

**X-058 - ANÁLISE DOS NÍVEIS DE HPA's EM PARTÍCULAS
ATMOSFÉRICAS ULTRAFINAS****Dayana Milena Agudelo-Castañeda**

Engenheira Ambiental e Sanitária pela Universidad De La Salle (Bogotá, Colômbia). Mestre em Saneamento Ambiental pelo Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH/UFRGS). Doutoranda Programa de Pós-graduação em Sensoriamento Remoto e Meteorologia da UFRGS (CEPSRM/UFRGS)

Karine Oliveira Garcia

Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS). Mestranda Programa de Pós-graduação em Sensoriamento Remoto e Meteorologia da UFRGS (CEPSRM/UFRGS)

Jeanne Louise Fernandes Jesus

Aluna de Graduação do Curso de Química Industrial e Licenciatura Plena na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Bolsista de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq/FEPAM)

Karen Alam Leal

Química pela Universidade Luterana do Brasil. Química da Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luís Roessler, Brasil

Elba Calesso Teixeira⁽¹⁾

Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS). Mestre em Metalurgia Extrativa pela UFRGS. Doutora em Geoquímica pela Institut National Polytechnique de Lorraine, França. Pós Doutorado no PPGEM/UFRGS em Geoquímica Ambiental. Pesquisador da Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luís Roessler, Brasil

Endereço⁽¹⁾: Atividades de Projetos de Pesquisa. Fundação de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler, RS. Rua Carlos Chagas, 55/802 - Centro – Porto Alegre - RS - CEP: 90030-020- Brasil - Tel: +55 (51) 3288-9408 - e-mail: gerpro.pesquisa@fepam.rs.gov

RESUMO

O objetivo do presente trabalho é a avaliação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em partículas atmosféricas ultrafinas ($< 1,0 \mu\text{m}$) em uma área localizada na Região Metropolitana de Porto Alegre. 16 HPAs prioritários foram determinadas conforme metodologia da U.S. Environmental Protection Agency usando o método de cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/MS). As concentrações de $\text{PM}_{1,0}$ variaram entre 4,33 e 54,37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e dos 16 HPAs entre 0,05 e 1,48 ng/m^3 . A análise das fontes emissoras foi realizada mediante a aplicação do diagnóstico das razões de concentração dos HPAs. Os resultados parciais revelam contribuições de fontes móveis, principalmente emissões à diesel. HPAs de alto peso molecular predominaram no perfil de concentração. O estudo dos HPAs em partículas atmosféricas ultrafinas ($\text{PM}_{1,0}$) relacionando as concentrações com as condições meteorológicas mostrou que poderá existir uma influência da temperatura no $\text{PM}_{1,0}$.

PALAVRAS-CHAVE: HPAs, partículas ultrafinas, GC/MS, fonte móveis.

INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são uma família de diversos compostos orgânicos complexos, constituídos por carbono e hidrogênio junto com dois ou mais anéis benzênicos condensados (Ravindra et al., 2008). Os HPA's podem se encontrar na fase gasosa ou sólida (como material particulado) dependendo do seu peso molecular ou volatilidade. HPA's com baixo peso molecular apresentam uma maior concentração na fase gasosa, enquanto que os de alto peso molecular estão frequentemente associados com o material particulado (Bi et. al, 2003). Porém, os HPA's reconhecidos como carcinogênicos estão associados principalmente com o material particulado e as suas maiores concentrações apresentam-se na fração respirável, tipicamente de $< 5 \mu\text{m}$ ou menos (Di Filippo et al., 2010). Conseqüentemente, as partículas ultrafinas apresentam maior risco pelo fato que podem se depositar no trato respiratório, aumentando os efeitos negativos à saúde (Slezakova et al., 2007).

