

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

**COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS: VARIABILIDADE EM ESCALA DE
SUBTIPOS FLORESTAIS NA AMAZÔNIA CENTRAL**

CARLA ESTEFANI BATISTA

Manaus / Amazonas

Julho, 2021

CARLA ESTEFANI BATISTA

**COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS: VARIABILIDADE EM ESCALA DE
SUBTIPOS FLORESTAIS NA AMAZÔNIA CENTRAL**

Orientadores: Dr. Rodrigo Augusto Ferreira de Souza.

Dr. Scot Turnbull Martin.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Clima e Ambiente – INPA/UEA, como requisito para obtenção do título de Doutor em Clima e Ambiente.

Manaus / Amazonas

Julho, 2021

©SEDAB/INPA - Ficha Catalográfica Automática gerada com dados fornecidos pelo(a) autor(a)
Bibliotecário responsável: Jorge Luiz Cativo Alauzo - CRB11/908

c Batista, Carla Estefani
 Compostos Orgânicos Voláteis: variabilidade em
 escala de subtipos florestais na Amazônia Central /
 Carla Estefani Batista; orientador Rodrigo Augusto
 Ferreira de Souza; coorientador Scot Turnbull
 Martin. -- Manaus:[s.l], 2021.
 144 f.

 Tese (Doutorado - Programa de Pós Graduação em
 Clima e Ambiente) -- Coordenação do Programa de Pós-
 Graduação, INPA, 2021.

 1. Isopreno. 2. Escala Espacial Intermediária.
 3. Subtipo Florestal. 4. Drone. 5. Floresta
 Amazônia. I. Souza, Rodrigo Augusto Ferreira de ,
 orient. II. Martin, Scot Turnbull, coorient. III.
 Título.

CDD: 551.66813

*Dedico ao Deus Pai, ao Deus Filho
– Jesus e ao Deus Espírito Santo,
por terem me guiado até este
momento.*

Agradecimentos

A Deus, pelo Seu amor, graça e misericórdia em minha vida. Por nunca me abandonar e por ter confiado a mim esta oportunidade.

A minha irmã Catiane, foi a primeira a me apoiar nessa jornada. Obrigado pelo seu amor e seu ódio. Razão das minhas preocupações e choros, além de meu primeiro maior amor aqui na terra.

Aos meus tios Maria e Luiz, meu primo Edinaldo e sua família, pelo apoio, carinho, compreensão e por suportar a distância.

A minha amiga Dantea e família, meu sobrinho André, sempre ansiosos para ver a conclusão dessa jornada, sempre esperançosos nas minhas voltas para casa, com a amizade e amor sem abalo e repleto de saudade.

As minhas amigas Maria Estela e Jecione e suas famílias, sempre me apoiaram, positiva ou negativamente, sem deixar o tempo e a distância modificar os nossos laços.

Aos meus orientadores Dr. Rodrigo A. F. Souza e Dr. Scot T. Martin, por me guiarem nessa jornada científica com competência, paciência e companheirismo.

Aos colegas de laboratório B20/C28: ao Dr. Adan Medeiros pela paciência, companheirismo e amizade; ao Dr. Igor Ribeiro por sempre me incentivar a evoluir, pelas discussões científicas, paciência, companheirismo e amizade.

Aos professores e colegas do Programa de Pós-Graduação em Clima e Ambiente, pelos ensinamentos compartilhados e momentos de descontração.

Ao Grupo de Química Aplicada a Tecnologia, em especial na pessoa do Dr. Sergio Duvoisin Junior.

Ao Grupo Atmospheric Sciences – Aerosols, Air Quality, Climate, Environmental Chemistry Harvard University, em especial na pessoa do Dr. Jianhuai Ye, conhecido como Jackie. Obrigado pelas discussões científicas, paciência e amizade.

A Universidade do Estado do Amazonas e ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia pela oportunidade no Programa de Pós-Graduação em Clima e Ambiente.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida.

A todos aqueles que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, e assim, meu crescimento pessoal. MUITO OBRIGADO.!

*Deleite-se no SENHOR, e ele
atenderá aos desejos do seu
coração. Entregue o seu caminho
ao SENHOR; confie nele, e ele
agirá.*

Salmos 35:4-5.

RESUMO

As florestas desempenham um papel fundamental na troca de compostos orgânicos voláteis (COVs), entre a biosfera e a atmosfera terrestre. A Floresta Amazônica, o maior e mais diverso ecossistema de floresta tropical da Terra, é formada por planaltos intercalados e vales alagados, separados por riachos e rios que acabam sendo unidos por regiões inclinadas e baixas em escalas espaciais de centenas de metros. A grande variação da diversidade florestal, principalmente devido a diferentes fatores como disponibilidade de água, luz solar e tipos de solo, leva a uma variabilidade substancial nas emissões de COVs, resultando ainda em uma distribuição heterogênea das concentrações de COVs na atmosfera nos planos horizontal e vertical, dentro dessas escalas espaciais de centenas de metros. No entanto, as plataformas de amostragens existentes até o momento não são capazes de fornecer dados da distribuição heterogênea das concentrações de COVs. Logo, faltam conjuntos de dados suficientes de COVs nessas escalas espaciais, dificultando uma melhor compreensão das interações entre floresta, química da atmosfera e clima. Assim, o presente estudo teve por objetivo, investigar a heterogeneidade da escala espacial dos gradientes horizontal e vertical das concentrações de COVs na camada de rugosidade de uma floresta tropical, utilizando amostragem por meio de veículo aéreo não tripulado (VANT), sobrevoando os subtipos florestais de platô, vertente e baixio na Amazônia Central, durante os períodos da manhã e início da tarde da estação chuvosa e estação seca do ano de 2018. Na estação chuvosa, foi investigando a escala espacial do gradiente horizontal sobre os subtipos florestais de platô e vertente, as concentrações de isopreno na atmosfera perto do dossel sobre o subtipo florestal de platô foi 60% maior do que aqueles sobre o subtipo florestal de vertente. Um modelo de transporte de gradiente apontou que as concentrações de isopreno diferem de 220% a 330% entre subtipos florestais, o que contrasta com 0% de diferença implementada na maioria dos modelos para a biosfera (isto é, emissões homogêneas). Na estação seca, foi investigando a escala espacial do gradiente vertical sobre os subtipos florestais de platô e baixio, as concentrações médias de isopreno a 50 metros foram de 2,1 e 2,3 ppbv no platô e baixio respectivamente, e a 100 metros foram de 1,8 ppbv em ambos os locais. Entretanto, a concentração de isopreno foi 4,9% a 50 metros e 31% a 100 metros, mais elevada no subtipo florestal de baixio em relação ao platô. Quando se verificou o gradiente vertical esse aumento foi de 16% e 40% em 50 e 100 metros respectivamente, logo, um aumento de 23% com o aumento da altitude. Estes resultados apontam para a significância que a heterogeneidade entre os subtipos florestais são reais e que quantificar as concentrações COVs, emissões e outros processos em níveis intermediários de escalas espaciais horizontais e verticais de diferentes subtipos florestais, são essenciais para entender os aspectos ecológicos, as funções do sistema terrestre dos COVs para ser possível representá-los de forma mais realista nos modelos de qualidade do ar e climáticos que atualmente ainda não as consideram.

