

CARACTERIZAÇÃO DO MP_{10} E $MP_{2,5}$ E DISTRIBUIÇÃO POR TAMANHO DE CLORETO, NITRATO E SULFATO EM ATMOSFERA URBANA E RURAL DE LONDRINA

Adriana de Marques Freitas e Maria Cristina Solci*

Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, CP 6001, 86051-990 Londrina - PR, Brasil

Recebido em 8/7/08; aceito em 3/3/09; publicado na web em 10/8/09

CHARACTERIZATION OF PM_{10} AND $PM_{2,5}$ AND SIZE DISTRIBUTION OF CHLORIDE, NITRATE AND SULPHATE IN URBAN AND RURAL ATMOSPHERES OF LONDRINA. Samplings of atmospheric particulate matter (PM) were carried out between the months of March and April of 2007, simultaneously in two areas of Londrina, an urban (Historical Museum) and other rural (Farm School-UEL). PM was collected using the cascade impactor consisting of four impaction stages (0.25 to 10 μm). The results indicated that the fine fraction ($PM_{2,5}$) represented a significant portion of the mass of PM_{10} (70 and 67% in the urban and rural places, respectively). Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} were determined by ion chromatography and the size distribution is presented. Natural and anthropogenic sources were suggested to the ionic components in the fine and coarse mode of PM.

Keywords: size distribution; particulate matter; inorganic ions.

INTRODUÇÃO

Do ponto de vista da poluição global o material particulado atmosférico (MP) afeta diretamente o clima do planeta através da dispersão e absorção da radiação solar e, indiretamente, atuando como núcleo de condensação nos processos de formação de nuvens.^{1,2} Como poluente do ar o MP tem ainda recebido atenção devido aos problemas que causam na saúde humana.

O material particulado é classificado por seu tamanho considerando o diâmetro aerodinâmico médio das partículas. As partículas inaláveis grossas ($MP_{2,5-10}$) são as que possuem o diâmetro aerodinâmico médio no intervalo de 2,5 a 10 μm e as partículas finas ou respiráveis ($MP_{2,5}$) são as inferiores a 2,5 μm . Recentemente o MP inferior a 2,5 μm são denominados de partículas *quasi-ultrafinas* ($MP_{0,25}$) e *ultrafinas* ($MP_{0,1}$).³

Estudos relacionados aos efeitos da poluição na saúde⁴⁻⁷ mostram a associação entre a exposição ao material particulado fino com mortes prematuras, doenças mutagênicas e problemas respiratórios, pois é esta a fração que penetra no trato respiratório humano (nível alveolar), onde os mecanismos de expulsão destes poluentes não são eficientes. O particulado grosso pode acumular-se nas vias respiratórias superiores, agravando problemas respiratórios como o da asma. O perigo causado pela inalação de partículas depende não só da forma e tamanho das mesmas como também da composição química e do lugar no qual elas foram depositadas no sistema respiratório.^{8,9}

A concentração do material particulado em uma determinada região depende das condições meteorológicas observadas nessa área. Variáveis meteorológicas como ventos, chuvas e instabilidade do ar atuam de forma efetiva na qualidade do ar. A direção e a velocidade dos ventos, por exemplo, propiciam o transporte e a dispersão dos poluentes atmosféricos. Em situações de calma, ocorre a estagnação do ar, gerando um aumento nas concentrações de material particulado. A precipitação é outro fator que atua com muita eficiência na remoção das partículas presentes na atmosfera promovendo a remoção dos poluentes, pois uma parcela significativa desses é incorporada à água da chuva. Além disso, o solo úmido evita que haja ressuspensão das partículas para a atmosfera.¹⁰

As partículas inaláveis grossas ($MP_{2,5-10}$) têm origem nos proces-

so mecânicos, como ressuspensão de poeira de solo, do sal marinho, das cinzas de combustão e das emissões biogênicas naturais.¹¹ As respiráveis ($<MP_{2,5}$) podem ser geradas por processos de combustão empregados no setor industrial, da frota veicular, além dos processos de formação secundários provenientes de reações atmosféricas, isto é, da formação de partículas na atmosfera a partir de gases como, por exemplo, a formação de sulfatos a partir de SO_2 .

