

**ESTUDOS DE AVALIAÇÃO DE RISCO POR  
RESÍDUOS PERIGOSOS NO BAIRRO  
MANSÕES SANTO ANTÔNIO**

**MUNICÍPIO DE CAMPINAS – SÃO PAULO**

**V. MECANISMOS DE TRANSPORTE**

**2005**

## 5.1 Introdução

Os mecanismos de transporte indicam como cada contaminante considerado de interesse, devido às suas características físicas e químicas, e às condições ambientais existentes no local de risco (Bairro Mansões de Santo Antonio em Campinas), podem migrar desde as fontes de emissão e poluir os compartimentos ambientais e, por último, o homem.

A caracterização ambiental e definição dos contaminantes de interesse existentes no local foram detalhadas nos capítulos anteriores deste relatório.

Neste capítulo serão relatadas as principais características físicas e químicas de cada poluente e como estas características estão determinando a migração dos contaminantes no ambiente a partir das emissões originadas no *site* da Proquima no Bairro Mansões Santo Antônio.

Primeiramente, apresentaremos as principais propriedades físico-químicas e como influem no destino e transporte dos compostos através das interfaces e dos meios ambientais. Alguns dos principais fatores químicos são assinalados a seguir.

**Solubilidade em água.** Refere-se à máxima concentração de um composto químico que se dissolve numa quantidade definida de água pura e em geral situam-se numa faixa de 1 a 100.000 mg/L. A solubilidade é muito importante para se entender a possibilidade do contaminante migrar em um meio ambiental. Condições ambientais como a temperatura e o pH, podem influir na solubilidade química. Os agentes químicos muito solúveis em água se adsorvem com baixa afinidade aos solos e, por isso, são rapidamente transportados desde o solo contaminado até os corpos de água superficial e subterrânea. A solubilidade também afeta a volatilidade desde a água.

Por exemplo, os compostos químicos muito solúveis em água tendem a ser menos voláteis e também facilmente biodegradáveis. Para os líquidos não solúveis em água, a densidade joga um papel crítico (ATSDR, 1992).

**Pressão de vapor.** É uma medida da volatilidade de um agente químico em estado puro e é um determinante importante da velocidade de volatilização ao ar desde solos ou corpos de água superficiais contaminados. A temperatura, a velocidade do vento e as condições do solo de um lugar em particular, assim como as características de adsorção e a solubilidade na água do composto, afetarão a taxa de volatilidade. Em geral, os agentes químicos com pressões de vapor relativamente baixas e uma alta afinidade por solos ou água têm menores probabilidades de evaporar-se e chegar ao ar, que os compostos químicos com uma pressão de vapor alta e com menor afinidade por solo ou água. Compostos com pressão de vapor  $< 10^{-8}$  mm Hg estarão primariamente associados ao material particulado, enquanto que aqueles com pressão de vapor  $> 10^{-4}$  mm Hg se encontrarão na fase vapor. Compostos com pressão de vapor entre estes dois valores poderão se apresentar nas duas fases (Eisenreich et al., 1981).

**Constante da Lei de Henry (H).** Esta constante leva em conta o peso molecular, a solubilidade e a pressão de vapor, e indica o grau de volatilidade de um composto químico em uma solução. Quando o contaminante químico tem uma alta solubilidade na água com relação a sua pressão de vapor, o composto se dissolverá principalmente em água. Quando a pressão de vapor é relativamente alta com relação a sua solubilidade em água, a constante da Lei de Henry também é alta e o químico se evaporará preferencialmente ao ar. Um alto valor para a constante da Lei de Henry de um contaminante poderia sugerir que a inalação seria a via de exposição (ATSDR, 1992). A **tabela 5.1.** assinala as faixas de volatilidade em função do valor da Constante da Lei de Henry encontrada para cada composto.

**Tabela 5.1.** Volatilidade segundo faixas da Constante da Lei de Henry

<b>Volatilidade</b>	<b>Faixa de valor (atm m<sup>3</sup>/mol)</b>
Não volátil	Menor que 3 X 10 <sup>-7</sup>
Baixa volatilidade	3 X 10 <sup>-7</sup> a 1 X 10 <sup>-5</sup>
Volatilidade moderada	1 X 10 <sup>-5</sup> a 1 X 10 <sup>-3</sup>
Alta volatilidade	Maior que 1 X 10 <sup>-3</sup>

Fonte: ATSDR (1992)

**O Coeficiente de Partição de Carbono Orgânico (K<sub>oc</sub>)**, também conhecido como coeficiente de partição solo/água ou coeficiente de adsorção, é uma medida da tendência de um composto orgânico para ser adsorvido por solos ou sedimentos. O K<sub>oc</sub> é específico de cada composto químico e é sumamente independente das propriedades do solo. Os valores de K<sub>oc</sub> vão de 1 a 10.000.000. Um K<sub>oc</sub> alto indica que o químico orgânico se fixa com firmeza à matéria orgânica do solo resultando que pouca quantidade do composto migra para as águas superficiais ou para os aquíferos. Um valor baixo de K<sub>oc</sub> sugere a possibilidade do composto migrar para os corpos de água (ATSDR, 1992). A **tabela 5.2.** apresenta os intervalos de valores do Coeficiente de Partição de Carbono Orgânico (K<sub>oc</sub>) e as respectivas características de adsorção do composto aos solos.

**Tabela 5.2.:** Intervalos de valores do K<sub>o</sub> e adsorção ao solo

<b>Valores do coeficiente K<sub>oc</sub></b>	<b>Adsorção ao solo</b>
Menor que 10	Muito fraca
10 a 100	Débil
100 a 1000	Moderada
1000 a 10.000	De moderada a forte
10.000 a 100.000	Forte
Maior que 100.000	Muito forte

Fonte: ATSDR (1992)

**Coefficiente de Partição Octanol/Água ( $K_{ow}$ ).** Este coeficiente prediz o potencial do agente químico para acumular-se na gordura animal, medindo sua distribuição ao equilíbrio, entre octanol e água. Os organismos tendem a acumular compostos com valores altos da constante  $K_{ow}$  nas porções lipídicas de seus tecidos. Por isso, uma forma de estimar o potencial de bioconcentração de uma substância é medir o quanto lipofílica ela é. Por ser difícil medir diretamente a lipofilicidade, os cientistas usam regularmente o valor de  $K_{ow}$  para prever a tendência de uma substância para distribuir-se entre o octanol (um representante das gorduras) e a água. O valor de  $K_{ow}$  está relacionado de maneira direta com a tendência a bioconcentrar-se na biota e está inversamente relacionado com a solubilidade em água.