Diversos autores têm reportado que as emissões de fontes móveis são os maiores contribuidores de HPAs em áreas urbanas (Sienra et. al, 2005; Ravindra et al., 2008). Além disso, as emissões de fontes móveis constituem a principal fonte de poluição por partículas ultrafinas em ambientes urbanos (Harrison et al., 1999; Shi e Harrison, 1999; Shi et al. 1999, Yli-Tuomi et al., 2005; Hagler et al., 2009). Estas emissões, principalmente dos veículos a gasolina, contêm uma grande porção de partículas finas, mas que apresentam uma adsorção fraca comparada com as partículas das emissões de diesel (Lee et al., 1995). Em contrapartida, as emissões de motor a diesel têm maiores emissões de partículas ultrafinas ($<1.0 \mu\text{m}$), as quais apresentam uma grande área específica e os HPAs se adsorvem preferencialmente na superfície das partículas, apresentando maior concentração destes compostos neste tipo de emissão (Devos et al., 2006).

Estudos realizados em vários locais do mundo e no Brasil mostraram que as principais fontes de HPAs nas regiões urbanas são as emissões veiculares, principalmente o tráfego pesado e veículos à diesel, dentre os quais citam alguns autores : Tsapakis et al., 2002; Guo et al., 2003; Manoli et al., 2004; Fang et al. 2004; Ravindra et al., 2006; Ströher et al., 2007) (De Martinis et.al, 2002; Fernandes et. al, 2002; Netto et.al, 2002; Vasconcellos et. al, 2003; Bourotte et.al, 2005; Dallarosa et al., 2005a e 2005b; Dallarosa et al., 2008, Barra et. al, 2007). Entretanto, no Brasil as análises do perfil das concentrações de HPAs foram realizados com partículas de < 10 e $< 2.5 \mu\text{m}$. O presente trabalho analisou as concentrações dos HPAs associadas às partículas ultrafinas (PM_{1,0}) utilizando técnicas estatísticas como correlação com os parâmetros meteorológicos, os valores médios das razões diagnósticas e do perfil.

ÁREA DE ESTUDO

A área proposta para o estudo é a região Metropolitana de Porto Alegre – RMPA - situada na região centro-leste do Estado do Rio Grande do Sul. Devido a sua localização, a área de estudo apresenta estações definidas, além de um clima fortemente influenciado pelas massas de ar frio que migram das regiões polares (INPE – CPTEC, 2003). A região constitui o eixo mais urbanizado do estado, e é caracterizada por diferentes tipologias industriais, incluindo diversas fontes estacionárias. Além das diferentes tipologias industriais encontradas na RMPA, estima-se que a contribuição mais significativa sejam as fontes móveis devido ao grande número de veículos em circulação na região, que representam 20% do total de 3,1 milhões de carros da frota total no estado (Dallarosa et al., 2008).

O local foi selecionado em função do grande fluxo veicular, como por exemplo, o eixo inferior da BR-116, onde o fluxo é de aproximadamente 150 mil veículos/dia. O equipamento encontra-se localizado na estação de monitoramento da Qualidade do Ar da FEPAM em Sapucaia do Sul. Os dados meteorológicos como temperatura do ar, umidade relativa, radiação, velocidade e direção do vento foram obtidos da estação meteorológica em Canoas (FEPAM). As amostras de partículas atmosféricas foram coletadas durante um período contínuo de 48 horas. A figura 1 apresenta a localização da estação de monitoramento, na qual se encontra o amostrador automático.

