

## Emissões Naturais de Compostos Orgânicos Voláteis de Plantas e Seus Papéis no Balanço Oxidante e Formação de Partículas

Jürgen Kesselmeier,<sup>1</sup> Alex Guenther,<sup>2</sup> Thorsten Hoffmann,<sup>3</sup>  
Maria Teresa Piedade,<sup>4</sup> e Jörg Warnke,<sup>3</sup>

Muitas espécies de compostos orgânicos voláteis (COV) biogênicos são liberadas na atmosfera pelas florestas tropicais. Medir todos aqueles que são relevantes para a química atmosférica ou para o balanço do carbono é desafiador. As campanhas de campo do Experimento de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera (LBA) contribuíram para um aumento substancial dos estudos de campo sobre emissões de isopreno e monoterpeno e sobre a troca de várias outras espécies de COV. Este capítulo relata o avanço feito pelo LBA que compreendeu desde medições de emissões principais em nível das espécies vegetais até as discussões sobre a capacidade oxidativa da atmosfera e a formação de partículas secundárias de aerossóis orgânicos e núcleos de condensação de nuvens a partir de hidrocarbonetos biogênicos. A emissão de COV de ecótipos amazônicos produz grandes efeitos sobre a química atmosférica, que obviamente não são totalmente entendidos no caso da atmosfera tropical. Estudos de fluxos atmosféricos de muitos experimentos de campo produziram um novo conhecimento sobre a troca de COVs biogênicos em escala local e regional e avanços em modelagem. Novos dados obtidos a partir de estudos de campo e de laboratório contribuíram para caracterizar as emissões de COV das florestas amazônicas submetidas à sazonalidade de estações secas e úmidas. Além disso, foi obtido o primeiro resultado sobre o potencial das áreas alagáveis afetadas por períodos de inundação de longa duração, os quais podem causar uma especial adaptação da emissão.

---

<sup>1</sup>Max Planck Institute for Chemistry, Mainz, Alemanha.

<sup>2</sup>National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colorado, EUA.

<sup>3</sup>Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, Johannes Gutenberg University of Mainz, Mainz, Alemanha.

<sup>4</sup>Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus, Brasil.

### 1. PROCESSOS CONTROLADORES DE TROCA DE GASES ENTRE A VEGETAÇÃO E A ATMOSFERA

#### 1.1. Biodiversidade Ecológica na Amazônia e Troca de Compostos Orgânicos Voláteis

Entre os muitos desafios do estudo da troca de gases traço entre florestas e a atmosfera, entender como extrapolar as taxas de emissões e fluxos é da maior importância. A emissão de compostos reativos orgânicos voláteis (VOC) é altamente dependente das espécies vegetais [Kesselmeier e Staudt, 1999].

Além disso, visto que para identificar a emissão de gases traço é preciso chegar à altura de um galho ou folha de uma dada espécie vegetal, os resultados de medições feitas acima da floresta podem sofrer distorções devido às reações químicas que ocorrem durante o tempo de transporte. Uma abordagem razoável para modelagem de emissão de COV em florestas europeias deve considerar as principais espécies arbóreas da floresta e as estimativas de taxas de emissão identificadas à altura do galho ou folha. Entretanto, é impossível aplicar essa abordagem em uma floresta chuvosa tropical devido à imensa biodiversidade de espécies e regiões fitogeográficas, cujo conhecimento dos componentes bióticos e abióticos e suas relações ainda é escasso [Junk et al., 2000]. A Amazônia brasileira compreende uma área de 5 milhões de km<sup>2</sup>, 80% dos quais são classificados como terra firme [Pires e Prance, 1985; Pires, 1973]. Os 20% remanescentes podem ser divididos em seis formações fitogeográficas de acordo com suas características florísticas e estruturais, ou seja, florestas mistas e transicionais, savanas, florestas secundárias, áreas agrícolas e planícies de inundação [Braga, 1979; Junk, 1993].

Em áreas alagáveis, a sazonalidade imposta pela inundação regular de grandes rios é a característica mais evidente que induz à limitações ambientais na biota [Junk et al., 1989; Ayres, 1986, 1993; Junk, 1997]. A flutuação do nível da água exibe amplitudes de 7 a 13 m entre as condições de água alta e água baixa com períodos de inundação de 1 a 8 meses por ano [Junk, 1989; Kubitzki, 1989]. Diferentes comunidades de plantas se estabelecem dependendo da extensão da inundação. Portanto, mudanças nos níveis da água de grandes rios e a duração de inundação irão direcionar a composição das espécies, diversidade, e fisionomia das florestas de áreas alagáveis [Junk, 1989; Worbes, 1997; Ayres, 1993; Wittmann et al., 2006; Piedade et al., 2001]. As plantas exibem diferentes capacidades de tolerar períodos de hipoxia ou anoxia como consequência da inundação, que pode durar horas, dias, semanas ou meses [Parolin et al., 2004]. Uma dessas adaptações pode ser a produção de energia por fermentação e a eliminação de compostos tóxicos, tais como o etanol, pelo transporte às folhas do dossel com subsequente re-metabolização e/ou liberação para a atmosfera (ver seção 1.4) [Rottenberger et al., 2008]. Tal estratégia das plantas reforça a importância das áreas de planícies alagáveis para a química

atmosférica. Entretanto, o impacto de processos de fermentação na liberação de COV sob condições de inundação de longo prazo não é conhecido.

Esses exemplos salientam a importância de se estudar as emissões de COV, adaptação, e fisiologia de espécies chave de cada um desses seis ambientes, bem como a importância de se comparar uma espécie chave crescendo em todos os ambientes. Diferentes espécies chave, bem como diferentes estratégias de adaptação, podem ter uma influência significativa na liberação de compostos orgânicos voláteis que devemos conhecer e entender.

### 1.2. Compostos Orgânicos Voláteis na Atmosfera

Muitas espécies de VOC biogênicos são liberadas na atmosfera, e medir todas aquelas que são relevantes para a química atmosférica ou balanço de carbono é desafiador. As técnicas de medição usadas são sempre limitadas a grupos especiais de compostos e dão apenas uma noção de partes da história. A espectrometria de massa da reação de transferência de prótons (PTR-MS) [Lindinger et al., 1998], que passou a ser utilizada amplamente [ver Karl e Guenther, 2004], consegue detectar simultaneamente um grande número de espécies de COV. Crutzen et al. [2000] relatam um grande número de espécies orgânicas medidas com esse instrumento na floresta chuvosa no Suriname durante campanha aérea e também discutem uma deficiência das medições PTR-MS, qual seja, a detecção de massas de íons sem identificação clara. Entretanto, o PTR-MS tornou-se uma ferramenta valiosa para identificar emissões de gases traço na atmosfera.

Medições feitas com ferramentas mais conservativas, no entanto, forneceram conjuntos interessantes de dados de espécies de COV não metano na atmosfera da Amazônia. Durante a campanha do Airborne Regional Experiment 1998, em cooperação com o Experimento de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera (LBA) (LBA-CLAIRE-98), Kesselmeier et al. [2000] mediram as razões de mistura atmosférica de diferentes espécies de COV em uma estação de solo em sítio de floresta aberta em Balbina, a 100 km ao norte de Manaus. As espécies mais proeminentes de COV presentes no ar durante essa campanha na estação úmida (março-abril) foram o formaldeído e o isopreno, cada um com várias ppb. Concentrações de metil vinil cetona, assim como a metacroleína, produtos de oxidação de

isopreno, ficaram significativamente abaixo de 1 ppb, indicando uma capacidade de oxidação muito baixa na camada limite atmosférica mais baixa, o que está de acordo com um máximo de <20 ppb de ozônio diário. A concentração total de monoterpenos ficou abaixo de 1 ppb.

Esses dados podem ser comparados com dados da investigação mais ampla das campanhas do LBA-EUSTACH (LBA-EUSTACH-1, durante abril/maio 1999, e LBA-EUSTACH-2, setembro/outubro, 1999) na Rebio Jaru, uma reserva ecológica a 100 km ao norte de Ji-Paraná no Estado de Rondônia, sudoeste da Amazônia, durante os períodos de “transição da estação úmida para a seca” e de “transição da estação seca para a úmida” [Kesselmeier et al., 2002b]. Nesses períodos, foram obtidas amostras no topo do dossel próximo a fontes e sumidouros potenciais desses compostos, e também acima da floresta. Os COVs mais proeminentes identificados na atmosfera durante abril/maio foram o isopreno, formaldeído, e ácido fórmico, com razões de mistura de cada um mostrando diferenças de até várias partes por bilhão (ppb), muito similar ao sítio de Balbina. Produtos de oxidação de isopreno, tais como o metil vinil cetona e a metacroleína, mostraram variação em torno de 1 ppb. A concentração total de monoterpenos ficou abaixo de 1 ppb. Isso mudou na fase de transição da estação seca para a úmida em setembro/outubro. Ácidos orgânicos C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> e aldeído C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> exibiram aumento significativo de até 17 e 25 ppb, respectivamente, que parece resultar de fogo na vegetação, assim como ocorre com as altas concentrações de metanol. De grande interesse, entretanto, foram os aumentos substanciais nas razões de mistura atmosférica de compostos biogênicos. O isopreno aumentou até 30 ppb próximo à copa e subiu bem acima de 10 ppb entre 10 e 20 m acima da floresta. Curiosamente, as espécies de monoterpeno diminuíram. Tais medições atmosféricas dão uma noção da variabilidade e concentrações de COVs durante as diferentes estações decorrentes da sazonalidade das emissões de vegetação, fatores climatológicos e influências antropogênicas, tais como o fogo.

Esses resultados estão de acordo com Guenther et al. [1999] que previram que as emissões de isopreno da estação seca, principalmente devido à temperatura foliar mais alta, poderiam ser mais altas do que na estação chuvosa. Relatórios de outras regiões de florestas chuvosas também sustentam esse cenário, como por exemplo, os dados de fluxo

de isopreno da África central [Serça et al., 2001]. Além disso, medições de emissões obtidas em nível altura de galhos mostraram uma duplicação das taxas de emissão de isopreno de *Hymenaea courbaril*, e as emissões de monoterpeno de *Apeiba tibourbou* também aumentaram quase duas vezes [Kuhn et al., 2002a, 2004a].

### 1.3. Qualidade e Quantidade da Emissão Primária na Amazônia em Relação às Espécies de Plantas

Apesar do conhecimento crescente da última década, ainda nos deparamos com questões significativas referentes à composição de misturas de COV, quantidade ou sazonalidade, que apenas podem ser respondidas usando-se câmaras para monitoramento da troca de gases traço, uma vez que se relacionam com a fisiologia primária da espécie vegetal. Tais medições são tipicamente realizadas por meio da inclusão de folhas ou ramos. Durante a década do LBA, emissões primárias da vegetação de floresta chuvosa tropical foram investigadas sob condições naturais de campo e também em câmaras monitoradas. Os resultados obtidos durante essas investigações foram interessantes.

Fora da região amazônica, Geron et al. [2002] examinaram 20 espécies de plantas de um sítio de floresta tropical úmida de planície na Costa Rica e relataram que 50% delas emitiam isopreno. Visto que essas espécies cobrem de 35% a 50% do total da área basal, esses resultados indicam claramente que uma alta proporção da área foliar do dossel pode ser considerada uma fonte de isopreno, resultado sustentado também por medições de fluxo acima do dossel. O metanol e, em especial os fluxos de acetona, foram também considerados significativos em comparação com emissões de monoterpeno que não foram detectadas ou foram muito baixas. O panorama mais recente e mais amplo de COVs biogênicos na China, incluindo algumas regiões tropicais, é o de Klinger et al. [2002], que examinaram mais de 500 espécies por meio de medições de curto prazo. Geron et al. [2006] continuaram os estudos de Klinger et al. na Província subtropical de Yunnan, ao sul da República Popular da China. De acordo com Geron et al. [2002], 45 das 95 espécies de plantas examinadas emitiam quantidades significativas de isopreno acima de 20 µg g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> (carbono em base de peso

seco). Entretanto, é importante observar que as espécies estudadas não foram selecionadas aleatoriamente ou apenas com base em sua dominância local. Por exemplo, um grande número de espécies de *Ficus* (todas emissoras de isopreno) foram medidas com o objetivo de investigar variações de emissões no gênero *Ficus*. Três das 21 espécies de *Ficus* examinadas durante ambos os períodos, estações seca e úmida, mostraram taxas mais altas de emissão de isopreno na estação seca com fatores entre 2 a 10 em comparação com valores da estação úmida relatados por *Klinger et al.* [2002]. Nenhuma das 21 espécies mostrou emissão significativamente maior na estação úmida. Emissões de monoterpreno baseadas no peso seco de carbono e de folhas excederam  $1,0 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  em somente 4 das 38 espécies avaliadas. Entretanto, os autores presumiram que os fatores de emissão estavam aproximadamente uma ordem de magnitude abaixo devido à folhagem esparsa resultante da senescência da estação seca. A seringueira *Hevea brasiliensis* foi confirmada como emissora significativa de monoterpreno dependente de luz. *Wilske et al.* [2007] também estudaram emissões de COV na Província de Yunnan, China, onde foram investigadas oito espécies arbóreas tropicais do sudeste da Ásia, por meio de câmaras dinâmicas de paredes flexíveis de Teflon para confinamento de galhos durante períodos mais longos de adaptação. Os potenciais de emissão de quatro espécies mostraram-se consideravelmente diferentes daqueles relatados anteriormente. Duas espécies emitiram isopreno. Seis espécies emitiram monoterprenos, embora com fatores de emissão de padrão baixo, entre  $<0,1$  e  $0,5 \text{ } \mu\text{g g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Quatro das cinco espécies investigadas em dois períodos diferentes do ano mostraram diferenças sazonais nas taxas de emissão e composição. Emissões totais de isoprenóides foram em geral mais altas com a produção de folhas novas do que com as folhas velhas. De acordo com *Geron et al.* [2006], mesmo considerando os relatos de inúmeras espécies de plantas de áreas tropicais chinesas, sugerimos que para um melhor entendimento de emissões de COV de espécies tropicais do sudeste da Ásia há necessidade de mais investigações com câmaras de confinamento que cubram diferentes estações.

O exame mais elaborado de espécies arbóreas amazônicas é o descrito por *Harley et al.* [2004]. Nesse estudo, mais de 100 espécies arbóreas foram investigadas com relação às suas capacidades de

emissão de isopreno usando diferentes sistemas de confinamento. Para a observação inicial de emissões de COV sem nenhuma separação entre isopreno e outras espécies de COV foi usado um detector de fotoionização portátil (Thermo Environmental Instruments, Inc.). Além disso, foram analisadas amostras de cartuchos para melhor resolução e identificação de espécies de COV. Nesses estudos, aproximadamente 38% das 125 espécies arbóreas examinadas em seis sítios na Amazônia brasileira foram consideradas emissoras de isopreno. A questão sobre a quantidade de árvores que emitem monoterprenos e outros voláteis permaneceu não respondida. Mas, mesmo com esse alto número de espécies individuais investigadas, qualquer extrapolação de isopreno pode ser problemática no que diz respeito à biodiversidade. Os autores desenvolveram, portanto, um método para atribuir taxas de emissão às espécies arbóreas que nunca tinham sido medidas. Tal enfoque não é livre de problemas; ele claramente revela as lacunas de nosso conhecimento e reforça a necessidade de continuar as medições de emissões primárias para melhorar nossas estimativas de taxas de emissão em escala mais ampla. Essa interpretação é sustentada por resultados recentes [*Wilske et al.*, 2007] que demonstram que pode haver discrepâncias significativas entre resultados obtidos por uma rápida avaliação e dados de investigação mais intensiva por inclusão de algumas espécies de plantas. Medições por inclusão na Amazônia com câmaras dinâmicas em galhos e tempo de adaptação de mais de um dia para cada espécie de planta, associadas à determinação simultânea de variáveis climatológicas e parâmetros fisiológicos, tais como assimilação, transpiração e condutância estomatal, contribuíram significativamente para um melhor entendimento dos processos de emissão e controles. *Kuhn et al.* [2002a] investigaram espécies arbóreas em uma floresta secundária durante a estação úmida de 1999 em um sítio de uma área remota em Rondônia; observou-se que a *H. courbaril* é uma forte emissora de isopreno e que a *A. tibourbou* emite exclusivamente quantidades substanciais de monoterprenos quando dependente do suprimento de luz, mas nenhum isopreno. O padrão nictemeral de emissão de ambas as espécies arbóreas foi similar em relação aos parâmetros ambientais, tais como a flutuação da luz e temperatura. Essa é uma clara demonstração, atualmente bem aceita, de que os metabolismos de isopreno e monoterprenos estão

intimamente relacionados. A forte dependência de luz das emissões de monoterpeno biogênico pode ter um intenso impacto nas taxas estimadas de fluxo global de regiões tropicais.