Os agentes químicos com valores altos de  $K_{ow}$  tendem a acumular-se em solos, sedimentos e biota. Por exemplo, compostos lipofílicos como dioxina, DDT e bifenilos policlorados (BCPs), são substâncias químicas solúveis em matéria lipofílica. Esta classe de compostos tende a acumular-se na biota, se adsorvem fortemente ao solo, ao sedimento e à matéria orgânica; e se transferem aos humanos através da cadeia alimentícia. Por outro lado, compostos químicos com baixos  $K_{ow}$  tendem a distribuir-se na água e no ar. Exemplo deles são os compostos orgânicos voláteis, tais como o tricloroetileno e o tetracloroetileno. Estes compostos se distribuem com amplitude no ar e a via de exposição através da cadeia alimentar é de menor importância que outras vias, tais como a inalação (ATSDR, 1992).

A captação de contaminantes do solo pelas plantas não tem sido sistematicamente estudada. Alguns compostos químicos, como o cádmio, são tomados com facilidade pelas plantas em crescimento. Para outros contaminantes, como os bifenilos policlorados, aparentemente a volatilidade a partir do solo e a deposição sobre as superfícies das plantas é mais importante que a extração pela raiz e a migração pela planta (ATSDR, 1992).

O **fator de bioconcentração (FBC)** é uma medida da magnitude da distribuição química em relação ao equilíbrio entre um meio biológico (como o tecido de um organismo marinho) e um meio externo como a água. O *FBC* é determinado dividindo a concentração de equilíbrio (mg/Kg) de um composto químico em um organismo ou tecido pela concentração de um agente químico no meio externo. Em geral, os compostos que têm um alto valor de  $K_{OW}$  têm um alto FBC. Entretanto, alguns compostos como os hidrocarbonetos aromáticos, não se acumulam significativamente em peixes e vertebrados, apesar de seu alto  $K_{OW}$ . Isto se deve a que os peixes têm a habilidade de metabolizar rapidamente tais compostos. A bioacumulação é um termo muito amplo, que se refere a um processo que inclui a bioconcentração e qualquer ingestão de resíduos químicos de fontes alimentícias (ATSDR, 1992).

**Velocidade de transformação e de degradação.** Este fator leva em consideração as mudanças físicas, químicas e biológicas de um contaminante através do tempo. A transformação química é influenciada pela hidrólise, a oxidação, a fotólise e a degradação microbiana. Uma transformação chave para contaminantes orgânicos é a fotólise aquosa, isto é, a alteração de uma espécie química pela absorção da luz. A biodegradação, isto é, a ruptura de compostos orgânicos, é um processo muito importante nos solos. A velocidade de biodegradação está relacionada ao conteúdo de matéria orgânica do solo. É difícil calcular com precisão as velocidades de transformação química e degradação. Sua aplicação também é difícil, já que tudo isto depende de variáveis físicas e biológicas específicas do local de estudo (ATSDR, 1992).

## 5.2. Mecanismos de transporte dos contaminantes de interesse no Bairro Mansões de Santo Antonio

### Cloreto de vinila



Fórmula Estrutural

Propriedades físicas	Valor
Ponto de fusão (°C)	-1,23E+02
Ponto de ebulição (°C)	31,6
log P (octanol - água)	2,13
Solubilidade em água à 25 °C (mg/L)	2420
Pressão de vapor (à 25 °C) (mm Hg)	600
Constante da Lei de Henry (à 24 °C) (atm·m <sup>3</sup> /mol)	0,0261

Fonte: TOXNET (2005)

Cloreto de vinila também é conhecido como cloroeteno, cloroetileno, etileno monocloreto ou monocloreto de etileno. Cloreto de vinila é usado quase exclusivamente na produção do plástico polivinila cloreto (PVC) e copolímeros. Fontes antropogênicas são responsáveis por todo vinil cloreto encontrado no ambiente.

À temperatura ambiente o cloreto de vinila é um gás incolor, facilmente combustível e instável a altas temperaturas. O cloreto de vinila sob pressão e baixa temperatura pode se apresentar na forma líquida. Cloreto de vinila tem odor levemente adocicado e seu odor é sentido a partir de uma concentração de 3.000 ppm no ar. Em água, a maioria das pessoas sentem sua presença a partir de 3,4 ppm.

Na forma líquida, o cloreto de vinila evapora rapidamente. No ar o cloreto de vinila se decompõe em poucos dias, resultando na formação de outros compostos, tais como ácido clorídrico, formaldeído e dióxido de carbono.

A maior parte do cloreto de vinila emitido escapa para a atmosfera. No solo, o cloreto de vinila evapora ou migra para as águas subterrâneas. No entanto, o pode ser formado no meio ambiente pela degradação microbiana de outras substâncias produzidas pelo homem, tais como tricloroetileno, tricloroetano e tetracloroetileno (Smith and Dragun, 1984).

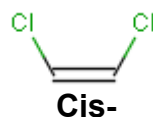
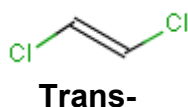
O processo primário de transporte do cloreto de vinila em águas naturais é a volatilização para a atmosfera. A constante da Lei de Henry é de 0,0278 atm·m<sup>3</sup>/mol à 24,8°C, indicando sua rápida partição para a atmosfera. Muitos sais possuem a habilidade de formar complexos com o cloreto de vinila aumentando sua solubilidade em águas (EPA, 1979). Seu baixo coeficiente de partição octanol/água ( $\log K_{OW} = 1,23$ ) indica um baixo potencial de bioconcentração em organismos aquáticos

Com base em equações de regressão, Sabljic (1984) estimou o coeficiente de adsorção do carbono orgânico do solo para cloreto de vinila na faixa entre 14 e 131. Estes valores de  $K_{OC}$  sugerem uma baixa tendência de adsorção, indicando que este composto pode ser bastante móvel em solo.

Cloreto de vinila é solúvel na maioria dos solventes orgânicos. Na presença de outros solventes orgânicos, processos de co-solvatação podem reduzir a volatilidade do cloreto de vinila, aumentando sua mobilidade além das estimativas baseadas nos valores de  $K_{OC}$  (EPA, 1982).

