Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Material particulado de regiões canavieiras: caracterização química,
identificação de marcadores, implicações ambientais e na saúde”**

Roberta Cerasi Urban

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências
para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:
Química.

RIBEIRÃO PRETO - SP

2014

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Material particulado de regiões canavieiras: caracterização química,
identificação de marcadores, implicações ambientais e na saúde”**

Roberta Cerasi Urban

Orientadora: Profa. Dra. Maria Lúcia Arruda de Moura Campos

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências
para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:
Química.

RIBEIRÃO PRETO - SP

2014

FICHA CATALOGRÁFICA

Urban, Roberta Cerasi

Material particulado de regiões canavieiras: caracterização química, identificação de marcadores, implicações ambientais e na saúde. Ribeirão Preto, 2014.

186 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientadora: Campos, Maria Lúcia Arruda de Moura

1. Cana-de-açúcar. 2. Material Particulado Atmosférico. 3. Especiação Química. 4. Marcadores Químicos.

Nome: URBAN, Roberta Cerasi

Título: “Material particulado de regiões canavieiras: caracterização química, identificação de marcadores, implicações ambientais e na saúde”

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências para
a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:
Química.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, ao Rodrigo, aos meus amados pais, Milton e Helena, aos meus “nonnos”, Gaetano e Maria, e aos meus irmãos João Otávio e Marcelo, por tudo que fizeram por mim, por estarem sempre ao meu lado, por me incentivarem na busca de meus objetivos e de conhecimento e a prosseguir com os meus estudos. Amados pais sei como foi difícil para vocês investirem tanto na minha educação. Mãe sei o quanto você precisava que eu trabalhasse para ajudar em casa, algumas vezes até para o básico faltava dinheiro, mas você foi guerreira, nos sustentou e me deu força para continuar. Rô você é uma pessoa incrível, a razão do meu viver, me mostrou que a suprema felicidade da vida é a convicção de ser amado por aquilo que você é, ou melhor, de ser amado apesar daquilo que você é, e me transformou em uma pessoa melhor. Você sempre esteve comigo e participou ativamente de todas as etapas deste trabalho pacientemente, e isso é uma missão quase impossível.

Amo muito vocês! A vocês, todo o meu reconhecimento e gratidão.

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora professora doutora Maria Lúcia, por sua orientação, por acreditar em mim, por compartilhar conhecimentos, pela sua disponibilidade e paciência, que foram elementos essenciais na minha formação. A minha amiga Maria Lúcia, por conversar comigo sobre meus problemas, por compartilhar comigo horas de viagens e de hospedagens e por mais um montão de coisas.

A professora doutora Maria Eugênia, por suas informações e colaborações.

A doutora Célia Alves, por fazer parte da minha formação, por me aceitar no seu grupo de pesquisa tão prontamente e cuidar de tudo em Portugal, por me dar a oportunidade de conhecer pessoas maravilhosas e uma cultura diferente, e por me mostrar, na prática, as emissões de material particulado durante o cozimento do leitão, tão tradicional na região de Aveiro.

A minha prima Antonieta e seu marido Nelson Costa Junior, pela consideração, amizade, e por sempre me incentivarem.

A Gi, por toda a amizade, e por compartilhar comigo as alegrias e dificuldades desde a graduação.

Aos professores doutores Arnaldo Cardoso, Bernardino Figueiredo, Gerharh Held, Lilian Carvalho, Maria Lúcia Campos, Raquel Nogueira, ao doutor Andrew Allen, e as pesquisadoras e amigas, Kely, Letícia, Michele e Patrícia, pelas informações e conhecimentos, pelo grande projeto e pelas horas de reuniões.

A Caroline, a Leila, a Letícia e a Michele, pelos dados fornecidos ou determinados em conjunto.

Aos meus companheiros de laboratório, Ana Carolina, Caroline, Cristina, Fernanda, Fernando, Juciene, Leila, Mônia e Valéria, por compartilharem comigo as alegrias e dificuldades este tempo todo.

Aos integrantes do departamento de ambiente e ordenamento da Universidade de Aveiro, Ana Sofia, Cátia, Elisabele, Fátima, Margarita, Márcio, Priscilla, Sonia e Teresa, por serem tão companheiros e amigos.

A Isabel, a Lâmia, a Gabriela, a Josimara e ao André, pela paciência e disponibilidade em me ajudar com problemas burocráticos.

A todos os docentes, técnicos e funcionários que tornaram possível a realização deste trabalho.

A FAPESP pela bolsa concedida e pelos financiamentos.

A todos vocês muito obrigada!

***“Veja!
Não diga que a canção
Está perdida
Tenha fé em Deus
Tenha fé na vida
Tente outra vez!
Beba!
Pois a água viva
Ainda está na fonte
Você tem dois pés
Para cruzar a ponte
Nada acabou!
Tente!
Levante sua mão sedenta
E recomece a andar
Não pense
Que a cabeça aguenta
Se você parar
Não! Não! Não! Não! Não! Não!
Há uma voz que canta
Uma voz que dança
Uma voz que gira
Bailando no ar
Queira!
Basta ser sincero
E desejar profundo
Você será capaz
De sacudir o mundo
Vai!
Tente outra vez!
Tente!
E não diga
Que a vitória está perdida
Se é de batalhas
Que se vive a vida
Tente outra vez!”***

Raul Seixas

“A natureza encontrará uma solução para a poluição causada pela civilização. A questão que permanece é se os seres humanos estarão incluídos ou não nela.”

Mikhail Gorbachev

RESUMO

URBAN, R. C. **Material particulado de regiões canavieiras: caracterização química, identificação de marcadores, implicações ambientais e na saúde**. 2014. 186 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2014.

Apesar da crescente mecanização, a queima da palha da cana-de-açúcar no Estado de São Paulo ainda emite elevada carga de material particulado (MP) para a atmosfera. Este trabalho objetiva a caracterização química desse MP, para avaliar sua importância em termos ambientais e na saúde. Amostras de MP coletadas em Ourinhos e Araraquara apresentaram concentrações dos marcadores de queima de biomassa: levoglucosano (L), manosano (M) e galactosano (G), maiores e mais variadas nos períodos noturno e de safra, devido à maior intensidade das queimadas. As concentrações médias obtidas para amostragens de 24h (ng m^{-3} ; $n=73$) foram de: $L=116\pm82$, $M=16,4\pm14,7$ e $G=10,7\pm9,3$. Levoglucosano foi determinado predominantemente em partículas finas (58-89%), enquanto os outros dois anidroaçúcares tiveram distribuição mais homogênea. A correlação linear entre L e K^+ foi fraca, e a razão L/K^+ foi menor que na Amazônia, indicando a presença de partículas de solo. A razão L/M (9 ± 5 ; $n=105$) reforça a importância da queima de cana-de-açúcar na formação do MP, e pode ser útil para a caracterização do tipo de biomassa queimada e do processo de combustão. No estudo de especiação química foi identificado que os *n*-alcanos variaram de 0,24 a 118 $\mu\text{g m}^{-3}$, sendo as razões de diagnóstico aplicadas aos homólogos *n*-alcanais, *n*-alcanonas, *n*-alcanóis e ácidos *n*-alcanóicos decisivas para comprovar que a queima de biomassa foi a fonte dominante de MP para a atmosfera. A soma das concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nas amostras variou de 2 a 39 ng m^{-3} , sendo o reteno o mais abundante (14-84%). Para quatro das seis amostras de safra analisadas, o índice benzo(a)pireno equivalente foi superior (2,3; 1,9; 1,6 e 1,1 ng m^{-3}) ao valor limite

recomendado pela Organização Mundial da Saúde ($1,0 \text{ ng m}^{-3}$), demonstrando que a queima da cana-de-açúcar pode emitir concentrações preocupantes de compostos com potencial carcinogênico e mutagênico. A emissão de compostos orgânicos para atmosfera foi de até $123 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ na safra e $0,82 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ na entressafra. As maiores concentrações de compostos polares foram observadas em amostras de safra, porém, em termos percentuais, a proporção de *n*-alcanos chegou a 96%. No entanto, em termos absolutos, a massa de carbono orgânico solúvel emitida foi maior na safra. A soma das concentrações dos açúcares quantificados por CG-EM correspondeu de 26 a 78% do açúcar total, indicando que a fração hidrofílica do MP pode ser maior que a determinada pelo fracionamento. O caráter hidrofílico do MP emitido durante a queima de cana-de-açúcar pode influenciar na formação de núcleos de condensação de nuvens e no regime de chuvas regional.

Palavras-chave: cana-de-açúcar, material particulado atmosférico, especiação química, marcadores químicos.

ABSTRACT

URBAN, R. C. **Particulate material from a Brazilian agro-industrial region impacted by sugar cane: chemical characterization, identification of markers, environmental and health implications.** 2014. 186 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2014.

Although there is an increasing mechanization of the sugar cane harvesting practice in São Paulo State (SP), the emission of particulate matter (PM or aerosol) to the atmosphere due to leaf burning is still high. The aim of this work is to perform a chemical characterization of this atmospheric aerosol to evaluate its importance related to environmental and health issues. The concentrations of the biomass burning markers: levoglucosan (L), mannosan (M) and galactosan (G), determined in the aerosol samples collected in Ourinhos and Araraquara (SP), were higher and more variable in the night samples and during the harvest period, when most of the biomass burning activities occurs. The average concentrations (ng m^{-3}) for samples collected during 24h ($n=73$) were: $L=116\pm82$, $M=16.4\pm14.7$ and $G=10.7\pm9.3$. Levoglucosan was found predominantly in fine particles (58-89%), while the other two anhydrosugars had a more homogeneous distribution. The linear correlation between L and K^+ was weak, and the L/ K^+ ratio was smaller than the one found in the Amazon, indicating the presence of soil re-suspension particles. The L/M ratio (9 ± 5 ; $n=105$) strengthen the evidence that sugar cane leave burning was the main source of the regional aerosol. This ratio can be useful to characterize the type of biomass that is being burnt and the process of combustion. In the chemical speciation study, it was identified that *n*-alkanes ranged from 0.24 to $118 \mu\text{g m}^{-3}$. The diagnostic ratios applied to the *n*-alkanals, *n*-alkanones, *n*-alkanols and *n*-alkanoic acids homologous series were vital to prove that the biomass burning was the dominant source of aerosols to the atmosphere. The sum of the concentrations of the

polycyclic aromatic hydrocarbons in the samples ranged from 2 to 39 ng m⁻³, and retene was the most abundant (14-84%). Four out of six samples of aerosol samples from the harvest period analyzed, had the benzo(a)pyrene equivalent index (2.3; 1.9; 1.6 and 1.1 ng m⁻³) higher than the limit recommended by the World Health Organization (1.0 ng m⁻³), demonstrating that sugar cane burning can emit unsafe concentrations of compounds with carcinogenic and mutagenic potential. The emission of organic compounds to the atmosphere was up to 123 µg m⁻³ in the harvest period, compared to 0.82 µg m⁻³ in the non-harvest period. The largest concentrations of polar compounds were observed in samples from the harvest period, however, in percentage terms, the proportion of *n*-alkanes (non-polar) reached 96%. Nevertheless, in absolute terms, the mass of soluble organic carbon emitted was larger in the harvest period. The sum of the sugars concentrations quantified by gas chromatography in this work corresponded from 26 to 78% of the total sugar content, indicating that the hydrophilic fraction of the aerosol can be larger than that determined using the fractionation method. The hydrophilic character of the aerosol emitted during the sugar cane burning may affect the formation of cloud condensation nuclei and the regional rain pattern.

Keywords: sugar cane, atmospheric particulate matter, chemical speciation, chemical markers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição e características das partículas atmosféricas de acordo com seu tamanho.....	24
Figura 2 - Ilustração do mecanismo de reação para a conversão gás-partícula.....	26
Figura 3 - Quantidade de cana-de-açúcar produzida no Brasil e no estado de São Paulo (SP) de 1990 a 2012.	29
Figura 4 - Porcentagem da participação dos tipos de colheita de cana-de-açúcar no estado de São Paulo.	30
Figura 5 - Ilustração da magnitude relativa da forçante radiativa exercida pelas partículas.	33
Figura 6 - Efeito do tamanho das partículas no sistema respiratório.	35
Figura 7 - Classes de compostos orgânicos determinadas no MP e suas estruturas.	40
Figura 8 - Esquema dos principais produtos de decomposição da pirólise ($T > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) da celulose.	43
Figura 9 - Formação de aldeídos e cetonas a partir de alcenos.	48
Figura 10 - Estrutura dos 16 HPA considerados prioritários segundo a agência de proteção ambiental dos Estados Unidos.....	50
Figura 11 - Exemplo do mecanismo de ação dos HPA no corpo humano. Neste exemplo foi apresentado o mecanismo de ação do benzo(a)pireno.	51

Figura 12 - Esquema da formação de HPA em altas temperaturas.....	52
Figura 13 - Distribuição dos HPA nas fases gasosa e particulada.	53
Figura 14 - Esquema da degradação térmica do ácido abiético (I) para a formação de reteno (IV).	56
Figura 15 - Estrutura dos esteróis mais abundantes no MP atmosférico.	57
Figura 16 - Localização dos sítios de amostragem.	63
Figura 17 - Amostrador de grande volume com destaques para um filtro antes e após amostragem de MP.	65
Figura 18 - Foto das instalações para as amostragens de MP em Ourinhos.	66
Figura 19 - Foto das instalações para as amostragens de MP em Araraquara.	66
Figura 20 - Cromatograma do derivado levoglucosano-TMS, após extração utilizando o método otimizado.	76
Figura 21 - Relação entre área do pico e massa de levoglucosano. A linha apresentada representa a correlação linear de 0,5 a 30 µg.	77
Figura 22 - Cromatograma de uma mistura dos derivados galactosano-TMS, manosano-TMS e levoglucosano-TMS na concentração de 5 µg cada.....	81
Figura 23 - Relações entre as médias das áreas dos picos (n = 5) e as massas de galactosano e manosano. As linhas representam as correlações lineares.	81

Figura 24 - Concentrações de levoglucosano e COSA para amostragens de MP diurnas, noturnas, 24 e 48 h em Ourinhos (SP). A escala no eixo horizontal refere-se ao ano de 2010 e as datas indicam o dia em que a amostragem foi iniciada..... 86

Figura 25 - Trajetórias de massas de ar de retorno calculadas para Ourinhos nos dias 03 e 13 de agosto de 2010. A estrela indica o sítio amostral, Ourinhos, e o retângulo ao redor da trajetória mostra a área utilizada para o cálculo do número de focos de incêndio acumulados. 87

Figura 26 - Número de partículas nas frações de tamanho $0,3 \leq d < 0,5 \mu\text{m}$, e $0,5 \leq d < 1,0 \mu\text{m}$, em Ourinhos no dia 16 de agosto de 2010 (das 10:30 às 21:00, hora local)..... 89

Figura 27 - Porcentagens de levoglucosano em diferentes frações do material particulado coletado em Ourinhos. As datas no eixo horizontal indicam o dia em que a amostragem foi iniciada. 91

Figura 28 - Relação entre as concentrações de levoglucosano e COSA nas amostras coletadas em Ourinhos durante o mês de agosto de 2010. A reta obtida pela regressão linear exclui o ponto do dia 13 de agosto (apresentado entre parênteses). 92

Figura 29 - Relação entre as concentrações de levoglucosano e potássio nas amostras coletadas em Ourinhos durante o mês de agosto de 2010. A melhor reta exclui o ponto do dia 13 de agosto (apresentado entre parênteses). A elipse indica os dados com forte influência de outras fontes de potássio, que não a queima de biomassa..... 93

Figura 30 - Concentrações médias e desvios padrões dos anidroaçúcares durante os períodos diurno ($n = 16$) e noturno ($n = 16$), determinadas nas amostras de Araraquara coletadas entre maio e julho de 2010..... 96

Figura 31 - Concentrações de levoglucosano (■), manosano (○), e galactosano (●) nas amostras de material particulado coletadas por 24 horas em Araraquara, entre setembro de 2010 e fevereiro de 2012. As amostras marcadas com as datas de amostragens serão discutidas com mais detalhes no texto. 97

Figura 32 - Trajetórias de massas de ar de retorno (3 dias) calculadas para chegar em Araraquara nos dias 14/09/2010 e 12/01/2011. A estrela indica o sítio amostral em Araraquara, e o retângulo ao redor da trajetória mostra a área usada para calcular o número de focos de incêndio acumulados em 3 dias. 98

Figura 33 - Concentrações médias e desvio padrão de levoglucosano, manosano e galactosano nas amostras de MP coletadas por 24 h em Araraquara de 2010 a 2012. O período de safra ocorre entre abril e novembro e a entressafra de dezembro a março. 99

Figura 34 - Concentrações totais e porcentagens de: A) levoglucosano; B) manosano; e C) galactosano, em diferentes frações do material particulado fracionado por tamanho coletado em Araraquara. A data indicada no eixo horizontal se refere ao início da amostragem. 102

Figura 35 - Concentrações de açúcares em amostras de material particulado coletadas em Ourinhos (OUR, amostras noturnas) e Araraquara (AQA, amostragens por 24 h). A data indicada se refere ao dia de início da amostragem. "Outros açúcares" são os compostos identificados apenas como açúcares, e que foram quantificados por padrões similares. 107

Figura 36 - Índices de preferência de carbono (razões entre homólogos de número de carbonos ímpares e pares) nas amostras de Ourinhos (OUR) e Araraquara (AQA). 112

Figura 37 - Concentrações de <i>n</i> -alcanos de queima de biomassa ou outras fontes nas amostras de MP de Ourinhos (OUR) e Araraquara (AQA). A figura B é um zoom da A.....	112
Figura 38 - Concentração total de HPA nas amostras de MP coletadas em Ourinhos (OUR) e Araraquara (AQA).	114
Figura 39 - Concentração média de cada HPA nas amostras de MP coletadas em Ourinhos e Araraquara.	115
Figura 40 - Índices benzo(a)pireno equivalente (BaPE) nas amostras de MP coletadas em Ourinhos (OUR) e Araraquara (AQA). A linha indica o limite máximo recomendado pela Organização Mundial da Saúde.....	117
Figura 41 - Concentrações de alguns ácidos nas amostras de MP coletadas em Ourinhos (OUR) e Araraquara (AQA).....	118
Figura 42 - Porcentagens dos compostos fenólicos nas amostras de MP coletadas em Ourinhos (OUR) e Araraquara (AQA).	119
Figura 43 - Porcentagens dos esteróis nas amostras de MP coletadas em Ourinhos (OUR) e Araraquara (AQA).	120
Figura 44 - Contribuição em porcentagem de cada fração orgânica com diferentes polaridades no MP coletado em Araraquara (AQA) e Ourinhos (OUR).	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de cana-de-açúcar dos principais países produtores em 2011.....	28
Tabela 2 - Cálculo do Índice de Preferência de Carbono para <i>n</i> -alcanos, <i>n</i> -alcanais, <i>n</i> -alcanonas, <i>n</i> -alcanóis e ácidos <i>n</i> -alcanóicos.....	46
Tabela 3 - Cálculo de relações entre concentrações de HPA.....	55
Tabela 4 - Quantidades e composições das fases móveis utilizadas no fracionamento e a respectiva fração	69
Tabela 5 - Volumes de padrão interno (PI) e suas composições utilizados em cada fração	70
Tabela 6 - Coeficiente de correlação linear de Pearson (<i>r</i>) entre o número de partículas fracionado por tamanho (<i>d</i> ; μm), e levoglucosano (L) ou carbono orgânico solúvel em água (COSA), coletado durante o dia (D), noite (N), ou ambos períodos (D + N). As correlações significativas para um grau de confiança de 95% estão indicadas em negrito.....	90
Tabela 7 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (<i>r</i>) entre os açúcares e polióis. As correlações significativas para um grau de confiança de 95% estão indicadas em negrito	108
Tabela 8 - Comparação entre as principais razões de diagnóstico de HPA para diferentes fontes	115
Tabela 9 - Contribuição em massa de cada fração e a massa total de MP nas amostras coletadas em Ourinhos (OUR) e Araraquara (AQA), durante o período noturno (N), ou durante 24 horas (24 h)	121

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ā	-----	área média
Ace	-----	acenafteno
Acy	-----	acenaftileno
Ant	-----	antraceno
AQA	-----	Araraquara
BaA	-----	benzo(a)antraceno
BaP	-----	benzo(a)pireno
BaPE	-----	índice benzo(a)pireno equivalente
BbF	-----	benzo(b)fluoranteno
BeP	-----	benzo(e)pireno
BghiP	-----	benzo(ghi)perileno
BkF	-----	benzo(k)fluoranteno
BSTFA	-----	N,O-bis-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida
CE	-----	carbono elementar
CG - EM	-----	cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
CHPA	-----	somatório das concentrações dos seguintes HPA: fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(k)fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(ghi)perileno
Chry	-----	criseno
CI	-----	carbono inorgânico
C _{máx.}	-----	número de carbonos do composto da série homóloga com a maior concentração no material particulado
CMC	-----	comprimento médio da cadeia carbônica
CO	-----	carbono orgânico
COD	-----	carbono orgânico dissolvido
CONAMA	-----	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COSA	-----	carbono orgânico solúvel em água
COV	-----	compostos orgânicos voláteis

CT	-----	carbono total
CV	-----	coeficiente de variação
D	-----	dia
DBahA	-----	dibenzo(a,h)antraceno
FAOSTAT	-----	Food and Agriculture Organization of the United Nations
Flt	-----	fluoranteno
Flu	-----	fluoreno
FR	-----	forçante radiativa
G	-----	galactosano
Hi-Vol	-----	amostrador de grande volume
HPA	-----	hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IARC	-----	International Agency for Research on Cancer
IBAMA	-----	Instituto Brasileiro de Meio Ambiente
IBGE	-----	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
I(cd)P	-----	indeno(1,2,3-cd)pireno
IPC	-----	índice de preferência de carbono
L	-----	levoglucosano
LQ	-----	limite de quantificação
M	-----	manosano
Millex-PVDF	-----	sistema de filtração com membrana de fluoreto de polivinilideno da Millipore
MP	-----	material particulado
MP _{2,5}	-----	material particulado menor que 2,5 µm (partículas finas)
MP ₁₀	-----	material particulado menor que 10 µm
N	-----	noite
Nap	-----	naftaleno
NCN	-----	núcleos de condensação de nuvens
OMS/WHO	-----	Organização Mundial da Saúde/World Health Organization
OUR	-----	Ourinhos
Phe	-----	fenantreno
PI	-----	padrão interno
Pyr	-----	pireno

RP -----Ribeirão Preto
THPA -----concentração total de HPA
TMCS -----trimetilclorossilano
-TMS -----derivados trimetil silanizados
TOC -----carbono orgânico total
UNICA -----União da Indústria de Cana-de-açúcar
USEPA -----United States Environmental Protection Agency - Agência
de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UV -----ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 Material Particulado Atmosférico	22
1.2 Fontes e processos de formação do material particulado	24
1.2.1 Aspectos gerais	24
1.2.2 Queima de biomassa, uma importante fonte de material particulado atmosférico em regiões agroindustriais do estado de São Paulo	28
1.3 Clima	31
1.4 Saúde	34
1.5 Outros problemas associados ao material particulado	36
1.6 Material Particulado contendo carbono	37
1.6.1 Aspectos gerais	37
1.6.2 Marcadores químicos	41
1.6.3 Açúcares, polióis e anidroaçúcares como marcadores	41
1.6.4 Hidrocarbonetos alifáticos como marcadores	46
1.6.5 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como marcadores e seus impactos na saúde	50
1.6.6 Esteróis como marcadores	56
1.6.7 Fenóis como marcadores	57
1.6.8 Ácidos como marcadores	58
2 OBJETIVOS	60
3 PARTE EXPERIMENTAL	62
3.1 Sítios amostrais	63
3.2 Equipamentos e materiais para amostragem	64
3.3 Amostragem em Ourinhos e Araraquara	65
3.4 Dados meteorológicos	67
3.5 Método para determinação de levoglucosano no material particulado	67
3.6 Análise de especiação de orgânicos	68

3.7 Método para determinação de potássio no material particulado	71
3.8 Método para determinação de açúcares totais no material particulado	72
3.9 Método para determinação de carbono orgânico solúvel em água no material particulado	73
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	74
4.1 Validação Analítica	75
4.1.1 Levoglucosano	75
4.1.1.1 Otimização do método	75
4.1.1.2 Linearidade do método	76
4.1.1.3 Limite de quantificação	77
4.1.1.4 Teste de recuperação	78
4.1.1.5 Precisão e exatidão do método	79
4.1.1.6 Estabilidade da amostra e do extrato	79
4.1.2 Manosano e Galactosano.....	80
4.1.2.1 Linearidade do método	80
4.1.2.2 Limite de quantificação	82
4.2 Campanha de Ourinhos	83
4.2.1 Informações meteorológicas	83
4.2.2 Variações diurnas nas concentrações de levoglucosano e carbono orgânico solúvel em água	83
4.2.3 Estudo das trajetórias das massas de ar	86
4.2.4 Distribuição por tamanho de partícula	89
4.2.5 Comparações entre as concentrações de levoglucosano, COSA e potássio.....	91
4.3 Campanha de Araraquara.....	95
4.3.1 Concentrações de levoglucosano, manosano e galactosano nas amostras de material particulado	95
4.3.2 Distribuição por tamanho de partícula	101
4.4 Especificação orgânica em amostras de material particulado das campanhas de Ourinhos e Araraquara.....	103
4.4.1 Aspectos gerais	103
4.4.2 Sacarídeos em amostras de Araraquara e Ourinhos.....	103

4.4.3 Série de compostos homólogos	110
4.4.4 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.....	114
4.4.4.1 Concentrações dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no material particulado atmosférico	114
4.4.4.2 Implicações na saúde	116
4.4.5 Outros marcadores.....	117
4.4.6 Implicações ambientais da polaridade dos compostos orgânicos presentes no material particulado	120
4.5 Composição orgânica das partículas interiores e exteriores da escola do Glória.....	122
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	123
6 CONCLUSÕES	129
REFERÊNCIAS	132
APÊNDICE - ARTIGOS PUBLICADOS	154

1 INTRODUÇÃO

1.1 Material Particulado Atmosférico

A atmosfera é uma fina camada de gases e partículas ao redor da superfície da Terra, sendo que 99% de sua massa está contida na troposfera e na estratosfera. Entretanto, na troposfera encontra-se 95% da massa total particulada.

As partículas sólidas, líquidas, ou a mistura de partículas, mantidas em suspensão no ar pela atmosfera são definidas como aerossóis, ou material particulado (MP). Isto é, um aerossol é um sistema bifásico, e suas composições químicas e as distribuições de tamanho das partículas são variáveis (HINDS, 2005).

Para relacionar o tamanho das partículas com o processo de formação, em 1973 foi iniciada a representação das distribuições por tamanho em gráficos com eixos logarítmicos e foram introduzidos os termos modo de nucleação (0,001 a 0,1 μm), modo de acumulação (0,1 a 1,0 μm) e modo de sedimentação (>1,0 μm) (ALVES, 2005).

Atualmente as distribuições gráficas dos aerossóis continuam sendo efetuadas por modelos logarítmicos, e pela simplicidade e convenção, as partículas continuam sendo classificadas pelos tamanhos e seus métodos de formação (figura 1), embora a classificação seja um pouco diferente da estabelecida em 1973 (HINDS, 2005).

Partículas ultrafinas são referidas àquelas menores que 100 nm (0,1 μm), sendo que as menores que 50 nm são chamadas de nanopartículas. As partículas ultrafinas resultam da conversão gás-partícula e de processos de combustão, e são incluídas no modo de nucleação. Estas partículas apresentam um pico modal variando de 10 a 30 nm, ou seja, o maior número de partículas deste modo tem tamanho entre 10 e 30 nm. Como exemplos destas partículas podem ser citados sulfatos formados a partir de SO_2 e H_2S , sais de amônio formados a partir da NH_3 , nitratos a partir de NO_x , compostos orgânicos voláteis antrópicos, e terpenos derivados de plantas. A concentração numérica das partículas deste modo (intervalo) é relativamente alta, entretanto, seu tempo de vida na atmosfera é curto, pois

as partículas coagulam com outros núcleos e formam partículas de tamanho maior, do modo de acumulação.

Partículas de aproximadamente 0,1 μm a 2 ou 3 μm estão incluídas no modo de acumulação, o qual possui pico modal em 0,3 μm . Neste caso, são incluídos aerossóis formados por coagulação e condensação heterogênea de partículas do modo de nucleação, como consequência de processos de combustão e fotoquímicos. Na condensação por processos em altas temperaturas, compostos de alta massa molar condensam primeiro para formar núcleos sólidos, nos quais compostos de baixa massa molar condensam posteriormente formando uma camada superficial. Os modos de nucleação e acumulação juntos são chamados de partículas finas ou $\text{MP}_{2,5}$. Partículas maiores que 2,5 μm , ou partículas grossas, estão incluídas no modo de sedimentação, estas são produzidas por processos mecânicos ou partículas suspensas/ressuspensas, tais como partículas de sais marinhos, poeira do solo e partículas do desgaste de pneus de automóveis (ALVES, 2005; HINDS, 2005).

No ambiente, as partículas estão distribuídas tipicamente em dois ou três modos (figura 1), e de um a dois terços da massa do material particulado são partículas finas, pois as partículas grossas têm um curto tempo de vida, e são depositadas rapidamente. Além disso, a troca de massa (coagulação) entre as partículas finas e grossas é pequena (HINDS, 2005).

As composições químicas das partículas são diferentes, e refletem suas diferentes fontes, seus processos de formação, crescimento e remoção.

Figura 1 - Distribuição e características das partículas atmosféricas de acordo com seu tamanho (adaptado de ALVES, 2005).

1.2 Fontes e processos de formação do material particulado

1.2.1 Aspectos gerais

As fontes de material particulado para a atmosfera podem ser primárias ou secundárias. O material particulado primário é aquele constituído principalmente de componentes emitidos diretamente para a atmosfera, que podem ser inorgânicos e/ou orgânicos. Partículas inorgânicas primárias são relativamente grandes (maiores que 1 µm) e possuem curto tempo de vida na atmosfera, tipicamente alguns dias. Estas

são emitidas por “sprays” marinhos, suspensão/ressuspensão de partículas inorgânicas do solo e erupções vulcânicas. As fontes de MP carbonáceo, que inclui compostos de carbono orgânico (CO) e carbono elementar (CE), são materiais de plantas e microbianos suspensos/ressuspensos, processos de combustão e queima de biomassa natural ou antrópica. Estas partículas normalmente são menores que 1 μm (ALVES, 2005; MYHRE et al., 2013).

O material particulado secundário é constituído principalmente de componentes formados na atmosfera, resultantes da nucleação homogênea ou heterogênea de novas partículas e da condensação de gases e vapores nas partículas existentes, sendo o último controlado pela área superficial da partícula. A principal fonte dos gases e vapores precursores do MP secundário é a queima de combustível fóssil, entretanto, queima de biomassa e emissões biogênicas de compostos orgânicos voláteis (COV) também são importantes (ALVES, 2005; MYHRE et al., 2013).

As partículas secundárias são relativamente pequenas (intervalo de alguns nanômetros a 1 μm) e possuem tempo de vida na atmosfera de algumas semanas, sendo que parte delas pode ser formada em processos que ocorrem nas nuvens (ERVENS; TURPIN; WEBER, 2011). Estas consistem de uma mistura de compostos, os quais são distribuídos em três categorias principais: MP orgânico secundário, MP de sulfato e MP de nitrato. O MP orgânico secundário é formado pela oxidação de compostos orgânicos voláteis a compostos com baixa volatilidade. Os oxidantes mais abundantes na atmosfera são o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), o ozônio (O_3), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e os óxidos de nitrogênio (NO_x). Os dois primeiros oxidam os COVs, como olefinas ($\text{C}=\text{C}$), diretamente, já o H_2O_2 e o NO_x devem ser fotolisados antes de reagirem com os COVs. Nestas reações são formados vários produtos (P), e estes podem se agregar formando novos produtos com elevada massa molar (P_n). Por sua vez, compostos maiores podem ser formados nos processos de conversão gás-partícula. Quando o tamanho é suficientemente grande, os agregados moleculares são reconhecidos como partículas (figura 2) (ALVES, 2001).

Figura 2 - Ilustração do mecanismo de reação para a conversão gás-partícula (adaptado de ALVES, 2001).

A condensação dos compostos orgânicos pode ocorrer mesmo que a concentração dos precursores seja menor que o nível de saturação, pois as partículas orgânicas são constituídas por um filme líquido, no qual estão solubilizados vários hidrocarbonetos. Assim, segundo a lei de Raoult, devido à solubilidade da substância condensável neste filme, que aumenta quanto maior a concentração de hidrocarbonetos menos voláteis no filme, podem ser estabelecidas condições de equilíbrio termodinâmico em níveis inferiores aos da saturação (PANDIS et al., 1992; PANKOW, 1987). As partículas formadas desta maneira possuem compostos orgânicos mais oxidados e são mais polares que seus precursores (PANDIS et al., 1992).

Diversas abordagens têm sido adotadas para estimar as concentrações de MP orgânico secundário, sendo calculadas concentrações globais de 1300 Tg C ano⁻¹ (GOLDSTEIN; GALBALLY, 2007; HALLQUIST et al., 2009).

A Amazônia é um exemplo de região onde há grandes emissões de MP primário e formação de MP secundário. Os componentes orgânicos constituem aproximadamente 70 - 90% da concentração em massa do MP dessa região em ambas as frações (fina e grossa). Entretanto, sua composição é altamente complexa, pois é emitido por diversas fontes primárias e secundárias, naturais e antrópicas (GRAHAM et al., 2003).

As principais fontes de MP atmosférico na Bacia Amazônica são a queima de biomassa, com grandes emissões, porém descontínuas, e as emissões de MP biogênico primário e secundário, estas são contínuas, mas pequenas. A queima de biomassa antrópica é mais frequente que a natural e ocorre principalmente na estação seca. As fontes de partículas biogênicas primárias são liberação de pólen, bactérias, vírus e esporos de fungos e suspensão/ressuspensão de folhas decompostas, solo e material microbiano.

O MP secundário amazônico é produzido pela oxidação de compostos orgânicos voláteis a compostos com baixa volatilidade, que depositam nas

partículas existentes ou podem nuclear novas partículas (MARTIN et al., 2010). As plantas emitem grandes quantidades destes compostos orgânicos voláteis, como isopreno, monoterpenos, sesquiterpenos e etano, e quanto maior a temperatura, maior a emissão. O oxidante mais importante na Amazônia é o radical $\cdot\text{OH}$, devido às grandes quantidades de luz e H_2O . Outro oxidante importante é o O_3 , já a reação com o NO_x como oxidante é a menos importante, mas ocorre (MARTIN et al., 2010).

Além das partículas emitidas na Bacia Amazônica, partículas primárias, como sais marinhos do Oceano Atlântico, poeira do deserto do Saara e partículas de queima da África, podem ser transportadas para a região (CHEN et al., 2009; FORMENTI et al., 2001). Partículas de atividades industriais, tráfego e outros processos de combustão, geradas em regiões urbanas, como Manaus, são significativas quando a amostragem ocorre dentro destas regiões (MARTIN et al., 2010).

Na área metropolitana da cidade de São Paulo as principais fontes de material particulado estimadas entre os anos de 1997 e 1998 foram o tráfego de automóveis e a ressuspensão do solo. Sendo que, os motores veiculares representaram 28 e 24% das fontes de $\text{MP}_{2,5}$ no inverno e no verão, respectivamente. A ressuspensão do solo representou 25% das fontes de emissão de $\text{MP}_{2,5}$ no inverno e 30% no verão, enquanto as emissões de óleos veiculares representaram 18 e 21%, e as emissões industriais 5 e 6%. Para as partículas grossas, a ressuspensão do solo foi responsável por 75% (inverno) e 78% (verão) da massa do material particulado (CASTANHO; ARTAXO, 2001).

Em outra grande cidade, Istambul, um estudo demonstrou que resíduos de incineração, combustíveis sólidos e o tráfego foram fontes de emissões de material particulado mais importantes no inverno que no verão ou na transição inverno-verão, representando respectivamente 17,8, 18,8 e 28,5% das emissões de MP_{10} no inverno. As emissões do solo por sua vez foram maiores no período de transição (17%) (KOÇAK et al., 2011).

Dado o exposto acima, pode-se notar que as fontes de MP variam de acordo com a região e as influências antrópicas e sazonais que elas sofrem,

pois mesmo quando avaliadas duas regiões metropolitanas as proporções e fontes de emissões foram diferentes.

1.2.2 Queima de biomassa, uma importante fonte de material particulado atmosférico em regiões agroindustriais do estado de São Paulo

A necessidade de minimizar as emissões de gases de efeito estufa para a atmosfera e a dependência humana do petróleo, tem levado a uma crescente demanda para a produção de etanol combustível. O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (tabela 1) (FAOSTAT, 2013), e o segundo maior produtor de etanol. A produção nacional de cana-de-açúcar quase triplicou nos últimos 20 anos, e esta tendência deve ser mantida na próxima década (figura 3) (IBGE, 2013). Nos anos de 2011 e 2012 houve diminuição da produção em relação aos anos anteriores devido à estiagem prolongada, entretanto, segundo as avaliações preliminares do IBGE, a produção em 2013 deve ser maior que a do ano anterior.

O estado de São Paulo é responsável por aproximadamente 60% da produção nacional de cana-de-açúcar, seguido por Minas Gerais, que produz cerca de 10% (IBGE, 2013).

Tabela 1 - Produção de cana-de-açúcar dos principais países produtores em 2011

país	produção (10⁶ t)
Brasil	734
Índia	342
China (continental)	114
Tailândia	96,0
Paquistão	55,3

Figura 3 - Quantidade de cana-de-açúcar produzida no Brasil e no estado de São Paulo (SP) de 1990 a 2012 (IBGE, 2013).

A queima da palha da cana-de-açúcar é realizada para diminuir o esforço físico despendido pelo trabalhador durante o corte, aumentar a capacidade diária de corte e reduzir o número de acidentes ocupacionais e por animais peçonhentos. Essa prática também diminui significativamente a quantidade de matéria vegetal indesejada, o que minimiza os gastos com o transporte da matéria prima, pois aumenta a quantidade de matéria prima por tonelada transportada. Com a cana limpa, há menos desgaste das moendas, pois estas operam com menores teores de fibras, e a quantidade de matéria prima esmagada por unidade de tempo é maior, havendo menores perdas de sacarose na extração. Entretanto, a queima da palha da cana-de-açúcar conduz a grandes emissões de gases e material particulado para a atmosfera (ARBEX et al., 2007; OLIVEIRA; IGNOTTI; HACON, 2011). Segundo discussão apresentada por Lara et al. (2001), para cada hectare de cana-de-açúcar são queimadas aproximadamente 20 toneladas de folhas, emitindo 250 kg de matéria orgânica para a atmosfera. Durante o período de safra de cana-de-açúcar (abril a novembro) a concentração máxima (em massa) de material particulado atmosférico coletado em áreas rurais do estado de São Paulo foi cerca de um terço da massa medida em amostras

coletadas na Amazônia durante o período de seca, quando o desmatamento é mais intenso (OLIVEIRA; IGNOTTI; HACON, 2011).

Visando mitigar estas emissões, foi estabelecido o projeto ambiental Etanol Verde, baseado na Lei Estadual 10.547 de 2000, posteriormente alterada pela Lei 11.241 de 2002. Neste está previsto que a queima em 2011 seria eliminada em 50% da área para corte, e completamente eliminada em 2021 para áreas mecanizáveis, e 2031 para áreas não mecanizáveis. Porém, em 2007 foi firmado, entre o setor canavieiro e as Secretarias de Estado da Agricultura e Abastecimento e do Meio Ambiente, o protocolo Agroambiental, que estabelece uma antecipação da eliminação da queima da cana-de-açúcar para 2014 e 2017 no Estado de São Paulo, para áreas mecanizáveis e não mecanizáveis respectivamente.

O estado de São Paulo se consolidou como uma das regiões mais avançadas em relação ao uso de máquinas colheitadeiras nos canaviais, atingindo um índice de 65,2% de mecanização em 2012 (figura 4) (UNICA, 2013).

Figura 4 - Porcentagem da participação dos tipos de colheita de cana-de-açúcar no estado de São Paulo (UNICA, 2013).

Embora a queima da palha da cana-de-açúcar deva ser eliminada, outra fonte de queima de biomassa comum na região é a queima do bagaço

da cana-de-açúcar (resíduo sólido da cana processada), que retorna ao processo de produção como fonte de energia. O excesso de bagaço produzido pelo setor sucroalcooleiro é usado para gerar eletricidade para a usina ou é vendido para sustentar outros tipos de indústrias na região, tais como plantas de processamento de laranja.

Devido à diminuição/eliminação da queima da palha da cana-de-açúcar, as emissões de material particulado para a atmosfera no estado de São Paulo estão sendo alteradas. Portanto, avaliar as consequências que estas alterações podem causar no clima e na saúde é de extrema importância.

1.3 Clima

O material particulado atmosférico pode influenciar diretamente no clima devido à variação que pode causar no balanço radiativo da Terra, pois pode refletir e dispersar, ou ainda absorver a radiação solar que entra na atmosfera. As partículas emitidas pela queima de biomassa contêm carbono elementar, que absorve fortemente a radiação solar. Outros tipos de partículas como aquelas com origem no solo e algumas partículas contendo carbono orgânico, também são capazes de absorver os raios solares. As partículas que absorvem fortemente causam aquecimento da atmosfera. Todavia, todas as partículas são capazes de refletir e dispersar a radiação solar, e isto, pode resultar na diminuição da penetração de energia solar na superfície da Terra, com consequente efeito de resfriamento (MYHRE et al., 2013).

Um efeito indireto do MP no clima ocorre devido à habilidade das partículas em agir como núcleos de condensação de gelo na alta troposfera. As partículas insolúveis, normalmente são mais eficientes como núcleos de condensação de gelo, visto que elas proporcionam apenas a superfície sobre a qual formará o gelo (GRIFFIN, 2013). As partículas podem ainda atuar como núcleos de condensação de nuvens (NCN). Estes são formados na

baixa troposfera quando partículas solúveis de tamanho apropriado são expostas ao vapor de água supersaturado e adquirem água suficiente para crescer até uma gotícula de nuvem estável (GRIFFIN, 2013). Quanto mais velhas as partículas atmosféricas, maiores suas atividades como NCN, pois suas superfícies são revestidas com materiais solúveis em água, especialmente pela absorção de HNO_3 e NH_3 (CRUTZEN; ANDREAE, 1990).

O aumento na quantidade de material particulado pode elevar o número de NCN e induzir a formação de mais, porém menores, gotas de nuvens para um dado conteúdo de água líquida. Isto aumenta o albedo das nuvens, refletindo mais luz solar de volta para o espaço e elevando o efeito de resfriamento. Porém, as gotas menores necessitam de tempos de crescimento maiores para atingir o tamanho necessário para que ocorra a precipitação, e por isso são menos suscetíveis de produzir chuva. Este é o chamado efeito de tempo de vida da nuvem, que pode intensificar o efeito de resfriamento (MYHRE et al., 2013).

As partículas que absorvem radiação podem afetar as propriedades das nuvens, sem atuar diretamente como núcleos de condensação de nuvens e gelo. Elas aquecem o ar ao redor dos núcleos e reduzem a quantidade de radiação solar que atinge a superfície da Terra, o que estabiliza a atmosfera e diminui a convecção do ar, isto resulta em menor potencial de formação de nuvens. Além disso, o aumento da temperatura da atmosfera diminui a umidade relativa, o que inibi a formação de novas nuvens e facilita a evaporação das nuvens existentes. Isto é chamado de efeito semi-direto do material particulado (HANSEN; SATO; RUEDY, 1997). Quando o carbono elementar ou outras partículas que absorvem radiação estão na superfície da neve ou do gelo pode ocorrer minimização do albedo superficial, reduzindo a reflexão da radiação solar, provocando assim um efeito de aquecimento (MYHRE et al., 2013).

As partículas podem ainda causar exportação de poluentes e vapor de água para a estratosfera, os quais são outros exemplos de efeitos indiretos do MP no clima (MONKS et al., 2009).

A forçante radiativa (FR) é definida como a variação do balanço radiativo da Terra devido às emissões antrópicas ou naturais de material

particulado. Ela é utilizada para quantificar e comparar o impacto climático da presença de material particulado na atmosfera (MYHRE et al., 2013).

Nos trabalhos iniciais, a estimativa do efeito direto das partículas no clima foi limitada a partículas de sulfato (CHARLSON et al., 1991). Porém, nas últimas décadas, houve uma melhora significativa no entendimento sobre material particulado atmosférico e seus efeitos no clima. Atualmente, os cálculos são realizados utilizando modelos matemáticos e são avaliadas a composição química e as características óticas das partículas (WEBB; LAMBERT; GREGORY, 2013). Contudo, estas estimativas são muito complexas e possuem muitas incertezas. Simplificadamente, a combinação do efeito radiativo indireto (aproximadamente $-0,7 \text{ W m}^{-2}$) e direto (aproximadamente $-0,5 \text{ W m}^{-2}$) das partículas resulta em uma FR global da mesma ordem de magnitude, mas oposta em sinal, a do efeito estufa (aproximadamente $+1,66 \text{ W m}^{-2}$) (GRIFFIN, 2013) (figura 5).

Figura 5 - Ilustração da magnitude relativa da forçante radiativa exercida pelas partículas (adaptada de GRIFFIN, 2013).

