

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA - INPA  
UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS - UEA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CLIMA E AMBIENTE - PPG CLIAMB

***Emissões de Compostos Orgânicos Voláteis (Isoprenóides) pelo  
solo de uma floresta de terra firme na Amazônia Central***

Andrea Lins Teixeira

Manaus, Amazonas.  
Novembro, 2013.

Andrea Lins Teixeira

***Emissões de Compostos Orgânicos Voláteis (Isoprenóides) pelo solo de uma floresta de terra firme na Amazônia Central***

***Orientador: Julio Tóta da Silva, Dr.***

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Clima e Ambiente, do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia e Universidade do Estado do Amazonas, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Clima e Ambiente.

Manaus, Amazonas.  
Novembro, 2013

## **Banca Julgadora**

Dr. Julio Tota da Silva  
Universidade Federal do Oeste do Pará  
(Presidente)

Dr. José Oscar Willian Vega Bustillos  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

Dr. Kolby J. Jardine  
Lawrence Berkeley National Laboratory - LBNL

T266      Teixeira, Andrea Lins  
            Emissões de Compostos Orgânicos Voláteis (Isoprenóides) pelo solo de uma floresta de terra firme na Amazônia Central. / Andrea Lins Teixeira. --- Manaus : [s.n], 2014.  
            39 f. : il. color.

            Dissertação (Mestrado) --- INPA, Manaus, 2014.  
            Orientador : Julio Tóta da Silva.  
            Área de concentração : Interações Clima-Biosfera na Amazônia.

            1. Química atmosférica. 2. Isoprenóides. 3. Solos tropicais.  
I. Título.

CDD 631.41

**Sinopse:**

Estudou-se a emissão de compostos orgânicos voláteis em solos com a cobertura de liteira, sem a liteira e camada orgânica na Reserva Biológica do Cuieiras, Manaus, Amazonas. Variáveis ambientais como umidade e temperatura do solo foram avaliados.

**Palavras-chave:** Química atmosférica, COVs, isopreno, monoterpenes.

*Ao meu pai Elio Teixeira e  
à minha mãe Vanja Lins,  
dedico, com amor.*

## **Agradecimentos**

A Deus e Meishu-Sama pela permissão de nascer nesse mundo e cumprir minha missão.

Ao meu pai Elio Teixeira e minha mãe Vanja Lins pela vida, amor, paciência e por sempre respeitar e apoiar minhas escolhas.

À Pietra Gil e Mariana Cavalcanti por trazerem cor aos meus dias e fazerem minha caminhada mais suave.

Ao meu namorado e amigo Veber Moura, pelo carinho, atenção, paciência e ajuda, tanto na parte emocional quanto científica.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia e à Universidade do Estado do Amazonas pelo Programa de Pós-graduação em Clima e Ambiente.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES- pela concessão da bolsa.

Ao Centro Nacional para Pesquisas Atmosféricas (NCAR), em especial à Divisão de Química Atmosférica e ao Andrew Turnipseed pelo suporte as análises das amostras.

Ao Dr. Julio Tota da Silva, meu orientador, pelo apoio, pelas contribuições e pelo incentivo a pesquisa. À Eliane Alves pelo convite, pelo apoio, pela paciência e pelo incentivo a pesquisa.

A todos os professores do Cliamb que contribuíram para minha formação: Dra. Rita Valéria Andreoli, Dr. Antônio Ocimar Manzi, Dr. David Adams, Dr. Prakki Satyamurty, Dr. Flávio Luizão, Dr. Francis Wagner, Dr. Julio Tóta, Dra. Jaidete Monteiro, Dr. Rodrigo Souza e Dr. Luís Antônio Cândido.

Aos meus colegas de curso Polari, Raoni, Diana e Adry. Em especial a Suzana Teixeira pelo carinho, paciência, companheirismo e amizade.

Aos funcionários do INPA/LBA, que de alguma forma possibilitaram a concretização desse trabalho: Priscylla, Dani, Roberta, Geraldo, Thomé e Ronaldo.

***“Quando todos os homens abrirem as portas dos seus corações,  
desaparecerão as trevas que envolvem este mundo.”***

**Mokiti Okada**

## RESUMO

Os COVs atuam como fonte de emissão de carbono e na produção de ácidos orgânicos atmosféricos, bem como nas reações fotoquímicas de interesse regional e global, tendo origem tanto biogênicas quanto antropogênicas e possuem um papel importante, uma vez que afetam o sistema climático, a qualidade do ar, e até certo ponto o ciclo do carbono devido às grandes quantidades emitidas. Inventários de emissões mostram o isopreno e os monoterpenos como os compostos mais emitidos, sendo a vegetação a principal fonte. Ainda que a vegetação seja a fonte dominante de COVBs em ecossistemas terrestres, altas taxas de produção de COVBs pelo solo têm sido observadas em vários estudos. No solo, as emissões podem ocorrer em decorrência da decomposição da liteira e da atividade metabólica de bactérias e fungos, que são capazes de produzir uma variedade de COVBs, incluindo muitos que não são comumente produzidos pelas plantas. Deste modo, o solo pode ser considerado uma fonte potencial de COVBs para a atmosfera. Além disso, micróbios do solo podem também consumir uma vasta gama de COVBs, representando um sumidouro em ecossistemas terrestres, demonstrando uma dinâmica complexa e ainda pouco conhecida, principalmente no que se refere aos tipos e quantidades de COVBs emitidos e a variação devido a diferentes tipos de solo. Isto se torna menos conclusivo quando se considera a região Amazônica, onde só se pode citar o trabalho realizado em nível de solo por Silva (2010). O objetivo do trabalho foi investigar a emissão de COVs do solo e sua relação com fatores ambientais em uma floresta de terra firme na Amazônia Central e foi realizado na Reserva Biológica do Cuieiras do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA, localizada a 60 Km ao noroeste de Manaus. A amostragem de cada ponto amostral foi realizada com uma câmara de aço inoxidável, medindo 50 cm de comprimento por 30 de largura e 12 cm de altura, totalizando um volume de amostra de aproximadamente 18 litros. Os cartuchos utilizados para cada amostra dos COVBs foram analisados em um sistema integrado, que consiste na dessorção dos compostos por um Dessorvedor térmico, e na separação e determinação de cada composto por um Cromatógrafo a Gás acoplado a um Detector por Ionização de Chama (TD-GC-FID) e a um Espectrometro de Massa (MS). Como resultados pode-se observar que há uma enorme diversidade de COVs provenientes dos solos florestais. Entre os isoprenóides, os compostos com maior frequência e mais abundantes foram o  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, canfeno e d-limoneno. Dos diferentes tratamentos, a camada com liteira foi mais abundante na emissão de  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno. A camada sem liteira emitiu mais canfeno e no solo nu a maior emissão foi de d-limoneno. Observou-se o solo como sorvedouro de isopreno em determinados pontos.



## ABSTRACT

### **Volatile Organic Compounds (isoprenoid) emission by the soil of a terra firme forest in Central Amazonia**

Volatile Organic Compounds act as a source of carbon and production of atmospheric organic acids as well as the photochemical reactions of regional and global concern, as having both biogenic and anthropogenic origin have an important role, since they affect the climate system, the air quality, and the carbon cycle due to large quantities. Emission inventories show isoprene and monoterpenes as the most emitted compounds, being vegetation the main source. Although the vegetation is the dominant source of terrestrial BVOCs in ecosystems, high production rates VOCs the soil have been observed in several studies. In soil, emissions may occur due to the decomposition of litter and metabolic activity of bacteria and fungi, which are capable of producing a variety of BVOCs, including many that are not commonly produced by plants. Thus, the soil can be considered as a potential source of BVOCs to the atmosphere. In addition, soil microbes can also consume a wide range of BVOCs representing a sink in terrestrial, demonstrating a complex dynamic and poorly known, particularly with regard to types and amounts of BVOCs issued and the variation due to different soil. This becomes less conclusive when considering the Amazon region, which can only cite the work done on soil by Silva (2010). The objective of this study was to investigate the emission of VOCs from soil and its relationship with environmental factors in a terra firme forest in Central Amazonia and was conducted in the Biological Reserve Cuieiras of the National Institute of Amazonian Research - INPA, located 60 Km to the northwest of Manaus. The sampling of each sample point was done with a stainless steel chamber measuring 50 cm long by 30 wide and 12 cm high, with a total sample volume of approximately 18 liters. Cartridges used for each sample were analyzed using an integrated system consisting of the compounds of desorption by Thermal Desorption, and the separation and determination of each compound by a gas chromatograph coupled with a flame ionization detector (TD- GC- FID) and a mass spectrometer (MS). The results can be seen that there is a huge diversity of VOCs from forest soil. Among isoprenoids, compounds with greater frequency and are the most abundant were  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, camphene and d-limonene. Among different treatments, the litter layer was more abundant in the emission of  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene. In the layer with no litter camphene was more emitted while organic layer was d-limonene. It was observed that the soil as a sink isoprene at certain points.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. OBJETIVOS.....	13
2.1. Objetivo Geral.....	13
2.2. Objetivos Específicos.....	13
3. METODOLOGIA .....	14
3.1 – Área de estudo .....	14
3.2 – Delineamento amostral.....	15
3.3 - Instrumentação de amostragem .....	16
3.4 – Instrumentação de análise .....	17
3.4.1- Dessorvedor Térmico .....	18
3.4.2- Cromatógrafo a Gás (GC) .....	19
3.4.3- Detector de ionização de chama (FID).....	20
3.4.4- Espectômetro de Massa (MS) .....	20
3.5 - Identificação e Quantificação.....	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1. Isoprenos e Monoterpenps.....	23
4.2. Emissões e a cobertura.....	23
4.3. Emissões e a hora do dia.....	26
4.4. Emissões, temperatura e umidade do solo.....	28
5. CONCLUSÕES .....	32
6. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	32
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	33

## 1. INTRODUÇÃO

De acordo com Koppmann (2007), Compostos Orgânicos Voláteis (COV) são compostos orgânicos com pressão de vapor maior que 10 Pa a 25°C, ponto de ebulição até 260°C à pressão atmosférica, e 15 ou menos átomos de carbono, excluindo o dióxido de carbono e monóxido de carbono, tendo como foco os hidrocarbonetos, porém, excluindo o metano. Por isso, um grande número de grupos de derivados saturados, insaturados, e oxigenados são incluídos dentro de COVs. Compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVBs) incluem os isoprenóides (isopreno e monoterpenos) assim como alcanos, alcenos, álcoois, ésteres, éteres, e ácidos (Kesselmeier & Staudt, 1999).