Processos de degradação do cloreto de vinila geralmente ocorrem lentamente sob condições anaeróbicas em sedimentos e águas subterrâneas. Entretanto, sob condições metanogênicas ou condições redutoras por Fé (III), a degradação anaeróbica ocorre mais rapidamente (Bradley and Chapelle 1996).

## Trans-1,2-dicloroeteno e Cis-1,2-dicloroeteno



### Fórmulas Estruturais

Propriedades físicas	Trans	Cis
Ponto de fusão (°C)	- 4,98E+01	-8,00E+01
Ponto de ebulição (°C)	48,7	60,1
log P (octanol - água)	2.09	1.86
Solubilidade em água à 25 °C (mg/L)	4520	6410
Vapor de pressão à 25 °C (mm Hg)	-----	200
Constante da Lei de Henry (à 24 °C) (atm·m <sup>3</sup> /mol)	0,00938	0,00408

Fonte: TOXNET (2005)

1,2-Dicloroeteno é um composto produzido pelo homem. Fontes de exposição ambiental para este contaminante incluem: emissões durante sua produção e uso como intermediário químico; evaporação a partir de esgotos, aterros de lixo, e solventes; emissões por combustão ou aquecimento de cloreto de polivinila e alguns copolímeros de vinila; formação por biodegradação anaeróbia de alguns solventes clorados; e chorumes de aterros de lixo.

*Cis* - e *trans*- 1,2-dicloroeteno são liberados para o ambiente a partir de áreas de deposição de resíduos contendo estes compostos (Barber et al., 1988; Fain et al., 1987), que também podem ser formados em aterros de lixo, aquíferos ou sedimentos como produtos de biodegradação anaeróbica de tetracloroeteno, tricloroetileno, 1,1,1 - tricloroetano, e 1,1,2,2-tetracloroetano, solventes geralmente encontrados em aterros sanitários (Parsons et al., 1984; Smith & Dragun, 1984).

A população em geral pode ser exposta a baixos níveis (0,013-0,076 ppb) de 1,2-dicloroeteno por inalação de ar contaminado em áreas urbanas (EPA, 1983). Estes níveis de exposição correspondem a uma ingestão diária média de 1-6 µg/dia, assumindo uma inalação média diária de 20m<sup>3</sup> de ar. Exposição adicional pode ocorrer por consumo, inalação durante o banho e contato dermal com água contaminada. Exposição profissional pode ocorrer por meio de inalação e/ou contato dermal.

Nos sedimentos, tetracloroetileno é convertido a 1,2-dicloroeteno com preponderância do isômero *cis* (Parsons et al., 1984). Cis-1,2-dicloroeteno é aparentemente o isômero mais comumente encontrado, embora possa ser confundido com o isômero *trans*. Por ser um poluente de maior prioridade, o isômero *trans* é mais analisado e os procedimentos analíticos utilizados geralmente não diferenciam os dois isômeros (Cline e Viste 1995).

No solo o 1,2-dicloroeteno volatiliza rapidamente ou poderá migrar para camadas mais profundas e contaminar as águas subterrâneas.

Em águas superficiais, 1,2-dicloroeteno e outros etenos clorados resistem a biodegradação sob condições aeróbias (Fogel et al., 1986).

Em águas subterrâneas, sob condições redutoras, anaeróbicas, 1,2-dicloroeteno sofre lenta decloração (Barrio-Lage et al., 1986; Fogel et al., 1986). O isômero *cis* degrada formando cloroetano e cloreto de vinila (um carcinógeno humano), enquanto a degradação do isômero *trans* somente forma o cloreto de vinila. Dados experimentais indicam que a meia-vida de biodegradação anaeróbia de 1,2-dicloroeteno é de aproximadamente 13-48 semanas (Barrio-Lage et al., 1986).

O processo de remoção atmosférico dominante para 1,2-dicloroeteno ocorre por meio de reações fotoquímicas com espécies oxigenadas (por exemplo, radicais de hidroxila) na troposfera. A permanência calculada na atmosfera para *cis* - e *trans*-

1,2-dicloroeteno, devido a este processo de remoção, é 12 e 5 dias, respectivamente (Goodman et al., 1986).

Na atmosfera de áreas urbanas com poluição, os processos fotolíticos representam o fator principal na geração dos radicais livres. Vários estudos revisados por Hall et al. (1989) assinalam que a degradação do 1,2-dicloroeteno ocorre de 2-4 vezes mais rapidamente em ar urbano poluído exposto a radiação de UV que em “ar puro” sem precursores de radicais livres.

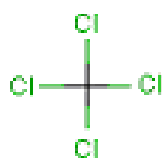
Ocorrências de 1,2-dicloroeteno em amostras de águas pluviais indicam a possibilidade de sua remoção da atmosfera por meio de precipitação, porém a maior parte retornará para a atmosfera por volatilização (Kawamura & Kaplan, 1983).

Substâncias orgânicas com uma pressão de vapor de  $>10^{-4}$  mmHg ocorrem na atmosfera quase completamente na fase vapor (Eisenreich et al., 1981). Desta forma, na atmosfera, os compostos cis- e trans-1,2-dicloroeteno, que têm pressões de vapor, a 25°C, de 215 e 336 mmHg, respectivamente, não devem apresentar partição da fase vapor para o particulado (Stevens, 1979). Estes compostos, devido a sua longa permanência na atmosfera, podem ser transportados a longas distâncias a partir das áreas de emissão (HSDB, 1995).

Os baixos valores encontrados para o Fator de Bioconcentração (BCF) sugerem que o 1,2-Dicloroeteno não apresenta bioconcentração relevante em organismos aquáticos. Os valores encontrados para o coeficiente de adsorção em solo ( $K_{OC}$ ) da ordem de 32-49 (Lyman, 1982) sugerem que a adsorção não representa um mecanismo de transporte relevante do 1,2-dicloroeteno no solo, sedimentos e no material particulado em suspensão.

Por não apresentar adsorção significativa no solo, o 1,2-Dicloroetano pode migrar para as águas subterrâneas, onde um lento processo de biodegradação poderá ocorrer (HSDB, 1995).