Durante o período de queima de biomassa na Bacia Amazônica foi calculada uma FR direta das partículas no topo da atmosfera de $-5,6 \pm 1,7 \text{ W m}^{-2}$, este valor é diferente do determinado em períodos sem queima. Essa variação no balanço radiativo, causa alterações em muitas propriedades atmosféricas, e consequentemente, alterações significativas no ecossistema e no clima na Amazônia (ARTAXO et al., 2013). Isso demonstra que o material particulado proveniente da queima exerce efeitos no clima em escala local. No entanto, nos trópicos, onde a queima de biomassa é mais intensa, a alta atividade convectiva causa eficiente transporte dos poluentes atmosféricos para altas altitudes, os quais podem ser transportados por longas distâncias e alterar o clima global (MONKS et al., 2009).

Na pluma, normalmente formada de partículas finas, emitida durante a queima de biomassa frequentemente são formadas nuvens, as quais usualmente reevaporam sem que ocorra precipitação. Quando a pluma perde sua força na direção vertical, ela se desloca com os ventos na horizontal, normalmente em camadas relativamente finas, as quais podem propagar milhares de quilômetros. Nos trópicos, durante as estações secas do ano, a altura que a pluma atinge é usualmente limitada a altura da camada de inversão (aproximadamente 3 km) (CRUTZEN; ANDREAE, 1990).

1.4 Saúde

As partículas, independentemente de suas composições, podem ser maléficas a saúde, sendo que seu tamanho influencia diretamente nos seus efeitos (figura 6) (HINDS, 2005).

Para avaliação dos efeitos das partículas na saúde, estas são classificadas em fração inalável, torácica e respirável.

Figura 6 - Efeito do tamanho das partículas no sistema respiratório.

A fração inalável é formada por partículas que podem penetrar no corpo pelo nariz ou pela boca, e engloba as partículas de maiores tamanhos que podem causar problemas a saúde. Esse processo depende da direção e magnitude do vento, e por isso, o limite superior do tamanho para a inalação não é definido (HINDS, 2005).

A fração torácica é a que engloba partículas que podem atingir o tórax. Usualmente estas são referidas como as partículas menores que 10 μm (MP_{10}), entretanto, o limite de tamanho não é exato, é apenas um valor aproximado (HINDS, 2005).

As partículas que podem atingir a região alveolar do sistema respiratório, mas não necessariamente se depositar nesta região, são incluídas na fração respirável. Partículas menores que 4,0 μm são consideradas respiráveis (HINDS, 2005).

As partículas menores correspondem ao $MP_{2,5}$ e são as mais prejudiciais à saúde. O limite de tamanho de 2,5 μm para partículas finas foi parcialmente baseado na saúde humana (HINDS, 2005).

A inalação e deposição de partículas nos pulmões causam ou agravam doenças pulmonares, como alergias, asma e pneumonias. As partículas menores podem ainda atravessar os tecidos, entrar no sistema linfático e na corrente sanguínea, sendo transportadas por todo o corpo, podem ainda ser

absorvidas pelo sistema gastrointestinal, e causar problemas cardiovasculares (PÖSCHL, 2005).

Em um estudo realizado na Amazônia durante a queima de biomassa, quando são emitidas grandes quantidades de partículas, principalmente partículas finas, foi verificado um aumento da incidência de morbidade e mortalidade (IGNOTTI et al., 2007). Na cidade de Araraquara, durante a safra da cana-de-açúcar, também foram registrados mais casos de internações por asma devido ao aumento nas concentrações de MP atmosférico (ARBEX et al., 2007).

Para tentar minimizar esses problemas causados pelo material particulado atmosférico foram definidos padrões de qualidade do ar para ambos MP_{2,5} e MP₁₀. No Brasil, os padrões foram instituídos pelo IBAMA (Instituto Brasileiro de Meio Ambiente) e aprovados pelo CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente), por meio da Resolução CONAMA 03/90. Os padrões de qualidade do ar no estado de São Paulo foram estabelecidos em 1976, pelo Decreto Estadual nº 8468/76. Entretanto, em 2008 o estado de São Paulo, com a participação de representantes de diversos setores, iniciou uma revisão dos padrões de qualidade do ar, baseando-se nas diretrizes estabelecidas pelo Organização Mundial da Saúde (OMS). Este processo ocasionou na publicação do Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013. Neste está previsto que a concentração máxima permitida de MP₁₀ é de 50 µg m⁻³ (24 h) e a de MP_{2,5} de 25 µg m⁻³ (24 h), porém, a implantação destes padrões mais rigorosos será realizada em etapas.

A questão que permanece é sobre a relação entre a saúde humana e a constituição química específica das partículas, devido à complexa mistura de compostos presentes no material particulado (GRIFFIN, 2013).

1.5 Outros problemas associados ao material particulado

As partículas atmosféricas podem diminuir significativamente a visibilidade, por causa das suas propriedades óticas (WHITE; ROBERTS,

1977). As partículas normalmente estão presentes na atmosfera no modo de acumulação, com faixa de tamanho que corresponde ao comprimento de onda visível do espectro solar (300 - 400 nm). Quando o tamanho da partícula e o comprimento de onda da luz são similares a dispersão é maior (BOHREN; HUFFMAN, 2007), e esta dispersão causa a degradação da visibilidade. A degradação da visibilidade é proporcional a distância, quanto maior a distância do objeto ao espectador maior será a degradação.

As partículas também podem servir como meio de transporte entre vários ambientes, pois o material depositado na superfície da partícula pode ser suspenso, ressuspenso, transportado e depositado junto a partícula. Por exemplo, o óxido nítrico emitido do solo é oxidado na atmosfera a HNO_3 , o qual pode reagir com a NH_3 e formar o sal nitrato de amônio. A partícula formada pode ser transportada pelas correntes de ar e posteriormente o nitrogênio será depositado em um local diferente de onde foi emitido (KULMALA; PETÄJÄ, 2011).

Os processos químicos que ocorrem na atmosfera também podem ser afetados pela presença das partículas. Em áreas urbanas que recebem ar marinho, o nitrato proveniente do HNO_3 pode substituir o cloreto do NaCl , formando nitrato de sódio e liberando cloro. A presença das partículas fornece a superfície sobre a qual ocorre esta reação heterogênea, o que facilita sua ocorrência (GARD et al., 1998).

Devido às influências do material particulado atmosférico sobre diversos aspectos, a investigação da composição química do material particulado atmosférico se faz necessária.

1.6 Material Particulado contendo carbono

1.6.1 Aspectos gerais

Os primeiros estudos relativos ao material particulado atmosférico de carbono foram realizados em 1972, quando foi feito um estudo de

caracterização do *smog* de Pasadena, Los Angeles (MUELLER; MOSLEY; PIERCE, 1972). A partir deste, muitos estudos têm sido realizados.

O material particulado de carbono é uma mistura de compostos de carbono inorgânico (CI), carbono orgânico (CO) e carbono elementar (CE). Os CI são principalmente primários de origem natural, entretanto, uma pequena parte pode ser secundária. O material particulado de CE é formado por cadeias de átomos de carbono com uma microestrutura semelhante a do grafite, que devido à elevada mobilidade de elétrons é capaz de absorver a luz. Além disso, esta estrutura com elétrons desemparelhados atua como centro ativo em reações dos poluentes gasosos. As emissões primárias de origem antrópica, como a combustão de biomassa e de combustíveis fósseis, são algumas das fontes de CE e CO. Outra fração do MP de CO é proveniente da suspensão/ressuspensão dos solos nas atividades agrícolas, das emissões vulcânicas, partículas biogênicas de componentes vegetais e substâncias húmicas, ou resultante da condensação e da oxidação de compostos orgânicos voláteis emitidos por plantas, pelas indústrias e por automóveis, sobre a superfície de partículas (ALVES, 2005).

Os compostos orgânicos voláteis apresentam grande mobilidade e fácil dispersão, uma vez que se encontram no estado gasoso. O aumento destes compostos na atmosfera é preocupante e representa um risco à saúde pública, além disso, contribuem para o aumento de hidrocarbonetos reativos na atmosfera (GOLFINOPOULOS; LEKKAS; NIKOLAOU, 2001). Estes compostos orgânicos voláteis podem estar presentes em diversos produtos como solventes, combustíveis, tintas, colas e também podem ser formados em processos veiculares e na queima de biomassa (LOPES; BENDER, 1998).

O material orgânico, que inclui produtos não voláteis e semivoláteis de combustão incompleta, e produtos da oxidação dos compostos orgânicos voláteis, constitui aproximadamente 60% do material particulado (principalmente partículas finas) emitido durante a safra da cana-de-açúcar (ALLEN et al., 2010).

Os trabalhos de Campos et al. (2007) e Coelho et al. (2008) demonstraram que nas cidades de Araraquara (AQA) e Ribeirão Preto (RP) há uma importante fonte regional de carbono orgânico solúvel para a atmosfera.

As concentrações médias de carbono orgânico dissolvido (COD ~ 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$) na água de chuva dessas cidades foram cerca de 2 vezes mais elevadas que na Amazônia Central (WILLIAMS; FISHER; MELACK, 1997) e cerca de 6 vezes mais elevadas que em Piracicaba (LARA et al., 2001), uma cidade que também tem grande influência canavieira. Durante a época de safra da cana, as médias de COD (ponderadas pelo volume) nas chuvas de RP e AQA foram duas vezes maiores que no período de entressafra. Um dos aspectos fundamentais relacionados com o MP orgânico é a sua capacidade de atuar como núcleo de condensação de nuvem (NCN). Durante muitos anos a fração orgânica do MP foi considerada hidrofóbica, assim, ao contrário do que aconteceu para os sulfatos, o seu papel na formação de nuvens foi desprezado. O MP orgânico primário, constituído principalmente por carbono grafítico e hidrocarbonetos, possui características hidrofóbicas. Todavia, durante o transporte à longas distâncias os compostos orgânicos presentes no MP são oxidados, originando MP orgânico secundário oxigenado, que é hidrofílico (SAXENA; HILDEMAN, 1996). Em áreas remotas, o MP orgânico pode agir como o principal NCN (PÖSCHL et al., 2010).

Nos últimos anos tem crescido o interesse na determinação e quantificação das concentrações de MP orgânico e de suas fontes, sendo que a criação de modelos tem sido uma ferramenta importante para este fim. Embora os primeiros estudos sobre a caracterização de MP orgânico tenham sido divulgados no fim da década de 70 e início da década de 80 (BARKENBUS et al., 1983; KETSERIDIS et al., 1976), e tenha ocorrido claro progresso na identificação dos compostos orgânicos, ainda há lacunas significativas sobre mecanismos de formação, composição e propriedades, e dependendo da fonte emissora somente uma pequena porcentagem da massa do MP orgânico foi identificada (HALLQUIST et al., 2009).

Até o momento, estima-se que entre 10.000 e 100.000 compostos orgânicos diferentes tenham sido medidos na atmosfera (GOLDSTEIN; GALBALLY, 2007). Goldstein e Galbally (2007) mostraram que para alcanos com 10 carbonos existem cerca de 100 isômeros. Além disso, cada um destes compostos orgânicos pode passar por diversos processos atmosféricos de degradação, produzindo vários compostos oxidados.

Sabe-se que em áreas urbanas a fração majoritária do MP orgânico é constituída por compostos de origem pirogênica e petrogênica, destacando-se hidrocarbonetos alifáticos e constituintes cíclicos associados às emissões veiculares. Nas áreas rurais ou florestais a fração majoritária do MP orgânico é constituída por espécies oxigenadas e derivados terpênicos, característicos de vegetação (figura 7) (ALVES, 2005).

Figura 7 - Classes de compostos orgânicos determinadas no MP e suas estruturas.

1.6.2 Marcadores químicos

Os marcadores são compostos inorgânicos e orgânicos presentes no material particulado que indicam direta ou indiretamente a fonte emissora dessas partículas. Uma variedade de compostos foram propostos como marcadores de diferentes fontes, como por exemplo, petróleo, carvão, biomassa marinha, vegetação tropical e queima de biomassa (ANDREAE, 1983; JIA; FRASER, 2011; SIMONEIT, 2002). Grande parte destes compostos podem ser classificados pelas suas estruturas, sendo os grupos principais: açúcares, polióis e anidroaçúcares, fitoesteróis, compostos fenólicos e ácidos.

1.6.3 Açúcares, polióis e anidroaçúcares como marcadores

Uma classe importante de marcadores são os açúcares e polióis e seus derivados. Muitos destes compostos, monossacarídeos e polióis, são constituintes de plantas, e podem ser volatilizados diretamente para a atmosfera, ou serem emitidos durante a queima da vegetação, produzidos pela degradação térmica de polissacarídeos. Alguns dos açúcares também podem ser formados pela hidrólise do anidroaçúcar análogo em condições atmosféricas ácidas (GRAHAM et al., 2002). Os açúcares também podem ser emitidos para a atmosfera por outras fontes, como o solo, as bactérias e os esporos de fungos (GRAHAM et al., 2002).

O pólen acumula reservas de amido durante seu desenvolvimento e maturação. Antes da antera (porção terminal do estame das flores) abrir, este amido começa a ser convertido em glicose, frutose (monossacarídeos) e sacarose (dissacarídeo), que posteriormente são liberados junto ao pólen (JIA; FRASER, 2011; PACINI; GUARNIERI; NEPI, 2006; YTTRI; DYE; KISS, 2007). Outra fonte de emissão de sacarose para atmosfera é o solo (ROGGE; MEDEIROS; SIMONEIT, 2007). Já os polióis: arabitól e manitol têm sido

utilizados como marcadores de emissões de esporos de fungos (BAUER et al., 2008a; JIA; FRASER, 2011; LEWIS; SMITH, 1967). Isto ocorre pois os esporos dos fungos emitem para a atmosfera jatos aquosos que contêm estes compostos, estes jatos formam gotículas capazes de secar rapidamente e produzir partículas finas (MARTIN et al., 2010). Os fungos são uma importante fonte de MP primário grosso para a atmosfera, principalmente em condições úmidas (ELBERT et al., 2007).

Outros derivados monossacarídeos muito utilizados como marcadores são o levoglucosano (L) e seus isômeros: manosano (M) e galactosano (G). O levoglucosano é o principal componente monossacarídeo das partículas provenientes da queima de biomassa, seguido pelos seus isômeros manosano e galactosano (SIMONEIT et al., 1999).

Apesar do íon potássio ter sido muito utilizado como marcador de queima de biomassa (ANDREAE, 1983; ECHALAR et al., 1995), sua aplicação é limitada, dado que existem outras fontes importantes deste elemento em matrizes como solo e água do mar. Por exemplo, em trabalhos realizados em Ribeirão Preto, a elevada concentração de potássio no solo, além da folhagem da cana, impossibilitou utilizar esse marcador para diferenciar se a origem do carbono orgânico dissolvido na água de chuva era pirogênica ou o solo, evidenciando assim a necessidade de utilizar um novo marcador (CAMPOS et al., 2007; COELHO et al., 2008).

O anidroaçúcar, levoglucosano (1,6-Anidro- β -D-glicopirranose) foi proposto como um marcador específico para queima de biomassa, pois este é liberado durante a pirólise da celulose em temperaturas acima de 300 °C (SIMONEIT et al., 1999) (figura 8). Este monossacarídeo é emitido em concentrações muito maiores (2 - 3 ordens de magnitude) que outros possíveis marcadores de queima de biomassa, facilitando sua quantificação (SIMONEIT et al., 1999). Seus isômeros manosano (1,6-Anidro- β -D-manopirranose) e galactosano (1,6-Anidro- β -D-galactopirranose) também são emitidos durante a queima de biomassa, embora em menores concentrações, mas são produtos da pirólise da manose e da galactose, respectivamente (OTTO; GONDOKUSUMO; SIMPSON, 2006; SIMONEIT et al., 1999).

Outra possível fonte de emissão de levoglucosano é a pirólise de carboidratos e amido durante processos de cozimento, porém suas concentrações são negligenciáveis devido às baixas temperaturas envolvidas.

Além de ser específico para queima de biomassa, o levoglucosano é estável à degradação quando exposto a condições ambientais e à luz solar e, portanto, também pode ser utilizado como marcador de queima de biomassa quando está envolvido o transporte à longa distância (JORDAN; SEEN; JACOBSEN, 2006).

O levoglucosano também tem sido utilizado como um marcador paleoquímico da queima de celulose. Foi demonstrado que a sua concentração em testemunhos de gelo da Antártida do último período glacial foi cerca de 3 vezes maior que do último período interglacial, e que variou de 4 a 30 pg mL⁻¹ (GAMBARO et al., 2008). Usando testemunhos de sedimentos de um lago da Amazônia foi possível identificar a ocorrência de um grande incêndio há 7.000 anos (ELIAS et al., 2001).

Figura 8 - Esquema dos principais produtos de decomposição da pirólise ($T > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) da celulose (adaptado de SIMONEIT et al., 1999).

A eficiência na formação de levoglucosano depende da intensidade da chama, da aeração, da duração e temperatura do fogo e do tipo de vegetação queimada. O percentual de levoglucosano formado com relação à concentração total de componentes analisados na fumaça, proveniente da queima controlada de espécies representativas da vegetação da floresta

Amazônica, variou de 10 a 92% para gimnospermas, de 20 a 100% para angiospermas e de 22 a 100% para gramíneas (SIMONEIT et al., 1999).

Vários trabalhos têm quantificado levoglucosano em aerossóis por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG - EM) após etapa de derivatização (BI et al., 2008; HAYS et al., 2002; JORDAN; SEEN; JACOBSEN, 2006; KLEEMAN et al., 2008; LOTTMANN et al., 2007; MEDEIROS; SIMONEIT, 2007; PASHYNSKA et al., 2002; SIMONEIT, 2002; SIMONEIT et al., 1999; VASCONCELLOS et al., 2010; WARD et al., 2006; ZDRÁHAL et al., 2002; ZHOU et al., 2009).

Na cidade de Lausceston na Austrália, a emissão média de levoglucosano com origem na queima de madeira nos meses de inverno foi estimada em $133 \pm 22 \text{ mg g}^{-1}$ no material particulado menor que $10 \mu\text{m}$ (JORDAN; SEEN; JACOBSEN, 2006). Concentrações semelhantes foram observadas para partículas totais em suspensão, no entanto, durante o verão as concentrações - em ambos os tamanhos de partículas - caíram para cerca de 10% (JORDAN; SEEN; JACOBSEN, 2006).

Kleeman et al. (2008) verificaram que o levoglucosano foi a substância orgânica mais abundante encontrada em partículas finas ($1,8 \mu\text{m}$) e ultrafinas ($0,1 \mu\text{m}$) de vários tipos de madeira, produzindo até 150 mg de levoglucosano por quilograma de madeira queimada.

As concentrações de levoglucosano no $\text{MP}_{2,5}$ medidas a partir de combustíveis foliares (2,8 a 3,6% da massa de $\text{MP}_{2,5}$) foram inferiores àsquelas obtidas pela queima de madeira, mas ainda muito acima da concentração de outros mais de 100 compostos orgânicos avaliados individualmente por Hays et al. (2002). Esses resultados foram confirmados por Jordan, Seen e Jacobsen (2006) que observaram uma concentração relativamente baixa de levoglucosano durante um incêndio florestal na Austrália.

Concentrações relativamente altas de levoglucosano foram encontradas no $\text{MP}_{2,5}$ da Amazônia Brasileira durante a estação seca (de $0,08$ a $5,9 \text{ mg m}^{-3}$), quando ocorre a maioria dos incêndios para desmatamento (SCHKOLNIK et al., 2005). Sua concentração na atmosfera diminuiu durante o chamado período de transição, caindo abaixo do limite

de detecção ($0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$) durante a estação chuvosa. Schkolnik et al. (2005) relataram que a razão levoglucosano/potássio (K^+) durante o fogo latente (sem chama - noite) foi superior àquela obtida quando prevalecia a combustão ardente (alta chama - diurno). Esta razão entre as concentrações pode ser útil para caracterizar o tipo de vegetação queimada e a fase de combustão. Isto porque a emissão de K^+ sofre menores variações com o tipo de combustível e o estágio de combustão, que as emissões de levoglucosano. Durante a combustão ardente, que é muito exotérmica, o levoglucosano produzido pode ser oxidado, levando a um conteúdo de levoglucosano emitido proporcionalmente menor (SCHKOLNIK et al., 2005).

As quantidades relativas de cada anidroaçúcar nas amostras de MP emitidas durante a queima de biomassa também podem ser úteis para indicar o tipo de biomassa que foi predominantemente queimada (GONÇALVES et al., 2011). Especificamente a razão L/M tem sido utilizada para diferenciar a predominância do tipo de biomassa queimada e do tipo de queima, pois esta resulta em diferentes valores dependendo do tipo de biomassa queimada (PIO et al., 2008; SCHMIDL et al., 2008). O valor da razão L/M para queima controlada de cana-de-açúcar foi 10 (HALL et al., 2012), sendo este similar ao determinado em amostras de MP atmosférico de uma região canavieira do estado de São Paulo (VASCONCELLOS et al., 2010). A razão determinada em amostras da Amazônia foi muito maior (aproximadamente 20) (KUNDU et al., 2010). Já a combustão de diferentes tipos de madeira da Europa e dos Estados Unidos da América resultou em valores (L/M) que variaram de 1 a 6 (GONÇALVES et al., 2011; MEDEIROS; SIMONEIT, 2008).

Estas variações ocorrem pois o conteúdo de celulose (precursor do levoglucosano) é diferente de acordo com parte da planta (caule, galho ou folha). Em geral, o conteúdo de celulose diminui a partir da base dos caules ou ramos para o topo, uma vez que os tecidos maduros (base) acumulam maiores quantidades de metabólitos que as partes mais jovens (topo) (VERVERIS et al., 2004). Assim, espera-se que durante a queima de galhos e folhas as emissões de levoglucosano sejam menores que na queima do caule.

1.6.4 Hidrocarbonetos alifáticos como marcadores

Os hidrocarbonetos alifáticos, particularmente os alcanos lineares, são emitidos por diversas fontes, o que dificulta correlacioná-los a suas origens. Para contornar este problema os hidrocarbonetos alifáticos foram agrupados em séries homólogas. A identificação e quantificação destas séries, aliadas a ferramentas de diagnóstico, permitem avaliar a magnitude das diversas fontes emissoras. Uma das ferramentas de diagnóstico mais úteis é o índice de preferência de carbono (IPC) (BIN ABAS; SIMONEIT, 1996; SIMONEIT, 1989). Trata-se da relação entre os compostos com número par de carbonos e os compostos com número ímpar de carbonos. Para os *n*-alcanos, *n*-alcanais e *n*-alcanonas, o IPC é a razão entre o somatório das concentrações dos homólogos ímpares e o somatório das concentrações dos homólogos pares. Para os *n*-alcanóis e ácidos *n*-alcanóicos o IPC é a razão inversa (tabela 2). Dividindo a cadeia de homólogos em faixas de tamanho, é possível calcular estes índices para contribuições microbianas (C₁₀ a C₂₄) e de ceras de árvores de grande porte (C₂₆ a C₃₄) (tabela 2). Valores de IPC próximos de 1 demonstram emissões antrópicas, como queima de combustíveis fósseis em áreas urbanas, e valores superiores a 3 indicam emissões de constituintes biológicos, diretamente ou pela queima de vegetação, para o MP.

Tabela 2 - Cálculo do Índice de Preferência de Carbono para *n*-alcanos, *n*-alcanais, *n*-alcanonas, *n*-alcanóis e ácidos *n*-alcanóicos (BIN ABAS; SIMONEIT, 1996; SIMONEIT, 1989)

<i>n</i>-alcanos, <i>n</i>-alcanais, <i>n</i>-alcanonas	<i>n</i>-alcanóis e ácidos <i>n</i>-alcanóicos
$\text{IPC}_{\text{global}} = \frac{\sum C_{13} - C_{35}}{\sum C_{12} - C_{34}}$	$\text{IPC}_{\text{global}} = \frac{\sum C_{12} - C_{34}}{\sum C_{13} - C_{35}}$
$\text{IPC}_{\text{parcial (microbiana)}} = \frac{\sum C_{11} - C_{25}}{\sum C_{10} - C_{24}}$	$\text{IPC}_{\text{parcial (microbiana)}} = \frac{\sum C_{10} - C_{24}}{\sum C_{11} - C_{25}}$
$\text{IPC}_{\text{parcial (ceras)}} = \frac{\sum C_{27} - C_{35}}{\sum C_{26} - C_{34}}$	$\text{IPC}_{\text{parcial (ceras)}} = \frac{\sum C_{26} - C_{34}}{\sum C_{27} - C_{35}}$

A determinação do número de carbonos do composto da série homóloga com a maior concentração no MP (C_{máx.}) é outra ferramenta útil na

avaliação das fontes emissoras. Este é utilizado principalmente como indicador das contribuições das plantas vasculares para a atmosfera (BIN ABAS; SIMONEIT, 1996; SIMONEIT, 1989). Quando as emissões de material ceroso, constituinte das cutículas vegetais, são fontes importantes de MP, o valor de $C_{máx.}$ deve ser ímpar e maior que 23, para compostos carbonílicos e alcanos; ou par e maior que 22, para ácidos e álcoois.

Outra ferramenta útil para caracterizar as emissões de material ceroso nas partículas, é o cálculo do comprimento médio da cadeia (CMC). Este parâmetro pode ser calculado para *n*-alcanos (equação 1), *n*-alcanóis e ácidos *n*-alcanóicos (equação 2). Em ambientes com alta influência industrial, e nos quais as emissões florestais são desprezíveis, este parâmetro perde a utilidade (OROS et al., 1999).

$$CMC (n - \text{alcanos}) = \frac{23 \times [C_{23}] + 25 \times [C_{25}] + 27 \times [C_{27}] + \dots + 35 \times [C_{35}]}{[C_{23}] + [C_{25}] + [C_{27}] + \dots + [C_{35}]} \dots\dots\dots \text{equação 1}$$

$$CMC (n - \text{alcanóis, ácidos } n - \text{alcanóicos}) = \frac{22 \times [C_{22}] + 24 \times [C_{24}] + \dots + 34 \times [C_{34}]}{[C_{22}] + [C_{24}] + \dots + [C_{34}]} \dots\dots\dots \text{equação 2}$$

Os *n*-alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados com cadeia linear ou ramificada, de fórmula geral C_nH_{2n+2} , caracterizados por um espectro de massas com fragmentos de razões massa/carga (m/z) 57, 71, 85 e 99 (KITSON; LARSEN; MCEWEN, 1996).

Em geral, no MP atmosférico são determinadas séries de homólogos de *n*-alcanos que variam de C_{10} a C_{40} . A predominância de *n*-alcanos com cadeia carbônica ímpar maior que 20 carbonos, normalmente C_{27} a C_{33} , indica que as fontes principais destes alcanos são as plantas vasculares ou sua queima (SIMONEIT, 1984). Isto ocorre pois as cutículas vegetais (coberturas de cera produzidas pelas células epidérmicas das folhas) são constituídas por compostos com cadeias carbônicas saturadas longas de até 100 carbonos, e com número ímpar de carbono. Estas cadeias podem ser constituídas apenas por carbono e hidrogênio (*n*-alcanos), ou possuírem grupos funcionais (FERREIRA et al., 2005). Para exemplificar, pode ser citada a biossíntese de *n*-alcanos, que ocorre pelo alongamento das cadeias dos ácidos graxos C_{16} e C_{18} , abundantes nas folhas, seguido por reações de

descarboxilação (ROGGE et al., 1993a). Estas ceras podem ser emitidas diretamente para a atmosfera pela ação do vento ou efeito abrasivo das poeiras, devido à sua posição superficial, ou na queima de vegetação (ROGGE et al., 1993b). A liberação direta já foi observada experimentalmente, quando após uma forte ventania, 50% da cera havia sido emitida para a atmosfera (ROGGE et al., 1993b).

As séries de homólogos com número de carbonos menor que 22 estão relacionadas à polens, micro-organismos aéreos ou mobilizados no solo, insetos, e outras fontes biológicas, embora estes compostos também possam ser emitidos antropicamente (SIMONEIT et al., 1991).

Os *n*-alcanóis (aldeídos) e as *n*-alcanonas (cetonas) são compostos carbonílicos com cadeia linear ou ramificada, caracterizados por um espectro de massas com fragmentos de razões massa/carga (*m/z*) 82 e 58, respectivamente (KITSON; LARSEN; MCEWEN, 1996). Os compostos homólogos, *n*-alcanóis e *n*-alcanonas, com número de carbonos maior que 20 são produzidos nas ceras pela oxidação de hidrocarbonetos insaturados (figura 9) (FORSTNER; FLAGAN; SEINFELD, 1997; OROS et al., 1999). Já os compostos com menor massa molecular são produzidos por processos oxidativos na atmosfera, pela atuação microbiana, ou por ações antrópicas sobre os alcanos, alcenos e/ou outros constituintes (FORSTNER; FLAGAN; SEINFELD, 1997).

Figura 9 - Formação de aldeídos e cetonas a partir de alcenos (adaptado de FORSTNER; FLAGAN; SEINFELD, 1997).

As furanonas, um grupo importante de cetonas, foram determinadas em emissões culinárias, como grelhados, assados e frituras de carne (ROGGE et al., 1991). Estas são produtos da reação de lactonização de ácidos carboxílicos encontrados na carne, contudo, podem ser produzidas em processos atmosféricos de foto-oxidação (FORSTNER; FLAGAN; SEINFELD, 1997).

Os *n*-alcanóis são compostos mais polares, pois possuem um grupo hidroxila (OH), e precisam ser derivatizados antes da análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG - EM). O composto a ser analisado por CG deve ser volátil e estável termicamente, porém, quando isto não acontece, particularmente no caso de substâncias de alta massa molar e/ou contendo grupos funcionais fortemente polares, há a necessidade de se fazer uma derivatização. Esta consiste em reagir a substância a ser analisada com agentes derivatizantes para que o produto possua as características adequadas para que a CG possa ser efetuada (BONATO, 2006). Os derivados trimetil silanizados (TMS) dos *n*-alcanóis são caracterizados pelos fragmentos de razão m/z 73 e 75 (KITSON; LARSEN; MCEWEN, 1996). Assim como para as outras séries de homólogos, os *n*-alcanóis com cadeia carbônica maior que 20 associam-se a emissões de ceras vegetais, e para cadeias menores as fontes são antrópicas e/ou microbiológicas (BIN ABAS; SIMONEIT, 1996).

Os ácidos *n*-alcanóicos são compostos com cadeia linear ou ramificada, com um grupo carboxila. Eles também são derivatizados antes das análises por CG - EM, e caracterizados por um espectro de massas com fragmentos de razões massa/carga (m/z) 74 e 87 (KITSON; LARSEN; MCEWEN, 1996). Nas amostras de MP estes compostos normalmente têm cadeias carbônicas com até 34 carbonos, sendo que, os compostos com cadeia de 20 a 36 carbonos são provenientes de ceras (SIMONEIT, 1997) e os que apresentam cadeia menor são de emissões microbiológicas (BIN ABAS; SIMONEIT, 1996). Estes compostos também podem ser emitidos em atividades culinárias, sendo que os ácidos *n*-hexadecanóico (palmítico) e *n*-nonadecanóico (esteárico) são emitidos em maiores quantidades (ROGGE et al., 1991). Outras fontes de ácidos *n*-alcanóicos são as emissões de combustíveis veiculares, detritos resultantes do desgaste dos pneus e poeiras das estradas, mas nestes casos são emitidos ácidos *n*-alcanóicos de baixa massa molar (cadeia carbônica menor que 18 carbonos) (ROGGE et al., 1997).

1.6.5 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como marcadores e seus impactos na saúde

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são compostos orgânicos bastante estudados na atmosfera. Há mais de 100 diferentes HPA, mas 16 deles são considerados prioritários, segundo a agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (USEPA) (figura 10), pois possuem características mutagênicas e/ou carcinogênicas (WHO-IARC, 2010).

Figura 10 - Estrutura dos 16 HPA considerados prioritários segundo a agência de proteção ambiental dos Estados Unidos.

Existem diversas vias de entrada dos HPA no corpo humano, já sua excreção ocorre via urinária. Durante a metabolização, há a formação de um composto que pode reagir com a guanina e resultar em tumoração (figura 11) (LOPES; ANDRADE, 1996). O tamanho da partícula influencia diretamente na via de entrada desses compostos no organismo, e também na sua ação.

Os HPA com seis anéis normalmente estão associados às partículas respiráveis, com tamanho variando de 0,3 a 1,0 μm , e uma fração pequena destes compostos está associada às partículas ultrafinas (0,09 a 0,14 μm), por isso, estes podem entrar em diversas regiões do corpo humano facilmente, como na circulação sanguínea.

Figura 11 - Exemplo do mecanismo de ação dos HPA no corpo humano. Neste exemplo foi apresentado o mecanismo de ação do benzo(a)pireno (LOPES; ANDRADE, 1996).

O benzo(a)pireno (BaP) é frequentemente utilizado como um marcador para a exposição total aos HPA carcinogênicos, já que sua contribuição para o potencial carcinogênico total é alto. A parametrização do risco à saúde devido à exposição dos seres humanos aos HPA carcinogênicos é realizada utilizando o índice benzo(a)pireno equivalente (BaPE) (equação 3). A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda como limite máximo deste índice 1 ng m^{-3} .

$$BaPE = (0,06 \times BaA) + (0,07 \times BFs) + (BaP) + (0,6 \times DBahA) + (0,08 \times I(cd)P)$$

..... equação 3

- sendo BaA a concentração de benzo(a)antraceno, BFs o somatório das concentrações de benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno, BaP a concentração de benzo(a)pireno, DBahA a concentração de dibenzo(a,h)antraceno, e I(cd)P a concentração de indeno(1,2,3-cd)pireno

Os HPA podem ser emitidos por diversas fontes. As naturais têm contribuição muito limitada, e incluem queima espontânea de florestas e erupções vulcânicas (BAEK et al., 1991; KIM et al., 2013). As principais contribuições destes compostos para a atmosfera são as emissões antrópicas, dentre as quais podem ser citadas as fontes móveis: emissões veiculares de motores a diesel e gasolina; e as fontes estacionárias: queima de biomassa (aquecimento residencial, culinária, queima de florestas e cana-de-açúcar), queima de carvão, processos industriais, geração de energia e incineração (BAEK et al., 1991; GODOI et al., 2004; KEYTE; HARRISON; LAMMEL, 2013; KIM et al., 2013; SOUZA et al., 2014; VASCONCELLOS et al., 2003).

Os HPA são formados em processos de combustão incompleta em altas temperaturas ou pirólise da matéria orgânica, pela fusão de dois ou mais anéis benzênicos, heterociclos ou outros (figura 12). A formação pirolítica dos HPA é altamente complexa e variável, e depende de fatores como pressão, tipo de biomassa, quantidade de O₂ e principalmente da temperatura (LOPES; ANDRADE, 1996; RICHTER; HOWARD, 2000).

Figura 12 - Esquema da formação de HPA em altas temperaturas (LOPES; ANDRADE, 1996).

Os HPA estão presentes na atmosfera como constituintes gasosos ou adsorvidos no material particulado (figura 13) (BROWN et al., 1996). Os que possuem 3 anéis em sua estrutura estão predominantemente na fase vapor, e os que possuem 4 ou mais anéis estão predominantemente no MP (CARUSO; ALABURDA, 2008). Assim as análises destes compostos podem ser realizadas em ambas as fases: gasosa e particulada (DIMASHKI; HARRAD; HARRISON, 2000; VASCONCELLOS et al., 2003).

Figura 13 - Distribuição dos HPA nas fases gasosa e particulada (RÊ-POPPI; SANTIAGO-SILVA, 2005).

Os HPA estão presentes em baixas concentrações na atmosfera, embora possam ser suficientes para causar problemas à população. Essas baixas concentrações dificultam a quantificação dessas espécies. Normalmente a extração destes compostos do MP é realizada por *Soxhlet*, e sua identificação e quantificação é realizada por CG - EM. Devido às grandes emissões veiculares e por afetarem a saúde, parte dos trabalhos sobre HPA são realizados nas grandes cidades. Como exemplos podem ser citados, a determinação de HPA no material particulado em diferentes regiões da área metropolitana de São Paulo (DE MARTINIS et al., 2002; UMBUZEIRO et al., 2008; VASCONCELLOS et al., 2003); em uma estrada movimentada de Londres (BROWN et al., 1996), e em 6 diferentes sítios que representam emissões industriais, comerciais, residenciais, veiculares e rurais de Hong

Kong (ZHENG et al., 1997). Outras fontes de HPA para o MP também foram avaliadas, como a queima de carvão no Mato Grosso do Sul (RÉ-POPPI; SANTIAGO-SILVA, 2005), e a queima da cana-de-açúcar em Araraquara (DE ARAGÃO UMBUZEIRO et al., 2008; GODOI et al., 2004; SOUZA et al., 2014) e em Piracicaba (DE ARAGÃO UMBUZEIRO et al., 2008).

A descoberta do potencial carcinogênico e mutagênico dos derivados de HPA, nitro e oxi-HPA, impulsionou a realização de trabalhos sobre estes compostos e suas ações (BAEK et al., 1991; DE ARAGÃO UMBUZEIRO et al., 2008; FRANCO et al., 2010; KEYTE; HARRISON; LAMMEL, 2013; KIM et al., 2013; SOUZA et al., 2014). Os nitro e oxi-HPA também são emitidos por diversas fontes incluindo os processos de combustão, emissões veiculares, sistemas de aquecimento a querosene, processos industriais, geração de energia, incineração e reações fotoquímicas (CICCIOLI et al., 1996; DIMASHKI; HARRAD; HARRISON, 2000; KEYTE; HARRISON; LAMMEL, 2013).

O sistema de duplas ligações conjugadas que os HPA e seus derivados possuem os tornam quimicamente pouco reativos, porém podem ocorrer reações de foto-oxidação, reações com ozônio e reações com óxidos de nitrogênio, que são os processos químicos potencialmente mais importantes para a remoção dos HPA da atmosfera (FOX; OLIVE, 1979; LOPES; ANDRADE, 1996). Devido à sua estabilidade, eles podem percorrer grandes distâncias, e durante o percurso sofrem transformações físico-químicas que modificam as estruturas, o perfil de concentrações e a distribuição entre as fases gasosa e particulada (ATKINSON et al., 1987; CICCIOLI et al., 1996).

Para avaliar as origens dos HPA, que sofrem diversas transformações, podem ser utilizadas ferramentas matemáticas. Enquanto os parâmetros IPC, $C_{máx.}$ e CMC permitem avaliar a contribuição de ceras e/ou antrópicas, existem outras relações aplicáveis à compostos de natureza predominantemente antrópica, como no caso das razões entre as concentrações de HPA (tabela 3).

Tabela 3 - Cálculo de relações entre concentrações de HPA

Razões	Compostos utilizados no cálculo
$\frac{\text{CHPA}}{\text{THPA}}$	CHPA - somatório das concentrações dos seguintes HPA: fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(k)fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(ghi)perileno; THPA - concentração total de HPA
$\frac{\text{BeP}}{(\text{BeP} + \text{BaP})}$	BeP - benzo(e)pireno; BaP - benzo(a)pireno
$\frac{\text{Phe}}{(\text{Phe} + \text{Ant})}$	Phe - fenantreno; Ant - antraceno
$\frac{\text{Flt}}{(\text{Flt} + \text{Pyr})}$	Flt - fluoranteno; Pyr - pireno
$\frac{\text{I(cd)P}}{(\text{I(cd)P} + \text{BghiP})}$	I(cd)P - indeno(1,2,3-cd)pireno; Bghi - benzo(ghi)perileno

A razão CHPA/THPA (tabela 3) é utilizada para avaliar a importância dos HPA produzidos por combustão de biomassa relativamente àqueles de origem petrogênica. Para emissões veiculares de origem petrogênica, os valores de CHAP/THAP determinados foram 0,51 para automóveis com catalisador, 0,41 para automóveis sem catalisador e 0,30 para caminhões (ROGGE et al., 1993c). Em áreas rurais sem tráfego de automóveis esta razão foi superior a 0,70 (GOGOU et al., 1996).

Para avaliar a labilidade do benzo(a)pireno (BaP), que é o HPA com maior potencial mutagênico e carcinogênico, pode ser calculada a razão entre a concentração de benzo(e)pireno (BeP) e o somatório das concentrações de BaP e BeP (tabela 3). O BeP é um isômero do BaP, porém, o primeiro é mais estável que o segundo, e na presença de luz ocorre a fotodegradação do BaP produzindo BeP. Valores elevados dessa razão indicam que o MP possui alto tempo de vida na atmosfera, isto é, o MP atmosférico está envelhecido (ZHENG et al., 2000).

A razão Phe/(Phe + Ant) (tabela 3) também é útil na avaliação das fontes de MP para a atmosfera. Esta permite avaliar a magnitude das emissões petrogênicas em relação à queima de biomassa, e valores maiores que 0,70 são atribuídos aos óleos lubrificantes e combustíveis fósseis (SICRE et al., 1987).

Outra relação importante é a razão entre as concentrações de fluoranteno (Flt) e pireno (tabela 3), e os valores característicos de emissões

de óleos lubrificantes automotivos e sua queima são menores que 0,4 (ALMEIDA AZEVEDO; SILVEIRA MOREIRA; SOARES DE SIQUEIRA, 1999).

Outro tratamento matemático importante avalia as emissões de combustão de biomassa e emissões dos hidrocarbonetos petrogênicos. Os compostos indeno(1,2,3-cd)pireno (I(cd)P) e benzo(ghi)perileno (BghiP) são emitidos pelas fontes citadas anteriormente, e resultados de I(cd)P/(I(cd)P + BghiP) aproximadamente 0,6 são característicos de queima de biomassa, como madeira, já valores próximos a 0,2 - 0,3 são de emissões veiculares (GOGOU et al., 1996; KAVOURAS; MIHALOPOULOS; STEPHANOU, 1999).

O 1-metil-7-isopropilfenantreno, nome usual reteno, é um marcador de queima de biomassa e altas concentrações deste composto indicam forte influência dessa fonte (SIMONEIT, 2002). Isto ocorre, pois este é um produto derivado de ácidos resínicos e abiético, os quais estão presentes nas resinas das plantas (figura 14) (RAMDAHL, 1983).

Figura 14 - Esquema da degradação térmica do ácido abiético (I) para a formação de reteno (IV) (RAMDAHL, 1983).

1.6.6 Esteróis como marcadores

Os fitoesteróis são esteróis biossintetizados a partir do esqualeno pelas plantas fotossintéticas. Os esteróis mais abundantes no MP atmosférico são o colesterol (C₂₇), o ergosterol (C₂₇), o campesterol (C₂₈), o β -sitosterol (C₂₉) e estigmasterol (C₂₉) (SIMONEIT et al., 1991) (figura 15). Entretanto, o esterol

predominante varia de acordo com a localização do ponto amostral, sugerindo que as emissões de cada um deles estão relacionadas às comunidades botânicas de cada região e com as condições climáticas. Por exemplo, as emissões de β -sitosterol são características de queima de *Gramineae* (OROS et al., 2006), e as de estigmasterol de queima de madeira dura (GONÇALVES et al., 2010). Já o colesterol pode ser emitido pela vegetação, ou no cozimento de carnes, entretanto, as concentrações deste composto determinadas nas partículas emitidas em atividades culinárias é menor que as determinadas em partículas de emissões vegetais (NOLTE et al., 1999).

Figura 15 - Estrutura dos esteróis mais abundantes no MP atmosférico.

1.6.7 Fenóis como marcadores

Os compostos fenólicos são marcadores caracterizados por uma ou mais hidroxilas ligadas a um anel aromático. Os derivados fenóis-TMS são caracterizados pelos fragmentos de razão m/z 151 e 166 (KITSON; LARSEN; MCEWEN, 1996). A maior parte dos compostos fenólicos tem origem vegetal, e fazem parte da parede celular, da alelopatia e da regulação do crescimento

das plantas. Estes compostos podem ser determinados no MP atmosférico, pois são liberados pelas plantas e condensam facilmente nas partículas (KJÄLLSTRAND; RAMNÄS; PETERSSON, 1998). Estes compostos também podem ser emitidos pela volatilização dos detritos vegetais biodegradados e/ou pela queima de biomassa (KJÄLLSTRAND; PETERSSON, 2001; KJÄLLSTRAND; RAMNÄS; PETERSSON, 1998).

Os compostos fenólicos incluem metoxifenóis, polifenóis e alquil fenóis. Os metoxifenóis, que são os compostos fenólicos determinados em maiores concentrações na atmosfera, são componentes semi-voláteis das partículas de queima, produzidos na degradação térmica, oxidação/pirólise, da lignina (KJÄLLSTRAND; PETERSSON, 2001). A lignina é uma das principais constituintes das plantas, e é responsável pela resistência e rigidez dos caules.

Os metoxifenóis podem ser classificados em três grupos de acordo com as suas origens, são eles: compostos tipo guaiacil ou vanilil, tipo siringil e tipo coumaril (SIMONEIT et al., 1993). Os tipo vanilil (vanilina e ácido vanílico) podem ser emitidos na combustão de madeira mole e dura, porém, apenas a queima de madeira dura emite compostos siringil (siringaldeído e ácidos sirínico e sinápico) (SIMONEIT et al., 1993). Já as queimas de cana-de-açúcar e tundra emitem principalmente derivados coumaril (ALVES, 2008; OROS et al., 2006).

1.6.8 Ácidos orgânicos como marcadores

Ácidos resínicos, hidroxiácidos, oxiácidos e ácidos aromáticos também têm sido determinados no MP atmosférico. Os ácidos resínicos isopimárico e pimárico são produtos naturais presentes nas resinas, enquanto, o ácido desidroabiético é um produto da oxidação de outro ácido resínico (SIMONEIT et al., 2000). Por outro lado, os hidroxiácidos e oxiácidos, como ácido láctico, levulínico e glicólico são emitidos durante as queimas, como produtos da hidrólise da hemicelulose (GIRISUTA, 2007; GRAHAM et al., 2002). Já os

ácidos aromáticos são formados durante a pirólise de polissacarídeos (GRAHAM et al., 2002).