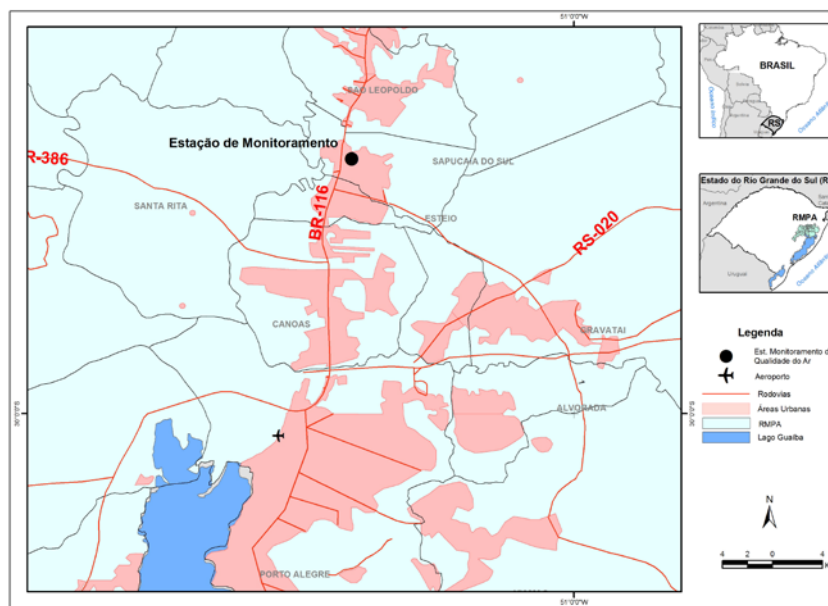


Figura 1. Localização da Estação de Sapucaia do Sul na Região Metropolitana de Porto Alegre, RS

MATERIAIS E MÉTODOS

Os equipamentos foram operados durante os meses de setembro, outubro, novembro e dezembro/2010. Após estes foram equipamento foram enviados para revisão técnica, por apresentarem problemas técnicos.

EQUIPAMENTOS

As partículas ultrafinas ($<1.0 \mu\text{m}$) foram coletadas usando o amostrador automático sequencial de partículas modelo PM162M-US construído pela Environnement S.A. que coleta amostras de material particulado nos diversos filtros. O amostrador de partículas inclui um jogo de dois recipientes (holders) que funcionam como suporte para os filtros. O equipamento trabalha por impacto com vazão volumétrica de 1,3 até $2,3 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$. No presente trabalho foram utilizados filtros de PTFE para determinação em laboratório dos HPAs. A concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) foi medida usando o método de cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/MS) e metodologia da U.S. EPA (USEPA, 1999). Os equipamentos de detecção e análise fazem parte do Laboratório de química da Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM) do Rio Grande do Sul.

MÉTODOS

A concentração do material particulado ultrafino ($< 1\mu\text{m}$) foi calculada mediante gravimetria. Os filtros eram levados a peso constante sem e com amostra. Os filtros foram levados do amostrador ao laboratório em temperatura controlada. Após pesagem, as amostras foram mantidas sob refrigeração a -20°C até ser realizadas as análises químicas. O procedimento foi realizado de acordo com metodologias propostas pelo método USEPA TO 13A da U.S. Environmental Protection Agency (USEPA, 1999). A extração das partículas foi realizada usando o método soxhlet seguido do clean up, segundo metodologias adaptada da ASTM D6209 (ASTM, 2004;). A determinação dos HPA's foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM). O modo de detecção utilizado foi a ionização de elétrons (IE), através do monitoramento seletivo dos íons (SIM). Os detalhes da técnica para a detecção de HPAs encontram-se descritos em Dallarosa et al., 2005.

16 HPAs prioritários foram avaliados: Naftaleno (N), Acenaftileno (ACEY), Acenafteno (ACE), Fluoreno (FLUO), Fenantreno (PHE), Antraceno (ANT), Fluoranteno (FLT), Pireno (PYR), Benzo(a)antraceno (BaA), Criseno (CHR), Benzo(b)fluoranteno (BbF), Benzo(k)fluoranteno (BkF), Benzo(a)pireno (BaP), Indeno(1,2,3-

cd)pireno (IND), Dibenzo(a,h)antraceno (DBA), Benzo(ghi)perileno (BGP). As concentrações de benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno foram somadas por ter tempos de retenção iguais.