Os COVs atuam como uma importante fonte de emissão de carbono e na produção de ácidos orgânicos atmosféricos, bem como nas reações fotoquímicas de interesse regional e global, tendo origem tanto biogênicas quanto antropogênicas (Silva, 2010). Como exemplos de compostos orgânicos voláteis de origem antropogênica temos o benzeno, tolueno, xilenos, n-butanol e metilisobutilcetona que são comumente encontrados no ar durante processos industriais, na queima e refinamento de petróleo, etc. Estas substâncias químicas atuam sobre o bem estar da população, podendo atuar sobre o sistema nervoso central como depressoras, que dependendo da concentração e do tempo de exposição, podem causar desde sonolência, tontura, fadiga até narcose e morte (Costa e Costa, 2012). Entre os COVBs o mais abundante é o isopreno, emitido pela vegetação, com destaque para as florestas tropicais (Alves, 2011);  $\alpha$ -pineno, canfeno e D-limoneno, que além de serem emitido pela vegetação, possuem como fonte os microrganismos presentes no solo (Leff & Fierer, 2008). Os oceanos, que apesar de serem uma pequena fonte, podem ser dominantes na emissão de compostos contendo enxofre, como o dimetil sulfeto (DMS) e de isopreno como subproduto da atividade de fitoplâncton; entre outras fontes (Sinha et al., 2006).

Estima-se que sejam emitidos globalmente cerca de 1,8 Gt de COVs por ano. A maior quantidade da emissão é de origem biogênica, sendo cerca de sete vezes maior que as emissões antropogênicas. Como as florestas tropicais são consideradas a principal fonte do

COVBs para a atmosfera, em escala global, os trópicos contribuem com os maiores volumes dessa emissão (Guenther et al., 1999).

Para atmosfera, os COVBs possuem um papel importante, uma vez que afetam o sistema climático, a qualidade do ar, e até certo ponto o ciclo do carbono devido às grandes quantidades emitidas, que, segundo Guenther (1999) pode chegar a 0,5 Gt ( $10^{15}$  g de carbono) de isopreno e 0,8 Gt de outros COVs. Os COVB reagem com o radical hidroxila (OH), com o NO<sub>x</sub>, e com o ozônio (O<sub>3</sub>), mediando a relação entre a atmosfera e biosfera. Seus efeitos atuam no clima e na poluição atmosférica influenciando a formação e crescimento de aerossóis orgânicos secundários (AOS) que influenciam o clima de forma direta (espalhando e absorvendo a radiação solar que chega à atmosfera) e de forma indireta (atuando como núcleo de condensação de nuvem e afetando o perfil de temperatura por aquecer/esfriar a camada da atmosfera em que se encontra), entre muitas outras formas (Artaxo, 2005).

O OH é conhecido como “Detergente da atmosfera” devido sua função de transformar um grande número de gases troposféricos nas suas formas oxidadas. O OH atua como principal agente de oxidação, regulando a concentração e determinando o tempo de vida dos COVs e outros compostos presentes na atmosfera (Andreae & Crutzen, 1997; Rizzo, 2006). Por possuírem uma alta reatividade com OH, os COVBs agem indiretamente sobre o aumento do tempo de vida do metano, e sobre a produção de poluentes, tais como o ozônio troposférico (Laothawornkitkul et al., 2009). Como na região tropical existe uma combinação de altas concentrações de vapor de água e grande disponibilidade de energia solar, há maiores concentrações de OH, sendo a principal região onde ocorre a oxidação do metano e a ciclagem de OH (Leal, 2003), o que demonstra o potencial de estudos das reações químicas entre OH e COVBs e outros gases traço.

O grupo mais estudado de COVBs são os compostos isoprenóides (ou terpenóides), que são compostos de C<sub>5</sub> (ou hemiterpenos). Terpenóides constituem uma grande classe de compostos que contêm combinações da estrutura C<sub>5</sub> isoprenóides; estes incluem compostos C<sub>10</sub> conhecidos como monoterpenos e compostos C<sub>15</sub> sesquiterpenos. Aproximadamente 5.000 diferentes estruturas foram identificadas nas emissões de vegetação, sendo os monoterpenos os mais abundantes.

Inventários de emissões mostram o isopreno e os monoterpenos como os compostos mais emitidos, sendo a vegetação a principal fonte. Álcoois e carbonilas vêm em seguida, Em contraste com isoprenos e monoterpenos, a emissão de outros COVs por plantas e solo tem sido pouco investigada. Uma das explicações pode ser o problema de técnicas de amostragem e análise (Kesselmeier & Staudt, 1999).

Ainda que a vegetação seja a fonte dominante de COVBs em ecossistemas terrestres (Monson & Holland, 2001), altas taxas de produção de COVBs pelo solo têm sido observadas em vários estudos (Stahl & Parkin, 1996; Isidorov & Jdanova, 2002; Leff & Fierer, 2008). No solo, as emissões podem ocorrer em decorrência da decomposição da liteira (Isidorov *et al.* 2003), e da atividade metabólica de bactérias e fungos, que são capazes de produzir uma variedade de COVBs, incluindo muitos que não são comumente produzidos pelas plantas (Stahl & Parkin, 1996; Wheatley, 2002; Isidorov & Jdanova, 2002; Isidorov *et al.* 2003). Deste modo, o solo pode ser considerado uma fonte potencial de COVBs para a atmosfera. Além disso, micróbios do solo podem também consumir uma vasta gama de COVBs, representando um sumidouro em ecossistemas terrestres (Smolander *et al.* 2006), demonstrando uma dinâmica complexa e ainda pouco conhecida, principalmente no que se refere aos tipos e quantidades de COVBs emitidos e a variação devido a diferentes tipos de solo. Isto se torna menos conclusivo quando se considera a região Amazônica, onde só se pode citar o trabalho realizado em nível de solo por Silva (2010).

Investigações na produção de COVBs emitidos pelo solo precisam ser minuciosas, pois existem diversos parâmetros que podem influenciar sua produção. Além da diferença na composição do solo, esses COVBs são fortemente dependentes dos nutrientes e disponibilidade de oxigênio, além do estágio fisiológico dos microorganismos (Insam & Seewald, 2010). A disponibilidade de nutrientes em si é dependente de vários fatores ambientais como umidade do solo, textura do solo e atividade microbiana (McNeal & Herbert, 2009). É importante ressaltar que mesmo variações pequenas na composição do solo e nos fatores ambientais, podem alterar consideravelmente o tipo e a quantidade individual na produção de COVs (Wheatley *et al.*, 1996, 1997). Os valores do pH do solo também influenciam a disponibilidade de nutrientes para os microorganismos podendo afetar a produção dos COVs (Stotzky & Schenck, 1976). Além disso, a temperatura do solo

têm um papel importante na produção dos COVs (Asensio et al., 2007a). Asensio et al.(2007a, b) também confirmaram a dependência na emissão de COVs do solo com fatores ambientais no estudo que elucidou os efeitos da seca nos fluxos de COVs e CO<sub>2</sub>, onde, mudando-se a umidade do solo e a temperatura, observou-se mudanças de COVs e nos seus fluxos.

Os COVs produzidos por bactérias e alguns fungos podem impactar outros indivíduos (Wheatley, 2002). Compostos emitidos por *Bacillus subtilis*, (rizobactéria promotora do crescimento de plantas que funciona como agente potencial para controle biológico de fitopatógenos), por exemplo, atuam promovendo o crescimento de *Arabidopsis thaliana* (planta herbácea da família das Brassicaceae) (Zhang et al., 2007). A repressão de fitopatógenos em solos por COVs emitidos por microorganismos, ou mesmo plantas transgênicas, podem ser uma alternativa futura aos bactericidas e fungicidas convencionais, podendo ajudar a reduzir o risco à saúde de produtores e consumidores (Schöller et al., 1997).

Neste contexto, estes estudos evidenciam a necessidade de se compreender melhor os mecanismos reguladores da emissão e consumo de compostos orgânicos voláteis do solo e suas variações em florestas de terra firme, para contribuir para o entendimento dos ciclos biogeoquímicos e química da atmosfera na Amazônia.

## **2.OBJETIVOS**

### **2.1.Objetivo Geral**

Investigar a emissão de COVs do solo e sua relação com fatores ambientais em uma floresta de terra firme na Amazônia Central.

### **2.2.Objetivos Específicos**

1. Identificar e quantificar as emissões de COVBs do solo e da liteira em três tratamentos distintos (com a camada de liteira; sem a camada de liteira e solo sem a camada superior de matéria orgânica);

2. Avaliar as relações das emissões de COVBs do solo com umidade e temperatura do solo e variação diurna.

### 3.METODOLOGIA

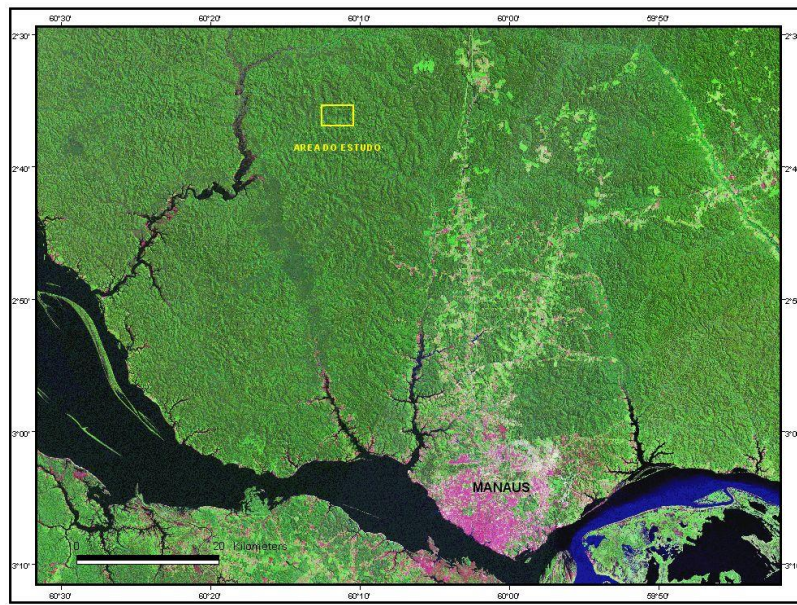
#### 3.1.Área de Estudo

O presente estudo foi realizado na Reserva Biológica do Cuieiras do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA, localizada a 60 Km ao noroeste de Manaus (03°08'S, 60°07'O) com uma área de 22.735 ha (Figura 1). Essa área é um dos principais sítios experimentais do Programa LBA (Programa de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera da Amazônia), onde são monitoradas, desde 1999, variáveis micrometeorológicas (Araújo *et al.* 2002).