Os principais constituintes iônicos no MP compreendem de 60 a 70% da massa do MP total atmosférico.¹² Os sulfatos e nitratos, além de responsáveis pela acidez das precipitações, podem causar severos efeitos sobre a saúde humana ao agirem como agentes ativadores de superfícies aumentando a solubilidade e conseqüente toxicidade de compostos orgânicos tóxicos.⁴

Vários estudos reportam a presença dos íons sulfato, nitrato e cloreto, entre outras espécies solúveis em água, devido à importância dos compostos inorgânicos secundários no MP atmosférico.¹³⁻²⁰ A composição iônica em medidas que adotam a distribuição por tamanho do material particulado,^{16-19,21,22} especificamente a distribuição dos íons inorgânicos sulfato e nitrato, mostra a sua predominância no modo das partículas finas (0,1-1,0 μm). O cloreto é encontrado predominantemente no modo das partículas grossas. As partículas de menor diâmetro podem ser resultantes de processos recentes de formação como emissões de combustão (lixo, biomassa). O modo das partículas finas representa partículas tipicamente criadas por acumulação de material condensado proveniente de partículas oriundas de processos de combustão primários e são características de emissões relativamente recentes como as que dominam uma área tipicamente urbana. Várias pesquisas^{15,23,24} sugeriram que as fontes de sulfato no material particulado urbano foram de origem antrópica, ou seja, provenientes de emissões diretas da exaustão de veículos.

O presente trabalho é integrante do Programa de Avaliação dos Recursos Atmosféricos em Londrina, Paraná (PARALON) com o objetivo de caracterizar as emissões de poluentes de distintas fontes na região. Estrategicamente as amostragens ocorreram em área urbana e rural nos períodos diurno e noturno. O material particulado respirável ($MP_{2,5}$) e inalável (MP_{10}) e a distribuição por tamanho de íons inorgânicos foram discriminados com o uso do impactador em cascata pessoal. A utilização deste dispositivo é inédita na pesquisa sobre os componentes no ar no Brasil.

*e-mail: solci@uel.br

PARTE EXPERIMENTAL

Local e período de amostragem

Os experimentos foram conduzidos nas dependências da Fazenda Escola da Universidade Estadual de Londrina (Fazenda) e no pátio do Museu Histórico da cidade de Londrina localizado na região central (Centro). Os locais caracterizam-se por: Fazenda, local aberto, tipicamente rural, com vegetação e pouca influência veicular; Centro, local aberto, tipicamente urbano, margeado por ruas e avenidas, com influência direta de emissão veicular mista. As coletas foram realizadas simultaneamente nos dois locais no período de 21/03 a 24/04/2007, com duração de 12 h, nos períodos diurnos e noturnos.

Descrição do amostrador

O impactador em cascata pessoal^{3,25,26} (SKC, Inc.) é um amostrador miniaturizado consistindo em quatro estágios de impactação seguido de um pós-filtro. As partículas são separadas nas faixas de diâmetro aerodinâmico de: <0,25; 0,25 a 0,5; 0,5 a 1,0; 1,0 a 2,5 e 2,5 a 10 μm (Figura 1). Em cada estágio o material particulado é coletado em uma pequena área superficial em torno de 1,0 cm^2 . Esta área reduzida contendo o depósito do particulado torna possível o uso de menores volumes de líquidos para extração, que favorecem a determinadas análises químicas.



Figura 1. Impactador em cascata pessoal (SKC, Inc.)

O impactador em cascata foi conectado a uma bomba de vácuo (Diapump Fanem, modelo 089-CRL) com a vazão controlada por um orifício crítico a 9 L min^{-1} . Foram utilizadas membranas em Teflon de 25 e 37 mm de diâmetro e porosidade de 0,5 e 2,0 μm , respectivamente. Após as coletas, as membranas foram armazenadas congeladas ($-10\text{ }^\circ\text{C}$) até análise.