Palavras-Chave: composto orgânico volátil, isopreno, escala espacial intermediária, floresta tropical amazônica, subtipo florestal, heterogeneidade da paisagem, gradiente horizontal e vertical.

ABSTRACT

Forests play a key role in the exchange of volatile organic compounds (VOCs) between the biosphere and the Earth's atmosphere. The Amazon Rainforest, the largest and most diverse rainforest ecosystem on Earth, is made up of intercalated plateaus and flooded valleys, separated by streams and rivers that end up being joined by sloping and valley regions at spatial scales of hundreds of meters. The wide variation in forest diversity, mainly due to different factors such as water availability, sunlight and soil types, leads to substantial variability in VOC emissions, further resulting in a heterogeneous distribution of VOC concentrations in the atmosphere in the horizontal and vertical, within these spatial scales of hundreds of meters. However, the existing sampling platforms so far are not able to provide data on the heterogeneous distribution of VOC concentrations. Therefore, sufficient datasets of VOCs at these spatial scales are lacking, making it difficult to better understand the interactions between forest, atmospheric chemistry and climate. Thus, the present study aimed to investigate the heterogeneity of the spatial scale of the horizontal and vertical gradients of VOC concentrations in the roughness layer of a tropical forest, using unmanned aerial vehicle (UAV) sampling, flying over forest subtypes of plateau, slope and valley in Central Amazon, during the morning and early afternoon periods of the rainy season and dry season of the year 2018. In the rainy season, the spatial scale of the horizontal gradient over the forest subtypes of plateau and slope was investigated, atmospheric isoprene concentrations near the canopy over the plateau forest subtype were 60% higher than those over the slope forest subtype. A gradient transport model showed that isoprene concentrations differ from 220% to 330% between forest subtypes, which contrasts with the 0% difference implemented in most models for the biosphere (ie, homogeneous emissions). In the dry season, the spatial scale of the vertical gradient over the forest subtypes of plateau and valley was investigated, the mean concentrations of isoprene at 50 meters were 2.1 and 2.3 ppbv in the plateau and valley respectively, and at 100 meters were of 1.8 ppbv at both locations. However, the isoprene concentration was 4.9% at 50 meters and 31% at 100 meters, higher in the valley forest subtype than in the plateau. When the vertical gradient was verified, this increase was of 16% and 40% in 50 and 100 meters respectively, therefore, an increase of 23% with the increase in altitude. These results point to the significance that heterogeneity between forest subtypes is real and that quantifying VOC concentrations, emissions and other processes at intermediate levels of horizontal and vertical spatial scales of different forest subtypes are essential to understand ecological aspects, functions the terrestrial system of VOCs to be able to represent them more realistically in air quality and climate models that currently do not consider them.

Keywords: volatile organic compound, isoprene, intermediate spatial scale, Amazon rainforest, forest subtype, landscape heterogeneity, horizontal and vertical gradient.

Lista de Tabelas

TABELA 1 - TEMPO DE VIDA QUÍMICO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS NÃO METANICOS. ADAPTADO DE (GUENTHER; HEWITT; ERICKSON; FALL <i>ET AL.</i> , 1995; KESSELMEIER; STAUDT, 1999).....	21
TABELA 2 - EMISSÃO DE ISOPRENO RELATADAS NA LITERATURA SOBRE A FLORESTA AMAZÔNICA. ADAPTADO DE (YÁÑEZ-SERRANO; BOURTSOUKIDIS; ALVES; BAUWENS <i>ET AL.</i> , 2020).....	25
TABELA 3 - INFORMAÇÕES PARA A AMOSTRAGEM NO GRADIENTE HORIZONTAL - ESTAÇÃO CHUVOSA.	38
TABELA 4 - INFORMAÇÕES PARA A MOSTRAGEM NO GRADIENTE VERTICAL - ESTAÇÃO SECA.	39

Lista de Figuras

FIGURA 1 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO ISOPRENO.....	19
FIGURA 2 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DA OZONIZAÇÃO DO ISOPRENO (FORMAÇÃO TROPOSFÉRICA DE O ₃). FONTE: (HARLEY; MONSON; LERDAU, 1999).....	20
FIGURA 3: LOCALIZAÇÃO DA RESERVA FLORESTAL ADOLPHO DUCKE, A 22,5 KM DO CENTRO DA CIDADE DE MANAUS/AM NA AMAZÔNIA CENTRAL BASILEIRA.....	34
FIGURA 4: BOMBA DE VÁCUO PORTÁTIL - GILAIR PLUS PERSONAL AIR SAMPLING PUMP (1 – 5.000 CC/MIN).....	35
FIGURA 5: A - AMOSTRADOR - BOMBA DE VÁCUO PORTÁTIL E SENSORES; B - AMOSTRADOR, FIXADO AO CHASSI DO DRONE MATRICE 600; C - TUBO - TENAX® TA E CARBOGRAPH™ 5TD. FONTE: (LTD., 2014; MCKINNEY; WANG; YE; FOUCHIER <i>ET AL.</i> , 2019; WANG, 2017).	35
FIGURA 6: PONTOS DE AMOSTRAGEM NA RESERVA FLORESTAL ADOLPHO DUCKE: PONTO T (TORRE) – PLATÔ, PONTO V – VERTENTE, PONTO B – BAIXIO.....	36
FIGURA 7: MODELO DE AMOSTRAGEM PARA QUANTIFICAÇÃO DE ISOPRENO EM GRADIENTE HORIZONTAL EM DOIS SUBTIPOS DE VEGETAÇÃO CONCOMITANTE. A ₁ – ALTITUDE DE AMOSTRAGEM NO PONTO T EM RELAÇÃO DO NÍVEL DO MAR; A ₂ – ALTITUDE DE AMOSTRAGEM NO PONTO V EM RELAÇÃO AO NÍVEL DO MAR; A ₃ – ALTURA DE AMOSTRAGEM NO PONTO T EM RELAÇÃO AO NÍVEL DO RELEVO; A ₄ – ALTURA DE AMOSTRAGEM NO PONTO V EM RELAÇÃO AO NÍVEL DO RELEVO.....	38
FIGURA 8: MODELO DE AMOSTRAGEM PARA QUANTIFICAÇÃO DE ISOPRENO EM GRADIENTE VERTICAL NO SUBTIPO FLORESTAL PLATÔ NO PONTO T. A _{1A} E A _{1B} - ALTITUDE DE AMOSTRAGEM EM RELAÇÃO AO NÍVEL DO MAR. A _{2A} E A _{2B} - ALTURA DE AMOSTRAGEM EM RELAÇÃO AO NÍVEL DO RELEVO.	40
FIGURA 9: MODELO DE AMOSTRAGEM PARA QUANTIFICAÇÃO DE ISOPRENO EM GRADIENTE VERTICAL NO SUBTIPO FLORESTAL BAIXIO NO PONTO B. A _{1A} E A _{1B} - ALTITUDE DE AMOSTRAGEM EM RELAÇÃO AO NÍVEL DO MAR. A _{2A} E A _{2B} - ALTURA DE AMOSTRAGEM EM RELAÇÃO AO NÍVEL DO RELEVO.	41

