



**Gabriela Teresa
Amador Dinis dos
Santos**

**Identificação e quantificação de hidratos de
carbono na água da chuva de Estarreja**

**Identification and quantification of carbohydrates
in Estarreja rainwater**



**Gabriela Teresa
Amador Dinis dos
Santos**

**Identificação e quantificação de hidratos de
carbono na água da chuva de Estarreja**

**Identification and quantification of carbohydrates
in Estarreja rainwater**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Armando da Costa Duarte, Professor Catedrático da Universidade de Aveiro e da Doutora Patrícia Sofia Matos dos Santos, investigadora em pós-doutoramento no Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

O júri

Presidente

Prof. Dr. Artur Manuel Soares Silva

Professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Armando da Costa Duarte

Professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Mário Miguel Azevedo Cerqueira

Professor auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Professor Doutor Armando Duarte e Doutora Patrícia Sofia Matos dos Santos, um titânico obrigado pela orientação científica, pelos conhecimentos transmitidos, empenho e dedicação dispensados ao longo da realização deste trabalho, bem como pela sua amizade, constante disponibilidade, paciência e boa disposição.

À Doutora Elisabete Coelho, pelo apoio e disponibilidade incondicional.

Ao Senhor Nuno Leitão pela disponibilidade dos dados Meteorológicos.

À melhor mãe do mundo, que foi sempre a minha referência de vida. Obrigada pelo incansável apoio.

Ao Joel por todo o amor, carinho e companheirismo ao longo destes anos.

Agradecimento à Unidade de Investigação de Química Orgânica, Produtos Naturais e Agroalimentares (QOPNA).

O trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto “ChemREs – Chemical Composition of Rainwater in Estarreja: identification of major contaminants (organics and inorganics), source assessment and evaluation of implications for the environment and humans”, e agradeço o apoio financeiro do “Observatório Homme-Milieu International” de Estarreja (OHMI), do “Laboratoire d'Excellence” e do “Dispositif de Recherche Interdisciplinaire sur les Interactions Hommes-Milieux” (LabEx DRIIHM), e do “Centre National de la Recherche Scientifique” (CNRS).

Palavras-chave

Água da chuva, Estarreja, hidratos de carbono, levoglucosano, glucose, sacarose, mio-inositol, frutose

Resumo

Este trabalho teve como objetivos identificar e quantificar os principais hidratos de carbono (HC) existentes na água da chuva da cidade de Estarreja, assim como avaliar as suas principais fontes. Para tal, usaram-se amostras de água da chuva coletadas em dois locais distintos de Estarreja, um, na zona industrial (I), o outro, no fundo industrial (BG) numa área agrícola, durante o inverno e a primavera de 2016. Foram analisadas 16 amostras resultantes de 16 eventos de chuva distintos, sendo que 9 dessas amostras foram coletadas no inverno, e 7 na primavera. Dos 17 HC identificados na água da chuva, apenas 9 foram quantificados: anidro-sacarídeo (levoglucosano), monossacarídeos (arabinose, glucose, galactose e frutose), álcoois de açúcares (arabinitol e mio-inositol), e dissacarídeos (sacarose e trealose). Para a identificação dos HC recorreu-se à cromatografia de gás acoplada a espetrometria de massa (GC-MS). Na primavera, observou-se maior quantidade total de HC (670 nM no fundo industrial, e 249 nM na zona industrial) que no inverno (168 nM no fundo industrial, e 195 nM na zona industrial). A frutose, o mio-inositol, a sacarose e a glucose apresentaram, na primavera, concentrações médias pesadas em volume superiores relativamente às obtidas no inverno, possivelmente devido a um efeito sazonal de emissões na primavera de esporos fúngicos no caso do mio-inositol, e de grãos de pólen nos casos da frutose, glucose e sacarose. Contrariamente, o levoglucosano apresentou valores de concentração média pesada maiores no inverno que na primavera, sugerindo também um efeito sazonal, que poderá ter estado relacionado com fontes antropogénicas provenientes da combustão de biomassa de origem doméstica, frequentes na estação de inverno, pois este composto é um marcador da queima da biomassa. Além disso, as concentrações médias pesadas de levoglucosano e glucose no inverno, na zona industrial, foram superiores quando associadas a trajetórias de massas de ar marítimas (massas de ar "limpas") relativamente às obtidas para as trajetórias de massas de ar terrestres, indicando a contribuição de fontes locais para a existência destes compostos na atmosfera com posterior remoção pela água da chuva, e sugerindo que a glucose além de fontes biogénicas também possa ter tido como fonte a queima de biomassa. Este estudo evidencia que a água da chuva é um importante mecanismo de remoção de hidratos de carbono existentes na atmosfera.

Keywords

Rainwater, Estarreja, Carbohydrates, levoglucosan, glucose, sucrose, myo-inositol, fructose

Abstract

The aim of this work was to identify and quantify the main carbohydrates present in rainwater of the city of Estarreja, as well as, to evaluate its main sources. Rainwater samples were collected in two distinct locations of Estarreja, one in the industrial area (I), and the other in the industrial background and simultaneously in an agricultural area (BG), during winter and spring seasons of 2016. Sixteen samples, resulting from 16 different rain events, were analyzed, of which 9 of these samples were collected in winter, and 7 in spring. Were identified 17 carbohydrates in rainwater samples, but only 9 were quantified: anhydro-saccharide (levoglucosan), monosaccharides (arabinose, glucose, galactose and fructose), sugar alcohols (arabinitol and myo-inositol), and disaccharides (sucrose and trehalose). Gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) was used for the identification of the carbohydrates. In spring was observed a higher total quantity of carbohydrates (670 nM in the industrial background and 249 nM in the industrial area) than in winter (168 nM in the industrial background, and 195 nM in the industrial zone). Fructose, myo-inositol, glucose and sucrose presented higher volume-weighted averages concentrations in spring than in winter, possibly due to a seasonal effect of spring emissions of fungal spores in the case of myo-inositol, and of pollen grains in the cases of fructose, glucose and sucrose. On the other hand, levoglucosan presented higher volume-weighted average concentration values in winter than in spring, suggesting a seasonal effect, which may have been related with anthropogenic sources from the biomass combustion of domestic origin, frequent in the winter season, since this compound is a biomass burning tracer. In addition, the higher volume-weighted averages concentrations of levoglucosan and of glucose in winter and in the industrial area were higher when associated with marine air masses trajectories ("clean" air masses) than when associated with terrestrial air masses trajectories, indicating the contribution of local sources for the existence of these compounds in the atmosphere, with the subsequent removal by rainwater. These findings suggest that glucose besides biogenic sources may also have had the biomass burning as source. This study shows that rainwater is an important mechanism for removing carbohydrates from the atmosphere.

Índice

Índice de Tabelas	XV
Índice de Figuras	XVII
Lista de Abreviaturas	XIX
Capítulo 1 - Introdução.....	3
1.1. Água da chuva: fundamentos	3
1.1.1. Composição química da água da chuva.....	5
1.1.1.1. Composição orgânica da água da chuva.....	5
1.1.1.2. Composição inorgânica da água da chuva.....	20
1.1.2. Importância de avaliar a composição química da água da chuva de Estarreja..	21
1.2. Objetivo do trabalho	22
Capítulo 2 – Materiais e métodos	25
2.1. Amostragem da água da chuva	25
2.2. Preparação das amostras	26
2.3. Análise dos hidratos de carbono por GC-MS	28
2.3.1. Reação de Sililação.....	28
2.3.2. Reação de Acetilação.....	29
2.3.2.1. Análise de Polióis	30
2.3.2.2. Análise de Açúcares	31
2.4. Quantificação dos hidratos de carbono.....	31
2.4.1. Quantificação de Polióis.....	32
2.4.2. Quantificação de Açúcares	32
2.4.2.1. Quantificação da Frutose	32
2.4.3. Análise da Falta de Ajuste	33
2.4.4. Intervalo de confiança do modelo	34
2.4.5. Fatores de resposta dos hidratos de carbono	34
2.4.6. Limites de deteção e de quantificação	36
2.4.7. Percentagens de recuperação	37
2.4.8. Cálculo da média pesada e do desvio padrão	38
2.5. Trajetórias de massas de ar	38

Capítulo 3 – Resultados e Discussão.....	41
3.1. Caracterização das amostras com base nas trajetórias das massas de ar associadas	41
3.2. Concentração de hidratos de carbono na água da chuva de Estarreja.....	43
3.2.1. Efeitos da sazonalidade e dos locais de amostragem nas concentrações dos hidratos de carbono	45
3.2.2. Efeito das trajetórias das massas de ar nas concentrações dos hidratos de carbono	50
Capítulo 4 – Conclusões.....	55
Referências	59
Anexos.....	71
Anexo I - Lista exhaustiva dos Compostos Orgânicos identificados nos estudos Xu et al., (2008) e Cottrell et al., (2013) e referidos parcialmente na Tabela 1	71
Anexo II - Curvas de calibração e os respetivos limites de confiança.....	77
Anexo III - Trajetórias de massas de ar associadas às amostras para 10 m e 500 m de altitude.....	79
Anexo IV – Concentração dos hidratos de carbono identificados na água da chuva de Estarreja.....	83

Índice de Tabelas

Tabela 1- Compostos orgânicos identificados na água da chuva e apresentados na literatura.	6
Tabela 2 – Fontes de hidratos de carbono na atmosfera.....	18
Tabela 3 - Amostras de água da chuva e respectivos períodos de amostragem.....	27
Tabela 4 - Valores do “p-value” resultantes da avaliação da falta de ajuste dos dados da calibração ao modelo de regressão linear.	33
Tabela 5 - Fatores de resposta dos hidratos de carbono.	35
Tabela 6 - Valores do limite de detecção (LD), do limite de quantificação (LQ) e da concentração do padrão de mais baixa concentração obtidos a partir das curvas de calibração.	36
Tabela 7 - Percentagens de recuperação de cada hidrato de carbono.....	37
Tabela 8 - Concentração média pesada em volume (nM) dos hidratos de carbono na água da chuva e os respectivos desvios padrão pesados. Os valores estão agrupados tendo em conta a estação do ano de amostragem, o local de amostragem e as trajetórias das massas de ar associadas às amostras.....	44
Tabela 9- Percentagens molares dos hidratos de carbono na água da chuva.	46

Índice de Figuras

Figura 1- Processo de deposição húmida (adaptado de Seinfeld & Pandis (2006)).	4
Figura 2 – a) Mapa esquemático dos locais de amostragem na cidade de Estarreja: zona industrial e fundo industrial; b) Fotografia do local de amostragem da zona industrial; c) Fotografia do local de amostragem do fundo industrial.	25
Figura 3- Mecanismo geral da reação de sililação (adaptado de Orata (2007)).	28
Figura 4- Mecanismo geral da reação de acetilação (adaptado de Mohebbi (2008)).	29
Figura 5 - Trajetórias das massas de ar geradas durante 48 h, a uma altitude de 10 m e calculadas a cada 6 h (aproximadamente), sendo que estas foram escolhidas como representativas das trajetórias das massas de ar associadas a todas as amostras de água da chuva. A) Trajetórias das massas de ar associadas à amostra de inverno BG3, representativas das amostras associadas a massas de ar terrestres; B) Trajetórias das massas de ar associadas à amostra de inverno BG6, representativas das amostras associadas a massas de ar marítimas.	41
Figura 6 - Quantidade de precipitação das amostras de água da chuva coletadas em diferentes dias na zona industrial e no fundo industrial	42
Figura 7 - Cromatograma obtido para a amostra BG15 com a metodologia redução-acetilação, onde se indicam os hidratos de carbono identificados.	43
Figura 8 - Cromatograma obtido para a amostra BG15 com a metodologia acetilação, onde se indicam os hidratos de carbono identificados.	43
Figura 9 - Concentrações médias pesadas dos hidratos de carbono encontrados na água da chuva de Estarreja da zona industrial (I) e do fundo industrial (BG), durante o inverno e a primavera de 2016.	45
Figura 10 - Gráficos representativos das percentagens molares dos hidratos de carbono na água da chuva.	46
Figura 11 - Concentrações médias pesadas dos hidratos de carbono encontrados na água da chuva de Estarreja, agrupadas de acordo com as trajetórias das massas de ar associadas, obtidas para a zona industrial (I) e fundo industrial (BG), durante o inverno e a primavera de 2016.	50

Lista de Abreviaturas

1,1,1-TCE	1,1,1-Tricloroetano
1,2,4-TMB	1,2,4-Trimetilbenzeno
1,2-DCE	1,2-Dicloroetano
4-NP	4-nonilfenol
Ace	Acenafteno
Acy	Acenaftileno
Ant	Antraceno
Anth	Antantreno
B	Benzeno
B[a]A	Benz[<i>a</i>]antraceno
B[a]Ft	Benzo[<i>a</i>]fluoranteno
B[a]P	Benzo[<i>a</i>]pireno
B[b,j,k]Ft	Benzo[<i>b,j,k</i>]fluranteno
B[b,k]Ft	Benzo[<i>b,k</i>]fluoranteno
B[b]F	Benzo[<i>b</i>]fluoranteno
B[b]Ft	Benzo[<i>b</i>]fluoranteno
B[e]P	Benzo[<i>e</i>]pireno
B[g,h,i]Ft	Benzo[<i>g,h,i</i>]fluranteno
B[g,h,i]P	Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno
B[k]Ft	Benzo[<i>k</i>]fluoranteno
BG	Fundo industrial
BSTFA	Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida
CE	Eletroforese capilar
Chr	Criseno
CI	Intervalo de confiança

Cor	Coroneno
CQE	Complexo Químico de Estarreja
CrytPh	Crysene-trifenileno
CTC	Tetracloro de carbono
DB[<i>a,h</i>]A	Ibenz[<i>a,h</i>]antraceno
DB[<i>a</i>]A	Dibenz[<i>a</i>]antraceno
DCM	Diclorometano
DDD	<i>p,p'</i> -Diclorodifenildicloroetano
DDE	<i>p,p'</i> -Diclorodifenildicloroetileno
DDT	<i>p,p'</i> -Diclorodifeniltricloroetano
DMNaph	Dimetilnaftaleno
DOC	Carbono orgânico dissolvido
DOM	Matéria orgânica dissolvida
EB	Etilbenzeno
EEMs	Espectroscopia de matriz de emissão de excitação
EtFOSE	<i>N</i> -Etil Perfluorooctano Sulfonamido Etanol
Fl	Fluoreno
Ft	Fluoranteno
GC- FID	Cromatografia de gás com detetor de ionização de chama
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa
HC	Hidratos de carbono
HCH	Hexaclorociclohexano
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
HPLC-Fluor	Cromatografia líquida de alta eficiência com detetor de fluorescência
HPLC-UV	Cromatografia líquida de alta eficiência com detetor de ultravioleta
I	Industrial

IC	Cromatografia iónica
InP	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pireno
LC-APESI-MS	Cromatografia líquida acoplada à espetrometria de massa com ionização por electrospray à pressão atmosférica
<i>m,p-Xy</i>	<i>m,p</i> -xileno
MeFOSE	N-metil perfluorooctano sulfonamido etanol
MF	Metilfurano
MNaph	Metilnaftaleno
<i>m-Xy</i>	<i>m</i> -xileno
Naph	Naftaleno
NMR	Ressonância magnética nuclear
OCP	Pesticidas organoclorados
<i>o-Xy</i>	<i>o</i> -Xileno
PAH	Hidrocarboneto aromático policíclico
Pb	Propilbenzeno
Per	Perileno
PFBA	Ácido perfluorobutanoico
PFBS	Ácido perfluorobutanossulfónico
PFC	Compostos perfluorados
PFDA	Ácido perfluorodecanoico
PFDoDA	Ácido perfluorododecanoico
PFHpA	Ácido perfluoroheptanoico
PFHxA	Ácido perfluorohexanoico
PFNA	Ácido perfluorononanoico
PFOA	Ácido perfluorooctanoico
PFOS	Ácido perfluorooctanossulfónico
PFTeDA	Ácido perfluoro n-tetradecanoico

PFTriDA	Ácido perfluorotridecanoico
Phe	Fenantreno
POP	Poluentes orgânicos persistentes
Py-GC-MS	Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e a espectrometria de massa
Pyr	Pireno
Rt	Reteno
SD_{VWA}	Desvio padrão da média pesada em volume
T	Tolueno
tCIC	Tetracloroeto de carbono
TEL	Tetracloroetileno
TMCS	Cloreto de trimetilsililo
TMNaph	Tetrametilnaftaleno
tPh	Terfenilo
TRL	Triclorometileno
TrMNaph	Trimetilnaftaleno
UPLC-UV	Cromatografia líquida de ultra performance com detetor de ultravioleta
VOCs	Compostos orgânicos voláteis
VWA	Média pesada em volume

Nota: Adotaram-se, ao longo desta tese, abreviaturas dos termos anglicizados para facilitar a leitura.

CAPÍTULO 1

Capítulo 1 - Introdução

1.1. Água da chuva: fundamentos

A precipitação dissolve e remove gases e aerossóis atmosféricos, permitindo que nutrientes essenciais cheguem aos ecossistemas terrestres e aquáticos. Além disso, a deposição húmida de espécies químicas na superfície terrestre, tal como a deposição seca, desempenham um papel relevante no controlo da concentração de gases e aerossóis na atmosfera, influenciando significativamente a química atmosférica (*Seinfeld & Pandis, 2006*).

A deposição húmida refere-se a todos os processos naturais pelos quais o material atmosférico é removido por hidrometeoros atmosféricos (chuva, neve, granizo, névoa e nevoeiro) e, conseqüentemente, atingem a superfície da Terra (*Seinfeld & Pandis, 2006; Tsai et al., 2014*): (1) dissolução de gases atmosféricos em gotículas no ar, gotas, chuva ou neblina; (2) remoção de partículas atmosféricas quando estas servem como núcleos para a condensação de água atmosférica com conseqüente formação de uma nuvem ou uma gota de neblina sendo, subsequentemente, incorporadas na gota; e (3) remoção de partículas atmosféricas quando estas colidem com uma gota dentro e abaixo das nuvens (*Seinfeld & Pandis, 2006*). As vias de remoção húmidas dependem de múltiplos e complexos processos, envolvendo numerosas fases físicas que são influenciadas por fenómenos numa variedade de escalas temporais. A Figura 1 mostra que todos os processos de deposição húmida são reversíveis. Assim sendo, a chuva pode capturar partículas abaixo da nuvem e os pingos de chuva que evaporam produzem novos aerossóis, influenciando a remoção húmida (*Seinfeld & Pandis, 2006*).

A deposição seca consiste no transporte de espécies gasosas e particuladas da atmosfera sobre superfícies, na ausência de precipitação. Os fatores que regem a deposição seca de uma espécie gasosa ou de uma partícula são o nível de turbulência atmosférica, as propriedades químicas das espécies depositadas e a natureza da superfície. O nível de turbulência na atmosfera, especialmente na camada mais próxima do solo, define a taxa à

qual as espécies são depositadas à superfície, porém o tipo de gases, a solubilidade e reatividade química podem afetar significativamente essa deposição. Para as partículas, o tamanho, a densidade e a forma podem determinar se a captura pela superfície ocorre, sendo a própria superfície um fator importante na ocorrência da deposição seca: uma superfície não reativa pode não permitir a absorção ou adsorção de certos gases e uma superfície lisa pode levar a que as partículas saltem fora (*bounce-off*). As superfícies naturais, como a vegetação, embora altamente variáveis e, muitas vezes, difíceis de descrever teoricamente, promovem geralmente a deposição seca (Seinfeld & Pandis, 2006).

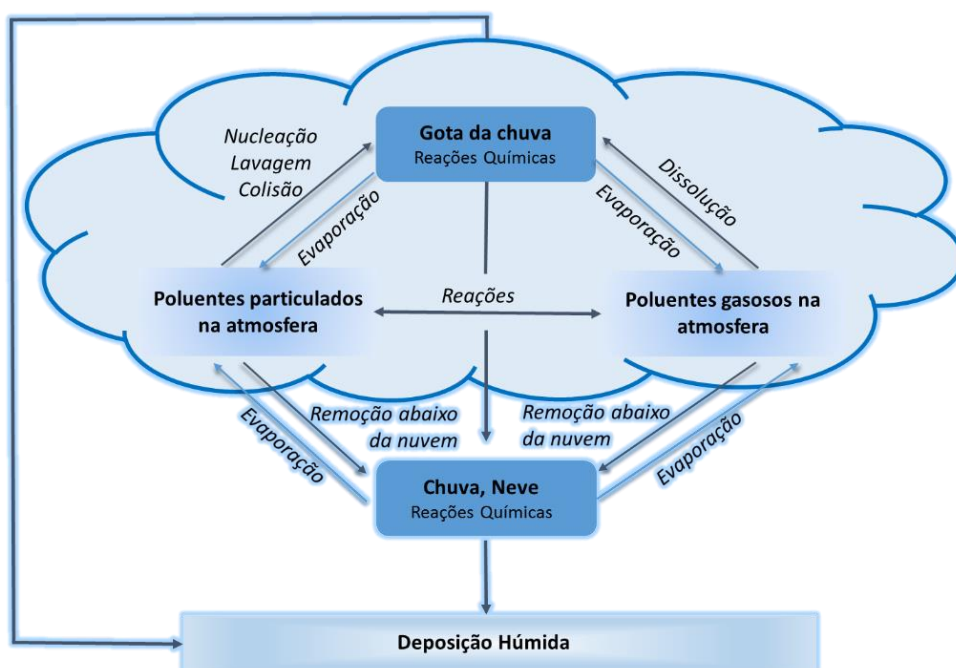


Figura 1- Processo de deposição húmida (adaptado de Seinfeld & Pandis (2006)).

A deposição húmida e a deposição seca são os caminhos finais pelos quais os gases e partículas são removidos da atmosfera e que, em conjunto, constituem a deposição total (Tsai et al., 2014). A importância relativa da deposição seca, em comparação com a deposição húmida, na remoção de uma determinada espécie, depende dos seguintes fatores: (1) se a substância está presente na forma gasosa ou na forma particulada; (2) a solubilidade das espécies em água; (3) a quantidade de precipitação na região; e (4) o terreno e o tipo de cobertura da superfície (Seinfeld & Pandis, 2006).

1.1.1. Composição química da água da chuva

A composição química da água da chuva depende de vários fatores, entre os quais se destacam o local e a influência das fontes. As fontes podem ser naturais, como aerossóis marinhos e biogénicos, partículas de solo, emissões vulcânicas, e podem ser fontes antropogénicas, como o uso de combustíveis fósseis, emissões industriais, incineração de resíduos, agricultura e mineração (Mimura *et al.*, 2016). Assim, a água da chuva pode conter uma grande variedade de constituintes inorgânicos e orgânicos dissolvidos (Santos *et al.*, 2014).

Nas últimas três décadas, a química da água da chuva tem sido alvo de investigação em diversos países e em diferentes ecossistemas, procurando distinguir os principais tipos de fontes que contribuem para a sua composição (Wu & Han, 2015). No entanto, a avaliação da origem dos constituintes químicos dissolvidos em águas pluviais é difícil, pois a composição da água da chuva é o resultado de interações complexas entre a dinâmica da nuvem e os processos microfísicos da atmosfera (Paternoster *et al.*, 2014). Porém, os estudos da composição química da água da chuva ajudam no conhecimento dos ciclos biogeoquímicos de poluentes na atmosfera (Moreda-Piñeiro *et al.*, 2014), e são importantes na avaliação da qualidade do ar e na compreensão das contribuições antropogénicas para a química da atmosfera e ambiente (Niu *et al.*, 2014).

1.1.1.1. Composição orgânica da água da chuva

Tendo em conta que os compostos orgânicos presentes na atmosfera têm demonstrado afetar os processos atmosféricos, (Seitzinger *et al.*, 2003) vários estudos procuram identificar esses compostos em águas atmosféricas, com a aplicação de diversos métodos analíticos (ex. Seitzinger *et al.*, 2003; Chon *et al.*, 2015).

Na Tabela 1 está representada uma parte significativa dos estudos que identificaram compostos orgânicos específicos na água da chuva, encontrando-se estes, do mais recente para o mais antigo. Esta tabela inclui a informação relativa ao local, tipo de local, período de amostragem, técnicas analíticas utilizadas na identificação, bem como os compostos orgânicos identificados na água da chuva.

Tabela 1- Compostos orgânicos identificados na água da chuva e apresentados na literatura.

Referência	Local/país	Tipo de local	Período de amostragem	Deposição Húmida/Total	Técnicas analíticas	Compostos
Fernández-Amado et al., 2016	Liáns-Oleiros, Corunha, Espanha	Suburbano/ costeiro	Não especificado (diário)	Deposição total	Cromatografia líquida de alta eficiência com detetor de fluorescência (HPLC-Fluor.)	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH): naftaleno (Naph); fluoreno (Fl); fenantreno (Phe); antraceno (Ant); fluoranteno (Ft); pireno (Pyr); criseno (Cry); benz[a]antraceno (B[a]A); benzo[k]fluoranteno (B[k]Ft); benzo[a]pireno (B[a]P); dibenz[a,h]antraceno (DB[a,h]A) e benzo[g,h,i]perileno (B[g,h,i]P)
Fernández-Amado et al., 2016	Arteixo, Corunha, Espanha	Urbano/ costeiro - industrial	Não especificado (mensal)	Deposição total	HPLC- Fluor.	PAH: Naph; Fl; Phe; Ant; Ft e Pyr
Akpo et al., 2015	Djougou, Benim	Rural	julho 2005 a dezembro 2009	Deposição húmida	Cromatografia iónica (IC)	Ácidos: metanoico (fórmico), etanoico (acético); propanoico e oxálico
Mullaugh et al., 2015	Wilmington, Carolina do Norte, USA	Urbano/ costeiro	12 agosto 2012 a 26 agosto 2013	Deposição húmida	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS)	Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs): benzeno (B); tolueno (T); etilbenzeno (EB); m, p-xileno (m,p-Xy); o-xileno (o-Xy); tetracloreto de carbono (tClC) e metilfurano (MF)
Chon et al., 2015	Gwangju, Coreia	Urbano	2 junho 2012 a 12 dezembro 2012	Deposição total	Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massa (Py-GC-MS)	Poli-hidroxi aromáticos: ácido 2,4-diclorobenzoico; ácido 2,6-diclorobenzoico; ácido 4-clorobenzoico; ácido benzeno carboxílico; anidrido ftálico; 2,4-diclorobenzamida; 1,4-diclorobenzeno; ácido 1,2-benzenodicarboxílico; benzeno; ácido 2-clorobenzoico; 1-cloro-2-etóxi-benzeno; fenol; 2-carboxibenzonitrilo; ácido 4-(1-metiletil) -benzoico; ácido 4-metilbenzoico; 1-metil-4-(metiletenil)-benzeno; Hidratos de carbono: 4-O-β-D-α-D-Glucopiranosose; Proteínas: 1H-Isoindole-1,3(2H) -diona; pirrolidina-2,5-diona; 1,3- benzeno dicarbonitrilo; benzenonitrilo; dicloro-acetonitrilo; 1,2-benzenocarbonitrilo; estireno; ácido 4-metil-2-pentanoico; 4-[2-(metilsulfonil)etenil]-benzonitrilo Lenhinas: ácido dodecanoico; ácido n-hexadecanoico; benzaldeído Lípidos: ácido tetradecanoico; metanoato de etilo; (E)-2-dodecanal; Outros: ácido etanoico; 2-fluoroacetamida; 2-metilfurano; 3-metilfurano; 2,3-butanediona; 3,5,5-trimetil-2(5H)-furanona; acetamida; acetaldeído; 3,4-dihidro-4-metil-2H-pirano;
Kieber et al., 2014	Wilmington, Carolina do Norte, USA	Urbano/ costeiro	25 janeiro 2011 a 4 março 2012	Deposição húmida	HPLC- detetor de Ultravioleta Visível (UV)	Etanol e acetaldeído

Tabela 1 - Compostos orgânicos identificados na água da chuva e apresentados na literatura (cont.)