O clima local está classificado, segundo Köppen, como Grupo Climático A (Clima Tropical Chuvoso), abrangendo o tipo e variedade climática AmW (chuvas do tipo monções) (RADAMBRASIL, 1978). A temperatura média do ar apresenta baixa amplitude, variando entre 26°C em abril e 28°C em setembro. O ciclo hidrológico é claramente definido pelas estações seca e chuvosa, sendo que a estação chuvosa estende-se de dezembro a abril, com o pico de precipitação de 300 mm em março, e a estação seca de junho a setembro, com precipitação inferior a 100 mm em setembro. A precipitação média anual é de aproximadamente 2400 mm. A umidade relativa do ar varia de 75% em agosto, até 92% em abril (Araújo *et al.* 2002).

A topografia é caracterizada por um gradiente topográfico dividido em platô, vertente e baixio (Ferraz *et al.*, 1998). De acordo com a nomenclatura utilizada pela EMBRAPA (199700, 2006), os solos podem ser classificados como: Latossolo Amarelo distrófico com textura muito argilosa (LAd) no platô, Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico textura argilosa (PVAd) na vertente e Espodossolo Cárnicos Hidromórficos típicos, no baixio. As áreas de platô apresentam solos muito intemperizados com alta retenção de água e teores de argila e alta porosidade total, com predomínio de microporos. Nas vertentes, devido à inclinação, esses solos são submetidos à ação do movimento da

água permitindo o transporte de carbono e nutrientes. São solos de textura média a argilosa, poroso, com bom desenvolvimento de macroporos. Os solos do baixio apresentaram um aumento acentuado na macroporosidade em função do aumento das partículas grossas sendo possível a fácil translocação de carbono orgânico do solo. (Marques, 2009).



**Figura 1.** Em amarelo, Reserva Biológica do Cuieiras. Imagem landsat.

A vegetação é típica de floresta tropical primária não perturbada, com bastante diversidade florística e consiste basicamente de quatro ambientes florestais de terra firme: florestas de platô, vertente, baixio e campinarana (Oliveira & Amaral, 2005). O dossel atinge alturas entre 30-40m, com a ocorrência de aproximadamente 324 espécies e 174 gêneros por ha, apresentando copas globosas, próximas umas das outras, o que resulta em reduzida incidência de radiação de ondas curtas nos estratos inferiores e no solo (Jardim & Hosokawa, 1987; Oliveira *et al.*, 2008).

### 3.2. Delineamento Amostral

Para investigar a emissão dos compostos orgânicos voláteis do solo foi realizada uma campanha de 14 a 20 de maio de 2013 em uma área de platô, no entorno da



torre micrometeorológica (K34). Foram coletadas 72 amostras correspondentes a três diferentes tratamentos: solo com liteira, solo sem liteira e solo sem a camada superior de matéria orgânica. A escolha destes tratamentos se deve ao fato de que mudanças na cobertura do solo podem indicar diferenças quantitativas e variações dos COVs emitidos.

Foram definidos aleatoriamente dois pontos amostrais distintos no raio de 50 metros da torre, distantes entre si por cerca de 25 metros.

### 3.3. Instrumentação de amostragem

A amostragem de cada ponto amostral foi realizada com uma câmara de aço inoxidável (figura 2), medindo 50 cm de comprimento por 30 de largura e 12 cm de altura, totalizando um volume de amostra de aproximadamente 18 litros. Foi escolhido o aço inoxidável por ser um material inerte, diminuindo possíveis alterações dos compostos coletados. Anteriormente a coleta, a base da câmara foi posicionada no ponto de amostragem no dia anterior à coleta e as coberturas do solo, como liteira e matéria orgânica, também foram removidas no dia anterior, para evitar possíveis induções na emissão dos COVBs.



**Figura 2.** À esquerda, base da câmara. À direita, câmara com a tampa fixada à base, bomba e cartuchos acoplados, no momento da amostragem.

Partindo de um sistema estável, a coleta foi realizada por meio da conexão de um cartucho adsorvente à câmara, e uma bomba de sucção de ar (Pocket pump 210-1000, SKC, USA) na extremidade inferior do cartucho.

As amostras foram coletadas durante 2 e 30 minutos a uma taxa de 200 mL min<sup>-1</sup>. Na coleta de 2 minutos, o volume amostrado foi de 400 mL e na de 30 minutos, 6 L.

A determinação do fluxo de emissão em nível de solo foi obtida a partir da seguinte equação:

$$F = C \times \frac{Q}{A}$$

onde  $F$  (μmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) é o fluxo do composto emitido pelo solo;  $C$  (nmol mol<sup>-1</sup>) é a concentração do composto na amostra;  $Q$  é o fluxo de saída da câmara, controlado pela bomba de sucção, que corresponde a 200 ml min<sup>-1</sup> (148 μmol/s); e  $A$  representa a área de cobertura da câmara, que é dada por 0,15 m<sup>2</sup>.

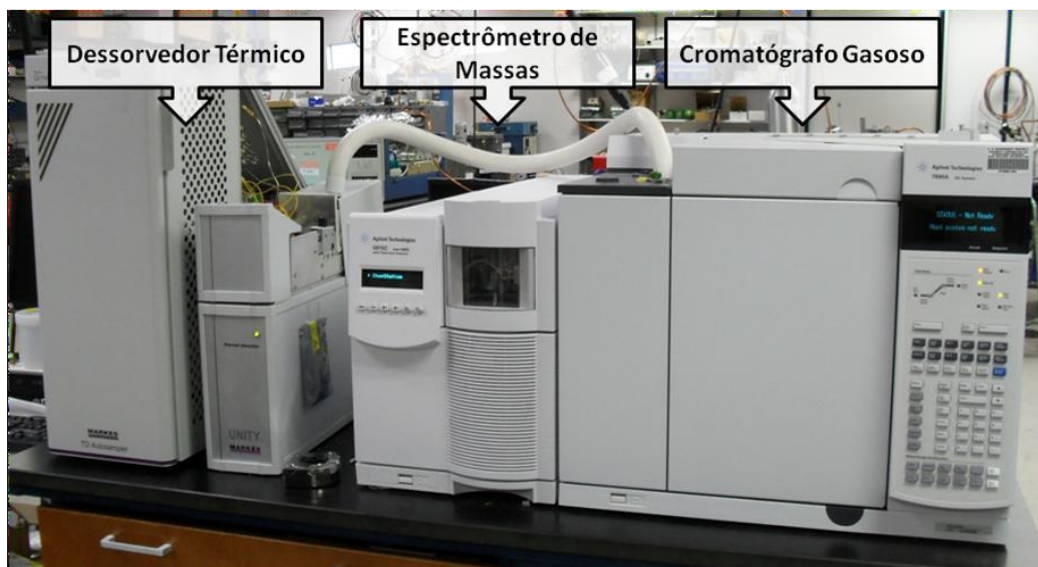
As coletas foram realizadas no período diurno, às 10, 12 e 14 horas.

A temperatura do solo foi medida com o sensor Temp108 (Campbell Scientific, Inc.). A medida é realizada quando o sensor é introduzido no solo na profundidade de 10 cm. A umidade do solo foi medida com o sensor CS 615 (Campbell Scientific, Inc.). O CS615 fornece uma medida do índice de água volumétrica de meios porosos. Este dispositivo é introduzido manualmente no solo, verticalmente ou em um ângulo, na profundidade de 10 cm. Os dados foram gravados num registrador de dados – Datalogger CR23X (Campbell Scientific, Inc.).

As medidas de temperatura e umidade do ar foram realizadas com a estação meteorológica portátil MetPak (Gill Instruments Limited).

### **3.4. Instrumentação de análise**

Os cartuchos utilizados para cada amostra dos COVBs foram analisados em um sistema integrado, que consiste na dessorção dos compostos por um Dessorvedor térmico, e na separação e determinação de cada composto por um Cromatógrafo a Gás acoplado a um Detector por Ionização de Chama (TD-GC-FID) e a um Espectrometro de Massa (MS) (Figura 3). O sistema pertence ao NCAR - National Center For Atmospheric Research, localizada na cidade de Boulder - Estados Unidos.