Visto que as regiões extratropicais são caracterizadas por fortes ciclos de crescimento anual, frequentemente se considera que as regiões tropicais apresentam pouca variabilidade climática e de crescimento. Entretanto, embora se admita que as regiões tropicais sejam uma fonte com predomínio de gases traço durante o ano todo, atualmente é bem aceito o fato de haver fortes ciclos sazonais que podem ser claramente detectados por dendrocronologia [Worbes, 1999; Worbes e Junk, 1999; Schöngart et al., 2002, 2004]. Recentemente, Myneni et al. [2007] utilizaram sensoriamento remoto para observar uma forte flutuação de área foliar na floresta chuvosa amazônica. E, do mesmo modo, podem ocorrer mudanças na troca de gases traço. Kuhn et al. [2004a] observaram diferenças sazonais dependentes da idade foliar quando da comparação das fases de transição da estação úmida para a seca e desta para a úmida. Fortes diferenças sazonais na capacidade de emissão foram observadas nesses casos. O fator de emissão padrão de isopreno no caso da *H. courbaril* foi quase duplicado no final da estação seca com o surgimento de novas folhas, comparadas com o final da estação úmida. Por outro lado, taxas padronizadas de emissão de monoterpeno de *A. tibourbou* exibiram diminuição no final da estação. Tais dados de emissão de galhos estão em estreita concordância com razões de mistura atmosférica [Kesselmeier et al., 2002b]. Portanto, já não é mais adequado usar um único fator padrão de emissão para representar todo um ciclo sazonal. Ainda, além da variabilidade na emissão de isopreno, foram detectadas quantidades consideráveis de emissões de monoterpeno no período entre a abertura dos botões e a maturidade foliar dessa árvore no final da estação seca [Kuhn et al., 2004b]. Aparentemente, além da luz e temperatura, é necessário investir em mais pesquisa sobre os papéis de outros fatores potenciais, tais como o estágio de desenvolvimento foliar, condições de água e nutrientes, e estresse abiótico tal como a capacidade oxidativa do ar ambiental. Obviamente, tais fatores contribuem significativamente para a capacidade de emissão no decorrer da estação relevante. Nesse contexto, é interessante notar que uma forte correlação linear entre a capacidade de emissão de isopreno e a

capacidade fotossintética bruta foi observada em todos os estágios de desenvolvimento e estações [Kuhn et al., 2004b]. Esses resultados podem representar uma base valiosa para modelar a variação sazonal da capacidade de emissão de isoprenóides.

Embora tenhamos aprendido muito no decorrer dos estudos do LBA, ainda há necessidade de um entendimento mais básico da regulação de emissões primárias de importantes espécies de plantas. Isso se torna evidente especialmente diante de um número crescente de publicações que descrevem as surpreendentes qualidades biogênicas da emissão, quantidade e regulação de espécies de vegetação consideradas suficientemente investigadas como, por exemplo, o caso muito recente da faia-européia (*Fagus sylvatica*) [Moukhtar et al., 2005; Dindorf et al., 2006].

#### 1.4. Espécies de Plantas Crescendo em Áreas Inundáveis Adaptam-se às Flutuações do Nível da Água

Com mais de 300.000 km<sup>2</sup>, a planície de inundação da Amazônia central representa uma das maiores áreas de inundação do mundo; são 210 dias de inundação contínua por ano, com amplitude média de inundação de vários metros [Junk, 1997]. A inundação de árvores nessas áreas causa drásticas mudanças na química do solo e na disponibilidade de oxigênio às raízes das plantas [Parolin et al., 2004]. Esse estresse afeta a fisiologia principal da planta e o metabolismo secundário como, por exemplo, a fotossíntese e também, em potencial, o metabolismo isoprenóide, respectivamente [Rottenberger, 2003; Rottenberger et al., 2008]. Além disso, estudos de espécies arbóreas europeias demonstraram que folhas emitem etanol e acetaldeído como resposta fisiológica às condições anaeróbicas nas raízes [MacDonald e Kimmerer, 1993; Kreuzwieser et al., 1999; Holzinger et al., 2000] que, por sua vez, inicia a fermentação alcoólica nas raízes com produção de etanol. A maior porção do etanol radicular é transportada na corrente de transpiração para as folhas, onde pode ser remetabolizada por oxidação gradativa para acetaldeído e acetato, mediada por enzimas foliares ADH e aldeído-desidrogenase (ALDH). Por meio desse mecanismo, a planta recaptura carbono e a energia que foi investida no etanol e evita uma acumulação de etanol fitotóxico e acetaldeído. Uma fração desses compostos pode ser

emitida na atmosfera, processo que pode ser considerado um “vazamento” entre a produção e o consumo desses compostos. Na atmosfera, todos os três compostos C2 são de alta importância para a química troposférica e influenciam a capacidade oxidativa da atmosfera, a produção de nitratos orgânicos, bem como a acidez atmosférica, especialmente em áreas remotas [Carlier *et al.*, 1986; Keene *et al.*, 1983; Kesselmeier, 2001; Singh *et al.*, 1995; Talbot *et al.*, 1990; Thompson, 1992].

Em comparação com o conhecimento já adquirido sobre espécies arbóreas de terra firme [Rottenberger *et al.*, 2004, 2005], as árvores de planície de inundação são insuficientemente investigadas; entretanto, têm havido intensivas investigações sobre a produção anaeróbica e o metabolismo de etanol (fermentação) em raízes e seu transporte às folhas (ver Figura 1).

**Figura 1.** Processos de fermentação nas raízes sob condições aeróbicas permitem que as árvores superem a limitação de oxigênio a qual, caso contrário, impediria a produção de energia. O etanol pode ser transportado para as folhas do dossel onde é metabolizado em acetaldeído e ácido acético (acetato) e recapturado pelo metabolismo da planta. Devido à volatilidade, uma parte desses compostos pode se perder na atmosfera.

Apenas um número limitado de estudos sobre liberação de compostos induzidos por inundação oriundos de folhas, como etanol e acetaldeído, e um estudo piloto de plantas da Amazônia foram relatados [Rottenberger, 2003; Rottenberger *et al.*, 2008]. Considerando a vasta área de floresta inundada e a duração da inundação, as florestas de planície de inundação amazônicas representam potencialmente uma das fontes vegetativas mais importantes de etanol atmosférico, o acetaldeído e o ácido acético, que podem produzir um impacto tanto regional quanto global na química atmosférica e no clima.

Apesar do nosso conhecimento sobre os processos fisiológicos de plantas que podem se iniciar com a inundação, importantes questões ainda continuam pendentes para investigação. Nossa experiência baseia-se em experimentos sob condições controladas; ao que sabemos, não há experimentos de campo. Portanto, não temos conhecimento sobre o modo como as árvores adultas se comportam. Além disso, não sabemos como as árvores enfrentam o longo pulso de inundação. Se algumas espécies mudam para a

fermentação, as emissões continuarão por todo o período de inundação? Outra questão importante é se o metabolismo isoprenóide é afetado. Podemos esperar mudanças nas taxas de emissão de isopreno ou monoterpeno dos emissores?

Se a fotossíntese diminuísse e a emissão de COV não fosse afetada, ou mesmo aumentasse, o balanço de carbono da planta seria afetado. Efeitos de estresse, tais como as altas temperaturas, são conhecidos por causarem tal mudança. Como reagem as plantas adaptadas às planícies de inundação? Somente as árvores com excelente suprimento de gás por meio do aerênquima ou raízes adventícias mantêm suas folhas, enquanto outras deixam cair todo o material foliar para sobreviver? Investigações feitas em várias estações sobre as flutuações sazonais de VOCs, inclusive de acetaldeído como um marcador potencial de emissões de planície de inundação, ajudarão a determinar a relevância para a química atmosférica e clima.

#### 1.5. Troca de Aldeídos de Cadeia Curta e Ácidos em Terra Firme e em Áreas Alagáveis: Emissão e Deposição

No âmbito do projeto LBA, uma atenção especial foi dedicada à emissão de isoprenóides (isopreno e monoterpenos). Entretanto, muitos outros COVs podem ser liberados pela biosfera em quantidades significativas [Fehsenfeld *et al.*, 1992; König *et al.*, 1995; Guenther *et al.*, 1995; Kesselmeier e Staudt, 1999]. Além disso, não é apenas a emissão de gás traço que pode ser encontrada, mas também a deposição que pode contribuir para uma reciclagem de carbono. Entre essas espécies de COV, são também de interesse os ácidos orgânicos oxigenados de cadeia curta, ácido fórmico e ácido acético, bem como seus aldeídos homólogos. Esses dois ácidos contribuem significativamente para a acidez da precipitação, conforme identificado por Andreae *et al.* [1988] e Talbot *et al.* [1990] durante a campanha ABLE-2 na Amazônia central. Os aldeídos de cadeia curta desempenham um papel importante na química oxidativa da troposfera [Carlier *et al.*, 1986; Singh *et al.*, 1995, 2001; Chebbi e Carlier, 1996]. De acordo com uma publicação anterior [Glasius *et al.* 2000b], de 80% a 100% de ácido fórmico, em particular, origina-se de fontes biogênicas, mas ainda não foi determinado se ele é derivado de decomposição fotoquímica de outros gases traços biogênicos (emissão indireta), ou se é produzido e

liberado diretamente pelas plantas (emissão direta). Um sequestro dominante e emissão foram identificados pelos estudos do LBA.

*Kuhn et al.* [2002b] relataram a troca de ácido fórmico e ácido acético entre a vegetação e a atmosfera nos períodos de transição da estação úmida para a seca e da estação seca para a úmida em 1999, em Rondônia. Medições incluindo galhos individuais em câmaras exibiram principalmente sequestro de ácido fórmico e ácido acético por todas as espécies vegetais em ambas as estações. Descobriu-se que o sequestro de ácidos orgânicos é estreitamente relacionado com as taxas de mistura atmosférica do ambiente. Uma troca bidirecional pôde ser detectada, mas com um ponto de compensação muito baixo, portanto, quase excluindo qualquer emissão. Geralmente, a floresta poderia ser considerada um sumidouro ao invés de uma fonte de ácidos orgânicos, uma conclusão que foi sustentada por gradientes de concentração acima do dossel. Fortes variações nictemerais e razões muito altas de mistura foram encontradas em ambas as estações, causadas por fogo na vegetação, ocorrido na estação seca. Uma contribuição substancial para a carga atmosférica por emissão direta foi excluída. Entretanto, a produção química por oxidação de compostos biogênicos reativos, tais como isopreno e monoterpenos, pode ser considerada uma fonte dominante desses ácidos durante a estação úmida. Nos dados da estação seca as emissões de fogo na vegetação foram predominantes.

Comportamento muito similar foi relatado sobre o formaldeído e acetaldeído (*Rottenberger et al.*, 2004, 2005). Medições incluindo galhos de várias espécies arbóreas em câmaras mostraram mais claramente uma troca bidirecional com um ponto de compensação de 0,6 ppb. Portanto, foram observadas tanto emissão quanto deposição, embora a troca tenha sido claramente dominada pela deposição. As velocidades da deposição e o ponto de compensação aumentaram durante a estação seca. O sequestro ocorreu pelos estômatos sob condições de céu claro no período de transição da estação úmida para a seca, enquanto a deposição na superfície foliar foi considerada substancial para o período de seca para úmida quando as atividades de queima de biomassa e razões de mistura atmosférica são altas. Cursos nictemerais e gradientes de concentração acima do dossel sustentam a conclusão de uma oxidação fotoquímica e compostos precursores emitidos biogênica ou

pirogenicamente, e que atuam como fontes desses aldeídos, que podem ser capturados novamente pela vegetação.

Entretanto, a troca de gases traço, conforme mencionado acima, não está sempre limitada à deposição com alguma emissão dependente das razões de mistura presentes no ambiente e o ponto de compensação. As condições especiais ambientais tais como enchente e inundação de plantas, um traço típico de grandes áreas das planícies de inundação da Amazônia, podem mudar o quadro [*Junk*, 1997; *Parolin et al.*, 2004]. Isso despertou interesse sobre emissões de gases traço de espécies arbóreas parcialmente inundadas que sofreram com as condições anóxicas do seu sistema radicular.

Estudos de espécies arbóreas europeias demonstraram que folhas emitem etanol e acetaldeído como uma resposta fisiológica às condições anaeróbicas das raízes [*MacDonald et al.*, 1989; *Kreuzwieser et al.*, 1999; *Holzinger et al.*, 2000], que inicia a fermentação alcoólica com produção de etanol. A maior porção do etanol da raiz é transportada na corrente de transpiração para as folhas, onde pode ser remetabolizado por oxidação gradual para acetaldeído e acetato, mediado por enzimas foliares ADH e aldeído-desidrogenase (ALDH). Esse mecanismo permite à planta recapturar carbono e energia investidos no etanol e evitar uma acumulação de etanol fitotóxico e acetaldeído. Uma fração desses compostos pode ser emitida na atmosfera, processo que pode ser considerado um “vazamento” entre produção e consumo desses compostos. Na atmosfera, todos os três compostos C2 são de alta importância para a química troposférica e influencia a capacidade oxidativa da atmosfera, a produção de nitratos orgânicos, e a acidez atmosférica, especialmente em áreas remotas [*Carlier et al.*, 1986; *Keene et al.*, 1983; *Kesselmeier*, 2001; *Singh et al.*, 1995; *Talbot et al.*, 1990; *Thompson*, 1992].

Em comparação com investigações sobre a produção e metabolismo de etanol em raízes e seu transporte para as folhas, apenas um número limitado de estudos foi desenvolvido sobre a liberação de compostos induzidos por inundação, tais como etanol e acetaldeído, e apenas um estudo piloto para plantas da Amazônia [*Rottenberger*, 2003; *Rottenberger et al.*, 2008]. Em comparação com a leve deposição de acetaldeído e ácido acético em áreas não inundadas, raízes sob inundação produziram emissões de etanol e acetaldeído pelas

folhas nas três espécies investigadas. Essas espécies de plantas que mostraram emissão mais alta de etanol e acetaldeído também emitiram ácido acético. De especial interesse foram os picos das emissões dos três componentes pela manhã, que podem ser entendidas como uma acumulação durante a noite e uma brusca liberação assim que os estômatos se abrem pela manhã. As taxas de emissão variaram substancialmente entre as espécies arbóreas, com máxima diferindo em até duas ordens de magnitude ( $3 - 200 \text{ nmol m}^{-2} \text{ min}^{-2}$  para o etanol e  $5 \text{ e } 500 \text{ nmol m}^{-2} \text{ min}^{-1}$  para acetaldeído). Emissões de ácido acético atingiram  $12 \text{ nm m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Diferenças entre espécies arbóreas podem ser entendidas como uma consequência de diferentes tipos de estratégias de adaptação para superar as deficiências nas raízes, i.e., desenvolvimento de anatomia morfológica da raiz e uma morfologia que permita aumentar a aeração da raiz. As diferenças pronunciadas nas emissões relativas de etanol para acetaldeído e ácido acético indicam que não apenas a produção de etanol nas raízes, mas também a conversão metabólica na folha é um importante fator na determinação da liberação desses compostos na atmosfera. Na maioria dos casos, as emissões inicialmente aumentaram durante os 3 primeiros dias do período de inundação e diminuíram depois de 3 a 7 dias. Algumas das espécies vegetais que não foram significativamente afetadas pela inundação, obviamente se adaptaram à situação anóxica. Outras, com sintomas fisiológicos de injúrias degeneraram.

Os efeitos de anoxia de raiz relatados acima foram investigados apenas em um grupo controle com espécies de árvores jovens. Mas, os resultados indicam que provavelmente esta seja uma importante fonte de gás traço a ser mais bem entendida. As florestas amazônicas de planícies de inundação, portanto, são potencialmente uma das fontes vegetativas mais importantes de etanol atmosférico, acetaldeído e ácido acético que pode produzir impactos regionais e globais na química atmosférica e no clima. Nada se sabe sobre o comportamento de árvores adultas sob condições de campo e sobre o modo como as emissões de gases traços se adaptam à inundação de longo prazo, uma característica das planícies de inundação. Recomendamos, portanto, estudos sobre os efeitos da inundação na troca de compostos metabolicamente relacionados, etanol e acetaldeído, entre as florestas e a atmosfera nas áreas de planície de inundação da Amazônia.

