. 1997;349.
- PERCY, K. E., AWMACK, C., LINDROTH, R., KUBISKE, M., KOPPER, B., IDEBRANDS, J., *ET AL.* (2002). Altered performance of forest pests under atmospheres enriched by CO₂ and O₃. *Nature*, 420(November), 403-408.
- PIQUE, M. P., PALHARES, J. B., TACIOLI, A., FEITOSA, H. C., & TREVISAN, V. (2006). Monitoramento automático direto versus biológico indireto na avaliação da qualidade do ar. *Engenharia Agr*, 25(3), 369-381.
- RAHERISON C; FILEUL, L. 2002. Asthma in exercising children exposed to ozone. Correspondence. *The Lancet*, 360: 411.
- RIBEIRO, J.C.J. 2005. Desenvolvimento de modelo para avaliação de desempenho de política pública de meio ambiente. Estudo de caso: Estado de Minas Gerais. Tese de Doutorado, DESA / UFMG.
- RIZZO. (1998). O impacto do meio ambiente no trato respiratório. *Jornal de Pediatria*, 74, 12-20.
- ROSSI, A. (2002). Outdoor air pollution, climatic changes and allergic bronchial asthma. *European Respiratory Journal*, (3), 763-776.
- SAEZ, M., BALLESTER, F., BELLIDO, J., FIGUEIRAS, A., & ARRIBAS, F. (2002). A Combined Analysis of the Short-Term Effects of Photochemical Air Pollutants on Mortality within the EMECAM Project. *Environmental Health*, 110(3), 221-228.
- SANDERMANN, H. (1996). Ozone and plant health. *Annual review of phytopathology*, 34(53), 347-66.
- SANTI, A.M.M.; ROSA, A.C.; SUZUKI, R.Y. Monitoramento da qualidade do ar: avaliação de metodologia baseada no licenciamento ambiental. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. (2000).
- SCHWARTZ, J. (2007). Air pollution and children's health. *Pediatrics*.
- SIENRA-MONGE JJ, RAMIREZ, AGUILAR M, MORENO-MACIAS H, et al. (2004) Antioxidant supplementation and nasal inflammatory responses among young asthmatics exposed to high levels of ozone. *Clinical and Experimental Immunology*. 2004;138:317-322.
- SILLMAN, S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmospheric environment*, 33: 1821-1845. 1999.
- SKARBY, L., RO-POULSEN, H., WELLBURN, F. A., & SHEPPARD, L. J. (1998). Impacts of ozone on forests: a European perspective. *New Phytologist*, 139(1), 109-122.

- SKELLY, J. M. (2000). Tropospheric Ozone and Its Importance to Forests and Natural Plant Communities of the Northeastern United States. *Northeastern Naturalist*, 7(3), 221.
- STOLK, J., ZEE, S. C., BRUNEKREEF, B., BRUIJNE, C. R., BREE, L. V., AMELING, C. B., *ET AL.* (1998). Asthma severity and susceptibility to air pollution. *European Respiratory Journal*, 686-693.
- TAGER, I. B. (1999). Air Pollution and Lung Function Growth. Is it Ozone? *American Journal of Respiratory and critical care medicine*, 160, 387-389.
- TANG, X., MADRONICH, S., WALLINGTON, T., & CALAMARI, D. (1998). Changes in tropospheric composition and air quality. *Photochemistry and Photobiology*, 46(2), 83-95.
- TORRES, A.; UTELL, M.J.; MOROW, P.E.; VOTER, K.Z.; WHITIM, J.C.; COX, C.; LOONEY, R.J.; SPEERS, D.M.; TSAI, Y.; FRAMPTON, M. W. 1997. Airway inflammation in smokers and nonsmokers with varying responsiveness to ozone. *American Journal of respiratory and Critical care medicine*, 156: 728-736.
- TOULOUMI, G.; KATSOUYANNI, K.; ZMIROU, D.; SCHWARTZ, J.; SPIX, C.; PONCE DE LEON, A.; TOBIAS, A.; QUENNEL, P.; RABCZENKO, D.; BACHAROVA, L.; BISANTI, L.; VONK, J.; PONKA, A. 1997. Short-term effects of ambient oxidant exposure on mortality: a combined analysis within the APHEA Project. *American Journal of Epidemiology*, 146/2 p. 177-185.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2006. Air Quality criteria for ozone and related photochemical oxidants.
- VAGAGGINI, B., CARNEVALI, S., MACCHIONI, P., TACCOLA, M., FORNAI, E., BACCI, E., *ET AL.* (1999). Airway inflammatory response to ozone in subjects with different asthma severity. *European Respiratory Journal*, 274-280.
- VAGAGGINI, B., TACCOLA, M., CIANCHETTI, S., CARNEVALI, S., BARTOLI, M. L., BACCI, E., *ET AL.* (2002). Ozone Exposure Increases Eosinophilic Airway Response Induced by Previous Allergen Challenge. *Critical Care Medicine*, 166, 1073-1077.
- VANDERHEYDEN, D. J., SKELLY, J. M., INNES, J. L., HUG, C., ZHANG, J., LANDOLT, W., *ET AL.* (2001). Ozone exposure thresholds and foliar injury on forest plants. in Switzerland. *Environmental Pollution*, 111, 321-331.
- VEDAL, S., BRAUER, M., WHITE, R., & PETKAU, J. (2003). Air Pollution and Daily Mortality in a City with Low Levels of Pollution. *Environmental Health*, 111(1), 45-51.
- VIEIRA, L.N.G. 2007. Aplicação da produção mais limpa na redução dos precursores de ozônio. Dissertação de mestrado, UFBA, Politécica.
- WELLBURN, A. R. (1998). Atmospheric nitrogenous compounds and ozone - is NOx fixation by plants a possible solution? *New Phytologist*, 139(1), 5-9.
- WITTIG, V. E., AINSWORTH, E. A., NAIDU, S. L., KARNOSKY, D. F., & LONG, S. P. (2009). Quantifying the impact of current and future tropospheric ozone on tree biomass, growth, physiology and biochemistry: a quantitative meta-analysis. *Global Change Biology*, 15(2), 396-424.

WHO (2000) Quantification of the Health Effects of Exposure to Air Pollution.
EUROPEAN CENTRE FOR ENVIRONMENT AND HEALTH

ZHANG, Y., HUANG, W., LONDON, S. J., SONG, G., CHEN, G., JIANG, L., *et al.*
(2006). Ozone and Daily Mortality in Shanghai, China. *Environmental Health*,
114(8), 1227-1232.