**Figura 3.** Instrumentação para análise, pertencente ao NCAR. Cortesia: Carina Silva.

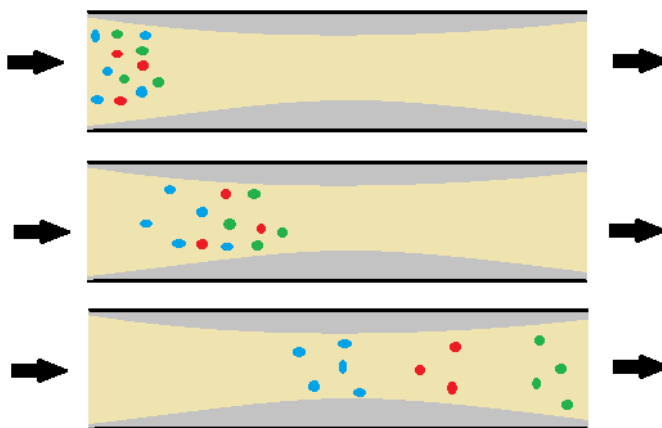
### 3.4.1 – Dessorvedor térmico

A recuperação de COVs adsorvidos em sólidos adsorventes por meio de dessorvedores térmicos é possível devido ao decréscimo do efeito de sorção em altas temperaturas (Wania et al., 2003; Piceli, 2005). O dessorvedor térmico (DT) realizam atividades automaticamente: a dessorção dos compostos do cartucho, a concentrações dos compostos em uma armadilha fria e a injeção da amostra em cromatógrafos gasosos. O DT realiza duas funções na dessorção: o oxigênio e a água são retiradas do cartucho adsorvente quando esse é pressurizado e purgado em temperatura elevada, buscando assim evitar possíveis problemas nos detectores. É, então, aquecido a uma temperatura pré-selecionada durante um tempo anteriormente definido. Um fluxo de gás Helio leva os compostos desprendidos para a concentração em uma armadilha fria. Após a transferência total dos compostos (do amostrador para esta armadilha fria) é iniciado o aquecimento rápido, onde os compostos são mais uma vez dessorvidos e transferidos para a coluna cromatográfica. A transferência da amostra do dessorvedor para a coluna é feita através de uma linha de transferência aquecida.

### 3.4.1- Cromatógrafo Gasoso (GC)

A cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: a fase estacionária, e a fase móvel.

O método consiste na introdução da amostra em uma corrente de gás inerte, normalmente hidrogênio, hélio, nitrogênio ou argônio, que atuarão como gás de arraste. O fluxo de gás passa pela coluna empacotada através da qual os componentes da amostra se deslocam a velocidades influenciadas pelo grau de interação de cada componente com a fase estacionária não volátil. As substâncias que têm a maior interação com a fase estacionária são retidas por mais tempo e, por tanto, separadas daquelas de menor interação. À medida que as substâncias eluem da coluna, podem ser quantificadas por um detector e/ou tomadas para outra análise.



**Figura 4.** Ilustração de como ocorre a separação nos compostos no GC.

Nesse trabalho, a dessorção térmica foi realizada através de um processo de duas fases, em que o cartucho adsorvente foi inicialmente dessorvido em 275 °C, enquanto passou um fluxo de hélio utilizando um amostrador automático de TD-comercial (Markes Ltd, Ultra Série 2). A amostra foi transferida através de uma linha aquecida para uma armadilha de focagem que foi embalada com Tenax-TA e resfriada a 0 °C por meio de um

Peltier (Markes, Unidade 1). Uma vez que a totalidade da amostra foi transferida para esta armadilha intermediária, foi rapidamente aquecido a 300 °C e injectou-se no GC através do gás de arraste (hélio). O GC foi resfriado a -30 °C e a temperatura programada para aumentar até 275 °C. A separação ocorreu em uma coluna de GC capilar (Restek Rxi-5Sil MS, 0,25 mm de diâmetro, 250 filme microm, 30 m) antes que a amostra fosse dividida entre os dois detectores (FID e MS).

### **3.4.3- Detector de ionização de chama (FID)**

O detector utilizado nesse trabalho foi o FID, pois oferece alta sensibilidade, estabilidade, leitura rápida e precisa da concentração total de compostos para níveis tão baixos como ppb. Sua desvantagem é que destrói a amostra.

O detector de ionização de chama consiste em uma chama de hidrogênio (H<sub>2</sub>)/ ar e um prato coletor. Os íons são gerados pela combustão de compostos orgânicos na chama, sendo então recolhidos em um eletrodo colocado a poucos milímetros da parte superior da chama e produzindo um sinal elétrico. Os íons e elétrons que se formaram na chama que ficam presos em um eletrodo coletor permitem que uma corrente flua no circuito externo. Pequenos sinais de corrente são ampliados e passados para o registrador. A corrente é proporcional aos íons formados, o que depende da concentração dos compostos.

### **3.4.4- Espectômetro de Massa (MS)**

A espectrometria de massas (MS) utiliza o movimento de íons em campos elétricos e magnéticos para classificá-los de acordo com sua relação massa-carga. Através desse processo é obtido um padrão de fragmentação característico e informações sobre as características estruturais da molécula (Piceli, 2005). A fragmentação de massa é uma técnica de alta sensibilidade e seletividade que permite determinar e quantificar compostos traços, por meio da qual as substâncias químicas se identificam, separando os íons gasosos nos campos elétricos e magnéticos.

Os espectrômetros de massas constam de quatro partes básicas: um sistema de manipulação para introduzir a amostra desconhecida no equipamento; uma fonte de íon, na qual é produzido um feixe de partículas proveniente da amostra; um analisador que separa partículas de acordo com a massa; um detector, no qual os íons separados são recolhidos e caracterizados.

Os modelos de analisadores mais comuns incluem os analisadores de quadrupolo, de setor magnético e analisadores de massa por tempo de voo. Nas análises realizadas para esse trabalho foi utilizado o quadrupolo. Um campo quadrupolo é formado por quatro rolos paralelos aos quais aplica-se uma corrente contínua que afeta o percurso dos íons viajando pelo trajeto centralizado entre os 4 rolos. Para as voltagens dadas, somente os íons de uma relação massa- carga determinada podem passar através do filtro do quadrupolo, enquanto os outros são varridos como moléculas descarregadas. Ao variar os sinais elétricos a um quadrupolo, pode-se variar a faixa da relação massa-carga transmitida. Isto possibilita a varredura espectral.

### **3.5 - Identificação e Quantificação**

A identificação dos compostos presentes na amostra foi feita com o espectrômetro de massa. Utilizando-se a biblioteca NIST, que possui mais de 65.000 espectros de compostos puros, localizados no software do Agilent G1701EA GC/MSD ChemStation®, foi feita a comparação dos tempos de retenção (R.T.) e da massa espectral com padrões já conhecidos e da fragmentação de um determinado composto presente na amostra e da biblioteca, podendo assim, identificar o composto.

Foram usados os cromatogramas do sinal SIM (Monitoramento Seletivo de Íons), pois permite selecionar íons específicos de um composto alvo, conseguindo, assim, identificar e quantificar a níveis traços na complexa mistura, com maior precisão, evitando possíveis erros.

A quantificação dos COVs foi realizada com a utilização de curvas de calibração de padrões certificados. Foram usadas duas técnicas de calibração, com padrões internos e externos. Usa-se um padrão interno para o qual deve ser escolhida uma substância que não existe na amostra, nesse caso utilizou-se o DHN (Decahidronaftaleno). É normalmente

incorporada à solução da amostra antes da injeção no cromatógrafo. Especialmente aconselhável quando alta precisão é necessária porque o padrão interno sofre as mesmas condições da substância de interesse durante a corrida cromatográfica. Para padrão externo foram utilizados Canfeno (84,6 ppb, 250 ml) e Isopreno (127,9 ppb, 250 ml). As calibrações foram realizadas a cada 15 - 20 amostras.

#### **4.RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Foram encontrados um total de 315 compostos durante as análises. Nesse grande grupo, nem todos podem ser mencionados como emissões biogênicas, principalmente do solo. Isso se deve em decorrência de algumas variáveis que podem ter levado à contaminação na amostra. Essa possível contaminação pode ser pelo próprio aquecimento do material adsorvedor do cartucho de coleta, que em decorrência das altas temperaturas para que ocorra a dessorção dos compostos e a análise dos mesmos, pode liberar alguns compostos, como exemplo o Hexametil- ciclotrisiloxano e o Dissulfito de carbono. Outra razão seria a liberação de alguns compostos pela coluna cromatográfica, que pelo mesmo motivo citado anteriormente, ou seja, elevadas temperaturas necessárias para a realização da separação dos compostos (nesse caso no Cromatógrafo Gasoso), poderia estar liberando alguns compostos.

Apesar de se ter certeza de alguns dos 315 compostos serem contaminantes, não tem como afirmar, no exato momento, quais são eles, devido à grande falta de informações das emissões do COVBs pelo solo na Amazônia. Ainda assim, excluindo algumas emissões não reais, há uma enorme variedade de compostos sendo emitidos pelo solo e pela liteira que precisam ser mais bem pesquisados.

Sendo assim, a grande maioria das pesquisas se restringem a um determinado grupo alvo de COVBs, especialmente os que são mais emitidos. Leff & Fierer (2008) encontrou um total de 100 compostos emitidos por diferentes tipos de solo nos Estados Unidos, demonstrando a grande complexidade e variedade das emissões.

Os Isoprenóides são compostos orgânicos voláteis de origem biogênica, e por esse motivo foi escolhido para que possamos analisar suas emissões e a variação das mesmas.

#### 4.1. Isopreno e Monoterpenos

Para análise das emissões com relação à cobertura do solo, foram definidos os seguintes isoprenoides: Isopreno,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, Canfeno e D-Limoneno, por ter havido emissão na grande maioria das amostras em quantidades que puderam ser identificadas. Nas demais amostras, não exclui-se alguma emissão, porém, as possíveis emissões foram abaixo no limite de sensibilidade dos instrumentos de análise. Na tabela 1 pode-se ver a quantidade de amostras em que foram encontradas emissões, do total de 72 cartuchos amostrados.

Tabela 1. Compostos mais frequentes, suas fórmulas, íons mais abundantes, tempo de retenção (R.T.) e o número de amostras encontradas do total de 72.