2 OBJETIVOS

Os objetivos globais deste trabalho foram: 1) determinar a composição química do material particulado atmosférico de diferentes localidades, e 2) utilizar uma diversidade de marcadores químicos para identificar as possíveis fontes desse material particulado.

Os objetivos específicos foram:

a) Adaptar e validar o método para análise dos marcadores de queima de biomassa: levoglucosano, manosano e galactosano, e determinar suas concentrações em amostras de material particulado atmosférico das cidades de Ourinhos e Araraquara (regiões canavieiras);

b) Quantificar no material particulado atmosférico de regiões canavieiras diversos compostos orgânicos das classes funcionais dos alcanos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, aldeídos, cetonas, álcoois, ésteres, ácidos, açúcares e polióis, a fim de caracterizar a composição química desses aerossóis, e identificar marcadores que possam explicar suas fontes;

c) Classificar o material particulado atmosférico de regiões canavieiras de acordo com a polaridade dos compostos orgânicos, pois partículas hidrofílicas podem atuar como núcleos de condensação de nuvens;

d) Comparar as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no material particulado atmosférico das cidades de Ourinhos e Araraquara com as recomendações da organização mundial da saúde;

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Sítios amostrais

As coletas de MP neste trabalho foram realizadas em Ourinhos (OUR) e Araraquara (AQA) que estão localizadas em regiões que sofrem grandes impactos da indústria canavieira (figura 16).

Figura 16 - Localização dos sítios de amostragem.

Ourinhos (Coordenadas: Latitude: 22°57'58"S ou -22,966111; Longitude: 49°54'41"W ou -49,911389) localiza-se na região sudoeste do estado, a 335 km da cidade de São Paulo. A cidade possui uma área de 296 km² e 103 mil habitantes. A economia do município é baseada na produção agroindustrial, e cerca de 56% de seu território corresponde à plantação de cana-de-açúcar, sendo que a microrregião geográfica de OUR é responsável por aproximadamente 2% da produção de cana do estado (IBGE, 2013).

Araraquara (Latitude: 21°48'49"S ou -21,813611; Longitude: 48°11'54"W ou -48,198333) está localizada na região central do estado, a 252 km de São Paulo. A cidade possui uma população de 209 mil habitantes e uma área de 1.004 km². A economia da cidade também é agroindustrial,

entretanto, além da cultura da cana-de-açúcar, outra importante atividade é o plantio da laranja. A microrregião é responsável por aproximadamente 5% da produção de cana do estado, sendo que cerca de 37% do território da cidade corresponde à plantação de cana-de-açúcar (IBGE, 2013).

3.2 Equipamentos e materiais para amostragem

As amostras de material particulado (MP) total e fracionado por tamanho foram coletadas em filtros de fibra de vidro da marca Whatman, sem especificação do tamanho de poro, com área de 509,04 cm² (25,2 x 20,2 cm) para amostras de MP total, e 201,63 cm² (14,1 x 14,3 cm) para amostras de MP fracionado. Após a coleta os filtros foram embalados em papel alumínio e saco plástico limpos, e armazenados a -22 °C.

Um amostrador de grande volume (Hi-Vol) da marca Tisch Environmental Inc., modelo TE-5000 High Volume TSP Lead Sampler in Ambient Air foi operado em um fluxo de 1.140 L de ar min⁻¹ (figura 17). As amostras fracionadas foram coletadas utilizando um impactador de cascata de 6 estágios, com cortes aerodinâmicos em 7,2; 3,0; 1,5; 0,95 e 0,49 µm.

As análises do número de partículas por tamanho foram realizadas pelo grupo do professor Arnaldo Cardoso da UNESP de Araraquara utilizando um contador ótico de partículas da TSI TRUST. SCIENCE. INNOVATION, modelo 9350, que faz medidas durante 2 minutos a cada 10 minutos, em 6 faixas de tamanho diferentes: 0,3 - 0,5; 0,5 - 1,0; 1,0 - 3,0; 3,0 - 5,0; 5,0 - 10,0 e >10 µm.

Figura 17 - Amostrador de grande volume com destaques para um filtro antes e após amostragem de MP.

3.3 Amostragem em Ourinhos e Araraquara

Na cidade de OUR as amostras de material particulado foram coletadas durante uma campanha intensiva de 2 a 28 de agosto de 2010, no campus da Universidade do Estado de São Paulo (UNESP) (figura 18). As amostragens foram realizadas em diferentes intervalos de tempo a fim de identificar as flutuações diurnas na composição do MP e nas suas fontes. Amostras diurnas frequentemente foram coletadas das 09:30 às 16:00, e as amostras noturnas das 20:00 às 06:30 (algumas coletas foram realizadas das 20:00 às 09:30). Amostragens de 24 e 48 horas também foram realizadas.

Figura 18 - Foto das instalações para as amostragens de MP em Ourinhos.

Em AQA as amostras de material particulado foram coletadas a aproximadamente 3 metros de altura durante os períodos de safra e de entressafra de cana-de-açúcar, de maio de 2010 a fevereiro de 2012, no campus da UNESP (figura 19). No período de maio a julho de 2010 foram realizadas amostragens diurnas (frequentemente das 09:30 às 16:00) e noturnas (frequentemente das 20:00 às 06:30). De setembro de 2010 a fevereiro de 2012 as amostragens foram de 24 horas.

Figura 19 - Foto das instalações para as amostragens de MP em Araraquara.

3.4 Dados meteorológicos

Para ambos os sítios, OUR e AQA, foram produzidas as trajetórias de massas de ar de retorno de três dias. As trajetórias foram produzidas utilizando o modelo HYSPLIT NOAA (disponível em <http://www.arl.noaa.gov>), com o conjunto de dados meteorológicos do sistema de assimilação global e o modelo de cálculo de velocidade vertical para as coordenadas dos sítios.

3.5 Método para determinação de levoglucosano no material particulado

Os detalhes metodológicos utilizados durante o desenvolvimento/otimização do procedimento analítico serão especificados durante a apresentação dos resultados, devido ao grande número de variáveis envolvidas no trabalho. Resumidamente, a análise de levoglucosano no material particulado seguiu as seguintes etapas:

1. Amostragem de material particulado em filtro de fibra de vidro utilizando um amostrador Hi-Vol;
2. Extração com 20 mL de uma mistura de diclorometano:metanol (4:1, v/v) por três vezes sob agitação em ultrassom por 30 minutos cada. Antes da extração o filtro (aproximadamente 40 cm²) foi cortado em pequenos pedaços com tesoura (para aumentar a superfície de contato);
3. Filtração em sistema Millex-PVDF (fluoreto de polivinilideno da Millipore, JBR610222, ϕ = 13 mm, com poro de 0,45 μ m);
4. Derivatização com 40 μ L de N,O-bis-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (BSTFA) com 1% de trimetilclorossilano (TMCS) e 10 μ L de piridina a 70 °C, por 1 hora;
5. Análise do derivado monossacarídeo por CG - EM.

A eficiência do método de extração para o levoglucosano se reproduz para seus isômeros, portanto, este mesmo procedimento foi utilizado para a

determinação das concentrações de galactosano e manosano nas amostras de MP.

Os solventes utilizados nesta etapa foram: metanol da marca J. T. Baker, diclorometano e hexano Mallinckrodt, além de acetato de etila, utilizado na lavagem da seringa de injeção; todos de grau HPLC. Os reagentes foram: BSTFA e TMCS da marca Aldrich e piridina da Merck.

Para as extrações foi utilizado um ultrassom da Thornton modelo T14 e para concentrar as soluções orgânicas foram utilizados evaporadores rotativos da marca Büchi, operando sob pressão reduzida de aproximadamente 30 mmHg; e também fluxo de nitrogênio grau 5.0 analítico.

As análises por CG - EM foram realizadas em um equipamento SHIMADZU S/PLUS QP-2010 com coluna analítica HP-5 (5% fenil dimetilpolissiloxano, 30 m x 250 μm x 0,25 μm).

As condições cromatográficas utilizadas foram: hélio como gás de arraste a uma vazão de 1,3 mL min⁻¹; temperatura do injetor e da fonte de íons no espectrômetro de massas de 280 e 230 °C, respectivamente. O programa de temperatura da coluna consistiu de injeção a 65 °C, mantido nesta temperatura por 2 min, aumento de 6 °C min⁻¹ até 300 °C e posterior isoterma nesta temperatura por 15 min. O EM foi operado no modo de impacto de elétrons com uma energia de ionização de 70 eV. Para análises no modo scan a faixa de scan foi de 50 até 650 Da a 1,27 scan s⁻¹ e no modo de monitoramento do íon selecionado foram monitorados os íons de razão massa/carga 204 e 217. As amostras foram analisadas no modo split, com razão de split de 50.

3.6 Análise de especiação de orgânicos

A análise de especiação de orgânicos no material particulado foi realizada conforme descrito em ALVES et al. (2011a), resumidamente:

1. Os filtros de fibra de vidro contendo o MP (aproximadamente 17 cm²) foram extraídos com 300 mL de diclorometano por 24 horas em refluxo. Este extrato foi filtrado em membrana de fibra de quartzo previamente calcinada (Whatman, ϕ = 47 sem especificação do tamanho de poro). Posteriormente, o filtro de fibra de vidro foi novamente extraído, mas nesta etapa com 25 mL de metanol por três vezes sob agitação em ultrassom por 10 minutos cada. Este extrato também foi filtrado na membrana de quartzo utilizada para filtrar o extrato em diclorometano;
2. Os extratos em diclorometano e metanol foram combinados;
3. Posteriormente o extrato foi submetido a um procedimento de cromatografia líquida por gradiente, utilizando sílica gel como fase estacionária. Nesta técnica foram utilizados solventes de polaridade crescente, sequência descrita na tabela 4, para separar classes de compostos. As diferentes misturas de solventes foram eluídas sucessivamente através da coluna, resultando em cinco frações separadas;

Tabela 4 – Quantidades e composições das fases móveis utilizadas no fracionamento e a respectiva fração

Fração	Fase Móvel	Volume (mL)	Compostos a separar
1 ^a	Hexano	15	Alcanos
2 ^a	Hexano + Tolueno*	9,6 + 5,4	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
3 ^a	Hexano + Diclorometano	7,5 + 7,5	Aldeídos e Cetonas
4 ^a	Hexano + Acetato de etila	12 + 8	Álcoois e Ésteres
5 ^a	Ác. Fórmico 4% em metanol	30	Ácidos e Sacarídeos

*O solvente utilizado na 2^a fração forma uma mistura azeotrópica de máximo, isto é, com a junção dos 2 solventes é obtida uma mistura com um ponto de ebulição mais elevado que os solventes individualmente. Para diminuir este ponto de ebulição foi adicionado metanol antes da evaporação.

4. A cada uma das frações foram adicionados 25 ou 50 μ L de padrão interno (PI - tabela 5);

Tabela 5 - Volumes de padrão interno (PI) e suas composições utilizados em cada fração

Fração	Composição e concentração	Volume de PI
	do PI (ng μL^{-1})	adicionado (μL)
1 ^a	tetracosano d ₅₀ 50,51 e clorohexadecano 20,71	50
2 ^a	clorohexadecano 7,455 e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	25
3 ^a	tetracosano d ₅₀ 25,00 e clorohexadecano 49,71	25
4 ^a	tetracosano d ₅₀ 67,01 e clorohexadecano 121,8	50
5 ^a	tetracosano d ₅₀ 101,2 e clorohexadecano 172,8	25

5. A análise dos compostos foi realizada por CG - EM, utilizando os fatores de resposta do analito em relação ao padrão interno. As frações 4 e 5 foram derivatizadas previamente à análise cromatográfica, pois estes compostos não são voláteis. A derivatização foi realizada com 50 μL de BSTFA com 1% de TMCS a 70 °C, por 3 horas.

Os solventes utilizados na etapa de extração foram: diclorometano da marca Fischer Scientific e metanol da Merck, e para os fracionamentos hexano, tolueno, acetato de etila e diclorometano da marca Fischer Scientific, metanol da Merck e ácido fórmico da Aldrich. A sílica gel utilizada como fase estacionária era da Merck: 230 - 400 mesh, 60 Å Merck Grade 9385. O reagente de derivatização, BSTFA com TMCS, da marca Supelco.

Para concentrar as soluções orgânicas foram utilizados evaporadores rotativos da marca IKA, modelo HB10 basic e Laborota 4002 - digital; e também fluxo de nitrogênio grau 5.0 analítico.

Apenas por uma questão de conveniência, para as análises das frações de 1 a 3 foi utilizado um CG Trace Ultra, quadrupolo DSQ II da Thermo Scientific. Para as frações 4 e 5 foi utilizado um CG modelo 6890, quadrupolo MSD 5973 da Hewlett Packard. Ambos equipados com coluna TRB (60 m x 250 μm x 0,25 μm), e as seguintes condições cromatográficas: hélio como gás de arraste a uma vazão de 1,2 mL min⁻¹; sendo o EM operado no modo de impacto de elétrons com uma energia de ionização de 70 eV. O

programa de temperatura da coluna consistiu de injeção a 60 °C, mantido nesta temperatura por 1 min, aumento de 10 °C min⁻¹ até 150 °C, novo aumento de 150 °C para 290 °C (5 °C min⁻¹) e posterior isoterma nesta temperatura por 30 min. As amostras foram analisadas no modo splitless.

3.7 Método para determinação de potássio no material particulado

As concentrações de potássio e cálcio apresentadas neste trabalho foram determinadas em amostras coletadas em filtros de fibra de vidro utilizando um sistema Hi-Vol. As análises foram realizadas em colaboração com as alunas de iniciação científica Caroline Scaramboni e Leila Bizuti.

O filtro de fibra de vidro contendo o material particulado (aproximadamente 4 cm²) foi cortado em pequenos pedaços com tesoura, para aumentar a superfície de contato e extraído com 10 mL de água ultrapura/Milli-Q (obtida com o sistema Simplicity da Millipore), por duas vezes sob agitação em ultrassom por 15 minutos cada.

Os extratos foram centrifugados e filtrados em sistemas Millex-PVDF (fluoreto de polivinilideno da Millipore, JBR610222, ϕ = 13 mm, com poro de 0,45 μ m). As análises de potássio foram realizadas por espectrofotometria de emissão atômica, e atomização em chama de ar/acetileno. O espectrômetro utilizado é da marca Shimadzu, modelo AA680, sendo que o comprimento de onda utilizado para análise de potássio foi de 766,5 nm.

Para as extrações desta etapa foi utilizado um ultrassom da Thornton modelo T14 e uma centrífuga da FANEM (centrífuga Excelsa II) modelo 206 BL.

3.8 Método para determinação de açúcares totais no material particulado

As concentrações de açúcares totais apresentadas neste trabalho foram determinadas em amostras de MP coletadas em filtro de fibra de vidro utilizando um sistema Hi-Vol. As análises também fazem parte de uma colaboração com a aluna de iniciação científica Caroline Scaramboni.

O filtro de fibra de vidro contendo o material particulado (aproximadamente 4 cm²) foi cortado em pequenos pedaços com tesoura (para aumentar a superfície de contato), e extraído com 1 mL de água ultrapura/Milli-Q (obtida com o sistema Simplicity da Millipore), por duas vezes sob agitação em ultrassom (Thornton modelo T14) por 15 minutos cada. Os extratos foram centrifugados (centrífuga FANEM Excelsa II, modelo 206 BL) e filtrados em sistema Millex-PVDF (fluoreto de polivinilideno da Millipore, JBR610222, ϕ = 13 mm, com poro de 0,45 μ m).

A determinação de açúcares totais foi feita pelo "método da antrona", conforme descrito por Fartas et al. (2009). Brevemente, o reagente de antrona foi preparado pela dissolução de antrona (Sigma - Aldrich 97%) em ácido sulfúrico 97%. Esta solução foi adicionada aos extratos das amostras e às soluções padrão de glicose (Fluka) em diferentes concentrações para a construção da curva de calibração, durante as adições o sistema foi mantido a 0 °C. Posteriormente, estas soluções foram levadas a banho maria a 100 °C por 10 minutos. Após esse período, os tubos foram resfriados em banho de água a 4 °C por 5 minutos, e posteriormente mantidos em temperatura ambiente por mais 5 minutos. Neste processo, formou-se um cromóforo, e a determinação da sua absorvância foi feita no espectrofotômetro UV-1800 Shimadzu UV Spectrophotometer, no comprimento de onda de 620 nm.

3.9 Método para determinação de carbono orgânico solúvel em água no material particulado

As concentrações de carbono orgânico solúvel em água (COSA) apresentadas neste trabalho foram determinadas em amostras de MP coletadas em filtro de fibra de vidro utilizando um sistema Hi-Vol. As análises foram realizadas pela aluna de mestrado Michele de Lima Souza (UNESP - Araraquara).

O filtro de fibra de vidro contendo o material particulado (aproximadamente 4 cm²) foi cortado em pequenos pedaços com tesoura (para aumentar a superfície de contato), e extraído com 1 mL de água purificada (osmose reversa - marca Gehaka), por duas vezes sob agitação em ultrassom (Ultracleaner) por 15 minutos cada. Os extratos foram centrifugados (centrífuga Centribio), e a esta solução foram adicionados 2,5 mL de água purificada (osmose reversa - marca Gehaka). Esta solução foi novamente centrifugada e submetida à análise de carbono orgânico.

A determinação de COSA foi feita em um analisador de carbono TOC 5000A - Shimadzu com catalisador de sensibilidade normal. Este equipamento mede as concentrações de carbono total (CT) e de carbono inorgânico (CI) da amostra.

Para a determinação de CT, a amostra injetada é carregada em fluxo de ar sintético ultrapuro (livre de CO₂) para um tubo de combustão a uma temperatura de 680 °C contendo platina suportada em alumina, onde é oxidada a CO₂. Para a determinação de CI a amostra é injetada em solução de ácido fosfórico 25%, e todo carbono inorgânico é convertido a CO₂. O CO₂ produzido tanto na oxidação catalítica, como o proveniente de carbono inorgânico, é quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo (FONSECA et al., 2006). O equipamento possui um limite de detecção de 0,12 mg L⁻¹ para CT.

As determinações de COSA nas amostras foram realizadas imediatamente após o procedimento de extração.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Validação Analítica

4.1.1 Levoglucosano

4.1.1.1 Otimização do método

Para as amostragens de MP foram testados os filtros de fibra de quartzo, fibra de vidro e nitrato de celulose. O filtro de nitrato de celulose dissolveu-se durante o processo de extração, enquanto os filtros de fibra de quartzo e de vidro foram satisfatórios. Embora, o filtro de fibra de quartzo normalmente seja utilizado para as amostragens de MP, a utilização deste filtro exigiu mais de uma etapa de filtração para evitar interferências no sinal levoglucosano-TMS. Portanto, o filtro de fibra de vidro foi escolhido para as amostragens.

Diversas soluções extratoras contendo diferentes proporções de diclorometano:metanol ou só metanol, e diversos procedimentos de extração foram estudados, sendo que o melhor resultado foi obtido utilizando 20 mL de uma mistura diclorometano:metanol (4:1), por três vezes durante 30 minutos cada, sob agitação em ultrassom (VASCONCELLOS et al., 2010).

Também foi testada a centrifugação ou filtração do extrato. Os testes de filtração foram realizados utilizando membranas de fibra de vidro, membranas de teflon, ou sistemas de filtração do tipo Millex. O extrato filtrado no sistema Millex gerou um cromatograma bem definido, com elevadas recuperações. Portanto, este sistema foi utilizado nas análises das amostras de material particulado.

Dois procedimentos de derivatização alterando as proporções dos reagentes BSTFA com 1% de TMCS e piridina, e o tempo de reação foram testados. Os dois procedimentos resultaram em cromatogramas satisfatórios, no entanto, para as análises, foram realizadas derivatizações com 40 µL de BSTFA com 1% de TMCS e 10 µL de piridina por 1 h a 70 °C.

O método com as condições otimizadas, resumidas abaixo, resultou em cromatogramas satisfatórios (figura 20).

1. Amostragem de material particulado em filtro de fibra de vidro;
2. Extração com 20 mL de uma mistura de diclorometano:metanol (4:1, v/v) por três vezes sob agitação em ultrassom por 30 minutos cada;
3. Filtração em sistema Millex-PVDF (fluoreto de polivinilideno da Millipore, JBR610222, $\phi = 13$ mm, com poro de 0,45 μm);
4. Derivatização com 40 μL de BSTFA com 1% de TMCS e 10 μL de piridina a 70 $^{\circ}\text{C}$, por 1 hora;
5. Análise do derivado monossacarídeo por CG - EM.

Figura 20 - Cromatograma do derivado levoglucosano-TMS, após extração utilizando o método otimizado.

4.1.1.2 Linearidade do método

A linearidade do método foi avaliada com soluções padrão de levoglucosano nas seguintes massas em μg : 0,5 ($n = 5$); 1,0 ($n = 5$); 2,5 ($n = 5$); 5,0 ($n = 6$); 10,0 ($n = 5$); 15,0 ($n = 3$); 25,0 ($n = 6$); 30,0 ($n = 3$); 35,0 ($n = 3$) e 50,0 ($n = 3$). Foi utilizado o método da derivatização direta, ou seja, soluções padrão de levoglucosano foram derivatizadas e analisadas diretamente sem o processo de extração (figura 21). A construção da curva analítica dessa forma foi possível porque o método de extração otimizado apresentou altas recuperações.

Figura 21 - Relação entre área do pico e massa de levoglucosano. A linha apresentada representa a correlação linear de 0,5 a 30 μg .

Ocorreu um aumento linear da área do pico do derivado levoglucosano-TMS de 0,5 até 30 μg , sendo a equação $A = 4,87 \times 10^5 \times m_{\text{levoglucosano}} - 7,36 \times 10^5$; e o coeficiente de correlação linear de 0,9970. Para massas maiores que 30 μg ocorreu perda da linearidade.

4.1.1.3 Limite de quantificação

Vários métodos foram utilizados para a determinação do limite de quantificação (LQ).

Inicialmente foi avaliada se a determinação do LQ poderia ser realizada utilizando o desvio padrão do branco. Nesse caso, três filtros de fibra de vidro brancos (ausência de material particulado) foram submetidos ao método otimizado para determinação de levoglucosano. Nos cromatogramas não foi observado o sinal do derivado levoglucosano-TMS, o que significa que a concentração de levoglucosano no branco de filtro ficou abaixo do LQ.

Outra forma foi multiplicar por 10 o desvio padrão dos valores de interceptação de 3 curvas analíticas e dividir pela sensibilidade média dessas

curvas analíticas. As 3 curvas analíticas foram construídas com a concentração variando de 0,5 a 30 μg de levoglucosano, mas utilizando apenas um dos valores de área da respectiva concentração (sem fazer a média). Os valores de área para cada curva foram escolhidos ao acaso. O valor do LQ calculado dessa forma foi de 0,20 μg de levoglucosano. Entretanto, com a substituição desse valor na equação da curva analítica foi obtida uma área negativa, e portanto, este valor não pode ser considerado o LQ do método.

Uma terceira forma, foi considerar o limite de quantificação (LQ) como o ponto de menor concentração da curva analítica, isto é, 0,5 μg de levoglucosano. O pico do derivado levoglucosano-TMS para esta concentração teve relação sinal/ruído maior que 10, portanto, o limite de quantificação para o levoglucosano foi de 0,5 μg .

Não é possível calcular o limite de quantificação em massa de um composto por unidade de volume de ar, porque o número de partículas presentes na atmosfera e sua massa, são muito variáveis por unidade de volume. Além disso, a concentração de cada marcador numa mesma massa de material particulado pode ser muito diferente dependendo das fontes emissoras predominantes.

4.1.1.4 Teste de recuperação

Os testes de recuperação foram realizados através da comparação da média das áreas dos picos cromatográficos obtidos pelo processo de derivatização direta, soluções padrão de levoglucosano foram derivatizadas e analisadas diretamente sem o processo de extração, com aquela obtida após o processo de extração de filtros de fibra de vidro brancos dopados com padrões de levoglucosano.

As recuperações obtidas para as adições de 5, 10 e 25 μg de levoglucosano foram de $98 \pm 6\%$ ($n = 6$), $100 \pm 2\%$ ($n = 5$), e $98 \pm 2\%$ ($n = 6$), respectivamente.

Esses resultados demonstram que o procedimento de extração foi eficiente dentro de uma faixa de concentração relativamente ampla, e que a precisão do método analítico (coeficiente de variação 2 - 6%) foi satisfatória. Demonstra ainda que é adequado construir a curva analítica pelo método da derivatização direta.

4.1.1.5 Precisão e exatidão do método

Para o teste de precisão foram realizadas quatro extrações de filtros de fibra de vidro dopados com soluções padrão 15 µg de levoglucosano; duas em um mesmo dia e duas em outro dia. O coeficiente de variação (CV - equação 4) calculado a partir da área média dos picos obtidos ($\bar{A} = 6.023.473$) e do desvio padrão da área dos picos ($\sigma = 217.942$) foi de 4%.

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{A}} \dots\dots\dots \text{equação 4}$$

No teste de exatidão, a concentração nominal de padrão de levoglucosano utilizada para dopar os filtros de fibra de vidro foi de 5 µg. Foram utilizados três filtros e os valores de massa obtidos variaram de 90 a 102% do valor nominal, isto é, de 4,48 a 5,09 µg. O CV para essa concentração foi de apenas 1,28%. O intervalo aceitável de recuperação é de 70 a 120%, com CV de até $\pm 20\%$ (RIBANI et al., 2004).

4.1.1.6 Estabilidade da amostra e do extrato

Uma área de 105 cm² de um filtro de fibra de vidro contendo o material particulado foi dividida em duas partes. Uma delas passou pelo processo de extração, derivatização e análise uma semana após a

amostragem, e a outra parte foi armazenada a -22 °C e passou pelo mesmo processo 5 meses depois. Os cromatogramas registrados para as duas partes apresentaram áreas muito semelhantes para o derivado levoglucosano-TMS, sendo que as massas obtidas foram de 19,9 µg e 20,2 µg, respectivamente. A similaridade entre as massas demonstra não só a estabilidade no armazenamento como também a homogeneidade das áreas amostradas. Neste trabalho as amostras foram preservadas no máximo por 4 meses.

Novo teste foi realizado para avaliar a estabilidade do material extraído das amostras de MP. Após a ressuspensão com 500 µL do solvente de extração, metade do volume foi derivatizado imediatamente, após ser levado a secar, e a outra metade foi armazenada a -22 °C até o dia seguinte. Foram registrados cromatogramas e áreas muito semelhantes, resultando nas concentrações de 14,1 µg e 14,5 µg. Desta forma, o extrato pôde ser armazenado por pelo menos 28 horas, otimizando o processo de análise. Entretanto, neste trabalho os extratos foram guardados no máximo por 22 horas.

4.1.2 Manosano e Galactosano

4.1.2.1 Linearidade do método

O procedimento analítico para a determinação das concentrações de galactosano e manosano nas amostras de MP, como citado anteriormente, foi o mesmo que o utilizado para levoglucosano, pois estes compostos são isômeros. A figura 22 ilustra a eficiência na separação dos três açúcares.

Figura 22 - Cromatograma de uma mistura dos derivados galactosano-TMS, manosano-TMS e levoglucosano-TMS na concentração de 5 μg cada.

As linearidades do método para galactosano e manosano foram avaliadas com soluções padrão desses compostos nas seguintes massas em μg : 1,0 ($n = 5$); 2,5 ($n = 5$); 5,0 ($n = 5$); 10,0 ($n = 5$) e 15,0 ($n = 5$). Foi utilizado o método da derivatização direta, ou seja, as soluções padrão de galactosano e manosano foram derivatizadas e analisadas diretamente, sem o processo de extração (figura 23).

Figura 23 – Relações entre as médias das áreas dos picos ($n = 5$) e as massas de galactosano e manosano. As linhas representam as correlações lineares.

Ocorreram aumentos lineares das áreas dos picos dos derivados galactosano-TMS e manosano-TMS com as massas de 1,0 até 15 µg, gerando as seguintes equações: $A = 6,74 \times 10^5 \times m_{\text{galactosano}} - 2,67 \times 10^5$ ($r = 0,9984$) e $A = 4,38 \times 10^5 \times m_{\text{manosano}} - 2,24 \times 10^5$ ($r = 0,9996$). Para ambos os anidroaçúcares houve boa linearidade, sendo que a sensibilidade foi maior para o galactosano.

4.1.2.2 Limite de quantificação

Cinco curvas analíticas foram construídas utilizando apenas um dos valores de área da respectiva concentração (sem fazer a média) e o coeficiente linear foi calculado. O limite de quantificação (LQ) para cada composto foi calculado multiplicando por 10 o desvio padrão do valor médio do coeficiente linear das cinco curvas analíticas e dividindo este valor pela sensibilidade média. O valor do LQ para galactosano, calculado dessa forma, foi de 0,61 µg e para o manosano foi de 0,054 µg. Porém, com a substituição deste valor na equação da curva analítica para manosano foi obtida uma área negativa, e portanto, esse método para o cálculo do LQ não se mostrou adequado para essa espécie. Em consequência, o limite de quantificação para o manosano foi considerado o ponto de menor concentração da curva analítica, isto é, 1,0 µg. O pico do derivado manosano-TMS para esta concentração teve relação sinal/ruído maior que 10.

4.2 Campanha de Ourinhos

4.2.1 Informações meteorológicas

A campanha realizada em Ourinhos contou com a participação do grupo do professor Gerhard Held, meteorologista do Instituto de Pesquisas Meteorológicas da UNESP de Bauru. Os dados aqui apresentados foram fornecidos pelo seu grupo.

Durante a campanha, a temperatura no período diurno variou de 6,5 a 34,8 °C (média $20,1 \pm 6,67$ °C), e no período noturno de 7,2 a 32,3 °C (média $15,3 \pm 3,77$ °C). A umidade relativa variou de 12 a 97%, com os menores valores na segunda metade de agosto. Durante o período ocorreu apenas um evento de chuva de altura de 0,3 mm.

A altura da camada limite foi típica de regiões tropicais, e variou dia a dia, permanecendo entre 2,0 e 3,0 km, sem grandes variações diurnas (ao longo do dia). Entretanto, durante a segunda quinzena do mês a variação diurna foi ligeiramente mais pronunciada (chegando até 4 - 5 km no dia 17 de agosto), possivelmente como um resultado da variação dos movimentos descendentes, os quais inibem a formação de nuvens, limitando a mistura vertical da camada de mistura.

4.2.2 Variações diurnas nas concentrações de levoglucosano e carbono orgânico solúvel em água

Embora tenham ocorrido 2 períodos distintos sob o ponto de vista meteorológico, não foi possível observar clara tendência nas concentrações do marcador, pois fontes de emissão locais podem estar se sobrepondo às condições meteorológicas.

As concentrações médias de levoglucosano nas amostras de MP coletadas durante a noite (278 ± 343 ng m⁻³; n = 10) e o dia (114 ± 56 ng m⁻³;

n = 11) não diferiram estatisticamente (teste - t), como uma consequência das grandes variações diárias. Entretanto, durante a noite, as concentrações de levoglucosano variaram de 25 a 1.186 ng m⁻³, enquanto durante o dia a variação foi menor (de 48 a 240 ng m⁻³), com as maiores concentrações aproximadamente 5 vezes menores que as do período noturno (figura 24).

Este comportamento diurno foi similar ao observado na Amazônia (KUNDU et al., 2010), uma vez que em ambas as regiões a queima de biomassa é mais intensa à noite. Grandes variações nas concentrações de levoglucosano também foram observadas no MP de áreas urbanas que sofrem fortes influências da queima de madeira para aquecimento no inverno (PASHYNSKA et al., 2002; SAARNIO et al., 2010; ZDRÁHAL et al., 2002).

Algumas amostras também foram coletadas durante 24 e 48 h. Nestes casos, as concentrações médias de levoglucosano foram de 159 ng m⁻³ (n = 5) e 124 ng m⁻³ (n = 4), para 24 e 48 h, respectivamente. Estas concentrações foram similares às obtidas para amostras de MP₁₀ coletadas por 24 h em Piracicaba, uma cidade do estado de São Paulo onde a produção da cana-de-açúcar é uma importante atividade econômica (VASCONCELLOS et al., 2010).

Durante a estação seca na Amazônia, quando a queima de biomassa é mais intensa, a concentração de levoglucosano no MP fino variou de 4 - 8 µg m⁻³, enquanto diminuiu para 0,4 ng m⁻³, ou abaixo do limite de detecção, na época das chuvas (DECESARI et al., 2006; KUNDU et al., 2010; SCHKOLNIK et al., 2005; ZDRÁHAL et al., 2002). As maiores concentrações de levoglucosano no MP da Amazônia são coerentes com o fato de que as concentrações de partículas atingem valores máximos cerca de 3 - 4 vezes maiores que em áreas de queima de cana-de-açúcar (ARTAXO et al., 2005). Além disso, o conteúdo de celulose nas folhas é menor que na madeira (HAYS et al., 2002), e quanto maior a temperatura de combustão, mais eficiente é a re-polimerização dos monômeros em polissacarídeos (KAWAMOTO; MURAYAMA; SAKA, 2003). Isto pode explicar a tendência da combustão ardente de folhas em emitir, relativamente, menos do monossacarídeo, levoglucosano, que a combustão latente de madeira.

Em contraste ao levoglucosano, as concentrações médias de carbono orgânico solúvel em água (COSA) durante a noite ($5,30 \pm 3,74 \mu\text{g m}^{-3}$; $n = 10$) e o dia ($6,08 \pm 2,60 \mu\text{g m}^{-3}$; $n = 11$) foram similares. As concentrações determinadas variaram uma ordem de magnitude (de $0,65$ a $12,7 \mu\text{g m}^{-3}$) (figura 24), comparadas às duas ordens de magnitude para levoglucosano, e variaram menos que as concentrações observadas na Amazônia (DECESARI et al., 2006; SCHKOLNIK et al., 2005).

As concentrações de COSA relativamente altas determinadas neste trabalho, adicionado ao fato de que estas não variaram significativamente durante o dia, poderiam indicar que: 1) pode existir outra fonte de emissão importante de COSA na área de estudo, tal como ressuspensão do solo e queima de combustível; 2) os transportes à longas distâncias, durante ambos os períodos, diurno e noturno, podem ter uma influência mais forte sobre as concentrações de COSA que as de levoglucosano; e 3) durante o dia ocorre a formação de MP orgânico secundário solúvel por meio de reações fotoquímicas em fase gasosa (LIM et al., 2010). Esta terceira hipótese é reforçada pelas concentrações relativamente elevadas de íons orgânicos (até $1,1 \mu\text{g m}^{-3}$) e *n*-alcanos determinadas em amostras de MP de uma região produtora de cana-de-açúcar (VASCONCELLOS et al., 2010). Também é coerente com a alta concentração de ácido fórmico, até 19 ppb, medida na atmosfera da região de Araraquara, a qual foi devido às reações fotoquímicas que ocorrem durante o dia envolvendo como precursores os hidrocarbonetos (DA ROCHA et al., 2003). O carbono orgânico secundário gerado fotoquimicamente iria cancelar o COSA gerado pela queima de biomassa, e portanto, nenhum padrão diurno poderia ser visto.

Figura 24 - Concentrações de levoglucosano e COSA para amostragens de MP diurnas, noturnas, 24 e 48 h em Ourinhos (SP). A escala no eixo horizontal refere-se ao ano de 2010 e as datas indicam o dia em que a amostragem foi iniciada.

4.2.3 Estudo das trajetórias das massas de ar

As trajetórias de massas de ar de retorno, de 3 dias, foram produzidas utilizando o modelo HYSPLIT NOAA (disponível em <http://www.arl.noaa.gov>), com o conjunto de dados meteorológicos do sistema de assimilação global e o modelo de cálculo de velocidade vertical para as coordenadas de Ourinhos ($22^{\circ}57'58''\text{S}$ e $49^{\circ}54'41''\text{W}$).

Na figura 25 são mostradas as trajetórias para os dias 13 e 03 de agosto, nos quais as concentrações de levoglucosano e COSA foram, respectivamente, a maior e a menor do período. Em ambos os dias, os ventos eram de nordeste, atravessando vastas áreas rurais onde a prática da

queima de biomassa, tanto para o corte da cana quanto para o manejo da terra, é muito utilizada.

O número de focos de incêndio, detectados pelos sensores NOAA, GOES, TERRA e AQUA (disponível em <http://pirandira.cptec.inpe.br/queimada>), foram calculados no período de 3 dias antes do início de cada amostragem. Os limites das áreas utilizadas nas análises de focos de incêndio são mostrados pelos retângulos desenhados ao redor das trajetórias (figura 25). Embora esta abordagem tenha sido escolhida de forma arbitrária, foi baseada na possibilidade de considerar transporte à longas distâncias e estabilidade química. Outras abordagens foram avaliadas, e os resultados obtidos foram semelhantes. A escolha da altura da massa de ar baseou-se na altura da camada limite local, e a área utilizada para calcular os focos de incêndio foi a que idealmente poderia englobar toda a região que influencia na composição química do MP amostrado (embora existam incertezas nos tamanhos e durações dos incêndios).

Figura 25 - Trajetórias de massas de ar de retorno calculadas para Ourinhos nos dias 03 e 13 de agosto de 2010. A estrela indica o sítio amostral, Ourinhos, e o retângulo ao redor da trajetória mostra a área utilizada para o cálculo do número de focos de incêndio acumulados.

O número de focos de incêndio acumulados do dia 11 ao dia 13 de agosto foi de 3.001, aproximadamente o dobro do número de focos acumulados de 01 a 03 de agosto (1.605). Entretanto, as concentrações de levoglucosano e COSA foram cerca de 50 e 20 vezes maiores, respectivamente. Além disso, a correlação linear de Pearson obtida entre as concentrações (dia + noite) de levoglucosano e COSA e o número de focos de incêndio não foi significativa (para 95% de confiança), com valores de r de 0,24 ($n = 21$) e 0,33 ($n = 18$), respectivamente.

As possíveis explicações para os maiores aumentos nas concentrações do biomarcador (levoglucosano) e de COSA em relação ao número de focos de incêndio, bem como a falta de correlação linear das concentrações com o número de focos de incêndio, são diferenças nos tamanhos das áreas queimadas, durações dos focos, e as proximidades do local do foco de incêndio ao local de amostragem. O foco mais próximo detectado no 13 de agosto estava a 5 km de distância, e no 03 de agosto a 25 km. No entanto, esses focos de incêndio estavam localizados a oeste e a leste do local de amostragem, e não estavam nas coordenadas percorridas pelas trajetórias das massas de ar (de acordo com as trajetórias de massas de ar analisadas). Isto sugere que, além da importância da proximidade dos focos ao local de amostragem, a dispersão lateral das plumas durante o transporte de ar é relevante.

No dia 16 de agosto concentrações de levoglucosano e COSA relativamente elevadas foram determinadas, entretanto o número de focos acumulados (402) foi relativamente pequeno. Isso pode ser explicado por uma queima para manejo da terra que ocorreu a poucos metros do local de amostragem, sendo esta visível para os analistas que trabalhavam no sítio amostral.

A queima começou no final da tarde, e durou várias horas. Árvores também foram queimadas, e por isso, é provável que além da combustão ardente, a combustão latente de troncos e galhos também tenha ocorrido. Na figura 26 está apresentado o aumento do número de partículas pequenas com o tempo. Neste dia, o MP foi coletado das 10:30 às 18:50, e as amostragens foram reiniciadas às 18:50, quando o fogo ardente tinha

acabado. Embora a concentração do número de partículas durante a noite tenha sido muito inferior a do dia, a concentração de levoglucosano triplicou, e a de COSA quase dobrou para o MP amostrado no período noturno, sugerindo um enriquecimento dessas espécies pela conversão gás-partícula, com o crescimento das partículas existentes. O dia seguinte foi caracterizado por um fluxo de ar mais limpo, maior altura da camada limite e a menor concentração do marcador de queima de biomassa nas amostras coletadas por 24 horas (coletada a partir das 06:30 do dia 17 de agosto) (figura 24).

Figura 26 - Número de partículas nas frações de tamanho $0,3 \leq d < 0,5 \mu\text{m}$, e $0,5 \leq d < 1,0 \mu\text{m}$, em Ourinhos no dia 16 de agosto de 2010 (das 10:30 às 21:00, hora local).

4.2.4 Distribuição por tamanho de partícula

As concentrações de levoglucosano e COSA nas amostras coletadas durante os períodos diurno e noturno juntos mostraram uma correlação linear significativa com o número de partículas em todas as frações de tamanho menores que $10 \mu\text{m}$ (tabela 6).

No entanto, quando as amostras coletadas durante 24 e 48 horas foram incluídas no cálculo, todas as correlações foram perdidas. Isto pode ser devido às variações diurnas nas distribuições dos tamanhos das

partículas, o crescimento higroscópico das partículas durante a noite altera o perfil das concentrações nas diferentes frações de tamanho. Portanto, não era possível obter correlações significativas, uma vez que uma partícula alternava entre as diferentes frações de tamanho durante o período de 24 e 48 h.

Na área de estudo, maiores números de focos de incêndio são esperados durante a noite, o que deve aumentar neste período o número de partículas pequenas, ricas em levoglucosano e COSA. Como resultado, quando os dados foram divididos em períodos diurno e noturno, um maior número de correlações significativas foram observadas para o período noturno, e para partículas menores.

Tabela 6 - Coeficiente de correlação linear de Pearson (r) entre o número de partículas fracionado por tamanho (d; μm), e levoglucosano (L) ou carbono orgânico solúvel em água (COSA), coletado durante o dia (D), noite (N), ou ambos períodos (D + N). As correlações significativas para um grau de confiança de 95% estão indicadas em **negrito**

	0,3≤d<0,5	0,5≤d<1,0	1,0≤d<3,0	3,0≤d<5,0	5,0≤d<10,0	10,0≤d
L (D + N) n = 21	0,61	0,91	0,89	0,57	0,48	0,39
L (D) n = 11	0,65	0,53	0,36	0,29	0,30	0,32
L (N) n = 10	0,57	0,93	0,90	0,52	0,42	0,33
COSA (D + N) n = 21	0,61	0,62	0,58	0,49	0,45	0,42
COSA (D) n = 11	0,73	0,21	0,10	0,37	0,38	0,40
COSA (N) n = 10	0,70	0,85	0,89	0,72	0,63	0,53

Levoglucosano foi detectado em todas as seis frações das amostras de MP fracionado por tamanho, com 68 a 89% da concentração total de levoglucosano contida nas partículas menores que 1,5 μm (figura 27). Estes resultados são similares aos obtidos para o MP da Amazônia coletado durante a estação seca, quando a maioria do levoglucosano também esteve presente nas partículas finas (DECESARI et al., 2006; SCHKOLNIK et al., 2005).

Figura 27 - Porcentagens de levoglucosano em diferentes frações do material particulado coletado em Ourinhos. As datas no eixo horizontal indicam o dia em que a amostragem foi iniciada.

Estas observações são condizentes com as obtidas em outro estudo sobre a higroscopicidade do MP na região, onde o aumento da concentração do número de partículas devido ao crescimento higroscópico foi associado principalmente com COSA (para partículas na faixa de tamanho de 0,3 - 0,5 μm), ou com COSA, NH_4^+ , e SO_4^{2-} (para partículas de 0,5 - 1,0 μm) (Andrew G. Allen, comunicação pessoal).

4.2.5 Comparações entre as concentrações de levoglucosano, COSA e potássio

A correlação linear entre as concentrações de levoglucosano (L) e COSA foi significativa para um intervalo de confiança menor que 99% ($r = 0,54$; $n = 26$; $L = 0,020 \times \text{COSA} + 0,044$; $p < 0,0001$), demonstrando que a queima de biomassa foi de fato uma importante fonte de COSA na região de estudo (figura 28). Para a maior concentração de levoglucosano (amostragem

noturna no dia 13 de agosto), a formação de COSA não foi tão grande como previsto pela linha de regressão, indicando que a relação entre as duas variáveis não foi tão simples, esse dado (dia 13 de agosto) foi excluído do cálculo da correlação e da linha de regressão.

Figura 28 - Relação entre as concentrações de levoglucosano e COSA nas amostras coletadas em Ourinhos durante o mês de agosto de 2010. A reta obtida pela regressão linear exclui o ponto do dia 13 de agosto (apresentado entre parênteses).

Schkolnik et al. (2005) relataram que nos aerossóis finos na Amazônia, a quantidade de carbono derivado de levoglucosano variou de 0,2 a 7,1%, em relação ao total de carbono orgânico solúvel em água. O trabalho mostra ainda, que o percentual foi maior para amostras noturnas, o que pode ser devido à formação mais eficiente de levoglucosano durante a combustão latente. Comportamento e faixa de porcentagem de carbono similares (0,2 - 4,1%) foram observados neste trabalho. Em amostras noturnas a média da porcentagem de carbono do levoglucosano para o COSA foi de 2,1%, e para as amostras diurnas o valor foi de 1,1%. Isso, poderia implicar que, além da queima da cana-de-açúcar, existe outra importante fonte de MP para a atmosfera, a queima de madeira (especialmente durante a noite), quer devido às emissões regionais ou ao transporte de material particulado de fontes

distantes. Jatos de massas de ar, com baixas altitudes e altas velocidades, são um fenômeno meteorológico comum no período noturno no estado de São Paulo (KARAM, 2002), e foram frequentemente observados pelo SODAR (Scintec, Alemanha), em agosto de 2010 na cidade de Ourinhos (Held, comunicação pessoal). Esses jatos são conhecidos por serem capazes de facilitar o rápido transporte de poluentes por longas distâncias (HELD, 1990).