Referência	Local/país	Tipo de local	Período de amostragem	Deposição Húmida/Total	Técnicas analíticas	Compostos
Mullaugh et al., 2014	Wilmington, Carolina do Norte, USA	Urbano/costeiro	junho 2011 a outubro 2012	Deposição húmida	GC-MS	<u>Monossacarídeos</u> : glucose; frutose; arabinose e galactose <u>Dissacarídeos</u> : sacarose e trealose <u>Alcoois de açúcar</u> : pinitol, manitol, arabitol e dulcitol <u>Anidro-sacarídeo</u> : levoglucosano
Guo et al., 2014	Guangzhou, China	Urbano	janeiro 2010 a dezembro 2010	Deposição húmida	GC-MS	<u>PAH</u> : acenaftileno (Acy); acenafteno (Ace); (Fl); (Phe); (Ant); (Ft); (Pyr); (B[a]A); Benzo[b]fluoranteno (B[b]Ft); (B[k]Ft); (B[a]P); (B[g,h,i]P); (DB[a,h]A); (Cry) e indeno[1,2,3-cd]pireno (InP)
León et al., 2014	Cidade do México, México	Urbano e urbano industrial	julho 2009 a setembro 2009	Deposição total	GC-MS	<u>PAH</u> : Naph; Acy; Ace; Flu; Phe; Ant; Ft; Pyr; B[a]A; Cry; B[b]Ft; B[k]Ft; B[a]P; InP; DB[a,h]A e B[g,h,i]P
Thang et al., 2014	Osaka, Japan	Urbano/costeiro	julho 2010 a dezembro 2012	Deposição total	HPLC-Fluor.	<u>PAH</u> : Ft; Pyr; B[a]A; Cry; B[b]Ft; B[k]Ft; B[a]P; DB[a,h]A e B[g,h,i]P
Cottrell et al., 2013	Toronto, Canadá	Urbano	junho 2010, julho 2010, março 2011	Deposição total	GC-MS, GC x GC-TOFMS, FT-ICR-MS, NMR 1H, HSQC/COSY NMR e Espectroscopia de fluorescência de matriz de excitação-emissão (EEMs)	<u>Ácidos</u> ^a : 2-hidroxi-3-hidroxi-3-metilglutárico; 4-hidroxi-3-hidroxi-3-metilglutárico; 4-hidroxi-3-hidroxi-3-metilglutárico; 4-hidroxi-3-hidroxi-3-metilglutárico; 4-hidroxi-3-hidroxi-3-metilglutárico <u>Ácidos gordos</u> ^a : ácido oxo-hexanoico; ácido caprílico; ácido cáprico; ácido mirístico <u>Alcoois</u> ^a : etanol, etilenoglicol; glicerol; metanol; propanol <u>Aldeídos</u> ^a : hexanal; benzaldeído; nonanal <u>Cetonas</u> ^a : 2-hexanona; acetona; ciclohexanona; dihidroxiacetona <u>Aromático</u> ^a : 1-propenil-benzeno; tolueno; <u>Diol</u> ^a : 1,2-propanodiol <u>Ésteres/éteres</u> ^a : succinato de dimetilo; citrato de etilo <u>Hidratos de Carbono</u> ^a : D-galactose; D-glucose; ribitol; treitol; mio-inositol; manitol; arabitol; β-D-galactofuranose; galactopiranosose; glucose oxime; α-glucopiranosideo; <u>Composto que contém nitrogênio</u> ^a : alanina; 2-aminopropanol <u>Ftalatos</u> ^a : ácido ftálico; ftalato de dimetilo <u>Terpenos</u> ^a : monoterpeneo <u>Compostos Organofosfatos/enxofre</u> ^a : Dimetilsulfureto; glicerol-1-fosfato; fosfoenolpiruvato <u>Alcanos</u> ^a : nonadecano; eicosano; heptacosano <u>Alcenos</u> ^a : 1-nonadeceno; 1-docoseno; 5-metil-1-hepteno <u>Anidridos</u> ^a : anidrido ftálico; anidrido 4-metilftálico <u>Cicloalcanos</u> ^a : cis-1,2-dimetil-cicloprano <u>Epóxidos</u> ^a : óxido de propileno; 2,2,3-trimetiloxetano <u>Lactonas/furanonas</u> ^a : anidrido 3-metilglutárico; ácido 2-furancarboxílico; 2(5H)-furanona <u>Fenois</u> ^a : 2,4-bis(1,1-dimetiletil)-fenol; cresol (2-metilfenol) <u>Heterociclos</u> ^a : 1,3,6-trioxocano; isosorbide

<i>Referência</i>	<i>Local/país</i>	<i>Tipo de local</i>	<i>Período de amostragem</i>	<i>Deposição Húmida/Total</i>	<i>Técnicas analíticas</i>	<i>Compostos</i>
Cavalcante et al., 2012	Fortaleza, Brasil	Urbano/ costeiro e suburbano/ costeiro	fevereiro de 2005 a julho de 2005	Deposição total	Cromatografia Gasosa acoplado ao Detetor de Ionização de Chama (GC-FID)	<u>PAH</u> : Fl; Phe; Ft; Pyr; Cry; B[b]Ft; B[k]Ft; B[a]P; InP e B[g,h,i]P
Skrdlíková et al., 2011	Brno, República Checa	Suburbano	maio 2006 a junho 2008	Deposição húmida	GC-MS	<u>PAH</u> : Acy; Ace; Fl; Phe; Ant; Ft; Pyr; B[a]A; Cry; (B[b]Ft); B[k]Ft; B[a]P; InP; DB[a,h]A e B[g,h,i]P
Guo & Lee, 2011	Singapura, Singapura	Urbano/ costeiro	Não especificado	Não especificado	GC-MS	<u>PAH</u> : Ace; Acy; Ant, B[a]A; B[a]P; B[b]Ft; B[k]Ft; Cry; DB[a,h]A; InP; Ft; B[g,h,i]P; Flu; Naph; Phe e Pyr
Dreyer et al., 2010	Hamburgo, Alemanha	Semirural	outubro 2007 a maio 2008	Deposição total	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas de segunda ordem com ionização por electrospray (HPLC-ESI-MS/MS)	<u>Compostos perfluorados (PFC's)</u> : ácido perfluorobutanossulfônico(PFBS); ácido perfluorooctanossulfônico(PFOS); ácido perfluorooctanoico(PFOA); ácido perfluorobutanoico(PFBA); ácido perfluorohexanoico(PFHxA); ácido perfluoroheptanoico(PFHpA); ácido perfluorononanoico(PFNA); ácido perfluorodecanoico(PFDA); ácido perfluorododecanoico(PFDoDA); N-metil perfluorooctano sulfonamido etanol(MeFOSE); n-methylperfluorobutane sulfonamidoethanol (MeFBSE); perfluoroheptane sulfonato (PFHpS); ácido perfluoroundecanoico (PFUnDA); ácido perfluorotridecanoico(PFTriDA); ácido perfluoro n-tetradecanoico(PFTeDA); N-Etil Perfluorooctano Sulfonamido Etanol(EtFOSE); Perfluorohexano sulfonato(PFHxS)
Huang et al., 2010	Shenzhen, China	Urbano/ costeiro	março 2005 a novembro 2009	Deposição húmida	IC	<u>Ácidos</u> : metanoico; etanoico; oxálico
Wang et al., 2010	Monte Tai, China	Rural	setembro 2005 a agosto 2007	Deposição húmida	HPLC - Fluor.	<u>PAH</u> : Fl; Phe; Ant; Ft; Pyr; B[a]A; Cry; B[b]Ft; B[k]Ft; B[a]P e DB[a,h]A

Tabela 1 - Compostos orgânicos identificados na água da chuva e apresentados na literatura (cont.)

Referência	Local/país	Tipo de local	Período de amostragem	Deposição Húmida/Total	Técnicas analíticas	Compostos
He & Balasubramanian, 2010	Singapura, Singapura	Urbano/costeiro	junho 2007 a maio 2008	Deposição húmida	GC-MS	<u>PAH</u> : Naph; Acy; Ace; Fl; Phe; Ant; Ft; Pyr; B[a]A; Cry; B[b]Ft; B[k]Ft; B[a]P; InP; DB[a,h]A e B[g,h,i]P <u>Pesticidas organoclorados (OCP)</u> : α -Hexaclorociclohexano (α -HCH); β -HCH; γ -HCH; δ -HCH; p,p' -Diclorodifenildicloroetano (DDD); p,p' -Diclorodifenildicloroetileno (DDE) e p,p' -diclorodifeniltricloroetano (DDT)
Huston et al., 2009	Brisbane, Austrália	Urbano	abril 2007 a março 2008	Deposição total	GC-MS	<u>PAH</u> ^b : Pyr; Ft; Ant; Ac <u>Fenólicos</u> : fenol; 4-metilfenol; 2-nitrofenol; pentaclorofenol <u>Herbicidas</u> : ametrina, atrazina; diuron; imazina
Gaga et al., 2009	Ancara, Turquia	Urbano	dezembro 2000 a junho 2002	Deposição húmida	GC-MS	<u>PAHs</u> : Naph, Acy, Fl, Phe, Ft, Pyr, B[a]A, Cry, B[b]Ft, B[k]Ft, B[a]P, InP, DB[a,h]A e B[g,h,i]P
Huang et al., 2009	Guangzhou, China	Urbano e Suburbano	março 2005 a janeiro 2006	Deposição total	GC-MS	<u>PAH</u> : Acy; Ace; Fl; Phe; Ant; Ft; Pyr; B[a]A; Cry; B[b]Ft; B[k]Ft; B[a]P; InP e B[g,h,i]P
Xu et al. 2008	Guangzhou, China	Urbano	setembro 2003 a fevereiro 2004	Deposição total	GC-MS	<u>n-Alcanos</u> : (C ₁₄₋₃₃); C ₁₄ ; C ₁₈ ; C ₂₄ ; C ₂₅ <u>n-Alquilciclo-Hexanos</u> : (C ₅₋₁₉); C ₉ ; C ₁₁ ; C ₁₇ ; <u>Ácidos gordos</u> : (C ₈₋₂₄); C ₁₆ <u>Triterpenos</u> : - <u>Terpanos tricíclicos</u> : C ₁₉ ; C ₂₀ ; C ₂₁ ; C ₂₃ ; C ₂₄ ; C ₂₅ ; C ₂₆ ; C ₂₈ ; C ₂₉ - <u>Terpanos tetracíclicos</u> ^a : C ₂₄ ; 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano; 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano; 17 α (H), 21 β (H)-30-norhopane; 17 α (H), 21 β (H)-30-norneohopane <u>Esteróide</u> ^a : C ₂₇ , 13(H),17 α (H)- diacolestano(20S); C ₂₇ , 13 β (H),17 α (H)- diacolestano(20R), C ₂₇ , 13 α (H),17 β (H)-diacolestano(20S); C ₂₇ , 13 α (H),17 β (H)-diacholestane(20R); C ₂₈ , 13 β (H),17 α (H)-diaergostano(20S) <u>PAH</u> : Naph; Fl; Phe; Ant; Ft; Pyr; B[a]P; Ace; Acy; Reteno(Rt); Benzo[g,h,i]fluranteno(B[g,h,i]Ft); Benzo[e]pirene(B[e]P); Terfenil(tPh); Metilnaftaleno(MNaph); Dimetilnaftaleno(DMNaph); Trimetilnaftaleno(TrMNaph); Tetrametilnaftaleno(TMNaph); 1,10-Bifenil(1,10-BiPh); Metilbifenil(MBiPh); Dimetilbifenil(DMBiPh); Trimetilbifenil(TMBiPh); Dibenzofurano(DBFu); Metildibenzofurano(MDBFu); Dimetildibenzofurano(DMDBFu); Metilfluoreno(MFI), Dimetilfluoreno(DMFI), Dibenzotiofeno(DBT), Metildibenzotiofeno(MDBT); Dimetildibenzotiofeno(DMDBT); Trimetildibenzotiofeno(TMDBT); Metilfenantreno(MPhe); Dimetilfenantreno(DMPhe); Trimetilfenantreno(TMPhe)

<i>Referência</i>	<i>Local/país</i>	<i>Tipo de local</i>	<i>Período de amostragem</i>	<i>Deposição Húmida/Total</i>	<i>Técnicas analíticas</i>	<i>Compostos</i>
Arsene et al., 2007	Iasi, Roménia	Urbano	abril 2003 a dezembro 2006	Deposição húmida	IC	<u>Ácidos:</u> metanoico; etanoico; oxálico; propanoico; pirúvico <u>Outros compostos:</u> metanossulfato de etilo
Avery et al., 2006	Wilmington, Carolina do Norte, USA	Urbano/ costeiro	setembro 1996 a maio 1998	Deposição húmida	IC	<u>Ácidos:</u> metanoico; etanoico; oxálico; láctico; succínico; malónico; pirúvico e maleico
Polkowska et al., 2006	Wrzeszcz, Brzezno, runia, Chelm, Gdansk Polónia	Urbano/ costeiro	novembro 2003 a outubro 2004	Deposição húmida	HPLC – UV	Formaldeído
Polkowska et al., 2006	Kmiecin, Solnica, ztutowo, Nowy Dwor Gdanski Polónia	Urbano/ Costeiro	novembro 2003 a outubro 2004	Deposição húmida	HPLC – UV	Formaldeído
Polkowska et al., 2006	Kazimierzowo, Elblag, Polónia	Rural/ Costeiro	novembro 2003 a outubro 2004	Deposição húmida	HPLC – UV	Formaldeído
Tsapakis et al., 2006	Finokalia, Grécia	Rural/ costeiro	novembro 2000 a maio 2001	Deposição total	GC-MS	<u>PAH:</u> Fl; Phe; Ant; Σ metil-fenantrenos (Σ C1-Phe) ^c ; Ft; Σ dimetil-fenantrenos (Σ DMPs) ^c ; Pyr; Σ metil-fluoranteno/pireno (Σ C1-202) ^c ; Rt; 4(H)-ciclo[cd]pireno (4H-CY); B[a]A; CrytPeh; Σ metil-crisenos (Σ C1-Cry) ^c ; B[b]Ft; B[k]Ft; Benzo[b,j,k]fluoranteno (B[b,j,k]Ft); Benzo[e]pireno (B[e]P); B[a]P; Perileno (Per); antantreno (Anth); InP, DB[a,h]A; B[g,h,i]P; Coroneno (Cor)
Olivella, 2006	Lago Maior, Itália	Semirrural	julho 2003 a janeiro 2003	Deposição húmida	GC-MS	<u>PAH:</u> Acy; Ace; Fl; Phe; Ant; Ft; Pyr; B[a]A; Cry; B[a]P; DB[a,h]A; B[g,h,i]P; InP e Benzo[b,k]fluoranthene (B[b,k]Ft)
Yoboué et al., 2005	Lamto, Costa de Marfim	Rural	janeiro 1995 a dezembro 2002	Deposição húmida	IC	<u>Ácidos:</u> carboxílico; etanoico; propanoico; oxálico
Fries & Püttmann, 2004	Frankfurt/Main, Eisingen, Dammbach, Kustrin Alemanha	Urbano, suburbano, e rural	julho 2001 e novembro 2001	Deposição húmida	GC-MS	4-nonilfenol (4-NP)

Tabela 1 - Compostos orgânicos identificados na água da chuva e apresentados na literatura (cont.)

Referência	Local/país	Tipo de local	Período de amostragem	Deposição Húmida/Total	Técnicas analíticas	Compostos
Okochi et al., 2004	Yokohama, Japão	Urbano, costeiro	maio 1999 a novembro 2000	Deposição húmida	GC-MS	VOC: - <u>Hidrocarbonetos clorados</u> : Diclorometano (DCM); Triclorometileno (TRL); Tetracloroetileno (TEL); 1,2-Dicloroetano (1,2-DCE); Tetracloro de carbono (CTC); 1,1,1-Tricloroetano (1,1,1-TCE) - <u>Hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos</u> : T; B; m,p-Xy; o-Xy; p-Diclorobenzeno (p-DCB)
Basheer et al., 2003	Singapura, Singapura	Urbano	outubro 2001 a janeiro 2002	Deposição húmida	GC-MS	<u>PAH</u> : Naph; Ace; Acy; Fl; Phe; Ant; Ft; Pyr; B[a]P; Cry; B[a]P; InP; DB[a,h]A; B[g,h,i]P; Benz[<i>a</i>]fluoranteno(B[a]Ft); (B[k]Ft); Dibenz[<i>a</i>]antraceno(DB[a]A) <u>OCP</u> : α -HCH; Lindano (γ -HCCH); β -HCH; Heptacoloro; Aldrina; Dieldrina; Endrina; Endossulfanos; p,p'-DDD; p,p'-DDT; Endrina aldeído; Metoxicloro
Seitzinger et al., 2003	New Brunswick, Nova Jérσία, Estados Unidos	Suburbano	abril a junho 1999 abril a junho 2000	Deposição húmida	Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa com ionização por electrospray à pressão atmosférica (LC-APESI-MS)	<u>Ácidos</u> : nonanoico; 1,4-butanodicarboxílico; pentanoico; hidroxibutanedioico <u>Outros compostos</u> : Alquilureia; cafeína; imidazole e N-2-propeniureia
Sigha-Nkamdjou et al., 2003	Zoétélé, Camarões	Rural	setembro 1996 a abril 2000	Deposição húmida	IC	<u>Ácidos</u> : carboxílico; etanoico; propanoico e oxálico
Zunckel et al., 2003	Acegua, Melo, Treinta e Tres, Uruguai	Rural, Urbano, Urbano	1999 a 2000	Deposição húmida	HPLC-UV	<u>Ácidos</u> : metanoico e etanoico
Hu et al., 2003	Singapura, Singapura	Urbano/costeiro	novembro 1999 a outubro 2000	Deposição húmida	IC	<u>Ácidos</u> : carboxílico e etanoico
Tanner & Law, 2003	Hong Kong, China	Urbano	maio 1999 a maio 2000	Deposição total	IC	<u>Ácidos</u> : etanoico; metanoico; oxálico e propanoico
Robert et al., 2002	Dunedín, Nova Zelândia	Urbano	abril 1999 a março 2000	Deposição húmida	IC	<u>Ácidos</u> : etanoico; metanoico e oxálico

<i>Referência</i>	<i>Local/país</i>	<i>Tipo de local</i>	<i>Período de amostragem</i>	<i>Deposição Húmida/Total</i>	<i>Técnicas analíticas</i>	<i>Compostos</i>
Peña et al., 2002	As Pontes, Galiza, Espanha	Rural	agosto 1996 a agosto 1997	Deposição húmida	Eletroforese capilar (CE), Cromatografia líquida de ultra performance com detetor UV (UPLC-UV)	<u>Ácidos</u> : etanoico; cítrico; metanoico; láctico e oxálico <u>Aldeídos</u> : acetaldeído; acroleína; benzaldeído; butanal; crotonaldeído; formaldeído e propanal
Balasubramanian et al., 2001	Singapura, Sigapura	Urbano	agosto 1997 a julho 1998	Deposição húmida	IC	<u>Ácidos</u> : etanoico e metanoico
Kiss et al., 2001	Tihany, Hungria	Rural	janeiro 1995 a fevereiro 1996	Deposição húmida	HPLC - Fluor.	<u>PAH</u> : Fl; Phe; Ant; Ft; Pyr; B[a]A; Cry; B[g,h,i]P; B[k]Ft; B[a]P; DB[a,h]A; B[B]Ft
Kawamura et al., 2001	Los Angeles, Califórnia	Urbano	Inverno 1981 a Primavera de 1984	Deposição total	GC-MS, HPLC-UV	<u>Monoácidos</u> : ácido metanoico; ácido etanoico; ácido propanoico; ácido 2-metilpropanoico; ácido valérico; ácido caproico; ácido heptanoico; ácido octanoico; ácido nonanoico e ácido benzoico <u>Diácidos</u> : ácido oxálico; ácido malónico; ácido metilmalónico; ácido maleico; ácido succínico; ácido fumárico; ácido metilsuccínico; ácido metilmaleico; ácido glutárico; ácido dimetilmaleico; ácido 2-metilglutárico; ácido 3-metilglutárico; ácido adípico; ácido pimélico; ácido azelaico; ácido sebáico; ácido ftálico; ácido 3-metilftálico e ácido 4-metilftálico <u>Aldeídos</u> : formaldeído; acetaldeído; propanal; butanal; glioxal e metilglioxal
Walna et al., 2001	Poznan, Wielkopolski National Park, Polónia	Urbano, rural	novembro 1996 a novembro 1999	Não especificado	HPLC-UV	<u>PAH</u> : Naph; Ace; Fl; Phe; Ant; Ft; Pyr; B[a]A; Cry; DB[a,h]A; InP; B[a]P; B[g,h,i]P; B[b]Fl; B[k] Fl
Guidotti et al., 2000	Reiti, Itália	Urbano, Suburbano, Urbano – industrial	1997	Deposição húmida	GC-MS	<u>PAH</u> : Naph; Acy; Ace; Fl; Phe; Ant; Ft; Pyr; B[a]A; Cry; B[b]Ft; B[k]Ft; B[a]P; DB[a,h]Ant; B[g,h,i]P e InP <u>Ftalatos</u> : Dietilftalato; Diisopropilftalato; Dipropilftalato; Diisobutilftalato; Dibutilftalato; Benzilbutilftalato; Dioctilftalato
Manoli et al., 2000	Imathia, Grécia	Urbano-industrial e Rural	setembro 1996 a maio 1997	Deposição total	HPLC - Fluor.	<u>PAH</u> : Naph; Phe; Ant; Fl; Pyr; B[a]A; Cry; B[b]Fl; B[k]Fl; B[a]P; DB[a,h]A; B[g,h,i]P; InP e B[e]P
Kieber, 1999	Wilmington, Carolina do Norte, USA	Urbano	junho 1996 a fevereiro 1998	Deposição húmida	HPLC - UV	Formaldeído

Tabela 1 - Compostos orgânicos identificados na água da chuva e apresentados na literatura (cont.)

Referência	Local/país	Tipo de local	Período de amostragem	Deposição Húmida/Total	Técnicas analíticas	Compostos
Satsangi et al., 1998	Gopalpura, Índia	Rural	julho a setembro 1996	Deposição húmida	IC	<u>Ácidos</u> : etanoico e metanoico
Morales et al., 1998	Maracaibo, Venezuela	Urbano/ costeiro	outubro 1995 a novembro 1996	Deposição húmida	IC	<u>Ácidos</u> : carboxílico e etanoico
Kiss et al., 1996	Veszprém, Hungria	Urbano	agosto 1994	Deposição húmida	HPLC - UV HPLC - Fluor.	<u>PAH</u> : Naph; Fl; Phe; Ant; Ft; Pye; B[a]A; Cry; B[b]Ft; B[k]Ft; B[a]P; B[g,h,i]P
Dickhut & Gustafson, 1995	Condado de Mathews, Virgínia, EUA	Rural	janeiro a dezembro 1991	Deposição total	GC-MS	<u>PAH</u> ^b : Fl; Phe; Ft; Pyr; B[a]A; Cry; B[e]P e B[a]P
Dankwardt et al., 1994	Bavária e Baixa Saxónia, Alemanha	Rural	junho 1990 a novembro 1992	Deposição total	GC-MS	Atrazina
Sakugawa et al., 1993	Los Angeles, Califórnia, EUA	Urbano/ costeiro	setembro 1985 a agosto 1991	Deposição húmida	GC-MS e HPLC-UV	<u>Ácidos</u> : etanoico e metanoico <u>Aldeídos</u> : Formaldeído; acetaldeído; glioxal; metilglioxal
Lacaux et al., 1992	Dimonika, República do Congo	Rural/ costeiro	novembro 1979 a setembro 1984	Deposição total	IC	<u>Ácidos</u> : carboxílico e etanoico
Avery et al., 1991	Wilmington, Carolina do Norte, USA	Urbano/ costeiro	outubro 1987 a setembro 1990	Deposição húmida	IC	<u>Ácidos</u> : etanoico e metanoico
Levsen et al., 1991	Hanover, Alemanha	Urbano	dezembro 1988 a março 1990	Deposição húmida	GC-FID, GC/MS, HPLC - Fluor. HPLC-UV	<u>N-alcanos</u> : C ₁₇ H ₃₆ - n-C ₄₀ H ₈₂ ; <u>Ácidos gordos</u> : n-C ₆ H ₁₃ COOH a n-C ₂₉ H ₅₉ COOH; <u>Aldeídos</u> : formaldeído, acetaldeído e propanal; <u>Fenóis não nitrados</u> : Fenol; 2-, 3- e 4-metilfenol e 2-, 3- e 4-dimetilfenol; <u>Nitrofenóis</u> : 4-nitrofenol; 2-nitrofenol; 2,4-dinitrofenol; 3-metil-4-nitrofenol e 2,6-dimetil-4-nitrofenol <u>PAH</u> : Ft; Pyr; B[a]A; Cry; B[e]P; B[b]Ft; B[k]Ft; B[a]P; DB[a,h]A; B[g,h,i]P e InP

<i>Referência</i>	<i>Local/país</i>	<i>Tipo de local</i>	<i>Período de amostragem</i>	<i>Deposição Húmida/Total</i>	<i>Técnicas analíticas</i>	<i>Compostos</i>
Kawamura, 1990	Los Angeles, Califórnia USA	Urbano/costeiro	março 1982 e abril 1983	Deposição total	GC-MS GC-FID	Ácidos monocarboxílicos saturado alifáticos (C ₁ -C ₂₈); ácidos gordos insaturados (C _{16:1} , C _{18:1} e C _{18:2}); ácido benzoico; ácido toluico (ácido 3-metilbenzoico e ácido 4-metilbenzoico); fenol; 2-metilfenol; 3-metilfenol; 2-nitrofenol; 2-nitro-4-metilfenol; ácidos voláteis (C ₁ -C ₉); ácido etanoico; ácido metanoico e ácido propanoico
Czuczwa et al., 1988	Dübendorf, Suíça	Urbano	fevereiro 1985 a novembro 1985	Deposição húmida	GC-MS, GC-FID	Alquilbenzenos; naftalenos; 1-metilnaftalenos; 2-metilnaftalenos; bifenil; etilbenzeno; α-HCH; γ-HCH; <u>PAH</u> : Phe; Pyr; B[a]P; <u>VOC</u> : TRL; TEL; T; EB; m,p-Xy; o-Xy; o-DCB; 1,2,4-Trimetilbenzeno (1,2,4-TMB)
McVeety & Hites, 1988	Michigan, América	Rural/costeiro	Verão 1983	Deposição húmida	GC-MS	<u>PAH</u> : Phe; Ant; Ft; Pyr; B[a]A; B[e]P; B[a]P; InP; B[g,h,i]P; Criseno-trifenileno (CrytPh);
Kawamura, Abril_1986	Los Angeles, Ojai, Mt. Pinos, Snow Valley e Wrightwood, Califórnia, EUA	Urbano, Semirural Rural	1982-1983	Deposição total	GC-FID	n-Alcanes ^b , <u>PAH</u> : Naph; Ft; Pyr; Phe; 2-Metilnaftaleno(2-MNaph); 1-Metilnaftaleno(1-MNaph); 2,6-Dimetilnaftaleno(2,6-DMNaph); <u>Ácidos monocarboxílicos</u> : C ₅ -C ₃₀ ; <u>Ácidos gordos insaturados</u> : C ₁₅ -C ₃₀ ; C _{16:1} ; C _{18:1} (ácido oleico); C _{18:2} (ácido linoleico); <u>Ácidos benzoicos</u> : ácido benzoico; ácido 3-metilbenzoico e ácido 4-metilbenzoico <u>Fenóis</u> : fenol; 2-metilfenol; 4-metilfenol; 2-nitrofenol; 2-nitro-3-metilfenol
Kawamura, Agosto_1986	Los Angeles, Califórnia, USA	Urbano	março 1982 e novembro 1982	Deposição total	GC-MS	<u>PAH</u> : Naph; Fl; Phe; Ft; Ant; Pyr; Cry; B[a]A; B[k]Ft; B[e]P; B[a]P; B[g,h,i]P; 2-MNaph; 1-MNaph; 2,6-DMNaph; Per e Cor; <u>Ácidos gordos de cadeia curta</u> : C ₅ -C ₁₁ <u>Ácidos gordos de cadeia longa</u> : C ₁₂ -C ₃₀ <u>Ácidos benzoicos</u> : ácido benzoico; ácido 3-metilbenzoico e ácido 4-metilbenzoico; <u>Fenóis</u> : fenol; 2-metilfenol; 4-metilfenol; 2-nitrofenol; 2-nitro-4-metilfenol <u>N-alcanos</u> ^c
Leuenberger et al., 1985	Portland, Oregon, EUA	Urbano	fevereiro a abril 1984	Deposição húmida	GC-MS	Fenol; 2-metilfenol; 3-metilfenol; 4-metilfenol; 2-metoxifenol; 2,6-dimetilfenol; 2,4-dimetilfenol; 2,5-dimetilfenol; 3,5-dimetilfenol; 3,4-dimetilfenol; 2,6-diclorofenol; C3-fenóis; 2,4,6-triclorofenol; 2,4,5-triclorofenol; 2,3,4,6-tetrachlorophenol; 2-nitrofenol; 2,4-diclorofenol; tetraclorofenol; pentaclorofenol
Kawamura e Kaplan, 1983	Los Angeles, Califórnia USA	Urbano/costeiro	dezembro 1981 a março 1982	Deposição total	GC-MS	<u>Hidrocarbonetos alifáticos</u> : n-C ₁₃ a n- C ₃₅ <u>PAH</u> : Fl; Phe; Ft e Pyr <u>Ftalatos</u> : dimetil; dietil; di-n-butil; benzyl; butil; di-n-octil e bis(2-etilhexil) ftalatos; <u>Ácidos gordos</u> : C ₁₂ ; C ₁₆ ; C ₁₈ ;

Tabela 1 - Compostos orgânicos identificados na água da chuva e apresentados na literatura (cont.)