As razões das concentrações dos HPAs e os perfis foram calculadas com a finalidade de facilitar na identificação das diversas fontes emissoras existentes na área de estudo. O perfil dos HPAs foi determinado, dividindo a concentração de cada composto pela soma dos 16 HPAs estudados. A razão foi obtida aplicando as diversas fórmulas e comparando os dados encontrados na literatura. As razões usadas foram: Benzo(a)pireno para Benzo(ghi)perileno $[B(a)P/B(ghi)P]$; Indeno (1,2,3-cd)pireno para Benzo(ghi)perileno $[IND/B(ghi)P]$; Fluoranteno para (fluoranteno + pireno) $[FLT/(FLT+PYR)]$; Indeno(1,2,3-cd)pireno para (Indeno(1,2,3-cd)pireno + Benzo(ghi)perileno) $[IND/(IND+ B(ghi)P)]$; Benzo(a)antraceno para (Benzo(a)antraceno (BaA) + Criseno) $[B(a)A/(B(a)A+CHR)]$; Benzo(a)pireno para (benzo(a)pireno + criseno) $[B(a)P/(B(a)P+CHR)]$; Fluoreno para (fluoreno + pireno) $[FLU/(FLU+PYR)]$.

RESULTADOS

A avaliação dos HPA's nas partículas atmosféricas ultrafinas na região de estudo considerados no presente estudo foram: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h) antraceno, benzo(ghi)perileno. O benzo(b)fluoranteno e o benzo(k)fluoranteno foram somados por ter o mesmo tempo de retenção, portanto o resultados mostram a concentração do benzo(b + k)fluoranteno.

A figura 2 apresenta os resultados obtidos para as concentrações da soma dos 16 HPAs associados a partículas atmosféricas coletadas de setembro a dezembro/2010. Os resultados correspondem às amostras coletadas por períodos de tempo de 48h, com exceção dos dias 7, 8 e 10 de outubro/2010 que tiveram tempos de 24h, conforme citado anteriormente, por problemas técnicos. Conseqüentemente, as concentrações detectadas para estes dias foram baixas. Os valores médios dos 16 HPAs associadas a partículas ultrafinas e de PM_{1-0} foram $0,64 \text{ ng/m}^3$ e $20,18 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, respectivamente. As concentrações dos 16 HPAs variaram entre 0,05 e $1,48 \text{ ng/m}^3$ e de PM_{1-0} entre 4,33 e $54,37 \text{ } \mu\text{g/m}^3$.