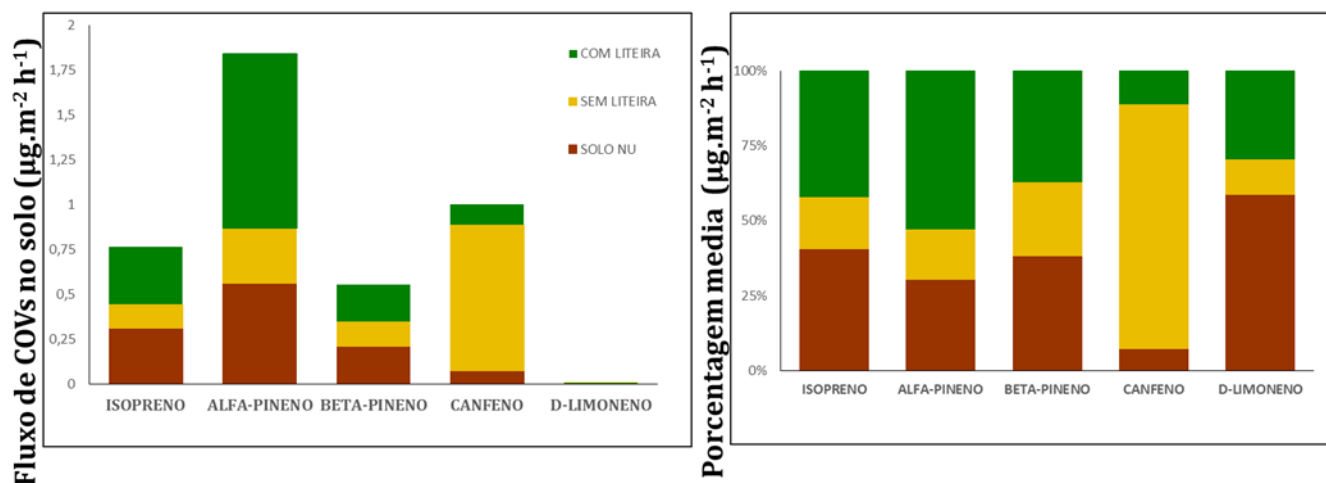
Composto	Fórmula	Ion mais abundante	R.T.	N. de amostras
Isopreno	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	67	4,35	18/72
$\alpha$ -pineno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	93	17,71	42/72
$\beta$ -pineno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	93	19,44	39/72
Canfeno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	93	18,31	26/72
D-Limoneno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	68	21,42	34/72

#### 4.2. Emissões e a cobertura

O Isopreno apresentou um fluxo médio de 0,271  $\mu\text{g.m}^2.\text{h}^{-1}$ , com máxima de 2,938  $\mu\text{g.m}^2.\text{h}^{-1}$  e mínima de 0,004  $\mu\text{g.m}^2.\text{h}^{-1}$ . Foi observado, entre as amostras, altos fluxos do de Isopreno nas coletas de 2 minutos e valores bem menores nas amostras de 30 minutos. Apesar de esse fato não ter ocorrido em todos os pontos coletados, pode-se perceber claramente que em alguns pontos o solo funcionou como sorvedouro de Isopreno. Esse fato já tinha sido sugerido por Silva (2010), e foi comprovado para outros monoterpenos, como  $\alpha$ -pineno e D-limoneno, por Asensio et al, 2007, onde foi observado que com o aumento



progressivo da temperatura, o solo passou de emissor para sorvedouro para alguns COVBs, mas não para as emissões totais. O fato de ter havido grande variação nessa emissão, hora se caracterizando como emissor, hora como sorvedouro, deve estar relacionada à variedade na composição e nos microrganismos presentes no solo, já que raízes e microrganismos do solo são consideradas as principais fontes de emissão de COVs do solo (Ping & Boland, 2004), acumulando ou degradando alguns compostos orgânicos, mas de acordo com Yoo & Day (2002), alguns microrganismos podem consumi-los.

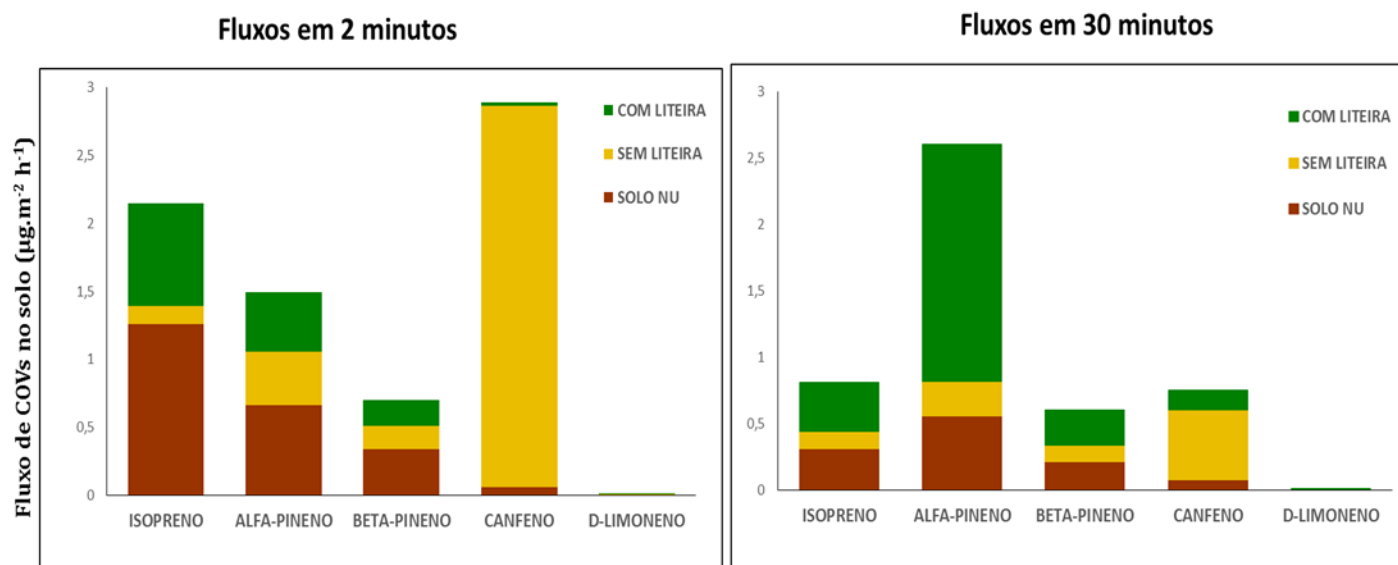


**Figura 5.** À esquerda, média das emissões por composto em  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  e à direita, porcentagem dos compostos, ambos com relação à cobertura do solo.

A média do fluxo total de  $\alpha$ -Pineno foi de  $0,574 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , com máxima de  $8,71 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  e mínima de  $0,003 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . A maior fonte de  $\alpha$ -Pineno foi no solo com a camada de liteira, com fluxo de  $0,970 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . O  $\beta$ -pineno apresentou emissões similares nas três coberturas, sendo ligeiramente menor no solo sem liteira com média de  $0,137 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , sendo a média total de  $0,189 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . A maior emissão de Canfeno foi no solo sem liteira, com  $0,814 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , apresentando média total de  $0,279 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . O D-limoneno apresentou média total de  $0,002 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . As emissões apresentaram-se homogêneas nos diferentes substratos, sendo ligeiramente menor na camada sem liteira, com  $0,0008 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . As média, máximas e mínimas podem ser vistas na tabela 2.

Tabela 2. Fluxo das diferentes coberturas do solo: médias, máximas, mínimas e soma das médias totais, de opreno,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, canfeno e d-limoneno.

Fluxo ( $\mu\text{g.m.}^{-2}.\text{h}^{-1}$ )		Isopreno	$\alpha$ -Pineno	$\beta$ -Pineno	Canfeno	D-Limoneno	
Camada com liteira	Média	0,32	0,97	0,21	0,11	0,00	$\Sigma = 1,61$
	Máxima	2,94	8,71	1,29	0,56	0,03	
	Mínima	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	
Camada sem liteira	Média	0,13	0,31	0,14	0,81	0,00	$\Sigma = 1,39$
	Máxima	0,36	1,08	0,67	3,05	0,00	
	Mínima	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Solo nu	Média	0,31	0,56	0,21	0,07	0,00	$\Sigma = 1,16$
	Máxima	1,92	3,00	1,12	0,48	0,02	
	Mínima	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	



**Figura 6.** Fluxos de COVs com relação a mudança da cobertura vegetal (solo com liteira, solo sem liteira e solo nu). À esquerda percentagem média das emissões por composto em  $\mu\text{g.m.}^{-2}.\text{h}^{-1}$  na coleta de 2 minutos, e à direita com fluxo de 30 minutos.

Como podemos ver na figura 5, as emissões da camada com liteira e com solo nu são relativamente parecidas, sendo as emissões da camada sem liteira menor. Uma possível explicação é que as emissões da camada com liteira ocorrem em grande parte como resultado da volatilização das folhas no chão da floresta, porém não se sabe se essas emissões são provenientes de folhas recém caídas, ou já da atividade microbiana atuando na decomposição da liteira. A remoção desta camada (para revelar o solo sem liteira) apresentou uma camada em que o teor de monoterpenos das amostras foi reduzido, com exceção do Canfeno, possivelmente por degradação, evaporação ou lixiviação, resultando numa redução da taxa de emissão (Asensio, 2008). O aumento dramático observado após a remoção da segunda camada pode ser explicado por uma lesão do sistema radicular fino que existe em alguns centímetros abaixo da superfície, um fenômeno também observado por Hayward (2001) que pesquisou as diferenças nas taxas de emissão com relação as diferentes camadas do solo em uma floresta de coníferas na Inglaterra. Esta mudança de baixa taxa de emissão e alta taxa de emissão entre as superfícies sugere que, embora o solo nu tenha potencial de emitir uma quantidade considerável de monoterpenos quando perturbadas, danificada ou exposta, sob condições normais, a sua contribuição para o fluxo de ar do solo é desprezível. Fluxos para a atmosfera, portanto, em um ambiente não perturbado, parecem ter origem principalmente a partir da liteira na superfície do solo.

#### **4.3. Emissões e hora do dia**

As coletas dos COVs se deram em três horas distintas: às 10, 12 e 14 horas. Além de ser o tempo necessário para a amostragem dos diferentes pontos, essa metodologia também visou buscar encontrar alguma relação entre o fluxo e a variação diurna.