Referência	Local/país	Tipo de local	Período de amostragem	Deposição Húmida/Total	Técnicas analíticas	Compostos
						<p>Aldeídos: Benzaldeído, 1,4-benzenodicarboxaldeído; 9-antracenocarboxaldeído e (1, 1'-bifenil)-4-Carboxaldeído</p> <p>Cetonas:</p> <p>Alquilcetonas: C₆; C₇; C₈; C₁₈</p> <p>Trifenilcetonas: 9H-fluoren-9-one e fenantren-9,10-dione; Alquifuranonas (R = C₂-C₁₂, γ-lactonas): benzofuranona; isobenzofuranona; isobenzofuranones; quinolona;</p> <p>VOC: Halocarbonos (1,2- dicloroetano; clorofórmio; 1,1,1-tricloroetano; tetracloroetano) e hidrocarbonos (T; EB; m-Xileno (m-Xy); propilbenzeno (PB);</p> <p>Ácidos:</p> <p>Ácidos monocarboxílicos alifáticos (C₆-C₃₀);</p> <p>Ácidos gordos Mono- e diinsaturados: (C_{16:1}; C_{18:1} e C_{18:2});</p> <p>Ácidos α, ω-dicarboxílicos alifáticos: (C₄-C₁₂);</p> <p>Ácidos β-hidroxi; ácido Cumárico; ácidos ftálicos;</p> <p>Álcoois: 4-metil-3-hexanol; 3-metoxi-2-butanol; 3,7-dimetil-6-octen-01; ciclodecanol; 2-metil-1-dodecanol; fenilmetanol; 2,3-dihidro-1H-inden-1-013; clorobenzenoetanol; 2-hidroxi-3-(2-propenil)benzaldeído; nonadecanol; 1-fenantrenol; fenol; 2-nitrofenol; 4-bromofenol; 3,4,5-trimetilfenol; 2-(1,1-dimetiletil)-6-metilfenol;</p>
Quaghebeur et al., 1983	Melsbroek, Bélgica	Urbano	novembro 1978 a agosto 1980	Deposição total	TLC	PAH: Ft; B[b]Ft; B[k]Ft; B[a]P; B[g,h,i]P e InP
	Libramont, Bélgica	Rural	setembro 1979 a agosto 1980	Deposição total		
Meyers & Kites, 1982	Bloomington, Indiana, EUA	Semirrural	outubro 1979 a maio 1980	Deposição húmida	GC-FID e CG-MS	Ácidos gordos (C ₁₂ a C ₂₈) e n-alcanos (C ₂₃ a C ₃₁)

^a A lista exaustiva dos compostos orgânicos identificados encontra-se no Anexo I.

^b Compostos demonstrados estarem presentes nas amostras.

^c Não especificado claramente quais são os compostos.

Como se pode ver na Tabela 1, múltiplos compostos orgânicos têm sido identificados nas águas da chuva de diferentes locais um pouco por todo o mundo, tais como, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), compostos orgânicos voláteis (VOC), ácidos orgânicos e hidratos de carbono (HC). A maioria dos estudos focou-se na investigação de compostos específicos e não na pesquisa de todos os compostos presentes na água da chuva de cada local, podendo ser uma desvantagem, possivelmente, devido à indisponibilidade técnica e operacional.

A procura da presença de PAH em águas da chuva prende-se, em parte, com o facto de alguns deles, conterem entre dois a oito anéis aromáticos, serem considerados Poluentes orgânicos persistentes (POP) e se encontrarem, ubiquamente, no meio ambiente (água, ar e solo) (Thang *et al.*, 2014). Os PAH apresentam características específicas, tais como elevada volatilidade e transportabilidade a longas distâncias pelo vento, tornando-os importantes contaminantes (Liu *et al.*, 2006). Estes compostos estão entre os poluentes químicos mais tóxicos e podem representar risco de cancro para os seres humanos (Ma *et al.*, 2017), além de serem considerados compostos com potencial capacidade para causar perturbações endócrinas, tendo um impacto adverso na saúde humana (Yin *et al.*, 2016). Os PAH são provenientes, essencialmente, de processos industriais, queima de biomassa (incêndios florestais), refinamento do petróleo, emissões de gasolina e diesel, e da combustão do gás natural (Duodu *et al.*, 2017; Thang *et al.*, 2014). A água da chuva é capaz de remover os PAH presentes na atmosfera, na forma de matéria particulada e de vapor, sendo que os níveis destes compostos encontrados na água da chuva também podem ser usados para avaliar a poluição do ar, assim como para estudar os padrões de remoção destes poluentes durante a deposição húmida (Guo *et al.*, 2014). A incorporação dos PAH na água da chuva depende de alguns fatores, tais como a temperatura e a quantidade de precipitação (Fernández-Amado *et al.*, 2016). Da análise da Tabela 1, verifica-se que os PAH encontrados, com maior frequência, na água da chuva de diferentes locais, são o pireno, criseno, benzeno[a]pireno e o antraceno.

Os VOC incluem uma grande variedade de compostos à base de carbono e voláteis a temperaturas relativamente baixas (Salar-García *et al.*, 2017). A concentração, a variabilidade e o destino atmosférico dos VOC são de elevado interesse para a comunidade científica, porque representam um risco direto para a saúde humana e para o ambiente. Segundo Salar-García *et al.* (2017) os VOC causam modificação genética e são

responsáveis por vários tipos de cancro, como a leucemia. Estes compostos estão entre as espécies químicas orgânicas mais tóxicas, existindo uma necessidade significativa de as remover. Segundo *Mullaugh et al. (2015)* e *Pérez-Rial et al. (2009)* as emissões antropogénicas poderão ser a principal fonte de VOC na atmosfera à escala global, maioritariamente, devido ao uso de combustíveis fósseis. Os autores *Kwon et al. (2016)* sugerem que a presença de VOC nos aerossóis atmosféricos tais como benzeno, tolueno, etilbenzeno, e do m,p-xileno são devidos à proximidade de uma fonte petroquímica. No entanto, os VOC na água da chuva também poderão derivar de uma origem biogénica, como por exemplo os compostos tetracloreto de carbono, tolueno e metilfurano, (produto de oxidação do isopreno) (*Okochi et al. 2004; Mullaugh et al. 2015*).

Relativamente aos ácidos orgânicos, estes são componentes omnipresentes na troposfera de regiões urbanas e rurais (*Avery et al., 2006*). Este tipo de compostos podem ser provenientes de atividades antropogénicas, tais como combustão (*Arsene et al., 2007*) e agricultura, mas também podem ser produzidos durante a oxidação de compostos orgânicos presentes na atmosfera (*Santos et al, 2016*). O resultado destas reações contribui para a existência de ácidos orgânicos na atmosfera, quer na fase gasosa (ex. ácido metanoico e ácido etanoico; (*Seinfeld & Pandis, 2006*)), quer na fase particulada, assim como na fase aquosa. Estas espécies ácidas são removidas da atmosfera por deposição tanto húmida como seca, estando a remoção destas espécies pela chuva também associada ao denominado fenómeno de chuvas ácidas (*Seinfeld & Pandis, 2006*). Os autores *Kieber et al., (2002)*, *Cottrell et al., (2013)*, e *Akpo et al., (2015)* encontraram alguns ácidos orgânicos na água da chuva tais como ácido metanoico, ácido etanoico e alguns ácidos gordos, como ácido oxo-hexanoico, ácido caprílico e ácido mirístico, sendo que os ácidos gordos só foram encontrados pelos autores *Cottrell et al., (2013)*.

Os HC, igualmente conhecidos por sacarídeos, são outro grupo de compostos orgânicos que têm sido identificados na água da chuva (*Mullaugh et al. 2014*), podendo ser agrupados em monossacarídeos (ex. arabinose, glucose, frutose), dissacarídeos (ex. sacarose, trealose), álcoois de açúcares (ex. arabinitol, manitol), e anidro sacarídeos (ex. levoglucosano). A Tabela 2 apresenta alguns HC encontrados em água da chuva e aerossóis atmosféricos, assim como as respetivas fontes naturais (microrganismos, plantas, animais e esporos de fungos) e antropogénicas (queima de biomassa).

Tabela 2 – Fontes de hidratos de carbono na atmosfera.

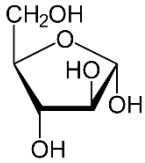
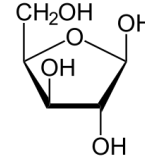
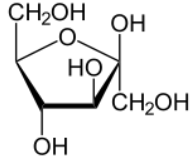
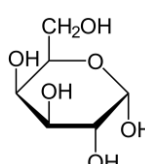
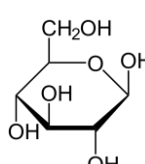
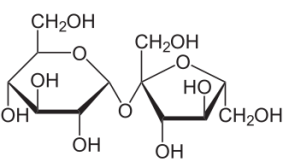
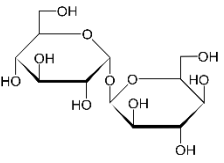
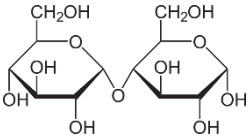
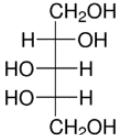
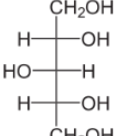
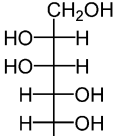
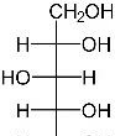
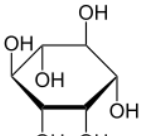
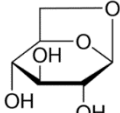
Hidratos de Carbono	Fontes	Referências
<u>Monossacarídeos:</u>		
<p><i>Arabinose</i></p> 	<p>Queima de biomassa Líquenes</p>	<p><i>Krumal et al. (2017)</i> <i>Caseiro et al. (2007)</i></p>
<p><i>Xilose</i></p> 	<p>Queima de biomassa Microrganismos, plantas e animais</p>	<p><i>Zhu et al. (2015)</i> <i>Medeiros et al. (2006)</i></p>
<p><i>Frutose</i></p> 	<p>Líquenes e biota Queima de biomassa</p>	<p><i>Caseiro et al. (2007)</i> <i>Ytri et al. (2007)</i></p>
<p><i>Galactose</i></p> 	<p>Queima de biomassa Microrganismos, plantas e animais</p>	<p><i>Medeiros et al. (2006)</i></p>
<p><i>Glucose</i></p> 	<p>Queima de biomassa Líquenes e biota</p>	<p><i>Krumal et al. (2017)</i> <i>Caseiro et al. (2007)</i></p>
<u>Dissacarídeos:</u>		
<p><i>Sacarose</i></p> 	<p>Queima de biomassa Microrganismos, plantas e animais</p>	<p><i>Ytri et al. (2007)</i> <i>Medeiros et al. (2006)</i></p>
<p><i>Trealose</i></p> 	<p>Esporos de fungos Bactérias Leveduras Microrganismos, plantas e animais</p>	<p><i>Kawamura et al. (2017)</i> <i>Jia et al. (2010)</i> <i>Mikuska et al. (2017)</i> <i>Medeiros et al. (2006)</i></p>

Tabela 2 – Fontes de hidratos de carbono na atmosfera (cont.).

Hidratos de Carbono	Fontes	Referências
<p><i>Maltose</i></p> 	Queima de biomassa	<i>Urban et al. (2014)</i>
<u>Polióis (álcoois de açúcares):</u>		
<p><i>Arabinitol</i></p> 	<p>Esporos de fungos Líquenes Vegetação, fungos e algas</p>	<p><i>Bauer et al. (2008)</i> <i>Dahlman et al. (2003)</i> <i>Fu et al.(2012)</i></p>
<p><i>Xilitol</i></p> 	<p>Queima de biomassa Frutos, bagas, madeira, biota</p>	<p><i>Urban et al. (2014)</i> <i>Caseiro et al. (2007)</i></p>
<p><i>Manitol</i></p> 	<p>Esporos de fungos Líquenes Biota Vegetação, fungos e algas</p>	<p><i>Bauer et al. (2008)</i> <i>Dahlman et al. (2003)</i> <i>Caseiro et al. (2007)</i> <i>Fu et al.(2012)</i></p>
<p><i>Glucitol (Sorbitol)</i></p> 	<p>Queima de biomassa Fungos, líquenes, bactérias, biota</p>	<p><i>Urban et al. (2014)</i> <i>Caseiro et al. (2007)</i></p>
<p><i>Mio-inositol</i></p> 	<p>Esporos de fungos Microorganismos, plantas e animais</p>	<p><i>Kumar et al. (2017)</i> <i>Medeiros et al. (2006)</i></p>
<u>Anidro-sacarídeos:</u>		
<p><i>Levoglucosano (1,6-anidro-beta-D-glucopiranose)</i></p> 	Queima da biomassa	<i>Kumar et al. (2017)</i>

A presença de HC na atmosfera pode fornecer informações sobre o transporte do material biologicamente derivado na atmosfera (*Fu et al., 2012; Mullaugh et al., 2014*), além de que a sua presença pode aumentar a higroscopicidade dos aerossóis e, portanto, afetar o clima, influenciando a formação das nuvens e o albedo (*Mullaugh et al., 2014*).

1.1.1.2. Composição inorgânica da água da chuva

A água da chuva tem sido analisada quanto à sua composição inorgânica um pouco por todo o mundo. A presença de espécies inorgânicas tem sido uma constante, e a sua origem depende das espécies encontradas e dos locais podendo, no entanto, realçar-se espécies de origem natural, provenientes por exemplo de sal marinho e poeiras, e de origem antropogénica, emitidas por indústrias e veículos (*Budhavant et al., 2011*).

Iões, tais como SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , têm sido encontrados, com alguma frequência, em águas atmosféricas e derivam, maioritariamente, de fontes antropogénicas como por exemplo, de fertilizantes, resíduos animais e humanos, emissões de combustíveis fósseis e queima de biomassa (*Budhavant et al., 2011*). A combustão do carvão pode ser a principal fonte de SO_4^{2-} e da atividade agrícola provém o NH_4^+ (*Xu et al., 2015*). Geralmente, o NH_4^+ atmosférico é derivado de reações heterogéneas envolvendo NH_3 . O NH_3 provém, principalmente, de fertilizantes, resíduos animais, mas também resulta da atividade humana, de indústrias e de tratamento de águas residuais (*Z. Xu et al., 2015*).

Relativamente aos metais dissolvidos nas águas da chuva, estes podem ser divididos em três grupos: (a) aqueles que derivam dos aerossóis de sais marinhos (ex. Na, Ca; *Cao et al., 2009*); (b) os que provêm de aerossóis terrestres, como poeiras do solo e emissões biológicas (ex. Al, Ba; *Montoya-Mayor et al., 2013*); e (c) aqueles que derivam de fontes antropogénicas, como indústria, agricultura, queima de combustíveis fósseis e fertilizantes (ex. Ni, Pb, Mn, Cu; *López et al., 2015*). Alguns elementos vestigiais tais como Cd, Cu, Pb, Ni, V, S, Fe, Mn, Cu e Zn estão associados à poluição de tráfego e de indústrias (*Mimura et al., 2016; López et al., 2015*). Segundo *López et al. (2015)* os elementos Ni, V e S estão presentes nos gases oriundos do escape dos veículos automóveis e também podem ser produzidos pelo desgaste dos travões e dos pneus. O Pb é, em grande parte, emitido pela combustão do combustível e pelo desgaste dos travões (*López et al., 2015*). Os veículos a gasolina, por exemplo, emitem elevadas concentrações de Mn e Fe (*López et al., 2015*).

Quanto ao Cu e Zn, segundo os autores *López et al. (2015)* podem também ser provenientes de fábricas de metalúrgica.

1.1.2. Importância de avaliar a composição química da água da chuva de Estarreja

Estarreja é uma pequena cidade industrial localizada na região centro de Portugal, no distrito de Aveiro, onde está integrado parte do ecossistema da ria de Aveiro (*Fernandes et al., 2016*). Assim, esta cidade é classificada como Reserva Ecológica Nacional (REN) e Zona de Proteção Especial (ZPE), devido aos pântanos salgados que são habitats para uma série de espécies animais e vegetais (*Reis et al., 2015; Fernandes et al., 2016*).

Na década de 1930, várias unidades industriais foram instaladas no município de Estarreja, tornando esta região um dos mais importantes polos portugueses da indústria química. A primeira unidade industrial instalada produziu cloro e soda. No entanto, a expansão industrial ocorreu após o início da Segunda Guerra Mundial, com a produção de amónio e amoníaco em 1941 (*Figueiredo et al., 2013*), e de ácido sulfúrico a partir da pirite, (dissulfureto de ferro) na indústria de fertilizantes em 1952 (*Fernandes, 2011*).

Durante a última década, uma parte dos detritos industriais que continham materiais perigosos, como cinzas de pirite, lamas enriquecidas em mercúrio a partir da deposição de cloro-álcali e compostos organoclorados, foram selados e enterrados perto do Complexo Químico de Estarreja (CQE). Embora as melhorias tecnológicas associadas às medidas de remediação implementadas, na última década, pela indústria tenham reduzido a carga ambiental sobre a cidade, o CQE ainda é considerado o maior poluidor da região (*Reis et al., 2015*). Assim, e ao longo dos últimos anos, a região de Estarreja tem sido sujeita a impactos de atividades industriais e urbanas refletindo-se em fenómenos de poluição atmosférica (*Figueiredo et al., 2013*). Atualmente, este complexo é o terceiro polo químico mais importante do país, contando com cinco indústrias químicas principais que trabalham em diferentes campos da química, produzindo compostos orgânicos e inorgânicos, como anilina e derivados, sais de cloro-álcali ou alumínio, resinas de PVC e fertilizantes (*Figueiredo et al., 2013; Reis et al., 2015; Fernandes et al., 2016*).

Borrego & Pio em 1991 concluíram que os aerossóis atmosféricos na Zona Industrial de Estarreja continham compostos orgânicos (cloreto de vinilo, benzeno, anilina) emitidos pelas indústrias. As características mutagénicas e carcinogénicas de alguns dos compostos

orgânicos processados na Zona Industrial são motivo de preocupação devido aos efeitos negativos na saúde humana, nomeadamente a inalação prolongada. Além disso, uma investigação sobre as relações entre biomarcadores de exposição e os níveis ambientais de cobre e manganês em poeiras domésticas de Estarreja sugere o CQE como o principal poluidor da região (Reis *et al.*, 2015).

A agricultura e a pecuária continuam a vincular os residentes à terra e a produção de carne de vaca, leite, o plantio de milho e batata são predominantes nestes sectores (Fernandes *et al.*, 2016). As plantas, os animais e os microrganismos contribuem como fontes naturais de espécies químicas para a atmosfera.

Sendo Estarreja uma cidade fortemente industrial, e simultaneamente tão agrícola, é importante avaliar a composição da água da chuva neste local, nomeadamente a composição orgânica, podendo esta ser usada como indicadora das principais fontes que afetam a região.

1.2. Objetivo do trabalho

O presente estudo pretende identificar e quantificar os HC presentes na água da chuva da cidade de Estarreja, assim como identificar as suas principais fontes. Para tal, recolheu-se água da chuva em dois locais distintos da cidade de Estarreja: um na área industrial (industrial - I), e outro fora da área industrial e localizado numa área agrícola (fundo industrial - BG). Além dos distintos locais, as amostragens foram feitas em duas estações diferentes, no inverno, durante os meses de janeiro e fevereiro de 2016, e na primavera, durante o mês de maio do ano supracitado, permitindo avaliar a influência da sazonalidade na composição química da água da chuva. A influência das trajetórias das massas de ar associadas à composição química da água da chuva de Estarreja, nomeadamente de hidratos de carbono, também foi avaliada, recorrendo a modelos de trajetórias determinados com dados de satélite (HYSPLIT; Draxler e Rolph, 2003). A identificação e quantificação dos hidratos de carbono, presentes nas amostras da água da chuva, foi efetuada por GC-MS.

CAPÍTULO 2

Capítulo 2 – Materiais e métodos

2.1. Amostragem da água da chuva

A água da chuva foi coletada em dois locais da cidade de Estarreja, um na área industrial (I; 40°46'19.35"N; 8°34'09.18"W; Figura 2), o outro fora próximo de uma área agrícola em Veiros mais concretamente em Santa Luzia com a designação de fundo industrial (BG; 40°45'12.20"N; 8°37'35.96"W; Figura 2 c). A amostragem foi realizada em dois períodos diferentes, no inverno (janeiro e fevereiro) e na primavera (maio).



Figura 2 – a) Mapa esquemático dos locais de amostragem na cidade de Estarreja: zona industrial e fundo industrial; b) Fotografia do local de amostragem da zona industrial; c) Fotografia do local de amostragem do fundo industrial.

A coleta da água da chuva foi realizada utilizando, em cada local de amostragem, três tubos opacos de PVC (70 cm de altura), com funis de vidro (30 cm de diâmetro) e garrafões de vidro com capacidade de 5 L, estando as amostras protegidas da luz solar direta, como se pode ver nas Figuras 2 b) e c). Os amostradores foram deixados abertos durante cerca de 24 h, tendo-se recolhido a deposição total (isto é, deposição húmida, água da chuva, e deposição seca).

2.2. Preparação das amostras

Após a recolha, as amostras de água da chuva foram transportadas para o laboratório e filtradas através de filtros de membrana Millipore (0,45 μm) de PVDF hidrofílico (fluoreto de polivinilideno) para análise da composição orgânica. Em seguida, as amostras foram divididas em três partes, triplicados de 50 mL, congeladas em frascos de vidro, liofilizadas, e os resíduos sólidos transferidos para frascos de vidro de 2 mL, lavando as paredes do frasco com aproximadamente 1-2 mL de uma solução metanol/água (4:1 V/V) seguida de sonicação durante 30 segundos. O processo de lavagem foi repetido duas vezes e as três lavagens foram combinadas para assegurar a transferência quantitativa. As amostras foram evaporadas até à secura, utilizando uma suave corrente de nitrogénio (*Mullaugh et al., 2014*) para posterior análise dos hidratos de carbono por GC-MS.

Todo o material de vidro, usado neste trabalho, foi lavado por imersão durante 30 minutos numa solução de NaOH (0,1 M), depois lavado com água destilada, seguido de imersão durante 24 h numa solução de HNO₃ (4 M), lavado novamente com água destilada e, finalmente, enxaguado com água ultrapura (Milli-Q).

Na Tabela 3, são apresentadas as amostras de água da chuva recolhidas e os respetivos períodos de amostragem.

Tabela 3 - Amostras de água da chuva e respetivos períodos de amostragem.

Amostras	Período de amostragem	Estações do ano
BG1	19.01.2016 (11h00) até 20.1.2016 (10h00)	<u>inverno</u>
I1	19.01.2016 (12h00) até 20.01.2016 (10h15)	
BG2*	20.01.2016 (10h00) até 21.01.2016 (10h00)	
I2*	20.01.2016 (10h15) até 21.01.2016 (10h15)	
BG3	24.01.2016 (17h15) até 25.01.2016 (13h45)	
I3	24.01.2016 (17h00) até 25.01.2016 (13h30)	
BG4	27.02.2016 (16h15) até 28.02.2016 (10h15)	
I4	27.02.2016 (16h00) até 28.02.2016 (10h00)	
BG5	06.02.2016 (12h00) até 07.02.2016 (09h45)	
I5	06.02.2016 (11h45) até 07.02.2016 (09h30)	
BG6	11.02.2016 (15h45) até 12.02.2016 (10h45)	
I6	11.02.2016 (15h30) até 12.02.2016 (10h30)	
BG7	17.02.2016 (11h45) até 18.02.2016 (10h00)	
I7	17.02.2016(11h30) até 18.02.2016 (09h45)	
BG8	23.02.2016 (16h15) até 25.02.2016 (10h30)	
I8	23.02.2016 (16h00) até 25.02.2016 (10h15)	
BG9	25.02.2016 (10h30) até 26.02.2016 (10h30)	
I9	25.02.2016 (10h15) até 26.02.2016 (10h15)	
BG10	04.05.2016 (17h30) até 06.05.2016 (10h20)	
I10	04.05.2016 (17h00) até 06.0.2016 (10h00)	
BG11	06.05.2016 (10h20) até 07.05.2016 (11h45)	
I11	06.05.2016 (10h00) até 07.05.2016 (11h00)	
BG12	07.05.2016 (11h15) até 08.05.2016 (10h15)	
I12	07.05.2016 (11h00) até 08.05.2017 (10h00)	
BG13	08.05.2016 (10h15) até 09.05.2016 (10h15)	
I13	08.05.2016 (10h00) até 09.05.2016 (10h00)	
BG14	09.05.2016 (10h15) até 10.05.2016 (10h15)	
I14	09.05.2016 (10h00) até 10.05.2016 (10h00)	
BG15	10.05.2016 (10h15) até 11.05.2016 (10h15)	
I15	10.05.2016 (10h00) até 11.05.2016 (10h00)	
BG16	11.05.2016 (10h15) até 12.05.2016 (19h15)	
I16	11.05.2016 (10h00) até 12.05.2016 (19h00)	

* Volume insuficiente para análise

2.3. Análise dos hidratos de carbono por GC-MS

2.3.1. Reação de Sililação

A reação de sililação, Figura 3, tem como objetivo a substituição do hidrogénio pelo grupo trimetilsililo (TMS), reduzindo a polaridade do analito e a formação de ligações de hidrogénio (Orata, 2007), aumentando a volatilidade e estabilidade dos compostos.