#### 1.6. Emissões Primárias Podem Ser Afetadas Por Relações Entre Planta-Planta e Planta-Inseto

Plantas atacadas por herbívoros ou patógenos podem reagir mediante a produção de compostos voláteis usados para defesa direta ou indireta. O impacto direto sobre os voláteis tóxicos pode causar uma rápida defesa, visto que os compostos sinalizadores podem, indiretamente, contribuir mediante a ativação de uma cadeia simbiótica ao chamar, por exemplo, predadores de herbívoros. Desse modo, as plantas podem ser alertadas por compostos orgânicos voláteis liberados por vizinhos atacados por herbívoros e ativar defesas para evitar que elas mesmas sejam atacadas. Embora haja inúmeros relatos na literatura [Baldwin *et al.*, 2006; Dicke *et al.*, 2003; Schulze *et al.*, 2006], as investigações nas florestas tropicais são raras.

#### 1.7. Emissões Primárias Afetam o Balanço de Carbono

O balanço do carbono dos ecossistemas terrestres do mundo é incerto e o balanço do carbono da Amazônia, em especial, é uma questão de debate contínuo [ver Houghton *et al.*, neste volume; ver também Chou *et al.*, 2002; Araújo *et al.*, 2002; Carswell *et al.*, 2002; Houghton, 2003; Baker *et al.*, 2004]. Entretanto, tornou-se bem aceito que os trópicos parecem ser uma fonte quase neutra, ou uma pequena fonte líquida de carbono. Conforme relatado recentemente por Lloyd *et al.* [2007], estimativas baseadas em fluxos regionais de superfície usando técnicas de balanço da ABL (Atmospheric Boundary Layer) para avaliar dados aéreos sugeriram claramente um balanço de carbono quase neutro na Amazônia. Portanto, é de especial interesse o exame cuidadoso da contribuição do carbono orgânico volátil aos sumidouros e fontes, especialmente porque os fluxos de carbono reativo são muito sensíveis às mudanças da cobertura da terra e ao clima, e podem variar significativamente diante de futuras perturbações [Guenther, 2002].

O papel da vegetação como fonte de carbono volátil foi discutido por Frits Went e colaboradores pela primeira vez 50 anos atrás [Went, 1955, 1960a]. As quantidades desses compostos foram até consideradas uma das fontes de petróleo [Went, 1960b]. Atualmente, nossas estimativas de carbono

biogênico liberado de vegetação terrestre estão acima de  $1.000 \text{ T g a}^{-1}$  [Guenther et al., 1995]. Em comparação com a produtividade primária bruta da vegetação em torno de  $120 \text{ Pg a}^{-1}$ , isso significa apenas uma pequena contribuição, equivalente a um por cento, e por isso as emissões de COV de vegetação raramente são incluídas nas estimativas de fluxos globais de carbono. Entretanto, esse quadro se altera aos examinarmos mais detidamente e relacionarmos a emissão de COV à produtividade primária líquida (PPL), à produtividade líquida do ecossistema (PLE), ou à produtividade líquida do bioma (PLB) [Geron et al., 2002; Guenther, 2002; Kesselmeier et al., 2002a]. Com base em tais estudos, pode-se supor que, com relação ao balanço de carbono da biosfera terrestre, uma emissão de carbono de COV é uma perda significativa de carbono fixado fotossinteticamente. Kesselmeier et al. [2002a] estimaram que a quantidade de carbono de COV emitida em relação ao  $\text{CO}_2$  sequestrado em nível de folhas ou galhos mostra uma variação de alguns percentuais do  $\text{CO}_2$  assimilado fotossinteticamente. Com base em inúmeras medições por câmaras e medições de fluxos meteorológicos de emissão simultânea de COV e troca de  $\text{CO}_2$  na região do Mediterrâneo e em floresta tropical chuvosa na Amazônia, os autores demonstraram que as estimativas de fluxo de COV são pequenas em relação à PPL e produção primária bruta (PPB). Entretanto, as quantidades de carbono perdidas como emissões de COV podem ser altamente significativas com relação à PLE. As perdas de carbono das florestas temperadas em termos de PPB foram consideradas equivalentes a 0,45% e das florestas tropicais a 0,54%. Conforme salientam Kesselmeier et al., [2002a], a perda de COV de 0,45% de uma PPB de  $120 \text{ Pg a}^{-1}$  representou 0,54 Pg C do total de isoprenóides, um número muito próximo à estimativa modelada da emissão global de isopreno de cerca de 0,5 Pg C [Guenther et al., 1995]. Comparada à variação das estimativas atuais de PLE, isso representou uma perda de 3,5 – 39% de carbono da PLE. Variações nos cenários globais e tropicais foram muito similares, com 3,5–36% e 3,4–27%, respectivamente. Comparada à PLB, a perda de carbono de COV foi até considerada equivalente, uma clara demonstração da necessidade de se levar em consideração os fluxos de COV nas discussões sobre trocas de carbono. Além disso, os autores observaram que tal contribuição poderá aumentar se forem usados dados de outras espécies de COV,

além das emissões mais bem descritas de isoprenóides. A principal incerteza com relação à essas estimativas foi quanto ao destino de tais compostos reativos. Quanto se converte em  $\text{CO}_2$  (e CO) sem passar pela respiração terrestre? Quanto retorna à biosfera terrestre com ou sem transformação química em outros compostos orgânicos? Seria simplesmente uma reciclagem interna de carbono orgânico no reservatório terrestre de carbono? E, por último, quanto está sendo liberado dos ecossistemas florestais por transferência da biosfera terrestre para a biosfera marinha, por exemplo? Com base no que conhecemos sobre a deposição de alguns produtos potenciais de oxidação (ver seção 1.5), tais como ácidos orgânicos e aldeídos, podemos pressupor que quantidades substanciais dessas emissões de carbono são recicladas dentro da biosfera. Entretanto, pode-se supor que uma parte substancial se perde em produtos de oxidação de vida mais longa que se desprendem da biosfera terrestre no transporte. Tal conclusão foi confirmada recentemente por Naik et al. [2004] que integraram algoritmos de emissão de superfície usando um modelo dinâmico de ecossistema global, o modelo integrado de simulação da biosfera (IBIS), para simular fluxos biogênicos de isoprenóides como um componente da dinâmica clima-vegetação. Nessa simulação, o aumento dos níveis de  $\text{CO}_2$  causou um aumento de emissões de COV como resultado de aumentos da biomassa foliar. Os autores concluíram que os aumentos das emissões biogênicas podem ter impactos significativos não apenas na química atmosférica, mas também no balanço global de carbono.

Suntharanlingham et al. [2005] recentemente demonstraram que a importância de se contabilizar COV biogênicos e outras emissões reduzidas de carbono em análises de inversão de  $\text{CO}_2$  é muito maior do que aquelas que se baseiam apenas em sua pequena contribuição ao fluxo de carbono total. Isso se deve ao pressuposto comum de que a fonte de  $\text{CO}_2$  oriunda da oxidação atmosférica desses compostos que é liberada à superfície produz uma distorção na técnica da modelagem de inversão utilizada para estimar fluxos de carbono regional. Observou-se que a inclusão de emissões reduzidas de carbono como fontes de  $\text{CO}_2$  distribuídas na atmosfera, ao invés das emitidas na superfície, resultou em consideráveis diferenças nas estimativas de fluxos regionais de  $\text{CO}_2$ . Isso incluiu uma redução

do sumidouro de carbono do hemisfério norte e a emissão líquida de carbono líquido de paisagens tropicais.

## 2. MODELAGEM E MEDIÇÕES DE FLUXOS DE COV BIOTÓPICOS EM ESCALAS LOCAIS A REGIONAIS

As primeiras medições de COV biogênicos (COVB) na camada limite atmosférica da Amazônia foram feitas durante um programa de pesquisa por aeronave de 1979 a 1980 no Brasil [Greenberg e Zimmerman, 1984; Crutzen et al., 1985]. Esse esforço de pesquisa focalizou a queima de biomassa, mas incluiu medições das condições ambientais que caracterizaram o COVB emitido pela floresta tropical. Greenberg e Zimmerman [1984] relatam uma razão média de mistura de isopreno de 2,27 ppb e razão de mistura de monoterpreno de >5 ppb para alturas entre o topo de árvore e 2 km. Crutzen et al. [1985] concluíram que há grandes emissões orgânicas biogênicas oriundas da floresta tropical e que as emissões foram responsáveis tanto pelo aumento quanto pela diminuição de ozônio na camada limite. Os autores presumiram uma concentração de OH de pelo menos  $5 \times 10^5$  moléculas por  $\text{cm}^{-3}$  e estimaram que seria necessário um fluxo de isopreno de pelo menos  $2 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  para manter a razão observada de mistura de isopreno. Durante os voos sobre a Guiana em 1984 e no Brasil em 1985, foram observadas razões de ~2 ppb de mistura de isopreno espalhadas na camada limite, confirmando a emissão de isopreno em grandes quantidades pelas florestas tropicais amazônicas [Gregory et al., 1986; Rasmussen e Khalil, 1988].

A média de fluxos de COVB da paisagem foi estimada a partir de observações acima do dossel no Peru e nos estados brasileiros do Pará, Amazonas e Rondônia. Estudos conduzidos em seis sítios de torres, em dez locais de lançamento de balões cativos e três estudos por aeronaves estão listados na Tabela 1. Sete diferentes abordagens foram usadas para a estimativa de fluxos de COVB, incluindo as indiretas, baseadas em balanços e gradientes de concentração e técnicas de fluxos de vórtices turbulentos, incluindo medições diretas de covariância de vórtices. Uma abordagem adicional, combinando medições de emissão de COVB por confinamento com dados de biomassa arbórea e composição de espécies, foi usada para caracterizar

fluxos em quatro sítios do grupo descrito na Tabela 1 e em sítios adicionais no Equador [Harley et al., 2004].

O estudo ABLE GTE de 1985 na Reserva Duke, próximo a Manaus, incluiu medições da altura da camada de mistura e perfis verticais de concentrações de gases traço dentro e acima da camada limite [Zimmerman et al., 1988, Jacob e Wofsy, 1988]. Essas observações forneceram um conjunto melhorado de dados para caracterizar os fluxos de superfície necessários para avaliar as perdas provenientes das concentrações oxidantes da camada limite. Zimmerman et al. [1988] usaram uma estimativa para o OH do período diurno de  $8,3 \times 10^5$  moléculas por  $\text{cm}^{-3}$  [Jacob e Wofsy, 1985] e observaram razões de mistura de isopreno (média = 2,03 ppb) e monoterpreno total (média = 0,23 ppb) para calcular emissões totais diárias de  $25 \text{ mg m}^{-2}$  de isopreno e  $5,6 \text{ mg m}^{-2}$  de monoterprenos. A emissão estimada de isopreno teve pico em  $4 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  por volta de meio dia e médias de cerca de  $3,1 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  entre 08H00 e 16H00. Jacob e Wofsy [1988], usando as mesmas observações, mas com diferente abordagem de análise, relataram emissão total ~10% mais baixa e emissão máxima ~50% mais alta do que as estimativas de Zimmerman et al.. Davis et al. [1994] usaram esses mesmos dados de balão cativo para estimar fluxos do gradiente de concentração vertical e obtiveram fluxos de isopreno cerca de 30% mais elevados do que as estimativas de Zimmerman et al..

Perfis verticais de isopreno e monoterprenos foram medidos em outras dez localidades amazônicas no Peru e nos estados brasileiros de Rondônia, Pará e Amazonas com balões cativos [Helmig et al., 1998; Greenberg et al., 2004] e amostragens por aeronave [Kuhn et al., 2007; Karl et al. [2007]. Enquanto Zimmerman et al. [1988] coletaram 25 perfis verticais (18 diurnos e 7 noturnos) que consistiram de 106 amostras em diferentes alturas, os conjuntos de dados da maioria dos outros sítios foram consideravelmente menores e consistiram de menos de dez perfis.

**Quadro 1.** Medições de Campo na Amazônia Usadas para Estimar Fluxos de Isopreno e Monoterpreno de Dossel.

As razões médias diurnas de mistura de isopreno da camada de mistura de 11 sítios variam de 0,6 a 6,7 ppb. As médias do período diurno de razões de mistura de monoterpreno total mostraram variação de 80 a 690 ppt e foram positivamente correlacionadas

com isopreno com uma razão típica de  $\sim 0,1$ . Nota-se que isso representa quase 20% quando expresso em base de massa devido ao peso molecular mais alto dos monoterpenos. O monoterpeno dominante em todos os sítios dos fluxos foi de  $\alpha$ -pinenos, que tipicamente compreenderam cerca da metade dos monoterpenos totais. *Helmig et al.* [1998] observaram médias de razões de mistura relativamente baixas (1,39 ppb), mas relatam uma das estimativas mais altas de fluxo de isopreno ( $8,1 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ). Isso se deve às suas escolhas de uma concentração de OH relativamente alta ( $4,5 \times 10^6$  moléculas por  $\text{cm}^{-3}$ ). *Helmig et al.* também estimaram fluxos de gradientes de concentração vertical, mas devido ao pequeno tamanho da amostra ( $n = 5$ ) e às grandes incertezas associadas com estimativas individuais a partir dessa técnica, essas estimativas não puderam ser usadas para validar a estimativa mais alta de OH. Entretanto, observações recentes de *Kuhn et al.* [2007] e *Karl et al.* [2007] sugerem que estudos anteriores [i.e., *Crutzen et al.*, 1985; *Jacob e Wofsy*, 1988; *Greenberg et al.*, 2004] podem ter subestimado o OH por um fator de 5 ou mais. Tais interpretações foram apoiadas pelos relatórios recentes sobre um processo de reciclagem de OH por oxidação de isopreno que talvez possa explicar tais níveis altos de OH [*Lelieveld et al.*, 2008]. Esses resultados suscitam novas discussões sobre as interações de emissões biogênicas e química atmosférica [*Guenther*, 2008] e estimativas de fluxos de isopreno e monoterpeno que parecem estar subestimadas em pelo menos um fator em cinco.

As abordagens de medições baseadas em torres listadas na Tabela 1 incluem gradientes de camada de superfície (SLG), acumulação de vórtice relaxado (REA), acumulação de vórtices disjuntos (DEA), e covariância dos vórtices (CV). O trabalho intensivo das técnicas de SLG, REA, e DEA utilizadas nesses estudos resultaram em um pequeno conjunto de dados, tipicamente com menos de 20 medições, e porque as amostras foram transportadas para laboratórios na Europa e Estados Unidos, foram introduzidas incertezas associadas ao seu armazenamento. Outras incertezas estão associadas aos pressupostos exigidos para essas técnicas. As medições contínuas de um sistema de CV conseguem fornecer conjuntos de dados muito maiores e resultados mais precisos. A média de fluxos de meio dia de todas as campanhas de torre listadas na Tabela 1 variam de  $1,5$  a  $8,3 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$

para isopreno e de  $0,2$  a  $1,7 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  para monoterpenos totais. A média de fluxos de isopreno e monoterpeno desses estudos está positivamente correlacionada, e as emissões de monoterpeno total tendem a ser de 10% a 20% do fluxo de massa de isopreno. Sistemas de medições por torre são particularmente úteis para a medição de variações diurnas e sazonais dos fluxos de COVB. As medições de covariância de vórtices turbulentos realizadas por *Karl et al.* [2007] mostram que emissões de isopreno, monoterpeno total, metanol, e acetona são todas controladas tanto pela luz quanto pela temperatura. Não tem havido tentativas de medir continuamente os fluxos COVB durante o ano todo, mas vários dos conjuntos de dados mostrados na Tabela 1 incluem algumas informações sobre variações sazonais. Esses dados limitados sugerem que as emissões na estação seca, especialmente em sua fase mais tardia, são consideravelmente mais altas do que na estação úmida. Isso está de acordo com as medições de concentração de isopreno no ambiente realizadas por *Kesselmeier et al.* [2002b] e *Trostdorf et al.* [2004]. Observou-se um aumento nas emissões durante a estação seca devido ao aumento da luz solar e temperatura foliar, mas a fenologia [*Kuhn et al.*, 2002a] pode também ter um papel importante.

*Karl et al.* [2007] mediram concentrações de COVB acima de vários tipos de cobertura da terra (áreas alagadas, campos de soja, agricultura mista, floresta primária) ao norte e a leste de Manaus, usando Espectrômetro Aéreo de Massa da Reação de Transferência de Próton de Resposta Rápida (PTRMS). Essas medições foram feitas em apenas dois voos porque o foco principal do estudo foi a queima de biomassa que estava ocorrendo principalmente ao sul de Manaus. Essas medições por aeronave não incluíram flutuações de resposta rápida de flutuações de ventos verticais, necessárias para as medições de covariância de vórtices, mas foi possível estimar os fluxos a partir de variações na concentração. Esse estudo limitado forneceu os primeiros dados para a caracterização de variações na emissão de COVB em escalas relativamente grandes ( $25$  a  $10.000 \text{ km}^2$ ). Emissões de isopreno variaram em cerca de uma ordem de magnitude ( $1$  a  $10 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) depois que as emissões foram ajustadas de forma a considerar as variações na temperatura e luz. As variações observadas na emissão refletiram as diferenças entre os tipos de cobertura da terra.