Condições meteorológicas

Os dados meteorológicos durante o período de amostragem foram obtidos do Sistema Meteorológico Paranaense (SIMEPAR) localizado a 5 km do campus da Universidade Estadual de Londrina. Os parâmetros meteorológicos nos períodos diurnos e noturnos foram temperatura (21,9-27,3 e 22,1-25,8 $^\circ\text{C}$), umidade relativa (61,4-77,7 e 65,8-95,3%) e velocidade dos ventos (1,6-3,8 e 1,6-2,6 m s^{-1}). A predominância dos ventos no período diurno foi de leste e no período noturno foi de sudeste. Houve ocorrência de precipitação somente no sítio rural nos dias 6 e 24/04, no período noturno.

Análise gravimétrica

Na análise gravimétrica a concentração do material particulado coletado sobre as membranas é realizada por diferença de massas antes e após a amostragem, utilizando uma balança ultra-analítica com 1,0 μg de resolução nominal (Mettler Toledo AX 26). Esta balança é mantida em temperatura ($24 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$) e umidade ($30 \pm 2\%$) controladas.^{11,27}

Extração das espécies iônicas

A extração do material particulado de membranas é comumente realizada por extração Soxhlet, sonicação ou agitação mecânica. Para a determinação de espécies iônicas em solução aquosa, a extração por sonicação ou agitação mecânica é bastante adequada. Um estudo comparativo entre esses dois métodos de extração²⁸ mostrou que o procedimento mais eficiente na extração das espécies de interesse foi por agitação mecânica.

O material particulado foi extraído utilizando 1,0 mL de água deionizada sob agitação mecânica em 100 rpm (Tecnal E140), durante 90 min, à temperatura ambiente.²⁸ Os extratos foram centrifugados a 10³ rpm (Excelsa-280H) durante 10 min para separação das partículas insolúveis. Os extratos foram conservados sob refrigeração até análise cromatográfica.

Análise de íons

A cromatografia de íons foi empregada para análise dos ânions em soluções aquosas.^{19,24,27-29} Foi empregado o cromatógrafo de íons (Sykam S-1100) equipado com detector de condutividade elétrica e sistema de supressão. As colunas utilizadas foram a de separação Dionex Ionpac AS11 (4 x 250 mm), a pré-coluna Ionpac AG11 (4 x 50 mm) e micromembrana supressora Dionex AMMS-II. Como eluente foi utilizada solução de NaOH 30,0 mmol L^{-1} na vazão de 1,5 mL min^{-1} . Para a regeneração do sistema supressor foi utilizada solução de H_2SO_4 12,5 mmol L^{-1} na vazão de 2,0 mL min^{-1} . Foi injetado o volume de 50 μL para os padrões e amostras. As colunas e cela de condutividade foram mantidas a 35 $^\circ\text{C}$. Os padrões isolados e em mistura dos ânions (Sigma) foram utilizados para a identificação e quantificação através de curvas de calibração. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ)³⁰ são apresentados na Tabela 1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Distribuição por tamanho do material particulado atmosférico

Todas as amostras, nos dois locais de amostragem, apresentaram coloração distinta de acordo com o estágio do impactador. Nos dois primeiros estágios ($>1,0$ a 10 μm) as partículas apresentaram coloração marrom, enquanto nos terceiro, quarto e quinto estágios ($<1,0$ a 0,25) a coloração foi cinza escuro. Resultado semelhante foi encontrado em estudo realizado na cidade de São Paulo,²⁷ onde a diferença na coloração foi atribuída principalmente às emissões de processos de combustão de biomassa (coloração cinza escuro) e de ressuspensão de solo (coloração marrom).