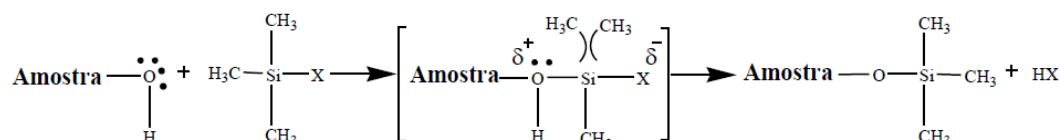


Figura 3- Mecanismo geral da reação de sililação (adaptado de Orata (2007)).

Esta reação ocorre através do ataque nucleófilo ao átomo de silício, obtendo-se um estado de transição bimolecular (SN₂) (Orata, 2007). A eficiência da reação depende do agente de sililação, pois quanto mais forte for a aceitação de cargas do composto sililado, maior é o rendimento da reação. O agente de sililação mais comum é a *N*-*O*-Bis-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (BSTFA), que possui um forte grupo CF₃ sacador de elétrons. Este grupo tem um efeito estabilizador no grupo de saída, carregado negativamente, permitindo que a substituição ocorra (Söderholm *et al.*, 2010). O solvente habitualmente utilizado nas reações de sililação é a piridina, que é higroscópico e inibe a formação de produtos secundários. O catalisador mais comumente usado é trimetilclorossilano (TMS) dado que acelera as taxas de reação (Söderholm *et al.*, 2010).

No presente trabalho, uma parte das amostras obtida após o passo de secura total, foi derivatizada através da reação de sililação, adicionando 40 µL de piridina, 40 µL de BSTFA e 8 µL de cloreto de TMCS em cada frasco, seguido de aquecimento a 70 °C durante 1 h, para posterior análise por GC-MS (para a identificação dos contaminantes orgânicos presentes em água da chuva). Foram também realizados brancos do procedimento pelo método descrito anteriormente.

Relativamente à análise por GC-MS foi usado um método direcionado para a análise de hidratos de carbono em águas da chuva (Mullaugh *et al.*, 2014). Assim, as amostras derivatizadas foram analisadas num equipamento da Shimadzu Corporation GC/MS-QP5050A, equipado com uma coluna capilar de sílica fundida ZB-5MSi com 35 m de comprimento, um diâmetro de 0,25 mm e uma espessura de 0,25 µm, usando hélio como gás

de arraste, com uma pressão constante de 88 kPa à entrada da coluna. O volume de amostra injetado foi de 1 μL , as injeções realizaram-se em duplicado e usou-se o modo de “splitless”.

O programa de temperaturas usado para a coluna foi o seguinte: 65°C, a temperatura inicial do forno, mantendo-se durante um minuto, depois foi aumentada para 180 °C a uma taxa de 20 °C min^{-1} , seguida de um pequeno aumento para 220 °C a 3 °C min^{-1} , um rápido aumento para 280 °C a 20 °C min^{-1} , seguido de um aumento lento a 3 °C min^{-1} para a temperatura final de 300 °C, mantida durante dois minutos. A temperatura do injetor foi de 280 °C, e a da interface foi de 300 °C (Mullaugh *et al.*, 2014).

Os espectros de massa foram analisados para a gama m/z de 50-700. A identificação dos compostos foi realizada por comparação dos espectros de massa de cada composto com as bibliotecas espectrais de massa, onde apenas as semelhanças superiores a 85% foram aceites.

2.3.2. Reação de Acetilação

A reação de acetilação consiste na introdução de um grupo acetilo (COCH_3) numa molécula que contenha hidrogénios ativos (tais como, grupos hidroxilo, tiol e amina) podendo ser convertidos em ésteres, tioésteres e amidas, respetivamente (Orata, 2007). Nestas reações, o grupo hidroxilo atua como nucleófilo atacando o grupo carbonilo do derivatizante (Figura 4).

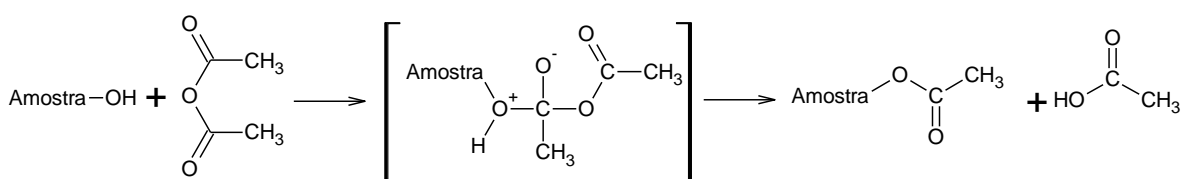


Figura 4- Mecanismo geral da reação de acetilação (adaptado de Mohebbi (2008)).

A reação de acetilação melhora a estabilidade dos compostos que são termicamente lábeis, inserindo grupos de proteção na molécula. Este processo de derivatização pode originar produtos extremamente polares, tais como açúcares suscetíveis de separação por GC e, conseqüentemente, é uma alternativa útil ou complementar à silição (Orata, 2007). O anidrido acético é considerado um dos agentes de derivatização mais triviais nestas reações, sendo que o seu excesso é removido após a conclusão da reação, de forma a evitar

efeitos destrutivos na coluna e uma derivatização secundária quando a amostra for injetada no GC-MS.

No presente trabalho, após a secura das amostras, via corrente de nitrogénio, cada amostra foi dividida em duas partes, sendo que uma foi usada para o processo de redução-acetilação (a fim de analisar os açúcares), a outra foi usada apenas para a acetilação (a fim de se analisarem os polióis). Para tal, foram efetuadas 3 adições sucessivas de 200 μL de água ultrapura ao frasco de 2 mL que continha a amostra, de seguida, levou-se ao *vortex* para solubilizar todo o material e separou-se em 100 μL para cada tubo do evaporador centrífugo (centrífuga que funciona a vácuo, contendo um sistema de aquecimento, sendo utilizada para a remoção de solventes e para concentrar amostras, mantendo a integridade da mesma), sendo que num dos tubos se procedeu primeiramente à redução, seguida da reação de acetilação, no outro apenas se procedeu à reação de acetilação.

Cada tubo foi colocado no evaporador centrífugo até à evaporação total da água ultrapura. A cada tubo do evaporador centrífugo foram adicionados 20 μL de padrão interno, retirados da solução mãe com concentração de 0,2 mg/mL, sendo que o padrão interno usado na análise de açúcares foi a 2-desoxi-glucose, o usado na análise de polióis foi o isosorbide.

2.3.2.1. Análise de Polióis

Para a análise dos polióis (metodologia de acetilação), também conhecidos por álcoois de açúcares, procedeu-se à derivatização usando 3 mL de anidrido acético como agente derivatizante, e 450 μL de 1-metilimidazole como catalisador. De seguida, foram incubados, num bloco de aquecimento, durante 30 minutos, depois num banho de gelo adicionaram-se 3 mL de água ultrapura e 2,5 mL de diclorometano. Após o passo anterior, procedeu-se à centrifugação durante 30 s a 3000 rpm e aspirou-se a fase aquosa por sucção; o procedimento foi repetido novamente. Procedeu-se à lavagem da fase orgânica duas vezes com 3 mL de água ultrapura, centrifugou-se e aspirou-se a fase aquosa. De seguida, os tubos foram colocados no evaporador centrífugo até à secura total do diclorometano. Foi adicionado 1 mL de acetona anidra e evaporado no evaporador centrífugo. Depois da secagem, foi adicionado mais 1 mL de acetona anidra e evaporado até à secura. Por fim, foram adicionados 250 μL de acetona anidra para transferir a amostra para um tudo de 2 mL sendo que estes foram evaporados no evaporador centrífugo e armazenados no exsiccador até

à injeção. Antes da injeção no GC-MS os acetatos de alditol foram dissolvidos em 20 µL de acetona anidra. Para análise, utilizou-se um equipamento da Shimadzu GC/MS-QP2010 Ultra, equipado com uma coluna capilar DB-1, com comprimento de 30 m, um diâmetro de 0,25 mm e uma espessura de 0,10 µm. O gás de arraste usado foi o hélio e o volume de amostra injetado foi de 1 µL, usando uma razão de *split* de 33.

O programa de temperaturas utilizado para a coluna foi, inicialmente, de 140 °C, aumentou-se para 180 °C a uma taxa de 5 °C min⁻¹, manteve-se durante 8 min, aumentou-se para 250 °C a 5 °C min⁻¹, outro rápido aumento para 325 °C a 40 °C min⁻¹, e manteve-se durante 1 min. A temperatura do injetor foi de 250 °C e da interface foi de 325 °C.

2.3.2.2. Análise de Açúcares

Para análise de açúcares (metodologia de redução-acetilação) procedeu-se, primeiramente, à redução com NaBH₄ (15% em NH₃ 3 M, 1 h, 30 °C), sendo que os açúcares redutores ficaram todos na forma de polióis. Num banho de gelo foram adicionados 2x25 µL de ácido acético glacial a fim de parar a reação de redução e, de seguida, realizou-se o procedimento explicado no ponto anterior (2.3.2.1).

2.4. Quantificação dos hidratos de carbono

Os espectros de massa foram analisados para a gama *m/z* de 33 a 700. Os hidratos de carbono foram identificados com base no tempo de retenção e no espectro de massa dos padrões. Para a identificação usaram-se padrões de açúcares e de polióis, sendo que os padrões de açúcares utilizados foram o levoglucosano, a arabinose, a glucose e a sacarose e o polioliol foi o mio-inositol; na ausência dos padrões de arabinitol e de glucitol procedeu-se, em primeiro lugar, à redução da arabinose, e da glucose para que estes dois açúcares ficassem na forma de polióis. Os padrões foram preparados com diferentes concentrações (2,0x10⁻³ mg/L; 4,0x10⁻³ mg/L; 2,0x10⁻² mg/L; 4,0x10⁻² mg/L; 8,0x10⁻² mg/L) a partir da solução mãe, com concentração de 0,2 mg/mL, com os quais se construíram curvas de calibração linear, usando a razão da área do analito pela área do padrão interno em função da razão da massa do analito pela massa do padrão interno.

2.4.1. Quantificação de Polióis

A existência de picos nos cromatogramas obtidos pela acetilação indica a presença de acetatos de alditol que foi confirmada com a injeção prévia de padrões. O espectro de massa e o tempo de retenção garantiram a presença de alguns acetatos de alditol nas amostras.

2.4.2. Quantificação de Açúcares

A existência de picos nos cromatogramas obtidos por redução seguida de acetilação indica a presença de açúcares, que foi confirmada com a injeção prévia de padrões. Nas amostras podem existir açúcares e polióis, sendo que com o passo da redução todos os açúcares, à exceção dos que não são redutores, ficam na forma de polióis. Após a derivatização com anidrido acético, os polióis ficam na forma de acetatos de alditol. Para obter a massa de açúcares, subtrai-se a massa do polioliol obtida pelo processo de redução-acetilação à massa obtida para o polioliol no processo de acetilação. Se não houver nenhum pico no cromatograma da acetilação correspondente ao tempo de retenção e ao espectro de massa do açúcar, significa que toda a massa do polioliol obtida pelo processo de redução-acetilação corresponde à massa de açúcar.

2.4.2.1. Quantificação da Frutose

Após a redução do grupo carbonilo da frutose esta transforma-se em manitol e glucitol, nas percentagens de 43 e 57, respetivamente, sendo quantificada na forma de acetato de manitol e acetato de glucitol (*Messias, 2014*). Para confirmar se a manose, existente na forma de acetato de manitol, identificada nos cromatogramas obtidos na análise de açúcares correspondia à frutose, recorreu-se aos espectros obtidos pela reação de sililação; se não fosse encontrado nenhum pico correspondente à manose nos cromatogramas da sililação significava que toda a manose presente nas amostras provinha da frutose. Portanto, toda a massa de manose existente na amostra corresponde a 43%, e os restantes 57% dizem respeito à massa da glucose que contribui para a frutose. Quanto à massa de glucose existente na amostra, esta foi conseguida subtraindo à massa da glucose na forma de acetato de alditol (obtida por redução seguida de acetilação) a massa do glucitol que contribuiu para a frutose e a massa do glucitol obtida apenas por acetilação.

2.4.3. Análise da Falta de Ajuste

A análise da falta de ajuste foi realizada para os dados obtidos do modelo de regressão linear, tendo-se verificado que todas as curvas (dados apresentados no Anexo II) apresentaram um bom ajuste ao modelo linear, dado que o “*p-value*” determinado foi superior a um nível de significância de 0.05 (α), conforme apresentado na Tabela 4. Para cada curva de calibração obtida para os diversos padrões recorreu-se ao teste de Dixon, a fim de averiguar se os pontos que saíam fora dos intervalos de confiança eram valores atípicos.

Tabela 4 - Valores do “*p-value*” resultantes da avaliação da falta de ajuste dos dados da calibração ao modelo de regressão linear.

<i>Hidratos de Carbono</i>	<i>p-value</i>	<i>Metodologia</i>
<i>Açúcares:</i>		
Levoglucozano	0,92	Redução-Acetilação
	0,83	Acetilação
Arabinose	0,88	Redução-Acetilação
Glucose	0,91	Redução-Acetilação
Sacarose	0,89	Redução-Acetilação
	0,42	Acetilação
<i>Polióis:</i>		
Arabinitol	0,83	Acetilação
Mio-inositol	0,88	Redução-Acetilação
	0,95	Acetilação
Glucitol	0,27	Acetilação

2.4.4. Intervalo de confiança do modelo

Procedeu-se ao cálculo do intervalo de confiança (CI) do modelo (Anexo II) com um nível de confiança de 95%, tendo sido calculado com base na seguinte fórmula (Equação 1):

$$CI_{modelo} = Y \pm t_{(\alpha, n-2)} \times S_{y/x} \times \sqrt{\left[\frac{1}{n} + \frac{(X-\bar{x})^2}{S_{xx}} \right]} \quad (1)$$

Onde Y corresponde à razão da área do analito pela área do padrão, α é o nível de significância, $n-2$ o número de graus de liberdade, X corresponde à razão de massas do analito com o padrão interno, $S_{y/x}$ corresponde ao desvio padrão residual da reta de regressão linear, n é de pontos assinalados na reta, \bar{x} o valor de X médio, S_{xx} e é a soma dos quadrados dos desvios do X.

2.4.5. Fatores de resposta dos hidratos de carbono

A quantificação dos hidratos de carbono foi efetuada recorrendo aos fatores de resposta (FR) obtidos a partir das curvas de calibração de regressão linear (Anexo II). Os FR foram calculados para os açúcares levoglucosano, arabinose (que foi usada como padrão representativo das pentoses, tais como a ribose e a xilose), glucose (que foi usada como padrão para as hexoses, tais como a manose e a galactose) e sacarose (padrão representativo dos dissacarídeos como trealose, maltose e celobiose) e para os polióis mio-inositol, arabinitol (que foi representativo para o xilitol) e glucitol (que foi representativo para o manitol). Para calcular os FR recorreu-se à Equação 2 que corresponde ao declive da reta. Após análise das retas de calibração e dos respetivos intervalos de confiança do modelo (Anexo II), verificou-se que os limites de confiança continham o zero como ordenada na origem, e como tal pode considerar-se que o b (interseção na origem) é igual a zero, obtendo-se assim a Equação 3.

$$FR = \left(\frac{A_a}{A_{p.I.}} - b \right) \times \left(\frac{m_{p.I.}}{m_a} \right) \quad (2)$$

$$\frac{A_a}{A_{p.I.}} = FR \times \frac{m_a}{m_{p.I.}} \leftrightarrow m_a = \left(\frac{A_a}{A_{p.I.}} \right) \times \left(\frac{m_{p.I.}}{FR} \right) \quad (3)$$

Onde FR é o fator de resposta, $A_{p.i.}$ é a área do padrão interno, A_a corresponde à área do analito, m_a é a massa do analito, $m_{p.i.}$ é a massa do padrão interno, e b representa a ordenada na origem.

Os valores dos FR obtidos para os hidratos de carbonos encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Fatores de resposta dos hidratos de carbono.

Hidratos de Carbono	FR	Metodologia
<u>Açúcares:</u>		
Levoglicosano	1,0	Redução-Acetilação
	1,7	Acetilação
Arabinose	1,2	Redução-Acetilação
Glucose	0,97	Redução-Acetilação
Sacarose	0,58	Redução-Acetilação
	0,45	Acetilação
<u>Polióis:</u>		
Arabinitol	2,2	Acetilação
Mio-inositol	1,0	Redução-Acetilação
	1,5	Acetilação
Glucitol	1,3	Acetilação

O FR para o levoglicosano na metodologia de redução-acetilação foi obtido com a extração do ião 81 m/z e o padrão interno 2-desoxi-glucose foi obtido com a extração do ião 115 m/z , sendo que esta extração só foi usada para o levoglicosano na metodologia de redução-acetilação. A extração do ião 81 m/z apenas foi usada para o levoglicosano na redução-acetilação porque este anidro-sacarídeo saía co-eluído com um reagente o que dificultava a integração da área deste anidro-sacarídeo para posterior quantificação. Os valores das concentrações, obtidas pelos dois modos, foram coerentes quando obtidas pela redução-acetilação e quando obtidas pela acetilação.

2.4.6. Limites de detecção e de quantificação

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram avaliados para cada um dos padrões a fim de se poder comparar com os valores obtidos para as amostras, recorrendo-se às seguintes Equações 4 e 5:

$$LD = \left(\frac{3 \times S_{yx} - b}{m} \right) \times conc_{P.I.} \quad (4)$$

$$LQ = \left(\frac{10 \times S_{yx} - b}{m} \right) \times conc_{P.I.} \quad (5)$$

Onde S_{yx} é o erro padrão da estimativa, b a ordenada na origem, m o declive e $conc_{P.I.}$ a concentração de padrão interno.

No entanto, os valores do LD determinados foram superiores ao valor do primeiro padrão de concentração mais baixa (Tabela 6) e tendo em conta as baixas concentrações dos analitos, presentes nas amostras de água da chuva, usou-se posteriormente, o valor correspondente ao do padrão de mais baixa concentração como referencial para distinguir a menor concentração capaz de produzir um sinal analítico.

Tabela 6 - Valores do limite de detecção (LD), do limite de quantificação (LQ) e da concentração do padrão de mais baixa concentração obtidos a partir das curvas de calibração.

<i>Hidratos de Carbono</i>	<i>LD (mg/L)</i>	<i>LQ (mg/L)</i>	<i>Conc. do padrão mais baixo (mg/L)</i>	<i>Metodologia</i>
<u><i>Açúcares:</i></u>				
Levoglicosano	$8,72 \times 10^{-3}$	$3,15 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$	Redução-Acetilação
	$2,23 \times 10^{-2}$	$8,36 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-3}$	Acetilação
Arabinose	$6,36 \times 10^{-3}$	$1,95 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$	Redução-Acetilação
Glucose	$5,35 \times 10^{-2}$	$1,54 \times 10^{-1}$	$2,0 \times 10^{-3}$	Redução-Acetilação
Sacarose	$1,10 \times 10^{-1}$	$3,35 \times 10^{-1}$	$2,0 \times 10^{-3}$	Redução-Acetilação
	$3,84 \times 10^{-2}$	$1,33 \times 10^{-1}$	$2,0 \times 10^{-2}$	Acetilação
<u><i>Polióis:</i></u>				
Arabinitol	$6,60 \times 10^{-3}$	$2,07 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$	Acetilação
Mio-inositol	$3,87 \times 10^{-2}$	$1,13 \times 10^{-1}$	$4,0 \times 10^{-3}$	Redução-Acetilação
	$3,50 \times 10^{-2}$	$1,15 \times 10^{-1}$	$4,0 \times 10^{-3}$	Acetilação
Glucitol	$2,95 \times 10^{-2}$	$8,85 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$	Acetilação

2.4.7. Percentagens de recuperação

As percentagens de recuperação foram calculadas para cada analito distinto encontrado nas diferentes amostras de água da chuva. Para tal, prepararam-se triplicados de soluções padrão mistas, cada uma com um volume final de 50 mL, sendo que se adicionaram 10 µL de cada padrão, com uma concentração de 0,2 mg/mL (o que corresponde a uma massa de padrão de 2×10^{-3} mg). Os padrões utilizados foram o levoglucosano, a ribose, a xilose, o mio-inositol, a manose, a glucose, a galactose, a sacarose, a trealose, a maltose e a celobiose. De seguida, congelaram-se as três soluções padrão mistas para posterior liofilização. Após a liofilização das misturas, procedeu-se à extração com metanol/água (4:1 V/V), como descrito no ponto 2.2 e 2.3.2 do presente trabalho, para posterior análise por GC-MS. Na Tabela 7, são apresentados valores médios das percentagens de recuperação e os respetivos desvios padrão.

Tabela 7 - Percentagens de recuperação de cada hidrato de carbono.

<i>Hidratos de Carbono</i>	<i>% Recuperação</i>
<i>Açúcares:</i>	
Levoglucosano	99 (± 16)
Ribose	94 (± 5)
Arabinose	92 (± 2)
Xilose	79 (± 10)
Manose	102 (± 15)
Glucose	91 (± 20)
Galactose	97 (± 17)
Sacarose	83 (± 18)
Trealose	85 (± 36)
Maltose	55 (± 16)
Celobiose	56 (± 17)
<i>Polióis:</i>	
Mio-inositol	92 (± 22)

2.4.8. Cálculo da média pesada e do desvio padrão

Os resultados da quantificação dos hidratos de carbono serão também expostos como médias pesadas em volume, de forma semelhante à de outros estudos da composição química da água da chuva (*Santos et al., 2011*). A média pesada em volume (VWA, Equação 6) é definida do seguinte modo: partindo do princípio que as espécies e as amostras são preservadas durante a mistura, a concentração resultante é a média (*Seinfeld & Pandis, 2006*). A VWA dos parâmetros químicos e os respetivos desvios-padrão (SD_{VWA} , Equação 7) devem ser calculados da seguinte forma:

$$VWA = \frac{\sum_{i=1}^n X_i P_i}{\sum_{i=1}^n P_i} \quad (6)$$

$$SD_{VWA} = \left[\frac{n \sum_{i=1}^n P_i^2 (X_i)^2 - (\sum_{i=1}^n X_i P_i)^2}{(\sum_{i=1}^n P_i)^2 \times (n-1)} \right]^{1/2} \quad (7)$$

Onde P_i é a quantidade de precipitação correspondente à amostra i , X_i é o valor medido correspondente a um dado parâmetro da amostra, e n é o número de amostras.

2.5. Trajetórias de massas de ar

As amostras foram avaliadas tendo em conta as condições atmosféricas durante o período de amostragem. Além disso, as trajetórias das massas de ar durante o período de amostragem foram calculadas utilizando o modelo HYSPLIT (“Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model”), desenvolvido por Draxler e Rolph (2003) no Laboratório Nacional de Administração Atmosférica Oceânica e Laboratório de Recursos Atmosféricos (NOAA / ARL). As trajetórias foram geradas para 48h, para as altitudes de 10 m e 500 m e calculadas a cada 6 h para cada dia de chuva (5 trajetórias correspondentes a 24h de amostragem). As amostras de água da chuva foram classificadas em dois grupos de acordo com as trajetórias das massas de ar às quais estavam associadas: marítimas (massas de ar do Oceano Atlântico); e terrestres (massas de ar transportadas por terra). Sempre que 60% ou mais das trajetórias calculadas fossem de trajetória similar, a amostra era classificada como pertencente ao grupo maioritário de trajetórias.

CAPÍTULO 3

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

3.1. Caracterização das amostras com base nas trajetórias das massas de ar associadas

As amostras foram classificadas de acordo com as trajetórias das massas de ar às quais estiveram associadas, sendo que estas foram calculadas para 10 m e 500 m de altura, porém não foram observadas diferenças relevantes entre as trajetórias obtidas para as duas altitudes. Na Figura 5, são apresentadas duas trajetórias das massas de ar geradas para 48 h, para 10 m de altura, e calculadas a cada 6 h, escolhidas como representativas das trajetórias das massas de ar associadas às amostras de águas da chuva. As trajetórias das massas de ar associadas a todas as amostras de água da chuva coletadas estão apresentadas no Anexo III.

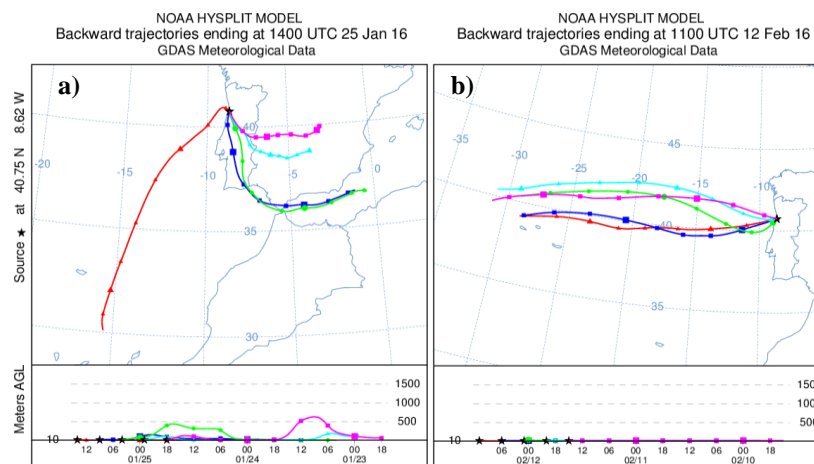


Figura 5 - Trajetórias das massas de ar geradas durante 48 h, a uma altitude de 10 m e calculadas a cada 6 h (aproximadamente), sendo que estas foram escolhidas como representativas das trajetórias das massas de ar associadas a todas as amostras de água da chuva. A) Trajetórias das massas de ar associadas à amostra de inverno BG3, representativas das amostras associadas a massas de ar terrestres; B) Trajetórias das massas de ar associadas à amostra de inverno BG6, representativas das amostras associadas a massas de ar marítimas.

As primeiras cinco amostras de inverno (BG1, I1, BG2, I2, BG3, I3, BG4 e I4) foram associadas a massas de ar terrestre e as restantes (BG 5, I5, BG 6, I 6, BG 7, I 7, BG 8, I 8, BG 9 e I 9) foram associadas a massas de ar marítimas. No caso das amostras de primavera, todas elas foram associadas a massas de ar terrestres.

A Figura 6 apresenta as trajetórias das massas de ar associadas a cada amostra de água da chuva e os valores de precipitação acumulada para cada dia de recolha das amostras de águas da chuva, para os dois locais de amostragem, zona industrial e fundo industrial, e evidencia as amostras de inverno e primavera.