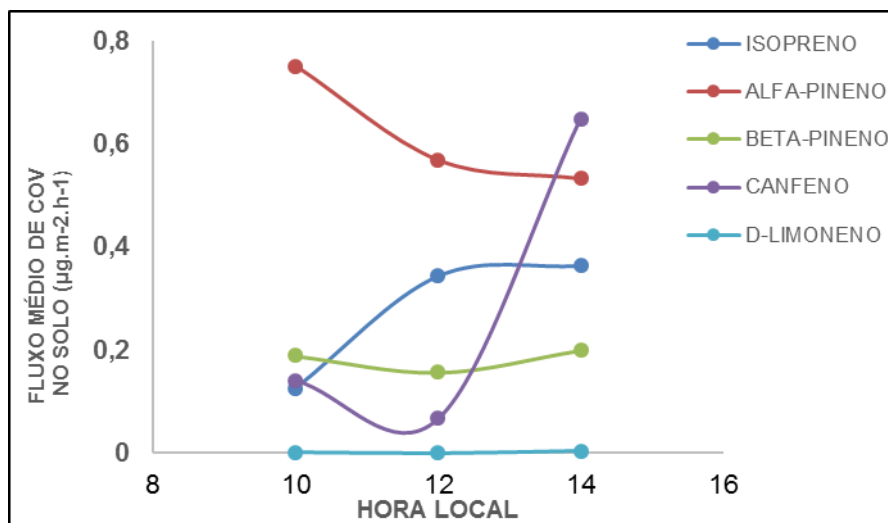
Como pode ser visto na figura 7, os diferentes isoprenoides se comportaram de forma distintas com relação às horas do dia. O Isopreno, às 10 horas, apresentou um fluxo médio de  $0,17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , aumentando a emissão às 12 horas e permanecendo estável às 14 horas, com média de  $0,38 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . O  $\alpha$ -Pineno apresentou maior emissão às 10, com média de  $0,78 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , diminuindo consideravelmente ao meio-dia para  $0,59 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . O  $\beta$ -pineno variou pouco, sendo as maiores emissões às 10 e 14 h, com  $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , e

uma leve diminuição ao meio-dia, com  $0,18 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . O canfeno foi o compostos que se apresentou com maior diferencial entre os demais em todas as variáveis apresentadas, e o mesmo ocorreu com a variação diurna, sendo que às 14 horas teve sua maior emissão, com média de  $0,67 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . O d-limoneno teve pequeno fluxo nas três diferentes horas amostradas, não apresentando diferença.

Tabela 3. Concentrações das diferentes coberturas do solo: médias, máximas, mínimas e soma das médias totais, de de isopreno,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, canfeno e d-limoneno.

Concentração (ppbv)		Isopreno	$\alpha$ -Pineno	$\beta$ -Pineno	Canfeno	D-Limoneno	
Camada com liteira	Média	1,33	1,99	0,43	0,22	5,20	$\Sigma = 9,17$
	Máxima	12,11	17,94	2,66	1,15	55,34	
	Mínima	0,12	0,02	0,00	0,01	0,11	
Camada sem liteira	Média	0,54	0,64	0,14	0,81	1,89	$\Sigma = 4,02$
	Máxima	1,49	2,22	1,39	6,27	8,41	
	Mínima	0,03	0,01	0,01	0,01	0,08	
Solo nu	Média	1,29	1,15	0,44	0,13	4,99	$\Sigma = 8,01$
	Máxima	7,94	6,18	2,32	0,99	33,34	
	Mínima	0,13	0,03	0,01	0,0074	0,05	

Essa variação diurna deve-se possivelmente a mudança de temperatura do solo, já que o solo tende a aquecer ao longo das horas do dia. Isso explica a maior emissão de alguns compostos quando o solo aquece, pois aumenta a volatilidade de alguns isoprenoides, como no caso do isopreno, onde sua emissão é dependente de temperatura. No caso dos compostos em que a emissão diminuiu, pode ser em consequência da diminuição do potencial radicular (Primavesi, 2008) ou do consumo desses COVs pelos microrganismos presentes no solo.



**Figura 7.** Variação diurna de isopreno,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, canfeno e d-limoneno.

#### 4.4. Emissões, temperatura e umidade do solo

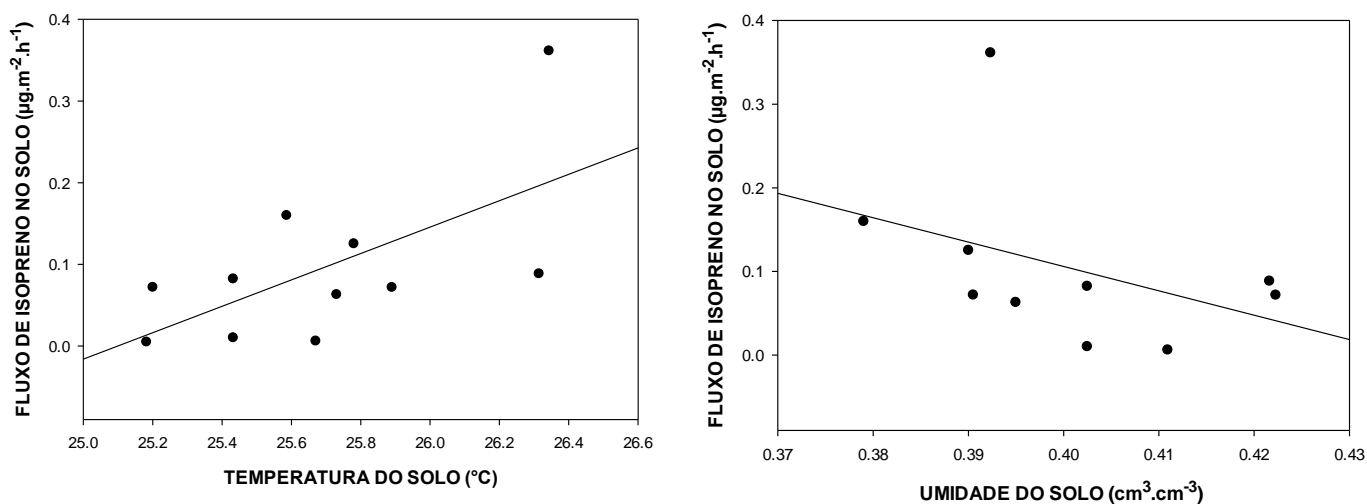
Tanto a umidade como a temperatura do solo são relatados por influenciar os processos físicos dos COVs no solo (adsorção, dissolução, volatilização) e também os processos biológicos de biodegradação por microrganismos, absorção pelas plantas) (Johnsen et al., 2005), que por sua vez afetam as taxas de troca dos compostos no solo.

O aumento da umidade do solo resultou em menor emissão de isopreno e d-limoneno. Para  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno e canfeno, obteve-se maior emissão. O aumento da umidade do solo pode favorecer uma maior atividade microbiana de tipos que consomem ou emitem esses compostos (Asensio, 2008). A biodegradação de COV pelos microrganismos do solo e das raízes pode ser responsável pela diminuição nas taxas de emissão de alguns compostos (Van Roon et al., 2005), bem como a adsorção física de COV para a água, as partículas da superfície do solo ou orgânicos matéria e dissolução (separação) de COVs em água (Pignatello & Xing, 1996).

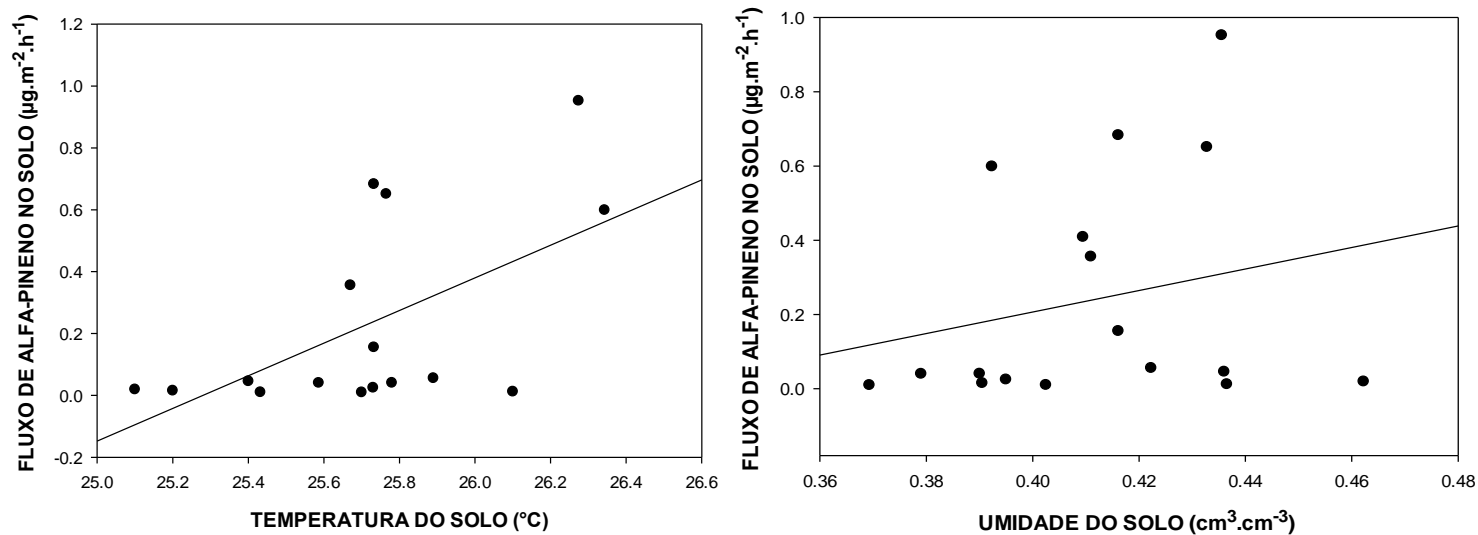
O aumento da temperatura do solo aumentou as taxas de emissão do isopreno,  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno. Asensio (2008) mediu a taxa de CO<sub>2</sub>, que teve crescimento exponencial durante seu experimento, paralelo às amostragens de COVs, demonstrando que esse

aumento na emissão pode ocorrer em decorrência da maior atividade microbiana e, possivelmente, maior atividade microbiana consumindo esses compostos, como ocorreu durante o tratamento da umidade do solo. No entanto, a taxa de volatilização pode ser maior do que a taxa de absorção, para outros compostos, como foi o caso do canfeno e d-limoneno.