A Figura 2 apresenta a concentração média do material particulado inalável do período amostrado (24 h), em função do intervalo de tamanho das partículas nos estágios do impactador, nos ambientes urbano e rural. Na distribuição das concentrações de MP nos diferentes estágios de impactação, verificou-se que as concentrações no primeiro e último estágios foram maiores para os dois locais. Foi observado que a concentração do MP nas amostragens realizadas no local urbano foi maior que o ambiente rural (12 a 32% dependendo do

Tabela 1. Parâmetros analíticos dos ânions analisados por cromatografia a líquido (n = 5)

Espécie	Tempo de retenção (min)	Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Limite de quantificação ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Coefficiente de correlação
Cloreto	3,67	0,89	2,99	0,999
Nitrato	7,95	0,31	1,04	0,996
Sulfato	9,06	0,29	0,97	0,999

estágio do impactador). Na fração de 0,5-1,0 μm o ambiente urbano apresentou 32% a mais da concentração de MP, enquanto na faixa de 2,5-10 μm apenas 12%.

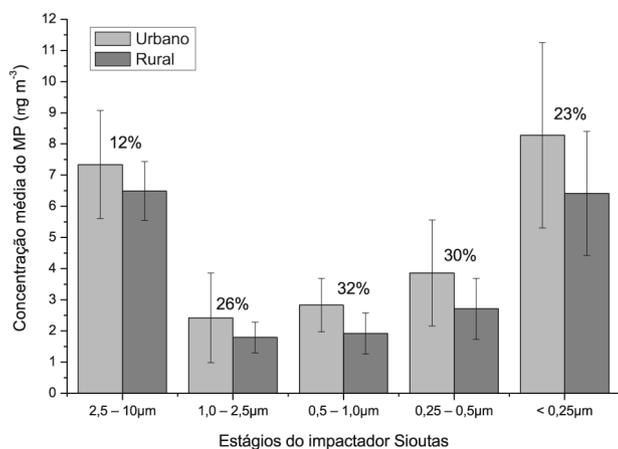


Figura 2. Concentração média em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (n = 5), do material particulado nos estágios do impactador, nos ambientes urbano e rural em Londrina (março-abril, 2007). (Os valores em porcentagem representam a diferença entre as concentrações médias dos locais)

Foi possível observar que a maior diferença entre os dois ambientes se encontra nas frações do MP respirável, isto é, abaixo de 2,5 μm de diâmetro. Com base nas médias das concentrações do MP, obtidas pela soma dos estágios de impactação para MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$ (Tabela 2), os resultados indicaram que cerca de 30% da massa do material particulado inalável (MP_{10}) no sítio urbano é constituída de partículas grossas ($\text{MP}_{2,5-10}$) e 70% de partículas finas ($\text{MP}_{2,5}$). Este resultado indica que a fração de partículas finas representa uma parcela significativa do particulado inalável nos dois locais, semelhante ao encontrado em vários estudos,³¹⁻³³ onde foi sugerida a influência das práticas de queima de biomassa.

Tabela 2. Concentração média (24 h) em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ do material particulado atmosférico no período de amostragem nos locais urbano e rural

Material particulado	Concentração média (média \pm S.D.)	
	Urbano	Rural
$\text{MP}_{2,5-10}$	7,3 \pm 1,73	6,5 \pm 0,94
$\text{MP}_{2,5}$	17,5 \pm 5,04	13,3 \pm 4,14
MP_{10}	23,7 \pm 4,78	19,3 \pm 4,25

S.D. = Desvio padrão

Material particulado e parâmetros meteorológicos

Os parâmetros meteorológicos no período de amostragem não apresentaram variação significativa. A predominância na direção dos

ventos sobre Londrina ocorre de leste durante o dia e de sudeste no período noturno. Considerando estes parâmetros, as amostragens nos sítios urbano e rural tiveram a influência local e das atividades oriundas das regiões leste e sudeste da cidade (emissões veiculares, aeroporto, setor industrial de pequeno porte). A mudança na direção dos ventos de predominância sudeste para oeste ocorrida em 21/03 no período noturno mostrou 100% de acréscimo no MP coletado no sítio rural (17 para 34 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Esta observação sugere a influência das emissões decorrentes do pólo industrial localizado na zona oeste da cidade.

Devido à ocorrência de precipitação no sítio rural no dia 24/04, no período noturno, observou-se 75% de redução da concentração do MP em relação aos outros dias.

Distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato no material particulado

A Tabela 3 apresenta os intervalos e média de concentração dos ânions determinados no MP_{10} atmosférico. O sulfato foi encontrado em maior concentração no MP no ambiente urbano e em menor concentração no ambiente rural, comparado aos ânions nitrato e cloreto. O nitrato foi encontrado em maior concentração no ambiente rural, comparado aos outros ânions.

Tabela 3. Concentração média ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) e faixa de concentração dos íons no MP_{10} urbano e rural em Londrina

Íon	Faixa de concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)		Concentração média \pm S.D ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	
	Urbano	Rural	Urbano	Rural
Cloreto	0,04 – 0,29	0,05 – 0,15	0,11 \pm 0,10	0,08 \pm 0,05
Nitrato	0,09 – 0,28	0,11 – 0,26	0,21 \pm 0,11	0,23 \pm 0,11
Sulfato	0,18 – 0,33	0,01 – 0,03	0,26 \pm 0,07	0,02 \pm 0,01

S.D. = Desvio padrão

As curvas da distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato nos ambientes urbano e rural são apresentadas na Figura 3. Estas curvas mostram a predominância das espécies nos diferentes tamanhos das partículas. A observação de similaridade nos perfis das curvas de distribuição das espécies determinadas no material particulado atmosférico pode contribuir na proposição de identificação de fontes, de mecanismos de geração e/ou remoção e modelos de transporte.³⁴

A distribuição por tamanho do cloreto foi bimodal, com picos de concentração no modo das partículas grossas e partículas submicro-métricas mostrando o mesmo perfil para os ambientes urbano e rural. Resultados semelhantes foram encontrados em outros estudos.^{18,19,21,27}

As partículas de menor diâmetro contendo cloreto podem ser resultantes de processos recentes de formação como emissões de combustão (lixo, biomassa), enquanto as partículas grossas, em predominância nos ambientes rural e urbano, podem ser originadas de reações secundárias como ainda procedentes da ressuspensão de solo.

Coerente com resultados divulgados,^{16,19,21,27} a distribuição por

tamanho do nitrato nos ambientes urbano e rural foi bimodal com os máximos de concentração diferenciados para os dois locais de estudo. No ambiente rural os picos aparecem no MP fino no modo de acumulação (em 2,0 e 0,3 μm), enquanto que no ambiente urbano o maior pico de concentração ocorreu no modo grosso, em 6,0 e 0,8 μm . A predominância do cloreto e do nitrato nas partículas grossas no ambiente urbano provavelmente associa-se à formação secundária do MP.²⁷ A queima de combustíveis fósseis no ambiente urbano é apontada como principal causa das emissões de partículas contendo nitrato, enquanto a emissão de NO dos solos e a queima de biomassa são os possíveis responsáveis pela presença do nitrato no meio rural. Cabe ressaltar que no período de amostragem ocorreram episódios de queimadas no campo.

A maior contribuição em massa ocorreu com o sulfato. Nos dois ambientes os picos de concentração apresentaram-se na região de partículas submicrométricas (~0,4 μm), no modo das partículas finas, característico dos processos de conversão gás-partícula. Resultados semelhantes foram encontrados em outros estudos.^{16,17,21,22,27} Vários autores^{15,23,24} sugeriram que as fontes de sulfato no material particulado urbano são de origem antrópica provenientes de emissões diretas da exaustão de veículos, principalmente da queima do diesel. Neste estudo, no ambiente urbano ocorreu a maior concentração de sulfato comparada à do meio rural, onde a influência de emissão veicular é insignificante. Além disso, o modo das partículas finas representa partículas tipicamente criadas por acumulação de material condensado, proveniente de partículas oriundas de processos de combustão primários, e são características de emissões relativamente recentes, como as que dominam uma área tipicamente urbana. Nota-se que o pico em escala submicrométrica do sulfato rural aparece em concentração 95% inferior ao ambiente urbano.