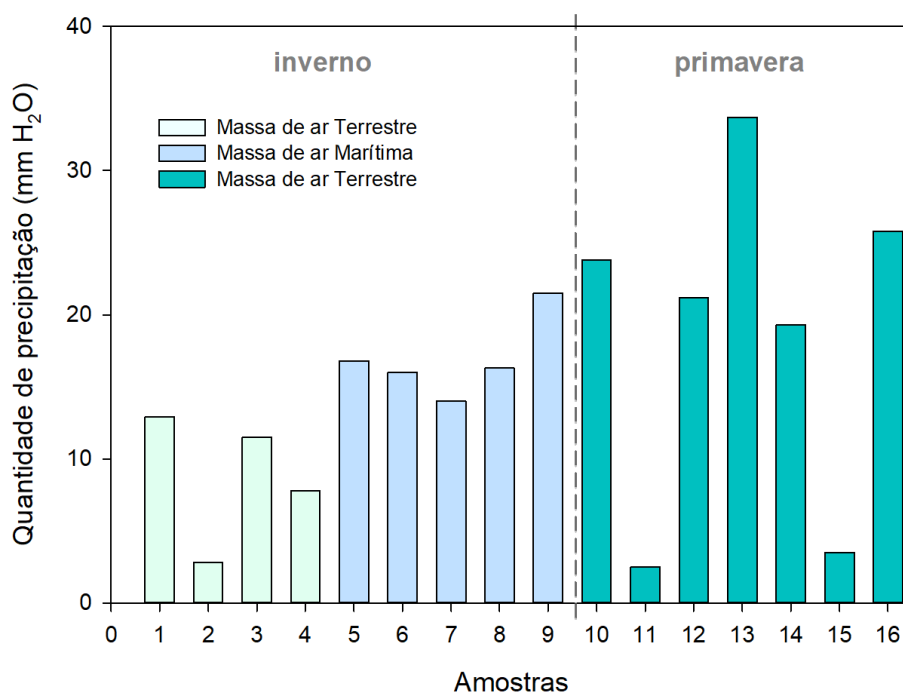


Figura 6 - Quantidade de precipitação das amostras de água da chuva coletadas em diferentes dias na zona industrial e no fundo industrial

Na Figura 6, pode verificar-se que há uma variabilidade na quantidade de precipitação de dia para dia nas duas estações (inverno e primavera), sendo que na primavera a variabilidade é mais notória. Os volumes de precipitação associados às amostras de primavera foram, tendencialmente, superiores aos volumes de precipitação associados às amostras de inverno, com exceção das amostras 11 e 15 cujo volume foi inferior.

3.2. Concentração de hidratos de carbono na água da chuva de Estarreja

A presença de hidratos de carbono na água da chuva de Estarreja foi avaliada através da análise de cromatogramas e através dos espectros de massa dos picos encontrados nas amostras quando analisadas por GC-MS. Nas Figuras 7 e 8, são apresentados dois cromatogramas obtidos para uma amostra de primavera (BG15), rica em hidratos de carbono e obtidos com a metodologia de redução-acetilação e de acetilação, respetivamente. Nesta amostra foram identificados diversos hidratos de carbono, possivelmente porque é uma amostra mais concentrada devido ao baixo volume de precipitação.

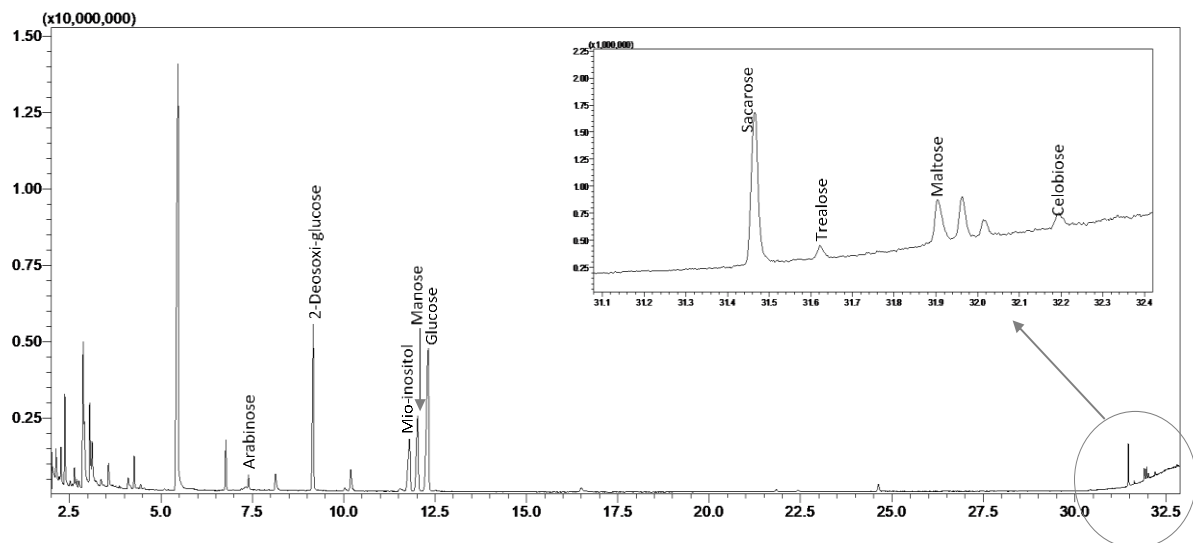


Figura 7 - Cromatograma obtido para a amostra BG15 com a metodologia redução-acetilação, onde se indicam os hidratos de carbono identificados.

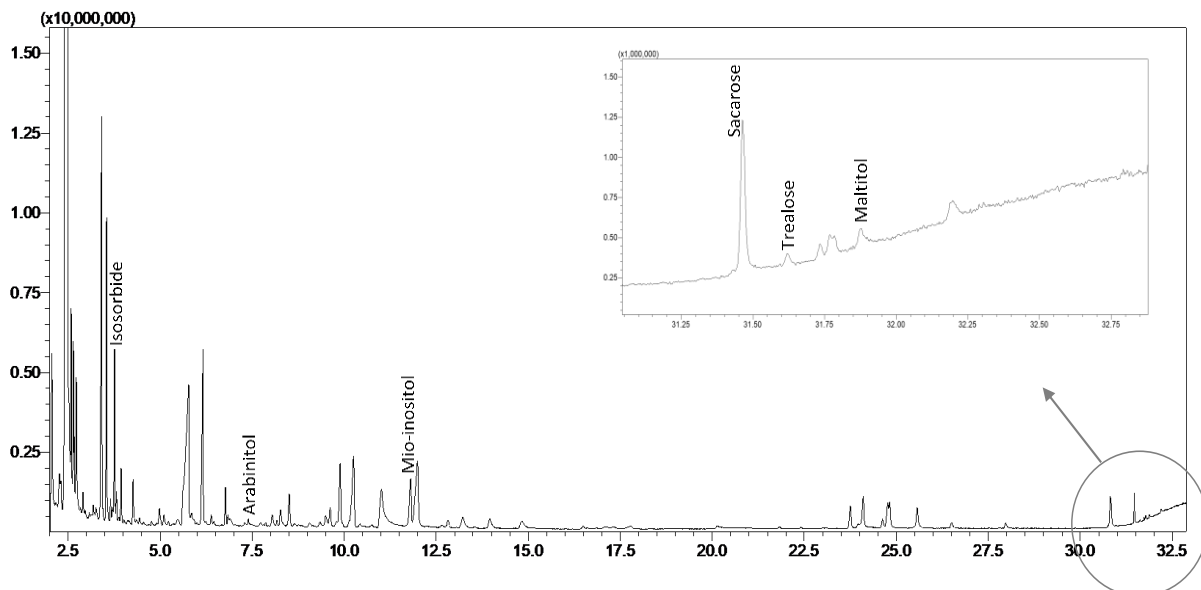


Figura 8 - Cromatograma obtido para a amostra BG15 com a metodologia acetilação, onde se indicam os hidratos de carbono identificados.

A Tabela 8 apresenta as concentrações médias pesadas em volume (VWA) e os respetivos desvios padrão (SDvwa) dos HC encontrados na água da chuva de Estarreja. Os resultados estão agrupados tendo em conta a estação do ano, o local de amostragem, e as trajetórias das massas de ar associadas às amostras. Os valores das concentrações dos HC obtidos para cada amostra encontram-se apresentados no Anexo IV.

Tabela 8 - Concentração média pesada em volume (nM) dos hidratos de carbono na água da chuva e os respetivos desvios padrão pesados. Os valores estão agrupados tendo em conta a estação do ano de amostragem, o local de amostragem e as trajetórias das massas de ar associadas às amostras.

HC (nM) Amostras		Levoglucosano	Arabinose	Arabinitol	Mio - Inositol	Glucose	Galactose	Frutose	Sacarose	Trealose
<u>inverno</u>	BG total (n=8)	31 (± 11)	9,2 (± 3,5)	3,8 (± 1,7)	2,6 (± 1,8)	31 (± 6)	7,2 (± 7,2)	40 (± 16)	30 (± 6)	14 (± 5)
	I total (n=7)	40 (± 5)	12 (± 4)	6,5 (± 2,0)	7,7 (± 2,4)	34 (± 9)	17 (± 8)	46 (± 10)	27 (± 6)	4,3 (± 1,5)
	BG marítimo (n=5)	31 (± 15)	12 (± 4)	1,3 (± 1,3)	2,1 (± 2,1)	31 (± 7)	ND	45 (± 21)	27 (± 7)	17 (± 6)
	I marítimo (n=5)	42 (± 3)	10 (± 4)	6,5 (± 2,3)	9,0 (± 2,4)	40 (± 8)	20 (± 11)	38 (± 9)	28 (± 7)	4,8 (± 1,9)
	BG terrestre (n=3)	30 (± 7)	1,6 (± 1,6)	10 (± 4)	4,0 (± 4,0)	31 (± 7)	26 (± 26)	25 (± 4)	37 (± 15)	7,6 (± 2,7)
	I terrestre (n=3)	34 (± 9)	17 (± 11)	6,4 (± 4,3)	4,4 (± 4,4)	18 (± 9)	7,8 (± 7,8)	68 (± 31)	25 (± 10)	2,9 (± 0,4)
	BG total / terrestre (n=7)	21 (± 11)	36 (± 14)	13 (± 4)	119 (± 41)	98 (± 21)	2,8 (± 1,5)	296 (± 89)	72 (± 21)	11 (± 6)
	I total / terrestre (n=7)	23 (± 7)	15 (± 5)	5,9 (± 1,6)	26 (± 10)	44 (± 18)	4,7 (± 1,4)	81 (± 26)	36 (± 15)	13 (± 6)

Total - Totalidade das amostras num determinado local
n - Número de eventos de chuva
ND - Não detetado

Nas amostras de água da chuva de Estarreja foram encontrados diversos HC tais como anidro-sacarídeos (levoglucosano), açúcares (ribose, arabinose, xilose, glucose, galactose e frutose), polióis (arabinitol, xilitol, mio-inositol, manitol, glucitol e maltitol) e dissacarídeos (sacarose, trealose, maltose e celobiose). Dos HC identificados, só foram quantificados os que apresentavam valores de concentração superiores à concentração mais baixa do respetivo padrão. A ribose, a xilose, o xilitol, o glucitol, o manitol, a maltose, o

maltitol e a celobiose foram identificados, mas as concentrações eram vestigiais pelo que os respectivos valores (Anexo IV) não foram considerados para a Tabela 8.

3.2.1. Efeitos da sazonalidade e dos locais de amostragem nas concentrações dos hidratos de carbono

Na Figura 9, são apresentadas as concentrações médias pesadas em volume de cada HC obtidas para cada local de amostragem (zona industrial e fundo industrial) nas duas estações em que ocorreu a amostragem (inverno e primavera).

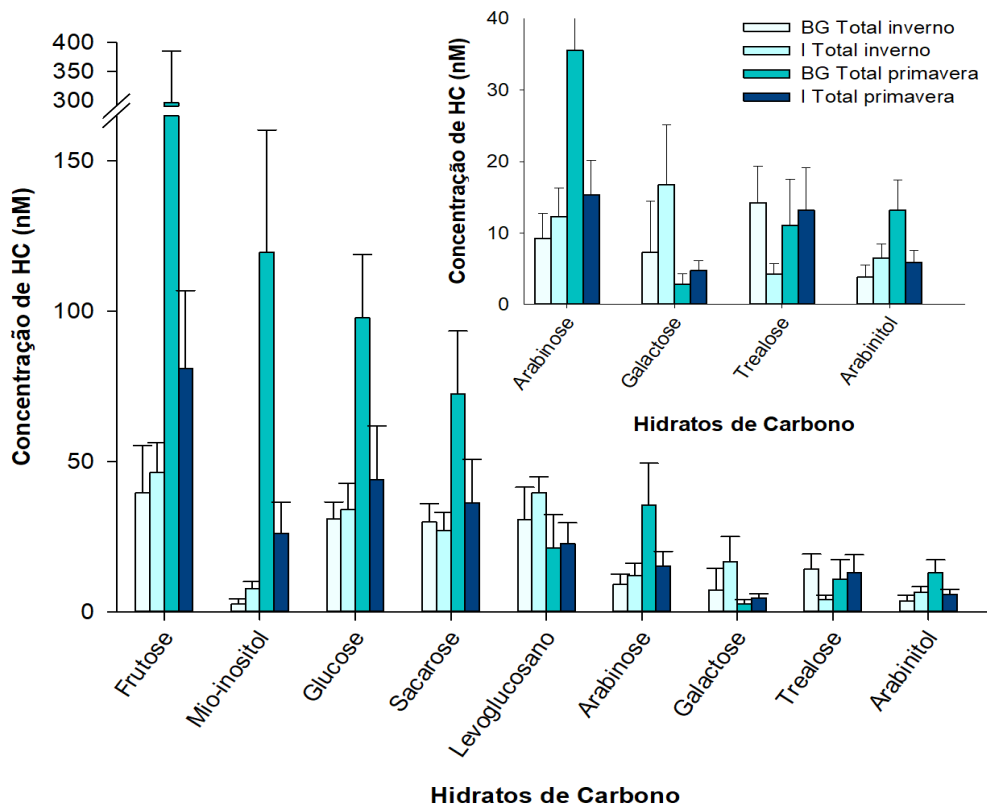


Figura 9 - Concentrações médias pesadas dos hidratos de carbono encontrados na água da chuva de Estarreja da zona industrial (I) e do fundo industrial (BG), durante o inverno e a primavera de 2016.

Na Tabela 9 e na Figura 10, são apresentadas as percentagens molares obtidas para cada HC a partir do total de HC quantificados, em cada local de amostragem e nas duas estações do ano (inverno e primavera).

Tabela 9- Percentagens molares dos hidratos de carbono na água da chuva.

		Hidratos de carbono (% molar)									Total HC (nM)
Amostras		Levoglicosano	Arabinose	Arabinitol	Mio - Inositol	Glucose	Galactose	Frutose	Sacarose	Trealose	
<u>inverno</u>	BG total	18	5	2	2	18	4	24	18	8	168
	I total	20	6	3	4	18	9	24	14	2	
<u>primavera</u>	BG total	3	5	2	18	15	0	44	11	2	670
	I total	9	6	2	11	18	2	32	15	5	

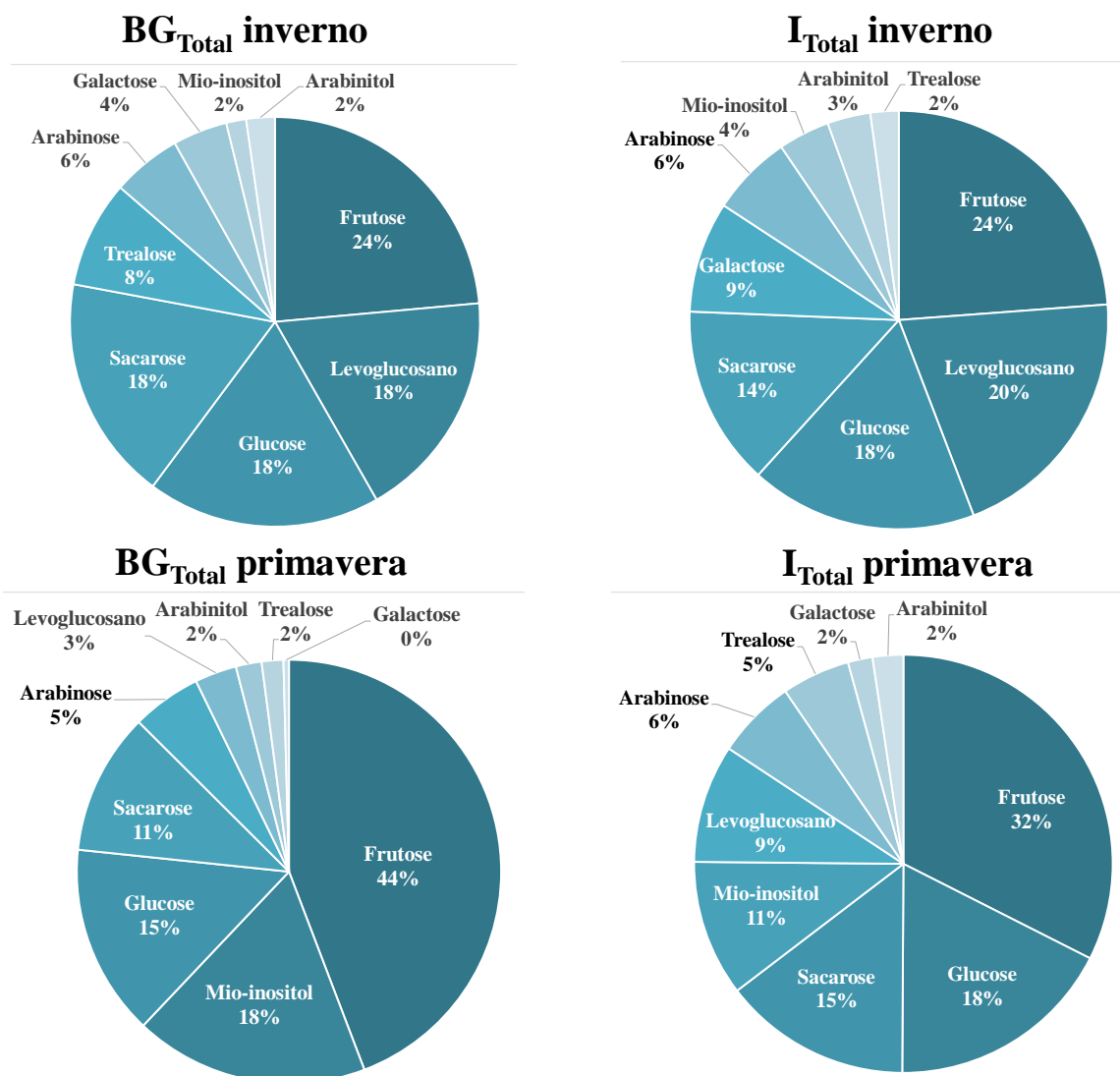


Figura 10 - Gráficos representativos das percentagens molares dos hidratos de carbono na água da chuva.

Da análise da Figura 9, pode concluir-se que a frutose, o mio-inositol, a glucose e a arabinose apresentaram a mesma tendência nos dois locais de amostragem e nas duas estações de ano, sendo que as maiores concentrações encontradas para estes HC foram na primavera, tendo-se destacado os valores no fundo industrial, o que sugere que as plantas durante a estação de crescimento (primavera) são as principais fontes destes HC na água da chuva. De facto, como evidenciado na Tabela 9, o total de HC em molar obtidos na primavera são superiores aos obtidos no inverno, e muito maiores no fundo industrial (670 nM) que na zona industrial (249 nM).

As concentrações médias pesadas em volume da frutose variaram com a sazonalidade, sendo que as concentrações obtidas na primavera foram significativamente superiores às obtidas no inverno, tanto na zona industrial ($p = 0,0105$), como no fundo industrial ($p = 0,0003$). *Mullaugh et al. (2014)* também encontraram valores de concentração para a frutose superiores na primavera (44 nM) relativamente aos obtidos no inverno (3 nM). Segundo *Fu et al. (2012)*, a frutose apresenta valores de concentração mais elevados na primavera do que nas outras estações do ano, tendo sido no verão e no inverno que os autores obtiveram menores valores de concentração para este açúcar. De acordo com os mesmos autores, os valores de concentração mais elevados da frutose, na primavera, devem-se às emissões de pólenes. De facto, os valores de concentração médios pesados na primavera foram maiores no fundo industrial do que na área industrial ($p = 0.0005$), o que se poderá dever a uma maior influência dos pólenes no fundo industrial, dado que este local de amostragem se situa numa área agrícola. As percentagens molares obtidas para a frutose quer no inverno quer na primavera, tanto no fundo industrial como na zona industrial, indicam que este monossacarídeo é o que tem maior peso para o total de HC. Estes resultados sugerem que também possa haver uma fonte de frutose no inverno. Segundo *Yttri et al. (2007)* a queima da biomassa poderá ser a fonte deste monossacarídeo em aerossóis finos no inverno, o que poderá também ter acontecido em Estarreja, com posterior remoção da atmosfera pela água da chuva.

Os valores de concentração média pesada em volume da glucose, na primavera no fundo industrial, foram também estatisticamente superiores aos obtidos para a área industrial na mesma estação ($p = 0,0002$), e aos obtidos no inverno no fundo industrial ($p = 0,001$). *Mullaugh et al. (2014)* também obtiveram maiores valores de concentração média pesada em volume na primavera (170 nM) que no inverno (17 nM). Da análise da Tabela 9 e Figura

10 pode concluir-se que este monossacarídeo tem sensivelmente o mesmo peso para o total de HC nas duas estações do ano e nos dois locais de amostragem, o que sugere a existência das mesmas fontes durante as duas estações do ano. Segundo *Fu et al. (2016)* a glucose e a frutose provêm de fontes biogénicas primárias tais como o polén das plantas, frutos e seus detritos, que são as principais fontes destes monossacarídeos na primavera. No entanto, *Krumal et al. (2017)* também sugerem que a existência de glucose em aerossóis atmosféricos no inverno possa estar associada à queima de biomassa.

Quanto ao mio-inositol, as concentrações médias pesadas em volume foram superiores na primavera, comparativamente ao inverno, tendo-se observado na primavera valores significativamente maiores no fundo industrial relativamente aos obtidos na área industrial ($p = 0,0006$). Segundo *Kumar et al. (2017)*, as elevadas concentrações deste poliol, na primavera, estão relacionadas com as emissões biogénicas de esporos fúngicos.

O mio-inositol, a glucose e a frutose são os três HC com maior contribuição no total de HC na primavera no fundo industrial, contribuindo com 77 % para o total de HC, realçando a influência da estação do ano e do local para a predominância de HC na água da chuva.

Os resultados obtidos para o levoglucosano mostram que as concentrações médias pesadas em volume deste anidro-sacarídeo foram superiores no inverno relativamente às obtidas na primavera, tendo sido estatisticamente superiores na zona industrial ($p = 0,0002$). Os valores das percentagens molares realçam que este anidro-sacarídeo tem uma maior contribuição no total de HC no inverno relativamente à primavera, tendo tido uma contribuição de cerca de 20 % no inverno, e menor que 10 % na primavera. Tendo em conta que o levoglucosano é considerado um marcador da queima de biomassa, uma vez que este é o principal produto da pirólise da celulose, lenhina e do amido (*Scaramboni et al., 2015 e Kumar et al., 2017*), os resultados sugerem que a presença deste anidro-sacarídeo na água da chuva possa estar associada à queima de biomassa. Os valores médios pesados de levoglucosano mais elevados, observados no inverno, poderão ser devidos a um incremento da combustão residencial, nomeadamente para fins de aquecimento.

A galactose apresentou um comportamento análogo ao levoglucosano, com valores de concentração média pesada em volume superiores no inverno relativamente aos obtidos na primavera, o que sugere que algumas das fontes deste monossacarídeo no inverno possam ser as mesmas do levoglucosano. Segundo *Pietrogrande et al. (2014)* a elevada concentração

deste açúcar no inverno está relacionada com a queima de biomassa. De facto, os valores obtidos para as percentagens molares para a galactose evidenciam que este açúcar teve uma maior contribuição para o total de HC no inverno (4 % no fundo industrial e 9 % na zona industrial) relativamente à primavera (0 % no fundo industrial e 2 % na zona industrial).

A sacarose apresentou valores de concentração médios pesados em volume maiores na primavera que no inverno, tendo sido estatisticamente superiores no fundo industrial ($p = 0,0014$). Além disso, os valores de concentração médios pesados em volume obtidos na primavera foram também maiores no fundo industrial relativamente à zona industrial ($p = 0,031$). A fonte da sacarose na primavera está associada aos grãos de pólen (*Fu et al., 2016*), que pode ter estado na origem do aumento da concentração média pesada em volume na primavera no fundo industrial, que é um local agrícola e com maior densidade de vegetação. No inverno, a fonte deste dissacarídeo poderá ser a queima de biomassa (*Yttri et al., 2007*).

3.2.2. Efeito das trajetórias das massas de ar nas concentrações dos hidratos de carbono

Na Figura 11 apresentam-se as concentrações médias pesadas em volume dos HC, agrupadas de acordo com as trajetórias das massas de ar obtidas, terrestres e marítimas, para as duas estações do ano e para os dois locais de amostragem (fundo industrial e área industrial).

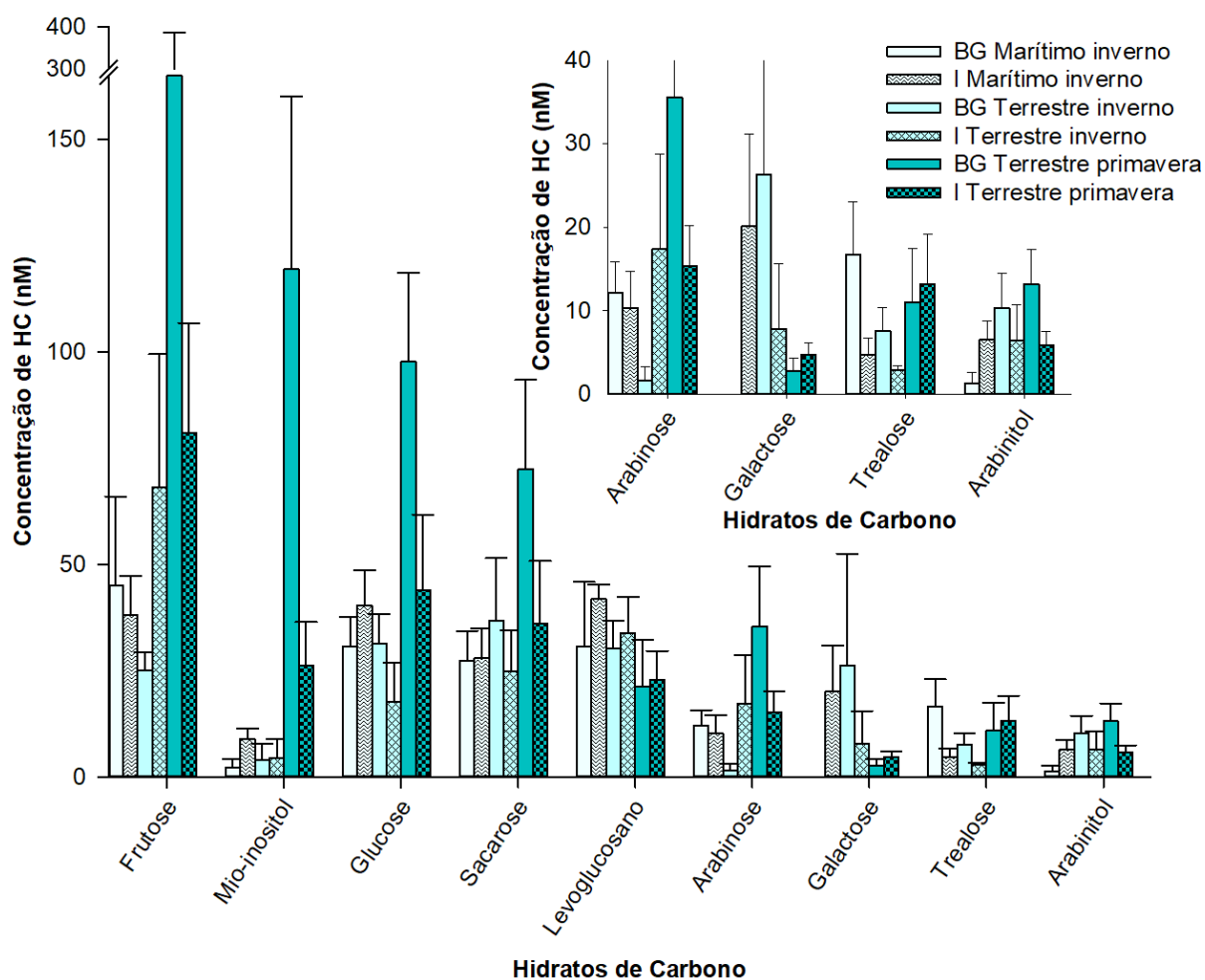


Figura 11 - Concentrações médias pesadas dos hidratos de carbono encontrados na água da chuva de Estarreja, agrupadas de acordo com as trajetórias das massas de ar associadas, obtidas para a zona industrial (I) e fundo industrial (BG), durante o inverno e a primavera de 2016.