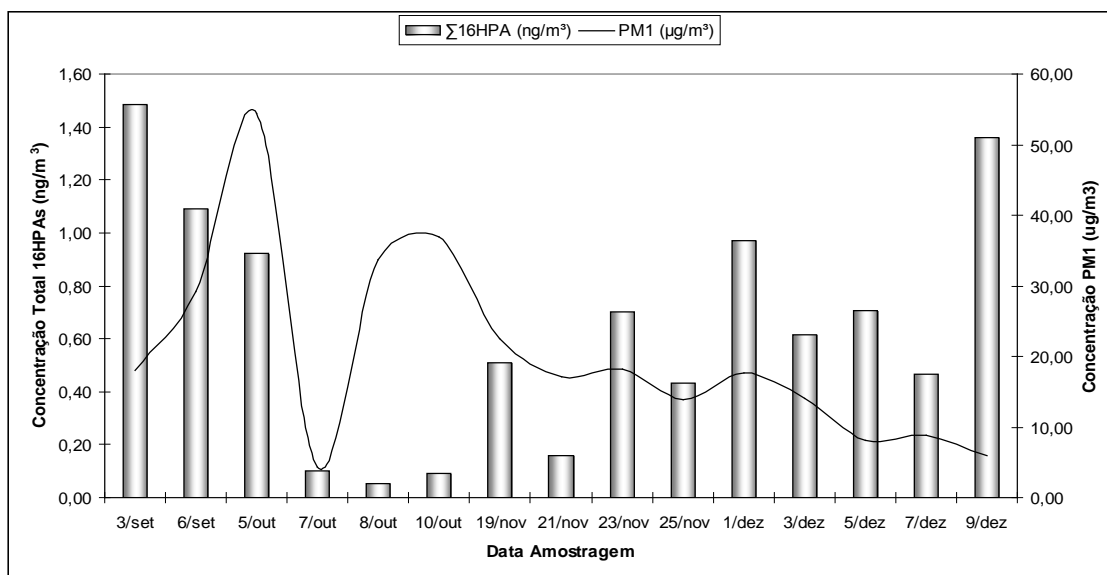


Figura 2. Concentração Σ HPAs de setembro a dezembro de 2010

A tabela 1 mostra a concentração média, o desvio padrão, e o perfil para os HPAs. Observa-se que os HPAs de maior peso molecular (BGP, DBA, IND, BaP e B(b+k)F) mostram os maiores valores de perfil. HPAs com baixo peso molecular, geralmente, apresentam uma maior concentração na fase gasosa, enquanto que os de alto peso molecular estão freqüentemente associados com o material particulado (Junker et al., 2000; Bi et al., 2003; Devos et al., 2006; Chirico et al., 2007). HPAs de alto peso molecular são adsorvidos na superfície das partículas devido a sua menor pressão de vapor (Di Filipo et al., 2010). Vários estudos demonstram que os

HPAs com mais de 4 anéis benzênicos associados às partículas atmosféricas, encontram-se concentrados principalmente nas frações finas e ultrafinas (Lee et al., 1995; Sienra et al., 2005; Saarnio et al., 2008)

Tabela 1. Concentração média e perfil dos HPAs estudados

	Concentração média (ng/m ³)	Perfil
N	0,0140 ± 0,00521	1,67%
ACEY	0,0101 ± 0,0042	1,21%
ACE	0,0019 ± 0,00323	0,23%
FLU	0,0194 ± 0,00448	2,32%
PHE	0,0233 ± 0,01481	2,78%
ANT	0,0071 ± 0,00361	0,84%
FLT	0,0274 ± 0,01899	3,27%
PYR	0,0172 ± 0,01114	2,05%
BaA	0,0175 ± 0,00797	2,09%
CHR	0,0258 ± 0,01438	3,08%
B(b+k)F	0,1020 ± 0,05786	12,17%
BaP	0,0899 ± 0,06381	10,72%
IND	0,2043 ± 0,11017	24,38%
DBA	0,0669 ± 0,03759	7,99%
BGP	0,2112 ± 0,1238	25,20%

Devido a que estudos prévios têm estimado que, em áreas urbanas, as maiores fontes de emissão de HPAs são originários do tráfego de veículos, da combustão carvão, e outros. No presente trabalho, foram selecionadas as seguintes razões diagnósticas: B(a)P/B(ghi)P, IND/B(ghi)P, FLT/(FLT+PYR), IND/[IND+B(ghi)P], B(a)A/[B(a)A+CHR], B(a)P/[B(a)P+CHR], FLU/(FLU+PYR). Estas razões devem ser selecionadas com cuidado, devido ao fato que os HPAs são emitidos por uma variedade de fontes e seus perfis podem mudar por sua reatividade (Ravindra et al., 2008).

A tabela 2 apresenta a média das razões diagnósticas calculadas e os resultados revelam que as principais fontes correspondem aos veículos a diesel e gasolina. A razão diagnóstica B(a)P/B(ghi)P, para este trabalho, foi de 0.43, indicando emissão de fontes veiculares com motor a diesel (Pandey et al., 1999). Outras razões são usadas para a avaliação das fontes de emissão, é o caso do diagnóstico da razão IND/B(ghi)P, utilizada para estudar a contribuição da queima de combustíveis fósseis como o diesel e a gasolina. O resultado obtido no presente trabalho (0.49) mostrou, comparando com os resultados de outros estudos (Kavouras et al., 2001; Mandalakis et al. 2002; Ravindra et al. 2006), a forte contribuição das emissões de motores à diesel (Caricchia et al., 1999). Igualmente, o diagnóstico da razão FLT/(FLT+PYR), foi de 0.62, o que concorda com dados reportados por outros estudos (0.6 – 0.7) indicando emissão de fontes veiculares com motor à diesel (Ravindra et al., 2007). O diagnóstico da razão, IND/[IND+B(ghi)P], foi de 0.49, similar aos valores encontrados por diversos autores para combustão à diesel (Rogge et al., 1993; Kavouras et al., 2001; Ravindra et al., 2006).