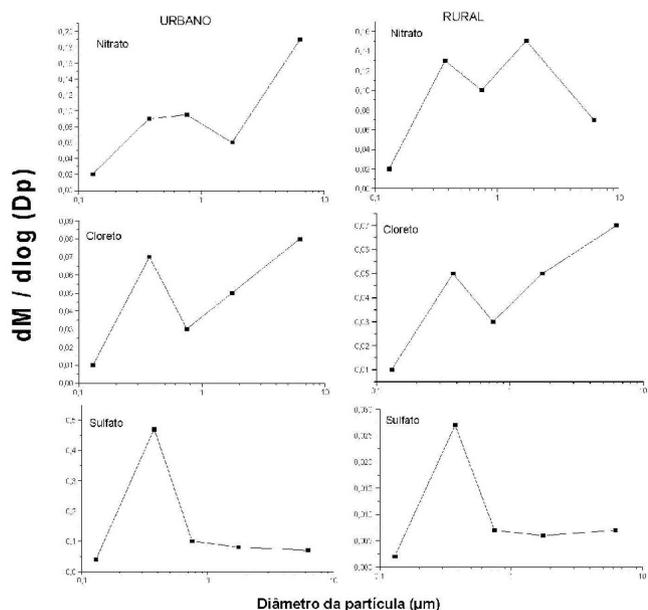


Figura 3. Distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em ambiente urbano e rural na cidade de Londrina

CONCLUSÕES

Este estudo reporta medidas da concentração do material particulado inalável (MP₁₀) em ambiente urbano e rural em Londrina. Com a utilização do impactador em cascata de uso pessoal e adequada metodologia de análise foram determinadas as massas do MP em distintas frações do MP atmosféricos. A maior contribuição do MP₁₀ ocorreu

nas amostras atmosféricas obtidas no ambiente urbano. Cerca de 70% em massa do MP nas amostragens urbana e rural foi constituída de partículas finas (MP_{2,5}) indicando que esta fração representou uma parcela significativa do particulado inalável coerente com resultados obtidos em outros centros urbanos.

Foram observados a diminuição da concentração de MP, devido à ocorrência de precipitação, e um aumento do MP em função da alteração na direção dos ventos oriundos de zona industrial.

Cloreto, nitrato e sulfato foram determinados nos diferentes estágios de tamanhos do impactador. As curvas de distribuição por tamanho apresentaram picos de concentração bimodais para o cloreto e nitrato e monomodal para o sulfato, nas faixas micrométricas e submicrométricas. No ambiente urbano, cloreto e nitrato aparecem em maior concentração na fração grossa do MP, enquanto o mesmo perfil de distribuição do cloreto foi observado também no ambiente rural decorrente de ressuspensão de solos e como produto de reações secundárias atmosféricas. O nitrato no ambiente rural foi predominante na fração fina do MP e pode ser caracterizado como decorrente de emissões do solo e da queima de biomassa que frequentemente ocorre no meio rural.

A maior contribuição em massa ocorreu com o sulfato. Nos dois ambientes os picos de concentração apresentaram-se no modo das partículas finas, característico dos processos de conversão gás-partícula. No ambiente rural ocorreu uma diminuição significativa do sulfato, resultado esperado devido à pouca influência da queima de combustíveis fósseis e consequente reações secundárias na região.

AGRADECIMENTOS

DAAD/GTZ, CAPES, CNPq, FEMA/SEMA-PARANÁ, FAEPE/UDEL.