Sumário

RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE FIGURAS	10
1. INTRODUÇÃO.....	12
2. JUSTIFICATIVA.....	17
2.1. OBJETIVO GERAL	18
2.1.1. <i>Objetivos Específicos</i>	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
4. METODOLOGIA	34
4.1. ÁREA DE ESTUDO	34
4.2. EXPERIMENTO DE CAMPO.....	35
4.2.1. <i>Equipamentos</i>	35
4.2.2. <i>Amostragem</i>	36
4.2.3. <i>Cálculo do Fluxo de Vazão e Volume de Ar Amostrado</i>	42
4.3. ANÁLISES QUÍMICAS	43
4.3.1. <i>Cálculo das Concentrações - COVs</i>	45
5. RESULTADOS.....	48
5.1. INTERMEDIATE-SCALE HORIZONTAL ISOPRENE CONCENTRATIONS IN THE NEAR-CANOPY FOREST ATMOSPHERE AND IMPLICATIONS FOR EMISSION HETEROGENEITY	48
5.1.1. <i>Material Suplementar</i>	55
5.2. VERTICAL VARIATION IN THE NEAR-CANOPY ATMOSPHERIC BOUNDARY LAYER OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS OVER THE TROPICAL FOREST IN THE CENTRAL AMAZON.....	87
5.2.1. <i>Material Suplementar</i>	112
6. SÍNTESE.....	129
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132
8. APÊNDICE A	138
8.1. APÊNDICE B.....	139
8.2. APÊNDICE C.....	140
9. ANEXO A	142

1. Introdução

Compostos que são emitidos naturalmente da superfície da terra para atmosfera pela vegetação, solos e oceanos, que tenham sua cadeia principal formada por carbono, e possuem pressões de vapor altas o suficiente em condições normais de temperatura e pressão, fazendo com que ao entrarem em contato com a atmosfera passem diretamente para o estado gasoso, são classificados como compostos orgânicos voláteis biogênicos ou compostos orgânicos voláteis (COVBs ou COVs), e sua importância é baseada na quantidade de carbono fotoassimilado, quando estão presentes na atmosfera (SPINELLI; CELLINI; MARCHETTI; MUDIGERE *et al.*, 2011).

As primeiras emissões de COVs identificadas foram de origem vegetal e atualmente sabe-se que as plantas produzem mais de 100.000 tipos de compostos, que possuem funções específicas como atrair ou repelir insetos e herbívoros, proteger da radiação, auxiliar no estresse ambiental, desenvolvimento e reprodução (FUENTES; LERDAU; ATKINSON; BALDOCCHI *et al.*, 2000; GOLDSTEIN; GALBALLY, 2007; LAOTHAWORNKITKUL; TAYLOR; PAUL; HEWITT, 2009; SPINELLI; CELLINI; MARCHETTI; MUDIGERE *et al.*, 2011). Os COVs de forma geral afetam a fotoquímica troposférica regional e a produção de ozônio, sendo possível destacar duas importantes linhas de investigação sobre a sua emissão: a primeira é relacionada aos ecofisiologistas que investigam os COVs para aprimorar o entendimento sobre o mecanismo da fotossíntese e metabolismo das plantas; a segunda é em relação aos químicos atmosféricos e climatologistas que investigam a alta reatividade dos COVs dominantes na troposfera.

Por exemplo, o isopreno (5 carbonos) e os terpenos (5, 10, 15, 20, 25 e 30 carbonos), possuem alta representatividade na atmosfera. Sabe-se que na planta o isopreno pode ser produzido pela via mevalonato (citosólica) e pela via não mevalonato (plastídica), contudo, todos os controles regulatórios biológicos que envolvem esses processos ainda são incertos. Gerando uma gama de especulações sobre o objetivo biológico das emissões de isopreno, pois ele representa uma porcentagem do carbono fotossintético pela planta (ALVES; HARLEY; GONÇALVES; MOURA *et al.*, 2014; JIANG; GUENTHER; POTOSNAK; GERON *et al.*, 2018). Alguns desses objetivos já conhecidos incluem a termotolerância, que auxilia na liberação do excesso de energia ou de carbono, o aumento da estabilidade das membranas proteicas nos cloroplastos das folhas, extinção do ozônio deixando baixo o nível que gera

toxicidade a planta, proteção contra os danos de radicais de oxigênio, e o controle dos substratos de carbono e das espécies intermediárias a níveis ideais para a planta. A emissão do isopreno ocorre quase que imediatamente a sua formação, e ela pode ocorrer pelos estômatos, por difusão pela cutícula foliar ou parte lenhosa, ou pela liberação das piscinas de armazenamento nas plantas. Contudo, a emissão de isopreno não é limitada pela abertura ou fechamento dos estômatos (LORETO; SHARKEY, 1993).

Já na atmosfera, tanto o isopreno quanto os outros COVs são oxidados rapidamente, desempenhando um papel importante na química atmosférica, incluindo a formação de ozônio ao nível de solo e troposférico. Os COVs oxigenados que são fotolisados na troposfera superior, acabam fornecendo uma fonte de radicais hidroperoxila e afetam a capacidade de oxidação da atmosfera em grandes escalas. Além do fato, de que muitos COVs levam à produção de subprodutos que vão sofrendo conversão de gás para partícula, o que gera um aumento dos aerossóis orgânicos secundários (AOS) que afetam o balanço energético da terra e assim, o clima da superfície (HARLEY; MONSON; LERDAU, 1999; KESSELMEIER; STAUDT, 1999; SCHIRMER; QUADROS, 2010).

Apesar das emissões oceânicas e do solo contribuírem para o total global de COVs, a fonte predominante é da vegetação, proveniente da folhagem de árvores, arbustos, gramíneas, samambaias, musgos, vegetação induzida antropogenicamente de culturas agrícolas e paisagens urbanas. Nesse contexto, as florestas tropicais são responsáveis pela maior parte das emissões de COVs a atmosfera, representando mais de 90% dos COVs totais globais (GUENTHER; JIANG; HEALD; SAKULYANONTVITTAYA *et al.*, 2012). As áreas de florestas tropicais contudo, são as menos estudadas e compreendidas, devido à sua grande heterogeneidade, e devido aos diferentes subtipos florestais em escalas de centenas de metros que existem por sua extensão (DE JESUS VEIGA CARIM; WITTMANN; PIEDADE; DA SILVA GUIMARÃES *et al.*, 2017; MALHI; PHILLIPS; LLOYD; BAKER *et al.*, 2002; TER STEEGE; PITMAN; SABATIER; BARALOTO *et al.*, 2013; WITTMANN; SCHÖNGART; MONTERO; MOTZER *et al.*, 2006; WU; HOBBS, 2007).