A correlação linear entre as concentrações de levoglucosano e potássio (K^+) (figura 29; $r = 0,62$; $n = 40$; $L = 0,086 \times K^+ + 0,032$; $p < 0,0001$) foi significativa, embora tenha sido menor que a observada para amostras de MP coletadas no período diurno na região amazônica (combustão ardente) ($r = 0,90$; SCHKOLNIK et al., 2005). Isto sugere que havia outras fontes de potássio na região de estudo, tais como a ressuspensão do solo e fertilizantes.

Figura 29 - Relação entre as concentrações de levoglucosano e potássio nas amostras coletadas em Ourinhos durante o mês de agosto de 2010. A melhor reta exclui o ponto do dia 13 de agosto (apresentado entre parênteses). A elipse indica os dados com forte influência de outras fontes de potássio, que não a queima de biomassa.

A correlação entre as concentrações de levoglucosano e K^+ foi melhor para as amostras noturnas ($r = 0,64$, $n = 9$), que para as amostras diurnas ($r = 0,40$, $n = 9$), indicando que as fontes pirogênicas de potássio

predominaram durante a noite. Além disso, quando apenas partículas menores que 1,5 μm (típicas de queima de biomassa) foram consideradas, a correlação entre estas duas espécies melhorou bastante ($r = 0,91$; $n = 9$).

Uma discussão detalhada das fontes de MP atmosférico na região (análise de componentes principais utilizando as seguintes espécies químicas: carbono elementar, NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HCOO^- , CH_3COO^- , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , e Ca^{2+}) foi apresentada em Allen et al. (2010). Em partículas finas ($\text{MP}_{2,5}$), potássio foi (juntamente com carbono elementar, acetato, formiato, e fosfato) principalmente relacionado com a componente de queima biomassa. No MP_{10} , que inclui partículas $< 10 \mu\text{m}$, potássio foi (em conjunto com o cálcio e o magnésio) principalmente relacionado com a componente de ressuspensão, e em menor proporção, a componente de queima de biomassa (em conjunto com o carbono elementar e fosfato). Apesar da existência destas duas fontes de potássio, há uma forte sazonalidade nas concentrações deste composto, relacionadas com a safra da cana-de-açúcar (ALLEN; CARDOSO; DA ROCHA, 2004).

A razão das concentrações de levoglucosano e potássio (L/K^+) foi bastante variável, com um valor médio de 0,086, dado pela inclinação da reta de correlação linear. Esta razão foi de 0,01 para amostras diurnas, e 0,19 para amostras noturnas, quando a formação de levoglucosano tende a aumentar. Quando apenas as partículas finas foram consideradas ($< 1,5 \mu\text{m}$), a inclinação da reta foi de 0,24. Esse último valor é provavelmente o mais representativo para MP proveniente de queima de biomassa na região, e é cerca de 5 vezes menor que o observado para amostras de MP coletadas no período diurno na Amazônia ($\text{L}/\text{K}^+ = 1,01$), quando a combustão ardente prevalece (SCHKOLNIK et al., 2005). Na Áustria, durante o inverno (0,91 - 1,7), a razão L/K^+ observada também foi maior que a obtida em Ourinhos, no qual a principal fonte foi a queima de madeira para aquecimento residencial. No verão estes valores foram menores (0,22 - 0,5) (CASEIRO et al., 2009). Quando comparada à queima de vegetação na Amazônia, ou à queima de madeira para aquecimento residencial, parece que há um grande enriquecimento de potássio nas folhas de cana-de-açúcar, e/ou uma ineficiente formação de levoglucosano durante o fogo ardente.

Quando houve uma forte influência de outras fontes que não a queima de biomassa, a razão L/K^+ diminuiu para 0,013 - 0,049 (pontos marcados pela elipse na figura 30). Estas observações indicam que a razão L/K^+ , sob certas circunstâncias, pode ser útil para caracterizar o tipo de vegetação queimada (tal como cana ou floresta), além de indicar a fase de combustão. Porém, o uso da razão L/K^+ como marcador é limitado, pois seria inadequado quando há significativa emissão de potássio por outras fontes, que não a queima de biomassa.

4.3 Campanha de Araraquara

4.3.1 Concentrações de levoglucosano, manosano e galactosano nas amostras de material particulado

Levoglucosano (L) foi o mais abundante dos três anidroaçúcares analisados nas amostras de material particulado (MP) coletadas em Araraquara. As concentrações de levoglucosano foram maiores e mais variáveis durante o período noturno (25 - 1.406 ng m⁻³), em comparação com o diurno (50 - 397 ng m⁻³). As concentrações de manosano (M) e galactosano (G) foram cerca de 10 vezes menores que a de levoglucosano, embora seus comportamentos diurnos tenham sido muito semelhantes. As concentrações mais elevadas foram observadas durante a noite (M = 8,43 - 274 ng m⁻³, G = 6,51 - 274 ng m⁻³), enquanto que concentrações mais baixas e faixas mais estreitas foram observada durante o dia (M = 16,3 - 54,4 ng m⁻³, G = 13,4 - 42,5 ng m⁻³) (figura 30). Este tipo de comportamento diurno já foi relatado para amostras de MP da região amazônica (KUNDU et al., 2010), assim como para o sítio amostral de Ourinhos (seção 4.2.2 - URBAN et al., 2012). Este é atribuído ao maior número de operações de queima que ocorrem durante a noite, resultando em grandes aumentos nas massas de MP à noite (CAETANO-SILVA et al., 2013). Entretanto, apenas para levoglucosano

houve uma diferença estatística significativa entre as concentrações médias noturnas e diurnas (teste t, $p = 0,05$).

Figura 30 - Concentrações médias e desvios padrões dos anidroaçúcares durante os períodos diurno ($n = 16$) e noturno ($n = 16$), determinadas nas amostras de Araraquara coletadas entre maio e julho de 2010.

As concentrações de levoglucosano nas amostras coletadas por 24 horas variaram de 11,7 a 382 ng m^{-3} (média: $116 \pm 82,4 \text{ ng m}^{-3}$, $n = 73$) (figura 31), que é similar às faixas observadas em outros locais expostos a intensa queima agrícola (VASCONCELLOS et al., 2010; URBAN et al., 2012). A faixa de concentração para manosano foi de 2,41 a 76,2 ng m^{-3} (média: $16,4 \pm 14,7 \text{ ng m}^{-3}$, $n = 73$), e para galactosano foi de 1,81 a 52,6 ng m^{-3} (média: $10,7 \pm 9,30 \text{ ng m}^{-3}$, $n = 73$) (figura 31). A safra anual da cana-de-açúcar começa em abril e termina em novembro, e é especialmente mais intensa de julho a setembro, quando as concentrações dos açúcares no MP também foram mais elevadas (figura 31). Em trabalho anterior realizado na mesma região, foi mostrado que as concentrações de carbono orgânico dissolvido em água de chuva também foram maiores no período de safra (COELHO et al., 2008).

Figura 31 - Concentrações de levoglucosano (■), manosano (○), e galactosano (●) nas amostras de material particulado coletadas por 24 horas em Araraquara, entre setembro de 2010 e fevereiro de 2012. As amostras marcadas com as datas de amostragens serão discutidas com mais detalhes no texto.

As trajetórias de massas de ar de retorno, de 3 dias (chegando em 500, 1000 e 1500 m AGL) ilustradas na figura 32 representam duas condições típicas: uma amostra com altas concentrações dos anidroaçúcares (14 de setembro de 2010) e outra com baixas concentrações (12 de janeiro de 2011). As trajetórias foram produzidas utilizando o modelo HYSPLIT NOAA (disponível em <http://www.arl.noaa.gov>), com o conjunto de dados meteorológicos do sistema de assimilação global (GDAS) e o modelo de cálculo de velocidade vertical para as coordenadas de Araraquara (21°48'49"S e 48°11'54"W). Embora a topografia seja conhecida como a causa das maiores incertezas nos modelos, as trajetórias de massas de ar de retorno para 2, 10, 50 e 100 m foram investigadas e mostraram comportamentos muito similares aos representados na figura 32.

O número total de focos de incêndio foi calculado dentro dos limites do retângulo desenhado ao redor das trajetórias de massas de ar. Eles foram acumulados por um período de 3 dias antes do início de cada amostragem, e foram detectados pelos sensores NOAA, GOES, TERRA e AQUA (disponível em <http://pirandira.cptec.inpe.br/queimada>).

As altas concentrações de anidroaçúcares determinadas na amostra de setembro podem ser explicadas pelo fato de que as massas de ar atravessaram uma área com 4.466 focos de incêndio acumulados durante o

período de três dias. Além disso, o foco mais próximo estava a apenas aproximadamente 2 km do local de amostragem. No caso da amostra de janeiro, quando fortes chuvas são frequentes no sudeste do Brasil, havia apenas um foco de incêndio detectado (150 km distante), o que explica as baixas concentrações dos anidroaçúcares no MP.

Figura 32 - Trajetórias de massas de ar de retorno (3 dias) calculadas para chegar em Araraquara nos dias 14/09/2010 e 12/01/2011. A estrela indica o sítio amostral em Araraquara, e o retângulo ao redor da trajetória mostra a área usada para calcular o número de focos de incêndio acumulados em 3 dias.

As concentrações médias de levoglucosano, manosano e galactosano foram maiores durante o período de safra, quando comparadas ao período de entressafra (t-teste, $p = 0,05$) (figura 33). Deve-se ressaltar que durante o período de entressafra, os marcadores de queima de biomassa ainda foram detectados em concentrações consideráveis. Isto indica a existência de outras fontes de queima de biomassa, tais como o uso do fogo para manejo da terra (rural e urbano), e o uso do bagaço da cana-de-açúcar como combustível em outros tipos de indústrias. Coelho et al. (2011) também observaram concentrações apreciáveis de carbono orgânico dissolvido na água de chuva da entressafra na mesma região.

As razões médias L/M e L/G determinadas neste trabalho foram 9 ± 5 ($n = 105$) e 12 ± 6 ($n = 105$), respectivamente. Estes valores são semelhantes

aos obtidos no MP emitido durante a queima de cana controlada (HALL et al., 2012), e para o MP de outras regiões do estado de São Paulo (VASCONCELLOS et al., 2010). As razões L/M para o MP coletado durante os períodos de safra (média: $9,06 \pm 4,35$) e entressafra (média: $7,94 \pm 4,09$) não foram significativamente diferentes. Quando uma amostra de MP foi coletada perto de um foco de incêndio em uma pastagem com arbustos, no sítio de Ourinhos, a razão L/M foi de 10,8, que é muito similar a obtida para a queima de folhas de cana-de-açúcar.

Na região amazônica, a razão L/M foi de aproximadamente 20 (KUNDU et al., 2010), valor muito maior que o determinado na região de estudo. Baseado apenas nas razões L/M observadas neste trabalho, pode-se inferir que o possível transporte da pluma de aerossóis da Amazônia para a região sudeste tem baixa intensidade comparado com os aportes locais e regionais. A combustão de diferentes tipos de madeira da Europa e dos EUA resultaram em valores L/M, em sua maioria, entre 1 e 6 (GONÇALVES et al., 2011; MEDEIROS; SIMONEIT, 2008), os quais são muito diferentes dos obtidos aqui.

Figura 33 - Concentrações médias e desvio padrão de levoglucosano, manosano e galactosano nas amostras de MP coletadas por 24 h em Araraquara de 2010 a 2012. O período de safra ocorre entre abril e novembro e a entressafra de dezembro a março.

As concentrações de potássio determinadas nas amostras coletadas por 24 h variaram de 0,17 a 20 $\mu\text{g m}^{-3}$, e mostraram uma correlação linear estatisticamente significativa com levoglucosano ($r = 0,55$; $n = 50$, $p = 0,05$), embora esta seja menor que a observada na Amazônia ($r = 0,90$ - SCHKOLNIK et al., 2005). No caso das amostras de MP coletadas durante o período de entressafra (estação chuvosa), a correlação linear entre levoglucosano e potássio não foi significativa ($r = 0,031$, $n = 11$). Isto porque na região do estudo, além da queima de biomassa, a ressuspensão de solo pode ser uma importante fonte de potássio, especialmente devido ao uso de fertilizantes na plantação de cana-de-açúcar. No entanto, é importante ressaltar que a queima de biomassa continua durante a estação chuvosa, principalmente devido à queima para manejo da terra e controle de ervas daninhas (CAETANO-SILVA et al., 2013).

A razão média levoglucosano:potássio (L/K^+ - inclinação da reta) para as amostras de MP de Araraquara foi de 0,013 ($n = 57$), a qual foi ainda menor que a razão anteriormente relatada para a região de Ourinhos no estado de São Paulo (0,086 - seção 4.2.5 - URBAN et al., 2012). As razões L/K^+ para as áreas rurais deste estudo foram muito menores que as obtidas para a região amazônica (1,01 - SCHKOLNIK et al., 2005), o que fornece uma evidência adicional da importância de outras fontes de potássio nas regiões rurais do estado de São Paulo, além da queima de biomassa.

Durante a campanha de Ourinhos foi sugerido que a razão L/K^+ (obtida pela inclinação da reta) poderia ser útil para caracterizar o tipo de vegetação queimada, tal como cana ou floresta, ou ainda possivelmente indicar a fase de combustão. Entretanto, o coeficiente de correlação linear entre levoglucosano e potássio para as amostras de Araraquara e Ourinhos juntas ($r = 0,26$; $n = 75$, $p = 0,05$) foi ainda menor que o determinado para as amostras de Ourinhos ou Araraquara separadas, ainda que a correlação tenha sido significativa. Desta forma, foi considerada a média aritmética das razões L/K^+ , e o valor obtido para regiões canavieiras foi de $0,12 \pm 0,099$ ($n = 75$); valor ainda bem distinto daquele observado para amostras da Amazônia ($0,59 \pm 0,45$ - média aritmética; $n = 18$), possivelmente devido à

ressuspensão do solo nas áreas agrícolas, e não do tipo de vegetação queimada ou da fase de combustão.

4.3.2 Distribuição por tamanho de partícula

Os três anidroaçúcares foram determinados em concentrações significativas em todas as seis frações das amostras de MP fracionado por tamanho (figura 34). Duas das amostras foram coletadas quando atividades elevadas de queima de biomassa eram esperadas (setembro e outubro), duas foram coletadas no final do período de safra (novembro), e outras quatro amostras eram representativas dos meses mais chuvosos do período de entressafra (dezembro e janeiro).

Embora as concentrações totais dos anidroaçúcares tenham sido entre 3 e 6 vezes maiores nas amostras de safra, as distribuições relativas da composição em massa foram bastante similares, especialmente para manosano e galactosano. Entre 58 e 83% da concentração de levoglucosano estava presente em partículas < 1,5 micrômetros, corroborando com observações anteriores no estado de São Paulo e na Amazônia (DECESARI et al., 2006; SCHKOLNIK et al., 2005; seção 4.2.4 - URBAN et al., 2012). Em contraste, os percentuais de manosano e galactosano nesta faixa de tamanho de partícula não excederam 60%, possivelmente devido aos diferentes precursores e temperaturas envolvidos no processo de formação de cada anidroaçúcar. Sabe-se que a degradação da celulose, precursora do levoglucosano, ocorre de 240 a 350 °C, enquanto a da hemicelulose, precursora dos outros dois anidroaçúcares, de 200 a 260 °C, e maiores temperaturas de queima conduzem a formação de partículas menores (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006; OTTO; GONDOKUSUMO; SIMPSON, 2006; SIMONEIT et al., 1999; <http://www.fcfar.unesp.br>).

Caetano-Silva et al. (2013) demonstraram que o aumento na massa da fração de tamanho de 0,3 - 0,5 µm dos aerossóis ambientais de Araraquara estava associado principalmente com aumentos no teor de carbono orgânico

solúvel em água. Este resultado corrobora com as porcentagens proporcionalmente mais elevadas de açúcares solúveis encontradas neste trabalho em partículas $< 0,49 \mu\text{m}$.

Figura 34 - Concentrações totais e porcentagens de: A) levoglucosano; B) manosano; e C) galactosano, em diferentes frações do material particulado fracionado por tamanho coletado em Araraquara. A data indicada no eixo horizontal se refere ao início da amostragem.

4.4 Especificação orgânica em amostras de material particulado das campanhas de Ourinhos e Araraquara

4.4.1 Aspectos gerais

As análises de especificação foram realizadas em três amostras de material particulado total coletadas no período noturno (20:00 às 06:30) em Ourinhos, e em quatro amostras coletadas durante 24 horas em Araraquara. Seis destas amostras de MP eram do período de safra, e cobriam uma ampla faixa de concentrações de levoglucosano, e uma das amostras era da estação chuvosa (entressafra - fevereiro).

As amostras foram fracionadas em 5 partes por diferença de polaridade, como citado anteriormente, sendo que a fração 1 apresentava a menor polaridade, e a fração 5 a maior. As frações e seus respectivos componentes foram:

- Fração 1: Alcanos;
- Fração 2: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA);
- Fração 3: Aldeídos e Cetonas;
- Fração 4: Álcoois e Ésteres;
- Fração 5: Ácidos e Sacarídeos.

4.4.2 Sacarídeos em amostras de Araraquara e Ourinhos

A concentração de açúcares totais, determinada pelo método de oxidação conhecido como o "método da antrona" (FARTAS et al., 2009), variou de 0,28 a 7,81 $\mu\text{g m}^{-3}$ e apresentou média no período de safra ($2,87 \pm 1,93 \mu\text{g m}^{-3}$; amostras 24 h) maior que no período de entressafra ($1,62 \pm 0,373 \mu\text{g m}^{-3}$; amostras 24 h - teste-t; 95%). A soma de todos os açúcares detectados por cromatografia gasosa correspondeu de 26 a 78% do açúcar total determinado pelo "método da antrona". Além dos anidroaçúcares,

outros açúcares quantificados no MP incluíam: monossacarídeos (lixose, eritrose, arabinose, ribose, xilose, frutose, galactose, e manose), dissacarídeos (maltose e sacarose), e polióis (glicerol, ribitol, manitol, xilitol, arabitol, e sorbitol) (figura 35).

Embora o número de amostras analisadas neste trabalho tenha sido relativamente pequeno ($n = 7$), uma matriz de correlação linear foi construída utilizando as concentrações de todos os açúcares e polióis medidos (tabela 7). Além de levoglucosano, três outros açúcares (eritrose, maltose, e arabinose) foram relativamente abundantes nas amostras coletadas durante o período de safra, e mostraram correlações lineares significativas com levoglucosano ($r = 0,78 - 0,99$). Alguns polióis, tais como glicerol, ribitol, xilitol e sorbitol também apresentaram correlações lineares significativas com levoglucosano ($r = 0,84 - 0,96$), sugerindo suas origens na queima de biomassa. Estes componentes estavam presentes em menores concentrações na amostra coletada durante a estação chuvosa, para a qual maiores concentrações de xilose, galactose, manitol e arabitol foram observadas. Arabitol e manitol apresentaram correlações lineares negativas, e não significativas, com levoglucosano ($r = -0,36$ e $-0,54$, respectivamente), mas correlacionadas entre si ($r = 0,87$), indicando um processo de formação comum, que não é a queima de biomassa. Recentemente, estes dois polióis foram propostos como marcadores para emissões de MP de esporos de fungos para a atmosfera (BAUER et al., 2008a,b; BURSHTAIN; LANG-YONA; RUDICH, 2011). Estes resultados fornecem evidências de que diversos açúcares são emitidos durante a queima de folhas de cana-de-açúcar, e que partículas biológicas primárias também podem ser emitidas durante eventos de queima de biomassa (YANG et al., 2012).

A literatura tem descrito diferentes e/ou múltiplas origens para açúcares e polióis. Alguns dos açúcares determinados neste trabalho foram detectados na fumaça da queima controlada da vegetação de florestas temperadas (MEDEIROS; SIMONEIT, 2008). Açúcares e polióis também foram identificados em aerossóis de fumaça emitidos por queimas experimentais em ecossistemas mediterrâneos (ALVES et al., 2010), e em partículas finas e grossas de incêndios de florestas em Portugal (ALVES et

al., 2011b; VICENTE et al., 2011, 2012, 2013). Schmidl et al. (2008) observaram que os álcoois de açúcares (tais como arabitól) estavam presentes em concentrações muito maiores em aerossóis provenientes de queima de folhas, que na combustão de troncos, e portanto, recomendou o uso de polióis para identificar se a contribuição da queima de folhas para o MP atmosférico é alta.

Foi sugerido que muitos dos açúcares identificados neste trabalho poderiam ser produtos de combustão primária, formados tanto por volatilização direta de matéria vegetal como pela degradação de polissacarídeos (GRAHAM et al., 2002). Alguns dos açúcares também podem ser gerados pela hidrólise dos anidros correspondentes sob condições atmosféricas ácidas, causadas pela queima de biomassa. Deve notar-se que uma fonte adicional destes açúcares são os detritos biogênicos no ar, como material vegetal, bactérias, e esporos de fungos (GRAHAM et al., 2002). Zhang, et al. (2010) demonstraram que micróbios e outros materiais biológicos (incluindo os esporos dos fungos) em contato com o material vegetal podem ser incorporados (inalterados) nas partículas de fumaça durante o processo de combustão.

Mims e Mims (2004) determinaram esporos de fungos na fumaça da queima de biomassa, apesar das altas temperaturas durante o incêndio. Os mesmos pesquisadores sugeriram que grandes incêndios poderiam ser muito mais eficientes na emissão de esporos para a troposfera do que as tempestades de vento na superfície. Também é provável que as descargas de esporos de fungos úmidos, em jatos aquosos, emitam componentes orgânicos, que incluem álcoois de açúcares (tais como o manitol), para a atmosfera. Estes jatos posteriormente são rompidos para formar gotículas, que podem, em seguida, secar rapidamente e produzir partículas finas (MARTIN et al., 2010).

Alguns dos açúcares e álcoois de açúcares detectados no presente estudo também foram determinados, em concentrações comparáveis, em amostras de aerossóis de pastos e florestas em Rondônia, durante o período de queima e o período de transição seco a chuvoso (GRAHAM et al., 2002).

No caso do manitol, sua concentração no MP em uma área de floresta na Amazônia foi de 4,7 a 55,9 ng m⁻³, e de arabitol de 6,3 a 38,6 ng m⁻³ (GRAHAM et al., 2002). Em um local de pastagem, também na Amazônia, as concentrações de manitol e arabitol foram de 9,9 a 50,1 ng m⁻³ e de 9,2 a 32,2 ng m⁻³, respectivamente. Estes autores consideraram que a falta de correlação entre polióis e potássio indicava uma fonte de MP atmosférico predominantemente biogênica (leveduras e esporos de fungos) (GRAHAM et al., 2002).

Neste trabalho foram determinadas concentrações de manitol (0,47 a 24,8 ng m⁻³) e arabitol (0,20 a 38,2 ng m⁻³) menores que na Amazônia.

Considerando que a queima de biomassa foi a principal fonte de emissão dos açúcares (eritrose, arabinose, xilitol, ribitol, sorbitol, maltose e glicerol) que apresentaram elevados coeficientes de correlação com levoglucosano, manosano, e galactosano, e considerando o arabitol, o manitol, a frutose e a sacarose como marcadores de emissões biogênicas, foram estimadas as contribuições relativas dessas fontes para a massa total de açúcares. Em média, a queima de biomassa constituiu 69% do conteúdo total da massa de açúcares no período de safra, enquanto a fonte biogênica foi de 10%. Curiosamente, durante o período de entressafra, a queima de biomassa também foi responsável pela maior liberação de açúcares para a atmosfera (44%), enquanto que a contribuição biogênica subiu para 27%.

Figura 35 - Concentrações de açúcares em amostras de material particulado coletadas em Ourinhos (OUR, amostras noturnas) e Araraquara (AQA, amostragens por 24 h). A data indicada se refere ao dia de início da amostragem. "Outros açúcares" são os compostos identificados apenas como açúcares, e que foram quantificados por padrões similares.

Tabela 7 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) entre os açúcares e polióis. As correlações significativas para um grau de confiança de 95% estão indicadas em negrito "contínua"

												Glicerol
										1,00		D-Eritrose
										1,00	0,81	L-Lixose
										1,00	0,79	D-Arabino-1,4-lactona
										1,00	0,63	D-(+)-Xilose
										1,00	0,30	Ribitol
										1,00	0,91	D-(-)-Frutose
										1,00	0,31	D-Manitol
										1,00	0,81	Maltose monohidratada
										1,00	0,52	D-(-)-Arabinose
										1,00	0,85	Xilitol
										1,00	0,90	D-(+)-Arabitol
										1,00	0,79	D-(+)-Galactose
										1,00	0,13	Sorbitol
										1,00	0,90	Sacarose
										1,00	0,60	D-(-)-Ribose
										1,00	0,34	Galactosano
										1,00	0,86	Manosano
										1,00	0,83	Levogluocosano
										1,00	0,84	D-(+)-Manose
										1,00	0,08	potássio
										1,00	0,08	açúcares

[illegible]

4.4.3 Série de compostos homólogos

Os *n*-alcanos foram os constituintes dominantes dos compostos orgânicos para as amostras noturnas (OUR) (fração 1 - tabela 9 e figura 44 seção 4.4.6), sendo que suas concentrações no MP nas amostras coletadas em Araraquara e Ourinhos variaram de 0,242 a 118 $\mu\text{g m}^{-3}$. A menor concentração foi obtida na amostra de entressafra (01/02/2011 - Araraquara - 24 h de amostragem) e a maior na amostra noturna do dia 16/08/2010 (safra - Ourinhos), o que era esperado, pois esta última foi coletada durante um evento de queima para limpeza de terreno próxima ao local de amostragem. Neste dia árvores também foram queimadas, e por isso, é provável que tenha ocorrido, além da combustão ardente, a combustão latente de troncos e galhos.

A concentração média destes compostos foi maior na safra que na entressafra da cana-de-açúcar. A média total de *n*-alcanos em todas as amostras avaliadas neste trabalho ($32,6 \pm 54,6 \mu\text{g m}^{-3}$; $n = 7$) foi cerca de 3 ordens de magnitude maior que valores médios determinados nas amostras de MP_{10} coletadas em 2007 ($0,0678 \mu\text{g m}^{-3}$) e 2008 ($0,0351 \mu\text{g m}^{-3}$) na cidade de Piracicaba (VASCONCELLOS et al., 2010), onde a queima de cana-de-açúcar também é intensa.

A distribuição da série homóloga de *n*-alcanos variou de C_{11} a C_{36} , com o máximo em C_{28} . Para a amostra de 03/08/2010, a qual foi coletada após um evento de chuva, o máximo foi C_{26} . Os valores dos índices de preferência de carbono (IPC) desta série homóloga variaram de 1,003 a 1,847 (figura 36). A predominância de carbonos pares indica que a principal fonte de emissão de MP foi a queima de combustível fóssil, e com exceção de uma amostra com forte influência de queima de biomassa (13/08/2010) (URBAN et al., 2012), em que 33% do teor de *n*-alcanos era atribuível à esta fonte, a fração de hidrocarbonetos alifáticos de queima de biomassa nas amostras restantes, variou de 4,5 a 7,0% (figura 37). A atribuição da queima de combustível como uma importante fonte de MP foi devido ao fato das plantas vasculares sintetizarem ceras epidérmicas contendo *n*-alcanos com número

ímpar de carbono geralmente na faixa de C₂₅ a C₃₃, com os máximos em C₂₉ ou C₃₁, os quais frequentemente representam 90% dos alcanos detectados em emissões de queima de biomassa (OROS; SIMONEIT, 2001). No entanto, este diagnóstico não se aplica a este trabalho por duas razões. Uma delas é a menor quantidade de hidrocarbonetos de cera no caule e folhas das culturas herbáceas, como a cana-de-açúcar. A outra é que a elevada intensidade de combustão, como na queima ardente da palha de cana-de-açúcar, tem sido apontada como um fator que pode alterar a distribuição dos *n*-alcanos, contribuindo para a detecção de homólogos com número inferior de carbonos e para a perda de predominância dos homólogos com cadeia ímpar de carbonos (HUI et al., 2007).

Neste trabalho, os valores de IPC determinados foram maiores que os observados para queima de combustível fóssil em motores de veículos com catalisador (0,88) e sem catalisador (0,77). Além disso, para amostras de queima de biomassa foram obtidos valores bastante variáveis de IPC para a série homóloga de *n*-alcanos, dependendo do tipo de biomassa. Por exemplo, para gramíneas o IPC variou de 2,40 a 14,00 (OROS et al., 2006), para angiospermas em uma floresta em Portugal o IPC foi de 14,6 para partículas grossas e 2,08 para partículas finas (ALVES et al., 2010), para arroz o valor foi de 2 e para palha de trigo 12 (HAYS et al., 2005). Estas observações reforçam a falta de aplicabilidade deste diagnóstico (queima de combustível fóssil como principal fonte de emissão de MP para a atmosfera) neste trabalho.

Figura 36 - Índices de preferência de carbono (razões entre homólogos de número de carbonos ímpares e pares) nas amostras de Ourinhos (OUR) e Araraquara (AQA).

Figura 37 - Concentrações de *n*-alcenos de queima de biomassa ou outras fontes nas amostras de MP de Ourinhos (OUR) e Araraquara (AQA). A figura B é um zoom da A.

Os *n*-alcenóis foram determinados em maiores concentrações nas amostras de safra (0,03 a 165 ng m⁻³), sendo que na amostra de entressafra as concentrações foram cerca de 20% (0,004 a 13,4 ng m⁻³) das determinadas nas amostras de safra. O *n*-alcenal com a menor cadeia carbônica determinado nas amostras de MP estudadas neste trabalho foi o decanal (C₁₀). Entretanto, na amostra de entressafra (01-02/02/2011) a concentração deste composto foi menor que o limite de quantificação (LQ = 0,1 µg).

Nas amostras de safra foram determinadas concentrações de *n*-alcenonas aproximadamente sete vezes maiores ($2,41 \pm 7,36$ ng m⁻³) que na

amostra de entressafra ($0,35 \pm 0,91 \text{ ng m}^{-3}$). A distribuição da série homóloga de *n*-alcanonas variou de C₁₀ a C₁₈, com o máximo em C₁₅.

A distribuição da série homóloga de *n*-alcanóis variou de C₁₀ a C₃₀, com os máximos em C₁₈, C₂₈ e C₃₀, sendo que os valores dos IPCs variaram de 1,392 a 10,79 (figura 36). Isto demonstra que a queima de biomassa é a principal fonte de emissão de MP para a atmosfera, pois alcanóis com número par de carbonos e C_{máx.} de C₁₈ - C₃₀, estão presentes em ceras epidérmicas de folhas (ALVES et al., 2010; OROS; SIMONEIT, 2001).

Nas amostras de MP de queima, a série de ácidos *n*-alcanóicos normalmente tem cadeias carbônicas de 8 a 24 carbonos (ALVES et al., 2010). Neste trabalho, a série homóloga destes compostos variou de C₁₈ a C₂₄, com o máximo em C₁₈, sendo que os valores dos IPCs variaram de 0,63 a 34,8 (figura 36). O elevado valor médio de IPC obtido (13,7) demonstra a predominância de emissões por queima de biomassa (WANG et al., 2009). Além dos ácidos monocarboxílicos, foram determinados nestas amostras ácidos dicarboxílicos com cadeias carbônicas com 3 a 16 carbonos, com o máximo em C₄. Para amostras de queima de folhas também foi determinada uma série de diácidos de C₄ a C₁₀ (HAYS et al., 2002). Entretanto, a utilização da série de diácidos como marcadores de queima é discutível, pois estes compostos podem ser formados como MP orgânico secundário (LEGRAND et al., 2007).

Nas amostras de MP também foram identificados e quantificados ésteres (concentrações variando de 0,21 a 6,95 ng m^{-3}) e ácidos graxos (concentrações variando de 0,21 a 162 ng m^{-3}), os quais representaram aproximadamente 1,5 e 10% da concentração total de ácidos, respectivamente. Fine, Cass e Simoneit (2004) e Gonçalves et al. (2010) detectaram ésteres metílicos de ácidos em emissões de MP da combustão residencial de lenha.

4.4.4 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

4.4.4.1 Concentrações dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no material particulado atmosférico

A soma das concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) nas amostras de MP coletadas em Ourinhos e Araraquara variaram de 1,93 a 38,7 ng m⁻³, sendo a concentração total média de 19,1 ± 16,1 ng m⁻³ (figura 38). Estes valores são similares aos relatados para o MP de regiões do estado de São Paulo onde a atividade canavieira é intensa (SOUZA et al., 2014; VASCONCELLOS et al., 2003).

Figura 38 - Concentração total de HPA nas amostras de MP coletadas em Ourinhos (OUR) e Araraquara (AQA).

O HPA mais abundante nestas amostras foi o reteno, o qual tem sido utilizado como marcador de queima de biomassa (RAMDAHL, 1983; SIMONEIT, 2002), sendo que as suas concentrações representaram de 14 a 84% da concentração total de HPA. Seguindo a ordem de abundância foram determinados naftaleno, benzo(a)pireno, fluoreno e criseno (figura 39).

Figura 39 - Concentração média de cada HPA nas amostras de MP coletadas em Ourinhos e Araraquara.

Os HPA podem ser emitidos por diversas fontes naturais e antrópicas (BAEK et al., 1991; KIM et al., 2013). Isto dificulta a atribuição das emissões de HPA a uma fonte específica, e portanto, a aplicação de razões de diagnóstico tem sido utilizada para este fim (WANG et al., 2009) (tabela 8).

Tabela 8 - Comparação entre as principais razões de diagnóstico de HPA para diferentes fontes

fontes	$\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr})$	$\text{Phe}/(\text{Phe}+\text{Ant})$	$\text{I(cd)P}/(\text{I(cd)P} + \text{BgHiP})$	$\text{BgHiP} / \text{BaP}$	$(\text{BbF}+\text{BkF})/(\text{BgHiP})$	referência
este trabalho	0,48±0,18	0,33±0,11	0,69±0,18	0,50±0,39	5,4±3,4	-
gramíneas	0,53-0,63	0,70-0,84	-	-	-	1
árvores de folhas largas	0,50-0,55	0,70-0,83	-	-	-	2
arbustos	0,54-0,60	0,71-0,76	-	-	-	2
angiospermas MP _{2,5}	0,60±0,07	0,75±0,07	0,75±0,06	0,86±0,44	3,98±2,19	3
angiospermas MP _{2,5-10}	0,56±0,25	0,85±0,02	0,74±0,01	0,82±0,13	5,21±0,54	3
automóveis sem catalisador	0,61	0,77	0,04	3,34	0,58	4
automóveis com catalisador	0,44	0,89	0,09	2,47	1,16	4
caminhões a diesel	0,37	0,88	-	1,23	3,5	4

• Flt - Fluoranteno; Pyr - Pireno; Phe - fenantreno; Ant - Antraceno; I(cd)P - Indeno-(1,2,3-cd)-pireno; BgHiP - Benzo(ghi)perileno; BaP - Benzo(a)pireno; BbF - Benzo(b)fluoranteno; BkF - Benzo(k)fluoranteno

• 1 - Oros et al., 2006; 2 - Wang et al., 2009; 3 - Alves et al., 2010; 4 - Rogge et al., 1993c

As razões de diagnóstico determinadas neste trabalho foram similares as obtidas para queima de biomassa (ALVES et al., 2010; OROS et al., 2006; WANG et al., 2009) (tabela 8).

4.4.4.2 Implicações na saúde

As contribuições dos 16 HPA considerados prioritários pela USEPA variaram de 14 a 85% da concentração total de HPA. Para quatro amostras coletadas durante a safra da cana-de-açúcar o limite máximo do índice benzo(a)pireno equivalente (BaPE - limite 1 ng m⁻³) recomendado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) foi ultrapassado, e o menor valor foi encontrado na amostra de entressafra (0,035 ng m⁻³) (figura 40). Os valores de BaPE calculados neste trabalho foram similares aos determinados em um trabalho anterior para o material particulado da região de Araraquara (GODOI et al., 2004).

Esses resultados demonstram, que a queima da palha da cana-de-açúcar emite para a atmosfera concentrações preocupantes de compostos com potencial carcinogênico e mutagênico.

Figura 40 - Índices benzo(a)pireno equivalente (BaPE) nas amostras de MP coletadas em Ourinhos (OUR) e Araraquara (AQA). A linha indica o limite máximo recomendado pela Organização Mundial da Saúde.

4.4.5 Outros marcadores

Nas amostras de MP coletadas em Ourinhos e Araraquara, além dos ácidos alifáticos, foram determinados hidroxi, oxi e ácidos aromáticos em concentrações relativamente altas (figura 41), como previamente observado para MP de queima de biomassa (GRAHAM et al., 2002). O ácido mais abundante nestas amostras foi o ácido glicólico (40 a 300 ng m⁻³), o qual tem sido descrito como um produto da hidrólise da hemicelulose (GIRISUTA, 2007), e de emissões biogênicas (SOUZA et al., 1999). O segundo mais abundante foi o ácido trans-cinâmico, sua possível fonte é a combustão de lignina, ou a pirólise de polissacarídeos (GRAHAM et al., 2002). O ácido levulínico, um intermediário da hidrólise da hemicelulose ou da celulose, também foi determinado nestas amostras (GIRISUTA, 2007).

Figura 41 - Concentrações de alguns ácidos nas amostras de MP coletadas em Ourinhos (OUR) e Araraquara (AQA).

Compostos fenólicos são encontrados no MP atmosférico, pois são liberados pelas plantas e condensam facilmente nas partículas (KJÄLLSTRAND; RAMNÄS; PETERSSON, 1998). Estes compostos também podem ser emitidos pela volatilização dos detritos vegetais biodegradados e/ou pela queima de biomassa (KJÄLLSTRAND; PETERSSON, 2001; KJÄLLSTRAND; RAMNÄS; PETERSSON, 1998). Nas amostras de MP de Ourinhos e Araraquara os metoxifenóis do tipo coumaril foram os mais abundantes (60 - 94%), seguidos por compostos do tipo siringil (5,3 - 37%) e vanilil (0,87 - 16%) (figura 42). Compostos coumaril são formados preferencialmente durante a queima de espécies gramíneas, como cana-de-açúcar e tundra (ALVES, 2008; OROS et al., 2006).

Figura 42 - Porcentagens dos compostos fenólicos nas amostras de MP coletadas em Ourinhos (OUR) e Araraquara (AQA).

Os fitoesteróis são biossintetizados a partir do esqualeno pelas plantas fotossintéticas. O esterol mais abundante no MP atmosférico de Ourinhos e Araraquara foi o β -sitosterol (C_{29}) (50 - 60%) (figura 43). Altas concentrações deste composto foram anteriormente determinadas em amostras de queima de *Gramineae* (OROS et al., 2006), de queima de madeira para aquecimento residencial (NOLTE et al., 1999) e na queima de angiospermas em uma floresta em Portugal (ALVES et al., 2010). Colesterol (C_{27}) (4,0 - 33%) e estigmasterol (C_{29}) (7,5 - 46%) (figura 43) também foram determinados em altas concentrações nas amostras de Ourinhos e Araraquara, sendo que o estigmasterol pode ser emitido na queima de madeira dura (GONÇALVES et al., 2010), e o colesterol pode ser emitido pela vegetação, no cozimento de carnes, e também existe no solo (PUGLISI et al., 2003).

Figura 43 - Porcentagens dos esteróis nas amostras de MP coletadas em Ourinhos (OUR) e Araraquara (AQA).

4.4.6 Implicações ambientais da polaridade dos compostos orgânicos presentes no material particulado

As concentrações de compostos carbonáceos, quantificados por CG - EM, presentes no MP variaram de $0,82 \mu\text{g m}^{-3}$ (amostra de entressafra) a $123 \mu\text{g m}^{-3}$ (amostra de safra), demonstrando a grande contribuição da queima de biomassa para a massa de MP atmosférico (tabela 7). A distribuição relativa por polaridade dos compostos orgânicos nas amostras de MP coletadas nas cidades de Araraquara e Ourinhos está apresentada na figura 44. Em termos relativos, as partículas coletadas no período noturno durante a safra, as quais possuem maiores influências de queima de biomassa, apresentaram maior caráter hidrofóbico que as amostras com menor influência de queima.

Diferentemente do que foi observado neste trabalho, o MP da queima de angiospermas em uma floresta em Portugal e da queima de florestas na região amazônica, apresentava maior caráter hidrofílico (ALVES et al., 2010; MARTIN et al., 2010). A diferença na composição relativa do MP coletado no estado de São Paulo e em Portugal e na Amazônia, pode ser devido à

variação no tipo de combustão, isto é latente ou ardente. A combustão ardente, como no caso da cana-de-açúcar, é mais rápida, e os compostos orgânicos primários produzidos podem ser decompostos a compostos secundários menores. A combustão latente, como no caso das árvores nas florestas, é mais lenta, sendo possível manter o ambiente rico em oxigênio, e com isso compostos mais oxigenados são formados (ENGLING et al., 2006).

Tabela 9 - Contribuição em massa de cada fração e a massa total de MP nas amostras coletadas durante o período noturno (N) e durante 24 horas (24 h) em Ourinhos (OUR) e Araraquara (AQA)

Concentração de compostos orgânicos (ng m ⁻³)	03/08/10 OUR - N	13/08/10 OUR - N	16/08/10 OUR - N	15-16/10/10 AQA - 24 h	01-02/02/11 AQA - 24 h	19-20/08/11 AQA - 24 h	21-22/08/11 AQA - 24 h
Fração 1: alcanos	1.298	106.647	118.070	943	242	579	458
Fração 2: HPA	1,93	38,7	35,0	34,4	3,38	10,3	9,70
Fração 3: compostos carbonílicos	91,2	566	343	228	45,3	264	108
Fração 4: álcoois e ésteres	177	282	203	103	17,6	144	186
Fração 5: ácidos, açúcares e polióis	375	7.499	4.705	1.586	514	1.221	1.288
Total	1.943	115.033	123.357	2.896	823	2.219	2.050

Figura 44 - Contribuição em porcentagem de cada fração orgânica com diferentes polaridades no MP de Araraquara (AQA) e Ourinhos (OUR).

Embora em termos relativos a fração de alcanos tenha chegado a 96% do total da massa em amostras típicas de queima de biomassa (figura 36), a massa dos compostos mais polares foi maior nas amostras típicas de queima de biomassa. Isto demonstra que a queima da palha da cana-de-açúcar eleva a concentração de compostos orgânicos polares na atmosfera, e isso pode ser importante no aumento da hidrofiliabilidade do MP, que por sua vez, pode aumentar a capacidade das partículas de atuarem como núcleos de condensação de nuvens. Além disso, a hidrofiliabilidade do MP orgânico desta região canavieira pode ser maior que a determinada, já que a soma de todos os açúcares identificados e quantificados por CG-EM equivale apenas a uma fração da concentração de açúcares totais determinada pelo "método da antrona" (26 a 78% do total).

Portanto, a queima da palha da cana-de-açúcar pode emitir para a atmosfera compostos solúveis que podem atuar como núcleos de condensação de nuvem, afetando os padrões de precipitação.

4.5 Composição orgânica das partículas interiores e exteriores da escola do Glória

Durante o período de trabalho na Universidade de Aveiro, foi realizado um estudo em colaboração com grupo da doutora Célia Alves, com o objetivo de comparar a qualidade do ar interior de salas de aula com a do ambiente externo, por meio da determinação das concentrações de poluentes do ar.

Para atingir este objetivo amostras de material particulado menor que 10 μm (MP₁₀) foram coletadas no interior e no exterior de uma sala de aula na escola do Glória, localizada no centro da cidade de Aveiro, Portugal.

Nestas amostras foram feitas análises gravimétricas, determinações de carbono orgânico e carbono elementar, análises de especiação de orgânicos, entre outras.

Como este trabalho não se enquadra nos objetivos desta tese os resultados serão apresentados no apêndice por meio do artigo publicado.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método otimizado e validado para a determinação de levoglucosano (L), manosano (M) e galactosano (G) no material particulado (MP) mostrou ter sensibilidade, precisão e exatidão adequados para o tipo de amostra analisada. A estabilidade do levoglucosano no material particulado foi de pelo menos 5 meses a $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$, e o extrato após filtração foi estável por pelo menos 28 h, também armazenado a $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As concentrações de levoglucosano (período diurno: $48 - 397\text{ ng m}^{-3}$; período noturno: $25 - 1.406\text{ ng m}^{-3}$) foram cerca de 10 vezes maiores que as de manosano (período diurno: $16 - 54\text{ ng m}^{-3}$; período noturno: $8 - 274\text{ ng m}^{-3}$) e galactosano (período diurno: $13 - 42\text{ ng m}^{-3}$; período noturno: $6 - 274\text{ ng m}^{-3}$) em ambos os sítios amostrais, no entanto, as variações diurnas para os 3 compostos foram bastante similares, isto é, concentrações maiores e mais variáveis durante o período noturno, que no período diurno. Esses compostos também apresentaram maiores concentrações no período da safra da cana-de-açúcar ($L = 138 \pm 91\text{ ng m}^{-3}$; $M = 19 \pm 16\text{ ng m}^{-3}$; $G = 12 \pm 11\text{ ng m}^{-3}$), demonstrando a importância da queima da palha da cana-de-açúcar como fonte de MP para atmosfera nas regiões agrícolas do Estado de São Paulo.

É importante ressaltar que mesmo durante o período de entressafra ($L = 73 \pm 37\text{ ng m}^{-3}$; $M = 11 \pm 6\text{ ng m}^{-3}$; $G = 7 \pm 5\text{ ng m}^{-3}$), os marcadores de queima de biomassa ainda foram detectados em concentrações significativas, indicando a existência de outras fontes de queima de biomassa, tais como o uso do fogo para manejo da terra (rural e urbano), o uso do bagaço da cana-de-açúcar como combustível, além do uso de madeira em fornos de restaurantes.