Da análise da Tabela 8 e Figura 11, verifica-se que o levoglucosano apresenta concentrações médias pesadas em volume semelhantes para os dois locais de amostragem no inverno, quer quando as amostras estiveram associadas a trajetórias de massas de ar marítimas quer quando estiveram associadas a massas de ar terrestres. Tendo em conta que as massas de ar marítimas podem ser consideradas massas de ar limpas de espécies químicas (Santos *et al.*, 2012), a presença de levoglucosano, nas amostras associadas a massas de ar marítimas, sugere que tenha ocorrido a contribuição de fontes locais com emissões deste anidro-sacarídeo para atmosfera, com posterior remoção/lavagem pela chuva. Além disso, as fontes que estão a contribuir para a zona industrial parecem ser as mesmas que estão a contribuir para o fundo industrial. Relativamente às amostras de primavera, estas estiveram associadas a trajetórias de massas de ar terrestres e as concentrações médias pesadas em volume são equiparáveis aos valores obtidas no inverno, nomeadamente para as amostras associadas a trajetórias terrestres.

A arabinose apresentou uma concentração média pesada em volume superior no inverno no fundo industrial, quando a trajetória de massa de ar foi marítima relativamente à trajetória de massa de ar terrestre ($p = 0,0057$). Como referido anteriormente, sendo as trajetórias das massas de ar marítimas, à partida, limpas esperava-se maior valor de concentração média pesada para as amostras associadas a trajetórias de massas de ar terrestres, o que sugere que possa ter havido emissão de arabinose de fontes locais para a atmosfera e que a água da chuva os tenha arrastado, devido ao efeito de lavagem da atmosfera. De acordo com *Pietrogrande et al.* (2014), a arabinose poderá estar associada à queima de biomassa, emitida como material de biomassa não queimado (*Pietrogrande et al.*, 2014).

Quanto ao arabinitol, este apresentou maiores valores de concentração média pesada em volume no inverno no fundo industrial, quando a trajetória de massa de ar era terrestre comparativamente à trajetória de massa de ar marítima ($p = 0,0034$), o que sugere que a origem deste poliál seja terrestre, possivelmente de líquenes e de esporos de fungos (*Dahlman et al.*, 2003; *Bauer et al.*, 2008). O valor de concentração médio pesado em volume do arabinitol, no inverno na zona industrial, obtido para as amostras associados a trajetórias de massas de ar marítimas foi semelhante aos obtidos para as amostras associadas a trajetórias de massas de ar terrestres para os dois locais de amostragem, sugerindo mais uma vez a possível contribuição de fontes locais.

A glucose apresentou uma concentração média pesada, no inverno na zona industrial, maior quando as trajetórias das massas de eram de origem marítima, relativamente às trajetórias das massas de ar de origem terrestres ($p = 0,011$), sugerindo a existência de uma fonte local a contribuir para os valores mais elevados observados para as amostras associadas a trajetórias de massas de ar marítimas. Como referido anteriormente, a glucose no inverno em aerossóis atmosféricos tem sido associada à queima de biomassa (*Krumal et al., 2017*), podendo ter sido esta fonte a contribuir localmente para a presença deste açúcar na atmosfera da zona industrial quando sujeita a massas de ar marítimas, com posterior remoção pela água da chuva.

CAPÍTULO 4

Capítulo 4 – Conclusões

No presente estudo pretendeu-se identificar e quantificar os hidratos de carbono (HC) presentes na água da chuva da cidade de Estarreja, assim como identificar as suas possíveis origens. Este foi o primeiro estudo a avaliar a composição de HC na água da chuva desta cidade, tendo-se identificado 17 HC, sendo eles: o levoglucosano, a ribose, a arabinose, o arabinitol, a xilose, o xilitol, o mio-inositol, o manitol, a glucose, o glucitol, a galactose, a frutose, a sacarose, a trealose, a maltose, o maltitol e a celobiose. Destes, apenas 9 HC foram quantificados: os açúcares, arabinose, glucose, galactose e frutose; os álcoois de açúcares, arabinitol e mio-inositol; os dissacarídeos, sacarose e trealose; e o anidro sacarídeo levoglucosano.

O presente estudo demonstrou que a sazonalidade e o local de amostragem afetaram os valores de concentração médios pesados em volume dos HC.

Na primavera, observou-se a existência de maior quantidade de HC na água da chuva de Estarreja relativamente ao inverno, sugerindo que as plantas durante a estação de crescimento (primavera) são fontes importantes de hidratos de carbono para a água da chuva.

A frutose, o mio-inositol, a sacarose e a glucose apresentaram concentrações médias pesadas em volume superiores, na primavera no fundo industrial, relativamente às obtidas no inverno, o que era expectável dado que o fundo industrial fica perto de uma zona agrícola/rural, sugerindo que as elevadas concentrações destes HC, na primavera, sejam consequência de esporos fúngicos no caso do mio-inositol, e de grãos de pólen nos casos da frutose, glucose e sacarose. Contrariamente, o levoglucosano e a galactose apresentaram valores de concentração média pesada em volume maiores no inverno que na primavera, devendo-se, provavelmente, ao facto de no inverno ocorrer maior combustão de biomassa de origem residencial, para fins de aquecimento. Sendo o levoglucosano considerado um marcador da queima da biomassa, a presença deste anidro-sacarídeo na primavera poderá dever-se à combustão, ao ar livre, de resíduos agrícolas e de pastagens.

As concentrações da glucose, levoglucosano e da arabinose, no inverno, foram superiores quando associados a trajetórias de massas de ar marítimas, sendo que no caso da glucose e do levoglucosano as concentrações foram superiores na zona industrial, enquanto na arabinose foram superiores no fundo industrial. A presença destes HC na água da chuva, provenientes da queima de biomassa, poderá a ser a principal fonte da glucose, do levoglucosano e da arabinose no inverno.

REFERÊNCIAS

Referências

- Akpo, A. B., Galy-Lacaux, C., Laouali, D., Delon, C., Lioussé, C., Adon, M., ... Darakpa, C. (2015). Precipitation chemistry and wet deposition in a remote wet savanna site in West Africa: Djougou (Benin). *Atmospheric Environment*, *115*, 110–123. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.04.064>
- Arsene, C., Olariu, R. I., & Mihalopoulos, N. (2007). Chemical composition of rainwater in the northeastern Romania, Iasi region (2003-2006). *Atmospheric Environment*, *41*(40), 9452–9467. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.08.046>
- Avery, G. B., Willey, J. D., & Wilson, C. A. (1991). Formic and acetic acids in coastal North Carolina rainwater. *Environmental Science & Technology*, *25*(11), 1875–1880. <https://doi.org/10.1021/es00023a005>
- Balasubramanian, R., Victor, T., & Chun, N. (2001). Chemical and Statistical Analysis of Precipitation in Singapore. *Water, Air, and Soil Pollution*, *130*(1/4), 451–456. <https://doi.org/10.1023/A:1013801805621>
- Basheer, C., Balasubramanian, R., & Lee, H. K. (2003). Determination of organic micropollutants in rainwater using hollow fiber membrane/liquid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, *1016*(1), 11–20. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)01295-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)01295-0)
- 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*(3), 588–593. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.013>
- Borrego, C., & Pio, C. (1991). Statistical methods to apportion the sources of particles in the industrial region of Estarreja - Portugal. *Environmental Monitoring and Assessment*, *17*, 79–87. <https://doi.org/10.1007/bf00399294>
- Caseiro, A., Marr, I. L., Claeys, M., Kasper-giebl, A., Puxbaum, H., & Pio, C. A. (2007). Determination of saccharides in atmospheric aerosol using anion-exchange high-performance liquid chromatography and pulsed-amperometric detection, *1171*, 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.09.038>
- Cavalcante, R. M., Sousa, F. W., Nascimento, R. F., Silveira, E. R., & Viana, R. B. (2012). Influence of urban activities on polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation: Distribution, sources and depositional flux in a developing metropolis, Fortaleza, Brazil. *Science of the Total Environment*, *414*, 287–292. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.10.050>
- Chon, K., Kim, Y., Bae, D. H., & Cho, J. (2015). Confirming anthropogenic influences on the major organic and inorganic constituents of rainwater in an urban area. *Drinking Water Engineering and Science*, *8*(2), 35–48. <https://doi.org/10.5194/dwes-8-35-2015>
- Cottrell, B. A., Gonsior, M., Isabelle, L. M., Luoc, W., Perraud, V., McIntire, T. M., Pankow, J. F.,

- Schmitt-Kopplin, P., Cooper, W. J., Simpson, A. J. (2013). A regional study of the seasonal variation in the molecular composition of rainwater. *Atmospheric Environment*, 77, 588–597. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.05.027>
- Czuczwa, J., Leuenberger, C., & Giger, W. (1988). Seasonal and temporal changes of organic compounds in rain and snow. *Atmospheric Environment (1967)*, 22(5), 907–916. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(88\)90268-5](https://doi.org/10.1016/0004-6981(88)90268-5)
- D. Quaghebeur, E. De Wulf, M. C. Ravelingien, G. J. (1983). Sampling procedure and sampling locations Sampling was situated at Melsbroek , about 10 km north of Brussels , PAH were determined using the thin-layer chromatography method. *The Science of the Total Environment*, 32.
- Dahlman, L., Persson, J., Näsholm, T., Palmqvist, K., Planta, S., & May, N. (2003). Carbon and nitrogen distribution in the green algal lichens *Hypogymnia physodes* and *Platismatia glauca* in relation to nutrient supply Stable URL : <http://www.jstor.org/stable/23387800> REFERENCES Linked references are available on JSTOR for this article : , 217(1), 41–48. <https://doi.org/10.1007/s00425-003-0977-8>
- Dankwardt, A., Wüst, S., Elling, W., Thurman, E. M., & Hock, B. (1994). Determination of atrazine in rainfall and surface water by enzyme immunoassay. *Environmental Science and Pollution Research*, 1(4), 196–204. <https://doi.org/10.1007/BF02986530>
- Dickhut, R. M., & Gustafson, K. E. (1995). Atmospheric Washout of Polycyclic Aromatic B * s in the Sotrikern Chesapeake Bay Region. *Environmental Science & Technology*, 29(1926), 1518–1525.
- Dreyer, A., Matthias, V., Weinberg, I., & Ebinghaus, R. (2010). Wet deposition of poly- and perfluorinated compounds in Northern Germany. *Environmental Pollution*, 158(5), 1221–1227. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.030>
- Duodu, G. O., Ogogo, K. N., Mummullage, S., Harden, F., Goonetilleke, A., & Ayoko, G. A. (2017). Source apportionment and risk assessment of PAHs in Brisbane River sediment, Australia. *Ecological Indicators*, 73, 784–799. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.10.038>
- Fernandes, L. de O. (n.d.). *Complexidade, incerteza e vulnerabilidades: estudo de áreas contaminadas habitadas em Portugal e no Brasil*. Universidade de Coimbra.
- Fernandes, L. de O., Nunes, J. A., & Porto, M. F. de S. (2016). Contaminação química : respostas das instituições responsáveis e ações das populações atingidas no Brasil e em Portugal, 218–232. <https://doi.org/10.1590/S0104-12902016145753>
- Fernández-Amado, M., Prieto-Blanco, M. C., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., & Prada-Rodríguez, D. (2016). A novel and cost-effective method for the determination of fifteen polycyclic aromatic hydrocarbons in low volume rainwater samples. *Talanta*, 155, 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.04.032>
- Figueiredo, M. L., Monteiro, A., Lopes, M., Ferreira, J., & Borrego, C. (2013). Air quality assessment of Estarreja, an urban industrialized area, in a coastal region of Portugal. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(7), 5847–5860. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2989-y>
- Fries, E., & Püttmann, W. (2004). Occurrence of 4-Nonylphenol in rain and snow. *Atmospheric*

Environment, 38(13), 2013–2016. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.01.013>

- 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. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.02.061>
- Fu, P., Zhuang, G., Sun, Y., Wang, Q., Chen, J., Ren, L., ... Kawamura, K. (2016). Molecular markers of biomass burning, fungal spores and biogenic SOA in the Taklimakan desert aerosols. *Atmospheric Environment*, 130, 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.087>
- G. Brooks Avery Jr., Robert J. Kieber, Melanie Witt, J. D. W. (2006). Rainwater monocarboxylic and dicarboxylic acid concentrations in southeastern North Carolina, USA, as a function of air-mass back-trajectory. *Atmospheric Environment*, 40(9), 1683–1693. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.10.058>
- G.P. Hu, R. Balasubramanian, C. D. W. (2003). Chemical characterization of rainwater at Singapore. *Chemosphere*, 51(8), 747–755. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00028-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00028-6)
- Gaga, E. O., Tuncel, G., & Tuncel, S. G. (2009). Sources and Wet Deposition Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in an Urban Site 1000 Meters High in Central Anatolia (Turkey). *Environmental Forensics*, 10(4), 286–298. <https://doi.org/10.1016/j.enfore.2009.03.004>
- Guidotti, M., Giovinazzo, R., Cedrone, O., & Vitali, M. (2000). Determination of organic micropollutants in rain water for laboratory screening of air quality in urban environment. *Environment International*, 26(1–2), 23–8. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(00\)00074-X](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(00)00074-X)
- Guo, L. C., Bao, L. J., She, J. W., & Zeng, E. Y. (2014). Significance of wet deposition to removal of atmospheric particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons: A case study in Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*, 83, 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.11.012>
- Guo, L., & Lee, H. K. (2011). Low-density solvent-based solvent demulsification dispersive liquid-liquid microextraction for the fast determination of trace levels of sixteen priority polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples. *Journal of Chromatography A*, 1218(31), 5040–5046. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.05.069>
- Gur Sumiran Satsangi, A. Lakhani, P. Khare, S. P. S., & Srivastava, K. M. Kumari, S. S. S. (1998). Composition of rain water at a semi-arid rural site in India. *Atmospheric Environment*, 32(21), 3783–3793. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00115-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00115-0)
- He, J., & Balasubramanian, R. (2010). Semi-volatile organic compounds (SVOCs) in ambient air and rainwater in a tropical environment: Concentrations and temporal and seasonal trends. *Chemosphere*, 78(6), 742–751. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.10.042>
- Huang, D., Peng, P., Xu, Y., Deng, Y., & Deng, H. (2009). Distribution and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation in Guangzhou, South China. *Journal of Environmental Sciences*, 21(5), 654–660. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62321-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62321-9)
- Huang, X.-F., Li, X., He, L.-Y., Feng, N., Hu, M., Niu, Y.-W., & Zeng, L.-W. (2010). 5-Year study of rainwater chemistry in a coastal mega-city in South China. *Atmospheric Research*, 97(1–2),

185–193. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2010.03.027>

- Huston, R., Chan, Y. C., Gardner, T., Shaw, G., & Chapman, H. (2009). Characterisation of atmospheric deposition as a source of contaminants in urban rainwater tanks. *Water Research*, 43(6), 1630–1640. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.045>
- J.P. Lacaux, R. Delmas, G. Kouadio, B. Cros, M. O. A. (1992). Precipitation Chemistry in the Mayombé Forest of Equatorial Africa. *Journal of Geophysical*, 97(91), 6195–6206.
- Jia, Y., Clements, A. L., & Fraser, M. P. (2010). Saccharide composition in atmospheric particulate matter in the southwest US and estimates of source contributions. *Journal of Aerosol Science*, 41(1), 62–73. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2009.08.005>
- Kawamura, K., & Kaplan, I. R. (1983). Organic Compounds in the Rainwater of Los Angeles. *Environmental Science & Technology*, 17(8), 497–501. <https://doi.org/10.1021/es00114a011>
- Kawamura, K., & Kaplan, I. R. (1986). Biogenic and anthropogenic organic compounds in rain and snow samples collected in southern California. *Atmospheric Environment (1967)*, 20(1), 115–124. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(86\)90211-8](https://doi.org/10.1016/0004-6981(86)90211-8)
- Kawamura, K., & Kaplan, I. R. (1986). Compositional change of organic matter in rainwater during precipitation events. *Atmospheric Environment (1967)*, 20(3), 527–535. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(86\)90093-4](https://doi.org/10.1016/0004-6981(86)90093-4)
- Kawamura, K., & Kaplan, I. R. (1990). Stabilities of carboxylic acids and phenols in Los Angeles rainwaters during storage. *Water Research*, 24(11), 1419–1423. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(90\)90163-Z](https://doi.org/10.1016/0043-1354(90)90163-Z)
- Kawamura, K., Mozammel, M., Bates, T. S., & Quinn, P. K. (2017). Organic Geochemistry Molecular distributions and isotopic compositions of organic aerosols over the western North Atlantic : Dicarboxylic acids , related compounds , sugars , and secondary organic aerosol tracers. *Organic Geochemistry*, 113, 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.08.007>
- Kawamura, K., Steinberg, S., Ng, L., & Kaplan, I. R. (2001). Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles. *Atmospheric Environment*, 35(23), 3917–3926. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00207-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00207-2)
- Kieber, R. J., Peake, B., Willeya, J. D., Avery, G. B. (2002). Dissolved organic carbon and organic acids in coastal New Zealand rainwater. *Atmospheric Environment*, 36, 3557–3563. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00273-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00273-X)
- Kieber, R. J., Rhines, M. F., Willey, J. D., & Avery, G. B. (1999). Rainwater formaldehyde: Concentration, deposition and photochemical formation. *Atmospheric Environment*, 33(22), 3659–3667. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00120-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00120-X)
- Kieber, R. J., Tatum, S., Willey, J. D., Avery, G. B., & Mead, R. N. (2014). Variability of ethanol and acetaldehyde concentrations in rainwater. *Atmospheric Environment*, 84, 172–177. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.11.038>
- Kiss, G., Varga-Puchony, Z., & Hlavay, J. (1996). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation using solid-phase extraction and column liquid

chromatography. *Journal of Chromatography A*, 725(2), 261–272.
[https://doi.org/10.1016/0021-9673\(95\)00940-X](https://doi.org/10.1016/0021-9673(95)00940-X)

- Kiss, G., Varga-Puchony, Z., Tolnai, B., Varga, B., Gelencsér, A., Krivácsy, Z., & Hlavay, J. (2001). The seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation and aerosol near Lake Balaton, Hungary. *Environmental Pollution*, 114(1), 55–61. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00208-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00208-6)
- Krumal, K., Mikuska, P., & Vecera, Z. (2017). Characterization of organic compounds in winter PM1 aerosols in a small industrial town, 8, 930–939.
<https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.03.003>
- Kumar, S., Aggarwal, S. G., Fu, P. Q., Kang, M., Sarangi, B., Sinha, D., & Kotnala, R. K. (2017). Size-segregated sugar composition of transported dust aerosols from Middle-East over Delhi during March 2012, 189, 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.01.012>
- Kwon, J., Weisel, C. P., Morandi, M. T., & Stock, T. H. (2016). Source proximity and meteorological effects on residential outdoor VOCs in urban areas: Results from the Houston and Los Angeles RIOPA studies. *Science of the Total Environment*, 573, 954–964.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.186>
- León, C. P., Huerta, R., Sommer, I., Rojo, F., Moya, M., Hernández, M., & Rosas, I. (2014). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Rainwater Collected in a Tropical Polluted Urban Area. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 34, 69–88.
<https://doi.org/10.1080/10406638.2013.844177>
- Leuenberger, C., Ligocki, M. P., & Pankow, J. F. (1985). Trace organic compounds in rain. 4. Identities, concentrations, and scavenging mechanisms for phenols in urban air and rain. *Environmental Science & Technology*, 19(11), 1053–8. <https://doi.org/10.1021/es00141a005>
- Levsen, K., Behnert, S., & Winkeler, H. D. (1991). Organic compounds in precipitation. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 340(10), 665–671. <https://doi.org/10.1007/BF00321532>
- Liu, Y., Liu, L., Lin, J.-M., Tang, N., & Hayakawa, K. (2006). Distribution and characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in airborne particulates of east asia. *China Particuology*, 4(6), 283–292. [https://doi.org/10.1016/S1672-2515\(07\)60277-2](https://doi.org/10.1016/S1672-2515(07)60277-2)
- Ma, Y., Liu, A., Egodawatta, P., McGree, J., & Goonetilleke, A. (2017). Quantitative assessment of human health risk posed by polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road dust. *Science of The Total Environment*, 575, 895–904. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.148>
- Manoli, E., Samara, C. A., Konstantinou, I., & Albanis, T. (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece. *Chemosphere*, 41(12), 1845–55. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00134-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00134-X)
- McVeety, B. D., & Hites, R. A. (1988). Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: A mass balance approach. *Atmospheric Environment* (1967), 22(3), 511–536. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(88\)90196-5](https://doi.org/10.1016/0004-6981(88)90196-5)
- Medeiros, P. M., Conte, M. H., Weber, J. C., & Simoneit, B. R. T. (2006). Sugars as source indicators of biogenic organic carbon in aerosols collected above the Howland Experimental Forest, Maine, 40, 1694–1705. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.11.001>

- Meyers, P. A., & Kites, R. A. (1982). Extractable organic compounds in midwest rain and snow. *Atmospheric Environment (1967)*, *16*(9), 2169–2175. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(82\)90286-4](https://doi.org/10.1016/0004-6981(82)90286-4)
- Mikuska, P., Kubatkova, N., Krumal, K., & Vecera, Z. (2017). Seasonal variability of monosaccharide anhydrides, resin acids, methoxyphenols and saccharides in PM_{2.5} in Brno, the Czech Republic. *Journal of Environmental Monitoring*, *19*, 576–586. <https://doi.org/10.1016/j.jem.2016.12.018>
- Mimura, A. M. S., Almeida, J. M., Vaz, F. A. S., de Oliveira, M. A. L., Ferreira, C. C. M., & Silva, J. C. J. (2016). Chemical composition monitoring of tropical rainwater during an atypical dry year. *Atmospheric Research*, *169*, 391–399. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.11.001>
- Mohebbi, B. (2008). Application of ATR Infrared Spectroscopy in wood acetylation. *Journal of Agricultural Science and Technology*, *10*, 253–259.
- Morales, J. A., De Graterol, L. S., Velásquez, H., De Nava, M. G., & De Borrego, B. S. (1998). Determination by ion chromatography of selected organic and inorganic acids in rainwater at Maracaibo, Venezuela. *Journal of Chromatography A*, *804*(1–2), 289–294. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00030-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00030-2)
- Moreda-Piñeiro, J., Alonso-Rodríguez, E., Moscoso-Pérez, C., Blanco-Heras, G., Turnes-Carou, I., López-Mahía, P., ... Prada-Rodríguez, D. (2014). Influence of marine, terrestrial and anthropogenic sources on ionic and metallic composition of rainwater at a suburban site (northwest coast of Spain). *Atmospheric Environment*, *88*, 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.01.067>
- Mullaugh, K. M., Byrd, J. N., Avery, G. B., Mead, R. N., Willey, J. D., & Kieber, R. J. (2014). Characterization of carbohydrates in rainwater from the Southeastern North Carolina. *Chemosphere*, *107*, 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.014>
- Mullaugh, K. M., Hamilton, J. M., Avery, G. B., Felix, J. D., Mead, R. N., Willey, J. D., & Kieber, R. J. (2015). Temporal and spatial variability of trace volatile organic compounds in rainwater. *Chemosphere*, *134*, 203–209. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.027>
- Niu, H., He, Y., Lu, X. X., Shen, J., Du, J., Zhang, T., ... Chang, L. (2014). Chemical composition of rainwater in the Yulong Snow Mountain region, Southwestern China. *Atmospheric Research*, *144*, 195–206. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.03.010>
- Okochi, H., Sugimoto, D., & Igawa, M. (2004). The enhanced dissolution of some chlorinated hydrocarbons and monocyclic aromatic hydrocarbons in rainwater collected in Yokohama, Japan. *Atmospheric Environment*, *38*(26), 4403–4414. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.03.053>
- Olivella, M. À. (2006). Polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater and surface waters of Lake Maggiore, a subalpine lake in Northern Italy. *Chemosphere*, *63*(1), 116–131. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.045>
- Orata, F. (2007). Derivatization Reactions and Reagents for Gas Chromatography Analysis.
- Paternoster, M., Sinisi, R., Mancusi, C., Pilat, K., Sabia, A., & Mongelli, G. (2014). Natural versus anthropogenic influences on the chemical composition of bulk precipitation in the southern Apennines, Italy: A case study of the town of Potenza. *Journal of Geochemical Exploration*,

145, 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.07.003>

- Peña, R. M., García, S., Herrero, C., Losada, M., Vázquez, A., & Lucas, T. (2002). Organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain. *Atmospheric Environment*, *36*(34), 5277–5288. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00648-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00648-9)
- Pérez-Rial, D., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., & Prada-Rodríguez, D. (2009). Temporal distribution, behaviour and reactivities of BTEX compounds in a suburban Atlantic area during a year. *Journal of Environmental Monitoring*, *11*, 1216–25. <https://doi.org/10.1039/b819370c>
- Pietrogrande, M. C., Bacco, D., Visentin, M., Ferrari, S., & Casali, P. (2014). Polar organic marker compounds in atmospheric aerosol in the Po Valley during the Supersito campaigns - Part 2 : Seasonal variations of sugars. *Atmospheric Environment*, *97*, 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.07.056>
- Polkowska, Z., Skarzyńska, K., Górecki, T., & Namieśnik, J. (2006). Formaldehyde in various forms of atmospheric precipitation and deposition from highly urbanized regions. *Journal of Atmospheric Chemistry*, *53*, 211–236. <https://doi.org/10.1007/s10874-005-9009-3>
- Reis, A. P., Costa, S., Santos, I., Patinha, C., Noack, Y., Wragg, J., Cave, M., Sousa, A. J. (2015). Investigating relationships between biomarkers of exposure and environmental copper and manganese levels in house dusts from a Portuguese industrial city. *Environmental Geochemistry and Health*, *37*, 725–744. <https://doi.org/10.1007/s10653-015-9724-x>
- Sakugawa, H., Kaplan, I. R., & Shepard, L. S. (1993). Measurements of H₂O₂, aldehydes and organic acids in Los Angeles rainwater: Their sources and deposition rates. *Atmospheric Environment. Part B, Urban Atmosphere*, *27*(2), 203–219. [https://doi.org/10.1016/0957-1272\(93\)90006-R](https://doi.org/10.1016/0957-1272(93)90006-R)
- Salar-García, M. J., Ortiz-Martínez, V. M., Hernández-Fernández, F. J., Ríos, A. P. de los, & Quesada-Medina, J. (2017). Ionic liquid technology to recover volatile organic compounds (VOCs). *Journal of Hazardous Materials*, *321*, 484–499. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.040>
- Santos, G. T. A. D., Santos, P. S. M., & Duarte, A. C. (2016). Vanillic and syringic acids from biomass burning: Behaviour during Fenton-like oxidation in atmospheric aqueous phase and in the absence of light. *Journal of Hazardous Materials*, *313*, 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.006>
- Santos, P. S. M., Otero, M., Santos, E. B. H., & Duarte, A. C. (2011). Chemical composition of rainwater at a coastal town on the southwest of Europe: What changes in 20 years? *Science of the Total Environment*, *409*(18), 3548–3553. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.031>
- Santos, P. S. M., Santos, E. B. H., & Duarte, A. C. (2014). Dissolved organic and inorganic matter in bulk deposition of a coastal urban area: An integrated approach. *Journal of Environmental Management*, *145*, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.04.022>
- Scaramboni, C., Urban, R. C., Lima-souza, M., Nogueira, R. F. P., Cardoso, A. A., Allen, A. G., & Campos, M. L. A. M. (2015). Total sugars in atmospheric aerosols : An alternative tracer for biomass burning. *Atmospheric Environment*, *100*, 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.11.003>

- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics From Air Pollution to Climate Change* (2nd ed.). Canada: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Seitzinger, S. P., Styles, R. M., Lauck, R., & Mazurek, M. A. (2003). Atmospheric pressure mass spectrometry: A new analytical chemical characterization method for dissolved organic matter in rainwater. *Environmental Science & Technology*, *37*(1), 131–137. <https://doi.org/10.1021/es025848x>
- Sigha-Nkamdjou, L., Galy-Lacaux, C., Pont, V., Richard, S., Sighomnou, D., & Lacaux, J. P. (2003). Rainwater chemistry and wet deposition over the equatorial forested ecosystem of Zoétélé (Cameroon). *Journal of Atmospheric Chemistry*, *46*(2), 173–198. <https://doi.org/10.1023/A:1026057413640>
- Škrdlíková, L., Landlová, L., Klánová, J., & Lammel, G. (2011). Wet deposition and scavenging efficiency of gaseous and particulate phase polycyclic aromatic compounds at a central European suburban site. *Atmospheric Environment*, *45*(25), 4305–4312. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.04.072>
- Söderholm, S. L., Damm, M., & Kappe, C. O. (2010). Microwave-assisted derivatization procedures for gas chromatography/mass spectrometry analysis. *Molecular Diversity*, *14*, 869–888. <https://doi.org/10.1007/s11030-010-9242-9>
- Tanner, P. A., & Law, P. T. (2003). Organic acids in the atmosphere and bulk deposition of Hong Kong. *Water, Air, and Soil Pollution*, *142*, 279–297. <https://doi.org/10.1023/A:1022063925972>
- Thang, P. Q., Taniguchi, T., Nabeshima, Y., Bandow, H., Trung, N. Q., & Takenaka, N. (2014). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations simultaneously obtained in gas, rainwater and particles. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 1–9. <https://doi.org/10.1007/s11869-013-0234-7>
- Tsai, Y. I., Kuo, S. C., Young, L. H., Hsieh, L. Y., & Chen, P. T. (2014). Atmospheric dry plus wet deposition and wet-only deposition of dicarboxylic acids and inorganic compounds in a coastal suburban environment. *Atmospheric Environment*, *89*, 696–706. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.013>
- Tsapakis, M., Apostolaki, M., Eisenreich, S., & Stephanou, E. G. (2006). Atmospheric Deposition and Marine Sedimentation Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Eastern Mediterranean Basin. *Environ Sci Technol*, *40*, 4922–4927. <https://doi.org/10.1021/es060487x>
- Urban, R. C., Alves, C. A., Allen, A. G., Cardoso, A. A., Queiroz, M. E. C., & Campos, M. L. A. M. (2014). Sugar markers in aerosol particles from an agro-industrial region in Brazil. *Atmospheric Environment*, *90*, 106–112. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.034>
- Walna, B., Siepak, J., Gramowska, H., & Buszewska, T. (2001). Temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation of Poznań and its Vicinity (Poland). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, *79*, 15–24. <https://doi.org/10.1080/03067310108034150>
- Wang, Y., Li, P-h., Li, H-l., Liu, X-h., Wang, W-x. (2010). PAHs distribution in precipitation at Mount Taishan. China. Identification of sources and meteorological influences. *Atmospheric*

Research, 95(1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2009.07.011>

- Wu, Q., & Han, G. (2015). Sulfur isotope and chemical composition of the rainwater at the Three Gorges Reservoir. *Atmospheric Research*, 155, 130–140. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.11.020>
- Xu, T., Song, Z., Liu, J., Wang, C., Wei, J., & Chen, H. (2008). Organic composition in the dry season rainwater of Guangzhou, China. *Environmental Geochemistry and Health*, 30(1), 53–65. <https://doi.org/10.1007/s10653-007-9107-z>
- Yin, S., Tang, M., Chen, F., Li, T., & Liu, W. (2016). Environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): The correlation with and impact on reproductive hormones in umbilical cord serum. *Environmental Pollution*, 220, 1429–1437. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.10.090>
- Yoboué, V., Galy-Lacaux, C., Lacaux, J. P., & Silué, S. (2005). Rainwater chemistry and wet deposition over the wet savanna ecosystem of Lamto (Côte d'Ivoire). *Journal of Atmospheric Chemistry*, 52(2), 117–141. <https://doi.org/10.1007/s10874-005-0281-z>
- 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 Discussions*, 7(2), 5769–5803. <https://doi.org/10.5194/acpd-7-5769-2007>
- Zhu, C., Kawamura, K., & Kunwar, B. (2015). Organic tracers of primary biological aerosol particles at subtropical Okinawa Island in the western North Pacific Rim. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 5504–5523. <https://doi.org/10.1002/2015JD023611>.
- Zunckel, M., Saizar, C., & Zarauz, J. (2003). Rainwater composition in northeast Uruguay. *Atmospheric Environment*, 37(12), 1601–1611. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00007-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00007-4)

ANEXOS

Anexos

Anexo I - Lista exaustiva dos Compostos Orgânicos identificados nos estudos *Xu et al.*, (2008) e *Cottrell et al.*, (2013) e referidos parcialmente na Tabela 1

Xu et al. 2008

- **Trepanos:** tetracíclicos: C29 $\beta\alpha$, 17 $\beta(H)$, 21 $\alpha(H)$ -30-normoretane; C30 $\alpha\beta$, 17 $\alpha(H)$, 21 $\beta(H)$ -30-hopano; C30 $\beta\alpha$, 17 $\beta(H)$, 21 $\alpha(H)$ -30-moretane; C31 $\alpha\beta$, 17 $\alpha(H)$, 21 $\beta(H)$ -30-homohopanos(22S+22R), Gamacerano, C31 $\beta\alpha$, 17 $\beta(H)$, 21 $\alpha(H)$ -homomoretanos (22S+22R), C32 $\alpha\beta$, 17 $\alpha\alpha(H)$, 21 $\beta(H)$ -bis-homo-hopanos(22S + 22R), C32 $\beta\alpha$, 17 $\beta(H)$, 21 $\alpha(H)$ -bis-homomoretanos(22S + 22R), C33 $\alpha\beta$, 17 $\alpha(H)$, 21 $\beta(H)$ -tris-homo-hopanos(22S+22R), C33 $\beta\alpha$, 17 $\beta(H)$, 21 $\alpha(H)$ -tris-homomoretanos(22S+22R), C34 $\alpha\beta$, 17 $\alpha(H)$, 21 $\beta(H)$ -tetra-homo-hopanos(22S + 22R);
- **Esteranos:** C28, 13 $\beta(H)$, 17 $\alpha(H)$ -diaergostano(20R), C27, 5 $\alpha(H)$, 14 $\alpha(H)$, 17 $\alpha(H)$ -colestano(20S); C27, 5 $\alpha(H)$, 14 $\beta(H)$, 17 $\beta(H)$ -colestano(20R), C27, 5 $\alpha(H)$, 14 $\beta(H)$, 17 $\beta(H)$ -colestano(20S), C27, 5 $\alpha(H)$, 14 $\alpha(H)$, 17 $\alpha(H)$ -colestano(20R), C29, 13 $\beta(H)$, 17 $\alpha(H)$ -diestigmastano(20R), C29, 13 $\alpha(H)$, 17 $\beta(H)$ -diestigmastano(20S), C28, 5 $\alpha(H)$, 14 $\alpha(H)$, 17 $\alpha(H)$ -ergostano(20S), C28, 5 $\alpha(H)$, 14 $\beta(H)$, 17 $\beta(H)$ -ergostano(20R), C28, 5 $\alpha(H)$, 14 $\beta(H)$, 17 $\beta(H)$ -ergostano(20S), C28, 5 $\alpha(H)$, 14 $\alpha(H)$, 17 $\alpha(H)$ -ergostano(20R), C29, $\alpha(H)$, 14 $\alpha(H)$, 17 $\alpha(H)$ -estigmastano (20S), C29, 5 $\alpha(H)$, 14 $\beta(H)$, 17 $\beta(H)$ -estigmastano (20R), C29, 5 $\alpha(H)$, 14 $\beta(H)$, 17 $\beta(H)$ -estigmastano (20S), C29, 5 $\alpha(H)$, 14 $\alpha(H)$, 17 $\alpha(H)$ -estigmastano (20R).

- **Ácidos:** Ácido 2-hidroxi-glutárico; Ácido 2-hidroxiisobutírico; Ácido 3-hidroxi-3-metilglutárico; Ácido 3-hidroxiadípico; Ácido 3-hidroxiisovalérico; Ácido 4-hidroxi-butírico; Ácido 4-fenilbutírico; Ácido acético; Ácido acetoacético; Ácido acetilsalicílico; Ácido adípico (ácido hexanoico); Ácido azelaico; Ácido butírico; Ácido cítrico; Ácido D-glucónico; Ácido D-sacárico; Ácido diglicólico; Ácido dihidroxibenzoico; Ácido fórmico; Ácido fumárico; Ácido gálico; Ácido glicólico; Ácido isobarbitúrico; Ácido láctico; Ácido maleico; Ácido meso tartárico; Ácido 2-metilsuccínico; Ácido múxico; Ácido p-anísico; Ácido pimélico; Ácido propiónico; Ácido pirúvico; Ácido sebácico; Ácido subérico; Ácido sucínico (ácido butanodioico); Ácido siríngico; Ácido tartárico; Ácido tereftálico; Ácido treônico; Ácido transaconítico; Ácido valérico (ácido pentanoico); Ácido dodecanoico; Ácido Z-11-hexadecenoico; Ácido bis(2-etilhexil) ester hexanodioico; Ácido 3-metil-2-butenóico; Ácido 5-metil-5-hexenóico; Ácido benzoico (ácido benzenocarboxílico); Ácido levulínico (ácido 4-oxo-pentanóico); Ácido 4-acetilbutírico; Ácido 1,2-benzenodicarboxílico (ácido ftálico); Ácido 2-acetilbenzóico; Ácido 2-octenóico; Ácido 2,2-dimetil-propanóico; Ácido 4-hidroxi-benzóico; Ácido teréxico; Ácido 3-(Perhidro-5-oxo-2-furil) propanoico; Ácido 1,2-benzenodicarboxílico;
- **Ácidos gordos:** 2-oxo-hexanoico; Ácido caprílico; Ácido dodecanoico; Ácido undecanoico; Ácido mirístico (ácido tetradecanoico); Ácido *n*-hexadecanoico; Ácido esteárico (ácido octadecanoico); Ácido Octanoico; Ácido nonanoico; Ácido oleico;
- **Álcoois:** Álcool 4-hidroxifenílico; Etanol; Etilenoglicol; Glicerol; Metanol; Álcool feniletílico; Propanol; 1-Dodecanol; 3,7,11-trimetil-1-dodecanol; 1-Eicosanol; 1-Hexadecanol; 1-Undecanol; 1,1-Dimetil-3-cloropropanol; 1,3-Dioxan-5-ol; 3-pentanol; 3-hidroxi-benzenometanol; 4-hidroxi-benzenometanol; Ciclopropil carbinol; 2-(dodeciloxi)-etanol; Trans-9-hexadecen-1-ol; Álcool salicílico; 1-Tridecanol; 2,2,4-trimetil-3-Penten-1-ol; 2-etil-1-hexanol; Trans-2-metil-4-hexen-3-ol; 1-Tridecanol;
- **Aromáticos:** p-cresol; Floroglucinol; Vanilina; Ácido vanilmandélico; 1-propinil-benzo; Tolueno; *o*-metilestireno; Estragole (fenilpropeno); 2,2-di-hidroxi-1-fenil-etanona; Etilparabeno; Hidroquinona; p-Xileno; Estireno;
- **Hidratos de carbono:** D-Galactose; D-Glucose; Melibiose (dissacarídeo); Ribitol; Scilo-inositol; Treitol; Mio-inositol; Manitol; Galactitol; Arabitol; 1,6-Anidro- α -D-glucopiranosose (levoglucosano); 1,4:3,6-Dianidro- α -D-glucopiranosose; 1,6-Anidro- α -D-galactofuranose; 2,3-Anidro-D-galactosano; 2,3-Anidro-D-manosano; D-Alose;

- **Dióis:** 1,2-propanodiol; Pentaetilenoglicol; Trietilenoglicol; 2,2'-[oxibis(2,1-etanodiiloxi)] bis-etanol; Glicerol; 2,2'-oxibis-etanol; 1-fenil-1,2-etanodiol; 1,2,3-Propanotriol, monoacetato; Dibenzoato de dietilenoglicol (2*R*, 4*R*)-(-)-Pentanodiol; Texanol; Citrato de tributilo acetilo; Heptaetilenoglicol; Hexagol; 1-fenil-1,2-propanodiona-2-oxima; 1,6-Dioxaspiro [4.4] nonano-2,7-diona;
- **Esteres/Éteres:** Ácido 3-hidroxi-glutárico etil éster; Succinato de dimetilo; Ácido decanoico, éster 2-etil-hexílico; 2-hidroxi-2-metilpropanoato de etilo; Ácido acético, éster octadecílico; Citrato de etilo; Éter monododecílico de dietilenoglicol; Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, bis (2-metilpropil) éster; Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, éster diisooctílico; Ácido oxálico, éster alil hexadecílico; Ácido oxálico, éster isobutil hexílico; Ácido propanóico, éster 2-metil-, 2,2-dimetil-1- (2-hidroxi-1-metiletil) propílico; Ácido acético, éster 3-metoxi-2-butílico; Maleato de bis(2-etil-hexilo); Acrilato de dodecilo; Ácido propanóico, éster 2-oxo-, etílico; Éter monododecílico de hexaetileno glicol; Éter monododecílico de trietilenoglicol; Ácido propanoico, 2-hidroxi-, etil éster; Ácido n-Caproico vinil éster;
- **Cetonas:** 2-hexanona; 4-metil-4-tiopentan-2-ona; Acetona; Ciclohexanona; Dihidroxiacetona; Heptanona; Hidroxi-acetona; Pentanona; Ciclobutanona; 2-Butanona; 3-Hidroxi-3-metil-2-butanona; Ciclohexanona; 2-Ciclohexen-1-ona; 4-propil-4-ciclopenteno-1,3-diona; Acetofenona; 1-[5-(1-hidroxietilideno)-1,3-ciclopentadieno-1-il]-etanona; 7,9-Di-terc-butyl-1-oxaspiro (4,5)deca-6,9-dieno-2,8-diona; 2,5-hexanodiona; 3-Hexen-2-ona; 4-metil-3-penten-2-ona; 3,4-Dimetildihidrofurano-2,5-diona; 3,6-Heptanodiona; 6-metil-5-Hepten-2-ona; 2'-metil-Propiofenona;
- **Aldeídos:** Heptanal; Octanal; 4-hidroxi-benzaldeído; Benzeno acetaldeído; Hexanal; Benzaldeído; Nonanal;
- **Compostos com Nitrogénio:** Dietanolamina; Ácido 1,3-dimetilúrico; Ácido 2-aminoadípico; Ácido 2-aminobutúrico; 2-aminopropanol; Ácido 2,6-diaminopimélico; 4-hidroximetilimidazole; Acetamida; Alanina; Alantoína; Alo-iso-leucina; Ácido aspártico; Beta leucina; Dietilamina; Etanolamina; Ácido glutâmico; Glicina; Ácido imidazole-acético; Metil amina; Metil guanidina; Metil xantina; N-nitrosometilamina; Piperazina; Ácido L-piroglutâmico; Pirrolidina; Serina; Succinimida; Teobromina; Treonina; Trietanolamina; Trimetilamina; Trimetilamina-*N*-óxido; Trometamina; Tirosina; Valina; Nitro-ciclo-hexano; 4-acetil-morfolina; 1-metil-piperidina; 1-etil-1*H*-pirrole; *N*-Acrilolmorfolina; Cafeína; N-ciclo-hexil-formamida; (*Z*)-9-octadecenamida; Dodecanamida; N, N-dimetildodecanamida; *N*-óxido (2-hidroxi-propil ideno)-*N*-ciclo-hexanamina; Isocianato-ciclo-hexano; p-metil-4-nitro-fenol; 2,5-pirrolidinadiona; *N*, *N*-dimetil-

Benzenometanamina; Hidantoína; *N*-Formilmorfolina; Oxime-, metoxi-fenil-; Benzedrex; *N*-ciclo-hexil-Formamida; Guanidina; *NG,NG*,-Di-Cbz-*L*-arginina; 5-metil-2,4-imidazolidinodiona; Isocianato-benzeno; Isotiocianato de crotonilo;

- **Alcanos:** 1,7-Dimetil-4-(1-metiletil) ciclodecano; Colestano; Etil-ciclobutano; [6-ciclopentil-3-(3-ciclopentilpropil) hexil]-ciclo-hexano; (1à, 2à, 3á)-1,2,3-trimetil-ciclo-hexano; Bromo-ciclo-hexano; Octil-ciclo-hexano; Undecil-ciclo-hexano; 1,2-dietil-ciclo-octano; 1-pentil-2-propil-ciclopentano; 2-metil-ciclopentanona; 1-heptil-2-metil-ciclopropano; 1,2-dimetil-, trans-ciclopropano; Decano; 2,3,5-trimetil-decano; 2,6,8-trimetil-decano; 2,9-dimetil-decano; 3,6-dimetil-decano; 3,7-dimetil-decano; Dodecano; 2-metil-dodecano; 2,6,10-trimetil-dodecano; 2,7,10-trimetil-dodecano; 2-metil-heptadecano; 2,6-dimetil-heptadecano; 2,6,10,14-tetrametil-heptadecano; Hexadecano; 2,6,10,14-tetrametil-hexadecano; 3-metil-4-metileno-hexano; 2,4,6-trimetil-octano; 2,7-dimetil-octano; Pentadecano; 2,6,10-trimetil-pentadecano; 2,3,5-trimetil-fenantreno; Fenantreno; 2-ciclopropil-2,5-dimetil-propano; Tetradecano; Tridecano; Undecano; 2,10-dimetil-undecano; 3,7-dimetil-undecano, 2,2,3-trimetil-3,8-dimetil-oxetano; 3-metil-tridecano; Nonadecano; 2-metil-octadecano; Eicosano; 2-metil-eicosano; Heptacosano; 2-isopropil-1, 3-dimetil-ciclopentano; 2,3-dimetil-hexano; 3-metil-4-metileno-hexano; Isopropenilciclopropano;
- **Alcenos:** 1-Nonadeceno; 1-Docoseno; Esqualeno; 5-metil-1-hepteno; 4,5-dimetil-1-hexeno; 3-metil-4-metileno-hexano; 3,5,5-trimetil-2-hexeno; 4-metil-1-hepteno; 5-metil-1-hepteno; 6-metil-1-octeno; 10-Heneicoseno (c, t); 3,5,5-trimetil-2-hexeno; (*Z*)-2,2-dimetil-3-hexeno; 4-Noneno; (*E*)-5-Eicoseno; (*Z*)-9-Tricoseno; 2-metil-1-propeno; 1,4-pentadieno; 2,5-dimetil-1,5-hexadieno; 2,2-Dimetil-3-hepteno trans; 2,4-Dimetil-1-hepteno; 2-Hidroxi-2,4-dimetil-3-pentanona; 2-oxetanona, 4-metilo; 1-(acetiloxi)-2-propanona; 2 (*3H*)-Benzotiazolona; 2-metil-3-hexanona; 3-Hexen-2-ona; Cis-3-Oxabiciclo [3.2.0] heptano-2,4-diona; 1,2-di-hidro-5-metil-3H-pirazol-3-ona; (*E,E*)-6,10-dimetil-5,9-dodecadien-2-ona; (*1R*)-1,7,7-trimetil-biciclo [2.2.1] heptano-2,3-diona; Cis-2,3-dimetil-ciclobutanona; 2-Ciclopenten-1-ona;
- **Ftalatos:** Ácido ftálico; Ftalato de dimetilo; Ftalato de dibutilo; Ftalato de benzil butilo; Ftalato de dietilo;
- **Compostos organofosfatos/enxofre:** Sulfureto de dimetilo; Glicerol-1-fosfato; Metanethiol; Fosfoenolpiruvato; Ácido tioglicólico; Ácido fosfórico, éster difenílico (1-metiletil) fenilo;

- **Organoclorofosfatos enxofre cloretos:** 1-Iodo-2-metilundecano; 1,1,2,2-tetracloroetano; Fosfato de tri(2-cloroetilo); 2-cloro-N,N-dietil-etanamina; Benzotiazole; Dicloronitro-metano; Fosfato de tributilo; 4-nitro-fenol; Bromo-3-ciclo-hexil-3,4-di-hidro-6-2H-1,3-benzoxazina; Cloroiodometano; 1-cloro-decano; Sulfureto de difenilo; Ácido o-anísico, éster 3,4-diclorofenílico 1-iodo-tetradecano; 2-Propanol, 1-cloro, fosfato (3:1); Dimetilsulfona; Etanol, 2-butoxi-, fosfato (3:1); Ácido fosfórico, éster tris (2-etil-hexílico); Ácido sulfúrico, éster de pentilo de dodecilo;
- **Anidridos:** Anidrido ftálico; Anidrido 4-metilftálico; Anidrido 3-metilglutarico; Anidrido acético; Anidrido maleico; Alceno cíclico Anidrido 4-metilftálico; 1,3,5-Cicloheptatrieno; 1,3,5,7-Ciclooctatetraeno; Anidrido 1,8-naftálico; Anidrido 4-metilftálico;
- **Ciclo alcanos:** 1,2-dimetil-, cis-ciclopropano;
- **Epóxidos:** Óxido de propileno; 2,2,3-trimetil-oxetano;
- **Isoprenos, terpenos, terpenoides:** P-Cimeno; Limoneno; Cânfora; Ácido cis-Pinónico; 1-(1-metiletil)-(terpinen-4-ol) 4-metil-3-ciclohexen-1-ol; Terpeneol (p-ment-1-en-8-ol); α -Cariofileno; Di-epi-a-cedrene; Timol(monoterpeno); α -Felandreno; α -Pinenos; Aromadendreno; Camfeno; Eucaliptol (óxido de limoneno); Alfa-cedreno; Ácido Cis-pinónico;
- **Lactonas/furanonas:** 2(5H)-Furanona; Anidrido 2,3-di-hidro-succínico; 1,4-Dioxina; 2-Hidroxi-gama-butirolactona; (S)-5-Hidroximetil-2[5H]-furanona; Dihidro-5-metil-2(3H)-furanona; Tetra-hidro-2H-piran-2-ona; (S)-(+)-2',3'-Didesoxiribonolactona; Mevalónico lactona; Anidrido maleico dimetilo; Anidrido 3-metilglutárico; Tetra-hidro-3-metil-5-oxo-2-furanocarboxílico; 2,4,4-Trimetilbut-2-enolida; Anidrido 3,3-dimetilglutárico; Anidrido ftálico; 1(3H)-isobenzofuranona; 2-pentil-furano; Nonalactone; 2-Ciclopenteno-1,4-diona; Di-hidro-3-metil-2,5-furandiona; (S)-(+)-2',3'-didesoxiribonolactona; 5-acetildi-hidro; 5-etildi-hidro-2(3H)-furanona; Dihidro-5-metil-2(3H)-furanona; Dihidro-5-pentil-2(3H)-furanona; Tetra-hidro-2H-piran-2-ona (valerolactona); Tetra-hidro-6-metil-2H-piran-2-ona; 4-metil-5H-furan-2-ona; Ácido dl-Mevalónico lactona; Cis-tetra-hidro-3,4-dimetil-furano; Dihidro-3-metileno-2,5-furandiona; 2,3-Dimetil-4-hidroxi-2-butenóico; 3-(1,1-dimetiletil)-2,5-furandiona; Di-hidro-3-metil-2,5-furandiona; 5-metil-2 (3H) -furanona; 3-metil-2 (5H) -furanona; 5-metil-2 (5H) -furanona; 5,5-dimetil-2 (5H) -furanona; 5,6-di-hidro-2H-piran-2-ona; 6-heptil-tetra-hidro-2H-piran-2-ona; Tetra-

hidro-2H-piran-2-ona; Butirolactona; γ Dodecalactona; ϵ Nonalactone; 2-Furanona, 2,5-di-hidro-3,5-dimetilo;

- **Fenóis:** 2,4-bis (1,1-dimetiletil)-fenol; 2,4-bis (1,1-dimetiletil)-fenol; 2,6-di-terc-Butil-4-(dimetilaminometil)fenol Creosol (2-metil-fenol); Benzestrol; Fenol; 2 - [(4-hidroxifenil) metil]-fenol; 4-(1,1-dimetilpropil)-fenol; 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol; 4,4'-metilenobis-fenol;

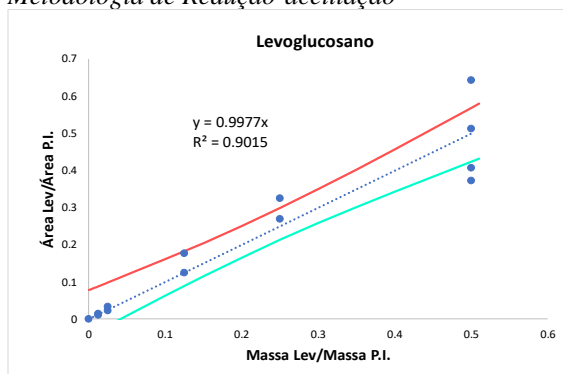
- **Heterocíclicos:** Isosorbide; 1,3,6-Trioxocano;

Anexo II - Curvas de calibração e os respectivos limites de confiança

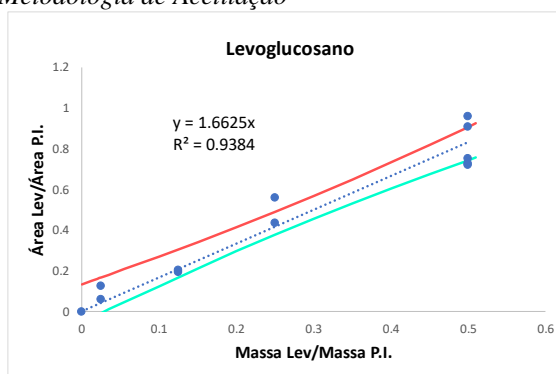
Curvas de regressão linear da razão das áreas do HC pelo padrão interno, em função da razão das massas do HC pelo padrão interno, utilizadas para o teste da falta de ajuste (LOF), sendo que foram obtidos pelo menos dois pontos para cada massa de HC.