## TETRACLORETO DE CARBONO



**Fórmula Estrutural**

Propriedades físicas	Valor
Ponto de fusão (°C)	-2,30E+01
Ponto de ebulição (°C)	76,8
log P (octanol - água)	2,83
Solubilidade em água à 25 °C (mg/L)	793
Pressão de vapor (à 25 °C) (mm Hg)	115
Constante da Lei de Henry (à 24 °C) (atm-m <sup>3</sup> /mol)	0,0276

Fonte: TOXNET (2005)

Até 1986, a maior fonte de emissão era proveniente do uso do tetracloreto de carbono como um fumigante de grão, prática não mais usual. Outras emissões podem ocorrer na produção do tetracloreto de carbono ou de seus produtos derivados, como o clorofluorocarbono. Tetracloreto de carbono é uma substância química estável que é degradada muito lentamente, possibilitando uma acumulação gradual da substância no ambiente como consequência de emissões pelas atividades humanas.

Volátil a temperatura ambiente, a maior parte do tetracloreto de carbono no ambiente ocorre no ar. Isto se deve a relativamente alta taxa de volatilização dos

compostos clorados de baixo peso molecular (Dilling, 1977; Dilling et al., 1975). Por causa disto, o tetracloreto de carbono tende também a volatilizar no chuveiro durante o banho, durante o cozimento, e em outros usos domésticos (Tancrede et al., 1992).

Tetracloreto de carbono é comumente detectado em amostras de ar ambiente. Com base em 4.913 amostras de ar ambiente levantadas nos Estados Unidos pelo *National Ambient Volatile Organic Compounds Database* (incluindo remoto, rural, suburbano, urbano, e locais de risco), a concentração média de tetracloreto de carbono é de 0,168 ppb ( $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (Shah & Heyerdahl, 1988).

Tetracloreto de carbono é também um contaminante comum do ar em recinto fechado (*in door*). Concentrações típicas em residências em várias cidades norte-americanas assinalaram, aproximadamente,  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (0,16 ppb), com alguns valores de até  $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (1,4 ppb) (Wallace et al., 1986). Concentrações no ar nos recintos fechados são geralmente mais altas que ao ar livre, indicando que a fonte do tetracloreto de carbono eram materiais de construção ou produtos domésticos, tais como praguicidas, agentes de limpeza, etc (Wallace et al., 1986; 1987).

Tetracloreto de carbono é muito estável na troposfera (Cox et al., 1976; Lillian et al., 1975; Singh et al., 1980). Isto se deve principalmente ao fato do tetracloreto de carbono não reagir com radicais de hidroxila que inicia a quebra e reações de transformação de outros hidrocarbonetos voláteis. Além disso, o tetracloreto de carbono não sofre foto-dissociação na troposfera já que, no estado de vapor, não possui cromóforos que absorvam luz nas faixas ultravioleta visível ou próxima do espectro eletromagnético que prevalece na troposfera (Davis et. al., 1975).

Devido a sua baixa degradabilidade na atmosfera, é significativo o transporte global do tetracloreto de carbono esperado. Níveis típicos em áreas rurais são de aproximadamente  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , com valores um pouco mais altos em áreas urbanas e próximas a fontes industriais.

Embora moderadamente solúvel em água da ordem de 800 mg/L a 20 °C) (Verschueren, 1983), só aproximadamente 1% do tetracloreto de carbono total no ambiente encontra-se dissolvido em águas de superfície e dos oceanos (Galbally, 1976).

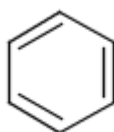
Com base no coeficiente de adsorção de 110 ( $\log K_{OC}$  de 2.04) (Kenaga, 1980), parte do tetracloreto de carbono que permanece no solo pode aderir à matéria orgânica. Não obstante, é esperado que o tetracloreto de carbono seja moderadamente móvel na maioria dos solos e, dependendo do conteúdo de carbono orgânico, é possível a migração para as águas subterrâneas (Howard, 1990).

A taxa de transformação de tetracloreto de carbono para clorofórmio e outros compostos em águas subterrâneas foi avaliada na presença de minerais (biotita e vermiculita) como provedores de íons livre ferrosos e de sulfeto e com sulfetos de ferro (pirita e marcassita). Sob estas condições foram determinadas meia-vida de 380 dias para tetracloreto de carbono sem aditivos, de 2,9-4,5 dias com minerais e íon sulfeto e de 0,44-0,85 dias na presença de sulfetos de ferro natural. Os efeitos notados com íons de sulfeto ferrosos ou livres foram de duas ordens de magnitude menor que com minerais naturais. Outro estudo determinou a degradação de 84% do tetracloreto de carbono em solução aquosa com íons ferrosos em 33 dias, mas em nenhum efeito relevante na presença de sulfetos (Doong & Wu, 1992). Estudos adicionais indicaram que a decloração do tetracloreto de carbono sob condições redutoras e abióticas que podem envolver fatores microbianos ou metabólitos A degradação completa do tetracloreto de carbono apresenta clorofórmio e diclorometano como os produtos de transformação principais, porém, alguns produtos de degradação desconhecidos também foram observados (de Best et al., 1998).

O tetracloreto de carbono apresenta pequena tendência para bioconcentração em organismos aquáticos ou marinhos. Os índices de bioconcentração (BCF) variam entre 1,24 e 1,48 em peixes, respectivamente (Pearson & McConnell, 1975). Porém, o logaritmo do coeficiente de partição octanol/água ( $\log K_{ow}$ ) de 2.64 (EPA, 1984) sugere que a bioacumulação é pelo menos possível sob condições de exposição constante e pode ocorrer em locais de trabalho ou em pessoas que vivem próximas a áreas contaminadas.

Não foram encontrados dados sobre a biomagnificação do tetracloreto de carbono. Porém, levando em consideração que a maioria dos animais, imediatamente após a exposição, prontamente metaboliza e excreta o tetracloreto de carbono, a biomagnificação é pouco provável.

## BENZENO



**Fórmula Estrutural**

Propriedades físicas	Valor
Ponto de fusão (°C)	5,5
Ponto de ebulição (°C)	80
$\log P$ (octanol - água)	2,13
Solubilidade em água à 25 °C (mg/L)	1790
Pressão de vapor (à 25 °C) (mm Hg)	94,8
Constante da Lei de Henry (à 25 °C) (atm·m <sup>3</sup> /mol)	0,00555

Fonte: TOXNET (2005)

O benzeno é um líquido incolor com um odor adocicado. Evapora-se no ar muito rapidamente e dissolve-se levemente na água, sendo altamente inflamável. É

achado no ar, água e solo, a partir de fontes naturais como vulcões e incêndios florestais e a partir de atividades humanas. Atualmente é originário principalmente do petróleo. É uma substância com grande uso industrial sendo a base para elaboração de outros químicos como parte de resinas, plásticos (estireno), nylon e fibras sintéticas (ciclohexano) e para a manufatura de alguns tipos de borrachas, lubrificantes, detergentes, drogas e pesticidas. É parte do óleo bruto, gasolina e fumaça do cigarro.