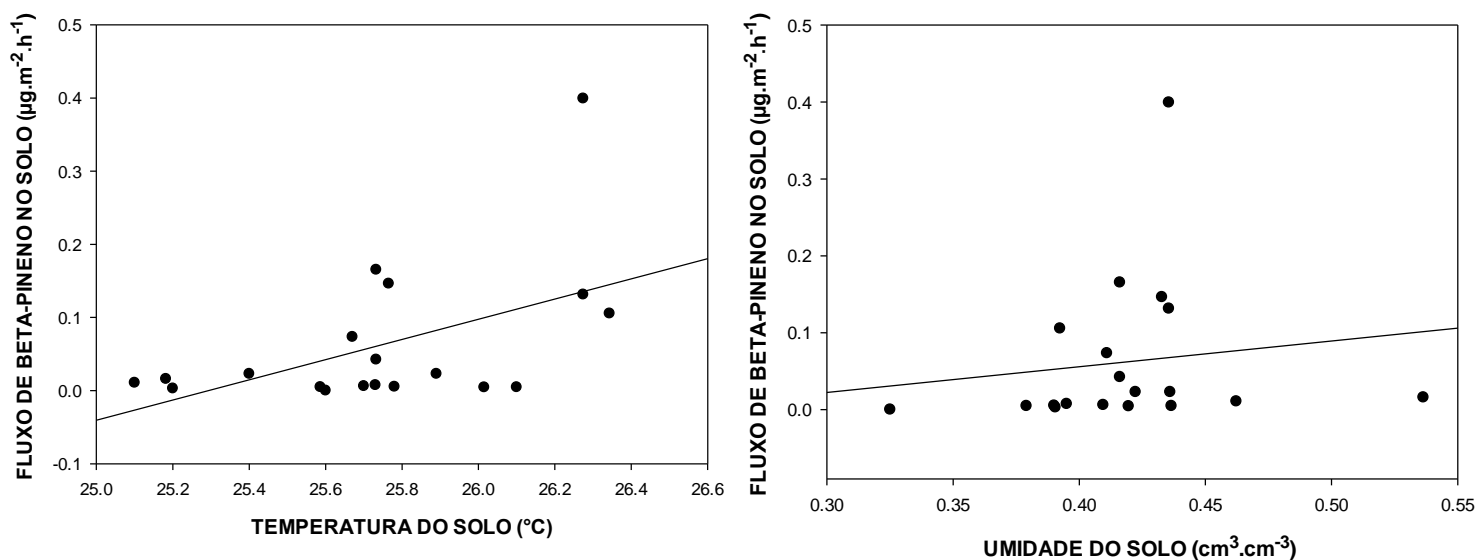
Nesses casos, a estatística parece mostrar que não há relação entre os fluxos e a temperatura e umidade (ver figuras 8 a 12), e sugere que outras variáveis poderiam estar influenciando esses aumentos ou diminuições nas emissões. No entanto, a pequena variação na temperatura e umidade do solo durante o período de amostragem torna difícil desenvolver um relacionamento estatisticamente sólido entre a temperatura e umidade do solo e a taxa de emissão.



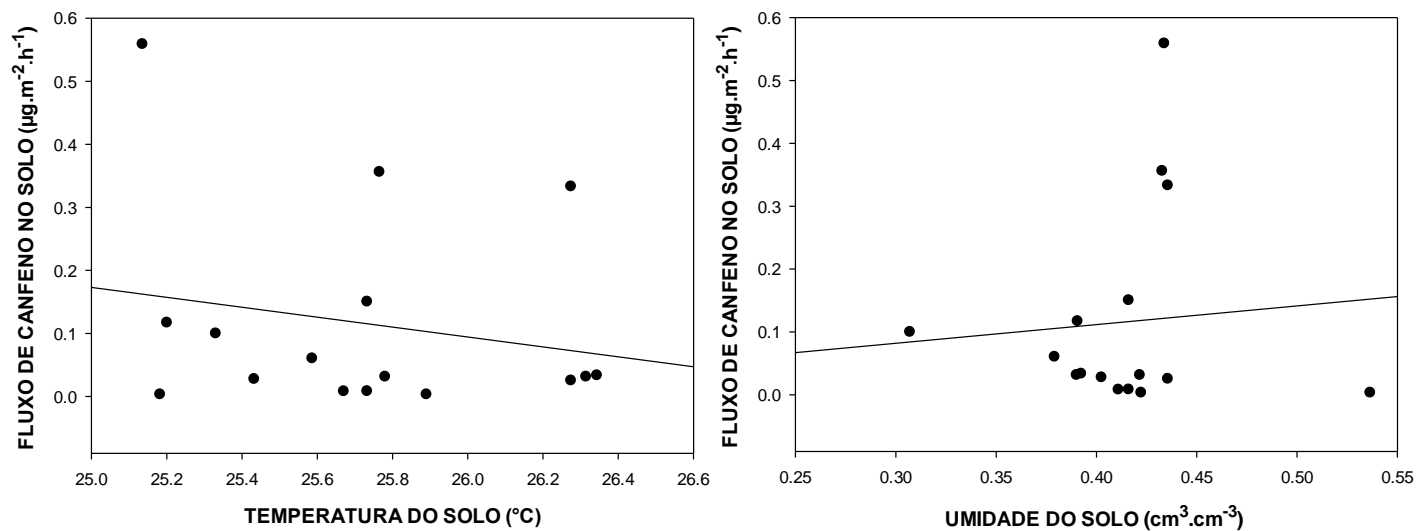
**Figura 8.** Relação estatística entre o fluxo de isopreno no solo em  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  e, à esquerda, temperatura do solo, e à direita, umidade do solo.



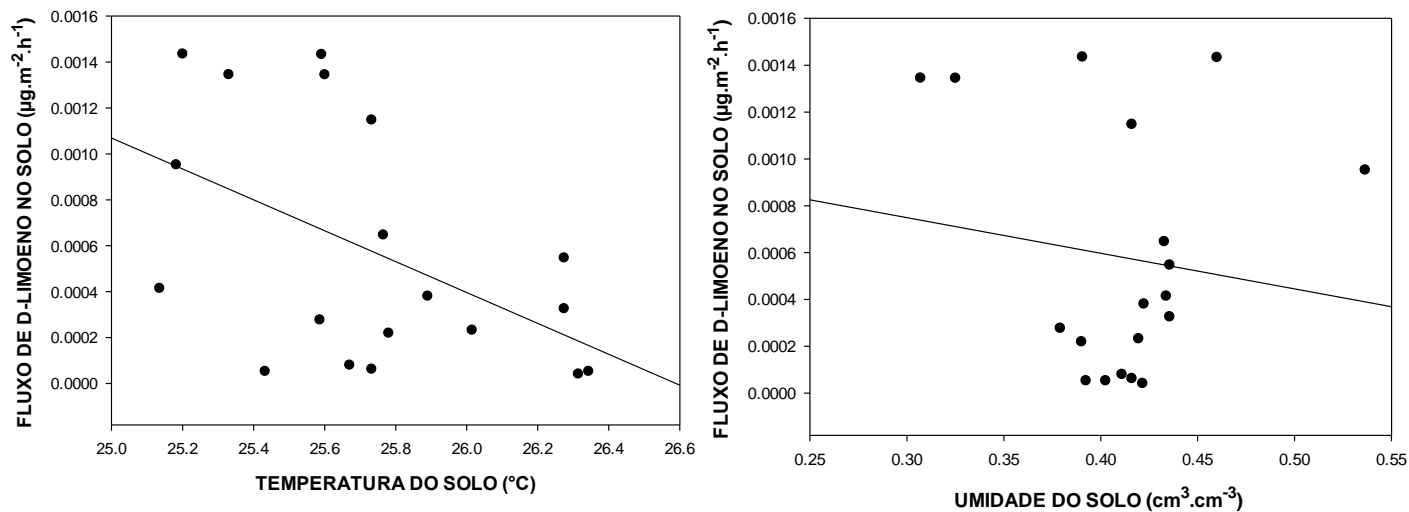
**Figura 9.** Relação estatística entre o fluxo de  $\alpha$ -pineno no solo em  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  e, à esquerda, temperatura do solo, e à direita, umidade do solo.



**Figura 10.** Relação estatística entre o fluxo de  $\beta$ -pineno no solo em  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  e, à esquerda, temperatura do solo, e à direita, umidade do solo.



**Figura 11.** Relação estatística entre o fluxo de canfeno no solo em  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  e, à esquerda, temperatura do solo, e à direita, umidade do solo.



**Figura 12.** Relação estatística entre o fluxo de D-limoneno no solo em  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  e, à esquerda, temperatura do solo, e à direita, umidade do solo.



## 5. CONCLUSÕES

Com relação à emissão de compostos orgânicos voláteis em solos de uma floresta tropical, o presente estudo indicou que:

- Há uma enorme diversidade de COVs provenientes dos solos florestais
- Entre os isoprenóides, os compostos com maior frequência e mais abundantes foram o  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, canfeno e d-limoneno.
- Dos diferentes tratamentos, a camada com liteira foi mais abundante na emissão de  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno. A camada sem liteira emitiu mais canfeno e no solo nu a maior emissão foi de d-limoneno.
- Observou-se o solo como sorvedouro de isopreno em determinados pontos.
- O aumento da temperatura representou um aumento no fluxo de isopreno,  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno. Já para o canfeno e d-limoneno o aumento da temperatura influenciou de forma negativa suas emissões.
- O  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, e canfeno tiveram suas emissões elevadas quando os níveis de umidades foram maiores, enquanto o isopreno e o canfeno tiveram uma diminuição das emissões.