*Rasmussen e Khalil [1988]* extrapolaram uma taxa de emissão constante, similar àquela relatada por *Zimmerman et al. [1988]* para estimar fluxos anuais de isopreno de 60 Tg de isopreno em uma área de  $5 \times 10^6 \text{ km}^2$  da Amazônia. *Guenther et al. [1995]* extrapolaram a taxa de emissão medida por *Zimmerman et al. [1988]* usando temperatura, luz, e área foliar variáveis e estimaram uma emissão anual de 96 Tg de isopreno e 14 Tg de monoterpenos de uma área de  $4,33 \times 10^6 \text{ km}^2$ , representando todas as florestas tropicais. Para a estimativa de *Guenther et al.* foi usado um conjunto de dados de cobertura da terra que classificou grande parte da Amazônia como floresta tropical sazonal e outros tipos de cobertura da terra. *Guenther et al. [2006]* incorporaram alguns dos dados adicionais mostrados na Tabela 1 e estimaram as emissões de isopreno que oscilaram tanto acima como abaixo das estimativas de *Guenther et al. [1995]*, dependendo dos dados de clima e cobertura da terra usados para gerar as emissões. *Shim et al. [2005]* usaram observações de  $\text{CH}_2\text{O}$  por satélite e um modelo global de química e transporte para restringir distribuições globais de isopreno. Suas estimativas de emissões globais de isopreno foram cerca de 13% mais altas do que as de *Guenther et al. [1995]*, mas suas estimativas para a América do Sul foram em torno de 35% mais baixas.

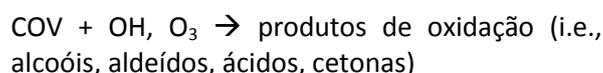
### 3. QUÍMICA ATMOSFÉRICA SOBRE A AMAZÔNIA: PRODUÇÃO DE OZÔNIO A PARTIR DE HIDROCARBONETOS BIOGÊNICOS, $\text{NO}_x$ E O PAPEL DO OH

Na ausência de poluição induzida por atividade antropogênica, a intensiva química e física da atmosfera tropical na Amazônia é dominada pela biosfera. Emissões biogênicas de compostos orgânicos voláteis contribuem tanto para a formação de partículas (ver seção 4) como para a química oxidativa do ambiente de floresta chuvosa. Essa é uma química complexa, movida pela luz, radicais OH, ozônio, e  $\text{NO}_x$ . Nesse contexto, compostos orgânicos voláteis reativos podem estar envolvidos tanto na produção quanto no consumo de ozônio. O efeito líquido de COV no ozônio é controlado pela quantidade de  $\text{NO}_x$  disponível ( $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ ). Para uma discussão mais detalhada, ver literatura relevante [i.e., *Carter e Atkinson, 1996; Sanhueza et al., 1996;*

*Jacob e Wofsy, 1988; Jacob et al., 2002; Neeb et al., 1997a, 1997b; Williams, 2004*]. Na seção seguinte, focalizaremos a química da oxidação do isopreno, visto que ele é considerado o principal componente emitido pela vegetação tropical.

Esquemas simplificados são usados aqui para facilitar o entendimento das reações básicas. A oxidação atmosférica de COV iniciada pelo OH e  $\text{O}_3$  é descrita pelo esquema de reação abaixo. Uma sequência subsequente de reações do radical peróxido ( $\text{RO}_2$ ) resultante leva a produtos estáveis, tais como alcoóis, carbonila e ácidos.

Consumo de oxidante:



Ozônio,  $\text{NO}_2$ , e  $\text{NO}$  coexistem na atmosfera em equilíbrio fotoestacionário. O  $\text{NO}$  destrói o ozônio na reação 3, mas o ozônio se reforma por meio das reações 1 e 2, que também regeneram  $\text{NO}$ . Na presença de COVs, o  $\text{RO}_2$  consegue converter o  $\text{NO}$  em  $\text{NO}_2$ , sem destruir o ozônio, levando à produção.

Equilíbrio fotoestacionário



Uma oxidação de uma espécie de COV, iniciada pelo OH e catalisada pelo  $\text{NO}_x$  leva à formação de muitos intermediários e está intimamente associada à conversão de  $\text{NO}$  em  $\text{NO}_2$  [ver *Jenkin et al., 2002; Derwent et al., 2007*].

Os potenciais de produção de ozônio têm sido relacionados às razões de  $\text{NO}_x/\text{COV}$  nos diferentes sítios de áreas remotas e urbanas [*Chameides et al., 1992*]. A relação entre  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_x$  e COV tem se mostrado impulsionada por fotoquímica complexa não linear. Essas relações mudam significativamente na transição da estação úmida para a seca na Amazônia. As condições da estação seca com temperaturas mais altas produzem taxas de emissão substancialmente mais altas de espécies de COV biogênicos da floresta, muito embora os índices de

área foliar possam diminuir devido às estratégias de adaptação de algumas espécies arbóreas que deixam cair suas folhas sob condições de seca. As mudanças mais acentuadas são causadas por influências antropogênicas tais como as técnicas de derrubada e queima para a conversão de ecossistemas florestais em pastagem. Não apenas o  $\text{NO}_x$  é liberado pelo fogo na vegetação e outras fontes antropogênicas, mas a emissão de COV também aumenta significativamente com o fogo [ver também *Longo et al.*, neste volume]. Isso se reflete mais claramente nas razões de emissão de espécies de COV em outras emissões de fogo, conforme relatado por *Andreae e Merlet* [2001]. Por outro lado, as mudanças naturais do clima da estação úmida para a seca podem também produzir um impacto expressivo nas emissões de COV [*Guenther et al.*, 1999; *Serça et al.*, 2001; *Kesselmeier et al.*, 2002b; *Kuhn et al.*, 2002a, 2004a]. O impacto de fatores climáticos foi também claramente demonstrado por *Sanderson et al.* [2003], que ilustraram o impacto da mudança do clima em emissões de isopreno e níveis de ozônio. Com base no carbono há previsões de que as emissões globais de isopreno aumentem, de 484 Tg  $\text{a}^{-1}$  relativamente à década de 1990, para 615 Tg  $\text{a}^{-1}$  até os anos 2090, como resultado de mudanças no clima e na distribuição vegetal; os autores calcularam um aumento de ozônio de 10–20 ppb em algumas localidades. Observou-se também que essas mudanças nos níveis de ozônio estavam intimamente ligadas às mudanças nos fluxos de isopreno da superfície de regiões como o leste dos Estados Unidos e sudeste da China. Entretanto, esse efeito foi muito menos marcado ao longo da Amazônia e África por causa dos níveis mais baixos de óxidos de nitrogênio. As razões de COV/ $\text{NO}_x$  mudam devido à mudança no uso da terra induzida por atividades antropogênicas.

Um olhar mais atento sobre a química de OH/Ozônio direciona nossa visão para os produtos de oxidação metil vinil cetona (MVC) e a metacroleína (MACR) [*Kesselmeier et al.*, 2002b; *Kuhn et al.*, 2007]. Sob condições ambientais remotas da Amazônia durante a estação úmida, a única fonte conhecida de MVC e MACR é a oxidação de isopreno. Essa é uma ferramenta apropriada para avaliar as condições de oxidação, uma vez que a razão (MVC + MACR)/isopreno pode fornecer uma indicação da extensão da oxidação. A razão instantânea de (MVC + MACR)/isopreno não é

inteiramente impulsionada fotoquimicamente, mas é também influenciada pela taxa de emissão de isopreno, proximidade às fontes de emissão e pela mistura atmosférica [*Montzka et al.*, 1995]. Para níveis de  $\text{NO}_x$  entre 0,2 e 0,5 ppb, conforme observado nas diferentes estações [*Andreae et al.*, 2002], as razões de isopreno (MVC = MACR) foram bem consistentes com a relação mostrada no trabalho de *Biesenthal et al.*, [1998].

A razão de MVC/MACR é também útil para examinar as condições oxidantes diurnas. Essa razão depende dos rendimentos de MVC e de MACR da oxidação de isopreno e das taxas relativas de reação de isopreno, MVC e MACR com OH e ozônio. A oxidação de isopreno induzida por OH produz MVC e MACR com rendimentos de 32% e 23%, respectivamente [*Tuazon e Atkinson*, 1990]. Mas, o MACR é removido mais rapidamente por meio da oxidação de OH do que de MVC, alterando assim a razão de MVC/MACR para valores mais altos. Na estação seca, as razões diurnas estiveram tipicamente entre 1,3 e 1,5 [*Kesselmeier et al.*, 2002b], o que é bem próximo do rendimento da produção relativa de OH de 1,4, refletindo uma razão relativamente alta de  $\text{O}_3/\text{OH}$  [*Starn et al.*, 1998], i.e., uma capacidade de oxidação relativamente baixa devido às concentrações de OH. É interessante notar que os dados correspondentes da estação úmida mostraram valores mais altos de MVC/MACR, mas foi difícil avaliá-los devido às altas incertezas individuais dos dados, conforme afirmaram os autores. Em artigo recente, *Kuhn et al.* [2007] discutiram a capacidade de oxidação da camada limite convectiva (CLC) tropical no início de uma estação seca (julho 2001). Com base nas razões de isopreno (MVC + MACR) e MAC/MACR, os autores concluíram que o OH deve ser muito mais alto do que se considerava anteriormente. Com base em gradientes verticais observados de isopreno e seus principais produtos de degradação MVC e MACR, estimou-se uma variação de OH no período diurno de  $3\text{--}8 \times 10^6$  moléculas por  $\text{cm}^{-3}$ . Esse número é uma ordem de magnitude maior do que as estimativas geradas por modelos atuais avançados de transporte e química atmosférica. Somente essas altas estimativas puderam conciliar os fluxos de COV derivados de uma abordagem aérea de gradiente da camada limite de mistura (CLM). Os resultados demonstram claramente que a influência de COVs sobre a capacidade de oxidação em modelos apresenta muitas incertezas [*Lelieveld et al.*, 2004] e

que muito mais medições de campo são necessárias para entender esses processos químicos na atmosfera. Isso se torna ainda mais claro quando se compararam estimativas de modelo e medições de outras espécies oxigenadas (acetaldeído, metanol, ácido fórmico e ácido acético) que podem indicar lacunas importantes no entendimento dos balanços atuais dessas espécies [von Kuhlmann *et al.*, 2003]. Os processos químicos do esquema de oxidação obviamente não estão completamente entendidos. Recentemente, *Lelieveld et al.* [2008] descreveram um processo de reciclagem de OH por isopreno que pode explicar os altos níveis de OH na atmosfera prístina. Os autores propõem que a oxidação natural de COV, particularmente de isopreno, contribui para a reciclagem eficiente de OH em ar com baixo NO<sub>x</sub> por meio de reações de radicais orgânicos peroxil. Portanto, a emissão de tais gases traço reativos pode aumentar a capacidade de limpeza da atmosfera em áreas remotas como as florestas chuvosas amazônicas.

Os novos relatos mencionados acima sobre maiores concentrações de OH na atmosfera amazônica do que o esperado elucidam importantes lacunas do nosso conhecimento sobre a região, cuja fotoquímica é particularmente ativa devido à alta radiação solar e vapor de água atmosférico. Ainda, devido à forte convecção na Amazônia, as emissões de superfície influenciam uma parte mais alta da atmosfera do que na maioria de outras regiões. Esse reator tropical, com suas fontes biogênicas de COVs e óxidos de nitrogênio, caracteriza-se por sua química atmosférica muito sensível. Quaisquer mudanças no uso da terra irão afetar significativamente essas fontes. Além disso, novas fontes antropogênicas adicionais irão ocorrer. Tais mudanças já podem ser observadas quando se comparam as condições da estação úmida (não perturbada) e da estação seca em função da produção de ozônio e do aumento da quantidade de aerossóis e efeitos de nuvens. É provável que tais efeitos na química e física atmosférica se tornem até mais fortes, com perturbações crescentes na relação entre a biologia, química e física.

#### 4. FORMAÇÃO DE PARTÍCULAS DE AEROSSÓIS E NÚCLEOS DE CONDENSAÇÃO DE NUVENS ORIUNDOS DE HIDROCARBONETOS BIOGÊNICOS

##### 4.1. Introdução

Aerossóis atmosféricos interagem direta e indiretamente com o balanço de radiação da Terra e com o clima. Como efeito direto, os aerossóis se dispersam ou absorvem a luz do sol. Como efeito indireto, os aerossóis na baixa atmosfera podem modificar a quantidade e o tamanho das gotas de nuvens, alterando o modo como as nuvens refletem e absorvem a luz do sol, conseqüentemente afetando o balanço de radiação da Terra. Os aerossóis podem atuar como lugares onde ocorrem as reações químicas (química heterogênea). Por essa razão eles têm um papel importante no clima global e na química atmosférica.

A formação de partículas de aerossóis oriundas da oxidação de hidrocarbonetos é apenas uma contribuição, embora importante, para a composição geral de aerossóis atmosféricos. Já está bem estabelecido que especialmente os COVs biogênicos têm alto potencial para a formação de aerossóis. Conseqüentemente, acredita-se que as regiões tropicais, em particular, sejam regiões de fontes globalmente relevantes dessas espécies de partículas. Em geral, os precursores de aerossóis voláteis (ex., terpenos) são primeiramente decompostos na fase gasosa por reações moleculares seguidos pela formação de produtos com volatilidade mais baixa. Compostos mais altos funcionalizados com hidroxila, carbonila, grupos de carbonila ou grupos contendo heteroátomos são formados em um ambiente oxidante que ou irá se condensar em partículas já existentes, ou poderá formar novas partículas de aerossol (conversão de gás em partícula). Para distinguir essa fração de aerossóis troposféricos do influxo direto de orgânicos particulados na atmosfera, ele é categorizado como um aerossol orgânico secundário (AOS). Entretanto, embora o AOS biogênico seja o foco principal deste capítulo, as fontes e os resultados de medições de campo de constituintes primários de aerossóis orgânicos serão também discutidos aqui, especialmente as contribuições orgânicas primárias que são ligadas às regiões tropicais.

##### 4.2. Históricos

A primeira relação entre compostos orgânicos voláteis e a formação de partículas atmosféricas foi

provavelmente proposta por Arie Haagen-Smit no California Institute of Technology (Caltech) em 1952 para um ambiente fortemente influenciado por fatores antropogênicos. Ao estudar vários aspectos da formação de *smog* (mistura de neblina e fumaça) de Los Angeles, ele não apenas explicou a formação de ozônio e peróxido pela fotoquímica dos hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio liberados, mas também associou a diminuição da visibilidade durante episódios de *smog* à condensação de aldeídos e ácidos formados pela oxidação de compostos orgânicos voláteis. Em 1960, F.W. Went, diretor do Jardim Botânico e antigo colega de Haagen-Smit na Caltech, publicou um extensivo artigo na *Nature*, intitulado “Blue hazes in the atmosphere” (Nevoeiro azul na atmosfera). Com base em observações quando de sua permanência em locais rurais e em experiências do cotidiano, além de seu conhecimento sobre produtos secundários de plantas, ele também associou a ocorrência dos fenômenos naturais à volatilização e oxidação da fase gasosa de terpenos emitidos pela vegetação terrestre.

#### 4.3. Processos de Fontes Gerais de Partículas Atmosféricas

Em geral, as partículas atmosféricas dividem-se em duas categorias, partículas primárias e secundárias, de acordo com seus processos de formação. As partículas primárias são liberadas diretamente na atmosfera, enquanto as partículas secundárias são produzidas dentro da atmosfera como consequência da conversão de precursores voláteis em substâncias não voláteis ou de baixa volatilidade. Processos de formação de partículas primárias são basicamente uma produção mecânica (abrasão, suspensão) e produção durante processos de combustão (condensação de vapores quentes ou formação dentro de chamas, conforme descrito sobre as partículas de fuligem) [Seinfeld e Pandis, 1998]. Em geral, os processos mecânicos criam partículas grossas (>2,5 µm), enquanto os processos de combustão criam partículas finas que podem coagular logo após sua produção (ex., agregados em cadeia de partículas de fuligem). Partículas atmosféricas secundárias também pertencem à fração de partículas finas. Os compostos voláteis baixos, formados a partir da oxidação do precursor (ex., COVS, compostos sulfúricos reduzidos), podem ou formar novas partículas atmosféricas (nucleação

homogênea) ou se condensar em partículas preexistentes, o que provoca o aumento do tamanho das partículas e massa, e a alteração da composição química.