As partículas menores que $1,5\text{ }\mu\text{m}$, características de queima de biomassa, foram as que apresentaram as maiores concentrações de levoglucosano, isto é, de 58 a 89% da concentração total. Em contraste, os percentuais de manosano e galactosano foram distribuídos de forma mais uniforme nos diferentes tamanhos de partícula, possivelmente devido aos diferentes precursores e temperatura envolvidos no processo de formação de cada anidroaçúcar.

A concentração de potássio (também é utilizado como marcador de queima de biomassa), mostrou ter uma correlação linear fraca ($r = 0,26$; $n = 75$), porém estatisticamente significativa com levoglucosano. Essa correlação melhora quando apenas amostras noturnas ($r = 0,64$; $n = 9$) ou partículas menores que $1,5 \mu\text{m}$ são consideradas ($r = 0,91$; $n = 9$). As razões L/K^+ para as áreas rurais deste estudo foram muito menores que as obtidas para a região amazônica. Esses resultados demonstram que na região do estudo, além da queima de biomassa, a ressuspensão de solo pode ser uma importante fonte de potássio, especialmente devido ao uso de fertilizantes na plantação de cana-de-açúcar.

A razão média L/M determinada neste trabalho (9 ± 5 ; $n = 105$) foi similar à obtida para a queima da palha de cana-de-açúcar de forma controlada ($\text{L}/\text{M} \sim 10$ - HALL et al., 2012), comprovando a fonte dominante do MP coletado neste trabalho. Um ponto relevante é que essa razão foi bastante distinta daquela obtida para a região amazônica ($\text{L}/\text{M} \sim 20$ - KUNDU et al., 2010), ou para países do hemisfério norte (valores entre 1 e 6 GONÇALVES et al., 2011; MEDEIROS; SIMONEIT, 2008). Essa comparação permite inferir que o possível transporte de material particulado da Amazônia para a região de estudo tem baixa intensidade comparado com os aportes locais e regionais. Além disso, a razão L/M pode ser particularmente interessante como marcador do tipo de vegetação queimada (comparado com L/K^+) porque ambos são unicamente produzidos durante a combustão de biomassa.

Por meio do estudo de especiação orgânica no MP foi possível identificar que os *n*-alcanos (fração 1; apolar) variaram de $0,24$ a $118 \mu\text{g m}^{-3}$ sendo os compostos predominantes nas amostras noturnas de safra.

As razões de diagnóstico aplicadas a série homóloga de *n*-alcanos indicaram uma importante presença de emissões de combustíveis fósseis. No entanto, esta interpretação não se aplica a este trabalho, pois como a combustão da cana é rápida, combustão ardente, esse processo pode levar a produção de homólogos de cadeia curta com predominância dos homólogos com cadeia par, que são considerados típicos de combustível fóssil (HUI et al., 2007). As razões de diagnóstico aplicadas às outras séries homólogas: *n*-

alcanais, *n*-alcanonas, *n*-alcanóis e ácidos *n*-alcanóicos, reforçam que a queima de biomassa durante a safra é a fonte dominante de MP para a atmosfera em estudo.

A soma das concentrações dos 19 HPA quantificados nas amostras de MP variou de 1,9 a 39 ng m⁻³, sendo a concentração total média de 19,1 ± 16,1 ng m⁻³. O HPA mais abundante nestas amostras foi o reteno (de 14 a 84% da concentração total de HPA), que tem sido utilizado como marcador de queima de biomassa. As elevadas proporções de reteno, aliadas aos valores das razões de diagnóstico dos HPA, demonstraram que a queima de cana-de-açúcar foi a principal fonte desses compostos para o MP atmosférico.

Para quatro amostras de safra, a concentração de benzo(a)pireno equivalente foi superior (2,3; 1,9; 1,6 e 1,1 ng m⁻³) ao valor limite recomendado pela Organização Mundial da Saúde (1,0 ng m⁻³). Esses resultados demonstram, que a queima da palha da cana-de-açúcar emite para a atmosfera compostos com potencial carcinogênico e mutagênico, podendo a chegar a concentrações preocupantes.

Assim como no caso dos compostos apolares, as maiores concentrações de compostos polares (frações 4 e 5 - álcoois, ácidos e açúcares) também foram observadas em amostras de safra. No entanto, a proporção em massa de *n*-alcanos nas amostras típicas de safra, chegou a 96% do total de compostos orgânicos quantificados por CG - EM. Esse percentual é maior que aqueles observados para o MP da Amazônia e Portugal (ALVES et al., 2010; MARTIN et al., 2010). Uma possível explicação para essa abundância de alcanos seria o processo de combustão, que no caso do fogo ardente (palha da cana) consome rapidamente o oxigênio, e com isso deixa de produzir compostos oxigenados, que são mais polares (ENGLING et al., 2006).

A massa total dos compostos orgânicos quantificados por CG - EM na amostra de entressafra foi de 0,82 µg m⁻³, e de 1,9 a 123 µg m⁻³ nas amostras de safra, evidenciando uma vez mais a importância da emissão de compostos orgânicos durante a queima de biomassa na região.

Este trabalho demonstrou que embora haja uma grande contribuição da queima de biomassa na emissão de MP em massa, em termos relativos, esse material tem grande caráter hidrofóbico.

A massa de material particulado gerado em queimas agrícolas no Estado de São Paulo é de aproximadamente um terço daquela emitida nos incêndios florestais na Amazônia (OLIVEIRA; IGNOTTI; HACON, 2011). Semelhante proporção foi encontrada na concentração máxima de carbono orgânico solúvel em água (COSA), que no caso de Ourinhos é de $13 \mu\text{g m}^{-3}$ e na Amazônia de $40 \mu\text{g m}^{-3}$. Isso indica que apesar de em termos percentuais haver uma menor proporção de compostos polares de carbono no MP de regiões canavieiras comparada com a Amazônia, numa mesma massa de MP a concentração de carbono solúvel em ambas as regiões pode ser equivalente.

As concentrações médias de COSA nas amostras noturnas e diurnas foram similares, indicando a presença de material solúvel de outras fontes, quando a queima de biomassa é menos intensa.

Neste trabalho, 19 açúcares (fração altamente solúvel) foram identificados e quantificados por CG – EM, e as concentrações de açúcares totais (método da antrona) também foram determinadas. O somatório das concentrações dos 19 açúcares para cada amostra correspondeu de 26 a 78% do açúcar total de cada amostra, indicando que a fração hidrofílica do MP de regiões canavieiras pode ser maior que a determinada pelo método da especiação por fracionamento. Desta forma, este estudo evidencia que as emissões de MP durante a queima de biomassa pode ser um fator importante na formação de núcleos de condensação de nuvem, afetando os processos de nucleação e os padrões de precipitação.

Um ponto importante é que a mecanização da agricultura nas regiões canavieiras do Estado de São Paulo deve atingir 100% até 2017, modificando assim as emissões atmosféricas de MP. Possivelmente, com o aumento de máquinas agrícolas no campo, as emissões de partículas de poeira e solo também deverão aumentar. As consequências atmosféricas e meteorológicas dessa mudança ainda permanecem desconhecidas. Portanto, é de extrema importância avaliar o padrão atual de emissão de MP, pois desta forma será

possível acompanhar as transformações que por ventura ocorram na área, e que podem afetar o ambiente a longo prazo.

6 CONCLUSÕES

As variações diurnas e sazonais nas concentrações de levoglucosano, manosano e galactosano demonstram a influência das atividades agro-industriais para o material particulado da região.

Durante o período de entressafra, os marcadores de queima de biomassa: levoglucosano, manosano e galactosano, foram emitidos por outras fontes, que não a queima direta da palha da cana-de-açúcar.

As concentrações dos 3 anidroaçúcares no MP não dependeram apenas do número de focos de incêndio, mas também das trajetórias de massas de ar e da distância dos focos de incêndio até o ponto amostral.

As concentrações de levoglucosano no MP foram maiores que as de manosano e galactosano em ambos os sítios amostrais, sendo que as proporções dos três anidroaçúcares nas partículas finas foram diferentes devido às diferenças nos precursores e temperaturas envolvidos no processo de formação de cada um deles.

A utilização de potássio como um marcador de queima de biomassa deve ser realizada com cautela em locais onde a ressuspensão do solo pode ser importante, além do caso de haver uso de fertilizantes contendo potássio.

A razão L/M pode ser particularmente interessante como marcador do tipo de vegetação queimada e do processo de combustão.

O estudo de especiação orgânica demonstrou que a queima de biomassa durante a safra é a fonte dominante de MP para a atmosfera em estudo.

A queima da palha da cana-de-açúcar emite para a atmosfera concentrações preocupantes de compostos com potencial carcinogênico e mutagênico.

A queima de biomassa é uma importante fonte de emissão de compostos orgânicos para a atmosfera, no entanto, em termos relativos, esse material tem grande caráter hidrofóbico. Porém, a emissão em massa de compostos polares é maior no período de safra, demonstrando que a queima da palha da cana-de-açúcar pode ser um fator importante na formação de núcleos de condensação de nuvem, afetando os processos de nucleação e os padrões de precipitação.

O estudo de especiação além de indicar que a queima de biomassa é a principal fonte de MP nesta região, demonstrou a importância de outras fontes de emissão na região, além do que, pela primeira vez, foi conhecida a composição química detalhada do MP de uma região canavieira.

Estudos de especiação orgânica no MP são escassos, principalmente no Brasil, e portanto este tipo de investigação deve prosseguir e incluir outros ecossistemas brasileiros.

REFERÊNCIAS

ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; DA ROCHA, G. O. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 5025-5038, 2004.

ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; WIATR, A.; MACHADO, C. M. D.; PATERLINNI, W. C.; BAKER, J. Influence of intensive agriculture on dry deposition of aerosol nutrients. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 21, p. 87-97, 2010.

ALMEIDA AZEVEDO, D.; SILVEIRA MOREIRA, L.; SOARES DE SIQUEIRA, D. Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 4987-5001, 1999.

ALVES, C. A. Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: an overview. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 80, p. 21-82, 2008.

ALVES, C. A. **Origem e composição da matéria orgânica presente nos aerossóis atmosféricos**. 2001. 217 f. Dissertação (Doutorado em Ciências Aplicadas ao Ambiente) - Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro. Aveiro, 2001.

ALVES, C. A.; GONÇALVES, C.; EVTYUGINA, M.; PIO, C. A.; MIRANTE, F.; PUXBAUM, H. Particulate organic compounds emitted from experimental wildland fires in a Mediterranean ecosystem. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 2750-2759, 2010.

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Quim. Nova**, v. 28, p. 859-870, 2005.

ALVES, C. A.; VICENTE, A.; MONTEIRO, C.; GONÇALVES, C.; EVTYUGINA, M.; PIO, C. Emission of trace gases and organic components in smoke particles from a wildfire in a mixed-evergreen forest in Portugal. **Science of The Total Environment**, v. 409, p. 1466-1475, 2011a.

ALVES, C.; VICENTE, A.; NUNES, T.; GONÇALVES, C.; FERNANDES, A. P.; MIRANTE, F.; TARELHO, L.; DE LA CAMPA, A. M. S.; QUEROL, X.; CASEIRO, A.; MONTEIRO, C.; EVTYUGINA, M.; PIO, C. Summer 2009 wildfires in Portugal: Emission of trace gases and aerosol composition. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 641-649, 2011b.

ANDREAE, M. O. Soot Carbon and Excess Fine Potassium: Long-Range Transport of Combustion-Derived Aerosols. **Science**, v. 220, p. 1148-1151, 1983.

ARBEX, M. A.; MARTINS, L. C.; DE OLIVEIRA, R. C.; PEREIRA, L. A. A.; ARBEX, F. F.; CANÇADO, J. E. D.; SALDIVA, P. H. N.; BRAGA, A. L. F. Air pollution from biomass burning and asthma hospital admissions in a sugar cane plantation area in Brazil. **Journal of Epidemiology and Community Health**, v. 61, p. 395-400, 2007.

ARTAXO, P.; GATTI, L. V.; LEAL, A. M. C.; LONGO, K. M.; DE FREITAS, S. R.; LARA, L. L.; PAULIQUEVIS, T. M.; PROCÓPIO, A. S.; RIZZO, L. V. Química atmosférica na Amazônia: a floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. **Acta Amazônica**, v. 35, p. 185-196, 2005.

ARTAXO, P.; RIZZO, L. V.; BRITO, J. F.; BARBOSA, H. M. J.; ARANA, A.; SENA, E. T.; CIRINO, G. G.; BASTOS, W.; MARTIN, S. T.; ANDREAE, M. O. Atmospheric aerosols in Amazonia and land use change: from natural biogenic to biomass burning conditions. **Faraday Discuss.**, v. 165, p. 203-235, 2013.

ATKINSON, R.; AREY, J.; ZIELINSKA, B.; PITTS JR, J. N.; WINER, A. M. Evidence for the transformation of polycyclic organic matter in the atmosphere. **Atmospheric Environment** (1967), v. 21, p. 2261-2262, 1987.

BAEK, S. O.; FIELD, R. A.; GOLDSTONE, M. E.; KIRK, P. W.; LESTER, J. N.; PERRY, R. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 60, p. 279-300, 1991.

BARKENBUS, B. D.; MACDOUGALL, C. S.; GRIEST, W. H.; CATON, J. E. Methodology for the extraction and analysis of hydrocarbons and carboxylic acids in atmospheric particulate matter. **Atmospheric Environment** (1967), v. 17, p. 1537-1543, 1983.

BAUER, H.; CLAEYS, M.; VERMEYLEN, R.; SCHUELLER, E.; WEINKE, G.; BERGER, A.; PUXBAUM, H. Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 588-593, 2008a.

BAUER, H.; SCHUELLER, E.; WEINKE, G.; BERGER, A.; HITZENBERGER, R.; MARR, I. L.; PUXBAUM, H. Significant contributions of fungal spores to the organic carbon and to the aerosol mass balance of the urban atmospheric aerosol. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 5542-5549, 2008b.

BI, X.; SIMONEIT, B. R. T.; SHENG, G.; MA, S.; FU, J. Composition and major sources of organic compounds in urban aerosols. **Atmospheric Research**, v. 88, p. 256-265, 2008.

BIN ABAS, M. R.; SIMONEIT, B. R. T. Composition of extractable organic matter of air particles from malaysia: Initial study. **Atmospheric Environment**, v. 30, p. 2779-2793, 1996.

BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. Absorption and Scattering by a Sphere. In: _____. **Absorption and Scattering of Light by Small Particles**. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007. cap. 4, p. 82-129.

BONATO, P. S. Cromatografia gasosa. In: COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. 1ª Edição. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2006, cap. 8, p. 203-270.

BROWN, J. R.; FIELD, R. A.; GOLDSTONE, M. E.; LESTER, J. N.; PERRY, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in central London air during 1991 and 1992. **Science of The Total Environment**, v. 177, p. 73-84, 1996.

BURSHTEN, N.; LANG-YONA, N.; RUDICH, Y. Ergosterol, arabitol and mannitol as tracers for biogenic aerosols in the eastern Mediterranean. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 11, p. 829-839, 2011.

CAETANO-SILVA, L.; ALLEN, A. G.; LIMA-SOUZA, M.; CARDOSO, A. A.; CAMPOS, M. L. A. M.; NOGUEIRA, R. F. P. An analysis of diurnal cycles in the mass of ambient aerosols derived from biomass burning and agro-industry. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 118, p. 8675-8687, 2013.

CAMPOS, M. L. A. M.; NOGUEIRA, R. F. P.; DAMETTO, P. R.; FRANCISCO, J. G.; COELHO, C. H. Dissolved organic carbon in rainwater: Glassware decontamination and sample preservation and volatile organic carbon. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 8924-8931, 2007.

CARUSO, M. S. F.; ALABURDA, J. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - benzo(a)pireno: uma revisão. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v. 67, p. 1-27, 2008.

CASEIRO, A.; BAUER, H.; SCHMIDL, C.; PIO, C. A.; PUXBAUM, H. Wood burning impact on PM₁₀ in three Austrian regions. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 2186-2195, 2009.

CASTANHO, A. D. A.; ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4889-4902, 2001.

CHARLSON, R. J.; LANGNER, J.; RODHE, H.; LEOVY, C. B.; WARREN, S. G. Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols*. **Tellus A**, v. 43, p. 152-163, 1991.

CHEN, Q.; FARMER, D. K.; SCHNEIDER, J.; ZORN, S. R.; HEALD, C. L.; KARL, T. G.; GUENTHER, A.; ALLAN, J. D.; ROBINSON, N.; COE, H.; KIMMEL, J. R.; PAULIQUEVIS, T.; BORRMANN, S.; PÖSCHL, U.; ANDREAE, M. O.; ARTAXO, P.; JIMENEZ, J. L.; MARTIN, S. T. Mass spectral characterization of submicron biogenic organic particles in the Amazon Basin. **Geophysical Research Letters**, 36(20): L20806, 2009.

CICCIOLI, P.; CECINATO, A.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M.; ZACCHEI, P.; MIGUEL, A. H.; VASCONCELLOS, P. C. Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 101, p. 19567-19581, 1996.

COELHO, C. H.; ALLEN, A. G.; FORNARO, A.; ORLANDO, E. A.; GRIGOLETTO, T. L. B.; CAMPOS, M. L. A. M. Wet deposition of major ions in a rural area impacted by biomass burning emissions. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 5260-5265, 2011.

COELHO, C. H.; FRANCISCO, J. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; CAMPOS, M. L. A. M. Dissolved organic carbon in rainwater from areas heavily impacted by sugar cane burning. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 7115-7121, 2008.

CRUTZEN, P. J.; ANDREAE, M. O. Biomass Burning in the Tropics: Impact on Atmospheric Chemistry and Biogeochemical Cycles. **Science**, v. 250, p. 1669-1678, 1990.

DA ROCHA, G. O.; FRANCO, A.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Sources of atmospheric acidity in an agricultural-industrial region of São Paulo State, Brazil. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 108, p. 4207, 2003.

DE ARAGÃO UMBUZEIRO, G.; FRANCO, A.; MAGALHÃES, D.; DE CASTRO, F. J. V.; KUMMROW, F.; RECH, C. M.; ROTHCHILD FRANCO DE CARVALHO, L.; DE CASTRO VASCONCELLOS, P. A preliminary characterization of the mutagenicity of atmospheric particulate matter collected during sugar cane harvesting using the Salmonella/microsome microsuspension assay. **Environmental and Molecular Mutagenesis**, v. 49, p. 249-255, 2008.

DE MARTINIS, B. S.; OKAMOTO, R. A.; KADO, N. Y.; GUNDEL, L. A.; CARVALHO, L. R. F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM₁₀ collected in São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 307-314, 2002.

DECESARI, S.; FUZZI, S.; FACCHINI, M. C.; MIRCEA, M.; EMBLICO, L.; CAVALLI, F.; MAENHAUT, W.; CHI, X.; SCHKOLNIK, G.; FALKOVICH, A.; RUDICH, Y.; CLAEYS, M.; PASHYNSKA, V.; VAS, G.; KOURTCHEV, I.; VERMEYLEN, R.; HOFFER, A.; ANDREAE, M. O.; TAGLIAVINI, E.; MORETTI, F.; ARTAXO, P. Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 6, p. 375-402, 2006.

DIMASHKI, M.; HARRAD, S.; HARRISON, R. M. Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 2459-2469, 2000.

ECHALAR, F.; GAUDICHET, A.; CACHIER, H.; ARTAXO, P. Aerosol emissions by tropical forest and savanna biomass burning- characteristic trace-elements and fluxes. **Geophys. Res. Letters**, v. 33, p. 3039-3042, 1995.

ELBERT, W.; TAYLOR, P. E.; ANDREAE, M. O.; PÖSCHL, U. Contribution of fungi to primary biogenic aerosols in the atmosphere: wet and dry discharged spores, carbohydrates, and inorganic ions. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 7, p. 4569-4588, 2007.

ELIAS, V. O.; SIMONEIT, B. R. T.; CORDEIRO, R. C.; TURCQ, B. Evaluating levoglucosan as an indicator of biomass burning in Carajas, Amazonia: A comparison to the charcoal record. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 65, p. 267-272, 2001.

ENGLING, G.; CARRICO, C. M.; KREIDENWEIS, S. M.; COLLETT JR, J. L.; DAY, D. E.; MALM, W. C.; LINCOLN, E.; MIN HAO, W.; IINUMA, Y.; HERRMANN, H. Determination of levoglucosan in biomass combustion aerosol by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection. **Atmospheric Environment**, v. 40, Supplement 2, p. 299-311, 2006.

ERVENS, B.; TURPIN, B. J.; WEBER, R. J. Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 11, p. 11069-11102, 2011.

FARTAS, F. M.; OTHMAN, M. R.; RAJEB, F. A.; LATIF, M. T. Determination of Levoglucosan in PM₁₀ and Biomass Close Burning Residue Samples Using Anthrone-sulfuric Acid Colorimetric Method. **Journal of Applied Sciences Research**, v. 5, p. 1663-1667, 2009.

FERREIRA, E. A.; DEMUNER, A. J.; SILVA, A. A.; SANTOS, J. B.; VENTRELLA, M. C.; MARQUES, A. E.; PROCÓPIO, S. O. Composição química da cera epicuticular e caracterização da superfície foliar em genótipos de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v. 23, p. 611-619, 2005.

FINE, P. M.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of wood types grown in the Midwestern and Western United States. **Environmental Engineering Science**, v. 21, p. 387-409, 2004.

FONSECA, J. C. L.; SILVA, M. R. A.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P.; MARCHI, M. R. R. Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT). **Eclética Química**, v. 31, p. 47-52, 2006.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAOSTAT). Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>>. Acesso em 12 de novembro de 2013.

FORMENTI, P.; ANDREAE, M. O.; LANGE, L.; ROBERTS, G.; CAFMEYER, J.; RAJTA, I.; MAENHAUT, W.; HOLBEN, B. N.; ARTAXO, P.; LELIEVELD, J. Saharan dust in Brazil and Suriname during the Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA) - Cooperative LBA Regional Experiment (CLAIRE) in March 1998. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 106, p. 14919-14934, 2001.

FORSTNER, H. J. L.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. Molecular speciation of secondary organic aerosol from photooxidation of the higher alkenes: 1-octene and 1-decene. **Atmospheric Environment**, v. 31, p. 1953-1964, 1997.

FOX, M. A.; OLIVE, S. Photooxidation of Anthracene on Atmospheric Particulate Matter. **Science**, v. 205, p. 582-583, 1979.

FRANCO, A.; KUMMROW, F.; DE ARAGÃO UMBUZEIRO, G.; VASCONCELLOS, P. C.; CARVALHO, L. R. F. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons derivatives and mutagenicity study in extracts of PM₁₀ collected in São Paulo, Brazil. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 23, p. 1-10, 2010.

GAMBARO, A.; ZANGRANDO, R.; GABRIELLI, P.; BARBANTE, C.; CESCON, P. Direct determination of levoglucosan at the picogram per milliliter level in Antarctic ice by high-performance liquid chromatography/electrospray ionization triple quadrupole mass spectrometry. **Anal. Chem.**, v. 80, p. 1649-1655, 2008.

GARD, E. E.; KLEEMAN, M. J.; GROSS, D. S.; HUGHES, L. S.; ALLEN, J. O.; MORRICAL, B. D.; FERGENSON, D. P.; DIENES, T.; GÄLLI, M. E.; JOHNSON, R. J.; CASS, G. R.; PRATHER, K. A. Direct Observation of Heterogeneous Chemistry in the Atmosphere. **Science**, v. 279, p. 1184-1187, 1998.

GIRISUTA, B. Levulinic acid from lignocellulosic biomass. PhD thesis, University of Groningen, 2007.

GODOI, A. F. L.; RAVINDRA, K.; GODOI, R. H. M.; ANDRADE, S. J.; SANTIAGO-SILVA, M.; VAN VAECK, L.; VAN GRIEKEN, R. Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. **Journal of Chromatography A**, v. 1027, p. 49-53, 2004.

GOGOU, A.; STRATIGAKIS, N.; KANAKIDOU, M.; STEPHANOU, E. G. Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. **Organic Geochemistry**, v. 25, p. 79-96, 1996.

GOLDSTEIN, A. H.; GALBALLY, I. E. Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere. **Environmental Science & Technology**, v. 41, p. 1514-1521, 2007.

GOLFINOPOULOS, S. K.; LEKKAS, T. D.; NIKOLAOU, A. D. Comparison of methods for determination of volatile organic compounds in drinking water. **Chemosphere**, v. 45, p. 275-284, 2001.

GONÇALVES, C.; ALVES, C.; EVTYUGINA, M.; MIRANTE, F.; PIO, C.; CASEIRO, A.; SCHMIDL, C.; BAUER, H.; CARVALHO, F. Characterisation of PM₁₀ emissions from woodstove combustion of common woods grown in Portugal. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 4474-4480, 2010.

GONÇALVES, C.; ALVES, C.; FERNANDES, A. P.; MONTEIRO, C.; TARELHO, L.; EVTYUGINA, M.; PIO, C. Organic compounds in PM_{2.5} emitted from fireplace and woodstove combustion of typical Portuguese wood species. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 4533-4545, 2011.

GRAHAM, B.; GUYON, P.; MAENHAUT, W.; TAYLOR, P. E.; EBERT, M.; MATTHIAS-MASER, S.; MAYOL-BRACERO, O. L.; GODOI, R. H. M.; ARTAXO, P.; MEIXNER, F. X.; MOURA, M. A. L.; ROCHA, C. H. E. D'A.; GRIEKEN, R. V.; GLOVSKY, M. M.; FLAGAN, R. C.; ANDREAE, M. O. Composition and diurnal variability of the natural Amazonian aerosol. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 108, p. 4765, 2003.

GRAHAM, B.; MAYOL-BRACERO, O. L.; GUYON, P.; ROBERTS, G. C.; DECESARI, S.; FACCHINI, M. C.; ARTAXO, P.; MAENHAUT, W.; KÖLL, P.; ANDREAE, M. O. Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 1. Characterization by NMR and GC-MS. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 107, p. LBA 14-11-LBA 14-16, 2002.

GRIFFIN, R. J. The Sources and Impacts of Tropospheric Particulate Matter. **Nature Education Knowledge**, 4(5):1, 2013.

HALL, D.; WU, C.-Y.; HSU, Y.-M.; STORMER, J.; ENGLING, G.; CAPETO, K.; WANG, J.; BROWN, S.; LI, H.-W.; YU, K.-M. PAHs, carbonyls, VOCs and PM_{2.5} emission factors for pre-harvest burning of Florida sugarcane. **Atmospheric Environment**, v. 55, p. 164-172, 2012.

HALLQUIST, M.; WENGER, J. C.; BALTENSPERGER, U.; RUDICH, Y.; SIMPSON, D.; CLAEYS, M.; DOMMEN, J.; DONAHUE, N. M.; GEORGE, C.; GOLDSTEIN, A. H.; HAMILTON, J. F.; HERRMANN, H.; HOFFMANN, T.; IINUMA, Y.; JANG, M.; JENKIN, M. E.; JIMENEZ, J. L.; KIENDLER-SCHARR, A.; MAENHAUT, W.; MCFIGGANS, G.; MENTEL, TH. F.; MONOD, A.; PRÉVÔT, A. S. H.; SEINFELD, J. H.; SURRATT, J. D.; SZMIGIELSKI, R.; WILDT, J. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 9, p. 5155-5236, 2009.

HANSEN, J.; SATO, M.; RUEDY, R. Radiative forcing and climate response. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 102, p. 6831-6864, 1997.

HAYS, M. D.; FINE, P. M.; GERON, C. D.; KLEEMAN, M. J.; GULLETT, B. K. Open burning of agricultural biomass: Physical and chemical properties of particle-phase emissions. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 6747-6764, 2005.

HAYS, M. D.; GERON, C. D.; LINNA, K. J.; SMITH, N. D.; SCHAUER, J. J. Speciation of gas-phase and fine particle emissions from burning of foliar fuels. **Environmental Science & Technology**, v. 36, p. 2281-2295, 2002.

HELD, G. The life cycle of the low level wind maximum in the Eastern Transvaal Highveld. In: _____. **A cross sectional study, in CSIR Executive and the Management of Eskom Engineering Investigations**. Pretoria: CSIR Report EMA C 90146, 1990. p. 50.

HINDS, W. C. Aerosol properties. In: _____. **Aerosols Handbook, Measurement, Dosimetry, and Health Effects**. Los Angeles: CRC Press, 2005. cap. 2.

HUI, T. J.; SENG, T. H.; TAHIR, N. M.; ABAS, M. R. Hydrocarbons in smoke aerosols from controlled burning of *Mangifera foetida* litter falls and *Panicum repens*. **The Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 11, p. 29-35, 2007.

IGNOTTI, E.; HACON, S. S.; SILVA, A. M. C.; JUNGER, W. L.; CASTRO, H. Efeitos das queimadas na Amazônia: método de seleção dos municípios segundo indicadores de saúde. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v. 10, p. 453-464, 2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em 26 de Novembro de 2013.

JIA, Y.; FRASER, M. Characterization of Saccharides in Size-fractionated Ambient Particulate Matter and Aerosol Sources: The Contribution of Primary Biological Aerosol Particles (PBAPs) and Soil to Ambient Particulate Matter. **Environmental Science & Technology**, v. 45, p. 930-936, 2011.

JORDAN, T. B.; SEEN, A. J.; JACOBSEN, G. E. Levoglucosan as an atmospheric tracer for woodsmoke. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 5316-5321, 2006.

KARAM, H. A. **Estudo do jato de baixos níveis de iperó e das implicações no transporte de poluentes no estado de São Paulo**. 2002. 213 f. Tese (Doutorado em Meteorologia) - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

KAVOURAS, I. G.; MIHALOPOULOS, N.; STEPHANOU, E. G. Secondary Organic Aerosol Formation vs Primary Organic Aerosol Emission: In Situ Evidence for the Chemical Coupling between Monoterpene Acidic Photooxidation Products and New Particle Formation over Forests. **Environmental Science & Technology**, v. 33, p. 1028-1037, 1999.

KAWAMOTO, H.; MURAYAMA, M.; SAKA, S. Pyrolysis behavior of levoglucosan as an intermediate in cellulose pyrolysis: polymerization into polysaccharide as a key reaction to carbonized product formation. **Journal of Wood Science**, v. 49, p. 469-473, 2003.

KETSERIDIS, G.; HAHN, J.; JAENICKE, R.; JUNGE, C. The organic constituents of atmospheric particulate matter. **Atmospheric Environment** (1967), v. 10, p. 603-610, 1976.

KEYTE, I. J.; HARRISON, R. M.; LAMMEL, G. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons - a review. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 9333-9391, 2013.

KIM, K. -H.; JAHAN, S. A.; KABIR, E.; BROWN, R. J. C. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. **Environment International**, v. 60, p. 71-80, 2013.

KITSON, F. G.; LARSEN, B. S.; MCEWEN, C. N. **Gas chromatography and mass spectrometry**: A practical guide. San Diego, E.U.A: Academic Press, 1996.

KJÄLLSTRAND, J.; PETERSSON, G. Phenolic antioxidants in wood smoke. **Science of The Total Environment**, v. 277, p. 69-75, 2001.

KJÄLLSTRAND, J.; RAMNÄS, O.; PETERSSON, G. Gas chromatographic and mass spectrometric analysis of 36 lignin-related methoxyphenols from uncontrolled combustion of wood. **Journal of Chromatography A**, v. 824, p. 205-210, 1998.

KLEEMAN, M. J.; ROBERT, M. A.; RIDDLE, S. G.; FINE, P. M.; HAYS, M. D.; SCHAUER, J. J.; HANNIGAN, M. P. Size distribution of trace organic species emitted from biomass combustion and meat charbroiling. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 3059-3075, 2008.

KOÇAK, M.; THEODOSI, C.; ZARMPAS, P.; IM, U.; BOUGIATIOTI, A.; YENIGUN, O.; MIHALOPOULOS, N. Particulate matter (PM₁₀) in Istanbul: Origin, source areas and potential impact on surrounding regions. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 6891-6900, 2011.

KULMALA, M.; PETÄJÄ, T. Soil Nitrites Influence Atmospheric Chemistry. **Science**, v. 333, p. 1586-1587, 2011.

KUNDU, S.; KAWAMURA, K.; ANDREAE, T. W.; HOFFER, A.; ANDREAE, M. O. Diurnal variation in the water-soluble inorganic ions, organic carbon and isotopic compositions of total carbon and nitrogen in biomass burning aerosols from the LBA-SMOCC campaign in Rondônia, Brazil. **Journal of Aerosol Science**, v. 41, p. 118-133, 2010.

LARA, L. B. L. S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; KRUSCHE, A.; AYERS, G. P.; FERRAZ, E. S. B.; BALLESTER, M. V. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4937-4945, 2001.

LEGRAND, M.; PREUNKERT, S.; OLIVEIRA, T.; PIO, C. A.; HAMMER, S.; GELENCSÉR, A.; KASPER-GIEBL, A.; LAJ, P. Origin of C₂-C₅ dicarboxylic acids in the European atmosphere inferred from year-round aerosol study conducted at a west-east transect. **Journal of Geophysical Research**, v. 112, p. 1-14, 2007.

LEWIS, D. H.; SMITH, D. C. Sugar Alcohols (Polyols) in Fungi and Green Plants. I. Distribution, Physiology and Metabolism. **New Phytologist**, v. 66, p. 143-184, 1967.

LIM, Y. B.; TAN, Y.; PERRI, M. J.; SEITZINGER, S. P.; TURPIN, B. J. Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 10, p. 10521-10539, 2010.

LOPES, T. J.; BENDER, D. A. Nonpoint sources of volatile organic compounds in urban areas—relative importance of land surfaces and air. **Environmental Pollution**, v. 101, p. 221-230, 1998.

LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Quim. Nova**, v. 19, p. 497-516, 1996.

LOTTMANN, A.; CADÉ, E.; GEAGEA, M. L.; DELHOMME, O.; GRAND, C.; VEILLERAUD, C.; RIZET, A. L.; MIRABEL, P.; MILLET, M. Separation of molecular tracers sorbed onto atmospheric particulate matter by flash chromatography. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v. 387, p. 1855-1861, 2007.

MARTIN, S. T.; ANDREAE, M. O.; ARTAXO, P.; BAUMGARDNER, D.; CHEN, Q.; GOLDSTEIN, A. H.; GUENTHER, A.; HEALD, C. L.; MAYOL-BRACERO, O. L.; MCMURRY, P. H.; PAULIQUEVIS, T.; PÖSCHL, U.; PRATHER, K. A.; ROBERTS, G. C.; SALESKA, S. R.; SILVA DIAS, M. A.; SPRACKLEN, D. V.; SWIETLICKI, E.; TREBS, I. Sources and properties of Amazonian aerosol particles. **Reviews of Geophysics**, 48(2), RG2002, 2010.

MEDEIROS, P. M.; SIMONEIT, B. R. T. Analysis of sugars in environmental samples by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1141, p. 271-278, 2007.

MEDEIROS, P. M.; SIMONEIT, B. R. T. Source Profiles of Organic Compounds Emitted upon Combustion of Green Vegetation from Temperate Climate Forests. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 8310-8316, 2008.

MIMS, S. A.; MIMS III, F. M. Fungal spores are transported long distances in smoke from biomass fires. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 651-655, 2004.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 848-889, 2006.

MONKS, P. S.; GRANIER, C.; FUZZI, S.; STOHL, A.; WILLIAMS, M. L.; AKIMOTO, H.; AMANN, M.; BAKLANOV, A.; BALTENSPERGER, U.; BEY, I.; BLAKE, N.; BLAKE, R. S.; CARSLAW, K.; COOPER, O. R.; DENTENER, F.; FOWLER, D.; FRAGKOU, E.; FROST, G. J.; GENEROSO, S.; GINOUX, P.; GREWE, V.; GUENTHER, A.; HANSSON, H. C.; HENNE, S.; HJORTH, J.; HOFZUMAHAUS, A.; HUNTRIESER, H.; ISAKSEN, I. S. A.; JENKIN, M. E.; KAISER, J.; KANAKIDOU, M.; KLIMONT, Z.; KULMALA, M.; LAJ, P.; LAWRENCE, M. G.; LEE, J. D.; LIOUSSE, C.; MAIONE, M.; MCFIGGANS, G.; METZGER, A.; MIEVILLE, A.; MOUSSIOPOULOS, N.; ORLANDO, J. J.; O'DOWD, C. D.; PALMER, P. I.; PARRISH, D. D.; PETZOLD, A.; PLATT, U.; PÖSCHL, U.; PRÉVÔT, A. S. H.; REEVES, C. E.; REIMANN, S.; RUDICH, Y.; SELLEGRI, K.; STEINBRECHER, R.; SIMPSON, D.; TEN BRINK, H.; THELOKE, J.; VAN DER WERF, G. R.; VAUTARD, R.; VESTRENG, V.; VLACHOKOSTAS, CH.; VON GLASOW, R. Atmospheric composition change - global and regional air quality. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 5268-5350, 2009.

MUELLER, P. K.; MOSLEY, R. W.; PIERCE, L. B. Chemical composition of Pasadena aerosol by particle size and time of day. IV. Carbonate and noncarbonate carbon content. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 39, p. 235-239, 1972.

MYHRE, G.; MYHRE, C. E. L.; SAMSET, B. H.; STORELVMO, T. Aerosols and their relation to global climate and climate sensitivity. **Nature Education Knowledge**, 4(5):7, 2013.

NOLTE, C. G.; SCHAUER, J. J.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. Highly Polar Organic Compounds Present in Meat Smoke. **Environmental Science & Technology**, v. 33, p. 3313-3316, 1999.

OLIVEIRA, B. F. A.; IGNOTTI, E.; HACON, S. S. Revisão sistemática das características físico-químicas dos poluentes atmosféricos provenientes das queimadas e combustíveis fósseis e efeitos na saúde no Brasil. **Cad. Saúde Pública**, v. 27, p. 1678-1698, 2011.

OROS, D. R.; BIN ABAS, M. R.; OMAR, N. Y. M. J.; RAHMAN, N. A.; SIMONEIT, B. R. T. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses. **Applied Geochemistry**, v. 21, p. 919-940, 2006.

OROS, D. R.; SIMONEIT, B. R. T. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 2. Deciduous trees. **Applied Geochemistry**, v. 16, p. 1545-1565, 2001.

OROS, D. R.; STANDLEY, L. J.; CHEN, X.; SIMONEIT, B. R. T. Epicuticular wax compositions of predominant conifers of Western North America. **Verlag der Zeitschrift für Naturforschung**, v. 54c, p. 17-24, 1999.

OTTO, A.; GONDOKUSUMO, R.; SIMPSON, M. J. Characterization and quantification of biomarkers from biomass burning at a recent wildfire site in Northern Alberta, Canada. **Applied Geochemistry**, v. 21, p. 166-183, 2006.

PACINI, E.; GUARNIERI, M.; NEPI, M. Pollen carbohydrates and water content during development, presentation, and dispersal: a short review. **Protoplasma**, v. 228, p. 73-77, 2006.

PANDIS, S. N.; HARLEY, R. A.; CASS, G. R.; SEINFELD, J. H. Secondary organic aerosol formation and transport. **Atmospheric Environment**, v. 26, p. 2269-2282, 1992.

PANKOW, J. F. Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. **Atmospheric Environment**, v. 21, p. 2275-2283, 1987.

PASHYNSKA, V.; VERMEYLEN, R.; VAS, G.; MAENHAUT, W.; CLAEYS, M. Development of a gas chromatographic/ion trap mass spectrometric method for the determination of levoglucosan and saccharidic compounds in atmospheric aerosols. Application to urban aerosols. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 37, p. 1249-1257, 2002.

PIO, C. A.; LEGRAND, M.; ALVES, C. A.; OLIVEIRA, T.; AFONSO, J.; CASEIRO, A.; PUXBAUM, H.; SANCHEZ-OCHOA, A.; GELENCSE, A. Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense forest fire period. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 7530-7543, 2008.

PÖSCHL, U. Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, p. 7520-7540, 2005.

PÖSCHL, U.; MARTIN, S. T.; SINHA, B.; CHEN, Q.; GUNTHER, S. S.; HUFFMAN, J. A.; BORRMANN, S.; FARMER, D. K.; GARLAND, R. M.; HELAS, G.; JIMENEZ, J. L.; KING, S. M.; MANZI, A.; MIKHAILOV, E.; PAULIQUEVIS, T.; PETTERS, M. D.; PRENNI, A. J.; ROLDIN, P.; ROSE, D.; SCHNEIDER, J.; SU, H.; ZORN, S. R.; ARTAXO, P.; ANDREAE, M. O. Rainforest Aerosols as Biogenic Nuclei of Clouds and Precipitation in the Amazon. **Science**, v. 329, p. 1513-1516, 2010.

PUGLISI, E.; NICELLI, M.; CAPRI, E.; TREVISAN, M.; DEL RE, A. A. M. Cholesterol, β -sitosterol, ergosterol, and coprostanol in agricultural soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 32, p. 466-471, 2003.

RAMDAHL, T. Retene - a molecular marker of wood combustion in ambient air. **Nature**, v. 306, p. 580-582, 1983.

RÉ-POPPI, N.; SANTIAGO-SILVA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air of Campo Grande City, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 2839-2850, 2005.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

RICHTER, H.; HOWARD, J. B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 26, p. 565-608, 2000.

ROGGE, W. F.; HILDEMAN, L. M.; MAZUREK, M. A.; CASS, G. R. E.; SIMONEIT, B. R. T. Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. **Environmental Science & Technology**, v. 27, p. 2700-2711, 1993b.

ROGGE, W. F.; HILDEMAN, L. M.; MAZUREK, M. A.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations. **Environmental Science & Technology**, v. 25, p. 1112-1125, 1991.

ROGGE, W. F.; HILDEMAN, L. M.; MAZUREK, M. A.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. Sources of Fine Organic Aerosol. 8. Boilers Burning No. 2 Distillate Fuel Oil. **Environmental Science & Technology**, v. 31, p. 2731-2737, 1997.

ROGGE, W. F.; HILDEMAN, L. M.; MAZUREK, M. A.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. **Environmental Science & Technology**, v. 27, p. 636-651, 1993c.

ROGGE, W. F.; MAZUREK, M. A.; HILDEMAN, L. M.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. **Atmospheric Environment**, v. 27, p. 1309-1330, 1993a.

ROGGE, W. F.; MEDEIROS, P. M.; SIMONEIT, B. R. T. Organic marker compounds in surface soils of crop fields from the San Joaquin Valley fugitive dust characterization study. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 8183-8204, 2007.

SAARNIO, K.; TEINILÄ, K.; AURELA, M.; TIMONEN, H.; HILLAMO, R. High-performance anion-exchange chromatography-mass spectrometry method for determination of levoglucosan, mannosan, and galactosan in atmospheric fine particulate matter. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 398, p. 2253-2264, 2010.

SAXENA, P.; HILDEMAN, L. Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 24, p. 57-109, 1996.

SCHKOLNIK, G.; FALKOVICH, A. H.; RUDICH, Y.; MAENHAUT, W.; ARTAXO, P. New analytical method for the determination of levoglucosan, polyhydroxy compounds, and 2-methylerythritol and its application to smoke and rainwater samples. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 2744-2752, 2005.

SCHMIDL, C.; MARR, I. L.; CASEIRO, A.; KOTIANOVÁ, P.; BERNER, A.; BAUER, H.; KASPER-GIEBL, A.; PUXBAUM, H. Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 126-141, 2008.

SICRE, M. A.; MARTY, J. C.; SALIOT, A.; APARICIO, X.; GRIMALT, J.; ALBAIGES, J. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin. **Atmospheric Environment** (1967), v. 21, p. 2247-2259, 1987.

SIMONEIT, B. R. T. Biomass burning— a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. **Applied Geochemistry**, v. 17, p. 129-162, 2002.

SIMONEIT, B. R. T. Compound-specific carbon isotope analyses of individual long-chain alkanes and alkanoic acids in Harmattan aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 31, p. 2225-2233, 1997.

SIMONEIT, B. R. T. Organic matter of the troposphere — V: Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 8, p. 251-275, 1989.

SIMONEIT, B. R. T. Organic matter of the troposphere—III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western united states. **Atmospheric Environment** (1967), v. 18, p. 51-67, 1984.

SIMONEIT, B. R. T.; ROGGE, W. F.; LANG, Q.; JAFFÉ, R. Molecular characterization of smoke from campfire burning of pine wood (*Pinus elliotii*). **Chemosphere - Global Change Science**, v. 2, p. 107-122, 2000.

SIMONEIT, B. R. T.; ROGGE, W. F.; MAZUREK, M. A.; STANDLEY, L. J.; HILDEMAN, L. M.; CASS, G. R. Lignin pyrolysis products, lignans, and resin acids as specific tracers of plant classes in emissions from biomass combustion. **Environmental Science & Technology**, v. 27, p. 2533-2541, 1993.

SIMONEIT, B. R. T.; SCHAUER, J. J.; NOLTE, C. G.; OROS, D. R.; ELIAS, V. O.; FRASER, M. P.; ROGGE, W. F.; CASS, G. R. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 173-182, 1999.

SIMONEIT, B. R. T.; SHENG, G.; CHEN, X.; FU, J.; ZHANG, J.; XU, Y. Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. **Atmospheric Environment. Part A. General Topics**, v. 25, p. 2111-2129, 1991.

SOUZA, K. F.; CARVALHO, L. R. F.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Diurnal and nocturnal measurements of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH compounds in atmospheric particulate matter of a sugar cane burning region. **Atmospheric Environment**, v. 48, p. 193-201, 2014.

SOUZA, S. R.; VASCONCELLOS, P. C.; CARVALHO, L. R. F. Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: Winter measurements in São Paulo City, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 2563-2574, 1999.