As emissões de COVs acabam sendo fortemente dependentes das condições ambientais, entre elas as mais importantes e compreendidas são a luz e a temperatura, por controlarem o crescimento e as funções biológicas e fisiológicas das plantas, o que torna os COVs sensíveis às mudanças climáticas (GUENTHER; KARL; HARLEY; WIEDINMYER *et al.*, 2006; JARDINE; CHAMBERS; HOLM; JARDINE *et al.*, 2015; MONSON; LERDAU;

SHARKEY; SCHIMEL *et al.*, 1995; SHARKEY; SINGSAAS; LERDAU; GERON, 1999). O isopreno, por exemplo, é extremamente dependente da radiação fotossinteticamente ativa, e sua emissão aumenta com o aumento da luz, até atingir um ponto de saturação que varia entre 35°C e 45°C (GUENTHER; MONSON; FALL, 1991; HARLEY; VASCONCELLOS; VIERLING; PINHEIRO *et al.*, 2004; HARLEY; MONSON; LERDAU, 1999).

Além das respostas de curto prazo das emissões em relação a luz e temperatura, a umidade, o tipo de solo e o ciclo sazonal da vegetação também podem influenciar as emissões de COVs (KESSELMEIER; STAUDT, 1999). Diferente das Florestas Mediterrâneas, na Floresta Amazônica, por exemplo, o período de inundações pode chegar até 210 dias, e a combinação dessas condições ambientais rege as condições físicas, biológicas e químicas da folhagem, em relação à sua floração, crescimento, envelhecimento e perda das folhas, que ocorrem ao longo de todo ano, devido à alta heterogeneidade da vegetação. Mas, com períodos de aumento e decaimento das emissões de COVs, em virtude das características das duas estações bem definidas que a região possui (HOPKINS, 2005; KESSELMEIER; GUENTHER; HOFFMANN; PIEDADE *et al.*, 2013; OLIVEIRA; AMARAL; RAMOS; NOBRE *et al.*, 2008; OLIVEIRA; BACCARO; BRAGA-NETO; MAGNUSSON, 2008; RIBEIRO; HOPKINS; VICENTINI; SOTHERS *et al.*, 1999; RIBEIRO; NELSON; SILVA; MARTINS *et al.*, 1994).

Os primeiros inventários sobre as emissões de COVs começaram a ocorrer na década de 70, e desde então não pararam (GUENTHER; MONSON; FALL, 1991; MONSON; LERDAU; SHARKEY; SCHIMEL *et al.*, 1995). Em 1995, Guenther e seus colaboradores criaram um modelo global mais abrangente para avaliar as emissões de COVs, com o foco no isopreno, monoterpenos e outros COVs, estimando essas emissões de COVs em grandes escalas espaciais, usando parametrizações com base em luz, temperatura, estudos ao nível foliar e estimativa de distribuição espacial de plantas. Nas últimas duas décadas e meia, a estrutura principal do modelo permaneceu a mesma, mas os trabalhos para refinar os algoritmos e a inclusão de mais espécies químicas não tem parado. O modelo de Guenther é chamado de Modelo de Emissões de Gases e Aerossóis da Natureza (MEGAN), e é mundialmente conhecido e utilizado. Basicamente, existem dois métodos gerais de modelagem para se estimar as emissões de COVs. O primeiro é o método empírico, desenvolvido por Guenther, sendo baseado em medições experimentais, o qual utiliza medidas realizadas em vários ecossistemas pelo mundo (COVs são dependentes da cobertura do solo, logo a distribuição geográfica da vegetação é uma parte crucial do processo), e o segundo é um método mecanicista. Ambos os

métodos consideram qualquer local de estudo como um todo, logo são emissões homogêneas nesse contexto (GUENTHER; HEWITT; ERICKSON; FALL *et al.*, 1995; GUENTHER; JIANG; HEALD; SAKULYANONTVITTAYA *et al.*, 2012; MONSON; JONES; ROSENSTIEL; SCHNITZLER, 2013).

As taxas de mistura dos COVs podem ser medidas usando diferentes técnicas de amostragem, o que inclui amostragem de ar em sacos, em cartuchos adsorventes sólidos a base de carbono, com instrumentação *in situ* automatizada em torres de observação ou em aeronaves, com métodos micrometeorológicos, a nível foliar, em câmara, entre outros. As plataformas tradicionais comumente utilizadas para essas amostragens são as torres, balões, aeronaves e satélites ambientais, em que cada um oferece informações em uma determinada escala espacial (MONSON; JONES; ROSENSTIEL; SCHNITZLER, 2013). As torres são excelentes para medições de longo prazo e estão fixas em um determinado ponto da floresta (PRESSLEY; LAMB; WESTBERG; FLAHERTY *et al.*, 2005). Os balões são presos ao solo e fornecem excelente resolução vertical (ZIMMERMAN; GREENBERG; WESTBERG, 1988). As aeronaves são utilizadas em campanhas de curto prazo e são de elevado custo financeiro, elas podem sobrevoar altitudes que variam de 500 à 12.000 metros (dependendo da finalidade de cada experimento) (KARL; GUENTHER; YOKELSON; GREENBERG *et al.*, 2007). Os satélites são baseados em estimativas, possuindo uma visão sem precedentes de quilômetros, com menores resoluções verticais e horizontais quando comparado com torres, balões e aeronaves (BARKLEY; KUROSU; CHANCE; DE SMEDT *et al.*, 2012). As amostragens em nível foliar, medidas pontuais, mostram cada vez mais que a vegetação possui uma variabilidade comum nas emissões de COVs em condições normais, e atenuadas positivamente ou não por fatores de estresse como seca, inundação ou poluição, variando diária e sazonalmente sobre os diferentes subtipos florestais (JARDINE; CHAMBERS; HOLM; JARDINE *et al.*, 2015).

Tais conjuntos de técnicas e plataformas indicam que pode existir uma variabilidade espacial dos COVs na atmosfera em uma menor escala espacial, associada aos mais variados subtipos florestais (JARDINE; CHAMBERS; HOLM; JARDINE *et al.*, 2015). Aqui, destacamos a relevância de se estudar áreas de Floresta Tropicais como a Floresta Amazônica, uma vez que é composta por vários subtipos florestais, o que a torna uma importante área de investigação para COVs. Além disso, ela é considerada a maior floresta tropical existente no

planeta, tendo atmosfera prístina (mais limpa) em determinados períodos do ano e ainda influencia o clima global.

Essa visão associada a falta de conhecimento sobre a heterogeneidade das emissões de COVs das florestas tropicais e seus subtipos florestais, desencadeia uma crescente necessidade de obtenção de dados que possam sanar essa lacuna que as técnicas e plataformas de amostragens de COVs não são capazes de alcançar, em sua maioria devido à falta de acessibilidade. Assim, a amostragem por meio de veículo aéreo não tripulado (VANT ou “drone”), com amostradores ou sensores de COVs embarcados, representam uma oportunidade única de realizar amostragens em uma escala espacial diferente das já feitas até hoje, de maneira viável e possibilitando ampliar o conhecimento e caracterização dos COVs em qualquer região, inclusive na Amazônia Central, na escala espacial de subtipos florestais (BATISTA; YE; RIBEIRO; GUIMARÃES *et al.*, 2019; CHANG; WANG; CHANG; LIANG *et al.*, 2016; JARDINE; CHAMBERS; HOLM; JARDINE *et al.*, 2015; KASER; KARL; YUAN; MAULDIN *et al.*, 2015; VILLA; GONZALEZ; MILJIEVIC; RISTOVSKI *et al.*, 2016; YE; BATISTA; GUIMARÃES; RIBEIRO *et al.*, 2021).