Partículas de aerossóis de COVs biogênicos contribuem para a fração carbonácea da fração de aerossol. O termo “aerossóis carbonáceos” inclui todos os constituintes baseados em carbono, ou seja, a variedade de diferentes compostos orgânicos produzidos por processos de oxidação de COV; entretanto, o carbono elementar, bioaerossóis e alguns constituintes de carbono inorgânico são também incluídos. A concentração de carbono inorgânico, essencialmente como carbonato, em geral é desprezível, pelo menos quando se consideram as partículas submicrométricas.

#### 4.4. Composição Molecular de Aerossóis Orgânicos

A fração orgânica de material atmosférico particulado pode conter um grande número de espécies moleculares diversas. A composição dependente principalmente da fonte de aerossol com possíveis modificações durante o transporte atmosférico. As misturas orgânicas variam de hidrocarbonetos não polares (alcanos) à altamente polares e componentes hidrossolúveis, tais como ácidos curtos dicarboxílicos ou açúcares, e orgânicos macromoleculares. Portanto, é útil caracterizar as diferentes fontes (ou tipos de fontes) de aerossóis orgânicos em termos de sua composição individual. Compostos específicos de uma dada fonte podem então ser úteis como traçadores da origem dos aerossóis para estimar a contribuição dos diferentes tipos de fontes do aerossol medido.

Há uma variedade de fontes biogênicas e antropogênicas de constituintes primários de aerossóis orgânicos. Embora os números exatos não sejam conhecidos, acredita-se que, em termos globais, o *input* de fontes naturais seja representativo. Entretanto, em relação à composição do aerossol em escala local e regional, mesmo as fontes fracas parecem proeminentes [Schauer et al., 1996]. Entretanto, a composição do aerossol em escala local ou regional, mesmo das fontes fracas podem ser importantes [Schauer et al., 1996]. As fontes seguintes representam as mais importantes produtoras de aerossóis orgânicos primários que foram caracterizadas nas regiões

tropicais: (1) queima de biomassa, (2) abrasão de plantas, e (3) suspensão e emissão de bioaerossóis.

A queima de biomassa é uma forte fonte de aerossóis atmosféricos, produzindo cerca de quatro vezes as emissões geradas pela queima de combustíveis fósseis [Kuhlbusch, 1998]. Um produto essencial e traçador geral usado na queima de biomassa é o levoglucosan (1,6-anidro- $\beta$ -D-glucopiranoose), açúcar anidro derivado da degradação térmica de celulose durante o processo de combustão [Simoneit, 1999]. Açúcares anidros parecem ser os compostos mais abundantes produzidos durante o processo de combustão de material vegetal. Outros grupos de compostos importantes identificados em partículas de fumaça de queima de biomassa são os alcanos, alquenos, ácidos alcanóicos, di- e triterpenóides, monossacarídeos, metoxifenóis, e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) [Simoneit, 2002]. Alguns desses constituintes são derivados de material vegetal alterado termicamente (como açúcar anidro); outros são ingredientes não alterados (como alguns alcanos de cera). Em especial, os produtos de pirólise da lignina como ácido vanílico podem ser usados como traçadores de certas espécies vegetais.

A abrasão da planta é induzida principalmente pela força mecânica do vento, como o atrito entre as folhas [Rogge et al., 1993]. Substâncias identificadas em aerossóis oriundos da abrasão de plantas (folhas verdes e mortas) são principalmente os constituintes das ceras epicuticulares de plantas: *n*-alcanos, *n*-alcanais, *n*-alcanóis, e ácidos *n*-alcanóicos (ácidos gordos). Esses grupos de compostos não são muito específicos de fontes biológicas, mas devido à sua biossíntese podem ser observados padrões específicos das quantidades de carbono de componentes de cera derivada de plantas. Alcanos de cera foliar têm forte predomínio de números ímpares de carbono, C29, C31 e C33, enquanto nos ácidos alcanóicos, alcanais e alcanóis predominam os números pares. Constituintes de combustível fóssil não mostram predomínio com relação aos números de carbono. Portanto, é possível usar esses padrões específicos para identificar contribuições de plantas para os aerossóis atmosféricos [Simoneit et al., 1988].

Bioaerossóis são aerossóis orgânicos primários com diâmetros de ~10m a 100  $\mu$ m que ou podem ser vivos e carregar organismos ou podem ser liberados por organismos vivos como bactérias, fungos, vírus,

pólen, esporos (ex., de samambaias), resíduos celulares, biofilmes, etc. [Ariya e Amyot, 2004]. Geralmente, o tamanho da bactéria é em torno de 1  $\mu$ m, a maioria dos grãos de pólen é superior a 10  $\mu$ m, e os vírus estão na faixa nanométrica. Cada uma dessas “partículas” em si mesma é uma mistura complexa de várias moléculas. As bactérias podem disseminar doenças, atuar como núcleos de condensação de nuvens e núcleos de gelo. Elas foram encontradas até em altas altitudes na atmosfera e regiões remotas. As bactérias e fungos podem ser suspensos do solo ou plantas pela ação do vento e das superfícies aquáticas por processos de formação de bolhas ou spray marítimo. Elas podem também ser emitidas por fontes antropogênicas como agricultura, lixo, e tratamento de esgoto. As bactérias podem até morar e crescer nas gotículas de água atmosférica como o nevoeiro [Fuzzi et al., 1997] ou mesmo em gotículas resfriadas de nuvens [Sattler et al., 2001]. A importância de bioaerossóis para o conteúdo de aerossol atmosférico é pouco compreendida. Alguns autores relatam os bioaerossóis como sendo componentes importantes, enquanto outros estudos relatam apenas contribuições não significativas de bactérias para o material particulado atmosférico. Em aerossóis amazônicos, o aumento noturno de massa de partículas grossas (PM10-PM2) foi atribuído aos fungos [Graham et al., 2003a, 2003b]. Durante a estação chuvosa, as partículas biogênicas responderam por 55% a 92% da massa de partículas finas e por 65% a 95% da massa particulada grossa amostrada na Bacia Amazônica [Artaxo et al., 1988, 1990]. Na Rússia (Lago Baikal) e Alemanha (Mainz), as contribuições de partículas primárias biológicas de aerossol (incluindo fragmentos de planta, pólen, etc.) para o total de partículas atmosféricas (>0,2  $\mu$ m) variaram de 20% a 30%, respectivamente [Jaenicke, 2005].

#### 4.5. Fontes e Composição de Aerossóis Orgânicos Secundários

Conforme discutido acima, os aerossóis orgânicos secundários (AOS) são produzidos por (1) oxidação da fase gasosa de compostos orgânicos voláteis que podem ou formar novas partículas ou se condensar em partículas pré-existentes, (2) por reações heterogêneas nas superfícies de particulados, ou (3) por processos intranuvem. Precursores de AOS são principalmente biogênicos

voláteis reativos (ex., terpenos), ou hidrocarbonetos (ex., aromáticos) antropogênicos. Os produtos formados podem ser orgânicos voláteis relativamente baixos, que se convertem quase completamente na fase particulada, ou orgânicos semivoláteis, que produzem a partição entre a fase gasosa e a particulada. Essa partição de gás-partícula de compostos semivoláteis (e também de baixa volatilidade) pode ser descrita por modelos de partição de partícula [Pankow, 1994; Odum et al., 1996], nos quais a dependência da concentração de um componente orgânico individual,  $i$ , na fase particulada, na massa disponível de aerossol orgânico (MO) absorvente, o coeficiente de partição de composto  $i$  e a concentração de  $i$  na fase gasosa tem a seguinte relação:

$$c_{aer} = c_{gas} \times K_{om} \times MO, \quad (5)$$

onde  $K_{om}$  é o coeficiente de partição de  $i$  ( $m^3 \mu g^{-1}$ ) (dependente de temperatura),  $c_{aer}$  é a concentração de composto  $i$  na fase particulada orgânica de absorção ( $ng m^{-3}$ ),  $c_{gas}$  é a concentração de  $i$  na fase gasosa ( $ng m^{-3}$ ) e MO é a concentração na fase de absorção orgânica no aerossol ( $\mu g m^{-3}$ ).

Embora as equações subjacentes sejam bem simples, a estimativa da massa de AOS é complicada para certas localidades e condições atmosféricas e também para uso em modelagem regional, e a forte dependência de temperatura do coeficiente de partição torna o quadro ainda mais complexo. [Takekawa et al., 2003].

Durante os primeiros anos de pesquisa em AOS, a atenção se voltou apenas para produtos de oxidação semivoláteis e de baixa volatilidade, que contribuem diretamente com a fase particulada pela conversão de gás em partícula. Estudos mais recentes também mostram que os produtos carbonílicos voláteis formados na fase gasosa de oxidação de orgânicos podem contribuir durante um período de tempo mais longo para a massa de AOS com a formação de oligômeros de volatilidade baixa, por exemplo, por meio de reações ácidas catalisadas de aldeídos ou cetone nas superfícies da partícula ou dentro delas (reação/condensação de aldol, formação de acetal). Esses processos resultam no aumento da massa particulada e na diminuição da volatilidade. Esse pode ser o caso dos precursores biogênicos e antropogênicos [Jang et al., 2002, 2004; Gao et al., 2004; Iinuma et al., 2004; Kalberer et al.,

2004]. Há evidência também da formação direta de produtos oligoméricos por reações heterogêneas da fase gasosa não saturada de compostos (ex., isopreno) em superfícies de partículas [Limbeck et al., 2003]. Vários grupos conjecturam que esses produtos oligoméricos formados a partir de precursores gasosos poderiam representar uma fração substancial das chamadas “substâncias do tipo húmico” (HULIS) frequentemente identificadas nos aerossóis atmosféricos. HULIS é um termo coletivo que designa um grupo de compostos em fase particulada não identificada no nível molecular, que se soma ao carbono orgânico hidrossolúvel.

Essa geração de novos produtos da fase particulada a partir de constituintes da fase gasosa durante a vida atmosférica de aerossóis é parte do que se chama de envelhecimento atmosférico de partículas orgânicas, um processo ainda mal caracterizado. Além da incorporação de espécies reativas na fase gasosa à fração orgânica do aerossol por formação oligômera, o envelhecimento também inclui a degradação ou a modificação química de constituintes da fase particulada por oxidantes atmosféricos. Uma vez que as modificações químicas resultarão em alterações das propriedades físicas (volatilidade, absorção de luz, espalhamento de luz) e físico-químicas (hidrossolubilidade, atividade do NCN) de aerossóis atmosféricos, a investigação desses processos deve ser tratada em pesquisa futura sobre aerossóis orgânicos.

A incorporação de AOS em modelos atmosféricos não é uma tarefa simples, uma vez que uma variedade de processos químicos e físico-químicos influencia a massa particulada de AOS da atmosfera ambiente. A análise da sensibilidade da produção de AOS e modelagem de transporte [Tsigaridis e Kanakidou, 2003] mostraram um fator de incerteza de cerca de 20 na previsão de produção de AOS quando se consideram as diferentes influências de partição, envelhecimento e MO, exceto as incertezas de emissões de precursores e caminhos individuais de oxidação. Isso resulta em uma produção anual global de AOS de 2,55 a 47,12 Tg de matéria orgânica por ano. Outro estudo mostrou a produção de AOS usando o método de partição e o método de rendimento bruto (ignorando o mecanismo de partição) de 15,3 e 24,6 Tg por ano [Lack et al., 2004], respectivamente.

Precursores de AOS biogênicos no ambiente continental são principalmente hidrocarbonetos não saturados, a saber, (mono) terpenos, sesquiterpenos

e isopreno. O potencial dos terpenos para a formação de AOS é bem conhecido e tem sido investigado intensivamente [ex., *Went, 1960a; Yokouchi e Ambe, 1985; Zhang et al., 1992; Hoffmann et al., 1997, 1998; Kavouras et al., 1998; Griffin et al., 1999; Yu et al., 1999; O'Dowd et al., 2002*], enquanto apenas recentemente descobriu-se que o isopreno forma produtos secundários de baixa volatilidade [*Claeys et al., 2004a, 2004b*]. Os produtos de oxidação atmosférica de isopreno conhecidos são os polióis e os compostos ácidos como 2-metiltetrol e 2,3-ácido di-hidroxi-metacrílico. Estimou-se que o isopreno pode acrescentar cerca de 2 Tg de polióis ao AOS atmosférico. Essa é uma quantidade expressiva, embora os terpenos possam acrescentar 10 vezes mais ao AOS. As reações de terpenos mais frequentemente estudadas e mais importantes que formam o AOS são as oxidações da fase gasosa por ozônio, e radicais OH- e NO<sub>3</sub>-.

A oxidação de terpenos por ozônio, radical OH e foto-smog (aerossóis nevoeiro) gera uma variedade de produtos da fase gasosa oxigenada e da fase particulada que foram identificados em experimentos em câmaras [*Christoffersen et al., 1998; Hoffmann et al., 1998; Yu et al., 1999; Glasius et al., 2000a; Koch et al., 2000; Larsen et al., 2001; Jaoui e Kamens, 2003a, 2003b, 2003c; Winterhalter et al., 2003*]. Produtos conhecidos de terpenos relevantes para a produção de AOS contêm principalmente carbonilo, álcool e grupos funcionais de ácido carboxílico. Produtos que contêm grupos funcionais de ácido carboxílico têm baixa volatilidade e são, portanto, especialmente interessantes para a formação de AOS. A Figura 2 mostra alguns produtos importantes provenientes da oxidação de monoterpenos. Recentemente, sugeriu-se que os perióxidos poderiam também representar uma parte de AOS formada pela ozonólise de terpeno [*Bonn et al., 2004*], o que foi recentemente confirmado por estudos em câmaras [*Docherty et al., 2005*]. Conforme mencionado acima, a formação de oligômeros a partir de produtos de oxidação de terpeno oxigenado (semi) volátil pode também contribuir para a formação de AOS a partir de precursores biogênicos.

#### 4.6. Medições de Campo

Medições da composição de aerossol em regiões tropicais florestadas são insuficientes, especialmente aquelas que focalizam a fração orgânica de aerossol.

Entretanto, alguns estudos no âmbito do LBA foram dedicados à investigação da composição química de orgânicos na fase particulada. Nos parágrafos seguintes, apresentamos algumas dessas medições, colocadas em perspectiva com resultados de medições de outras regiões.

**Figura 1.** Importantes produtos de oxidação de monoterpeno.

**Quadro 2.** Variações na concentração de alguns açúcares e Levoglucosan na fase atmosférica particulada em diferentes localizações <sup>a</sup>.

<sup>a</sup>A concentração média está indicada entre parênteses.

O Quadro 2 mostra concentrações atmosféricas de açúcares selecionados e levoglucosan (levoglicosídeo) em diferentes regiões. O levoglucosan é um produto da degradação de celulose produzido quase exclusivamente pela combustão de material vegetal. Portanto, não é de se surpreender que as concentrações sejam baixas em áreas remotas (em torno de 1 a 10 ng m<sup>-3</sup>) e mais altas em áreas urbanas devido ao uso da madeira como combustível (de aproximadamente 100 a mais de 1.000 ng m<sup>-3</sup>), atingindo as mais altas concentrações de aerossóis de queima de biomassa em áreas tropicais (de cerca de 1.000 a acima de 10.000 ng m<sup>-3</sup>). Os açúcares também mostram concentrações muito diferentes, menos de 1 ng m<sup>-3</sup> acima dos oceanos, mas foram também observadas quantidades substanciais, em torno de 1.000 ng m<sup>-3</sup>, por exemplo, em amostras de aerossóis do Chile. Geralmente as concentrações de glicose, sacarose, e micose são menores que 100 ng m<sup>-3</sup>. Acredita-se que a fonte de açúcares seja principalmente a poeira do solo (incluindo micro-organismos em suspensão) [*Simoneit et al., 2004a*]. Outras observações na floresta chuvosa da Amazônia indicam contribuições primárias de plantas vivas, por exemplo, a glicose e a sacarose que podem derivar de pólen e fuligem de samambaias, ou a micose derivada de fuligem de fungos [*Graham et al., 2003a, 2003b*]. Conseqüentemente, as concentrações de açúcares de glicose, sacarose e frutose mostraram-se mais altas durante o dia, e os níveis de micose (trealose) e manitol foram mais altos durante a noite, quando ocorreu uma forte emissão de fuligem de fungos. Micose, arabitól e manitol são constituintes bem conhecidos da fuligem de fungo, e a sacarose, glicose

e frutose são conhecidas por estarem presentes em grãos de pólen.