UMBUZEIRO, G. A.; FRANCO, A.; MARTINS, M. H.; KUMMROW, F.; CARVALHO, L.; SCHMEISER, H. H.; LEYKAUF, J.; STIBOROVA, M.; CLAXTON, L. D. Mutagenicity and DNA adduct formation of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH fractions of atmospheric particulate matter from São Paulo, Brazil. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 652, p. 72-80, 2008.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR (UNICA). Disponível em: < <http://www.unica.com.br> >. Acesso em 18 novembro 2013.

URBAN, R. C.; LIMA-SOUZA, M.; CAETANO-SILVA, L.; QUEIROZ, M. E. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; HELD, G.; CAMPOS, M. L. A. M. Use of levoglucosan, potassium, and water-soluble organic carbon to characterize the origins of biomass-burning aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 46, p. 562-569, 2012.

VASCONCELLOS, P. C.; SOUZA, D. Z.; SANCHEZ-CCOYLLO, O.; BUSTILLOS, J. O. V.; LEE, H.; SANTOS, F. C.; NASCIMENTO, K. H.; ARAÚJO, M. P.; SAARNIO, K.; TEINILÄ, K.; HILLAMO, R. Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosol collected in urban, biomass burning and forest areas in São Paulo, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 5836-5844, 2010.

VASCONCELLOS, P. C.; ZACARIAS, D.; PIRES, M. A. F.; POOL, C. S.; CARVALHO, L. R. F. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo City, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 3009-3018, 2003.

VERVERIS, C.; GEORGHIOU, K.; CHRISTODOULAKIS, N.; SANTAS, P.; SANTAS, R. Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production. **Industrial Crops and Products**, v. 19, p. 245-254, 2004.

VICENTE, A.; ALVES, C.; CALVO, A. I.; FERNANDES, A. P.; NUNES, T.; MONTEIRO, C.; ALMEIDA, S. M.; PIO, C. Emission factors and detailed chemical composition of smoke particles from the 2010 wildfire season. **Atmospheric Environment**, v. 71, p. 295-303, 2013.

VICENTE, A.; ALVES, C.; MONTEIRO, C.; NUNES, T.; MIRANTE, F.; CERQUEIRA, M.; CALVO, A.; PIO, C. Organic speciation of aerosols from wildfires in central Portugal during summer 2009. **Atmospheric Environment**, v. 57, p. 186-196, 2012.

VICENTE, A.; ALVES, C.; MONTEIRO, C.; NUNES, T.; MIRANTE, F.; EVTYUGINA, M.; CERQUEIRA, M.; PIO, C. Measurement of trace gases and organic compounds in the smoke plume from a wildfire in Penedono (central Portugal). **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 5172-5182, 2011.

WANG, Z.; BI, X.; SHENG, G.; FU, J. Characterization of organic compounds and molecular tracers from biomass burning smoke in South China I: Broad-leaf trees and shrubs. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 3096-3102, 2009.

WARD, T. J.; HAMILTON JR., R. F.; DIXON, R. W.; PAULSEN, M.; SIMPSON, C. D. Characterization and evaluation of smoke tracers in PM: Results from the 2003 Montana wildfire season. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 7005-7017, 2006.

WEBB, M. J.; LAMBERT, F. H.; GREGORY, J. M. Origins of differences in climate sensitivity, forcing and feedback in climate models. **Climate Dynamics**, v. 40, p. 677-707, 2013.

WHITE, W. H.; ROBERTS, P. T. On the nature and origins of visibility-reducing aerosols in the los angeles air basin. **Atmospheric Environment** (1967), v. 11, p. 803-812, 1977.

WILLIAMS, M. R.; FISHER, T. R.; MELACK, J. M. Chemical composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 31, p. 207-217, 1997.

WORLD HEALTH ORGANIZATION INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (WHO-IARC). **Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures**. Lyon, France. 2010.

YANG, Y.; CHAN, C.-Y.; TAO, J.; LIN, M.; ENGLING, G.; ZHANG, Z.; ZHANG, T.; SU, L. Observation of elevated fungal tracers due to biomass burning in the Sichuan Basin at Chengdu City, China. **Science of The Total Environment**, v. 431, p. 68-77, 2012.

YTTRI, K. E.; DYE, C.; KISS, G. Ambient aerosol concentrations of sugars and sugar-alcohols at four different sites in Norway. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 7, p. 4267-4279, 2007.

ZDRÁHAL, Z.; OLIVEIRA, J.; VERMEYLEN, R.; CLAEYS, M.; MAENHAUT, W. Improved method for quantifying levoglucosan and related monosaccharide anhydrides in atmospheric aerosols and application to samples from urban and tropical locations. **Environmental Science & Technology**, v. 36, p. 747-753, 2002.

ZHANG, T.; ENGLING, G.; CHAN, C. Y.; ZHANG, Y. N.; ZHANG, Z. S.; LIN, M.; SANG, X. F.; LI, Y. D.; LI, Y. S. Contribution of Fungal Spores to Particulate Matter in a Tropical Rainforest. **Environ. Res. Lett.**, v. 5, p. 1-9, 2010.

ZHENG, M.; FANG, M.; WANG, F.; TO, K. L. Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM_{2.5} aerosols in Hong Kong. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 2691-2702, 2000.

ZHENG, M.; WAN, T. S. M.; FANG, M.; WANG, F. Characterization of the non-volatile organic compounds in the aerosols of Hong Kong—identification, abundance and origin. **Atmospheric Environment**, v. 31, p. 227-237, 1997.

ZHOU, J.; WANG, T.; ZHANG, Y.; ZHONG, N.; MEDEIROS, P. M.; SIMONEIT, B. R. T. Composition and sources of organic matter in atmospheric PM₁₀ over a two year period in Beijing, China. **Atmospheric Research**, v. 93, p. 849-861, 2009.

APÊNDICE - ARTIGOS PUBLICADOS

Use of levoglucosan, potassium, and water-soluble organic carbon to characterize the origins of biomass-burning aerosols

Roberta Cerasi Urban^a, Michele Lima-Souza^b, Letícia Caetano-Silva^b, Maria Eugênia C. Queiroz^a, Raquel F.P. Nogueira^b, Andrew G. Allen^b, Arnaldo A. Cardoso^b, Gerhard Held^c, Maria Lucia A.M. Campos^{a,*}

^a Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 14040-901 Ribeirão Preto, SP, Brazil

^b UNESP-Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 14800-900 Araraquara, SP, Brazil

^c UNESP-Universidade Estadual Paulista, Instituto de Pesquisas Meteorológicas, 17048-699 Bauru, SP, Brazil

H I G H L I G H T S

- The aerosol chemical composition was highly affected by biomass burning.
- Most of the levoglucosan (up to 89%) was present in small particles ($<1.5 \mu\text{m}$).
- Biomass burning was an important source of WSOC.
- The levoglucosan: K^+ ratio in fine particles (sugar-cane burning) was 0.24.

A R T I C L E I N F O

Article history:

Received 3 April 2012

Received in revised form

5 July 2012

Accepted 31 July 2012

Keywords:

Brazil

São Paulo State

Sugar cane

Cloud condensation nuclei

Organic carbon

A B S T R A C T

Three chemical species related to biomass burning, levoglucosan, potassium and water-soluble organic carbon (WSOC), were measured in aerosol samples collected in a rural area on the outskirts of the municipality of Ourinhos (São Paulo State, Brazil). This region is representative of the rural interior of the State, where the economy is based on agro-industrial production, and the most important crop is sugar cane. The manual harvesting process requires that the cane be first burned to remove excess foliage, leading to large emissions of particulate materials to the atmosphere. Most of the levoglucosan (68–89%) was present in small particles ($<1.5 \mu\text{m}$), and its concentration in total aerosol ranged from 25 to 1186 ng m^{-3} . The highest values were found at night, when most of the biomass burning occurs. In contrast, WSOC showed no diurnal pattern, with an average concentration of $5.38 \pm 2.97 \mu\text{g m}^{-3}$ ($n = 27$). A significant linear correlation between levoglucosan and WSOC ($r = 0.54$; $n = 26$; $p < 0.0001$) confirmed that biomass burning was in fact an important source of WSOC in the study region. A moderate (but significant) linear correlation between levoglucosan and potassium concentrations ($r = 0.62$; $n = 40$; $p < 0.0001$) was indicative of the influence of other sources of potassium in the study region, such as soil resuspension and fertilizers. When only the fine particles ($<1.5 \mu\text{m}$; typical of biomass burning) were considered, the linear coefficient increased to 0.91 ($n = 9$). In this case, the average levoglucosan/ K^+ ratio was 0.24, which may be typical of biomass burning in the study region. This ratio is about 5 times lower than that previously found for Amazon aerosol collected during the day, when flaming combustion prevails. This suggests that the levoglucosan/ K^+ ratio may be especially helpful for characterization of the type of vegetation burned (such as crops or forest), when biomass-burning is the dominant source of potassium. The relatively high concentrations of WSOC (and inorganic ions) suggest an important influence on the formation of cloud condensation nuclei, which is likely to affect cloud formation and precipitation patterns.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Biomass burning introduces high loads of particulate matter and gases to the atmosphere, which influences cloud formation, radiation balance, ozone formation and, ultimately, human health and

* Corresponding author. Tel.: +55 16 36024368; fax: +55 16 36024838.
E-mail address: lcampos@ffclrp.usp.br (M.L.A.M. Campos).

global climate (Artaxo et al., 2005; Monks et al., 2009; Oliveira et al., 2011; Ramanathan et al., 2001). High convective activity in the tropics (where biomass burning is most intense) causes efficient transport of atmospheric pollutants to high altitudes, where they can be transported over long distances (Monks et al., 2009).

According to the inventory report released by the Brazilian Ministry of Science and Technology (www.mct.gov.br), 76% of the total amount of CO₂ emitted in Brazil in 2005 was due to deforestation and land use changes. In addition to the notorious biomass burning in the Brazilian Amazon region, agricultural practices in the State of São Paulo, and elsewhere in Brazil, are also an important source of pyrogenic aerosol (Arbex et al., 2007; Da Rocha et al., 2005; Lara et al., 2001). Sugar cane cultivation is especially important as a source of anthropogenic aerosols, since manual harvesting requires that the crop be first burned to remove excess foliage and avoid injuries to workers.

The production of sugar cane in Brazil increased from 318×10^6 t in 2000 to 717×10^6 t in 2010. Recently, the Brazilian Association of Sugar cane Producers announced that the sector aims to double the 2010 production by 2020 (<http://www.unica.com.br/opinioao>). The increase in internal demand is mainly due to the fact that the addition of ca. 25% of ethanol to gasoline (gasohol) is mandatory in Brazil. In the past 10 years, the number of light-duty cars sold in Brazil has more than doubled, and vehicles with dual-fuel engines (which can run on any proportion of ethanol and gasohol) accounted for 92% of new car sales in 2009.

São Paulo State is the largest sugar cane producer in Brazil, and accounts for 51% of the total production. The planted area in the State was 4.6 million hectares in 2010/2011 (IBGE, 2011), and about 40–50% of this area was manually harvested, and was therefore burned.

The maximum mass concentration of particulate matter in the atmosphere during the harvest period in rural areas of São Paulo State is about a third of that measured in the Amazon during the dry period, when deforestation is most intense (Oliveira et al., 2011). Organic material makes up approximately 60% of the aerosol (especially smaller particles) emitted during biomass burning and from biogenic sources; this may include involatile and semi-volatile products of incomplete combustion, and condensed products of the oxidation of VOCs (Allen et al., 2010). Coelho et al. (2008) have shown that rainwater collected in rural areas of São Paulo State has a high dissolved organic carbon (DOC) content, which increases during the harvest (burning) season and when air masses traverse sugar cane fields burned on the same day as the rain event. This behavior is a reflection of the aerosol composition, which suggests that these particles may well be active as cloud condensation nuclei (CCN) and contribute to the cloud formation process. Much of the mass of the aerosols derived from biomass burning in the region is present in the fine mode, with a high content of soluble material (Da Rocha et al., 2005), so that the particles should be effective as CCN.

Although potassium may be useful as a biomass-burning tracer (Andreae, 1983; Echalar et al., 1995), its application is limited by the fact that there are other important sources of this element in matrices such as soil and seawater. The monosaccharide levoglucosan (1,6-anhydro- β -D-glucopyranose), released during the pyrolysis of cellulose at temperatures above 300 °C, has been proposed as a specific tracer for biomass burning (Simoneit et al., 1999). Other possible sources of levoglucosan, such as the cooking of carbohydrates and starch, are negligible because the temperatures used are normally low. This monosaccharide is stable to degradation when exposed to ambient conditions and sunlight, and it is therefore suitable as a tracer for long-range transport of emissions from the combustion of vegetation (Fraser and Lakshmanan, 2000; Jordan et al., 2006).

To the best of our knowledge, the water-soluble organic carbon (WSOC) content in aerosol has not yet been studied in areas affected by emissions associated with sugar cane production. WSOC derived from biomass burning, or from other sources such as fuel combustion and biogenic materials, plays a role in the formation of cloud condensation nuclei that remains poorly understood. This work discusses the WSOC, levoglucosan and potassium present in aerosols collected during a field campaign near Ourinhos, a typical rural town in southwest São Paulo State. Land use in this region is representative of the vast majority of the State. The aim was to improve understanding of the influence of agricultural emissions on aerosol chemistry, since this can affect regional climate in terms of cloud formation and precipitation. The results could provide a model for other places where biomass burning is still practiced as an instrument for land management.

2. Experimental

2.1. Sampling

The aerosol samples were obtained on the campus of the State University of São Paulo (UNESP), in a rural area on the outskirts of Ourinhos, a town with 102 thousand inhabitants (<http://www.ibge.gov.br/cidadesat>) (Fig. 1), where the economy is based on agro-industrial production. An intensive field campaign was undertaken from the 2nd to 28th of August 2010.

Samples were collected using a high-volume sampler (Model TE-5000, Tisch Environmental Inc.) fitted with glass fiber filters (Whatman, 25.2×20.2 cm), at a flow rate of 1140 L min^{-1} . Size-resolved samples were collected using a 6-stage (including the backup filter) cascade impactor, with aerodynamic cutoffs for the individual stages of 7.2, 3.0, 1.5, 0.95, and $0.49 \mu\text{m}$. The exposed filters were folded in half, wrapped in aluminum foil, placed into a plastic bag, and stored at -22 °C until the analyses were performed.

The sampling used different time intervals in order to identify diurnal fluctuations in aerosol composition. Daytime samples were collected from 9:30 to 16:00 LT (local time), and nighttime samples from 20:00 to 9:00 LT. Sampling was also performed during 24 and 48 h. The times used are identified in the following text, where appropriate.

The particle size distribution was measured using an optical particle counter (AeroTrak Model 8240, TSI Inc.). Particle number

Fig. 1. Location of the sampling site (Ourinhos) in São Paulo State, and the State capital city for reference.

concentrations were continuously acquired as an average over 2 min, every 10 min, in six size bins: 0.3–0.5, 0.5–1.0, 1.0–3.0, 3.0–5.0, 5.0–10.0, and >10.0 μm .

2.2. Meteorological information

Daytime absolute temperature ranged from 6.5 to 34.8 °C (average 20.1 ± 6.67 °C), and nighttime temperature from 7.2 to 32.3 °C (average 15.3 ± 3.77 °C). Relative humidity during the field campaign ranged from 12 to 97%, with the lowest values in the second half of the month. There was only one rain event (of 0.3 mm) during the period. The limit of the Planetary Boundary Layer (PBL) showed little day-to-day variation, remaining mostly between 2.0 and 3.0 km AGL, with almost no diurnal fluctuation. However, during the second half of August, diurnal variation was slightly more pronounced (up to 4–5 km AGL on 17th August), possibly as a result of a variation in the subsidence motion, which inhibited the formation of clouds and limited vertical mixing in the boundary layer.

2.3. Water-soluble organic carbon (WSOC) and potassium

The aerosol WSOC concentrations reported in this work refer to the material extracted from the particulate phase, and may include some positive artefact due to the adsorption of gas phase soluble organic carbon (Vecchi et al., 2009).

All the glassware was decontaminated by pre-washing with Fenton solution, according to the method described by Campos et al. (2007). An area of 4 cm² of the glass fiber filter was finely cut directly into pre-washed centrifuge tubes, followed by the addition of 4.5 mL of ultrapure water. The solutions were sonicated for 15 min, and then centrifuged for 10 min at 3000 rpm, after which part of the supernatant was retrieved for analysis.

Water-soluble organic carbon was determined by high temperature catalytic oxidation, using a Shimadzu TOC 5000A Total Organic Carbon Analyzer (Campos et al., 2007). Analyses of filter blanks followed the same procedure used for the exposed filters.

The extraction of the soluble material for the analysis of potassium (K⁺) was undertaken using 4 cm² of the finely cut glass fiber filter, and 20.0 mL of ultrapure water. After 40 min of mechanical agitation, the extract was filtered using a 0.45 μm pore size Millex-PVDF filter unit (Millipore). Potassium was determined using an ion chromatograph (Model DX-120, Dionex) fitted with a CG12A/CS12A 4-mm column system, conductivity detector, and self-regenerating suppressor, employing dilute H₂SO₄ as the eluent (Da Rocha et al., 2003).

2.4. Levoglucosan

The method used for the determination of levoglucosan in the aerosol samples was adapted from that of Medeiros and Simoneit (2007) and Vasconcellos et al. (2010). Although quartz fiber filters are often used for collection of atmospheric aerosols, fibers present in the extracts can rapidly obstruct the filtration system, thus making it necessary to re-filter to avoid interference in the levoglucosan-TMS signal. In this work, glass fiber filters were used because they can provide savings in terms of both time and material costs. Recovery tests (see Section 3.1) confirmed the suitability of this type of filter.

An area of ca. 42 cm² of the glass fiber filter was cut into small pieces directly into a glass vessel, and extracted for 30 min with 20 mL of dichloromethane/methanol (4:1, v/v), using an ultrasonic bath (Thornton, Model T14). The extraction procedure was repeated twice, and the combined solution was evaporated down to approximately 1.5 mL under reduced pressure (using a Büchi

evaporator). The extract was filtered using a 0.45 μm pore size Millex-PVDF unit, and then completely evaporated under a flow of nitrogen. The dried material was derivatized using 40 μL of N,O-bis-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide (BSTFA; Aldrich), with 1% trimethylchlorosilane (TMCS; Aldrich) and 10 μL of pyridine (Merck), for one hour at 70 °C. Immediately after this procedure, the vial containing the derivatized solution was immersed in an ice bath (to minimize losses of the volatile compound), and the content was dried under a flow of nitrogen. The material was immediately re-dissolved in 25 μL of hexane, prior to injection of 1 μL aliquots into the gas chromatograph. The blank analyses followed exactly the same procedure described for the samples.

All reagents were HPLC grade, and the analyses were performed by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC–MS). A Shimadzu S/PLUS QP-2010 gas chromatograph was fitted with a HP-5 column (30 m $\times$ 250 μm i.d., 0.25 μm film thickness). The mass spectrometer was operated in electron impact mode, using 70 eV ionization energy. Helium was used as the carrier gas, at a constant flow rate of 1.3 mL min^{−1}, and the injector and mass spectrometer source temperatures were 280 and 230 °C, respectively. The column temperature was programmed as follows: initial temperature of 65 °C, hold for 2 min, ramp at 6 °C min^{−1} to 300 °C, hold for 15 min. Levoglucosan quantification was performed in selected ion monitoring mode (SIM), with specific fragment ions at *m/z* 204 and 217. The analyses were performed using a split ratio of 50:1.

The linearity of the levoglucosan method was established by analyzing (on different days) from 3 to 5 replicates of 9 different standard solutions at concentrations ranging from 0.5 to 30 $\mu\text{g mL}^{-1}$. The repeatability of the method was periodically checked by analyzing a standard solution (mid-range), and the fact that the instrument was not switched off minimized possible sensitivity drifts.

3. Results and discussion

3.1. Analytical aspects of levoglucosan analysis

Recovery tests were performed using the same filter size and procedure employed for sample analysis. Recoveries obtained for blank glass fiber filters spiked with 5, 10, and 25 μg of levoglucosan were $98 \pm 6\%$ ($n = 6$), $100 \pm 2\%$ ($n = 5$), and $98 \pm 2\%$ ($n = 6$), respectively. These results showed that the extraction procedure was efficient within a relatively wide concentration range, and that the precision of the analytical method (2–6%) was satisfactory. The high recovery achieved made it possible to build the analytical curve by direct derivatization of a known solution of levoglucosan, rather than performing the entire extraction procedure.

The good repeatability of the method could be attested by the variation coefficient obtained for each point of the analytical curve, which was 7.4% for the lowest value measured (0.5 $\mu\text{g mL}^{-1}$), and from 0.7 to 5.4% for the remaining data points (from 1.0 to 30 $\mu\text{g mL}^{-1}$). The method was linear up to 30 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ($r = 0.997$), and the instrumental drift, checked by running a standard periodically, was always within the variation coefficient.

Levoglucosan concentrations were measured in three freshly collected aerosol samples (141, 135, and 95.4 ng m^{−3}), and then again after ca. 5 months of storage at −22 °C (144, 133, and 99.3 ng m^{−3}). The good precision of the results (between 0.74 and 2.8%) demonstrates the efficiency of the preservation procedure, as well as the homogeneity of the collected sample. In this work, samples were preserved up to a maximum of 4 months, and new preservation tests shall be performed in the future for longer periods of storage, where necessary.

The stability of levoglucosan in the extracted solution was tested by taking the final 500 μL that remained in the evaporator flask and dividing it into two portions. One of the aliquots was analyzed immediately, while the other was stored at $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 28 h prior to analysis. The masses found were 14.1 μg and 14.5 μg , respectively. In this work, extracts were typically preserved overnight, and only one at a time was retrieved from the freezer before carrying on with the derivatization and immediate analysis. This procedure set an upper limit of about 22 h of preservation.

Levoglucosan concentrations obtained for three analyses of filter blanks were below $0.5\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$, which was the lowest value measured for the construction of the analytical curve. The mass of levoglucosan in the extracted samples ranged from 5 to 20 μg .

3.2. Diurnal variations of levoglucosan and WSOC

The average concentrations of levoglucosan in aerosol collected during the night (278 ± 343 ; $n = 10$) and day (114 ± 56 ; $n = 11$) were not statistically different (t -test) as a consequence of the large daily variations. However, during the night, levoglucosan concentrations ranged from 25 to 1186 ng m^{-3} , while during the day the range was narrower (from 48 to 240 ng m^{-3}), with the highest concentration about 5 times lower than that at night (Fig. 2).

This diurnal behavior was similar to that observed in the Amazon (Kundu et al., 2010), since in both regions biomass burning is more intense at night. Large variations in levoglucosan concentrations have also been observed in aerosols from urban areas that have strong influences of domestic wood-burning during the winter (Pashynska et al., 2002; Saarnio et al., 2010; Zdráhal et al., 2002).

In order to make it feasible to analyze low concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (data not shown), several samples were also collected during 24 and 48 h. In this case, average levoglucosan concentrations were 159 ng m^{-3} ($n = 5$) and

124 ng m^{-3} ($n = 4$) for 24 h and 48 h, respectively. These concentrations are comparable to those found for 24-h sampling of PM_{10} in Piracicaba, a city in São Paulo State where sugar cane production and processing is also an important economic activity (Vasconcellos et al., 2010).

During the dry season in the Amazon, when biomass burning is most intense, the levoglucosan concentration in the fine mode aerosol increased to $4\text{--}8\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$, while it diminished to 0.4 ng m^{-3} , or below the limit of detection, in the rainy season (Decesari et al., 2006; Kundu et al., 2010; Schkolnik et al., 2005; Zdráhal et al., 2002). A higher maximum concentration of levoglucosan in the Amazon aerosol is coherent with the fact that particle mass concentrations reach maximum values about 3–4 times higher than in areas of sugar cane burning (Artaxo et al., 2005). Additionally, the cellulose content in leaves is lower than in wood (Hays et al., 2002), and the higher the combustion temperature, the more efficient is the re-polymerization of monomers to polysaccharides (Kawamoto et al., 2003). This may explain why the typical flaming combustion of leaves tends to emit less monosaccharide relative to smoldering wood fires.

In contrast to levoglucosan, the average concentrations of WSOC during the night ($5.30 \pm 3.74\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$; $n = 10$) and day ($6.08 \pm 2.60\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$; $n = 11$) were similar. The concentration range spanned one order of magnitude (from 0.65 to $12.7\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$), compared to 2 orders of magnitude for levoglucosan, and was at the low to mid-range of the concentrations observed in the Amazon during the dry season (Decesari et al., 2006; Schkolnik et al., 2005). The relatively high concentrations of WSOC found in this work, added to the fact there was no significant diurnal variation in WSOC, could indicate that: 1) there may be other important emission sources of WSOC in the study area, such as soil resuspension and fuel combustion; 2) long range transport, during both daytime and nighttime periods, may have a stronger influence on WSOC than on levoglucosan concentrations; and 3) during the day

Fig. 2. Concentrations of levoglucosan and WSOC for day, night, 24 h, and 48 h sampling of aerosol at the Ourinhos site in São Paulo State. The x-axis scale refers to the year 2010, and the dates indicate the day on which sampling was initiated.

there is the formation of secondary soluble organic aerosol via gas-phase photochemical reactions (Lim et al., 2010). This third hypothesis is strengthened by the relatively high concentrations of organic ions and n-alkanes found in aerosol samples from a sugar cane production region, of up to $1.1 \mu\text{g m}^{-3}$ (Vasconcellos et al., 2010). It is also coherent with the high concentrations of formic acid (HCOOH), of up to 19 ppb, measured in the ambient atmosphere of the region, which were shown to be due to daytime photochemistry involving precursor hydrocarbons (Da Rocha et al., 2003). The photochemically-generated secondary organic carbon would “cancel out” the WSOC generated by biomass burning, and therefore no diurnal pattern could be seen.

3.3. Trajectory study

Three-day air mass back-trajectories were analyzed for samplings when high (13th August) and low (3rd August) concentrations of levoglucosan and WSOC were measured at the Ourinhos site ($22^{\circ}57'58''\text{S}$, $49^{\circ}54'41''\text{W}$; Fig. 3). The trajectories were produced using the NOAA HYSPLIT model (available at <http://www.arl.noaa.gov>), using the GDAS (Global Data Assimilation System) meteorological dataset and model-calculated vertical velocities. On both days, winds were from the NNE, traversing vast rural areas where the practice of biomass burning, either for sugar cane harvesting or for land clearance, is widespread.

The total number of fire spots detected by sensors on board the NOAA, GOES, TERRA, and AQUA satellites (data accessed at <http://pirandira.cptec.inpe.br/queimada>) was calculated for a 3-day period before the start of each sampling period. The boundaries of the areas used for the fire spot analyses are shown by the rectangles drawn around the trajectories in Fig. 3. Although this approach was arbitrary, it was set based on the possibility of long-range transport and chemical stability. The chosen air mass heights were based on the depth of the local boundary layer, and the area used to calculate the accumulated fire spots was intended to cover the area that could have the greatest influence on the aerosol chemistry (although there are uncertainties in the sizes and durations of the fires).

The number of fire spots accumulated from the 11th to 13th August was 3001, which was nearly double than that from 1st to 3rd August (1605). However, levoglucosan and WSOC concentrations increased by much higher factors, of around 50 and 20, respectively. Interestingly, the linear correlations obtained between the concentrations (day + night) of either levoglucosan or WSOC, and the accumulated number of fire spots, were not significant (at the 95% confidence level), with r values of 0.24 ($n = 21$) and 0.33 ($n = 18$), respectively.

Possible explanations for the larger increases in the biomarker and WSOC concentrations, relative to the increase in the number of fire spots, as well as the lack of linear correlation of concentrations with the number of fire spots, are differences in the sizes of the areas burned, the durations of the fires, and the proximities of the fires to the sampling site. The closest fire detected was 5 km distant on 13th August, compared to 25 km on 3rd August. However, these fire spots were located either west or east of the sampling site, so that the site was not directly downwind of the fires (according to the air mass trajectory analyses). This suggests that while the proximity of the fires to the sampling site was important, lateral dispersion of the plumes during downwind transport should also be taken into consideration.

It is notable that relatively high levoglucosan and WSOC concentrations were measured on 16th August, when the number of accumulated fire spots (402) was relatively small. This may be explained by a visible land clearance fire that occurred a few hundred meters away from the sampling site, which was started in the late afternoon, and lasted for several hours. The associated increase in the number of small particles with time is depicted in Fig. 4. On this day, aerosols were collected from 10:30 to 18:50, and sampling was re-started at 18:50, when the flaming fire had died out. Although the number concentration of particles was much lower during the night (data not shown) than during the day, the levoglucosan concentration tripled, and WSOC nearly doubled for the nighttime aerosol, suggesting an enrichment of these species by gas to particle conversion, with growth of existing particles. The following day was characterized by a flow of cleaner air, associated with the largest height of the boundary layer and the lowest

Fig. 3. Three-day back trajectories calculated for Ourinhos on 3rd and 13th August 2010. The star indicates the Ourinhos site, and the rectangles around the trajectories show the areas used for calculations of the accumulated numbers of fire spots.

Fig. 4. Numbers of particles in the size fractions $0.3 \leq d < 0.5 \mu\text{m}$, and $0.5 \leq d < 1.0 \mu\text{m}$, at the Ourinhos site on 16th August (between 10:30 and 21:00 local time).

measured level of the biomass-burning tracers obtained for the 24-h sample collected from 6:30 on 17th August (Fig. 2).

3.4. Particle size distribution

Levoglucosan and WSOC concentrations measured in samples collected during both daytime and nighttime showed a positive linear correlation with the numbers of particles in all size fractions, except particles larger than $10 \mu\text{m}$ (Table 1). However, when samples collected during 24 and 48-h periods were included in the calculation, all the correlations were lost. This appeared to be due to diurnal changes in the aerosol size distributions, with hygroscopic particle growth at night altering the profile of number concentrations in the different measured size bins. It was not therefore possible to obtain meaningful correlations, since individual aerosol particles existed in different size fractions during the course of the 24 and 48-h periods. In the study area, greater numbers of fires are expected during the night, which should normally increase the number of small particles rich in levoglucosan and soluble organic compounds. As a result, when the data were split into daytime and nighttime periods, a larger number of significant correlations were observed for the nighttime period, and for the smaller particles.

Levoglucosan was detected in all six fractions of the size-segregated aerosol samples, with from 68 to 89% of the total

concentration contained within particles smaller than $1.5 \mu\text{m}$ (Fig. 5). These results are similar to those found for aerosols from the Amazon region collected during the dry period, when most of the levoglucosan was also present in the fine particles (Decesari et al., 2006; Schkolnik et al., 2005).

These observations are in agreement with the findings of a separate study of aerosol hygroscopicity in the Araraquara region, where increases in observed particle number concentrations due to hygroscopic growth were associated mainly with WSOC (for particles in the size range $0.3\text{--}0.5 \mu\text{m}$), or with WSOC, NH_4^+ , and SO_4^{2-} (for particles in the $0.5\text{--}1.0 \mu\text{m}$ fraction). These results, which are indicative of a contribution of WSOC to the CCN activity of the aerosols, are being reported separately (Andrew G. Allen, personal communication).

3.5. Comparative behavior of levoglucosan, WSOC, and K^+

The linear correlation between levoglucosan and WSOC was significant at a $<99\%$ confidence level ($r = 0.54$; $n = 26$; $\text{Lev} = 0.020 \text{ WSOC} + 0.044$; $p < 0.0001$), demonstrating that biomass burning was in fact an important source of WSOC in the study region (Fig. 6). For the highest levoglucosan concentration (nighttime sampling on 13th August), the formation of WSOC was not as large as expected by the regression line for the full dataset, indicating that the relationship between the two variables was not straightforward.

Schkolnik et al. (2005) reported that in fine aerosol from the Amazon, relative to the total organic carbon soluble in water (WSOC), the amount of carbon derived from levoglucosan ranged from 0.2 to 7.1%. The percentage was higher for nighttime than daytime samples, which could have been due to more efficient formation of levoglucosan than soluble organic carbon during smoldering fires. Similar behavior and percentage range (0.2–4.1%) was observed in this work, where in nighttime samples levoglucosan accounted for 2.1% of the soluble organic carbon, on average, compared to 1.1% for daytime samples. This finding, if not fortuitous, could imply that in addition to the burning of sugar cane foliage, there was an important source of material from wood fires (especially at night), due to either regional emissions or long-range transport of aerosols from distant sources.

The linear correlation between levoglucosan and potassium (Fig. 7; $r = 0.62$; $n = 40$; $\text{Lev} = 0.086 \text{ K}^+ + 0.032$; $p < 0.0001$) was significant, even though it was smaller than that observed for daytime aerosol samples (flaming combustion) collected in the Amazon region ($r = 0.90$; Schkolnik et al., 2005). This suggests that there were other sources of potassium in the study region, such as soil resuspension and fertilizers. Levoglucosan was better correlated with potassium for the nighttime samples ($r = 0.64$; $n = 9$),

Table 1

Pearson linear correlation coefficients (r) between size-segregated particle numbers (d ; μm), and levoglucosan (Lev) or WSOC, collected during the day (D), night (N), or both periods (D + N). Bold characters indicate correlations significant at a confidence level of 95%.

	$0.3 \leq d < 0.5$	$0.5 \leq d < 1.0$	$1.0 \leq d < 3.0$	$3.0 \leq d < 5.0$	$5.0 \leq d < 10.0$	$10.0 \leq d$
Lev (D + N) $n = 21$	0.61	0.91	0.89	0.57	0.48	0.39
Lev (D) $n = 11$	0.65	0.53	0.36	0.29	0.30	0.32
Lev (N) $n = 10$	0.57	0.93	0.90	0.52	0.42	0.33
WSOC (D + N) $n = 21$	0.61	0.62	0.58	0.49	0.45	0.42
WSOC (D) $n = 11$	0.73	0.21	0.10	0.37	0.38	0.40
WSOC (N) $n = 10$	0.70	0.85	0.89	0.72	0.63	0.53

Fig. 5. Levoglucosan amounts (as percentages) in different size fractions of the aerosol collected at Ourinhos. The dates on the x-axis indicate the days on which sampling was initiated.

Fig. 6. Plot of levoglucosan and WSOC concentrations in aerosols collected at the Ourinhos site. The best linear fit excluded the data point for 13th August (shown within parentheses).

compared to the daytime samples ($r = 0.40$; $n = 9$), indicating that pyrogenic sources of potassium predominated at night. Moreover, when only particles smaller than $1.5 \mu\text{m}$ (typical of biomass burning) were considered, the correlation between these two species was greatly improved ($r = 0.91$; $n = 9$).

A detailed discussion of source apportionment of aerosols in the region (principal component analysis using the chemical species EC, NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HCOO^- , CH_3COO^- , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+}) was provided in Allen et al. (2010). In fine particles ($\text{PM}_{2.5}$ fraction), potassium was (together with elemental carbon, acetate, formate, and phosphate) mainly associated with a biomass burning component. In the PM_{10} fraction, which includes larger particles $<10 \mu\text{m}$, potassium was (together with calcium and magnesium) mainly associated with a re-suspension component, and to a lesser extent with a biomass burning component (together with elemental carbon and phosphate). Despite the existence of these two main sources of potassium, the existence of a strong biomass burning-related seasonal cycle in potassium

concentrations was reported in Allen et al. (2004). In future work it is intended to investigate seasonal trends in levoglucosan concentrations.

The ratio of levoglucosan to potassium (lev/K^+) was quite variable, with an average value of 0.086 given by the slope of the linear regression equation. This ratio was 0.01 for day samples, compared to 0.19 for samples collected at night, when levoglucosan formation tends to increase. When only the fine particles were considered ($<1.5 \mu\text{m}$), the linear slope (lev/K^+) was 0.24. This value is probably the most representative of the regional biomass burning aerosol, and is about 5 times smaller than that observed for aerosol samples collected in the Amazon during the daytime ($\text{lev}/\text{K}^+ = 1.01$), when flaming combustion prevailed (Schkolnik et al., 2005). In Austria, during wintertime, the lev/K^+ ratios observed were also higher than those observed here (0.91–1.7), and the sources were attributed mainly to wood burning in households. The range of ratio values was lower (0.22–0.5) during summer (Caseiro et al., 2009). When compared to the Amazon vegetation burning, or domestic wood burning, it appears that there is a large enrichment of potassium in the sugar cane leaves, and/or an inefficient formation of levoglucosan during the flaming fire.

When there was a strong influence of non-biomass burning sources of potassium, the lev/K^+ ratio decreased to 0.013–0.049 (indicated by the encircled points in Fig. 7). These observations indicate that while the lev/K^+ ratio might, under certain circumstances, be able to be used to characterize either the type of vegetation burned (such as crops or forest), or even the phase of the fire at the time of emission, its use is severely limited in the presence of potassium derived from non-biomass burning sources.

4. Conclusions

Levels of levoglucosan, WSOC, and K^+ in aerosols collected in a rural region of São Paulo State, Brazil, where the agriculture-based economy is representative of many developing regions in the country, were indicative of a strong influence of biomass burning. Although the greatest overall influences were local and regional agricultural fires, there was also evidence for the presence of combustion aerosols derived from long-range transport, as well as resuspended soil particles. The findings were coherent with the dissolved organic carbon and major ion composition of rainwater collected in the same region (Coelho et al., 2011).

Although emissions of particulate matter from agricultural fires are smaller than emissions from forest fires in Amazonia (Oliveira et al., 2011), soluble organic carbon concentrations were of similar magnitude (maximum WSOC concentrations were 13 and $40 \mu\text{g m}^{-3}$ in Ourinhos and Amazonia, respectively). The quantities of WSOC (and inorganic ions) present were sufficient to suggest an influence on the formation of cloud condensation nuclei, which could affect cloud processes and precipitation patterns. An important point is that increased mechanization of agriculture in this region will, in the future, reduce the contribution of biomass-burning aerosols, but probably increase emissions of soil-derived dusts. The atmospheric and meteorological consequences of this shift remain unknown, and are the focus of current research into regional climate change sponsored by the São Paulo State Research Foundation (FAPESP).

Simultaneous measurements of levoglucosan, WSOC, and potassium can provide valuable information on the nature of biomass-burning emissions and the combustion process. The ratios obtained between concentrations of levoglucosan and potassium may be helpful for characterization of the type of foliage burned, but should only be applied in situations where non-biomass burning emissions of potassium are low, relative to combustion-related K^+ emissions.

Fig. 7. Plot of levoglucosan and potassium concentrations in aerosols collected at the Ourinhos site in August 2010. The best linear fit excluded the data point for 13th August (shown within parentheses).

Acknowledgments

This work was financed by FAPESP (Process nos. 08/58073-5, 10/50236-2, and 2009/07415-6) and CNPq (Process no. 311668/2011-9). We also thank CAPES for the student grants provided.

References

- Allen, A.G., Cardoso, A.A., Da Rocha, G.O., 2004. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in southeastern Brazil. *Atmos. Environ.* 38, 5025–5038.
- Allen, A.G., Cardoso, A.A., Wiatt, A.G., Machado, C.M.D., Paterlini, W.C., Baker, J., 2010. Influence of intensive agriculture on dry deposition of aerosol nutrients. *J. Braz. Chem. Soc.* 21, 87–97.
- Andreae, M.O., 1983. Soot carbon and excess fine potassium: long-range transport of combustion-derived aerosols. *Science* 220, 1148–1151.
- Arbex, M.A., Martins, L.C., de Oliveira, R.C., Pereira, L.A.A., Arbex, F.F., Cançado, J.E.D., Saldiva, P.H.N., Braga, A.L.F., 2007. Air pollution from biomass burning and asthma hospital admissions in a sugar cane plantation area in Brazil. *J. Epidemiol. Community Health* 61, 395–400.
- Artaxo, P., Gatti, L.V., Leal, A.M.C., Longo, K.M., de Freitas, S.R., Lara, L.L., Pauliquevis, T.M., Procópio, A.S., Rizzo, L.V., 2005. Química atmosférica na Amazônia: A floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. *Acta Amazônica* 35, 185–196.
- Campos, M.L.A.M., Nogueira, R.F.P., Dametto, P.R., Francisco, J.G., Coelho, C.H., 2007. Dissolved organic carbon in rainwater: glassware decontamination and sample preservation and volatile organic carbon. *Atmos. Environ.* 41, 8924–8931.
- Caseiro, A., Bauer, H., Schmidl, C., Pio, C.A., Puxbaum, H., 2009. Wood burning impact on PM₁₀ in three Austrian regions. *Atmos. Environ.* 43, 2186–2195.
- Coelho, C.H., Francisco, J.G., Nogueira, R.F.P., Campos, M.L.A.M., 2008. Dissolved organic carbon in rainwater from areas heavily impacted by sugar cane burning. *Atmos. Environ.* 42, 7115–7121.
- Coelho, C.H., Allen, A.G., Fornaro, A., Orlando, E.A., Grigoletto, T.L.B., Campos, M.L.A.M., 2011. Wet deposition of major ions in a rural area impacted by biomass burning emissions. *Atmos. Environ.* 45, 5260–5265.
- Da Rocha, G., Allen, A.G., Cardoso, A.A., 2005. Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in southeastern Brazil. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5293–5301.
- Da Rocha, G., Franco, A., Allen, A.G., Cardoso, A.A., 2003. Sources of atmospheric acidity in an agricultural-industrial region of São Paulo State, Brazil. *J. Geophys. Res.* 108, 4207–4217.
- Decesari, S., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Mircea, M., Emblico, L., Cavalli, F., Maenhaut, W., Chi, X., Schkolnik, G., Falkovich, A., Rudich, Y., Claeys, M., Pashynska, V., Vas, G., Kourtchev, I., Vermeylen, R., Hoffer, A., Andreae, M.O., Tagliavini, E., Moretti, F., Artaxo, P., 2006. Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 375–402.
- Echalar, F., Gaudichet, A., Cachier, H., Artaxo, P., 1995. Aerosol emissions by tropical forest and savanna biomass burning: characteristic trace elements and fluxes. *Geophys. Res. Lett.* 22, 3039–3042.
- Fraser, M.P., Lakshmanan, K., 2000. Using levoglucosan as a molecular marker for the long-range transport of biomass combustion aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4560–4564.
- Hays, M.D., Geron, C.D., Linna, K.J., Smith, N.D., Schauer, J.J., 2002. Speciation of gas-phase and fine particle emissions from burning of foliar fuels. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2281–2295.
- IBGE, 2011. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), Rio de Janeiro, December 2011, ISSN 0103-443X.
- Jordan, T.B., Seen, A.J., Jacobsen, G.E., 2006. Levoglucosan as an atmospheric tracer for woodsmoke. *Atmos. Environ.* 40, 5316–5321.
- Kawamoto, H., Murayama, M., Saka, S., 2003. Pyrolysis behavior of levoglucosan as an intermediate in cellulose pyrolysis: polymerization into polysaccharide as a key reaction to carbonized product formation. *J. Wood Sci.* 49, 469–473.
- Kundu, S., Kawamura, K., Andreae, T.W., Hoffer, A., Andreae, M.O., 2010. Diurnal variation in the water-soluble inorganic ions, organic carbon and isotopic compositions of total carbon and nitrogen in biomass burning aerosols from the LBA-SMOCC campaign in Rondônia, Brazil. *J. Aerosol Sci.* 41, 118–133.
- Lara, L.B.L.S., Artaxo, P., Martinelli, L.A., Victoria, R.L., Camargo, P.B., Krusche, A., Ayers, G.P., Ferraz, E.S.B., Ballester, M.V., 2001. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. *Atmos. Environ.* 35, 4937–4945.
- Lim, Y.B., Tan, Y., Perri, M.J., Seitzinger, S.P., Turpin, B.J., 2010. Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 10521–10539.
- Medeiros, P.M., Simoneit, B.R.T., 2007. Analysis of sugars in environmental samples by gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatog. A* 1141, 271–278.
- Ministério brasileiro de Ciência e Tecnologia, <http://www.mct.gov.br>.
- Monks, P.S., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, A., Williams, M.L., Akimoto, H., Amann, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., Bey, I., Blake, N., Blake, R.S., Carslaw, K., Cooper, O.R., Dentener, F., Fowler, D., Fragkou, E., Frost, G.J., Generoso, S., Ginoux, P., Grewe, V., Guenther, A., Hansson, H.C., Henne, S., Hjorth, J., Hofzumahaus, A., Huntrieser, H., Isaksen, I.S.A., Jenkin, M.E., Kaiser, J., Kanakidou, M., Klimont, Z., Kulmala, M., Laj, P., Lawrence, M.G., Lee, J.D., Liousse, C., Maione, M., McFiggans, G., Metzger, A., Mieville, A., Moussiopoulos, N., Orlando, J.J., O'Dowd, C.D., Palmer, P.I., Parrish, D.D., Petzold, A., Platt, U., Pöschl, U., Prévôt, A.S.H., Reeves, C.E., Reimann, S., Rudich, Y., Sellegri, K., Steinbrecher, R., Simpson, D., ten Brink, H., Theloke, J., van der Werf, G.R., Vautard, R., Vestreng, V., Vlachokostas, Ch., von Glasow, R., 2009. Atmospheric composition change – global and regional air quality. *Atmos. Environ.* 43, 5268–5350.
- Oliveira, B.F.A., Ignotti, E., Hacon, S.S., 2011. Revisão sistemática das características físico-químicas dos poluentes atmosféricos provenientes das queimadas e combustíveis fósseis e efeitos na saúde no Brasil. *Cad. Saúde Pública* 27, 1678–1698.
- Pashynska, V., Vermeylen, R., Vas, G., Maenhaut, W., Claeys, M., 2002. Development of a gas chromatographic/ion trap mass spectrometric method for the determination of levoglucosan and saccharidic compounds in atmospheric aerosols. Application to urban aerosols. *J. Mass. Spec.* 37, 1249–1257.
- Ramanathan, V., Crutzen, P.J., Kiehl, J.T., Rosenfeld, D., 2001. Aerosols, climate, and the hydrological cycle. *Science* 294, 2119–2124.
- Saarnio, K., Teinilä, K., Aurela, M., Timonen, H., Hillamo, R., 2010. High-performance anion-exchange chromatography–mass spectrometry method for determination of levoglucosan, mannosan, and galactosan in atmospheric fine particulate matter. *Anal. Bioanal. Chem.* 398, 2253–2264.
- Schkolnik, G., Falkovich, A.H., Rudich, Y., Maenhaut, W., Artaxo, P., 2005. New analytical method for the determination of levoglucosan, polyhydroxy compounds, and 2-methylerythritol and its application to smoke and rainwater samples. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2744–2752.
- Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R., 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmos. Environ.* 33, 173–182.
- Vasconcellos, P.C., Souza, D.Z., Sanchez-Ccoyllo, O., Bustillos, J.O.V., Lee, H., Santos, F.C., Nascimento, K.H., Araújo, M.P., Saarnio, K., Teinilä, K., Hillamo, R., 2010. Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosol collected in urban, biomass burning and forest areas in São Paulo, Brazil. *Sci. Tot. Environ.* 408, 5836–5844.
- Vecchi, R., Valli, G., Fermo, P., D'Alessandro, A., Piazzalunga, A., Bernardoni, V., 2009. Organic and inorganic sampling artefacts assessment. *Atmos. Environ.* 43, 1713–1720.
- Zdráhal, Z., Oliveira, J., Vermeylen, R., Claeys, M., Maenhaut, W., 2002. Improved method for quantifying levoglucosan and related monosaccharide anhydrides in atmospheric aerosols and application to samples from urban and tropical locations. *Environ. Sci. Technol.* 36, 747–753.