A maioria das pessoas é exposta a pequenas quantidades de benzeno diariamente, ao ar livre, no local de trabalho e dentro das suas residências. Esta exposição ocorre principalmente por inalação de ar contaminado com benzeno. As principais fontes de exposição são a fumaça do cigarro, oficinas mecânicas, descargas de veículos e emissões industriais. Vapores ou gases de produtos que contém benzeno, como colas, vernizes, tintas, removedores e detergentes, também podem ser fontes de exposição. Pessoas morando em cidades ou áreas industriais são geralmente mais expostas ao benzeno do que pessoas morando em áreas rurais. Os níveis de benzeno dentro das casas são geralmente maiores do que ao ar livre. Pessoas morando próximo de refinarias de petróleo, empresas petroquímicas e postos de gasolina podem ser expostas a níveis maiores de benzeno no ar.

Com uma pressão de vapor de 95.2 mm Hg a 25 °C, a alta volatilidade do benzeno é a propriedade física que controla o transporte e a partição ambiental desta substância química. Benzeno é ligeiramente solúvel em água, com uma solubilidade de 1.780 mg/L a 25 °C, e a constante da Lei de Henry para benzeno ( $5,5 \times 10^{-3}$  atm-m<sup>3</sup>/mole a 20 °C) indica que benzeno volatiliza rapidamente para a atmosfera a partir de águas superficiais (Mackay & Leinonen, 1975). Mackay e Leinonen (1975) calcularam uma meia-vida de volatilização para o benzeno de 4,81 horas para um corpo hídrico com 1 metro de profundidade a 25 °C. Embora benzeno só seja ligeiramente solúvel em água, pode ocorrer alguma remoção da

atmosfera pelas precipitações. Uma porção significativa do benzeno removido pelas chuvas retornará para a atmosfera por volatilização.

Um parâmetro útil para se estimar o nível de lixiviação de uma substância química no solo é o coeficiente de adsorção do carbono orgânico ( $K_{OC}$ ). Segundo Kenaga (1980), compostos com um  $K_{OC} < 100$  são considerados como tendo uma mobilidade em solo de moderada para alta. Benzeno, com um valor de  $K_{OC}$  na faixa entre os valores 60 a 83 (Karickhoff, 1981; Kenaga, 1980), seria considerado altamente móvel.

Outros parâmetros que influenciam o potencial de lixiviação incluem o tipo de solo (por exemplo, arenoso versus argiloso), pluviometria, profundidade do aquífero e nível de degradação. Estudos têm demonstrado a tendência do benzeno para adsorver ao material particulado suspenso nas águas subterrâneas, tanto maior quanto o teor de matéria orgânica (Uchirin & Mangels, 1987).

Benzeno apresenta um coeficiente de partição octanol/água ( $K_{OW}$ ) relativamente alto ( $\log K_{OW} = 2,13$  a  $2,15$ ), indicando baixa bioconcentração/bioacumulação em organismos aquáticos estudados (Gossett et al., 1983; HSDB, 1996; Geyer et al., 1984).

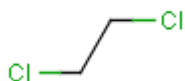
Benzeno apresenta diversas formas de transformação e degradação no ambiente. Na atmosfera o benzeno existe predominantemente na fase de vapor (Eisenreich et al., 1981). O principal processo de degradação do benzeno na atmosfera ocorre por meio de reações com radicais hidroxila livres.

McAllister & Chiang (1994) avaliaram os processos de atenuação natural de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) em águas subterrâneas. A biodegradação aeróbia representa o principal mecanismo de degradação dos BTEX. As projeções indicam que a volatilização responda, no máximo, por aproximadamente 5-10% da atenuação natural (McAllister & Chiang, 1994).

Modelos matemáticos e medições em poços de monitoramento de águas subterrâneas assinalaram a degradação natural dos BTEX da ordem de 80-100% num período entre 1 e 1,5 ano. Um estudo demonstrou que as concentrações de benzeno, tolueno, e xileno (BTX) em águas subterrâneas está inversamente relacionada à disponibilidade do oxigênio dissolvido (Chiang et all., 1989).

Em solo, benzeno é biodegradado sob condições aeróbias. A degradação microbiana do benzeno ocorre pela formação de cis-dihidrodióis e, posteriormente, catecóis que atuam como substrato na quebra do anel aromático (Gibson, 1980; Saltador, 1978).

### 1,2-DICLOROETANO



#### Fórmula Estrutural

Propriedades físicas	Valor
Ponto de fusão (°C)	-3,55E+01
Ponto de ebulição (°C)	83,5
log P (octanol - água)	1,48
Solubilidade em água à 25 °C (mg/L)	8600
Pressão de vapor (à 25 °C) (mm Hg)	78,9
Constante da Lei de Henry (à 25 °C) (atm·m <sup>3</sup> /mol)	0,00118

Fonte: TOXNET (2005)

Não existem fontes naturais conhecidas de 1,2-dicloroetano. A emissão deste composto para o ambiente decorre da fabricação, uso, armazenamento, distribuição e disposição final. O uso do 1,2-dicloroetano como aditivo de gasolina diminuiu significativamente em recentes anos, com o recuo do uso de gasolina

contendo chumbo. A maior parte das emissões de 1,2-dicloroetano atinge o ambiente atmosférico.

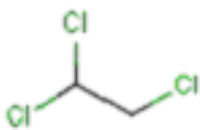
Alguns produtos obsoletos contendo 1,2-dicloroetano, ainda em uso ou descartados, representam fontes potenciais de emissão deste contaminante. O 1,2-dicloroetano também pode ser gerado durante a degradação microbiana de outros alcanos clorados, por exemplo, durante a biodegradação anaeróbia de 1,1,2,2-tetracloroetano (Chen et al., 1996; Lorah & Olsen, 1999).

O 1,2-dicloroetano liberado para os compartimentos solo e água tendem a volatilizar rapidamente para a atmosfera, onde será degradado por radicais de hidroxila gerados fotoquimicamente. A meia-vida para esta reação é de aproximadamente 73 dias (Arnts et al., 1989; Atkinson et al., 1989), e o tempo de permanência total na atmosfera é de menos de 5 meses (EPA, 1993).