Levoglucosano, açúcares e constituintes lipídios representam a fração primária de aerossóis orgânicos, enquanto os ácidos dicarboxílicos de cadeia curta têm fontes primárias e secundárias. Ácidos oxocarboxílicos derivam principalmente de processos secundários, seja da oxidação de COVs ou da oxidação adicional de carbonilo e ácidos mono- ou dicarboxílicos. Níveis de ácido oxálico (e outros ácidos di- e oxocarboxílicos) são bem baixos em áreas marinhas e remotas, embora a produção secundária ocorra em regiões árticas remotas [Kawamura *et al.*, 2005]. Concentrações de ácido oxálico são em torno de  $100 \text{ ng m}^{-3}$  em regiões naturais ou remotas, conforme mostrado no Quadro 3. Concentrações urbanas são da ordem de algumas centenas de  $\text{ng m}^{-3}$  com as maiores concentrações observadas em aerossóis de queima de biomassa (acima de  $1.000 \text{ ng m}^{-3}$ ). A mesma tendência pode ser observada nos ácidos malônico e succínico, embora as concentrações sejam significativamente mais baixas.

Constituintes da fase particulada da oxidação de COVs biogênicos (ex., terpenos) são obviamente de origem secundária. Portanto, principalmente as regiões florestadas são influenciadas por produtos de oxidação de COV biogênicos. Os produtos ácidos de oxidação de monoterpenos juntam-se ao OC hidrossolúvel e por isso podem ser importantes para a formação de NCN. Além disso, a oxidação de terpenos tem sido associada à formação de novas partículas acima das florestas [O'Dowd *et al.*, 2002]. Embora o AOS da oxidação de monoterpenos aparentemente seja muito importante para o balanço global de AOS [Chung e Seinfeld, 2002; Tsigaridis e Kanakidou, 2003], existem apenas algumas medições de constituintes de fase particulada derivada de oxidação de monoterpenos. A maioria dos produtos de baixa volatilidade de  $\alpha$ - e  $\beta$ -pineno, como o ácido pínico e pinônico foi medida. O Quadro 4 mostra uma seleção de concentrações relatadas. Medições de concentrações ambientais de produtos de outros monoterpenos importantes, tais como limoneno, 3-careno, ou sabineno, são até menos frequentes. As concentrações desses produtos de oxidação de terpeno na fase particulada variam enormemente, dependendo do tempo e da localização. As concentrações de ácidos pínicos e pinônicos podem variar de abaixo de  $1 \text{ ng m}^{-3}$  a cerca de  $100 \text{ ng m}^{-3}$ , mesmo na mesma localidade.

Voltamos a salientar que muito poucos resultados são relatados sobre suas concentrações atmosféricas em regiões tropicais florestadas.

#### 4.7. Resumo e Necessidades de Pesquisa

As contribuições orgânicas para a fase particulada atmosférica são conhecidas por serem derivadas de fontes primárias e secundárias. Especialmente nos trópicos, essas fontes respondem pela maior fração de aerossóis submicrômetros. Apesar de uma série de projetos internacionais de pesquisa (como o LBA), estudos de *smog* em câmaras e pelo desenvolvimento de modelos, ainda não há um entendimento quantitativo dos processos que ligam as emissões e suas contribuições à fase particulada troposférica. Isso é fato, especialmente com relação às florestas tropicais, uma vez que não apenas as emissões de gases precursores de aerossóis são insuficientemente caracterizadas, mas muito poucas medições da composição química de aerossóis orgânicos tropicais foram feitas. Outra área bastante desconhecida é o destino de produtos de oxidação de COV biogênico na fase particulada. Até agora, somente produtos com baixa volatilidade que se formaram imediatamente durante a reação do precursor do hidrocarboneto e oxidante foram considerados contribuidores para a formação de aerossol. Entretanto, há um crescente entendimento de que processos químicos também ocorrem na fase particulada. A relevância atmosférica dessas reações, por exemplo, em conexão com produtos de oxidação de isopreno, deve ser avaliada em estudos futuros. Além disso, o conhecimento sobre a influência de componentes de AOS biogenicamente derivados no ciclo hidrológico atmosférico (NCN ou atividade de IN), que é potencialmente uma ligação significativa entre a biosfera terrestre e a atmosfera em regiões tropicais florestadas, ainda é insuficiente.

#### 5. CONTRIBUIÇÕES DO LBA PARA O ENTENDIMENTO DE EMISSÕES DE COVB E DE SEU PAPEL NO SISTEMA DA TERRA

As investigações de COVB iniciaram-se no final dos anos 1970 e início de 1980 e demonstraram que a Amazônia é uma grande fonte de COVB atmosférico e que essas emissões têm um impacto significativo na composição química da atmosfera. Estudos de emissões globais, química e modelagem

de transporte dos anos 1990 forneceram mais evidências de que as emissões de COVB amazônicas são um importante componente do sistema terrestre. Entretanto, esses estudos também introduziram certa controvérsia associada à conciliação entre as grandes estimativas de emissões de isopreno e as concentrações observadas de produtos de oxidação. Uma vez que as estimativas de emissão foram baseadas em relativamente poucas medições, e ainda, que muito pouco se conhece sobre os fatores que controlam essas emissões, muitos estudos de modelagem mostraram taxas de emissão consideravelmente mais baixas do que as estimativas com base em observações de campo, mas que estavam dentro da ampla faixa de variação de incertezas associadas a essas estimativas de emissão.

As campanhas do LBA contribuíram enormemente para o aumento do número de estudos de campo sobre emissões de monoterpenos e isopreno. Alguns estudos do LBA incluíram medições diretas de fluxo, diferentemente das observações anteriores que apenas forneceram um meio indireto de estimar fluxos de terpenóide. Os resultados do LBA de modo geral foram consistentes com estudos anteriores, mas também mostraram que há uma variabilidade temporal e espacial importante. Medições adicionais do LBA permitiram uma caracterização inicial de emissões de COVs biogênicos oxigenados. Estudos do LBA também incluíram esforços altamente qualificados para integrar observações de química, transporte e emissões. Esses estudos mostram evidências de que é necessário avançar o entendimento da química atmosférica amazônica e dos processos de nuvens que permitam explicar pelo menos algumas das inconsistências entre estimativas de emissões de isopreno e distribuições de produtos de oxidação.

Os recursos logísticos bem estruturados do LBA associados ao seu programa de pesquisa propiciam uma oportunidade conveniente para futuras investigações de emissões de COVB e de seu papel no sistema da Terra. As prioridades de pesquisa incluem a ampliação de esforços para integrar investigações de emissões, química, transporte e processos de nuvens. Estudos futuros devem ter como objetivo uma ampla gama de COVs biogênicos, incluindo sesquiterpenos e COVs oxigenados e seus produtos, além de formaldeído e CO (que podem ser observados por sensoriamento remoto por satélite) e deveriam investigar o impacto de COVB nas

distribuições de oxidantes e aerossóis e nos ciclos de carbono e água. Prioridades de pesquisas adicionais incluem investigações dos processos que controlam as variações sazonais e espaciais e a resposta a um sistema terrestre em mudança. Isso pode ser alcançado por meio de uma combinação de medições contínuas e multianuais das variações de fluxos por torres, medições diretas das variações regionais de fluxos por aeronave, e estudos de processos baseados em câmaras. O avanço significativo do entendimento dos processos que controlam as emissões de COVB amazônicos e seus impactos no sistema da Terra requer um comprometimento continuado e a ampliação das colaborações internacionais e multidisciplinares estabelecidas pelo programa de pesquisa LBA.

*Agradecimentos:* Agradecemos a Jonathan Williams, do Max Planck Institute for Chemistry, Mainz, Alemanha, pela colaboração com a seção sobre química atmosférica. Nosso reconhecimento à Tracey Andreae pelo trabalho de edição final deste manuscrito.

## REFERÊNCIAS

- Andreae, M.O. and Merlet, P. (2001) Emission of trace gases and aerosols from biomass burning [Review]. *Global Biogeochemical Cycles*. 15(4), 955-966.
- Andreae, M.O., Talbot, R.W., Andreae, T.W., and Harriss, R.C. (1988), Formic and acetic acid over the central Amazon region, Brazil, 1, Dry season, *J. Geophys. Res.*, 93, 1616–1624.
- Araújo, A.C., Nobre, A.D., Kruijt, B., Culf, A.D., Stefani, P., Elbers, J., Dallarosa, R., Randow, C., Manzi, A.O., Valentini, R., Gash, J.H.C., and Kabat, P. (2002), Dual long-term tower study of carbon dioxide fluxes for a central Amazonian rainforest: The Manaus LBA site, *J. Geophys. Res.*, 107(D20), 8090, doi: 10.1029/2001JD000676.
- Ariya, P. A. and Amyot, M. (2004), New Directions: The role of bioaerosols in atmospheric chemistry and physics. *Atmospheric Environment* 38, 1231-1232.
- Artaxo, P., Maenhaut, W., Storms, H. and Van Grieken, R. (1990), Aerosol characteristics for the Amazon Basin during the wet season. *J. geophys. Res* 95, 16971-16985.
- Artaxo, P., Storms, H., Bruynseels, F., Van Grieken, R. and Maenhaut, W. (1988), Composition and

- sources of aerosols from the amazonian basin. *J. geophys. Res* 93, 1605-1615.
- Ayres, J.M. (1986), White Uakaris and flooded forests. PhD Thesis. Cambridge University, Cambridge. 338 pp.
- Ayres, J.M. (1993), *As Matas da Várzea do Mamirauá. MCT/CNPq*, 90 pp., Sociedade Civil Mamirauá, Brasília, 90 pp.
- Baker, T.R., et al., (2004). Are Amazonian forest plots increasing in biomass?, *Phil. Trans. Royal Soc. Lond. Ser. B*, 359, 353–365.
- Baldwin, I. T., R. Halitschke, A. Paschold C. C. von Dahl, and C. A. Preston (2006), Volatile signaling in plant-plant interactions: "Talking trees" in the genomics era. *Science*, 311(5762), 812-815.
- Biesenthal T.A., J. A. Bottenheim, J.W., Shepson, P.B., Li S.M. and Brickell P.C. (1998), The chemistry of biogenic hydrocarbons at a rural site in eastern Canada. *J. Geophys. Res.*, 103, D19, 25,497-35,498.
- Bonn, B., von Kuhlmann, R. and Lawrence, M. G. (2004), High contribution of biogenic hydroperoxides to secondary organic aerosol formation. *Geophysical Research Letters* 31, L 10108, doi: 10.1029/203GL019172.
- Braga, P.I.S. (1979), Subdivisão fitogeográfica, tipos de vegetação, conservação e inventário florístico da floresta amazônica. *Acta Amazonica*, 9, 53-80.
- Calogirou, A., Larsen, B. R. and Kotzias, D. (1999), Gas-phase terpene oxidation products: a review. *Atmospheric Environment* 33, 1423-1439.
- Carlier, P., Hannachi, H. and Mouvier, G. (1986): The chemistry of carbonyl-compounds in the atmosphere - a review. *Atmos. Environ.*, 20 (11), 2079-2099.
- Carswell, F.E., et al., (2002), Seasonality in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O flux at an eastern Amazonian rainforest, *J. Geophys. Res.*, 107(D20), 8076, doi:10.1029/2000JD000284.
- Carter W.P.L. and R. Atkinson (1996), Development and evaluation of a detailed mechanism for the atmospheric reactions of isoprene and NO<sub>x</sub>. *Inter. J. Chem. Kinet.* 28, 497-530.
- Chameides, W. L., et al. (1992), Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 97(D5), 6037 -6055
- Chebbi, A. and Carlier, P. (1996): Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review. *Atmos. Environ.*, 30 (24), 4233-4249.
- Chou, W.W., Wofsy, S.C., Harriss, R.C., Lin, J.C., Gerbig, C., and Sachse, G.W. (2002), Net fluxes of CO<sub>2</sub> in Amazonia derived from aircraft observations. *J. Geophys. Res.*, 107(D22), 4614, 25 doi:10.1029/2001JD001295.
- Christoffersen, T. S., et al. (1998), *cis*-Pinic acid, a possible precursor for organic aerosol formation from ozonolysis of alpha-pinene, *Atmos. Environ.*, 32, 1657-1661.
- Chung, S. H. and Seinfeld, J. H. (2002), Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 107(D19), 4407. Doi: 10.1029/2001JD001397.
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P., and Maenhaut, W. (2004), Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene. *Science* 303, 1173-1176.
- Claeys, M., Wang, W., Ion, A. C., Kourtchev, I., Gelencser, A. and Maenhaut, W. (2004), Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide. *Atmospheric Environ.* 38, 4093-4098.
- Crutzen, P.J., Delany, A.C., Greenberg, J., Haagenson, P., Heidt, L., Lueb, R., Pollock, W., Seiler, W., Wartburg, A., and Zimmerman, P. (1985), Tropospheric chemical composition measurements in Brazil during the dry season, *J. Atmos. Chem.*, 3, 233-256.
- Crutzen, P.J. et al., (2000), High spatial and temporal resolution measurements of primary organics and their oxidation products over the tropical forests of Surinam, *Atmospheric Environment*, 34, 1161-1165.
- Davis, K.J., Lenschow, D.H. and Zimmerman, P.R. (1994), Biogenic nonmethane hydrocarbon emissions from tethered balloon observations, *Journal of Geophysical Research*, 99, 25,587-25,598.
- Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Passant, N.R., and Pilling, M.J. (2007), Photochemical ozone creation potentials (POCPs) for different emission sources of organic compounds under European conditions estimated with a Master Chemical Mechanism. *Atmospheric Environment*, (41), 2570-2579.

- Dicke, M., A. A. Agrawal, and J. Bruin (2003), Plants talk, but are they deaf?, *Trends Plant Sci.*, 8,403-405.
- Dindorf, T., Kuhn, U., Ganzeveld, L., Schebeske, G., Ciccioli, C., Holzke, C., Köble, R., Seufert, G., and Kesselmeier, J. (2006), Significant light and temperature dependent monoterpene emissions from European beech (*Fagus sylvatica* L.) and their potential impact on the European VOC budget. *J. Geophys. Res.*, III, (D16):16305. doi:10.1029/2005JD006751.
- Docherty, K. S., Wu, W., Lim, Y. B. and Ziemann, P. J. (2005), Contributions of organic peroxides to secondary aerosol formed from reactions of monoterpenes with O<sub>3</sub>. *Environmental Science & Technology* 39, 4049.
- Fehsenfeld, F., et al., (1992), Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry, *Global Biogeochem. Cycles* 6, 389–430.
- Fuzzi, S., Mandrioli, P. and Perfetto, A. (1997), Fog droplets - An atmospheric source of secondary biological aerosol particles. *Atmospheric Environment* 31, 287-290.
- Gao, S., et al., (2004), Particle phase acidity and oligomer formation in secondary organic aerosol. *Environmental Science & Technology* 38, 6582-6589.
- Geron, C., Guenther, A., Greenberg, J., Loesch, H.W., Clark, D., and Baker, B. (2002), Biogenic volatile organic compound emissions from a lowland tropical wet forest in Costa Rica. *Atmospheric Environment* 36, 3793–3802.
- Geron, C., Owen, S., Guenther, A., Greenberg, J., Rasmussen, R., Bai, J.H., Li, Q.J., and Baker, B. (2006), Volatile organic compounds from vegetation in southern Yunnan Province, China: Emission rates and some potential regional implications. *Atmospheric Environment* 40,1759–1773.
- Glasius, M., Lahaniati, M., Calogirou, A., Di Bella, D., Jensen, N.R., Hjorth, J., Kotzias, D., and Larsen, B.R. (2000), Carboxylic acids in secondary aerosols from oxidation of cyclic monoterpenes by ozone. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1001-1010.
- Glasius, M., et al., (2000b), Sources to formic acid studied by carbon isotopic analysis and air mass characterization, *Atmos. Environ.* 34, 2471–2479.
- Graham, B., Mayol-Bracero, O. L., Guyon, P., Roberts, G.C., Andreae, M.O., Decesari, S., Facchini, M.C., Artaxo, P., Maenhaut, W., Koll, P., (2002), Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia - 1. Characterization by NMR and GC-MS, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 107 (D20), 8047, doi: 10.1029/2001JD000336.
- Graham, B., et al. (2003a), Composition and diurnal variability of the natural Amazonian aerosol - art. no. 476, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108, 4765-4765.
- Graham, B., P. Guyon, P. E. Taylor, P. Artaxo, W. Maenhaut, M. M. Glovsky, R. C. Flagan, and M. O. Andreae (2003b), Organic compounds present in the natural Amazonian aerosol: Characterization by gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108, (D24) 4766-4766.
- Greenberg, J.P., and Zimmerman, P.R. (1984), Nonmethane Hydrocarbons in Remote Tropical, Continental, and Marine Atmospheres, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 89 (ND3), 4767-4778.
- Gregory, G. L., et al. (1986) Air chemistry over the tropical forest of Guyana. *J. Geophys. Res.*, 91, 8603-8612.
- Griffin, R. J., Cocker III, D. R., Seinfeld, J. H. and Dabdub, D. (1999), Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons. *Geophys. Res. Lett.* 26, 2721-2724.
- Guenther, A. (2002), The contribution of reactive carbon emissions from vegetation to the carbon balance of terrestrial ecosystems, *Chemosphere*, 49, 837-844.
- Guenther, A. (2008), Atmospheric chemistry: Are plant emissions green?. *Nature*, 452, 701-702.
- Guenther, A., et al. (1995), A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100, 8873-8892.
- Guenther, A., B. Baugh, G. Brasseur, J. Greenberg, P. Harley, L. Klinger, D. Serga, and L. Vierling (1999), Isoprene emission estimates and uncertainties for the Central African EXPRESSO study domain, *Geophys. Res.*, 104,30,625-30,639.
- Guenther, A., T. Karl, P. Harley, C. Wiedinmyer, P. I. Palmer, and C. Geron (2006), Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmos. Chem. Phys.*, 6,3181-3210.