Indoor/Outdoor Relationships between PM₁₀ and Associated Organic Compounds in a Primary School

Célia A. Alves^{1*}, Roberta C. Urban², Priscilla N. Pegas¹, Teresa Nunes¹

¹ Centre for Environment and Marine Studies, Department of Environment, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

² Faculty of Philosophy, Sciences and Languages of Ribeirão Preto, University of São Paulo, 14040-901 Ribeirão Preto, SP, Brasil

ABSTRACT

Airborne particulate matter (PM₁₀) samples were collected daily, indoors and outdoors, in a primary school at Aveiro, Portugal, from February 28 to May 27, 2011. The carbonaceous content (organic and elemental carbon) was determined by a thermo-optical technique. The organic speciation of PM₁₀ was performed by gas chromatography-mass spectrometry. Mean PM₁₀ levels of 107 and 36 µg/m³ were obtained in the schoolroom and outdoors, respectively. On average, organic carbon accounted for 30.0% of the mass of PM₁₀ indoors, whereas a lower mass fraction of 21.3% was found outdoors. The lack of correlation between indoor and outdoor organic carbon and the much higher indoor levels suggest significant contributions by indoor sources. The most abundant organic compound classes were acids, sugars, polyols and *n*-alkanes. Infiltration of outdoor particles leads to contamination of the schoolroom with vehicle emissions, as well as emissions related to the burning of biofuel in nearby restaurants and bakeries. However, the much higher indoor concentrations than in the outdoor air for the majority of compounds suggest that the origin of much of the particulate matter is from within the school building (due to school activities and materials, skin debris, microorganisms, and so on), and this also includes the formation of secondary organic aerosols. Based on the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons, a negligible cancer risk was estimated in relation to the air within the school.

Keywords: PM₁₀; Organic carbon; Elemental carbon; Classroom; Organic tracers.

INTRODUCTION

The impact of air pollution on school children's health is currently one of the key focus of international organisations. Children spend up to ten hours per day at school and the health impact of air pollutants is much higher for pupils than for adults in similar environments (Guo *et al.*, 2010). Children breathe higher volumes of air relative to their body weights. Their physiological vulnerability to air pollution derives from the narrower airways and the fact that their lungs are still developing (Foos *et al.*, 2008; Ginsberg *et al.*, 2008). Moreover, many children breathe through their mouths, bypassing the filtering mechanism of the nose. Thus, children are more likely to suffer the consequences of indoor pollution (Selgrade *et al.*, 2008). Particulate matter is one of the most important pollutants in indoor air. In spite of the various studies performed worldwide to assess

the pupils' exposure to indoor particles, only a few aimed at characterising their chemical composition and most of them were mainly focused on the elemental content (e.g., Kuruvilla *et al.*, 2007; Molnár *et al.*, 2007; Stranger *et al.*, 2008; Almeida *et al.*, 2011; Tran *et al.*, 2012). Comparatively almost nothing is known about the organic matter in particulate matter, which can encompass irritant, carcinogenic and/or mutagenic compounds. As far as we know, the organic speciation of airborne particles in schoolrooms has only been done by Pegas *et al.* (2012a). The analysis of organic compounds in indoor environments besides schools (residences, offices or commercial spaces) was the target of a few studies (Naumova *et al.*, 2002; Ohura *et al.*, 2004; Johannesson *et al.*, 2009; Jung *et al.*, 2010; Khedidji *et al.*, 2013; Sangiorgi *et al.*, 2013), but these have focused on the quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), due to their carcinogenic potential. The large number of compounds likely present, the very time-consuming and expensive analyses, the complex formation mechanisms and the uncertain role of organic particulates in climate (Calvo *et al.*, 2013), have centred the attention almost exclusively on the outdoor air. Since organic compounds are abundant components of atmospheric aerosols (Alves, 2008), our

* Corresponding author.

Tel.: +351 234370200; Fax: +351 234370309

E-mail address: celia.alves@ua.pt

understanding of the numerous sources, formation processes, health implications and other environmental issues surrounding airborne particles remains seriously hindered without more information on this fraction. This is even more striking for indoor environments.

In this study, a sampling campaign of indoor and outdoor airborne particulate matter was undertaken in a school classroom to: (i) investigate mass concentrations, (ii) obtain the speciated organic composition, (iii) assess the potentially harmful effects and (iv) evaluate the influence of outdoor air pollution on the indoor air, as well the possible contribution of indoor sources.

METHODOLOGIES

Sampling

An intensive sampling campaign of indoor and outdoor airborne particulate matter (PM₁₀) was carried out in a classroom of a city centre primary school of Aveiro, Portugal, from February 28 to May 27, 2011. The classroom had a wood flooring, water-based paint covering the walls, blackboard with chalk, white board with markers, and five wooden windows. It was naturally ventilated. The area of the room was 52.5 m². The number of students in the class was 25. The school is surrounded by commercial and residential buildings and adjacent to a parking lot. It is located at the interception of two busy roads controlled by traffic lights.

On working days, during the occupancy periods, simultaneous indoor and outdoor sampling of particulate matter with equivalent aerodynamic diameter less than 10 µm (PM₁₀) was done. To avoid noise inside the classroom, a Gent sampler operating at about 12.4 L/min was used, but the pump and flow control devices were placed in the outside hallway. Following the teacher's demand, aiming at allowing the free movement within the classroom, the sampling head was positioned at a distance of about 1 m from the lateral windowless wall and at an approximate height of 1.5 m above floor. This location avoided direct contamination of the filters with chalk dust, especially when blackboards on the front wall were used. An Echo TCR Tecora sampler (38.3 L/min), following the EN 12341 norm, was used outdoors. The instrument was located at a height of about 2 m. The regression slopes for the results obtained from parallel measurements involving both samplers over one week, before the sampling campaign, differed by less than 5%. The correlation coefficient was 0.97. The PM₁₀ samples were collected onto pre-baked (6 h at 500°C) 47 mm diameter quartz filters.

Analytical Techniques

After gravimetric determination of the PM₁₀ mass under controlled temperature and relative humidity conditions, filter punches were analysed by a thermo-optical transmission system in order to obtain the carbonaceous content (organic carbon, OC, and elemental carbon, EC). These determinations were done after passive exposure of filters to HCl vapours to eliminate interferences from carbonates. The analytical protocol was described in detail elsewhere (Alves *et al.*,

2011).

The five consecutive filters of each week were combined to perform the organic extractions. Thus, "average" weekly concentrations were obtained. The combined filters were extracted together by refluxing 300 mL of dichloromethane (Fisher Scientific) for 24 h to obtain non-polar and semi-polar, and, to a lesser extent, polar compounds. Taking into account that the extraction efficiency of dichloromethane for polar compounds is around 75% (Gonçalves *et al.*, 2011), after filtration, the filters were extracted 3 times with methanol (Fisher Scientific) in an ultrasonic bath (75 mL for 10 min, each extraction) to guarantee a 100% recovery of polar compounds. All the 4 extracts were then combined, vacuum concentrated and dried under a gentle nitrogen stream. The total organic extracts were subsequently separated into five different organic fractions by flash chromatography with silica gel (230–400 mesh, 60 Å Merck Grade 9385) and various solvents of increasing polarity: 1st - aliphatics (hexane); 2nd - aromatics (hexane: toluene); 3rd - carbonyls and methyl esters (hexane: dichloromethane); 4th - hydroxyl compounds (hexane: ethyl acetate); 5th - acids and sugars (formic acid: methanol). Following each elution, the different fractions were vacuum concentrated and evaporated under an ultra-pure nitrogen stream. Before injection, the fractionated extracts that included more polar compounds were derivatised to trimethylsilyl ethers. Finally, the extracts were analysed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) with a TRB-5MS 60 m × 0.25 mm × 0.25 µm column (Alves *et al.*, 2011). The GC-MS system was accurately calibrated using about 150 high purity individual compounds (Sigma-Aldrich, TSI and Chiron) at four/five different concentration levels. All samples and authentic standards were injected with two internal standards: tetracosane-d50 (Sigma-Aldrich) and 1-chlorohexadecane (Merck). Additionally, the EPA 8270 semi-volatile internal standard mix (Supelco), containing six deuterated compounds (1,4-dichlorobenzene-d4, naphthalene-d8, acenaphthene-d10, phenanthrene-d10, chrysene-d12, perylene-d12), has been used for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) analysis. Each organic extract was injected using whether the scan mode or the selected ion monitoring (SIM) mode. Compound identification was made by comparison with authentic standards, matching against Wiley and NIST spectral libraries and analysis of fragmentation patterns. For those compounds with no authentic standards available, relative response factors were obtained as an average from the overall homologous series or from compounds of similar chemical structure and retention time.

RESULTS AND DISCUSSION

The daily indoor PM₁₀ concentrations during occupancy periods ranged from 37 to 229 µg/m³, averaging 107 µg/m³ (Fig. 1). Much lower levels, from 9.3 to 94 µg/m³ (average = 36 µg/m³), were registered outdoors. Indoor concentrations are strongly influenced by activities and movement of occupants, which may allow resuspension of previously deposited particles or their delayed deposition or settling. It has been pointed out that the high indoor levels are likely associated with the physical activities of pupils, which

Fig. 1. Box plots of particulate matter concentrations and OC or EC-to-PM₁₀ percentage ratios obtained throughout the campaign.

contribute to a constant process of resuspension of sedimented material from the daily tasks, from skin desquamation or clothing, and from outdoor sources (Lee and Chang, 2000; Ekmekcioglu and Keskin, 2007; Fromme *et al.*, 2007; Diapoulis *et al.*, 2008). Continuous measurements of PM₁₀ by light scattering monitors in 9 elementary schoolrooms, carried out in January 2012, in which the classroom of the present study was also included, indicated that maximum concentrations coincided with the cleaning activities or were registered when students were entering or leaving the classrooms (Alves *et al.*, 2013). Among the cleaning practices, sweeping was considered one of the main contributors to the PM₁₀ peaks. The room of the present study was swept daily.

On average, the OC accounted for 30.0% of the mass of PM₁₀ indoors, whereas a lower mass fraction (OC/PM₁₀ = 21.3%) was found outdoors. EC represented 1.9% of the PM₁₀ measured in the classroom, while the influence of traffic at roadside is reflected in higher EC mass fractions (EC/PM₁₀ = 4.6%). The *r*-square of the correlations between PM₁₀ and OC indicates that this carbonaceous component can explain 55 and 60% of the variation of the indoor and outdoor particle concentrations, respectively (Fig. 2). The outdoor EC explains 32% of the variance of PM₁₀ levels, whilst a lack of correlation between these two variables was observed indoors. OC and EC were somewhat correlated

outdoors ($r^2 = 0.41$), while no relationship was found indoors. A higher correlation indicates that these carbonaceous fractions have common sources or are affected by the same processes. The correlation between indoor and outdoor EC ($r^2 = 0.39$) suggests that outdoor EC can explain 39% of the variation for indoor EC concentrations. This fact, associated with a slightly higher proportion of indoor concentrations (1.2 times) than those registered outdoors, is indicative that most of the EC detected in the classroom originates outdoors. However, part of the emissions of EC in the classroom may be related to the sharpening of graphitic pencils. The lack of correlation between indoor and outdoor OC is probably due to significant contributions by indoor sources. Clearly, OC is enriched in indoor as compared to outdoor air.

Indoor enrichments (IEs) were defined as the fractional difference between the concentrations in the classroom and outside:

$$IE_i(\%) = \frac{x_i^I - x_i^O}{x_i^I} \times 100 \quad (1)$$

where *i* is a given chemical component (variable), *x* is the concentration of the component *i*, and I and O stand for indoor and outdoor, respectively.

Fig. 2. Correlations between concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of PM_{10} and its carbonaceous fractions.

It can be clearly seen that concentrations of most organic compounds were many times higher than their homologous outdoor levels (Fig. 3). This may be explained by active indoor sources, activities/movements of the occupants and reduced ventilation rates as a result of closed doors and windows, so causing accumulation. Among the indoor sources of organic compounds, submicrometer fragments of paper, skin debris, clothing fibres, cleaning products and waxes may be considered (Schneider, 2008; Weschler, 2012; You *et al.*, 2013). Air exchange rates below 1 h^{-1} , such as those usually registered in Portuguese classrooms, including the school focused in this study (Alves *et al.*, 2013), have been reported to contribute to the enrichment of particulate pollution in indoor environments (Abt *et al.*, 2000; Rojas-Bracho *et al.*, 2000). A previous work conducted in the classroom focused in the present study, in which gaseous pollutants and particulate inorganic constituents were

monitored, found out low ventilation rates, even with the window open (Pegas *et al.*, 2012b). The estimated ventilation rates ranged from 11 (window closed) to 23 L/s (window open). The maximum ventilation value, which corresponded to about 0.9 L/s per person, represented only 18% of the minimum value of 5 L/s per person recommended by the ANSI/ASHRAE Standard 62-2001.

It has been demonstrated that the indoor/outdoor (I/O) particle relationship is significantly influenced by the air exchange rate. Chen and Zhao (2011) provided a revision for both experimental and modelling studies on this subject. Some of the studies reviewed by these authors show that the I/O ratio with windows open is higher than the ratio with windows closed, while the opposite is concluded in other works. Also the I/O ratios under natural ventilation were compared with ratios under mechanical ventilation and no uniform conclusion could be drawn. These disparities

Fig. 3. Fractional differences between average concentrations of diverse compounds or group of compounds registered indoors and outdoors.

may stem from many factors, including the use of different measurement methodologies. In addition, the air exchange rates depend on many influencing aspects, such as penetration factor, deposition rate, indoor particle source emission rate and outdoor levels. According to Chen and Zhao (2011), if there is no indoor particle source, the I/O ratio will increase with the increase of air exchange ratio. On the other hand, if the indoor particle source emission rate is high and the outdoor levels are low, the I/O ratio will decrease with the increase of the air exchange rate.

The OC enrichment in the classroom is also confirmed by high OC/EC ratios (> 4.6). To justify the high OC/EC values found in an Australian school, Crilley *et al.* (2009) suggested, in addition to the influence of primary sources, the presence of secondary organic aerosols (SOA). The formation of SOA in indoor environments was demonstrated and confirmed in many test chamber experiments (e.g., Destailats *et al.*, 2006; Aoki and Tanabe, 2007). Sorption of semi volatile organic compounds could be as well an important indoor source of organic matter. Sorption processes seem to be more important in the indoor air compared to the outdoor air (Naumova *et al.*, 2003). Thus, the combination of active indoor sources, sorptive processes and SOA formation leads to an enrichment of the indoor particles in OC and to high OC/EC ratios inside the classroom.

The dominant organic compound classes were acids, sugars, polyols and *n*-alkanes (Fig. 4). The aliphatic fraction of particulate matter comprised *n*-alkanes from C_{16} or C_{17} to C_{36} . The maximum concentrations were observed for the homologues in the range C_{24} – C_{30} (Table 1). Whereas the *n*-alkanes with a carbon number around C_{20} typically derive from unburnt fuel, the homologues around C_{25} are mainly originated from lubricating oil. *n*-Alkanes with these anthropogenic origins do not reveal any clear odd or even carbon number predominance. Another significant source of atmospheric *n*-alkanes is represented by the higher plant waxes, which are emitted due to abrasion from leaves or as products of incomplete biomass combustion (Alves *et al.*, 2010; and references therein). The main homologues in these biogenic emissions are C_{27} , C_{29} or C_{31} . The carbon preference indices of *n*-alkanes around 1, both indoors and outdoors, obtained in this study suggest that infiltration of outdoor particulates leads to contamination of classrooms with vehicle emissions.

PAHs were detected at indoor and outdoor concentrations of 893 ± 650 and 830 ± 421 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively, never exceeding the benzo[a]pyrene (BaP) equivalent carcinogenic threshold of $1 \text{ ng}/\text{m}^3$ set by the World Health Organisation. The BaP dose equivalent (BaPE) for each PAH is calculated by multiplication of the measured concentrations by the

Fig. 4. Concentrations (ng m³) of the main organic compound classes in PM₁₀.

Table 1. Homologous compound series and diagnostic parameters with constituents of the PM₁₀ samples.

	Indoor	Outdoor
<i>n</i> -alkanes	C ₁₇ –C ₃₆ Max ∈ [C ₂₄ –C ₃₀]; C _{max} = C ₂₇ , C ₂₈ CPI = 0.98 ± 0.04	C ₁₆ –C ₃₆ Max ∈ [C ₂₄ –C ₃₀]; C _{max} = C ₂₄ , C ₂₇ CPI = 1.01 ± 0.05
<i>n</i> -alkanols	C ₁₀ , C ₁₅ , C ₁₈ , C ₂₂ , C ₂₃ , C ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₈ C _{max} = C ₁₈	C ₁₀ , C ₁₅ , C ₁₈ , C ₂₂ , C ₂₃ , C ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₈ C _{max} = C ₁₈ , C ₂₈
<i>n</i> -alkanoic acids	C ₈ –C ₂₄ C _{max} = C ₁₈ CPI = 7.50 ± 3.81	C ₈ –C ₂₄ C _{max} = C ₁₆ , C ₁₈ CPI = 11.3 ± 7.55
BaPE (pg/m ³)	76.9 ± 92.2	52.1 ± 53.4
Flu/(Flu + Pyr)	0.71 ± 0.20	0.64 ± 0.26
L/M	5.33 ± 2.74	5.15 ± 0.94
L/(M + G)	4.33 ± 2.35	3.83 ± 0.89

CPI (carbon preference index) – summation of odd carbon number homologues divided by the summation of even carbon, for *n*-alkanes, and the inverse for *n*-alkanoic acids; C_{max} – homologues with maximum concentrations; BaPE – benzo[a]pyrene equivalent concentration; Flu – Fluoranthene; Pyr – Pyrene; L – Levoglucosan; M – Mannosan; G – Galactosan.

respective toxic equivalent factor (TEF). The TEFs were taken from Bari *et al.* (2011). The BaP equivalent dose is then calculated as a sum to express the carcinogenicity of the mixture:

$$\text{BaPE} = \sum \text{PAH}_i \times \text{TEF}_i \quad (2)$$

The TEFs were also used to calculate the proportion of total

carcinogenic potential represented by each individual PAH:

$$(\% \text{ Carc. Potential})_i = \frac{(\text{RC} \times \text{TEF})_i}{\sum_{i=1}^N (\text{RC} \times \text{TEF})_i} \times 100 \quad (3)$$

where RC is the ratio of the individual PAHs to the

carcinogenic marker BaP. The compound that contributes most to the total carcinogenic potential of the PAH mixture was always BaP, with average values of 72% indoors and 59% outdoors (Fig. 5). The second highest contributor to the total carcinogenicity was benzo[j]fluoranthene with average shares of 9% and 19% in the classroom and outdoor air, respectively. Benzo[b]fluoranthene contributed to 15% of the total carcinogenic risk outdoors, but its representativeness in the schoolroom was much lower (less than 2%). The carcinogenic risk was estimated as follows:

$$\text{Carcinogenic risk} = \text{PAH}_i \times \text{TEF}_i \times \text{UR} \quad (4)$$

where UR represents the cancer unit risk, i.e., the excess cancer risk associated with an inhalation of $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ of a compound. It is obtained by multiplication of the cancer potency factor for BaP [$3.9 (\text{mg}/\text{kg}/\text{d})^{-1}$] by the reference child inspiration rate per day (12.4 m^3) and dividing by the reference child body weight (21 kg) multiplied by a conversion factor from mg to ng of 10^6 (Bari et al., 2011; Elert et al., 2011). The average carcinogenic risk to occupants of the classroom was found to be 1.8×10^{-7} . A slightly lower value was obtained outdoors (Fig. 5). In general, USEPA considers excess cancer risks that are below about one chance in a million (1×10^{-6}) to be so small as to be negligible.

The PAHs with highest concentrations in the outdoor air were fluoranthene ($1127 \pm 77 \text{ pg}/\text{m}^3$), chrysene ($1263 \pm 108 \text{ pg}/\text{m}^3$) and pyrene ($1052 \pm 140 \text{ pg}/\text{m}^3$). The corresponding

indoor levels were 1474 ± 173 , 622 ± 123 and $836 \pm 187 \text{ pg}/\text{m}^3$. Thus, the concentration of fluoranthene outdoors was lower compared to indoors, but chrysene and pyrene showed the opposite results. It should be noted that fluoranthene consists of naphthalene and a benzene unit connected by a five-membered ring. It is a non-alternant PAH, because it has rings other than those with six carbon atoms, and is a structural isomer of the alternant PAH pyrene. It is not as thermodynamically stable as pyrene, which (like chrysene) consists of four fused benzene rings. It has been shown that, depending on the physical and chemical characteristics, different compounds, although belonging to the same class, may present different affinities for surfaces and different sorptive tendencies (Zhang et al., 2002; Singer et al., 2007; Matt et al., 2011). Thus, sorption and re-emission of fluoranthene from indoor surfaces and materials may be more intense compared to those of pyrene and chrysene. However, this hypothesis requires further investigation or confirmation. Fluoranthene/(fluoranthene + pyrene) ratios > 0.5 , both indoors and outdoors, denote a dominant influence of coal/wood combustion (Katsoyiannis et al., 2011). The polyaromatic compound with maximum concentrations in the classroom was phenanthrene, which is emitted by incomplete combustion of petroleum products or in the tobacco smoke. The indoor concentrations ($1205 \pm 253 \text{ pg}/\text{m}^3$) exceeded those measured outdoors ($436 \pm 86 \text{ pg}/\text{m}^3$). Its detection in the indoor air may be due to infiltration of outdoor air and sorption on materials and surfaces.

Fig. 5. Contribution of individual carcinogenic activities to the total carcinogenic potential of the PAH mixture (upper panel); comparison of carcinogenic risks with the United States Environmental Protection Agency safety value (lower panel).

Discontinuous series of *n*-alkanols from C₁₀ to C₂₈ were detected in the PM₁₀ samples, maximising at C₁₈ indoors and at C₁₈ or C₂₈ outdoors. This latter compound is derived from vegetation waxes. Octadecanol has been isolated from plants, insects, and human sebaceous lipids. It is also a constituent of many household or personal care products, such as pharmaceuticals, cosmetic creams, emulsions, textile oils and finishes, antifoam agents, etc. (Anonymous, 1985).

A series of *n*-alkanoic acids from C₈ to C₂₄, maximising at C₁₆ or C₁₈, were identified. While docosanoic and tetracosanoic acids have been associated with plant waxes, the other homologues are ubiquitous, involving either combustion processes or wax-like extracts of fungi (moulds), bacteria, spores, pollen, and algae (Alves *et al.*, 2012). A possible source of organic acids in indoor environments includes direct emission from people (e.g., skin oils) (Arhami *et al.*, 2010). The strong even over odd carbon number predominance, i.e., high CPI values, suggests the prevalence of biogenic sources. The ratio of C_{18:2} to C_{18:0} can be used as an indicator for aerosol aging. Average values of 0.06 and 0.11 were observed in the schoolroom and outside the building, respectively. The much lower ratio obtained inside the school corresponds to a more processed aerosol as unsaturated fatty acids can be photo-chemically degraded, while saturated fatty acids are more stable in the atmosphere (Alves *et al.*, 2012). The lack of correlation ($r^2 = 0.07$) between indoor and outdoor concentrations and a negative indoor enrichment are indicative of different sources or processes affecting this type of acids in both environments.

A sequence of *n*-alkanedioic acids (C₃–C₁₀) were also identified as PM₁₀ constituents (Table 2). Diacids may have different origins including primary emissions from biomass burning and fossil fuel combustion, as well as photochemical oxidation of organic precursors of both anthropogenic and biogenic origin (Winterhalter *et al.*, 2009; and references therein; Fu *et al.*, 2013). With regard to the influence of biomass burning, no significant correlations were observed between the measured diacids (individually or as a sum) and levoglucosan, a specific tracer for biomass burning (Fabbri *et al.*, 2009). This indicates that biomass burning is not a major source of diacids in our samples. The only exception was obtained for succinic acid in the outdoor air ($r^2 = 0.70$). Among diacids, the compound with highest concentrations was malic acid. It has been proposed as a primary pollutant in the exhaust of motor vehicles and a secondary product from photochemical degradation of aromatic hydrocarbons, such as toluene emitted by automobiles (Ho *et al.*, 2011). However, the fact that this acid is found in many sour or tart-tasting foods can eventually justify its detection at such high levels in indoor particles. The most common use of malic acid is in candy and potato chips. Azelaic acid (C₉) was another diacid found at significant concentrations, especially indoors. It is formed upon oxidation of unsaturated fatty acids with a double bond at the ninth carbon (Winterhalter *et al.*, 2009). In addition to anthropogenic sources (e.g., cooking), these unsaturated fatty acids may have an origin associated with the outer layer of the human skin. A typical adult sloughs 200,000–600,000 squames per minute, equivalent

Table 2. Concentrations (ng/m³) of di-, keto- and aromatic acids.

	Indoor	Outdoor
Glycolic	169 ± 98.8	58.9 ± 23.3
Cinnamic	20.9 ± 5.65	5.97 ± 2.19
Levulinic	13.2 ± 6.73	4.89 ± 1.91
Hydroxybutyric	7.29 ± 3.88	3.33 ± 2.48
Malonic	6.53 ± 3.03	2.88 ± 1.48
Methylmalonic	3.06 ± 1.49	0.612 ± 0.360
Benzoic	11.3 ± 5.66	3.57 ± 1.23
Succinic	13.1 ± 3.78	5.49 ± 4.23
Glutaric	6.51 ± 0.246	1.05 ± 0.428
Malic	1919 ± 734	91.0 ± 52.2
Adipic	6.03 ± 2.59	1.54 ± 0.489
Pinonic	3.02 ± 2.04	4.56 ± 0.218
Pinic	151 ± 92.2	11.7 ± 4.05
Pimelic	8.97 ± 1.63	1.43 ± 0.358
Suberic	4.13 ± 1.67	1.51 ± 0.747
Phthalic	0.714 ± 0.498	0.237 ± 0.137
Azelaic	20.7 ± 6.96	7.47 ± 3.73
Sebacic	1.14 ± 0.752	0.278 ± 0.081

to 30–90 mg per hour (Weschler, 2012). These compounds are readily oxidised, contributing to SOA products in occupied rooms. Other diacids identified in PM₁₀ samples were adipic (C₆) and phthalic (Pht) acids. Adipic acid has been proposed as mainly originating from anthropogenic emissions, namely through oxidation of cyclohexene (Mkoma and Kawamura, 2013). Phthalic acid (an aromatic diacid) is formed by the oxidation of PAHs, such as naphthalene, anthracene, and BaP. Another formation pathway could be the hydrolysis of phthalate esters, which are widely used as plasticizers (Winterhalter *et al.*, 2009). The C₆/C₉ and Pht/C₉ ratios have been used previously to estimate the source strength of biogenic versus anthropogenic emissions, since adipic and phthalic acids have been proposed as mainly originating from anthropogenic sources and azelaic acid as mainly from biogenic inputs (Winterhalter *et al.*, 2009). The higher are the ratios, the stronger are the influences of anthropogenic emissions (Fu *et al.*, 2013). In this study, average C₆/C₉ ratios of 0.29 (indoor) and 0.22 (outdoor) were obtained, suggesting the dominance of biogenic contributions. The same average Pht/C₉ ratio (0.036) was determined for both the indoor and outdoor samples, likewise denoting the input of biogenic emissions as an important contributor to diacids. Much higher C₆/C₉ and Pht/C₉ ratios (up to 8) have been reported for polluted urban environments (Winterhalter *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2010a).

Benzoic acid was found in both indoor and outdoor samples. It is a secondary product from photochemical degradation of aromatic hydrocarbons emitted by automobiles and has also been measured as primary pollutant in the exhaust of motor vehicles (Ho *et al.*, 2011). Glycolic acid, an isomer of glyoxal monohydrate, formed from acetic acid and OH radicals (Tan *et al.*, 2012), was also detected at higher concentrations indoors than outdoors. Since acetic acid is an intermediate product from isoprene oxidation, glycolic acid may be pointed out as a SOA product of this

typical biogenic volatile organic compound. Nevertheless, Björkqvist *et al.* (1997) proved that, in indoor environments, isoprene originates predominantly from expired air, in line with experiments carried out in the sixties. Exhalation results in significant concentrations of isoprene and its products in indoor environments, such as classrooms, whereas outdoor concentrations are negligible due to rapid dilution.

Two ketoacids from the oxidation of pinenes (Alves, 2008) were detected: pinonic and pinic acid. However, while pinic acid presented an indoor enrichment in relation to outdoor, the opposite was observed for pinonic acid. Among other reasons, competitive reaction, formation or degradation pathways, a wide range of concentrations of oxidants, and different volatilities and temperature dependences may explain this behaviour. It has been observed, for instance, that pinic acid exhibits pronounced temperature dependence, whereas the temperature dependence of pinonic acid is very weak (Zhang *et al.*, 2010b). On the other hand, besides the known outdoor biogenic sources, consumer products, such as cleaners, can contain hundreds of compounds, and reactive terpenes in many formulations. In indoor environments these terpenes or other volatile constituents can oxidise in the gas phase or on surfaces to form oxygenated organic species. Even though the chemistry of terpenes has been investigated for decades, insight into the dynamic nature of terpene oxidation continues to emerge and is needed by both the indoor and outdoor research communities (Wells, 2012).

The presence of biomass combustion tracers (e.g., levoglucosan, L, mannosan, M, and galactosan, G) in indoor particles suggest that infiltration of outdoor particulates

leads to contamination of classrooms with biomass burning smoke likely coming from nearby restaurants and bakeries with charcoal and firewood use. Taking into account that the sampling campaign took place, in large part, during spring, the contribution from domestic woodstoves and fireplaces should be minor. However, it is noteworthy that levoglucosan was detected in emissions from Chinese cooking (He *et al.*, 2004a, b; Hou *et al.*, 2008). Probably, the high temperatures reached during cooking processes would lead to thermal degradation of vegetable cellulose and, consequently, to the emission of levoglucosan. Spices such as *Cuminum cyminum* and *Capsicum* (powder of dry vegetables) used as condiments can also decompose to form levoglucosan (Hou *et al.*, 2008). Thus, in addition to woodstoves and/or open-hearth cooking in restaurants, food preparation in these commercial spaces may also generate anhydrosugar emissions. The L/M and L/(M + G) ratios are within the ranges reported for softwood burning (Fabbri *et al.*, 2009). The influence of biomass burning is also evidenced by the presence of diterpenoids (abietic acid and isopimaric acid), triterpenoids (lupeol and ursolic acid), phytosterols (stigmasterol and sitosterol) and phenolic compounds (syringic acid, vanillic acid, sinapic acid, coniferyl alcohol and sinapyl alcohol) (Fig. 6). All these compounds have been pointed out as unequivocal biomarkers from biomass burning. The biomarkers are source specific and may be used as confirming tracers for transport and fate studies of smoke emissions from biomass fuel sources (Simoneit, 2002).

Monosaccharides, such as erythrose (C₄), xylose (C₅), lyxose (C₅), arabinose (C₅), ribose (C₅), fructose (C₆), galactose (C₆) and mannose (C₆), and disaccharides, such

Fig. 6. Concentrations of biomass burning tracers.

Table 3. Concentrations (ng/m³) of sugars and polyols.

	Indoor	Outdoor
<i>Monosaccharides</i>		
erythrose	124 ± 85.0	38.9 ± 14.9
lyxose	36.6 ± 31.1	4.30 ± 2.85
xylose	14.1 ± 8.94	2.95 ± 1.86
arabinose	33.7 ± 15.2	10.4 ± 6.87
ribose	65.3 ± 36.5	11.9 ± 5.49
fructose	215 ± 176	43.3 ± 24.6
galactose	53.5 ± 27.7	10.3 ± 8.65
mannose	21.5 ± 10.1	5.07 ± 3.91
<i>Disaccharides</i>		
maltose	133 ± 77.6	34.7 ± 15.4
sucrose	16.4 ± 8.29	40.2 ± 23.6
<i>Polyols</i>		
glycerol	34.2 ± 15.3	10.0 ± 5.56
ribitol	3.04 ± 2.40	0.736 ± 0.617
xylitol	11.7 ± 8.47	3.17 ± 1.74
arabitol	17.5 ± 14.1	2.45 ± 1.99
mannitol	3.48 ± 2.72	0.820 ± 0.551
sorbitol	17.1 ± 8.04	3.19 ± 1.49

as maltose (C₁₂) and sucrose (C₁₂) were also present in PM₁₀ (Table 3). Saccharidic polyols included ribitol (C₅), xylitol (C₅), arabitol (C₅), mannitol (C₆) and sorbitol (C₆). Primary saccharides can enter the atmospheric compartment through numerous sources or processes, including burning of biomass, resuspension of soil particles, sea spray, and primary biological aerosols such as fungal spores, pollen, vegetative debris, bacteria and viruses (Calvo *et al.*, 2013). For example, it has been proposed that arabitol and mannitol are tracers for airborne fungal spores (Bauer *et al.*, 2008a). In this study, mannitol and arabitol were reasonably correlated (r^2 indoor = 0.87; r^2 outdoor = 0.55), indicating that the two sugar alcohols derive from the same source. The fungal contributions were roughly estimated using the conversion factor and ratio proposed by Bauer *et al.* (2008a): 1.7 pg mannitol/spore and 13 pg mannitol OC/pore. The number of fungal spores in PM₁₀ collected in the classroom was estimated to be 2621 ± 1414 spores/m³, whilst lower values (527 ± 316 spores/m³) were obtained for the playground. The relative contribution of fungal spores to OC was found to be always lower than 1%. Higher contributions of fungal spores to particulate matter were obtained in a tropical forest (Zhang *et al.*, 2010a) and at suburban and urban sites in Vienna (Bauer *et al.*, 2008b), using the same methodology. In contrast, Cheng *et al.* (2009) used ergosterol as a biomarker for fungal spores, providing substantially lower (0.2%) mean fungal contributions to OC in PM₁₀ in Hong Kong.

CONCLUSIONS

The results found within the elementary school are consistent with other studies where indoor PM₁₀ concentrations were greater than ambient levels measured simultaneously. It was observed that indoor PM₁₀ was significantly influenced by indoor OC sources, while indoor EC was predominantly of outdoor origin. Infiltration of

outdoor particulates and subsequent sorption on materials and surfaces may lead to contamination of a classroom with anthropogenic emissions (e.g., alkanes and PAHs from vehicle exhausts, and anhydrosugars from biomass burning). A multitude of pollutants with strong indoor sources (e.g., unsaturated fatty acids from human skin, terpenic compounds from cleaning products) joins those originating from infiltration, leading to much higher indoor concentrations compared to outdoors. In this study, indoor enrichments higher than 60% were estimated for most compounds or organic classes. The results also suggest that SOA formation and yields may be significant. Yet, the processes and species leading to SOA formation and growth are not fully understood, which precludes reliable quantitative predictions of their impacts and the correct development of control strategies to reduce indoor-generated pollution.

Taking into account the unique characteristics of schools (insufficient ventilation, relatively small room sizes, large number of children who are more susceptible to air pollutants, different and intense indoor activities, etc.), there is a need for better health exposure assessments. Although the carcinogenic risk might be low, as happened in this study, other health hazardous compounds besides PAHs whose toxicity or actuation mechanisms are not completely known, should also be investigated.

ACKNOWLEDGMENTS

R.C. Urban and P.N. Pegas acknowledge the PhD grants, respectively, from FAPESP and the Portuguese Science Foundation (FCT). The research team is also grateful to the Centre of Environmental and Marine Studies.

REFERENCES

- Abt, E., Suh, H.H., Allen, G. and Koutrakis, P. (2000). Characterization of Indoor Particle Sources: A Study Conducted in the Metropolitan Boston Area. *Environ. Health Perspect.* 108: 35–44.
- Almeida, S.M., Canha, N., Silva, A., Freitas, M.C., Pegas, P., Alves, C., Evtyugina, M. and Pio, C. (2011). Children Exposure to Air Particulate Matter in Indoor of Lisbon Primary Schools. *Atmos. Environ.* 45: 7594–7599.
- Alves, C. (2008). Characterisation of Solvent Extractable Organic Constituents in Atmospheric Particulate Matter: an Overview. *An. Acad. Bras. Cienc.* 80: 21–82.
- Alves, C.A., Vicente, A., Monteiro, C., Gonçalves, C., Evtyugina, M. and Pio, C. (2011). Emission of Trace Gases and Organic Components in Smoke Particles from a Wildfire in a Mixed-Evergreen Forest in Portugal. *Sci. Total Environ.* 409: 1466–1475.
- Alves, C., Nunes, T., Silva, J. and Duarte, M. (2013). Comfort Parameters and Particulate Matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) in School Classrooms and Outdoor Air. *Aerosol Air Qual. Res.* 13: 1521–1535.
- Anonymous (1985). Final Report on the Safety Assessment of Stearyl Alcohol, Oleyl Alcohol, and Octyl Dodecanol. *Int. J. Toxicol.* 4: 1–29.
- Aoki, T. and Tanabe, S. (2007). Generation of Sub-micron

- Particles and Secondary Pollutants from Building Materials by Ozone Reaction. *Atmos. Environ.* 41: 3139–3150.
- Arhami, M., Minguillón, M.C., Polidori, A., Schauer, J.J., Delfino, R.J. and Sioutas, C. (2010). Organic Compound Characterization and Source Apportionment of Indoor and Outdoor Quasi-Ultrafine Particulate Matter in Retirement Homes of the Los Angeles Basin. *Indoor Air* 20: 17–30.
- Bari, M.A., Baumbach, G., Kuch, B. and Scheffknecht, G. (2011). Air Pollution in Residential Areas from Wood-Fired Heating. *Aerosol Air Qual. Res.* 11: 749–757.
- Bauer, H., Claeys, M., Vermeylen, R., Schueller, E., Weinke, G., Berger, A. and Puxbaum, H. (2008a). Arabitol and Mannitol as Tracers for the Quantification of Airborne Fungal Spores. *Atmos. Environ.* 42: 588–593.
- Bauer, H., Schueller, E., Weinke, G., Berger, A., Hitzenberger, R., Marr, I.L. and Puxbaum, H. (2008b). Significant Contributions of Fungal Spores to the Organic Carbon and to the Aerosol Mass Balance of the Urban Atmospheric Aerosol. *Atmos. Environ.* 42: 5542–5549.
- Björkqvist, S., Spetz, A., Ramnäs, O. and Petersson, G. (1997). Isoprene from Expired Air inside a Private Car. *Sci. Total Environ.* 207: 63–67.
- Calvo, A.I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A.M. and Fraile R. (2013). Research on Aerosol Sources and Chemical Composition: Past, Current and Emerging Issues. *Atmos. Res.* 120–121: 1–28.
- Chen, C. and Zhao, B. (2011). Review of Relationship between Indoor and Outdoor Particles: I/O Ratio, Infiltration Factor and Penetration Factor. *Atmos. Environ.* 45: 275–288.
- Cheng, J.Y.W., Chan, C.K., Lee, C.T. and Lau, A.P.S. (2009). Carbon Content of Common Airborne Fungal Species and Fungal Contribution to Aerosol Organic Carbon in a Subtropical City. *Atmos. Environ.* 43: 2781–2787.
- Crilley, L.R., Ayoko, G.A., Mazaheri, M. and Morawska, L. (2012). Preliminary Results on the Chemical Composition of Outdoor Airborne Particles at Urban Schools and Possible Implications for the Air Quality in Classrooms, Healthy Buildings 2012, 10th International Conference, Official Conference of the International Society of Indoor Air Quality and Climate, 8–12 July 2012, Brisbane Exhibition and Convention Centre, Brisbane, Australia.
- Destailats, H., Lunden, M.M., Singer, B.C., Coleman, B.K., Hodgson, A.T., Weschler, C.J. and Nazaroff, W.W. (2006). Indoor Secondary Pollutants from Household Product Emissions in the Presence of Ozone: a Bench Scale Chamber Study. *Environ. Sci. Technol.* 40: 4421–4428.
- Diapouli, E., Chaloulakou, A. and Spyrellis, N. (2008). Indoor and Outdoor PM Concentrations at a Residential Environment in the Athens Area. *Global Nest J.* 10: 201–208.
- Ekmekcioglu, D. and Keskin, S.S. (2007). Characterization of Indoor Air Particulate Matter in Selected Elementary Schools in Istanbul, Turkey. *Indoor Built Environ.* 6: 169–176.
- Elert, M., Bonnard, R., Jones, C., Schoof, R.A. and Swartjes, F.A. (2011). Human Exposure Pathways, In *Dealing with Contaminated Site: From Theory Towards Practical Application*, Swartjes, F.A. (Ed.), Springer, Dordrecht, Heidelberg, London/New York, p. 455–516.
- Fabbri, D., Torri, C., Simoneit, B.R.T., Leszek, M., Rushdi, A.I. and Fabianska, M.J. (2009). Levoglucosan and Other Cellulose and Lignin Markers in Emissions from Burning of Miocene Lignites. *Atmos. Environ.* 43: 2286–2295.
- Fine, P.M., Cass, G.R. and Simoneit, B.R.T. (2004). Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Wood Types Grown in the Midwestern and Western United States. *Environ. Eng. Sci.* 21: 387–409.
- Foos, B., Marty, M., Schwartz, J., Bennett, W., Moya, J., Jarabek, A. M. and Salmon, A.G. (2008). Focusing on Children'S Inhalation Dosimetry and Health Effects for Risk Assessment: An Introduction. *J. Toxicol. Environ. Health Part A* 71: 149–165.
- Fromme, H., Twardella, D., Dietrich, S., Heitmann, D., Schierl, R., Liebl, B. and Ruden, H. (2007). Particulate Matter in the Indoor Air of Classrooms: Exploratory Results from Munich and Surrounding Area. *Atmos. Environ.* 41: 854–866.
- Fu, P., Kawamura, K., Usukura, K. and Miura, K. (2013). Dicarboxylic Acids, Ketocarboxylic Acids and Glyoxal in the Marine Aerosols Collected during a Round-the-World Cruise. *Mar. Chem.* 148: 22–32.
- Ginsberg, G., Asgharian, B., Kimbell, J.S., Ultman, J.S. and Jarabek, A.M. (2008). Modelling Approaches for Estimating the Dosimetry of Inhaled Toxicants in Children. *J. Toxicol. Environ. Health Part A* 71: 166–195.
- Guo, H., Morawska, L., He, C., Zhang, Y.L., Ayoko, G. and Cao, M. (2010). Characterization of Particle Number Concentrations and PM_{2.5} in a School: Influence of Outdoor Air Pollution on Indoor Air. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 17: 1268–1278.
- He, L.Y., Hu, M., Huang, X.F., Yu, B.D., Zhang, Y.H. and Liu, D.Q. (2004b). Measurement of Emissions of Fine Particulate Organic Matter from Chinese Cooking. *Atmos. Environ.* 38: 6557–6564.
- He, C., Morawska, L., Hitchins, J. and Gilbert, D. (2004a). Contribution from Indoor Sources to Particle Number and Mass Concentrations in Residential Houses. *Atmos. Environ.* 38: 3405–3415.
- Ho, K.F., Ho, S.S.H., Lee, S.C., Kawamura, K., Zou, S.C., Cao, J.J. and Xu, H.M. (2011). Summer and Winter Variations of Dicarboxylic Acids, Fatty Acids and Benzoic Acid in PM_{2.5} in Pearl Delta River Region, China. *Atmos. Chem. Phys.* 11: 2197–2208.
- Hou, X., Zhuang, G., Lin, Y., Li, J., Jiang, Y. and Fu, J.S. (2008). Emission of Fine Organic Aerosol from Traditional Charcoal Broiling in China. *J. Atmos. Chem.* 61: 119–131.
- Johannesson, S., Bergemalm-Rynell, K., Strandberg, B. and Sällsten, G. (2009). Indoor Concentrations of Fine Particles and Particle-Bound PAHs in Gothenburg, Sweden. *J. Phys. Conf. Ser.* 151: 012006, doi: 10.1088/1742-6596/151/1/012006.
- Jung, K.H., Yan, B., Chillrud, S.N., Perera, F.P., Whyatt,