Da mesma forma, a influência veicular foi analisada usando a razão diagnóstica B(a)A/[B(a)A+CHR], cujo valor de 0.40 pode ser comparado com resultados de outros estudos reportados por Ravindra et al., (2007), que indicam as emissões à diesel como fontes emissoras. A média da razão diagnóstica B(a)P/[B(a)P+CHR], usada para estimar a contribuição veicular, foi de 0.78. Este valor encontra-se dentro dos limites dos estudos de Khalili et al., (1995) e Guo et al., (2003), demonstrando a forte influência dos veículos a gasolina. Do mesmo modo, a média da razão diagnóstica FLU/(FLU+PYR), mediante a sua comparação com as reportadas com a literatura (tabela 2), indicou a mesma influência (Mandalakis et al., 2002; Tsapakakis et al., 2002; Fang et al., 2004; Ravindra et al., 2006). Conseqüentemente, os resultados parciais indicam que a principal fonte emissoras são os motores de combustão à diesel.

Tabela 2. Comparação das razões diagnósticas dos HPAs associados à partículas com outros estudos

Razão	Este estudo	Valor	Fonte	Referencias
B(a)P/B(ghi)P	0,43	0.86	Diesel	e) ;
		<0.6	Gasolina	c) ;
IND/B(ghi)P	0,97	~1.0	Diesel	d)
		<0.4	Gasolina	d)
FLT/(FLT+PYR)	0,62	0.6-0.7	Diesel	h)
		0.14	Gasolina	e) *
IND/(IND+B(ghi)P)	0,49	0.35-0.70	Diesel	a) ; m) ; j) ;
B(a)A/(B(a)A+CHR)	0,68	0.38-0.64	Diesel	h)
B(a)P/(B(a)P+CHR)	0,40	0.5	Diesel	b) ; g) ;
		0.73	Gasolina	
FLU/(FLU+PYR)	0,78	>0.5	Diesel	i) ; l) ; m) ; o) ;
		<0.5	Gasolina	

a)Kavouras et al., (2001); b)Khalili et al., (1995) ; c)Pandey et al., (1999); d)Caricchia et al., (1999); e)Manoli et al., (2004); f)Dickhut et al., (2000); g)Guo et al., (2003); h) Sicre et al., (1987); i) Fang et al. (2004) ; j) Grimmer et al (1983); k) Rogge et al. (1993); l)Mandalakis et al. (2002); m)Ravindra et al. (2006); n) Ströher et al., (2007); o) Tsapakis et al. (2002); *: veiculo com catalizador;

A tabela 3 apresenta os coeficientes de correlação entre a velocidade do vento, temperatura, umidade relativa e radiação e a concentração total dos 16 HPAs e PM_{1,0}. Verifica-se correlação negativa entre a temperatura e o PM_{1,0}, e uma leve correlação positiva entre a umidade e o PM_{1,0}. Isto pode ser atribuído que menores temperatura e umidades mais elevadas afeta favoravelmente o processo de coagulação e como consequência promove a acumulação de HPAs na fração ultrafina até 0.4 µm em períodos mais frios (Di Filippo et al., 2010). A correlação entre as condições meteorológicas e a concentração total de HPAs não encontrou-se bem evidenciada, podendo ser explicada em parte pelo conjunto de dados parciais.

Tabela 3 Coeficientes de correlação entre velocidade do vento, temperatura, umidade relativa, radiação e concentração de HPA e PM_{1,0}.

	PM _{1,0}	Σ16HPA
V (m/s)	-0,05	0,02
T (°C)	-0,52	-0,01
Umidade (%)	0,32	-0,30
Radiação (w/m²)	-0,28	0,15

Correlações marcadas são significantes à p < 0,05.

CONCLUSÕES PREELIMINARES

Com base no trabalho realizado, pode-se dizer:

As concentrações médias dos 16 HPAs associadas a partículas ultrafinas e de PM_{1,0} foram 0,64 ng/m³ e 20,18 µg/m³, respectivamente.

As concentrações de PM_{1,0} variaram entre 4,33 e 54,37 µg/m³ e dos 16 HPAs variaram entre 0,05 e 1,48 ng/m³

As razões de diagnósticos de concentração de HPAs sugerem que as emissões veiculares são a maior fonte de HPAs, principalmente as fontes de motores de combustão à diesel.