REFERÊNCIAS

- Ramanathan, V.; Ramana, M. V.; Roberts, G.; Kim, D.; Corrigan, C.; Chung, C.; *Nature* **2007**, *448*, 575.
- Jacobson, M. Z.; *J. Geophys. Res.* **2004**, *109*, 1.
- Minguillón, M. C.; Arhami, M.; Schauer, J. J.; Sioutas, C.; *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 7317.
- Michelozzi, P.; Forastiere, F.; Fusco, D.; Perucci, C. A.; Ostro, B.; Ancona, C.; Palloti, G.; *Occup. Environ. Med.* **1998**, *55*, 605.
- Oberdorster, G.; *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **2001**, *74*, 1.
- Brunekreef, B.; Forsberg, B.; *Eur. Resp. J.* **2005**, *26*, 309.
- Delafino, R. J.; Sioutas, C.; Mailik, S.; *Environ. Health Perspect.* **2006**, *113*, 934.
- Pope, C. A.; Dockery, D. W.; *J. Air Waste Manage. Assoc.* **2006**, *56*, 709.
- Harrison, R. M.; Stedman, J.; Derwent, D.; *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 603.
- Torres, F. T. P.; Martins, L. A. A.; *Caminhos de Geografia* **2005**, *16*, 23.
- Queiroz, P. G. M.; Jacomino, V. M. F.; Menezes, M. A. B. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1233.
- Viana, M.; Maenhaut, W.; Chi, X.; Querol, X.; Alaustuey, A.; *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, 351.
- Anderson, R. R.; Martello D. V.; Rohar, P. C.; Strazisar, B. R.; Tamilia, J. P.; Waldner, K.; White, C. M.; Modey, W. K.; Mangelson, N. F.; Eatough, D. J.; *Energy Fuels* **2000**, *16*, 261.
- Lin, J. J.; *Environ. Int.* **2002a**, *28*, 55.
- Wang, G.; Huang, L.; Gao, S.; Wang, L.; *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 1299.
- Yao, X.; Chan, C. K.; Fang, M.; Cadle, S.; Chan, T.; Mulawa, P.; He, K.; Ye, B.; *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 4223.

17. Tsai, Y. I.; Cheng, M. T.; *Chemosphere* **2004**, *54*, 117.
18. Tsai, Y. I.; Cheng, M. T.; *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 4751.
19. Hsieh, L. Y.; Kuo, S. C.; Chen, C. L.; Tsai, Y. I.; *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, 6648.
20. Xiu, G. L.; Zhang, D. N.; Chen, J. Z.; Huang, X. J.; Chen, Z. X.; Guo, H. L.; Pan, J. F.; *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 227.
21. Chen, C. M.; Colbeck, I.; *J. Aerosol Sci.* **1996**, *27*, S447.
22. Zhuang, H.; Chan, C. K.; Fang, M.; Wexler, A. S.; *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 843.
23. Kawamura, K.; Kaplan, I. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1987**, *21*, 105.
24. Yao, X.; Fang, M.; Chan, C. K.; Ho, K. F.; Lee, S. C.; *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 963.
25. Misra, C.; Singh, M.; Shen, S.; Sioutas, C.; Hall, P. M.; *J. Aerosol Sci.* **2002**, *33*, 1027.
26. Singh, M.; Misra, C.; Sioutas, C.; *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 4781.
27. Rocha, G. O.; Allen, A. G.; Cardoso, A. A.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 5293.
28. Souza, S. R.; Carvalho, L. R. F.; *Quim. Nova* **1996**, *20*, 245.
29. Wang, Y.; Zhuang, G.; Chen, S.; An, Z.; Zheng, A.; *Atmos. Res.* **2007**, *84*, 169.
30. Miller, J. C.; Miller, J. N.; *Statistics for analytical chemistry*, John Wiley & Sons: London, 1988.
31. Artaxo, P.; Martins, J. V.; Yamasoe, M. A.; Procopio, A. S.; Pauliquevis, T. M.; Andreae, M. O.; Guyon, P.; Gatti, L. V.; Leal, A. M. C.; *J. Geophys. Res.* **2002**, *107*, 8081.
32. Maenhaut, W.; Jiménez, M. T. F.; Rajta, I.; Artaxo, P.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **2002**, *189*, 243.
33. Artaxo, P.; Gatti, L. V.; Leal, A. M. C.; Longo, K. M.; Freitas, S. R.; Lara, L. L.; Pauliquevis, T. M.; Procópio, A. S.; Rizzo, L. V.; *Acta Amazônica* **2005**, *35*, 185.
34. Koulouri, E.; Saarikoski, S.; Theodosi, C.; Markaki, Z.; Gersopoulos, E.; Kouvarakis, G.; Makela, T.; Hillamo, R.; Mihalopoulos, N.; *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 6542.