Açúcares

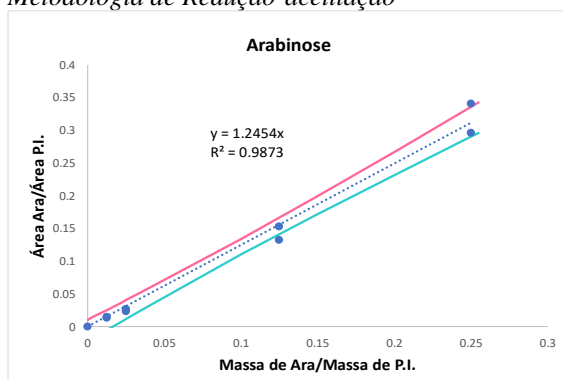
Metodologia de Redução-acetilação



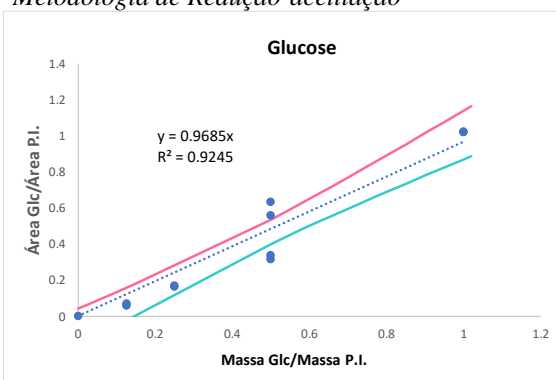
Metodologia de Acetilação



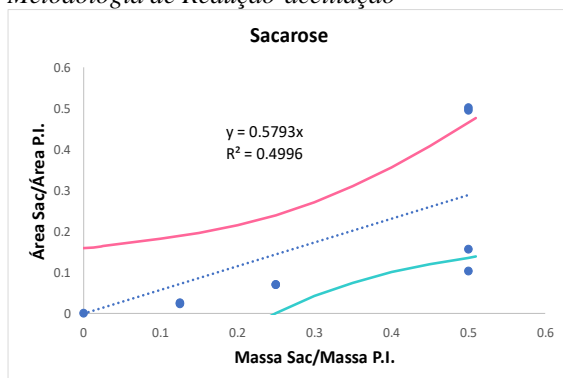
Metodologia de Redução-acetilação



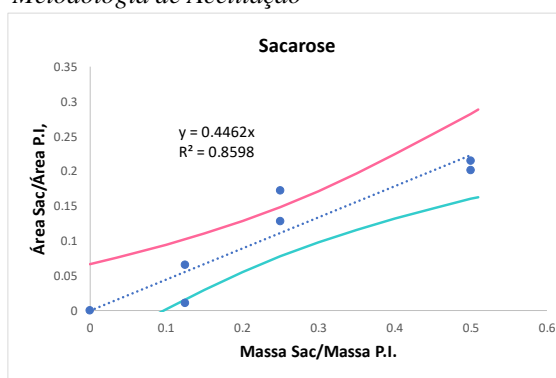
Metodologia de Redução-acetilação



Metodologia de Redução-acetilação

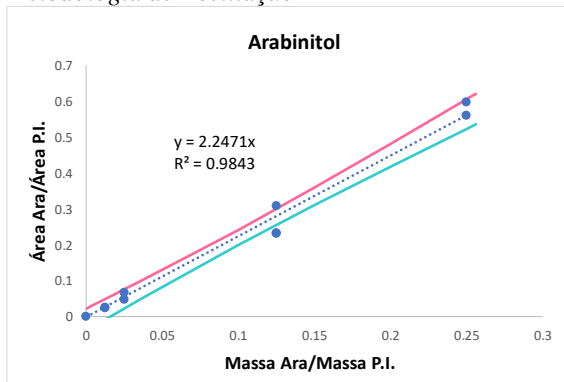


Metodologia de Acetilação

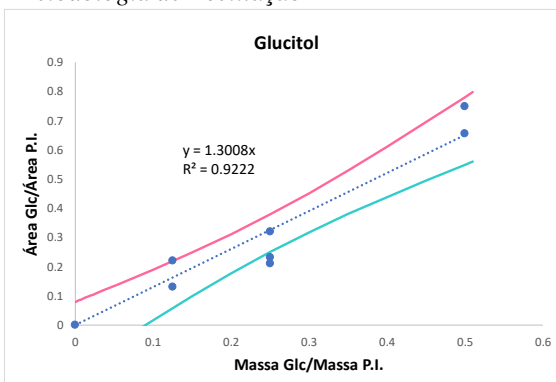


Polióis

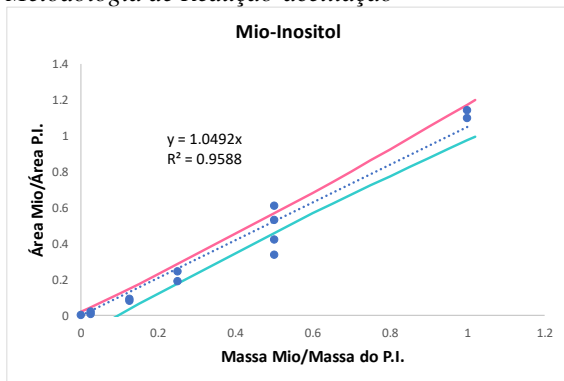
Metodologia de Acetilação



Metodologia de Acetilação



Metodologia de Redução-acetilação



Metodologia de Acetilação

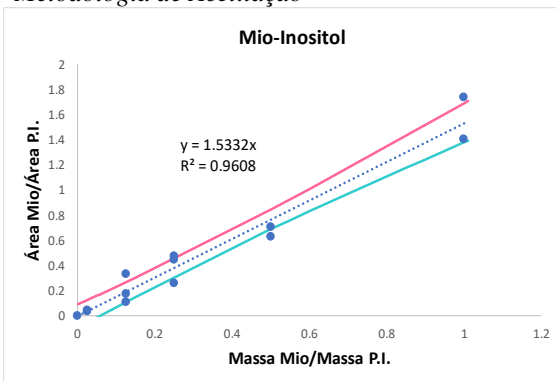
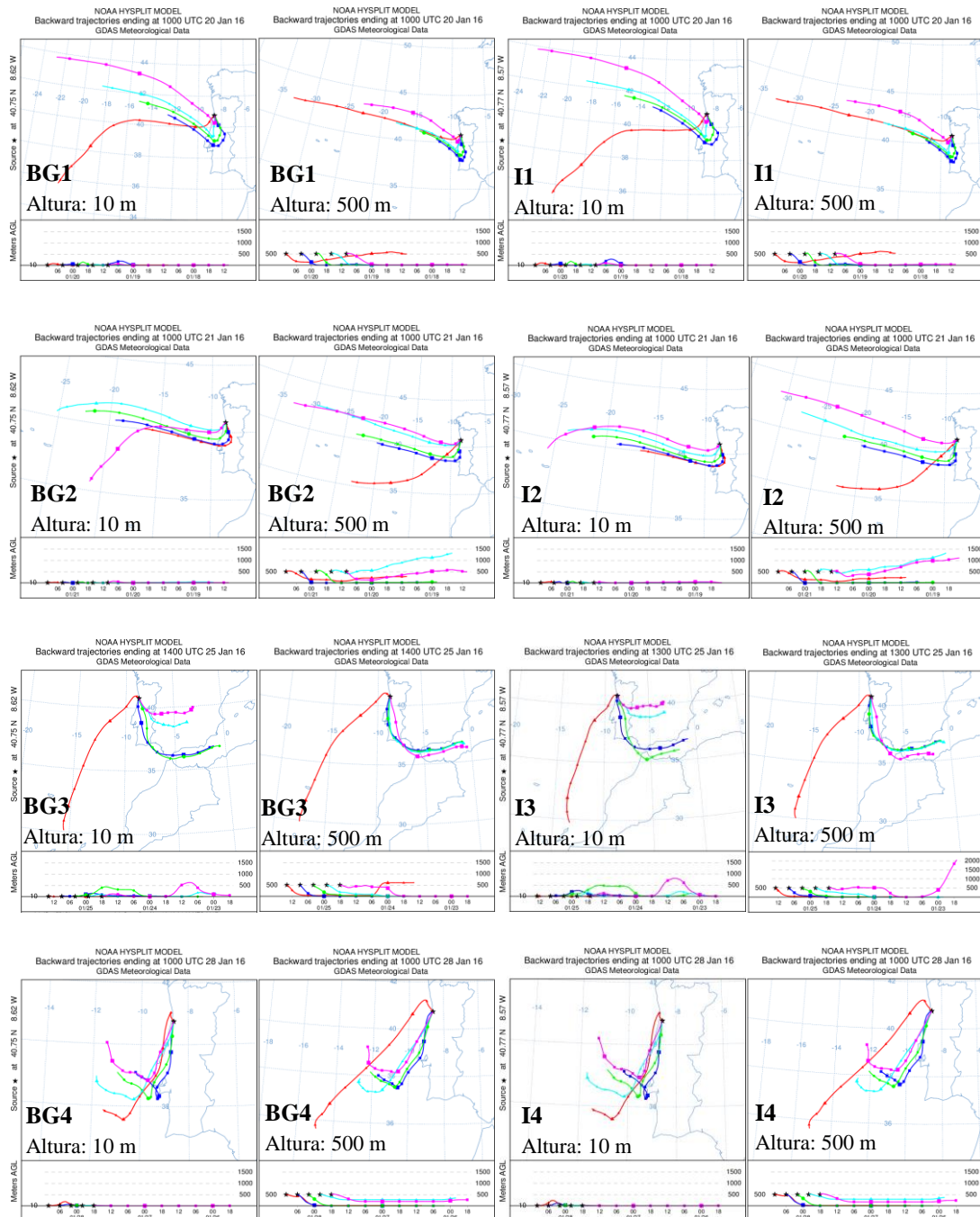


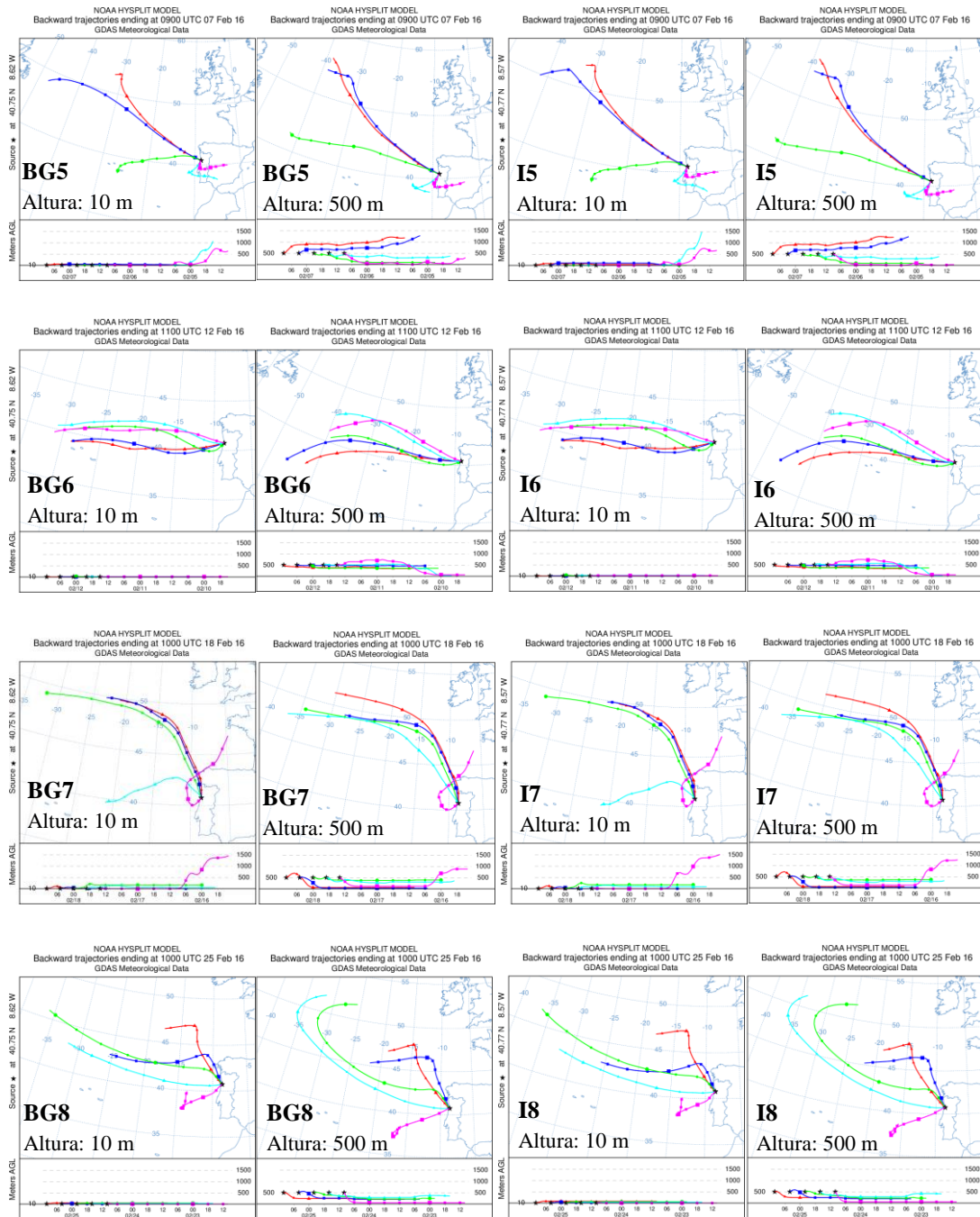
Tabela de ANOVA com as representações dos vários componentes do somatório dos quadrados dos desvios.

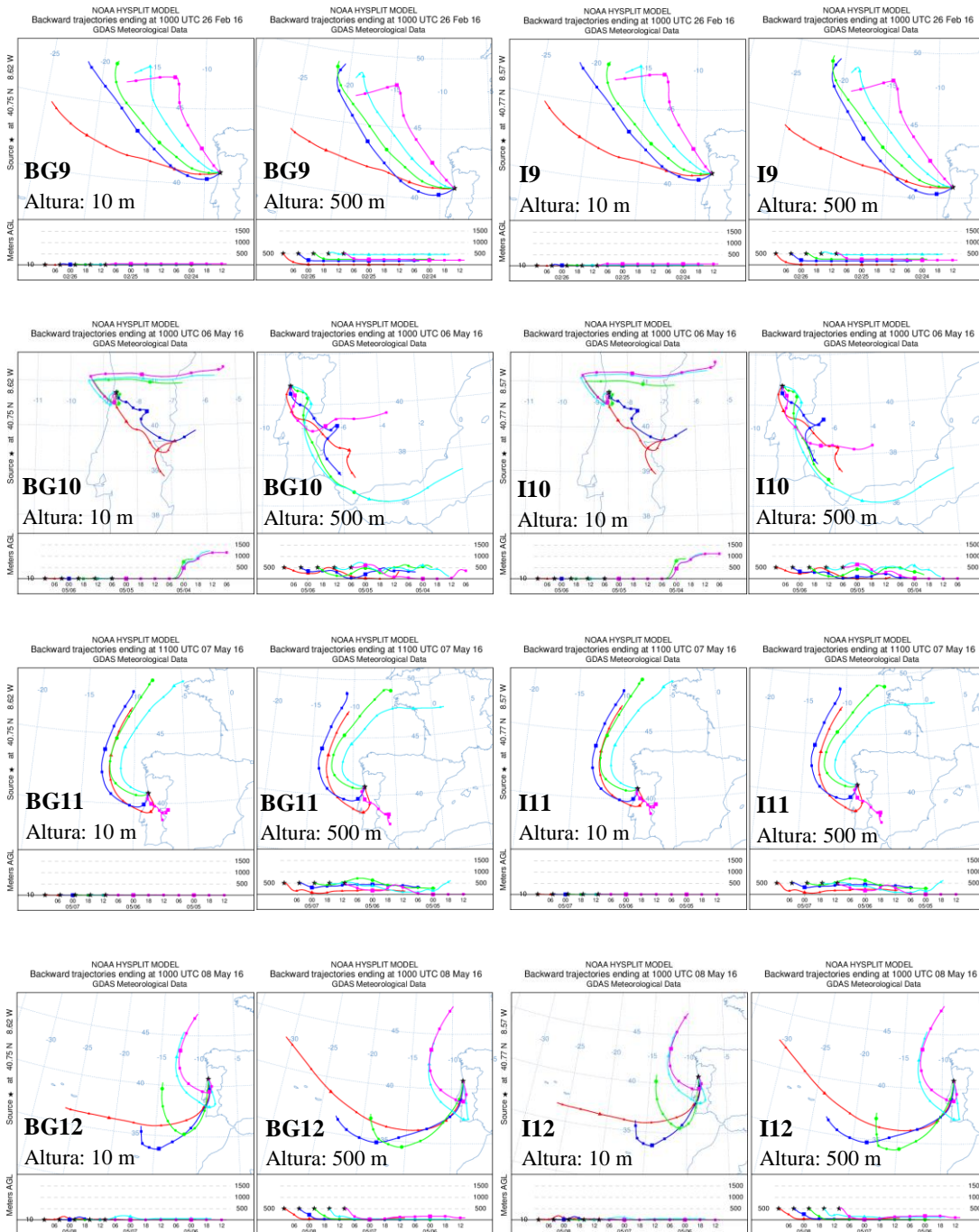
Fonte de variação	Graus de Liberdade (GL)	Soma dos Quadrados (SQ)	Média da Soma dos Quadrados (SQ)	F
Modelo de Regressão Linear	1 (= p-1; p=2)	$SS_{REG} = \sum_i n_i (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$SQ_{REG} = \frac{SS_{REG}}{1}$	$\frac{SQ_{REG}}{SQ_{RES}}$
Modelo Residual	n-2 (=n-p)	$SS_{RES} = \sum_i \sum_j (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	$SQ_{RES} = \frac{SS_{RES}}{n-2}$	
Médias de cada grupo de réplicas à volta da regressão (Falta de Ajuste)	m-2 (=f-p)	$SS_{FA} = \sum_i n_i (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2$	$SQ_{FA} = \frac{SS_{FA}}{m-2}$	$\frac{SQ_{FA}}{SQ_{EE}}$
Réplicas (Erro puramente experimental)	n-m*	$SS_{EE} = \sum_i \sum_j (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$SQ_{EE} = \frac{SS_{EE}}{n-m}$	
Total	n-1	$SS_T = \sum_i \sum_j (y_{ij} - \bar{y})^2$		

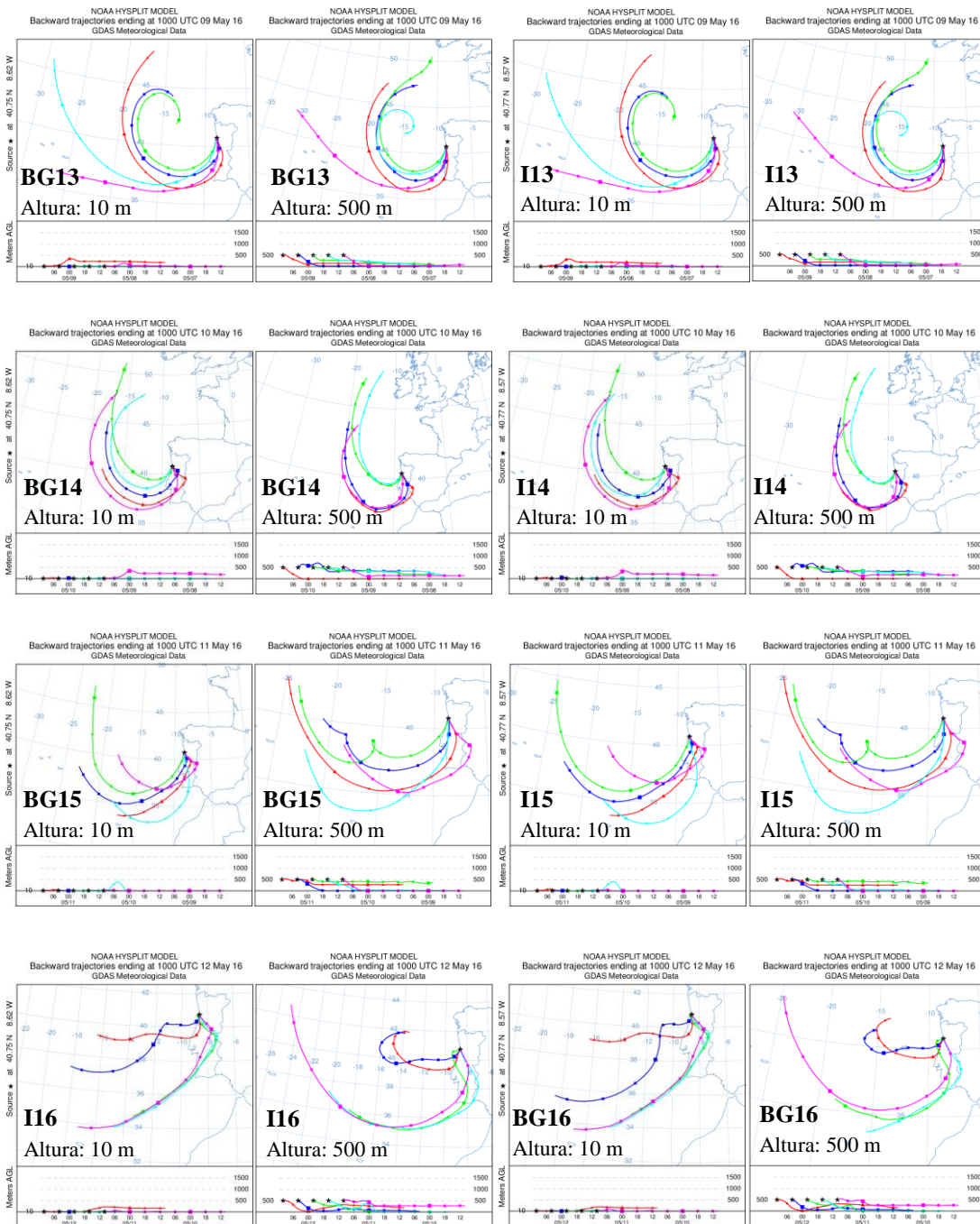
m* - número de valores independentes

Anexo III - Trajetórias de massas de ar associadas às amostras para 10 m e 500 m de altitude









Anexo IV – Concentração dos hidratos de carbono identificados na água da chuva de Estarreja

Amostras	Hidratos de Carbono (mg/L)																
	levoglucosano	ribose	arabinose	arabinitol	xilose	xilitol	mio	manitol	glucose	glucitol	galactose	Frutose	sacarose	trealose	maltose	maltitol	celobiose
I1	2.53E-03	0	5.01E-03	0	0	0	<0.004	<0.02	0	0	0	1.95E-02	3.71E-03	<0.002	0	0	0
BG1	3.18E-03	0	0	<0.002	0	0	0	0	6.32E-03	<0.02	0	4.65E-03	2.11E-03	3.07E-03	0	0	0
I3	7.36E-03	0	<0.002	2.07E-03	0	0	0	<0.02	5.33E-03	<0.02	3.93E-03	7.53E-03	1.42E-02	<0.002	0	0	0
BG3	3.60E-03	0	0	2.60E-03	0	0	<0.004	<0.02	3.16E-03	0	1.33E-02	2.82E-03	1.74E-02	3.17E-03	0	0	0
I4	7.60E-03	0	<0.002	<0.002	0	0	0	<0.02	5.31E-03	0	0	7.35E-03	8.03E-03	<0.002	0	0	0
BG4	9.67E-03	0	<0.002	<0.002	0	0	0	<0.02	8.30E-03	0	0	6.79E-03	2.28E-02	<0.002	0	0	0
I5	4.74E-03	<0.002	<0.002	2.22E-03	<0.002	<0.002	<0.004	<0.02	9.77E-03	0	1.12E-02	1.16E-02	1.86E-02	<0.002	0	0	0
BG5	5.06E-03	0	3.19E-03	<0.002	0.00E+00	0	0	0	7.42E-03	0	0	2.30E-02	1.40E-02	<0.02	0	0	0
I6	8.01E-03	0	<0.002	<0.002	<0.002	0	0	0	4.08E-03	<0.02	0	3.51E-03	5.15E-03	<0.002	2.07E-03	0	0
BG6	0	0	<0.002	0	0	0	0	0	2.78E-03	0	0	4.63E-03	3.48E-03	<0.02	0	0	0
I7	8.92E-03	0	2.25E-03	<0.002	<0.002	<0.002	<0.004	<0.02	6.66E-03	<0.02	2.87E-03	6.40E-03	7.11E-03	2.96E-03	0	0	0
BG7	1.61E-02	0	<0.002	0	<0.002	0	0	0	3.20E-03	0	0	2.78E-03	<0.02	<0.02	0	0	0
I8	8.07E-03	0	0.00E+00	<0.002	<0.002	<0.002	<0.004	<0.02	5.81E-03	<0.02	<0.002	4.07E-03	<0.02	0	0	0	0
BG8	6.88E-03	0	<0.002	0.00E+00	0	0	<0.004	0	6.56E-03	0	0.00E+00	4.60E-03	5.49E-03	<0.002	0	0	0
I9	5.12E-03	0	3.08E-03	0	<0.002	0	<0.004	0	9.25E-03	0	2.87E-03	8.03E-03	7.11E-03	2.96E-03	0	0	0
BG9	0.00E+00	0	2.51E-03	0	0.00E+00	0	0	0	6.92E-03	0	0	5.29E-03	1.25E-02	0.00E+00	0	0	0
I10	4.00E-03	0	3.21E-03	<0.002	0	0	<0.004	0	9.79E-03	0	<0.002	1.69E-02	1.73E-02	1.65E-03	0	0	0
BG10	1.04E-02	0	5.41E-03	<0.002	<0.002	0	<0.004	<0.02	8.04E-03	0	0.00E+00	2.08E-02	1.39E-02	<0.02	0	0	0
I11	6.82E-03	0	4.81E-03	<0.002	<0.002	0	<0.004	0	1.31E-02	0	2.21E-03	1.01E-02	6.99E-03	<0.002	0	<0.02	0
BG11	4.17E-03	0	<0.002	4.77E-03	<0.002	0	2.23E-02	<0.02	2.60E-02	<0.02	2.77E-03	1.40E-02	5.55E-02	2.70E-03	0.00E+00	7.42E-03	0
I12	<0.004	0	2.48E-03	<0.002	0	0	4.65E-03	0	6.78E-03	0	<0.002	1.31E-02	1.74E-02	<0.002	<0.002	0	0
BG12	<0.002	0	4.25E-03	2.70E-03	<0.002	0	1.91E-02	<0.02	1.52E-02	0	<0.002	2.52E-02	4.70E-02	1.04E-02	0	0	0
I13	<0.004	0	3.03E-03	<0.002	0.00E+00	0	8.24E-03	0	1.37E-02	0	<0.002	2.02E-02	1.90E-02	<0.002	<0.002	0	0
BG13	3.18E-03	0	9.21E-03	2.98E-03	<0.002	0	2.14E-02	0	1.67E-02	0	<0.002	5.37E-02	2.13E-02	0	0	0	0
I14	8.44E-03	0	<0.002	<0.002	0	0	4.98E-03	0	<0.002	0	<0.002	1.48E-02	4.77E-03	<0.02	6.51E-03	0	0
BG14	0.00E+00	0	3.72E-03	<0.002	0	0	5.15E-02	0	2.77E-02	0	0	1.17E-01	3.73E-02	<0.002	0.00E+00	3.42E-03	0
I15	<0.002	0	3.28E-03	4.54E-03	<0.002	<0.002	1.03E-02	<0.02	1.63E-02	<0.02	2.26E-03	7.11E-03	<0.02	<0.02	0	0	0
BG15	2.13E-03	0	4.26E-03	5.97E-03	0.00E+00	0.00E+00	1.23E-01	<0.02	1.13E-01	<0.02	<0.002	2.90E-01	7.07E-02	2.18E-03	<0.002	<0.02	3.42E-03
I16	3.57E-03	0	<0.002	0	0	0	<0.004	0	3.13E-03	0	0	7.53E-03	1.61E-03	<0.02	0	0	0
BG16	2.23E-03	0	2.84E-03	<0.002	0	0	5.17E-03	0	8.12E-03	0	0	2.96E-02	2.60E-03	0	0	0	0