HPAs de alto peso molecular (BGP, DBA, IND, BaP e B(b+k)F) predominaram no perfil de concentração. A correlação entre as condições meteorológicas e as concentrações dos poluentes mostram que a temperatura sobre as partículas ultrafinas (PM1,0) exerce influência.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASTM Standard D6209, Standard Test Method for Determination of Gaseous and Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air (Collection on Sorbent-Backed Filters with Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Analysis), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.
2. BARRA, R.; CASTILLO, C.; MACHADO, J.P. 2007. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the South American Environment. *Reviews Environmental Contamination Toxicology*. Germany. v. 191. p. 1–22.
3. BI, X., SHENG, G., PENG, P., CHEN, Y., ZHANG, Z., FU, J., 2003. Distribution of particulate- and vapor-phase nalkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*. v.37, p. 289– 298.2003.
4. BOUROTTE, C.; FORTI, M.C.; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M.C.; LOTUFO, P.A. 2005. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment*. vol. 39., p. 3799–3811.
5. CHIRICO, R., SPEZZANO, P.; CATALDI, D. Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons during the spring and summer in a suburban site near major traffic arteries. *Polycyclic Aromatic Compounds* 27. 401 — 423, 2007.
6. DALLAROSA, J.B.; MÔNEGO, G.J.; TEIXEIRA, E.C.; STEPHENS, J.L.; WIEGAND, F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil. *Atmospheric Environment*. v. 39. p. 1609-1625. 2005.
7. DALLAROSA, J.B.; TEIXEIRA, E.C.; MEIRA, L.; WIEGAND, F. Study of the chemical elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles of PM10 and PM2.5 in the urban and rural areas of South Brazil. *Atmospheric Environment*. v. 89. p. 76-92. 2008.
8. 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*. vol.36, p. 307–314. 2002.
9. DEVOS, O.; COMBET, E.; TASSEL, P.; PATUREL, L. Exhaust emissions of PAHs of passenger cars. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 26: 1, 69 — 78. 2006.
10. DI FILIPPO, P.; RICCARDI, C.; POMATA, D.; BUIARELLI, F.; Concentrations of PAHs, and nitro- and methyl- derivatives associated with a size-segregated urban aerosol. *Atmospheric Environment* 44, 2742-2749, 2010.
11. FANG, G.C., WU, Y.S., CHEN, M.H., HO, T.T., HUANG, S.H., RAU, J.Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002–2003. *Atmospheric Environment* 38, 3385–3391. 2004.
12. FERNANDES, M.B.; BRICKUS, L.; MOREIRA, J.C.; CARDOSO, J.N. Atmospheric BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil. *Atmospheric Environment*. v. 47. p. 417-425. 2002.
13. GUO, H., LEE, S.C., HO, K.F., WANG, X.M., ZOU, S.C., Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment* 37, 5307–5317. 2003.
14. HAGLER, G.S.W.; BALDAUF, R.W.; THOMA, E.D.; LONG, T.R.; SNOW, R.F.; KINSEY, J.S.; OUDEJANS, L.; GULLETT, B.K.; Ultrafine particles near a major roadway in Raleigh, North Carolina: Downwind attenuation and correlation with traffic-related pollutants. *Atmospheric Environment* 43,1–6, 2009.
15. HARRISON, R.M., JONES, M. AND COLLINS, G.C., Measurements of the physical properties of particles in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment*. vol. 33, p. 309–321,1999.
16. INPE – CPTEC, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos, 2003. <http://www.cptec.br/clima>.
17. JUNKER, M.;KASPER, M.; ROOSLI, M.; CAMENZIND, M.; KUNZLI, N.; MONN, CH.; THEIS, G.; BRAUN-FAHRLANDER, CH.Airborne particle number profiles, particle mass distributions and particle-bound PAH concentrations within the city environment of Basel: an assessment as part of the BRISKA Project. *Atmospheric Environment* 34, 3171-3181. 2000.
18. LEE, W.; WANG, Y.; LIN, T.; CHEN, Y. LINA, W.; KU, C.; CHENG, J. PAH characteristics in the ambient air of traffic-source. *The Science of the Total Environment*. vol.159, p.185-200. 1995.
19. MANOLI, A. KOURAS, K. SAMARA. Profile Analysis of Ambient and Source Emitted Particle-bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Three Sites in Northern Greece, *Chemosphere* 56, 867-878, 2004.
20. METROPLAN. Fundação Estadual de Planejamento Metropolitano e Regional. Evolução da população na RMPA, 2010. Disponível em <[http://www.metroplan.rs.gov.br/mapas_estatisticas/ au_rmpa.htm](http://www.metroplan.rs.gov.br/mapas_estatisticas/au_rmpa.htm)>.