## 6. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para futuros trabalhos emissões de compostos orgânicos voláteis pelo solo, recomenda-se aumentar a variabilidade temporal, para que possamos saber a sazonalidade nas emissões e aumentar também a variabilidade espacial, para conhecimento das emissões com relação ao tipo de solo. Além disso, o uso de uma maior variedade de cartuchos com diferentes materiais adsorventes é de grande importância para que diferentes tipos de moléculas possam ser estudadas e, para isso, é necessário também uma maior variedade de padrões para o GC-MS/FID.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alves, E. G. (2011) Emissão de isopreno em função da fenologia foliar de *Eschweilera coriácea* (DC.) S. A. Mori sob diferentes condições de luz e temperatura em floresta Primária. Dissertação de Mestrado. Instituto Nacional de Pesquisas da Amazonia – INPA, Manaus-AM. 97p.

Andreae, M.O.; Crutzen, P.J. (1997). "Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry". *Science* 276 (5315): 1052–1058. doi:10.1126/science.276.5315.1052.

Araújo, A. C.; Nobre, A. D.; Kruijt, B.; Elbers, J. A.; Dallarosa, R.; Stefani, P.; von Randow, C.; Manzi, A. O.; Culf, A. D.; Gash, H. C.; Valentini, R.; Kabat, P. (2002) Comparative measurements of carbon dioxide fluxes from two nearby towers in a central Amazonian rainforest: The Manaus LBA site. *Journal of Geophysical Research*, 107: 8090.

Artaxo, Paulo ; Gatti, Luciana V. ; A.M. Cordova ; Longo, K.M. ; Freitas, S.R. ; Pauliquevis, Theotonio ; Procopio, A.S. ; Rizzo, L. V. (2005). Química atmosférica na Amazônia: A floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. *Acta Amazonica*, v. 35, p. 185-196.

Asensio D, Peñuelas J, Llusà J, Ogaya R, Filella I (2007a) Interannual and interseasonal soil CO<sub>2</sub> efflux and VOC exchange rates in a Mediterranean holm oak forest in response to experimental drought. *Soil Biol Biochem* 39:2471–2484.

Asensio D, Peñuelas J, Ogaya R, Llusà J (2007b) Seasonal soil VOC exchange rates in a Mediterranean holm oak forest and their responses to drought conditions. *Atmos Environ* 41:2456 –2466.

Asensio D, Owen S, Llusà J, Peñuelas J (2008a) The distribution of volatile isoprenoids in the soil horizons around *Pinus halepensis* trees. *Soil Biol Biochem* 40:2937–2947.

Costa, M. F. B.; Costa, M. A. F. (2002) Exposição ocupacional a compostos orgânicos voláteis na indústria naval. *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 3, 384-386.

Koppmann, R. (2007) *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. Edited by University of Wuppertal, Germany. 522p.

EMBRAPA (1997) *Manual de Métodos de Análises de Solos*, Centro Nacional de Pesquisas de Solos. SBLCS, Rio de Janeiro.

EMBRAPA (2006) *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rio de Janeiro, EMBRAPA-CNPS, 412 p.

Ferraz, J.; Ohta, S.; Sales, P.C. (1998) Distribuição dos solos ao longo de dois transectos em floresta primária ao norte de Manaus (AM). In: Higuchi, N.; Campos, M.A.A.; Sampaio, P.T.B.; Santos, J.(Ed.) *Pesquisas florestais para a conservação da floresta e reabilitação de áreas degradadas da Amazonia - Manaus. Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus*. pp. 111-143.

Guenther, A.; Baugh, B.; Brasseur, G.; Greenberg, J.; Harley, P.; Klinger, L.; Serca, D.; Vierling, L. (1999) Isoprene emission estimates and uncertainties for the Central African EXPRESSO study domain. *Journal of Geophysical Research*, 104: 30625–30639.

Hayward, S.; Muncey, R.J.; James, A.E.; Halsall, C.J.; Hewitt, C.N. (2001) Monoterpene emissions from soil in a Sitka spruce forest. *Atmospheric Environment* 35: 4081–4087.

Insam, H; Seewald, M. S. A. (2010) Volatile organic compounds (VOCs) in soils. *Biol. Fertil. Soils*. 46:199-213.

Isidorov, V. & Jdanova, M. (2002) Volatile organic compounds from leaves litter. *Chemosphere*, 48: 975–979.

Isidorov, V.A.; Vinogorova, V.T. & Rafalowski, K. (2003) HS-SPME analysis of volatile organic compounds of coniferous needle litter. *Atmospheric Environment*, 37: 4645–4650.

Jardim, F. C. S.; Hosokawa, R. T. (1987) Estrutura da floresta equatorial úmida da Estação Experimental de Silvicultura Tropical do INPA. *Acta Amazonica*, 16/17(único): 411-508.

Johnsen, A.R. et al. (2005) Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution*, Oxford, v.133, n.1, p.71-84.

Kesselmeier, J.; Staudt, M. (1999) Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 33: 23-88.

Laothawornkitkul, J., Taylor, J. E., Paul, N. D., and Hewitt, C. N. (2009) Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. *New Phytologist*, 184, 276-276.

Leal, A.M.C. (2003) Gases traço na Amazônia: Variabilidade sazonal e temporal de O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> e CO em ambientes de pastagem e floresta. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo. 158p.

Leff, J.W. & Fierer, N. (2008) Volatile organic compound (VOC) emissions from soil and litter samples. *Soil Biology & Biochemistry*, 40: 1629–1636.

Marques, J. D. de O. 2009. Influência de atributos físicos e hídricos do solo na dinâmica do carbono orgânico sob diferentes coberturas vegetais na Amazônia Central. Tese de doutorado. INPA/UFAM, Manaus.

McNeal KS, Herbert BE (2009) Volatile organic metabolites as indicators of soil microbial activity and community composition shifts. *Soil Sci Soc Am J* 73:579–588

Monson, R. K., and E. A. Holland (2001), Biospheric trace gas fluxes and their control over tropospheric chemistry, *Annu. Rev. Ecol. Syst.*, 32, 547–576.

Oliveira, A. N.; Amaral, I. L. (2005) Aspectos florísticos, fitossociológicos e ecológicos de um sub-bosque de terra firme na Amazônia Central, Amazonas, Brasil. *Acta Amazonica*, 35: 1-16.

Oliveira, A. N.; Amaral, I. L.; Ramos, M. B. P.; Nobre, A. D.; Couto, L. B.; Sahdo, R. M. (2008) Composição e diversidade florístico-estrutural de um hectare de floresta densa de terra firme na Amazônia Central, Amazonas, Brasil. *Acta Amazonica*, 38: 627-642.

Piceli, P.C. 2005. Quantificação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno no ar de ambientes ocupacionais. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina. 132p.

Ping L, Boland W (2004) Signals from the underground: bacterial volatiles promote growth in *Arabidopsis*. *Trends Plant Sci* 9(6):263–266

Pignatello JJ, Xing B (1996) Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ Sci Technol* 30(1):1–11

Primavesi, A. (2006) Manejo ecológico do solo. 18ed. São Paulo: Nobel.

Radambrasil (1978) Programa de Integração Nacional. Levantamentos de Recursos Naturais. V. 10 (Santarém)-RADAM (projeto) DNPM, Ministério de Minas e Energia. Brasil. 626p.

Rizzo, L.V. (2006) Os fluxos turbulentos de partículas e de compostos orgânicos voláteis, e

a distribuição vertical de aerossóis na baixa troposfera da Amazônia. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo. 179p.

Schöller C, Molin S, Wilkins S (1997) Volatile metabolites from some Gram-negative bacteria. *Chemosphere* 35:1487–1495

Silva, C. P. (2010) Estudos observacionais das principais fontes de emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC) em floresta intacta de terra firme na Amazônia Central. Dissertação de Mestrado. Instituto Nacional de Pesquisas da Amazonia – INPA, Manaus-AM. 91p.

Sinha P, Dube BK, Sriastava P, Chatterjee C. 2006. Alteration in uptake and translocation of essential nutrients in cabbage by excess lead. *Chemosphere* 65:651-656.

Smolander, A., R. A. Ketola, T. Kotiaho, S. Kanerva, K. Suominen, V. Kitunen. (2006) Volatile monoterpenes in soil atmosphere under birch and conifers: Effects on soil N transformations, *Soil Biology Biochemistry* 38(12): 3436–3442.

Stahl, P.D., Parkin, T.B. (1996) Microbial production of volatile organic compounds in soil microcosms. *Soil Science Society of America Journal* 60, 821–828.

Stotzky G, Schenck S (1976) Volatile organic compounds and microorganisms. *CRC Crit Rev Microbiol* 4:333–382.

Van Roon A, Parsons JR, Te Kloeze A, Govers HAJ (2005) Fate and transport of monoterpenes through soils. Part I. Prediction of temperature dependent soil fate model input-parameters. *Chemosphere* 61:599–609.

Wania, F., Shen, L., Lei, Y. D., Teixeira, C. and Muir, D.C.G. (2003). Development and Calibration of a Resin-Based Passive Sampling System for Monitoring Persistent Organic Pollutants in the Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 37: 1352–1359.

Wheatley, R. E.; Millar S. E.; Griffiths, D. W. (1996) The production of volatile organic compounds during nitrogen transformation in soils. *Plant Soil*. 181:163-167.

Wheatley, R; Hackett, C; Bruce, A; Kundzewicz, A. (1997) Effect of substrate composition on production of volatile organic compounds from *Trichoderma* spp. Inhibitory to wood decay fungi. *Int Biodeterior Biodegrad*. 39:199-205.

Wheatley, R.E. (2002) The consequences of volatile organic compound mediated bacterial and fungal interactions. *Antonie van Leeuwenhoek* 81, 357–364.

Yoo, S.K., Day, D.F., 2002. Bacterial metabolism of alpha-pinene and beta-pinene and related monoterpenes by *Pseudomonas* sp. Strain PIN. *Process Biochemistry* 37 (7), 739–745.

Zhang H, Kim MS, Krishnamachari V, Payton P, Sun Y, Grimson M, Farag MA, Ryu C-M, Allan R, Melo IS, Paré PW (2007) Rhizobacterial volatile emissions regulate auxin homeostasis and cell expansion in *Arabidopsis*. *Planta* 4:839–851.