Diante do exposto, o presente estudo visa compreender a variabilidade da concentração espacial de COVs, a partir da utilização de um VANT, em escala espacial de subtipos florestais, com ênfase no isopreno. Conhecendo a resolução das técnicas e plataformas de amostragens já existentes e a importância da Floresta Topical Amazônica para o mundo, estudar a escala espacial intermediária em escala de subtipos de florestas existentes entre essas plataformas, torna-se imprescindível para obtenção de dados que auxiliarão no refinamento dos modelos numéricos de emissões de gases para grandes áreas, e que consequentemente afetarão as previsões climáticas impactando a sociedade futuramente por meio das políticas públicas.

2. Justificativa

Sabe-se que a emissão de isopreno é dependente de fatores ambientais, como a luz e a temperatura. Entretanto, recentemente Gu e colaboradores (2017) monitoraram a emissão de isopreno, em relação à elevação do terreno, e observaram que tal elevação influenciava diretamente no tipo de vegetação na Amazônia (SCHIETTI; EMILIO; RENNÓ; DRUCKER *et al.*, 2013). Assim, a realização de pesquisas que relacionam esses fatores à emissão de isopreno em floresta tropical, em específico na Amazônia, são necessárias para aprimorar os modelos regionais e globais de qualidade do ar, gerando um entendimento mais amplo dos possíveis contribuintes das mudanças climáticas.

Logo, o presente trabalho distingue-se dos demais por possuir o foco em uma escala espacial intermediária para coleta de dados, pois, as coletas de dados por torre, balão, aeronave e satélite não conseguem sanar o déficit de medidas em uma escala de 100 a 3000 metros, que correspondem à escala real da heterogeneidade e variabilidade de diferentes subtipos florestais presentes nas florestas tropicais. Fato este, que deve-se à falta da existência, até o momento, de abordagens observacionais que permitissem a coleta desses dados, os quais são essenciais para a compreensão e quantificação dos feedbacks ecológicos dos COVs. Assim, esta pesquisa faz o uso de amostragens com tecnologia embarcada em veículo aéreo não tripulado e investiga a variabilidade da concentração de COVs, em especial o isopreno, em escala espacial ainda não explorada por outros estudos. O que objetiva gerar uma contribuição para os modelos numéricos climáticos, mais especificamente os modelos que possuem vertentes na emissão de gases e aerossóis biogênicos, pois, os COVs influenciam a formação de aerossóis orgânicos secundários (AOS), e estes influenciam no espalhamento e absorção de radiação, alteração da microfísica, ciclo de vida e quantidade de nuvens, que associados à alteração da qualidade do ar, em virtude da mudança da cobertura da terra, urbanização, aquecimento global e mudanças indiretas nos padrões de circulação. Os dados obtidos unidos à dados de outras pesquisas, auxiliarão nas previsões do estado futuro da atmosfera, que poderão ser positivos ou negativos em relação ao conhecimento atual. Refletindo, assim, em um impacto nas políticas públicas de âmbito regional, nacional e mundial (Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas - IPCC, Organização das Nações Unidas - ONU, Acordo de Paris) que influencia diretamente a sociedade como um todo.

Nesse contexto, esse estudo permitirá a compreensão quantitativa e qualitativa dos COVs de três subtipos florestais (platô, vertente e baixio) na Amazônia Central. No contexto das lacunas do conhecimento das emissões, e processos dos COVs em escala espacial intermediária, surge a questão: *Como a concentração de isopreno varia nos gradientes horizontal e vertical, nos subtipos florestais platô, vertente e baixio na Amazônia, em uma escala espacial de 100 a 1500 metros, que atualmente é desconsiderada na modelagem da qualidade do ar nos modelos climáticos?*

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral investigar os gradientes horizontais e verticais das concentrações de compostos orgânicos voláteis biogênicos, principalmente o isopreno, na atmosfera próxima ao dossel dos diferentes subtipos florestais (platô, vertente e baixio) na Amazônia Central, nas estações seca e chuvosa.

2.1.1. Objetivos Específicos

a) Investigar a variação da concentração atmosférica de isopreno nos subtipos florestais platô e vertente no gradiente horizontal.

b) Investigar a variação da concentração atmosférica de isopreno nos subtipos florestais platô e baixio no gradiente vertical.

Em ambos os casos será utilizado um veículo aéreo não tripulado como plataforma de amostragem para coleta dos dados.

3. Revisão Bibliográfica

A vegetação emite para a atmosfera cerca de 90% dos COVs, estimando-se aproximadamente 1000 teragramas (1Pg ou 10^{15} g) de COVs ao ano (GUENTHER; JIANG; HEALD; SAKULYANONTVITTAYA *et al.*, 2012; JIANG; GUENTHER; POTOSNAK; GERON *et al.*, 2018; SCHIRMER; QUADROS, 2010). As florestas tropicais são as grandes responsáveis por esse tipo de emissão, e dentre elas destaca-se a Floresta Amazônica, responsável por até 90% do aerossol em seu território. Entretanto, isso não ocorre de modo uniforme, pois os COVs são espécies específicas de compostos que variam entre as diferentes estações (seca e chuvosa), com a temperatura ambiente, temperatura das folhas, umidade, densidade foliar, radiação solar, espécie de planta, concentração de dióxido de carbono (CO_2), entre outros fatores. Os quais são responsáveis pelas interações que ocorrem entre a biosfera-atmosfera, influenciando a fotoquímica, a produção de ozônio (O_3), oxidantes atmosféricos, transporte de nitrogênio e ciclos biogeoquímicos (GU; GUENTHER; SHILLING; YU *et al.*, 2017; MARTIN; ANDREAE; ARTAXO; BAUMGARDNER *et al.*, 2010; PAULIQUEVIS; ARTAXO; OLIVEIRA; PAIXÃO, 2007).

Muitos dos COVs já foram caracterizados, e fazem parte dos mais variados grupos funcionais orgânicos, mas ainda há muito para se caracterizar e estudar. Dentro desta vasta gama de compostos, destacam-se os alcenos, dentre eles o mais representativo é o isopreno de nomenclatura oficial 2-metil-1,3-butadieno, com fórmula molecular C_5H_8 (68,12 g/mol), sendo a principal unidade estrutural de uma variedade de substâncias da classe dos terpenos (monoterpenos e sesquiterpenos). A Figura 1, mostra a fórmula estrutural do isopreno. Ele foi o primeiro COV a ser identificado como importante para a composição química atmosférica, e é emitido pela folhagem de diversas espécies vegetais (ALVES; TÓTA; TURNIPSEED; GUENTHER *et al.*, 2018; GOLDSTEIN; GALBALLY, 2007; KESSELMEIER; STAUDT, 1999). O ponto de fusão do isopreno é -146°C e seu ponto de ebulição é 34°C , com densidade de $0,68 \text{ g.cm}^{-3}$ e pressão de vapor de 604 hPa à 20°C . Estima-se que a emissão global do isopreno pela vegetação varie de 440 a 600 bilhões de toneladas por ano, representando praticamente a metade da emissão global dos COVs para a atmosfera (ALVES; JARDINE; TOTA; JARDINE *et al.*, 2016; GREENBERG; GUENTHER; PTRON; WIEDINMYER *et al.*, 2004; GU; GUENTHER; SHILLING; YU *et al.*, 2017; GUENTHER; JIANG; HEALD; SAKULYANONTVITTAYA *et al.*, 2012; JIANG; GUENTHER; POTOSNAK; GERON *et*