Hidrólise e fotólise não parecem ser significantes para o destino ambiental do 1,2-dicloroetano. Embora a biodegradação ocorra lentamente, este processo representa a principal forma de degradação do 1,2-dicloroetano em solo e água.

O 1,2-dicloroetano já foi detectado em amostras de ar ambiente, água superficial, água subterrânea, água potável, respiração humana, urina e leite. Concentrações ambientais são geralmente maiores próximas às áreas de emissão (por exemplo, fontes de emissões industriais, áreas de deposição de resíduos perigosos).

## 1,1,2-TRICLOROETANO



### Fórmula Estrutural

Propriedades físicas	Valor
Ponto de fusão (°C)	-3,66E+01
Ponto de ebulição (°C)	113,8
log P (octanol - água)	1,89
Solubilidade em água à 25 °C (mg/L)	4590
Pressão de vapor (à 25 °C) (mm Hg)	23
Constante da Lei de Henry (à 25 °C) (atm·m <sup>3</sup> /mol)	8,24E-04

Fonte: TOXNET (2005)

O 1,1,2-tricloroetano é uma substância química sintética cuja presença no ambiente é o resultado de atividades antropogênicas. Esta substância também é encontrada como um intermediário na biodegradação do 1,1,2,2-tetracloroetano, outra substância química artificial. Sua síntese é realizada pela cloração de etileno com cloro ou pela oxicloração de etileno com HCl e oxigênio. É usado principalmente como um intermediário na produção de 1,1-dicloroetano (cloreto de vinilideno), podendo também ser usado como solvente, especialmente na fabricação de borracha clorada.

Dados de monitoramento indicam altos níveis (>100 ppb) em efluentes de lavandarias, indústrias de compostos químicos orgânicos e metalúrgicas. Liberações gasosas incluem emissões fugitivas durante a produção e uso do 1,1,2-tricloroetano, bem como pela volatilização do composto contido em esgotos, em estações de tratamento municipais.

Em função de sua relativa alta pressão de vapor e baixa adsorção ao solo, o 1,1,2-tricloroetano volatiliza rapidamente das superfícies de solo. Na atmosfera, ocorre a degradação do 1,1,2-tricloroetano por meio de reação com radicais de hidroxila gerados fotoquimicamente.

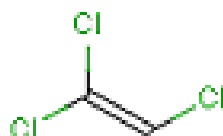
Em compartimentos aquáticos, o 1,1,2-tricloroetano sofre hidrólise com resultados que dependem do pH da água. Em pH neutro, a hidrólise resulta na formação de álcool, enquanto em condições básicas ocorre a formação de 1,1-dicloroetano e HCl (Mabey et al., 1983; Vogel et al., 1987). A meia-vida para estes processos seria de 37 anos a um pH 7, e 135 dias a um pH 9.

Sob condições anaeróbicas, o 1,1,2-tricloroetano sofre dehalogenação. Para estabelecer se esta é uma reação biologicamente mediada, e não simplesmente uma reação abiótica catalisada por ferro livre ou ferro porfirina a baixo potencial redox, pesquisadores da Dow Chemical realizaram ensaios com soluções estéreis (Klecka & Gonsior, 1983). Suas observações assinalaram que concentrações na faixa de ppm de 1,1,2-tricloroetano não sofreram dehalogenação em uma solução estéril, anaeróbia a pH 7 ou na presença de um tampão redox à base de sulfetos ou de hematina (Klecka & Gonsior, 1983).

Em uma tentativa de simular as condições anaeróbicas para biodegradação em aterros sanitários, foram executadas experiências sob condições anóxicas, inoculando soluções de digestores anaeróbios de instalações de tratamento de esgoto que não foram aclimadas a solventes industriais. Depois de 1 semana de incubação com 10 µg/L de 1,1,2-tricloroetano, formou-se 0,44 µg/g de cloreto de vinila. Esta concentração de cloreto de vinila formado foi a mais alta entre os ensaios de degradação com etanos ou etenos clorado estudados (Hallen et al., 1986). Em experiências posteriores, quando a concentração do *inoculum* foi aumentada, a formação do cloreto de vinila foi de 4,3 e 5,8 µg/g, após 1 e 2 semanas, respectivamente. As reações de degradação observadas incluem não somente a dehalogenação redutora, como também a transformação de etanos

clorados em etenos. É interessante notar que em amostras controle autoclavadas ocorreu a formação de 1,1-dicloroeteno indicando um processo não biológico (Molton et al., 1987).

## TRICLOROETILENO



### Fórmula Estrutural

Propriedades físicas	Valor
Ponto de fusão (°C)	-8,47E+01
Ponto de ebulição (°C)	87,2
log P (octanol - água)	2,42
Solubilidade em água à 25 °C (mg/L)	1280
Pressão de vapor (à 25 °C) (mm Hg)	69
Constante da Lei de Henry (à 24 °C) (atm·m <sup>3</sup> /mol)	0,00985

Fonte: TOXNET (2005)

O tricloroetileno (TCE) é um líquido incolor, não inflamável, de aroma adocicado e sabor doce irritante. É utilizado principalmente como solvente para a remoção de graxas em partes metálicas, sendo também utilizado como solvente em formulações de adesivos, como removedor de tintas. O TCE não ocorre de forma natural no meio ambiente.

A maioria do tricloroetileno usado é liberado na atmosfera por evaporação durante procedimentos como desengraxante (EPA, 1985). Uma vez na atmosfera, o processo dominante de degradação do tricloroetileno é a reação com radicais de hidroxila. A meia-vida calculada para este processo é aproximadamente 7 dias. Esta meia-vida, relativamente curta, indica que o tricloroetileno não é persistente na atmosfera, sendo pouco provável seu transporte a longas distâncias.

A alta pressão de vapor do tricloroetileno resulta em grande volatilidade. A maior parte do tricloroetileno volatiliza a partir das águas de superfície ou do solo, embora sua alta mobilidade no solo possa resultar em filtração significativa para camadas sub-superficiais antes que a volatilização possa ocorrer. Nas camadas sub-superficiais do solo, o tricloroetileno é degradado lentamente e pode ser relativamente persistente.

A constante da Lei de Henry, de  $2,0 \times 10^{-2}$  atm-m<sup>3</sup>/mol a 20°C, sugere que o tricloroetileno volatilize rapidamente a partir da superfície das águas. Por outro lado, por ser moderadamente solúvel em água, o tricloroetileno é rapidamente precipitado pelas águas das chuvas (Jung et al., 1992).