- R., Camann, D., Kinney, P.L. and Miller, R.L. (2010). Assessment of Benzo(a)pyrene-equivalent Carcinogenicity and Mutagenicity of Residential Indoor versus Outdoor Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Exposing Young Children in New York City. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 7: 1889–1900.
- Katsoyiannis, A., Sweetman, A.J. and Jones, K.C. (2011). PAH Molecular Diagnostic Ratios Applied to Atmospheric Sources: A Critical Evaluation Using Two Decades of Source Inventory and Air Concentration Data from the UK. *Environ. Sci. Technol.* 45: 8897–8906.
- Khedidji, S., Ladji, R. and Yassaa, N. (2013). A Wintertime Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Indoor and Outdoor Air in a Big Student Residence in Algiers, Algeria. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 20: 4906–4919, doi: 10.1007/s11356-012-1430-y.
- Kuruville, J., Saritha, K., Kevin, C., Myoungwoo, K. and Amol, K. (2007). Analysis of Trace Elements and Ions in Ambient Fine Particulate Matter at Three Elementary Schools in Ohio. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 57: 394–409.
- Lee, S.C. and Chang, M. (2000). Indoor and Outdoor Air Quality Investigation at Schools in Hong Kong. *Chemosphere* 41: 109–113.
- Matt, G.E., Quintana, P.J.E., Destailats, H., Gundel, L.A., Sleiman, M., Singer, B.R., Jacob III, P., Benowitz, N., Winickoff, J.P., Rehan, V., Talbot, P., Schick, S., Samet, J., Wang, Y., Hang, B., Martins-Green, M., Pankow, J.F. and Hovell, M.F. (2011). Thirdhand Tobacco Smoke: Emerging Evidence and Arguments for a Multidisciplinary Research Agenda. *Environ. Health Perspect.* 119: 1219–1226.
- Mkoma, S.L. and Kawamura, K. (2013). Molecular Composition of Dicarboxylic Acids, Ketocarboxylic Acids, α -dicarbonyls and Fatty Acids in Atmospheric Aerosols from Tanzania, East Africa During Wet and Dry Seasons. *Atmos. Chem. Phys.* 13: 2235–2251.
- Molnár, P., Bellander, T., Sällsten, G. and Boman J. (2007). Indoor and Outdoor Concentrations of PM_{2.5} Trace Elements at Homes, Preschools and Schools in Stockholm, Sweden. *J. Environ. Monit.* 9: 348–57.
- Naumova, Y., Eisenreich, S.J., Turpin, B., Weisel, C., Morandi, M.T., Colome, S.D., Totten, L.D., Stock, T.H., Winer, A.M., Alimokhtari, S., Kwon, J., Shendell, D., Jones, J., Maberti, S. and Wall, A. (2002). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Indoor and Outdoor Air of Three Cities in the U.S. *Environ. Sci. Technol.* 36: 2552–2559.
- Naumova, Y., Offenberger, J., Eisenreich, S., Meng, Q., Polidori, A., Turpin, B., Weisel, C., Morandi, M., Colome, D., Stock, T., Winer, A., Alimokhtari, S., Kwon, J., Maberti, S., Shendell, D., Jones, J. and Farrar, C. (2003). Gas/particle Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coupled Outdoor/Indoor Atmospheres. *Atmos. Environ.* 37: 703–719.
- Ohura, T., Amagai, T., Sugiyama, T., Fusaya, M. and Matsushita, H. (2004). Characteristics of Particle Matter and Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Indoor and Outdoor Air in Two Cities in Shizuoka, Japan. *Atmos. Environ.* 38: 2045–2054.
- Pegas, P.N., Nunes, T., Alves, C.A., Silva, J.R., Vieira, S.L.A., Caseiro, A. and Pio, C. (2012a). Indoor and Outdoor Characterisation of Organic and Inorganic Compounds in City Centre and Suburban Elementary Schools of Aveiro, Portugal. *Atmos. Environ.* 55: 80–89.
- Pegas, P.N., Alves, C.A., Nunes, T., Bate-Epey, E.F., Evtyugina, M. and Pio, C.A. (2012b). Could Houseplants Improve Indoor Air Quality in Schools? *J. Toxicol. Environ. Health Part A* 75: 1371–1380.
- Rojas-Bracho, L., Suh, H.H. and Koutrakis, P. (2000). Relationships among Personal, Indoor, and Outdoor Fine and Coarse Particle Concentrations for Individuals with COPD. *J. Exposure Anal. Environ. Epidemiol.* 10: 294–306.
- Sangiorgi, G., Ferrero, L., Ferrini, B.S., Lo Porto, C., Perrone, M.G., Zangrando, R., Gambaro, A., Lazzati, Z. and Bolzacchini, E. (2013). Indoor Airborne Particle Sources and Semi-volatile Partitioning Effect of Outdoor Fine PM in Offices. *Atmos. Environ.* 65: 205–214.
- Schneider, T. (2008). Dust and Fibers as a Cause of Indoor Environment Problems. *Scand. J. Work Environ. Health* Suppl.: 10–17.
- Simoneit, B.R.T. (2002). Biomass Burning - A Review of Organic Tracers for Smoke from Incomplete Combustion. *Appl. Geochem.* 17: 129–162.
- Singer, B.C., Hodgson, A.T., Hotchi, T., Ming, K.Y., Sextro, R.G., Wood, E.E., Brown, N.J. (2007). Sorption of Organic Gases in Residential Rooms. *Atmos. Environ.* 41: 3251–3265.
- Tan, Y., Lim, Y.B., Altieri, K.E., Seitzinger, S.P. and Turpin, B.J. (2012). Mechanisms Leading to Oligomers and SOA through Aqueous Photooxidation: Insights from OH Radical Oxidation of Acetic Acid and Methylglyoxal. *Atmos. Chem. Phys.* 12: 801–813.
- Tran, D.T., Alleman, D.Y., Coddeville, P. and Galloo, J.C. (2012). Elemental Characterization and Source Identification of Size Resolved Atmospheric Particles in French Classrooms. *Atmos. Environ.* 50: 250–259.
- Wells, J.R. (2012). Use of Denuder/Filter Apparatus to Investigate Terpene Ozonolysis. *J. Environ. Monit.* 14: 1044–1054.
- Weschler, C. (2012). A Tangled Web: Occupants, Squames, Ozone, SOA and SVOCs in Indoor Environments, AAAR Annual Conference Abstracts, October 8–12, Minneapolis, Minnesota.
- Winterhalter, R., Kippenberger, M., Williams, J., Fries, E., Sieg, K. and Moortgat, G.K. (2009). Concentrations of Higher Dicarboxylic Acids C₅–C₁₃ in Fresh Snow Samples Collected at the High Alpine Research Station Jungfraujoch During CLACE 5 and 6. *Atmos. Chem. Phys.* 9: 2097–2112.
- You, R., Cui, W., Chen, C. and Zhao, B. (2013). Measuring the Short-Term Emission Rates of Particles in the “Personal Cloud” with Different Clothes and Activity Intensities in a Sealed Chamber. *Aerosol Air Qual. Res.* 13: 911–921.
- Zhang, J.S., Zhang, J.S., Chen, Q. and Yang, X. (2002). A Critical Review on Studies of Volatile Organic Compound

- (VOC) Sorption on Building Materials. *ASHRAE Trans.* 108: 162–174.
- Zhang, T., Engling, G., Chan, C.Y., Zhang, Y.N., Zhang, Z.S., Lin, M., Sang, X.F., Li, Y.D. and Li, Y.S. (2010a). Contribution of Fungal Spores to Particulate Matter in a Tropical Rainforest. *Environ. Res. Lett.* 5, doi: 10.1088/1748-9326/5/2/024010.
- Zhang, Y.Y., Müller, L., Winterhalter, R., Moortgat, G.K., Hoffmann, T. and Pöschl, U. (2010b). Seasonal Cycle and Temperature Dependence of Pinene Oxidation Products, Dicarboxylic Acids and Nitrophenols in Fine and Coarse Air Particulate Matter. *Atmos. Chem. Phys.* 10: 7859–7873.

Received for review, April 9, 2013

Accepted, July 22, 2013

Contents lists available at ScienceDirect

Atmospheric Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/atmosenv

Sugar markers in aerosol particles from an agro-industrial region in Brazil

R.C. Urban^a, C.A. Alves^c, A.G. Allen^b, A.A. Cardoso^b, M.E.C. Queiroz^a, M.L.A.M. Campos^{a,*}^a Department of Chemistry, University of São Paulo, Ribeirão Preto, SP 14040-901, Brazil^b Institute of Chemistry, São Paulo State University, Araraquara, SP 14800-900, Brazil^c Centre for Environmental and Marine Studies, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

H I G H L I G H T S

- Anhydrosugars in atmospheric aerosol were highly affected by biomass burning.
- Biogenic emissions of sugars were observed mainly during the non-burning period.
- Anhydrosugars may increase the hydrophilic properties of the aerosols.
- A levoglucosan to mannosan ratio is proposed to identify sugar cane smoke particles.

A R T I C L E I N F O

Article history:

Received 29 October 2013

Received in revised form

12 February 2014

Accepted 18 March 2014

Available online 20 March 2014

Keywords:

Levoglucosan

Sugar cane

Ethanol fuel

Agricultural impact

A B S T R A C T

This work aimed to better understand how aerosol particles from sugar cane burning contribute to the chemical composition of the lower troposphere in an agro-industrial region of São Paulo State (Brazil) affected by sugar and ethanol fuel production. During a period of 21 months, we collected 105 samples and quantified 20 saccharides by GC–MS. The average concentrations of levoglucosan (L), mannosan (M), and galactosan (G) for 24-h sampling were 116, 16, and 11 ng m⁻³ respectively. The three anhydrosugars had higher and more variable concentrations in the nighttime and during the sugar cane harvest period, due to more intense biomass burning practices. The calculated L/M ratio, which may serve as a signature for sugar cane smoke particles, was 9 ± 5 . Although the total concentrations of the anhydrosugars varied greatly among samples, the relative mass size distributions of the saccharides were reasonably constant. Emissions due to biomass burning were estimated to correspond to 69% (mass) of the sugars quantified in the harvest samples, whereas biogenic emissions corresponded to 10%. In the non-harvest period, these values were 44 and 27%, respectively, indicating that biomass burning is an important source of aerosol to the regional atmosphere during the whole year.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

There is an increasing demand for ethanol fuel due to economic interests and the need to minimize the dependence on oil and diminish the release of greenhouse gases into the atmosphere. Brazil is the world's largest producer of sugar cane, and the second largest producer of ethanol. National production has tripled in the last 20 years, and this trend is likely to be continue over the next decade.

* Corresponding author.

E-mail address: lcampos@ffclrp.usp.br (M.L.A.M. Campos).

The State of São Paulo alone accounts for over 50% of the total area (96,166 km²) used for sugar cane plantation in Brazil (IBGE, 2013). To facilitate the manual harvest of the sugar cane, the outer leaves are burnt, leading to large emissions of gases and particulate matter to the atmosphere (Da Rocha et al., 2005). Mechanized harvesting in São Paulo State (which does not require the use of fire) reached about 65% in the 2011/2012 season, and the State goal is to end all manual harvesting by 2017. For this reason, atmospheric emissions in the “sugar cane belt” of São Paulo State are going through intense modifications, with unknown environmental consequences. Another source of biomass burning in the region is that of sugar cane bagasse (the solid crushed cane residue), which returns to the production process as an energy source. The excess bagasse produced by the sugar/alcohol sector is used to generate electricity, or sold to power other types of industry in the

region, such as orange processing plants. These activities are likely to be continued for some time in the near future.

Atmospheric aerosols derived from biomass burning are particularly important because of their role in cloud formation, nutrient transport, radiative fluxes, and human health (Allen et al., 2010; Alves, 2005; Artaxo et al., 2005; Monks et al., 2009; Ramanathan et al., 2001; Sena et al., 2013). Saccharides are among the emitted water-soluble organic compounds and can be used as molecular markers (Jia and Fraser, 2011).

Potassium has been proposed as a biomass burning tracer because it is abundant in plants; however, other inputs from the use of fertilizers in agriculture, associated with soil re-suspension, may overwhelm the biomass burning emissions (Andreae, 1983; Urban et al., 2012). The monosaccharide levoglucosan (1,6-anhydro- β -D-glucopyranose), derived from D-glucose units, is the most abundant among the anhydrosugars emitted during the pyrolysis of cellulose. This compound occurs in relatively large quantities in primary fine organic aerosol and only forms at temperatures above 300 °C; therefore, it can serve as a specific biomass burning marker (Simoneit et al., 1999). This sugar significantly correlated with water-soluble organic carbon in smoke particles, indicating that biomass burning can be an important source of organic hydrophilic compounds to the atmospheric aerosol (Urban et al., 2012).

Although the anhydrosaccharides mannosan (1,6-anhydro- β -D-mannopyranose) and galactosan (1,6-anhydro- β -D-galactopyranose) are emitted at much lower concentrations than levoglucosan, they also constitute biomass burning markers – only the burning of hemicelluloses, which contain mannose and galactose units, as well as other carbohydrate monomers, can generate these saccharides (Graham et al., 2002). Anhydrosugars production during biomass burning depends on several factors such as the flame temperature, the process duration, the water content, and the quantity of cellulose and hemicellulose in the vegetation (Otto et al., 2006; Simoneit, 2002).

A previous paper reported that the ratio between levoglucosan and mannosan (L/M) in the particulate material emitted during the burning of various types of wood from Portuguese forests was predominantly smaller than 7 (Gonçalves et al., 2011). The levoglucosan and mannosan concentrations reported for aerosol samples from the Amazon, resulted into an L/M ratio of around 22 (Decesari et al., 2006; Graham et al., 2002; Kundu et al., 2010). These different L/M ratios can support discernment between inputs from different combustion sources.

Some sugars and sugar-alcohols were also identified as good tracers for different types of primary biological aerosol particles such as pollen, fungal spores, vegetative debris, viruses, and bacteria (Fu et al., 2012; Yttri et al., 2007). Since they are highly soluble, these compounds have been the target of several recent scientific studies, due to their probable ability (which is still not well defined) to act as cloud condensation nuclei (Graham et al., 2002; Ekström et al., 2009). Therefore, a better knowledge of the aerosol sugar content, on the molecular level, will contribute not only to the identification of sources, and improvement of the mass balance, but may also help in predicting the formation of cloud condensation nuclei. Particular interest has been given to the study of the chemistry of atmospheric aerosol from the Amazon region (e.g. Martin et al., 2010). More recently, rural regions of the State of São Paulo have also drawn the attention of the scientific community due to the large emission of aerosol and gases to the atmosphere (Allen et al., 2010; Caetano-Silva et al., 2013). However, very little is known about the organic chemical constitution of the aerosol, its radiative forcing and its ability to act as cloud condensation nuclei (CCN).

This manuscript shows data gathered during comprehensive field work in an agro-industrial region of the State of São Paulo

impacted by pre-harvesting sugar cane burning. Additionally, this region is of particular interest, because it is undergoing fast changes in the agricultural practices – producers are phasing out biomass burning emissions, but soil re-suspension is likely to increase as a consequence of increasing reliance on harvesting machinery. The presence of sugars in the aerosol is expected to increase the hydrophilic properties of the particles. In this work, we quantified twenty different sugars in the investigated aerosol samples, and used some of these sugars as molecular markers to obtain additional information about the aerosol sources. We aimed to gain better insight into how smoke particles from sugar cane burning contributed to the chemical composition of the lower troposphere in the São Paulo agro-industrial region, to support further studies on particle growth and formation of CCN.

2. Experimental

2.1. Sampling

Aerosol samples ($n = 105$) were collected on the campus of São Paulo State University (UNESP) located on the outskirts of Araraquara (AQA), a city with around 209,000 inhabitants and with the economy based on the production and processing of sugar cane (Fig. 1). From May to July 2010, aerosol sampling was performed during daytime (typically from 10:00 to 16:00 local time) and nighttime (from 20:00 to 06:30 local time). From September 2010 to February 2012, samples were also obtained over 24-h periods (these samples will be identified where appropriate). Three nighttime samples were also collected on the outskirts of Ourinhos (OUR), a town of around 102,000 inhabitants, which is also located in the sugar cane belt of the State of São Paulo (Fig. 1), and were used for a more detailed sugar speciation analysis. Both sites were surrounded by sugar cane and were mostly subjected to emissions from sugar cane production and processing.

Samples were collected using a high-volume sampler (model TE-5000, Anchor International, Inc.), at a flow rate of 1140 L min⁻¹, fitted with glass fiber filters (Whatman, 25.2 × 20.2 cm) – and therefore not baked. Size-resolved samples were collected using a six-stage (including backup filter) cascade impactor, with

Fig. 1. Map showing sampling locations.

aerodynamic cutoffs for the individual stages of 7.2, 3.0, 1.5, 0.95, and 0.49 μm . The exposed filters were folded in half, wrapped in aluminum foil, and stored in plastic bags at $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ until analysis (for no longer than three months).

2.2. Analysis

The analytical method employed to quantify levoglucosan has been previously described by Urban et al. (2012), and the same procedure was used to determine mannosan and galactosan. Briefly, approximately 42 cm^2 of a filter was extracted three times with 20 mL of dichloromethane/methanol (4:1) under ultrasonication for 30 min. The combined solution was reduced to a volume of $\sim 1.5\text{ mL}$, filtered ($0.45\text{ }\mu\text{m}$ pore size membrane), and completely dried with pure N_2 prior to derivatization ($\text{BSTFA} + \text{TMCS} + \text{pyridine}$). The resulting compounds were dried again (at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$), resuspended in hexane, and injected into a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer (Shimadzu S/PLUS QP-2010). The recovery of the anhydrosugars spiked into the filters was higher than 92%. The limit of quantification was considered to be the first point of the analytical curve, which was linear from 0.5 to $30\text{ }\mu\text{g}$ of levoglucosan, and from 1.0 to $15.0\text{ }\mu\text{g}$ of mannosan and galactosan. For the other sugar compounds, the limit of detection varied between $0.17\text{ }\mu\text{g}$ of arabinol up to $2.60\text{ }\mu\text{g}$ of fructose. A filter blank was run in parallel with the samples for all analyses, and no signal different than that of the base line was obtained for any of the studied compounds.

A total of seven samples from Araraquara (24-h samples) and Ourinhos (nighttime samples) were subjected to a more detailed speciation analysis. The analytical procedure for the determination of the organic compounds was described in detail by Alves et al. (2011). Briefly, the dichloromethane/methanol extracts were fractionated by vacuum flash chromatography into five classes of compounds with increasing polarity: (1) aliphatic compounds, (2) polycyclic aromatics, (3) carbonyls, (4) hydroxyl-containing compounds, and (5) acids and sugars. Each fraction was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. Polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups were derivatized prior to injection into the chromatograph. The saccharides concentrations (fraction 5) will be discussed in the present manuscript, but the characterization of the other compounds will be available in complementary publications. The methodology applied here allowed for the quantification but not identification of several other sugars due to the lack of specific standards. They are reported here as 'other sugars'.

The concentration of potassium was determined after two extractions of a 4 cm^2 portion of the filter with 10 mL of ultrapure water and ultrasonication for 15 min. The extracts were filtered (Millex PVDF, $0.45\text{ }\mu\text{m}$, Millipore) before analysis by atomic emission spectroscopy at 766.5 nm (AA680, Shimadzu).

The Student's t-test was used to determine statistical significance.

3. Results and discussion

3.1. Levoglucosan, mannosan and galactosan

As expected, levoglucosan was the most abundant of the three anhydrosugars analyzed in the aerosol collected at the Araraquara site. Levoglucosan concentrations were higher and more variable at night ($25\text{--}1406\text{ ng m}^{-3}$) compared to the daytime ($50\text{--}397\text{ ng m}^{-3}$; Table 1). Mannosan and galactosan concentrations were about one order of magnitude lower than that of levoglucosan, although their diurnal behaviors were very similar; that is, concentrations were higher at night, whereas lower concentrations

Table 1

Concentrations of the anhydrosugars (ng m^{-3}) in aerosol collected during different sampling periods.

Sugar	Sampling (n)	Range	Average $\pm$ sd
Levoglucosan	Night (n = 16)	25–1406	428 ± 348
	Day (n = 16)	50–397	162 ± 111
	24 h (n = 73)	12–382	116 ± 82
	Harvest – 24 h (n = 48)	18–382	138 ± 91
	Non-harv. – 24 h (n = 25)	12–176	73 ± 37
Mannosan	Night (n = 16)	8–274	50 ± 63
	Day (n = 16)	16–54	29 ± 12
	24 h (n = 73)	2–76	16 ± 15
	Harvest – 24 h (n = 48)	3–76	19 ± 16
	Non-harv. – 24 h (n = 25)	2–25	11 ± 6
Galactosan	Night (n = 16)	6–274	43 ± 64
	Day (n = 16)	13–42	22 ± 9
	24 h (n = 73)	2–53	11 ± 9
	Harvest – 24 h (n = 48)	3–53	11 ± 10
	Non-harv. – 24 h (n = 25)	2–19	7 ± 5
L/M	All samples (n = 105)	1–22	9 ± 5

and narrower ranges occurred during the day. This type of diurnal behavior has already been reported for aerosol samples from São Paulo State and the Amazon region (Kundu et al., 2010; Urban et al., 2012), and is attributed to the greater number of burning operations that take place during the evening, resulting in large increases in the mass concentrations of ambient aerosols at night (Caetano-Silva et al., 2013). A consequence of the varied emission in the evenings and the abundant formation of levoglucosan is that the average night and day concentrations only differed significantly for this species ($p = 0.05$; Fig. 2).

Every year, the sugar cane harvest begins in April and ends in November, when the concentrations of all the sugars in the aerosol are the highest (Fig. 3). The levoglucosan concentration range and average in the samples collected over 24-h periods were similar to those obtained at other sites exposed to extensive agricultural burning (Table 1, Urban et al., 2012; Vasconcellos et al., 2010). It is noteworthy that during the non-harvest period, the biomass burning markers were still detected at measurable concentrations. This indicates the existence of other biomass burning sources such as the use of fire for land clearance (rural and urban) and application of the sugar cane waste as fuel in other types of industry.

In agreement with the findings of Urban et al. (2012), we found high levels of levoglucosan in samples that were collected when air masses traversed a large number of fire spots. For example, the high concentrations of the anhydrosugars in the sample collected on 14/Sept/2010 (Fig. 3) derives from the fact that the air parcels traversed

Fig. 2. Average concentrations of the anhydrosugars during the daytime (n = 16) and nighttime (n = 16) measured at the Araraquara site between May and July 2010.

Fig. 3. Concentrations of levoglucosan (■), mannosan (○), and galactosan (●) in aerosol samples collected over 24-h periods between September 2010 and February 2012. The samples marked with the date of collection are discussed further in the text.

an area with 4466 fire spots accumulated during a three-day period (details of the calculations can be obtained in Urban et al., 2012). Moreover, the nearest fire spot was only about 2 km away from the sampling site. In the case of the sample collected on 12/Jan/2011 (wet season), only one fire spot was detected, at a distance of 150 km, which accounted for the low sugar concentrations in the aerosol (albeit at detectable levels). Conversely, when all samples were gathered, there was no significant linear correlation between the number of fire spots and the levoglucosan concentrations, indicating that the proximity of the fire spots to the sampling site can be critical to modulate the biomarker concentrations (Urban et al., 2012).

The average concentrations of levoglucosan, mannosan, and galactosan were higher during the harvest period, compared to the non-harvest period ($p = 0.05$; Fig. 4). These results agree with earlier studies conducted in the same region, which showed that the concentrations of dissolved organic carbon and major ions in rainwater were also higher in the harvest period (Coelho et al., 2008, 2011). Hence, agricultural practices do play a remarkable role in the emission of large amounts of organic matter into the atmosphere.

Hall et al. (2012) used a combustion chamber to burn sugar cane in controlled conditions and calculated the emission of several compounds per unit of mass, including levoglucosan and mannosan. Using their reported average concentration, the calculated L/M ratio was 10, which is very close to the value obtained in this work for 105 samples (9 ± 5 ; Table 1), including the day, night, harvest, and non-harvest sampling periods. In the field, the plant and meteorological conditions affect the combustion processes;

however, we found a relatively small variation in the L/M ratio during such an extensive sampling period. Interestingly, when we collected an aerosol sample near a fire set on a pasture with scrub during the harvest season, the L/M ratio was 11, a value close to that obtained for sugar cane leaves. This indicated that either the L/M ratio for pasture burning was similar to that of sugar cane or that the intensive sugar cane burning during the harvest period overwhelmed other possible anhydrosugars sources. The L/M ratio calculated for aerosols from the Amazon region was ca. 22 (Kundu et al., 2010), therefore, in general terms, the aerosol plume that can come from the Amazon to southeastern parts of the country does not seem to affect the tropospheric chemistry of the study region significantly. Combustion of different types of wood from Europe and the USA resulted in L/M values that were mostly <7 (Medeiros and Simoneit, 2008; Gonçalves et al., 2011), which also differed from those obtained here.

Potassium concentrations determined from the 24-h samples ranged from 0.17 to $20 \mu\text{g m}^{-3}$ and showed a statistically significant linear correlation with levoglucosan ($r = 0.50$; $n = 57$; $p = 0.05$), albeit poorer than the correlation observed in the Amazon ($r = 0.90$; Schkolnik et al., 2005). In the case of the aerosol samples collected during the non-harvest period (wet season), the linear correlation between levoglucosan and potassium was much weaker ($r = 0.031$; $n = 11$). In agreement with previous findings (Urban et al., 2012), our results show that in addition to biomass burning, soil resuspension can be an important source of potassium in the study region, especially due to the use of fertilizers in the sugar cane plantations. Nonetheless, it is noteworthy that biomass burning continues during the wet season, mainly for land clearance and the control of weeds.

Fig. 4. Average concentrations and standard deviations for levoglucosan, mannosan, and galactosan in aerosol samples collected over 24-h periods. The harvest period is from April to November, and the non-harvest period is from December to March.

3.2. Particle size distribution

The three anhydrosugars were found at measurable concentrations in all six size-resolved fractions for all the samples (Fig. 5). Two of the samples were collected when very high biomass burning activities were expected (September and October), two were collected at the very end of the harvest period (November), and four more samples representative of the wettest months of the non-harvest period (December and January).

Although the total concentrations of the anhydrosugars showed between 3 and 6-fold differences among the samples/seasons, the mass composition distributions were fairly constant, especially for mannosan and galactosan. Between 58 and 83% of the levoglucosan was present in particles $<1.5 \mu\text{m}$, in agreement with previous observations in São Paulo State and the Amazon (Schkolnik et al., 2005; Decesari et al., 2006; Urban et al., 2012). In contrast, the

Fig. 5. Total concentrations (■) and percentages of A) levoglucosan, B) mannosan, and C) galactosan, in different size fractions of the aerosol collected over 24-h periods. The dates on the x-axis indicate the days on which sampling was initiated.

percentage of mannosan and galactosan in this particle size range did not exceed 60%.

Caetano-Silva et al. (2013) found that increases in the mass (excluding water) of the 0.3–0.5 μm size fraction of ambient aerosols in the same region were mainly associated with increases in the water-soluble organic carbon content, which is in agreement with the proportionally higher percentages of soluble sugars found here in particles $<0.49 \mu\text{m}$.

3.3. Saccharide speciation

The saccharide speciation analyses were performed using six aerosol samples from the harvest (dry) period, covering a wide range of levoglucosan concentrations, and included one sample from the non-harvest (wet) season.

In addition to the three anhydrosugars, 17 other sugars quantified in the aerosol included: monosaccharides (lyxose, erythrose, arabinose, ribose, xylose, fructose, galactose, arabino-1,4-lactone

Table 2

Concentrations of saccharides (ng m^{-3}) for harvest and non-harvest aerosol samples. The linear correlation coefficients (r) reported were obtained between levoglucosan and the corresponding sugar. Bold characters indicate correlations significant at a confidence level of 95%.

Sugar	Harvest ($n = 6$)		Non-harv. ($n = 1$)	r ($n = 7$)
	Range	Average $\pm$ sd		
D-Arabino-1,4-lactone	0.6–10	5 ± 4	<LQ	0.68
D-(–)-Arabinose	3–153	50 ± 56	9	0.99
D-(+)-Arabitol	0.2–38	19 ± 17	33	0.36
D-Erythrose	9–935	361 ± 408	10	0.78
D-(–)-Fructose	20–70	41 ± 17	7	0.29
Galactosan	6–118	33 ± 44	5	1.00
D-(+)-Galactose	14–104	69 ± 30	88	0.56
Glycerol	0.7–13	5 ± 5	2	0.84
Levoglucosan	22–1184	320 ± 440	43	1.00
L-Lyxose	<LQ – 54	20 ± 18	3	0.27
Maltose monohydrate	11–335	167 ± 104	50	0.86
D-Mannitol	0.5–16	7 ± 7	25	0.54
Mannosan	8–129	36 ± 47	8	1.00
D-(+)-Mannose	0.3–18	10 ± 6	7	0.59
Ribitol	0.6–16	5 ± 7	2	0.94
D-(–)-Ribose	<LQ – 245	78 ± 85	6	0.22
Sorbitol	1–15	5 ± 6	3	0.93
Sucrose	6–155	80 ± 65	13	0.22
Xylitol	4–32	12 ± 12	2	0.96
D-(+)-Xylose	3–25	13 ± 9	33	0.33
Other sugars	60–190	104 ± 49	28	
Overall	217–3265	1439 ± 1143	376	

LQ: D-Arabino-1,4-lactone = 0.4 μg ; L-Lyxose = 1.1 μg ; D-(–)-Ribose = 1.3 μg .

and mannose), disaccharides (maltose and sucrose), and polyols (glycerol, ribitol, mannitol, xylitol, arabitol, and sorbitol). Thus, a wide range of sugar compounds were emitted during the burning of sugar cane leaves (Table 2).

Some of the sugar compounds observed here have been detected in the smoke from the controlled burning of green vegetation from temperate forests (Medeiros and Simoneit, 2008). Sugars and polyols have also been identified in the smoke aerosols from experimental wildfires in a Mediterranean ecosystem (Alves et al., 2010) and in both fine and coarse particles from wildfires in Portugal (Alves et al., 2011; Vicente et al., 2011, 2012, 2013).

It has been suggested that many of the sugars identified in this work could be primary products of combustion, formed either by direct volatilization from plant matter or as products of the breakdown of polysaccharides (Graham et al., 2002). Some of the sugars may also be generated by hydrolysis of the corresponding anhydrosugars under the acidic atmospheric conditions caused by biomass burning. It should be noted that an additional source of these sugar constituents is airborne biogenic detritus such as plant material, bacteria, fungi, and spores (Graham et al., 2002). Zhang et al. (2010) argued that microbial and other biological materials (including fungal spores) in contact with the plant material could be incorporated (unchanged) into smoke particles during the combustion process. Mims and Mims (2004) found fungal spores in smoke from biomass burning, despite the high temperatures present during the fire. The same researchers suggested that major fires could be much more efficient in throwing spores into the troposphere than surface wind storms. It is also probable that fungi actively discharging wet spores also emit organic components that include sugar alcohols (such as mannitol), in aqueous jets. These jets break up to form droplets, which can then quickly dry to produce fine particles (Martin et al., 2010).

Levoglucosan and erythrose were the most abundant sugars in the samples collected during the harvest season (Table 2). Although the number of samples analyzed in this work was relatively small ($n = 7$), a linear correlation matrix was constructed using the concentrations of all the twenty measured saccharides. Table 2

depicts the linear correlation coefficients between levoglucosan and the other analyzed sugars. The following saccharides significantly correlated with the three anhydrosugars (levoglucosan, mannosan and galactosan): arabinose, erythrose, glycerol, maltose monohydrate, ribitol, sorbitol, and xylitol. These correlations indicate these saccharides were also emitted during biomass burning. Sorbitol has been reported to occur at much higher concentrations in aerosols from leaf burning, compared with those from log combustion. This sugar has been recommended as a marker to identify the contribution of leaf burning, corroborating the results of the present study (Schmidl et al., 2008).

Arabitol and mannitol have been proposed as tracers of airborne fungal spores (Bauer et al., 2008; Burshtein et al., 2011). These polyols were found at measurable concentrations, and did not correlate significantly with levoglucosan ($r = 0.36$ and 0.54 , respectively), suggesting that this type of biogenic material was present in our samples. Arabitol and mannitol were found at relatively high concentrations in the aerosol from the Amazon region in the absence of biomass burning, and were attributed to biogenic emissions (Graham et al., 2002). Fructose has mainly been ascribed to pollen emissions, and sucrose has been attributed to both pollen and soil emissions (Fu et al., 2012; Jia and Fraser, 2011; Rogge et al., 2007; Yttri et al., 2007). These sugars were also found in our aerosol samples, and they did not correlate with levoglucosan; hence, pollen and soil were other biogenic sources that contributed to the composition of the particulate matter.

Considering that biomass burning activities were the main sources of the sugars that correlated with levoglucosan, mannosan, and galactosan, and considering arabitol, mannitol, fructose and sucrose as biogenic markers, we estimated the relative contribution of these sources to the total mass of sugars that was measured. On average, the biomass burning sources contributed with 69% of the total sugar mass content in the harvest period, whereas the biogenic source with 10%. Interestingly, during the non-harvest period, biomass burning also accounted for the greatest release of sugars to the atmosphere (44%), whilst the biogenic contribution rose to 27%.

4. Conclusions

The agricultural activity of São Paulo State is rapidly shifting from biomass burning operations to the use of machinery to harvest sugar cane. This will drastically change the trace component chemistry of the regional lower troposphere with unknown environmental consequences.

This work showed that biomass burning activities emit remarkable amounts of a great variety of sugar compounds into the atmosphere. Such activities modulate the diurnal and seasonal variability of anhydrosugars mass concentrations in atmospheric aerosols. The L/M ratio (9 ± 5) calculated on the basis of 105 samples varied relatively little, given the length of the field campaign and the diversity of collecting periods. We suggest that this ratio can serve as a signature to identify sugar cane smoke particles.

Using sugar markers we were able to demonstrate that primary combustion was by far the greatest source of sugars to the atmosphere during both the harvest and non-harvest periods; whereas biogenic sources had a minor, but noteworthy contribution. At all times, the anhydrosugars had similar particle size distribution, indicating their common sources.

An earlier work suggested that hygroscopic growth was more efficient in particles containing secondary inorganic compounds, and proposed that particles derived from biomass burning would have a reduced overall ability to absorb water (Caetano-Silva et al., 2013). It now appears that the presence of polar organic

compounds (sugars) may increase the hydrophilic properties of the aerosols, which in turn could enhance the capacity of the particles to act as cloud condensation nuclei.

Acknowledgments

This work was supported by São Paulo Research Foundation, Brazil (FAPESP grant numbers 08/58073-5 and 10/50236-2) and CNPq (grant 311668/2011-9).

References

- Allen, A.G., Cardoso, A.A., Wiatr, A., Machado, C.M.D., Paterlini, W.C., Baker, J., 2010. Influence of intensive agriculture on dry deposition of aerosol nutrients. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 21, 87–97.
- Alves, C., 2005. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Química Nova* 28, 859–870.
- Alves, C., Gonçalves, C., Evtugina, M., Pio, C., Mirante, F., Puxbaum, H., 2010. Particulate organic compounds emitted from experimental wildland fires in a Mediterranean ecosystem. *Atmospheric Environment* 44, 2750–2759.
- Alves, C.A., Vicente, A., Monteiro, C., Gonçalves, C., Evtugina, M., Pio, C., 2011. Emission of trace gases and organic components in smoke particles from a wildfire in a mixed-evergreen forest in Portugal. *Science of the Total Environment* 409, 1466–1475.
- Andreae, M.O., 1983. Soot carbon and excess Fine potassium: long-range transport of combustion-derived aerosols. *Science* 220, 1148–1151.
- Artaxo, P., Gatti, L.V., Leal, A.M.C., Longo, K.M., De Freitas, S.R., Lara, L.L., Pauliquevis, T.M., Procópio, A.S., Rizzo, L.V., 2005. Química atmosférica na Amazônia: a floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. *Acta Amazonica* 35, 185–196.
- Bauer, H., Claeys, M., Vermeylen, R., Schueller, E., Weinke, G., Berger, A., Puxbaum, H., 2008. Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores. *Atmospheric Environment* 42, 588–593.
- Burshtein, N., Lang-Yona, N., Rudich, Y., 2011. Ergosterol, arabitol and mannitol as tracers for biogenic aerosols in the eastern Mediterranean. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 829–839.
- Caetano-Silva, L., Allen, A.G., Lima-Souza, M., Cardoso, A.A., Campos, M.L.A.M., Nogueira, R.F.P., 2013. An analysis of diurnal cycles in the mass of ambient aerosols derived from biomass burning and agro-industry. *Journal of Geophysical Research* 118, 1–13.
- Coelho, C.H., Francisco, J.G., Nogueira, R.F.P., Campos, M.L.A.M., 2008. Dissolved organic carbon in rainwater from areas heavily impacted by sugar cane burning. *Atmospheric Environment* 42, 7115–7121.
- Coelho, C.H., Allen, A.G., Fornaro, A., Orlando, E.A., Grigoletto, T.L.B., Campos, M.L.A.M., 2011. Wet deposition of major ions in a rural area impacted by biomass burning emissions. *Atmospheric Environment* 45, 5260–5265.
- Da Rocha, G.O., Allen, A.G., Cardoso, A.A., 2005. Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in southeastern Brazil. *Environmental Science & Technology* 39, 5293–5301.
- Decesari, S., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Mircea, M., Emblico, L., Cavalli, F., Maenhaut, W., Chi, X., Schkolnik, G., Falkovich, A., Rudich, Y., Claeys, M., Pashynska, V., Vas, G., Kourtchev, I., Vermeylen, R., Hoffer, A., Andreae, M.O., Tagliavini, E., Moretti, F., Artaxo, P., 2006. Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 375–402.
- Ekström, S., Nozière, B., Hansson, H.-C., 2009. The cloud condensation nuclei (CCN) properties of 2-methyltetrols and C₃–C₆ polyols from osmolality and surface tension measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 973–980.
- Fu, P., Kawamura, K., Kobayashi, M., Simoneit, B.R.T., 2012. Seasonal variations of sugars in atmospheric particulate matter from Gosan, Jeju Island: significant contributions of airborne pollen and Asian dust in spring. *Atmospheric Environment* 55, 234–239.
- Gonçalves, C., Alves, C., Fernandes, A.P., Monteiro, C., Tarelho, L., Evtugina, M., Pio, C., 2011. Organic compounds in PM_{2.5} emitted from fireplace and wood-stove combustion of typical Portuguese wood species. *Atmospheric Environment* 45, 4533–4545.
- Graham, B., Mayol-Bracero, O., Guyon, P., Roberts, G., Decesari, S., Facchini, M., Artaxo, P., Maenhaut, W., Koll, P., Andreae, M., 2002. Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia — 1. Characterization by NMR and GC-MS. *Journal of Geophysical Research* 107, 1–16.
- Hall, D., Wu, C., Hsu, Y., Stormer, J., Engling, G., Capeto, K., Wang, J., Brown, S., Li, H., Yu, K., 2012. PAHs, carbonyls, VOCs and PM_{2.5} emission factors for pre-harvest burning of Florida sugarcane. *Atmospheric Environment* 55, 164–172.
- Instituto Brasileiro De Geografia E Estatística. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>> (accessed 15.03.13.).
- Jia, Y., Fraser, M., 2011. Characterization of saccharides in size-fractionated ambient particulate matter and aerosol sources: the contribution of primary biological aerosol particles (PBAPs) and soil to ambient particulate matter. *Environmental Science & Technology* 45, 930–936.
- Kundu, S., Kawamura, K., Andreae, T., Hoffer, A., Andreae, M.O., 2010. Diurnal variation in the water-soluble inorganic ions, organic carbon and isotopic

- compositions of total carbon and nitrogen in biomass burning aerosols from the LBA-SMOCC campaign in Rondônia, Brazil. *Journal of Aerosol Science* 41, 118–133.
- Martin, S.T., Andreae, M.O., Artaxo, P., Baumgardner, D., Chen, Q., Goldstein, A.H., Guenther, A., Heald, C.L., Mayol-Bracero, O.L., Mcmurry, P.H., Pauliquevis, T., Pöschl, U., Prather, K.A., Roberts, G.C., Saleska, S.R., Silva Dias, M.A., Spracklen, D.V., Swietlicki, E., Trebs, I., 2010. Sources and properties of Amazonian aerosol particles. *Reviews of Geophysics* 48 (2), RG2002.
- Medeiros, P.M., Simoneit, B.R.T., 2008. Source profiles of organic compounds emitted upon combustion of Green vegetation from temperate climate forests. *Environmental Science & Technology* 42, 8310–8316.
- Mims, S.A., Mims, F.M.I., 2004. Fungal spores are transported long distances in smoke from biomass fires. *Atmospheric Environment* 38, 651–655.
- Monks, P.S., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, A., Williams, M.L., Akimoto, H., Amann, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., Bey, I., Blake, N., Blake, R.S., Carslaw, K., Cooper, O.R., Dentener, F., Fowler, D., Fragkou, E., Frost, G.J., Generoso, S., Ginoux, P., Grewe, V., Guenther, A., Hansson, H.C., Henne, S., Hjorth, J., Hofzumahaus, A., Huntrieser, H., Isaksen, I.S.A., Jenkin, M.E., Kaiser, J., Kanakidou, M., Klimont, Z., Kulmala, M., Laj, P., Lawrence, M.G., Lee, J.D., Liousse, C., Maione, M., McFiggans, G., Metzger, A., Mieville, A., Moussiopoulos, N., Orlando, J.J., O'Dowd, C.D., Palmer, P.I., Parrish, D.D., Petzold, A., Platt, U., Pöschl, U., Prévôt, A.S.H., Reeves, C.E., Reimann, S., Rudich, Y., Sellegri, K., Steinbrecher, R., Simpson, D., ten Brink, H., Theloke, J., van der Werf, G.R., Vautard, R., Vestreng, V., Vlachokostas, Ch, von Glasow, R., 2009. Atmospheric composition change e global and regional air quality. *Atmospheric Environment* 43, 5268–5350.
- Otto, A., Gondokusumo, R., Simpson, M.J., 2006. Characterization and quantification of biomarkers from biomass burning at a recent wildfire site in Northern Alberta, Canada. *Applied Geochemistry* 21, 166–183.
- Ramanathan, V., Crutzen, P.J., Kiehl, J.T., Rosenfeld, D., 2001. Aerosols, climate, and the hydrological cycle. *Science* 294, 2119–2124.
- Rogge, W.F., Medeiros, P.M., Simoneit, B.R.T., 2007. Organic marker compounds in surface soils of crop fields from the San Joaquin Valley fugitive dust characterization study. *Atmospheric Environment* 41, 8183–8204.
- Schkolnik, G., Falkovich, A.H., Rudich, Y., Maenhaut, W., Artaxo, P., 2005. New analytical method for the determination of levoglucosan, polyhydroxy compounds, and 2-methylerythritol and its application to smoke and rainwater samples. *Environmental Science & Technology* 39, 2744–2752.
- Schmidl, C., Bauer, H., Dattler, A., Hitzemberger, R., Weissenboeck, G., Marr, I.L., Puxbaum, H., 2008. Chemical characterisation of particle emissions from burning leaves. *Atmospheric Environment* 42, 9070–9079.
- Sena, E.T., Artaxo, P., Correia, A.L., 2013. Spatial variability of the direct radiative forcing of biomass burning aerosols and the effects of land use change in Amazonia. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 1261–1275.
- Simoneit, B.R.T., 2002. Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry* 17, 129–162.
- Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R., 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 33, 173–182.
- Urban, R.C., Lima-Souza, M., Silva, L.C., Queiroz, M.E.C., Nogueira, R.F.P., Allen, A.G., Cardoso, A.A., Held, G., Campos, M.L.A.M., 2012. Use of levoglucosan, potassium, and water-soluble organic carbon to characterize the origins of biomass-burning aerosols. *Atmospheric Environment* 61, 562–569.
- Vasconcellos, P.C., Souza, D.Z., Sanchez-Ccoyllo, O., Bustillos, H.L., Santos, F.C., Nascimento, K.H., Araújo, M.P., Saarnio, K., Teinilä, K., Hillamo, R., 2010. Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosol collected in urban, biomass burning and forest areas in São Paulo, Brazil. *Science of the Total Environment* 408, 5836–5844.
- Vicente, A., Alves, C., Monteiro, C., Nunes, T., Mirante, F., Evtugina, M., Cerqueira, M., Pio, C., 2011. Measurement of trace gases and organic compounds in the smoke plume from a wildfire in Penedono (central Portugal). *Atmospheric Environment* 45, 5172–5182.
- Vicente, A., Alves, C., Monteiro, C., Nunes, T., Mirante, F., Cerqueira, M., Calvo, A., Pio, C., 2012. Organic speciation of aerosols from wildfires in central Portugal during summer 2009. *Atmospheric Environment* 57, 186–196.
- Vicente, A., Alves, C., Calvo, A.I., Fernandes, A.P., Nunes, T., Monteiro, C., Almeida, S.M., Pio, C., 2013. Emission factors and detailed chemical composition of smoke particles from the 2010 wildfire season. *Atmospheric Environment* 71, 295–303.
- Yttri, K.E., Dye, C., Kiss, G., 2007. Ambient aerosol concentrations of sugars and sugar-alcohols at four different sites in Norway. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 4267–4279.
- Zhang, T., Engling, G., Chan, C.Y., Zhang, Y.N., Zhang, Z.S., Lin, M., Sang, X.F., Li, Y., Li, Y.S., 2010. Contribution of fungal spores to particulate matter in a tropical rainforest. *Environmental Research Letters* 5, 024010.