al., 2018; KARL; GUENTHER; YOKELSON; GREENBERG *et al.*, 2007; KESSELMEIER; KUHN; WOLF; ANDREAE *et al.*, 2000; KESSELMEIER; U.; S.; T. *et al.*, 2002; MARTIN; ANDREAE; ALTHAUSEN; ARTAXO *et al.*, 2010; RIZZO; ARTAXO; KARL; GUENTHER *et al.*, 2010; SCHIRMER; QUADROS, 2010; TROSTDORF; GATTI; YAMAZAKI; POTOSNAK *et al.*, 2004; YÁÑEZ-SERRANO; NÖLSCHER; WILLIAMS; WOLFF *et al.*, 2015).

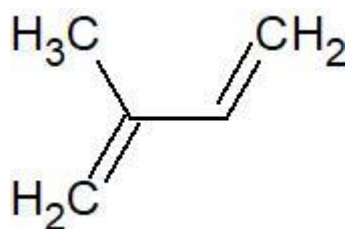


FIGURA 1 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO ISOPRENO.

Por ser um hidrocarboneto altamente reativo devido à presença de duas duplas ligações conjugadas em sua molécula, na atmosfera o isopreno sofre oxidação na presença de óxidos de nitrogênio (NO_x), ozônio (O₃), radical hidroxila (OH), e é fotooxidado. Logo, exerce controle sobre a troposfera devido o O₃, influência a química do OH, controla a formação de NO_x orgânicos, controlando também a deposição de ácidos orgânicos em áreas rurais. Assim, os tempos de meia vida na atmosfera de vários terpenos mudam, consideravelmente, ao se variarem as concentrações dos radicais livres, veja na Tabela 1. No período diurno (com forte irradiação solar), a fotooxidação do isopreno é governada por sua reação com o radical OH. Como resultado, tem-se a formação predominante de metil-vinil-cetona e metacroleína (KESSELMEIER; STAUDT, 1999; SCHIRMER; QUADROS, 2010). O isopreno é rapidamente oxidado pelo radical OH (essa oxidação produz cerca de 60% de formaldeído, que também é precursor do ácido fórmico), entretanto, mesmo durante o dia, a ozonização do isopreno predomina sobre sua oxidação com o radical OH. Essa formação troposférica de O₃ é impulsionada pelos comprimentos de onda UV da luz solar, óxidos de nitrogênio (NO = NO + NO₂) e COVs (no caso o mais reativo é o isopreno, com tempo de meia vida de até 3h). A oxidação de isopreno por OH e O₃ produz uma variedade de radicais peroxi orgânicos (RO₂), que podem reagir com outras moléculas RO₂, HO₂ ou NO, veja um exemplo na Figura 2 (HARLEY; MONSON; LERDAU, 1999). Em regiões onde as concentrações de NO_x são elevadas, a concentração de NO que é o produto de nitrogênio dominante da combustão, excede

30-50 ppt, o RO_2 reage quase que exclusivamente com o NO , oxidando-o a NO_2 . O NO_2 é prontamente fotolisado ($2 < 420 \text{ nm}$) para NO e átomos de oxigênio de estado fundamental que se combinam rapidamente com O_2 para formar O_3 . Onde, em áreas remotas com baixos níveis de NO_x , os radicais peroxi reagem preferencialmente entre si ou com o próprio O_3 . Com isso, esta reação e a reação direta de O_3 com isopreno podem resultar na destruição da rede O_3 em áreas remotas. Apesar disso, os mecanismos de reação do O_3 com isopreno, α -pineno e limoneno possuem o OH como subproduto, sendo necessário lembrar que os monoterpenos representam duas vezes mais carbono que o isopreno (KESSELMEIER; STAUDT, 1999; SCHIRMER; QUADROS, 2010). Essas reações são rápidas, levando à geração de partículas de aerossóis de pelo menos 10 nm de diâmetro.

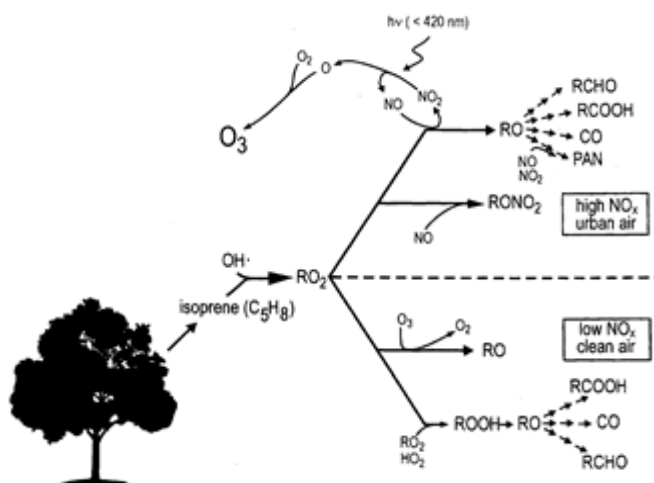
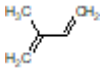

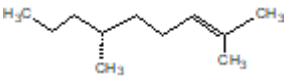
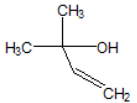


FIGURA 2 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DA OZONIZAÇÃO DO ISOPRENO (FORMAÇÃO TROPOSFÉRICA DE O_3). FONTE: (HARLEY; MONSON; LERDAU, 1999).

TABELA 1 - TEMPO DE VIDA QUÍMICO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS NÃO METANICOS. ADAPTADO DE (GUENTHER; HEWITT; ERICKSON; FALL *ET AL.*, 1995; KESSELMEIER; STAUDT, 1999).

Nome	Tempo de Vida Dia	Tempo de Vida Noite	Exemplo	Concentração Atmosférica	Fórmula	Estrutura
Isopreno	3 hrs	1,5 hrs	Isopreno	ppt para vários ppb	C ₅ H ₈	
Monoterpenos	2 -3 hrs	5 – 30 min	Alpha-pineno; beta-pineno; sabineno	ppt para vários ppb	C ₁₀ H _x	
	40 – 80 min	5 – 20 min	Limoneno; t-beta-ocimeno; mirceno			
	15 – 20 min	< 1 min	Terpinoleno; alpha-felandreno			
	< 5min	< 2 min	alpha-terpineno			
Sesquiterpenos	< 4 min	< 2min	Beta-carofileno	Não detectável (alta reatividade)	C _x H _y O _z	
OCOVR	< 1 dia		2-metil-3-buten-2-ol	1 – 3 ppb	C _x H _y O _z	
OCOV	> 1 dia		Metanol, acetona	2 – 30 ppb	C _x H _y O _z	H₃C—OH

Observações: Tempos de meia vida estimados em relação à [NO₃] = 10 ppt, [O₃] = 20 ppb por noite; e à [OH] = 106 moléculas/cm³, [O₃] = 20 ppb para condições de luz do dia. OCOVR = outros compostos orgânicos voláteis reativos; OCOV = outros compostos orgânicos voláteis.