- Harley, P., et al. (2004), Variation in potential for isoprene emissions among Neotropical forest sites. *Global Change Biology*. 10(5), 630-650.
- Helmig, D., B. Balsley, K. Davis, L. R. Kuck, M. Jensen, J. Bog-nar, T. Smith Jr., R. Vasquez Arieta, R. Rodriguet, and J. W. Birks (1998), Vertical profiling and determination of landscape fluxes of biogenic nonmethane hydrocarbons within the planetary boundary layer in the Peruvian Amazon, *J. Geophys. Res.*, 103(D 19), 25,519-25,532.
- Hoffmann, T., Odum, J. R., Bowman, F., Collins, D., Klockow, D., Flagan, R.C., and Seinfeld, J.H.. (1997), Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *J. Atmos. Chem.* 26, 189-222.
- Hoffmann, T., Bandur, R., Marggraf, U. and Linscheid, M. (1998), Molecular composition of organic aerosols formed in the alpha-pinene/O<sub>3</sub> reaction: Implications for new particle formation processes. *J. Geophys. Res.* 103, 25,569-25,578.
- Holzinger, R., Sandoval-Soto, L., Rottenberger, S., Crutzen, P. J. and Kesselmeier, J. (2000): Emissions of volatile organic compounds from *Quercus ilex* L. Measured by Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry under different environmental conditions. *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 105 (D16), 20,573-20,579.
- Houghton, R. A. (2003), Why are estimates of the terrestrial carbon balance so different? *Global Change Biology* 9(4): 500-509.
- Houghton, R. A., M. Gloor, J. Lloyd, and C. Potter (2009), The regional carbon budget, *Geophys. Monogr. Ser.*, doi: 10.1029/2008GM000718, this volume.
- Iinuma, Y., Boge, O., Gnauk, T. and Herrmann, H. (2004), Aerosol-chamber study of the alpha-pinene/O<sub>3</sub> reaction: influence of particle acidity on aerosol yields and products. *Atmospheric Environment* 38, 761-773.
- Jacob, D.J., and Wofsy, S.C. (1988), Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest. *J. Geophys. Res.*, 93, 1477-1486.
- Jacob D.J., Field, B.D., Jin, E.M., Bey, I., Li, Q., Logan, J.A., Yantosca, R.M., and Singh, H B. (2002), Atmospheric budget of acetone. *J. Geophys. Res.*, 107 (D10), doi:10.1029/2001JD000694.
- Jaenicke, R. (2005), Abundance of cellular material and proteins in the atmosphere, *Science* 308, 73-73.
- Jang, M., Czoschke, N. M. and Northcross, A. L. (2004), Atmospheric organic aerosol production by heterogeneous acid-catalyzed reactions. *Chemphyschem* 5, 1647-1661.
- Jang, M. S., Czoschke, N. M., Lee, S. and Kamens, R. M. (2002), Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions. *Science* 298, 814-817.
- Jaoui, M. and Kamens, R. M. (2003), Gas and particulate products distribution from the photooxidation of alpha-humulene in the presence of NO<sub>x</sub>, natural atmospheric air and sunlight. *Journal of Atmospheric Chemistry* 46, 29-54.
- Jaoui, M. and Kamens, R. M. (2003), Gaseous and particulate oxidation products analysis of a mixture of alpha-pinene plus beta-pinene/O<sub>3</sub>/air in the absence of light and alpha-pinene plus beta-pinene/NO<sub>x</sub>/air in the presence of natural sunlight. *Journal of Atmospheric Chemistry* 44, 259-297.
- Jaoui, M. and Kamens, R. M. (2003), Mass balance of gaseous and particulate products from beta-pinene/O<sub>3</sub>/air in the absence of light and beta-pinene/NO<sub>x</sub>/air in the presence of natural sunlight. *Journal of Atmospheric Chemistry* 45, 101-141.
- Jenkin, M.E., Saunders, S.M., Derwent, R.G., and Pilling, M.J. (2002), Development of a reduced speciated VOC degradation mechanism for use in ozone models. *Atmospheric Environment* (36) 4725-4734.
- Junk, W. J. (1989), Flood tolerance and tree distribution in central Amazonian floodplains, in *Tropical Forests: Botanical Dynamics, Speciation and Diversity*, edited by L. B. Holm-Nielsen, I. C. Nielsen, and H. Balslev, pp. 47-44, Academic, San Diego, Calif.
- Junk, W. J. (1993), Wetlands of tropical South America, in *Wetlands of the World*, edited by D. Whigham, S. Hejny, and D. Dykyjova, pp. 67 9-739, Springer, Boston.
- Junk, W. J. (1997), *The Central Amazon Floodplain: Ecologist of a Pulsing System*, *Ecol. Stud.*, vol. 126, 525 pp., Springer, New York.
- Junk, W. J., P. B. Bayley, and R. E. Sparks (1989), The flood pulse concept in river-floodplain systems, in *Proceedings of the International Large River Symposium (LARS)*, *Can. Spec. Publ. Fish. Aquat. Sci.*, edited by D. P. Dodge, 106,110-127.

- Junk, W. J., J. J. Ohly, M. T. F. Piedade, and M. G. M. Soares (2000), *The Central Amazon Floodplain: Actual Use and Options for a Sustainable Management*, 584 pp., Backhuys, Leiden, Netherlands.
- Kalberer, M. et al. (2004), Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols, *Science*, 303, 1659-1662.
- Karl, T. and Guenther, A. (2004), Atmospheric variability of biogenic VOCs in the surface layer measured by proton-transfer-reaction mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* 239, 77–86
- Karl, T., A. Guenther, R. J. Yokelson, J. Greenberg, M. Potosnak, D. R. Blake, and P. Artaxo (2007), The tropical forest and fire emissions experiment: Emission, chemistry, and transport of biogenic volatile organic compounds in the lower atmosphere over Amazonia, *J. Geophys. Res.*, 112, D18302 doi:10.1029/2007JD008539
- Kavouras, I. G., Mihalopoulos, N. and Stephanou, E. G. (1998), Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests. *Nature* 395, 683-686.
- Kavouras, I. G., Mihalopoulos, N. and Stephanou, E. G. (1999), Secondary organic aerosol formation vs primary organic aerosol emission: In situ evidence for the chemical coupling between monoterpene acidic photooxidation products and new particle formation over forests. *Environmental Science & Technology* 33, 1028-1037.
- Kawamura, K. and Yasui, O. (2005), Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo atmosphere. *Atmospheric Environment* 39, 1945-1960.
- Kawamura, K., Imai, Y. and Barrie, L. A. (2005), Photochemical production and loss of organic acids in high Arctic aerosols during long-range transport and polar sunrise ozone depletion events. *Atmospheric Environment* 39, 599-614.
- Keene, W. C., Galloway, J. N. and Holden, J. D. (1983): Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world. *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres*, 88 (NC9), 5122-5130.
- Kesselmeier, J. (2001), Exchange of short-chain oxygenated volatile organic compounds (VOCs) between plants and the atmosphere: A compilation of field and laboratory studies. *J. Atmos. Chem.*, 39 (3), 219-233.
- Kesselmeier, J. and Staudt, M. (1999), Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology, *J. Atmos. Chem.* 33, 23–88.
- Kesselmeier, J., Ciccioli, P., Kuhn, U., Stefani, P., Biesenthal, T., Rottenberger, S., Wolf, A., Vitullo, M., Valentini, R., Nobre, A., Kabat, P., and Andreae, M.O. (2002), Volatile organic compound emissions in relation to plant carbon fixation and the terrestrial carbon budget. *Global Biochemical Cycles* 16(4): 73-1 - 73-9.
- Kesselmeier, J., Kuhn, U., Rottenberger, S., Biesenthal, T., Wolf, A., Schebeske, G., Andreae, M.O., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Oliva, S.T., Botelho, M.L., Silva, C.M.A. and Tavares, T.M. (2002), Concentrations and species composition of atmospheric volatile organic compounds (VOC) as observed during the wet and dry season in Rondônia (Amazonia). *J. Geophys. Res. - Atmospheres*. 107(D20), 8053.
- Kesselmeier, J., Kuhn, U., Wolf, A., Andreae, M.O., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Guenther, A., Greenberg, J., De Castro Vasconcellos, P., Telles de Oliva, S., Tavares, T., and Artaxo, P. (2000), Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia. *Atmospheric Environment* 34, 4063-4072.
- Klinger, L. F., Li, Q.J., Guenther, A. B., Greenberg, J. P., Baker, B., and Bai, J.-H. (2002), Assessment of volatile organic compound emissions from ecosystems of China. *Journal of Geophysical Research*, 107,D21, 4603, doi:10.1029/2001JD001076.
- Koch, S., Winterhalter, R., Uherek, E., Kolloff, A., Neeb, P. and Moortgat, G. K. (2000), Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes. *Atmospheric Environment* 34, 4031-4042.
- König, G., Brunda, M., Puxbaum, H., Hewitt, C. N., Duckham, S. C., and Rudolph, J., 1995: Relative contribution of oxygenated hydrocarbons to the total biogenic VOC emissions of selected mid-European agricultural and natural plant species, *Atmos. Environ.* 29, 861–874.
- Kreuzwieser, J., U. Scheerer, and H. Rennenberg (1999), Meta-bolic origin of acetaldehyde emitted by poplar (*Populus tremula* x *P. alba*) trees, *J Exp. Bot.*,50(335),757-765

- Kubitzki, K. (1989), The ecogeographical differentiation of Amazonian inundation forests. *Pl. Syst. Evol.* 163, 285–304.
- Kuhlbusch, T. A. J. (1998), Black carbon and the carbon cycle. *Science* 280, 1903-1904.
- Kuhn, U., Andreae, M.O., Ammann, C., Araújo, A.C., Brancaleoni, E., Ciccioli, P., Dindorf, T., Frattoni, M., Gatti, L.V., Ganzeveld, L., Kruijt, B., Lelieveld, J., Lloyd, J., Meixner, F.X., Nobre, A., Pöschl, U., Spirig, C., Stefani, P., Thielmann, A., Valentini, R., and Kesselmeier, J. Isoprene and monoterpene fluxes from Central Amazonian rainforest inferred from tower-based and airborne measurements, and implications on the atmospheric chemistry and the local carbon budget. *Atmospheric Chemistry and Physics*, in press.
- Kuhn, U., Rottenberger, S., Biesenthal, T., Ammann, C., Wolf, A., Schebeske, G., Oliva, S.T., Tavares, T.M. and Kesselmeier, J. (2002b), Exchange of short-chain monocarboxylic acids by vegetation at a remote tropical forest site in Amazonia. *J. Geophys. Res.* 107, NO. D20, 8069, doi:10.1029/2000JD000303.
- Kuhn, U., Rottenberger, S., Biesenthal, T., Wolf, A., Schebeske, G., Ciccioli, P., and Kesselmeier, J. (2004b), Strong correlation between isoprene emission and gross photosynthetic capacity during leaf phenology of the tropical tree species *Hymenaea courbaril* with fundamental changes in VOC emission composition during early leaf development. *Plant Cell and Environment* 27,12, 1469-1485. doi: 10.1111/j.1365-3040.2004.01252.x
- Kuhn, U., Rottenberger, S., Biesenthal, T., Wolf, A., Schebeske, G., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Tavares, T.M., and Kesselmeier, J. (2002a), Isoprene and Monoterpene emissions of Amazonian tree species during the wet season: direct and indirect investigations on controlling environmental functions. *J. Geophys. Res.* 107, NO. D20, 8071, doi:10.1029/2001JD000978.
- Kuhn, U., Rottenberger, S., Biesenthal, T., Wolf, A., Schebeske, G., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Tavares, T.M., and Kesselmeier, J. (2004a), Seasonal differences in isoprene and light-dependent monoterpene emission by Amazonian tree species. *Global Change Biology* 10, 663–682, doi: 10.1111/j.1529-8817.2003.00771.x
- Lack, D. A., Tie, X. X., Bofinger, N. D., Wiegand, A. N. and Madronich, S. (2004), Seasonal variability of secondary organic aerosol: A global modeling study. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109.
- Larsen, B. R., Di Bella, D., Glasius, M., Winterhalter, R., Jensen, N. R. and Hjorth, J. (2001), Gas-phase OH oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products. *Journal of Atmospheric Chemistry* 38, 231-276.
- Lelieveld, J., F. J. Dentener, W. Peters, and M. C. Krol (2004), On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2337 -2344.
- Lelieveld, J., et al. (2008), Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest, *Nature*, 452, 737-740.
- Limbeck, A. and Puxbaum, H. (1999), Organic acids in continental background aerosols. *Atmospheric Environment* 33, 1847-1852.
- Limbeck, A., Kulmala, M. and Puxbaum, H. (2003), Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles - art. no. 1996. *Geophysical Research Letters* 30, 1996-1996.
- Lindinger, W., Hansel, A., and Jordan, A. (1998). On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton transfer mass spectrometry (PTR-MS) } medical applications, food control and environmental research [review]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processing* 173, 191- 241.
- Lloyd, J., et al. (2007), An airborne regional carbon balance for Central Amazonia, *Biogeosciences*, 4, 759-768.
- Longo, K. M., S. R. Freitas, II, O. Andreae, R. Yokelson. and P. Fu-taxo (2009), Biomass burning in Amazonia: Emissions- long-range transport of smoke and its regional and remote impact, *Geophys. Monogr. Ser.*, doi:10.1029/2008GM000847, this volume.
- MacDonald, R. C. and Kimmerer, T. W. (1993): Metabolism of transpired ethanol by eastern cottonwood (*Populus deltoides* Bartr.). *Plant Physiol.*, 102 (1), 173-179.
- MacDonald, R. C., T. W. Kimmerer, and M. Razzaghi (1989), Aerobic ethanol-production by leaves-Evidence for air-pollution stress in trees of the Ohio River Valley, USA, *Environ. Pollut.*, 62(4), 337-351.