Em geral, as concentrações de tricloroetileno são mais elevadas em áreas industriais e menor em regiões rurais e remotas. Trabalhadores, particularmente na indústria de solventes, estão expostos por meio de inalação aos níveis mais elevados do contaminante. Baseado em levantamentos realizados, estes trabalhadores podem ser expostos a níveis que variam, aproximadamente, de 1 a 100 ppm.

A população em geral também pode ser exposta a tricloroetileno por meio de contato com materiais, consumo de água e alimentos contaminados e devido ao uso de produtos que contenham o tricloroetileno. Levantamentos realizados nos Estados Unidos indicam que entre 9 e 34% das amostras de água das redes de abastecimento para consumo humano apresentaram alguma contaminação com tricloroetileno.

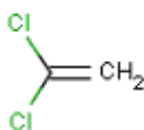
Tricloroetileno é emitido para os sistemas aquáticos por efluentes industriais e por esgotos domésticos. Vários estudos realizados nos EUA também assinalaram a presença de tricloroetileno em chorumes provenientes de aterro de lixo, podendo representar fonte de contaminação das águas subterrâneas (DeWalle & Chian, 1981; Kosson et al. 1985; Reinhard et al., 1984; Sahel e Clark, 1984; Schultz &

Kjeldsen, 1986). O tricloroetileno é um contaminante orgânico freqüentemente detectado em amostras de águas subterrâneas (Bourg et all., 1992).

Tricloroetileno pode ser emitido para o solo por efluentes industriais e por chorumes de aterro de lixo. Regulamentos da EPA proíbe emissões de resíduos que contenham concentrações acima de 1.000 mg/kg de organoclorados (como tricloroetileno) em aterros de lixo (EPA, 1987).

Coefficientes de adsorção de carbono orgânico em solo  $K_{OC}$  para tricloroetileno, determinados experimentalmente, variando entre 106 e 460 (Garbarini & Lion, 1986), indicam que o contaminante apresenta mobilidade de média a alta em solos (Kenaga, 1980; Swann et all., 1983), e alta mobilidade em solos arenosos (Wilson et all., 1981).

### 1,1-DICLOROETENO



#### Fórmula Estrutural

Propriedades físicas	Valor
Ponto de fusão (°C)	-1,23E+02
Ponto de ebulição (°C)	31,6
log P (octanol - água)	2,13
Solubilidade em água à 25 °C (mg/L)	2420
Pressão de vapor (à 25 °C) (mm Hg)	600
Constante da Lei de Henry (à 24 °C) (atm·m <sup>3</sup> /mol)	0,0261

Fonte: TOXNET (2005)

As principais fontes de emissão de 1,1-dicloroeteno para o ambiente estão relacionadas à síntese, fabricação e transporte deste composto, bem como a

fabricação de seus produtos de polímero. Outras fontes industriais potenciais de emissão de 1,1-dicloroetano são as indústrias metalúrgicas, fabricantes de sabão e detergente, de cabos elétricos e de bateria, minas de carvão, lavanderias, bem como as indústrias que envolvem pintura e formulação de tinta.

O 1,1-dicloroetano tem sido detectado como contaminante em maiores concentrações no ar, água de superfície, esgotos e em águas subterrâneas, principalmente nas proximidades das fontes de emissão (áreas industriais, aterros sanitários, áreas contaminadas). O 1,1-dicloroetano apresenta alta solubilidade em água e baixo coeficiente de adsorção de carbono orgânico  $K_{OC}$ , valor de 1.81 (EPA, 1982), indicando boa migração em solo e em águas subterrâneas. Por causa da sua natureza volátil, emissões para a atmosfera se constituem na maior parcela de sua presença no ambiente. Quantidades menores de 1,1-dicloroetano são emitidas para os compartimentos água e solo, principalmente como resultado da emissão de efluentes. Em efluentes domésticos, a maior parte do 1,1-dicloroetano volatiliza para a atmosfera durante processos de tratamento.

As características físico-químicas de uma substância determinam sua partição entre os compartimentos terra, água, sedimento, ar, e biota. Devido a sua pressão de vapor de 592 mmHg (Verschueren, 1983), a maior parte do 1,1-dicloroetano liberado migrará para o compartimento atmosférico, embora outros fatores, como solubilidade em água e bio-transformação, podem afetar a taxa de partição. A constante da Lei de Henry para 1,1-dicloroetano, de 0,19  $m^3/mol$ , (Pankow & Rosen, 1988), indica uma rápida volatilização a partir da água. Esta é a razão pela qual não se observa comumente este composto em altas concentrações em água de superfície.

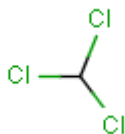
1,1-dicloroetano é rapidamente transformado na troposfera onde a oxidação por radicais de hidroxila é o processo de transformação dominante. Estudos em processos de remoção atmosféricos indicam que, uma vez na atmosfera, o 1,1-

dicloroetano não é co-precipitado com as chuvas ou por adsorção pelo material particulado atmosférico (EPA, 1980).

Em águas subterrâneas, a bio-transformação é o processo dominante, embora provavelmente não seja tão relevante em águas de superfície aeróbias. Bio-transformação em solo não foi estudado extensivamente, apesar de existir indícios sobre a possibilidade de degradação por bactérias metanogênicas. Águas superficiais ou subterrâneas contaminadas com 1,1,1-tricloroetano, tetracloroetileno, 1,1,2-tricloretileno e 1,2-dicloroetano podem representar uma fonte adicional de 1,1-dicloroetano por decloração sob condições bióticas ou abióticas (Back et al., 1990; Lesage et al., 1990; McCarty et al., 1986).

O potencial de exposição humana é maior nos locais de produção, formulação ou transporte do 1,1-dicloroetano. Exposição profissional pode ocorrer por inalação ou contato dérmico. A população em geral pode ser exposta por inalação ou ingestão de água contaminada. Maior risco de exposição decorre da proximidade de áreas contaminadas, especialmente as pessoas que consomem água de fontes subterrâneas. Dados quantitativos sobre níveis de exposição humana a 1,1-dicloroetano são limitados.