Na planta, o isopreno é produzido ao longo de sua via metabólica que origina compostos terpenóides, os quais são essenciais para o metabolismo vegetal e ainda desempenham papéis ecológicos bem definidos. O precursor 5-C na formação destes compostos é o isopentenil pirofosfato (IPP), que é produzido por meio de uma via diferente em cloroplastos de plantas superiores, contudo a eliminação de um de seus isômeros, o pirofosfato de dimetilalil pirofosfato (DMAPP), leva à formação do isopreno. Estudos culminaram na identificação do isopreno sintase, este catalisa a conversão do DMAPP em isopreno, contudo este isopreno sintase está correlacionado com a emissão de isopreno durante o desenvolvimento da folha, logo, com a variação sazonal, e ainda com a dependência de luz e temperatura, cujos níveis e atividade controlam as emissões de isopreno associado à uma vasta gama de condições biológicas, bioquímicas e atmosféricas (HARLEY; MONSON; LERDAU, 1999; KESSELMEIER; STAUDT, 1999).

Como a emissão do isopreno responde fortemente à temperatura, esta aumenta exponencialmente entre 15°C e 35°C. Acima de 35°C, a taxa de emissão diminui, e na sequência a taxa de emissão aumenta, geralmente entre 40°C e 42°C. Acima de 42°C, dois processos concorrentes determinam a resposta, a cinética enzimática e a produção de isopreno. A cinética enzimática conduz a reação mais rápida no curto prazo. Simultaneamente, um declínio na produção de isopreno dependente do tempo ocorre, devido à perda de integridade da membrana ou degradação de proteínas. A resposta à temperatura das folhas individuais imita a resposta à temperatura da sintase isolada do isopreno, refletindo o controle das emissões por atividade enzimática (HARLEY; MONSON; LERDAU, 1999). Dessa forma, afeta a respiração e a quantidade de piruvato disponível para a síntese de isoprenóides nos cloroplastos. Como o isopreno é produzido no cloroplasto acredita-se que a termotolerância ocorre devido à estabilização da membrana lipoproteica, que é sensível e desnaturada por elevadas temperaturas, fazendo com que o isopreno mantenha a coesão das membranas, e assim se mantem a atividade biológica com uma proteção aos choques termais (LORETO; SHARKEY, 1993).

A variação da luz influencia nas taxas de emissão de isopreno ao longo do dossel, porque a quantidade de luz disponível determina a quantidade de precursores de isoprenóides, como o gliceraldeído-3-fosfato, produzido na fotossíntese que controla a disponibilidade de adenosina trifosfato (ATP) e nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato (NADPH). Sua produção declina no escuro, logo, o isopreno não é produzido a noite, mas começa rapidamente com a incidência de radiação solar e é totalmente induzido após 30 minutos, respondendo rapidamente às variações na radiação fotossinteticamente ativa, o rendimento quântico da

emissão de isopreno aumenta com a temperatura. As pressões parciais de CO₂ bem acima ou abaixo daquelas normalmente experimentadas podem inibir a produção de isopreno, contudo, as variações de curto prazo de CO₂ tem pouco efeito na emissão do isopreno (HARLEY; MONSON; LERDAU, 1999; KUHN; ROTTENBERGER; BIESENTHAL; WOLF *et al.*, 2004).

As emissões de isopreno são menos sensíveis ao déficit de água na folha do que a fotossíntese. Apesar da emissão de isopreno não ser regulada pela condutância estomática, ela continua inalterada mesmo quando os estômatos são forçados a se fecharem utilizando o ácido abscísico, porque, a produção de isopreno continua fazendo com que a concentração interna de isopreno aumente. Assim, a força motriz para a emissão de isopreno aumenta, acentuadamente, à medida que os estômatos se fecham, compensando a condutância diminuída, e mantendo altos fluxos. Em resumo, o isopreno continua sendo emitido devido a pressão interna dos estômatos, enquanto a fotossíntese declina, quando esta chega a zero, em média cinco dias depois é que a emissão de isopreno diminui, mas, apenas 30% (HARLEY; MONSON; LERDAU, 1999; JARDINE; CHAMBERS; ALVES; TEIXEIRA *et al.*, 2014; JARDINE; CHAMBERS; HOLM; JARDINE *et al.*, 2015).

Como a emissão do isopreno está ligada com a temperatura e radiação solar, o início para uma compreensão de sua variabilidade diária e sazonal, torna-se fundamentada. Logo, as transformações que o isopreno sofre na atmosfera, interferem na qualidade do ar com as cargas de partículas formadas, interferindo nas concentrações de O₃ e outros oxidantes, que impacta diretamente a saúde humana. Isso ocorre, porque desde a revolução industrial o balanço natural do planeta foi modificado (e não parou), e a partir de então, extremos climáticos veem ocorrendo com maior frequência por todo o globo. Como o isopreno é responsável por grande parte dos COVs presentes na atmosfera, conhecer sua química e bioquímica torna-se necessário para mensurar os impactos que as ações humanas estão exercendo sobre ele e, conseqüentemente, sobre o próprio homem (SHARKEY; MONSON, 2017; TROSTDORF; GATTI; YAMAZAKI; POTOSNAK *et al.*, 2004).

Mesmo após sessenta anos decorridos da primeira publicação sobre as emissões de isopreno, muitas perguntas ainda estão em aberto, e estas estão atreladas a grande heterogeneidade do planeta Terra e dos ecossistemas florestais que o compõe. A Floresta Amazônica por ser a maior floresta tropical do planeta, e ser componente chave do ciclo global do carbono, torna-se um excelente sítio de estudos. Logo, vários trabalhos foram desenvolvidos

em seu território em busca de uma melhor compreensão sobre a química do isopreno e de criação de um banco de dados para o melhoramento de modelos de qualidade do ar que avaliam a emissão de gases e química atmosférica, como mostrado na Tabela 2 (SHARKEY; MONSON, 2017).

TABELA 2 - EMISSÃO DE ISOPRENO RELATADAS NA LITERATURA SOBRE A FLORESTA AMAZÔNICA. ADAPTADO DE (YÁÑEZ-SERRANO; BOURTSOUKIDIS; ALVES; BAUWENS *ET AL.*, 2020).