- Mochida, M., Kawabata, A., Kawamura, K., Hatsushika, H. and Yamazaki, K. (2003), Seasonal variation and origins of dicarboxylic acids in the marine atmosphere over the western North Pacific. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108.
- Montzka, S.A., Trainer, M., Angewine, W.M., and Fehsenfeld, F.C. (1995), Measurements of 3-methyl furan, methyl vinyl ketone, and methacrolein at a rural forested site in the southeastern United States, *J. Geophys. Res.*, 100, D6, 11,393-11,401.
- Moukhtar, S., Bessagnet, B., Rouil, L., and Simon, V. (2005), Monoterpene emissions from Beech (*Fagus sylvatica*) in a French forest and impact on secondary pollutants formation at regional scale, *Atmos. Environ.*, 39, 3535-3547.
- Myneni, R. B., et al. (2007), Large seasonal swings in leaf area of Amazon rainforests, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 104(12), 4820-4823.
- Naik, V., C. Delire, and Wuebbles, D. J. (2004), Sensitivity of global biogenic isoprenoid emissions to climate variability and atmospheric CO<sub>2</sub> - art. no. D06301. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109(D6): 6301.
- Neeb, P., Bode, K., Beck, J., Schäfer, L., Kesselmeier, J., and Moortgat, G.K. (1997b), Influence of gas-phase oxidation on estimated emission rates of biogenic hydrocarbons. In: *Proceedings of the 7th European Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants: The oxidizing Capacity of the Troposphere*, pp 295-299, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg (EUR 17482) ISBN 92-828-0158-6.
- Neeb, P., Sauer, F., Horie, O. and Moortgat, G.K. (1997a), Formation of hydroxymethyl hydroperoxide and formic acid in alkene ozonolysis in the presence of water vapour. *Atmospheric Environment* 31, 1417-1423.
- O'Dowd, C. D., Aalto, P., Hameri, K., Kulmala, M. and Hoffmann, T. (2002), Aerosol formation - Atmospheric particles from organic vapours. *Nature* 416, 497-498.
- Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. (1996), Gas/particle partitioning and secondary aerosol formation. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2580-2585.
- Pankow, J. F. (1994), An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmos. Environ.* 28, 189-193.
- Parolin P., et al., (2004) Central Amazon floodplain forests: tree adaptation in a pulsing system. *The Botanical Review* 70(3), 357-380. DOI: 10.1043/0006-8101(2004)070[0357:CAFTA]2.0.CO.2.
- Piedade, M.T.F., Worbes, M. and Junk, W.J. (2001), Geo-ecological controls on elemental fluxes in communities of higher plants in Amazonian floodplains.- In: (eds.) *The Biogeochemistry of the Amazon Basin* edited by McClain, M.E., Victoria, R.L. and Richey, J.E, pp.209-234.Oxford University Press, New York.
- Pires, J.M. (1973), Tipos de vegetação da Amazônia. *Publ. Avul. Mus. Paraense E. Goeldi*, 20,179-202
- Pires, J.M. and Prance, G.T. (1985), The vegetation types of the Brazilian Amazon. In: G.T. Prance and T.E. Lovejoy (eds.) *Amazon: Key Environments*. Pergamon Press. London. 109-145.
- Rasmussen, R.A. and Khalil, M.A.K. (1988), Isoprene over the Amazon Basin. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 93 (D2), 1417-1421.
- Rinne, H. J. I., A. B. Guenther, J. P. Greenberg, and P. C. Harley (2002), Isoprene and monoterpene fluxes measured above Amazonian rainforest and their dependence on light and temperature, *Atmos. Environ.*, 36(14), 2421-2426.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T. (1993), Sources of Fine Organic Aerosol .4. Particulate Abrasion Products from Leaf Surfaces of Urban Plants. *Environmental Science & Technology* 27, 2700-2711.
- Rottenberger, S. (2003), Exchange of oxygenated volatile organic compounds between Amazonian and European vegetation and the atmosphere. PhD-Thesis, Dept. Biology, University Mainz.
- Rottenberger, S., U. Kuhn, A. Woll G. Schebeske, S. T. Oliva, T. M. Tavares, and J. Kesselmeier (2004), Exchange of short-chain aldehydes between Amazonian vegetation and the atmosphere at a remote forest site in Brazil, *1col. Appl.*, 14(4), Suppl.,247-262.
- Rottenberger, S., Kuhn, U., Wolf, A., Schebeske, G., Oliva, S.T., Tavares, T.M. and Kesselmeier, J. (2005), Formaldehyde and acetaldehyde exchange during leaf development of the Amazonian deciduous tree species *Hymenaea courbaril*. *Atmospheric Environment*, 39, 2275-2279.

- Rottenberger, S., B. Kleiss, U. Kuhn, A. Wolf, M. T. F. Piedade, W. Junk, and J. Kesselmeier (2008), The effect of flooding on the exchange of the volatile C<sub>2</sub>-compounds ethanol, acetaldehyde and acetic acid between leaves of Amazonian floodplain tree species and the atmosphere, *Biogeosciences*, 5, 1085-1100.
- Sanderson, M. G., Jones, C. D., Collins, W. J., Johnson, C. E., and Derwent, R. G.: Effect of climate change on isoprene emissions and surface ozone levels, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 18, doi:10.1029/2003GL017642, 2003.
- Sanhueza, E., Santana, M., Trapp, D., Deserves, C., Figueroa, L., Romero, R., Rondon, A., and Dodono, L., (1996), Field measurement evidence for an atmospheric chemical source of formic and acetic acids in the tropic. *Geophys. Res. Lett.* 23(9), 1045-1048.
- Sattler, B., Puxbaum, H. and Psenner, R. (2001), Bacterial growth in supercooled cloud droplets. *Geophysical Research Letters* 28, 239-242.
- Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A. and Cass, G. R. (1996), Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmospheric Environment* 30, 3837-3855.
- Schöngart, J., Piedade, M.T.F., Ludwigshausen, S., Horna, V. and Worbes, M. (2002), Phenology and stem-growth periodicity of tree species in Amazonian floodplain forests.- *Journal of Tropical Ecology* 18, 581-597.
- Schöngart, J., Junk, W.J., Piedade, M.T.F., Ayres, J. M., Huttermann, A., and Worbes, M. (2004). Teleconnection between tree growth in the Amazonian floodplains and the El Niño-Southern Oscillation effect. *Global Change Biology* 10(5): 683-692.
- Schulze, B., C. Kost, G. I. Arimura, and W. Boland (2006), Signal-rezeption, biosynthese und ökologie, Duftstoffe: Die sprache der pflanzen, *Chem. Unserer Zeit*, 40,366-377 .
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (1998), *Atmospheric chemistry and physics*. John Wiley & Sons, Inc.; ISBN 0-471-17815-2.
- Serça, D., Guenther, A., Klinger, L., Vierling, L., Harley, P., Druilhet, A., Greenberg, J., Baker, B., Baugh, W., Bouka-Biona, C., and Loemba-Ndembu, J. (2001), EXPRESSO flux measurements at upland and lowland Congo tropical forest site. *Tellus* 53B, 220-234.
- Shim, C., Wang, Y., Choi, Y., Palmer, P.I., Abbot, D.S., and Chance, K. (2005), Constraining global isoprene emissions with Global Ozone Monitoring Experiment (GOME) formaldehyde column measurements, *J. Geophys. Res.*, 110, D24301, doi:10.1029/2004JD005629.
- Simoneit, B. R. T. (1999), A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 6, L59-169.
- Simoneit, B. R. T. (2002), Biomass burning-A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, *Appl. Geochem.*, 17, 129-162.
- Simoneit, B. R. T., R. E. Cox, and L. J. Standley (1988), Organic matter of the troposphere-IV Lipids in Harmattan aerosols of Nigeria, *Atmos. Environ.*, 22, 983-1004.
- Simoneit, B. R. T., V. O. Elias, M. Kobayashi, K. Kawamura, A. I. Rushdi, P. M. Medeiros, W. F. Rogge, and B. M. Didyk (2004a), Sugars-Dominant water-soluble organic compounds in soils and characterization as tracers in atmospheric particulate matter, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5939-5949.
- Simoneit, B. R. T., M. Kobayashi, M. Mochida, K. Kawamura, M. Lee, H.-J. Lim, B. J. Turpin, and Y. Komazaki (2004b), Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia campaign, *J. Geophys. Res.*, 109, D19510, doi: 10.1029/2004JD004598.
- Singh, H. B., Kanakidou, M., Crutzen, P. J. and Jacob, D. J. (1995): High-concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere. *Nature*, 378 (6552), 50-54.
- Singh, H., Chen, Y., Staudt, A., Jacob, D., Blake, D., Heikes, B. and Snow, J. (2001): Evidence from the Pacific troposphere for large global sources of oxygenated organic compounds. *Nature*, 410 (6832), 1078-1081.
- Sioli, H. and Klinge, H. (1962), Solos, tipos de vegetação e águas na Amazônia. *Bol. Mus. Paraense E. Goeldi*, 1, 27-41.
- Starn, T.K., Shepson, P.B., Bertman, S.B., White, J.S., Splawn, B.G., Riemer, D.D., Zika, R.G., and Olszyna, K. (1998), Observations of isoprene chemistry and its role in ozone production at a semirural site during the 1995 Southern Oxidants Study, *J. Geophys. Res.*, 103, D17, 22,425-22,435.
- Suntharalingam, P., Randerson, J., Krakauer, N., Logan, J., and D. Jacob (2005), Influence of

- reduced carbon emissions and oxidation on the distribution of atmospheric CO<sub>2</sub>: implications for inversion analyses, *Global Biogeochemical cycles*, 19, GB4003, doi:10.1029/2005GB002466.
- Takekawa, H., Minoura, H. and Yamazaki, S. (2003), Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons. *Atmospheric Environment* 37, 3413-3424.
- Talbot, R.W., Andreae, M.O., Berresheim, H., Jacob, D.J. and Beecher, K.M. (1990), Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over central Amazonia, 2, Wet season, *J. Geophys. Res.*, 95, 16,799–16,811.
- Thompson, A. M. (1992): The oxidizing capacity of the Earth's atmosphere - probable past and future changes. *Science*, 256 (5060), 1157-1165.
- Trostdorf, C.R., Gatti, L.V., Yamazaki, A., Potosnak, M. J., Guenther, A., Martins, W.C., and Munger, J.W. (2004), Seasonal cycles of isoprene concentrations in the Amazonian rainforest. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 4, 1291-1310.
- Tsigaridis, K. and Kanakidou, M. (2003), Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 1849-1869.
- Tuazon, E.C., and Atkinson, R. (1990), A product study of the gas-phase reaction of isoprene with the OH radical in the presence of NO<sub>x</sub>, *Int. J. Chem. Kinet.*, 22, 1221-1236.
- von Kuhlmann R., Lawrence, M.G., Crutzen, P.J., and Rasch, P.J. (2003), A model for studies of tropospheric ozone and nonmethane hydrocarbons: Model evaluation of ozone-related species. *J. Geophys. Res.*, 108 (D23), 4729, doi:10.1029/2002JD003348.
- Went, F. W. (1960), Blue hazes in the atmosphere. *Nature* 187, 641-643.
- Went, F. W. (1955), Air pollution, *Scientific American* 192, 63–72.
- Went, F. W. (1960a), *Blue hazes in the atmosphere*. *Nature* 187, 641–643.
- Went, F. W. (1960b), Organic matter in the atmosphere and its possible relation to petroleum formation. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 46, 212–221.
- Williams, J. (2004), Organic trace gases in the atmosphere: An overview. *Environ. Chem.* 1, 125-136.
- Wilske, B., Cao, K.F., Schebeske, G., Chen, J.W., Wang, A., and Kesselmeier, J. (2007), Isoprenoid emissions of trees in a tropical rainforest in Xishuangbanna, SW-China. *Atmospheric Environment* 41, 3748–3757.
- Winterhalter, R., Van Dingenen, R., Larsen, B. R., Jensen, N. R. and Hjorth, J. (2003), LC-MS analysis of aerosol particles from the oxidation of  $\alpha$ -pinene by ozone and OH-radicals. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 3, 1-39.
- Wittmann, F., Schöngart, J., Montero, J.C., Motzer, T., Junk, W.J., Piedade, M.T.F., Queiroz, H.L., and Worbes, M. (2006), Tree species composition and diversity gradients in white-water forests across the Amazon Basin. *Journal of Biogeography* 33, 1334–1347.
- Worbes, M. (1997): The forest ecosystem of the floodplains, in *The Central Amazon Foodplain: Ecology of a Pulsing System.- Ecological Studies*, Vol. 126, edited by W. J. Junk, pp. 223-226, Springer, New York.
- Worbes, M. (1999), Annual Growth Rings, Rainfall-Dependent Growth and Long-Term Growth Patterns of Tropical Trees from the Caparo Forest Reserve in Venezuela. *Journal of Ecology* 87 (3), 391-403.
- Worbes M. and Junk, W.J. (1999), How old are tropical trees? The persistence of a myth. *IAWA Journal*. 20(3), 255-260.
- Yokouchi, Y. and Ambe, Y. (1985), Aerosols formed from the chemical reaction of monoterpenes and ozone. *Atmos. Environ.* 19, 1271-6.
- Yu, J. Z., Cocker, D. R., Griffin, R. J., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. (1999), Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products. *J. Atmos. Chem.* 34, 207-258.
- Zhang, S. H., Shaw, M., Seinfeld, J. H. and Flagan, R. C. (1992), Photochemical Aerosol Formation from alpha-Pinene- and beta- Pinene. *J. Geophys. Res.* 97, 20717-20729.
- Zimmerman, P.R., Greenberg, J.P., and Westberg, C.E. (1988), Measurements of Atmospheric Hydrocarbons and Biogenic Emission Fluxes in the Amazon Boundary-Layer, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 93 (D2), 1407-1416

---

A. Guenther, National Center for Atmospheric Research, Boulder, CO 80307-3000, USA. (guenther@ucar.edu)

T. Hoffmann and J. Warnke, Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, Johannes Gutenberg

University of Mainz, D-55128 Mainz, Germany.  
(t.hoffmann@uni-mainz.de; warnke@uni-mainz.de)

J. Kesselmeier, Max Planck Institute for  
Chemistry, D-55020 Mainz, Germany. (jks@mpch-  
mainz.mpg.de)

M. T. Piedade, Instituto Nacional de Pesquisas da  
Amazônia, CEP 69060-001 Manaus, AM, Brasil  
(maitepp@inpa.gov.br).

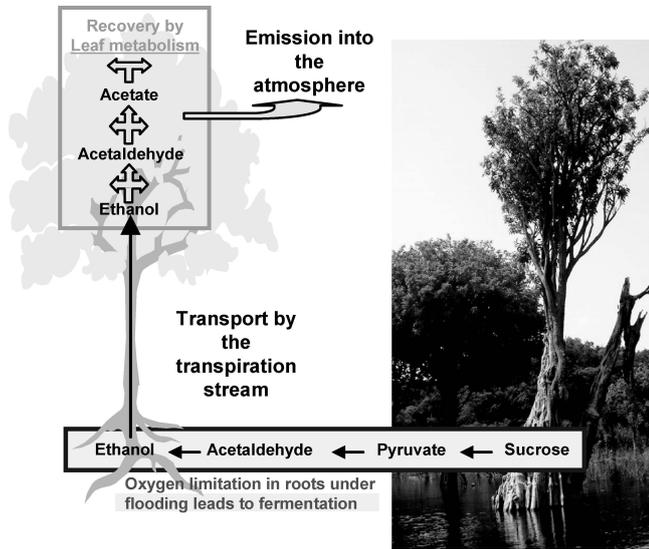
*Tradução: Ivani Pereira*

*Revisão: Maria Teresa Piedade*

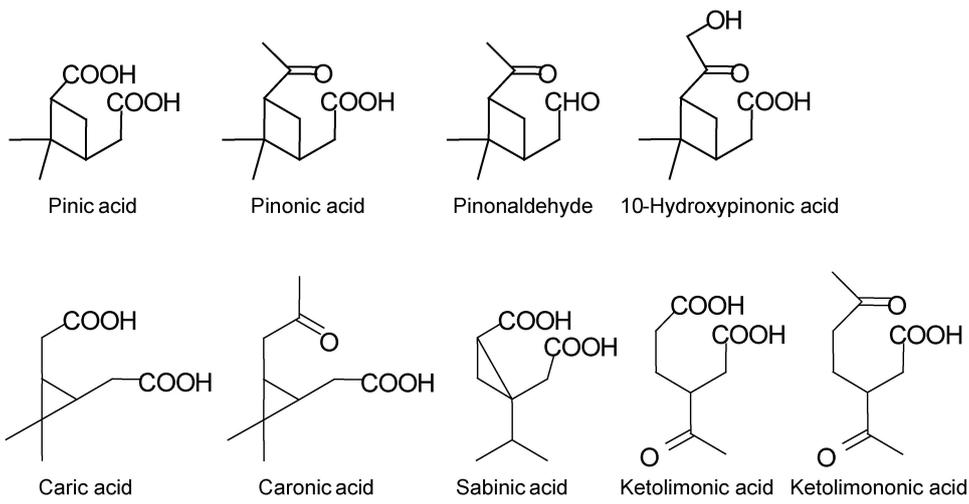
*Copyright © 2010 American Geophysical Union,  
Washington, D.C., USA. All rights reserved.*

*These materials are protected by the United States  
Copyright Law, International Copyright Laws and  
International Treaty Provisions.*

*Estes materiais são protegidos pela Lei de Direitos  
Autorais dos Estados Unidos, por Leis Internacionais  
de Direitos Autorais e Disposições de Tratados  
Internacionais.*



**Figure 1**



**Figure 2**