## CLOROFÓRMIO



### Fórmula Estrutural

Propriedades físicas	Valor
Ponto de fusão (°C)	-6,36E+01
Ponto de ebulição (°C)	61,1
log P (octanol - água)	1,97
Solubilidade em água à 25 °C (mg/L)	7950
Pressão de vapor (à 25 °C) (mm Hg)	197
Constante da Lei de Henry (à 24 °C) (atm·m <sup>3</sup> /mol)	0,00367

Fonte: TOXNET (2005)

Clorofórmio também é conhecido como triclorometano ou cloreto de metila. É um líquido incolor com um agradável odor não irritante e de gosto ligeiramente adocicado. Sua queima somente ocorre em altas temperaturas.

Clorofórmio foi um dos primeiros anestésicos inalantes usados em cirurgias. A maior parte do clorofórmio encontrado no ambiente provem de emissões industriais. Aplicação de praguicidas a base de clorofórmio é uma das possíveis fontes de emissão para o solo, onde poderia ocorrer a volatilização para a atmosfera ou infiltração atingindo as águas subterrâneas. Clorofórmio também é comumente detectado em efluentes de estações de tratamento de águas e esgotos que se utilização de processos de cloração.

Assinalando uma pressão de vapor de 159 mm Hg à 20°C, a presença de clorofórmio na atmosfera ocorre quase totalmente na fase vapor (Boublik et al., 1984). Devido sua solubilidade em água, quantidades significativas de clorofórmio

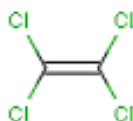
podem ser removidas da atmosfera pelas chuvas. Isto é confirmado pelos resultados de análises em água pluvial (Kawamura & Kaplan, 1983). Na atmosfera, clorofórmio pode ser transportado a longas distâncias antes de finalmente de ser degradado por reações fotoquímicas com a participação de radicais livres como a hidroxila. A reação fotoquímica na fase vapor de clorofórmio, com radicais de hidroxila, é o processo de degradação dominante na atmosfera. À 25°C, a constante para este processo foi experimentalmente determinada como sendo da ordem de  $1,0 \times 10^{-13} \text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{segundo}$ , que corresponde a uma meia-vida de 80 dias, tendo como base dias com 12 horas iluminado pelo sol em uma atmosfera típica que contém  $1 \times 10^6$  radicais/ $\text{cm}^3$  de hidroxila (Hampson, 1980; Singh et al., 1981).

A degradação microbiana, apesar de possível, somente ocorre em níveis reduzidos devido à toxicidade de clorofórmio. Devido a sua alta volatilidade, o mecanismo de transporte predominante nas camadas superficiais do solo é a volatilização, com resultados semelhantes para diversos tipos de solo (Park et al., 1988). Assinalando um coeficiente de adsorção de carbono orgânico em solo de 45, clorofórmio não apresenta adsorção significativa em sedimentos ou no material particulado suspenso (Sabljić, 1984). Devido a sua baixa adsorção em solo e baixa - porém significativa - solubilidade em água, clorofórmio apresenta alta mobilidade em solo, atingindo as águas subterrâneas, onde assinala alta persistência.

Em amostras de água potável nos EUA foram detectados níveis de até 311 ppb, embora a maioria das concentrações informadas são menos de 50 ppb, variando entre 2 e 44 ppb. Águas de captação subterrânea contaminadas com chorumes de aterros sanitários e em áreas contaminadas podem apresentar teores de clorofórmio bem mais elevados (Sawhney, 1989). Aeração e uso de águas subterrâneas contaminados com clorofórmio são uma fonte potencial de emissão à atmosfera (Crume et al., 1990), como por exemplo durante banhos e cozimento.

Populações de maior potencial de risco à exposições são os trabalhadores e populações nas proximidades de indústrias e instalações que fabricam ou usam clorofórmio, incineradores, unidades de tratamento de água e esgoto, indústrias de papel e celulose, bem como pessoas que consomem águas de captação subterrâneas em áreas contaminadas.

## TETRACLOROETENO



### Fórmula Estrutural

Propriedades físicas	Valor
Ponto de fusão (°C)	-2,23E+01
Ponto de ebulição (°C)	121,3
log P (octanol - água)	3,4
Solubilidade em água à 25 °C (mg/L)	206
Pressão de vapor (à 25 °C) (mm Hg)	18,5
Constante da Lei de Henry (à 24 °C) (atm·m <sup>3</sup> /mol)	0,0177

Fonte: TOXNET (2005)

Tetracloroetileno é um composto orgânico volátil amplamente distribuído no ambiente. É libertado ao ambiente por emissões industriais, materiais de construção e produtos de uso doméstico. As emissões ocorrem principalmente para a atmosfera, mas esta substância também é liberada para os corpos hídricos e solo pelos esgotos e efluentes onde, em função de sua alta pressão de vapor e da constante da Lei de Henry, normalmente volatiliza rapidamente para a atmosfera. Tetracloroetileno apresenta relativamente baixa solubilidade em água e tem mobilidade de médio para alta em solo. Por esta razão, não se espera que seu tempo de residência em ambientes de superfície seja mais que alguns dias.

Porém, persiste na atmosfera durante vários meses e pode também persistir durante vários meses nas águas subterrâneas.

Devido sua persistência ambiental sob certas condições, o potencial para exposição humana pode ser significativo.

A meia-vida de degradação prevista para o tetracloroetileno na atmosfera indica provável transporte global de longo alcance (Classe & Ballschmiter, 1986). Dados de monitoramento demonstraram que o tetracloroetileno está presente na atmosfera mundial e em locais remotos transportados a partir de fontes de emissão antropogênicas.

Tetracloroetileno foi detectado em várias amostras de água de chuva. Porém, sua relativamente baixa solubilidade em água sugere que sua remoção da atmosfera pelas chuvas ocorra muito lentamente.

Este comportamento é consistente com o alto valor da constante da Lei de Henry. Outros fatores que influenciam as taxas de volatilização são: temperatura ambiente, movimento e profundidade da água, movimento de ar associado, e relação superfície: volume.

Adsorção de compostos orgânicos ao solo é mais evidente quando relacionada ao conteúdo de carbono orgânico do solo (Kenaga, 1980; Urano & Murata, 1985; Zytner et al., 1989a). Com base no teor de carbono orgânico ( $K_{OC}$ ), determinou-se os coeficientes de adsorção do tetracloroetileno ao solo variando entre 177 a 534 (Seip et al., 1986; Zytner et al., 1989a). Estes valores são indicativos de mobilidade em solo de média a alta (Kenaga, 1980; Swann et al., 1983).