20. NETTO, A.D.; BARRETO, R.P.; MOREIRA, J.C.; ARBILLA, G. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Total Suspended Particulate of Niterói, RJ, Brazil: A Comparison of Summer and Winter Samples. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*. New York. v. 69. p. 173–180, 2002.
21. RAVINDRA, K.; SOKHIA, R.; VAN GRIEKENET, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 42, 2895-2921, 2008. SIENRA, M.; ROSAZZA, N.; PRÉNDEZ, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmospheric Research*. v. 75. p. 267-281. 2005.
22. RAVINDRA, K., BENCS, L., WAUTERS, E., DE HOOG, J., DEUTSCH, F., ROEKENS, E., BLEUX, N., BERGMANS, P., VAN GRIEKEN, R. Seasonal and site specific variation in vapor and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment*, 40, 771–785, 2006.
23. SAARNIO, K.; SILLANPAA, M.; HILLAMO, R.; SANDELL, E.; PENNANEN, A.; SALONEN, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in size-segregated particulate matter from six urban sites in Europe. *Atmospheric Environment* 42, 9087-9097. 2008.
24. SHI, J.P.; HARRISON, R.M. Investigation of Ultrafine Particle Formation during Diesel Exhaust Dilution. *Environmental Science Technology*. vol. 33, I. 21, p. 3730–3736, 1999.
25. SHI, J.P.; KHAN, A.A.; HARRISON, R.M.. Measurements of ultrafine particle concentration and size distribution in the urban atmosphere. *The Science Total Environment*. vol. 235, p. 51–64. 1999
26. SIENRA, M.; ROSAZZA, N.; PRÉNDEZ, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmospheric Research*. v. 75. p. 267-281. 2005.
27. SLEZAKOVA, K.; PEREIRA, M. C.; REIS, M. A.; ALVIM-FERRAZ, M. C.. Influence of traffic emissions on the composition of atmospheric particles of different sizes – Part 1: concentrations and elemental characterization. *Journal of atmospheric chemistry*. v. 58, n.1, p. 55-68, 2007.
28. STROHER, G.L., POPPI, N.R., RAPOSO JR., J.L., DE SOUZA, J.B.G., Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography–ion trap tandem mass spectrometry and source identifications by methods of diagnostic ratio in the ambient air of Campo Grande, Brazil. *Microchemical Journal* 86, 112–118. 2007.
29. TSAPAKIS, M., LAGOUDAKI, E., STEPHANOU, E.G., KAVOURAS, I.G., KOUTRAKIS, P., OYOLA, P., VON BAER, D. The composition and sources of HV PM10-2.5 organic aerosol in two urban areas of Chile. *Atmospheric Environment* 36, 3851–3863, 2002. USEPA. U.S. Environmental protection agency. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). Compendium Method TO-13A. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. 2th Edition. Center for Environmental Research Information. Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, OH, 1999.
30. USEPA. U.S. Environmental protection agency. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). Compendium Method TO-13A. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. 2th Edition. Center for Environmental Research Information. Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, OH. 1999.
31. 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.
32. YLI-TUOMI, T.; AARNIO, P.; PIJOLA, L.; MAKELA, T.; HILLAMO, R.; JANTUNEN, M.; Emissions of fine particles, NOx, and CO from on-road vehicles in Finland. *Atmospheric Environment* 39 6696–6706. 2005.