Local	Estação	Altitude (m)	[Isopreno] (ppb)	Técnica de Análise	Referência
Amazônia Central	Seca	1	2,77 (0,4)	GC-FID	Rasmussen (1988)
Amazônia Ocidental	Seca	2	3,31	GC-MS	Helmig (1998)
Amazônia Central	Seca	0 - 30	2,4 (1 – 5,24)	GC-FID	Greenberg (1984)
Amazônia Central	Seca	30	2,65 (1,39 – 3,38)	GC-FID	Zimmerman (1988)
Amazônia Central	Seca	45	5 max.	GC-MS	Rinne (2002)
Sudoeste Amazônico	Seca	50	4,6 (2,7)	GC-FID	Aquino (2006)
Amazônia Central	Seca	51	3,4 (1,8)	GC-FID	Kuhn (2007)
Sudoeste Amazônico	Seca	60	4,0 (2,5)	GC-FID	Aquino (2006)
Amazônia Central	Seca	305	1,73 (1,03 – 2,15)	GC-FID	Zimmerman (1988)
Amazônia Ocidental	Seca	91 - 1167	1,69	GC-MS	Helmig (1998)
Amazônia Central	Seca	150 - 1500	1,5 (0,75)	GC-FID	Rasmussen (1988)
Amazônia Central	Seca	35 - 2000	2,27 (0,38 – 4,08)	GC-FID	Greenberg (1984)
Amazônia Ocidental	Seca	1481-1551	0,16	GC-MS	Helmig (1998)
Amazônia Central	Seca	2000 - 17000	0,19 (0,14 – 0,22)	GC-FID	Greenberg (1984)

Sudoeste Amazônico	Seca e Transição S/C	08 - 52	9,5 (4)	GC-FID	Kessekmeier (2002)
Sudoeste Amazônico	Seca e Transição S/C	50	3,4 (1,2)	GC-FID	Aquino (2006)
Sudoeste Amazônico	Seca e Transição S/C	60	3,0 (0,5)	GC-FID	Aquino (2006)
Amazônia Central	Chuvosa	0	6,9	GC-MS	Kesselmeier (2000)
Amazônia Central	Chuvosa	1	3,2 (0,9)	GC-MS	Da Silva (2010)
Amazônia Central	Chuvosa	1.5	4,33 (2,02)	GC-MS	Kesselmeier (2000)
Amazônia Central	Chuvosa	1.5	3,01 (0,85)	GC-MS	Kesselmeier (2000)
Centro Leste Amazônico	Chuvosa	8.1	0,13 (0,61)	GC-MS	Jardine (2016)
Centro Leste Amazônico	Chuvosa	8.1	8,95 (4,2)	GC-MS	Jardine (2016)
Amazônia Central	Chuvosa	10	4,6 (0,94)	GC-MS	Da Silva (2010)
Amazônia Central	Chuvosa	20	6,17 (1,03)	GC-MS	Da Silva (2010)
Amazônia Central	Chuvosa	30	7,90	GC-MS	Kesselmeier (2000)
Amazônia Central	Chuvosa	50	6,3 (1,32)	GC-MS	Kesselmeier (2000)
Sudoeste Amazônico	Chuvosa	50	4,5 (0,9)	GC-FID	Aquino (2006)
Sudoeste Amazônico	Chuvosa	60	4,0 (1,2)	GC-FID	Aquino (2006)
Amazônia Central	Chuvosa	60	2,40	GC-MS/FID	Batista (2019)

Amazônia Central	Chuvosa	60	4,40	GC-MS/FID	Batista (2019)
Amazônia Central	Chuvosa	200 - 500	~3	GC-MS	Kesselmeier (2000)
Amazônia Central	Chuvosa	200 - 1000	2,86 (2,25 – 3,64)	GC-MS	Greemberg (2004)
Sudoeste Amazônico	Chuvosa	200 - 1000	6,89 (2,78 – 7,73)	GC-MS	Greemberg (2004)
Amazônia Central	Chuvosa	200 - 1000	0,74 (0,6 - 1)	GC-MS	Greemberg (2004)
Sudoeste Amazônico	Transição C/S	25	~4	GC-FID	Kuhn (2002)
Sudoeste Amazônico	Transição C/S	08 - 52	3,7 (0,6)	GC-FID	Kesselmeier (2002)
Sudoeste Amazônico	Transição C/S	50	2,1 (2,0)	GC-FID	Aquino (2006)
Sudoeste Amazônico	Transição C/S	60	1,8 (1,8)	GC-FID	Aquino (2006)
Amazônia Central	Transição C/S	100	2,38 (1,16)	GC-FID	Kuhn (2010)

Guenther e colaboradores (1995) projetaram algoritmos para serem usados em modelos de química atmosférica, por meio das equações de emissão de isopreno que descrevem luz e temperatura, baseados em Arrhenius, atividade enzimática e taxa de transporte de elétrons fotossintéticos. Esse trabalho deu origem ao modelo MEGAN, a partir de então Guenther e seus colaboradores vieram investindo esforços na investigação da química atmosférica, pois seu modelo possui quatro categorias para COVs biogênicos e dentre elas, uma é específica para o isopreno. Desde então, foi possível afirmar que a vegetação é responsável por 90% dos COVs biogênicos presentes na atmosfera, e que o isopreno representa uma parcela significativa desse valor (GUENTHER; KARL; HARLEY; WIEDINMYER *et al.*, 2006; GUENTHER; JIANG; HEALD; SAKULYANONTVITTAYA *et al.*, 2012; SHARKEY; MONSON, 2017; TROSTDORF; GATTI; YAMAZAKI; POTOSNAK *et al.*, 2004).

Em sua revisão sobre os COVs e compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVBs), Kesselmeier e Staudt (1999), reportaram taxas de emissão de isopreno e monoterpenos de árvores e arbustos de 309 espécies pertencentes a 52 famílias, na maioria espécies de plantas lenhosas, entretanto, dentre as principais famílias estudadas, destacaram-se a Salicaceae, Fagaceae, Palmae e gênero *Picea*. O autor destacou que o isopreno não fica armazenado nas plantas, logo as taxas de emissões variam de espécie para espécie mesmo quando ela pertence ao mesmo gênero e família. Ainda enfatizou que inventários reais das emissões de isopreno deveriam continuar a serem desenvolvidos devido à grande heterogeneidade dos ecossistemas, e que mesmo com os inventários já existentes é possível constatar a importância que isopreno e monoterpenos têm sobre as emissões globais de COVBs. Em outro estudo, Harley e colaboradores (1999) publicaram uma investigação realizada com 132 famílias de plantas, descrevendo duas filogenias e o detalhamento da capacidade de emissão de isopreno, ressaltando a necessidade do desenvolvimento de estudos que comprovem a capacidade emissora de isopreno pelo máximo de plantas possíveis. Posteriormente, Harley e colaboradores (2004) apresentaram um estudo envolvendo 54 famílias e 127 espécies, onde 47 destas espécies foram identificadas como emissoras de isopreno. As coletas ocorreram em vários pontos da Floresta Amazônica, abrangendo os Estados do Amazonas, Pará e Rondônia, totalizando 6 sítios amostrais, em que os autores desenvolveram um protocolo, em virtude da heterogeneidade do ecossistema e salientam a flexibilidade do mesmo, informando ainda, que a porcentagem média de biomassa emissora de isopreno foi de 31%.

Em continuação aos seus trabalhos, Kesselmeier e colaboradores (2000) realizaram experimentos com aeronave sobre a região de Balbina, e em um segundo sítio amostral na Torre ZF2, pertencente ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) – Manaus, identificando vários COVBs, em que a espécie predominante foi o isopreno, variando de 4 a 10 ppbv. Também foi possível identificar alguns compostos decorrentes da oxidação do isopreno como a MVC e a MACR. Os autores afirmaram que a química predominante é a do isopreno, mesmo que os monoterpenos identificados e quantificados tenham variado 10%, o isopreno poderia ser a principal fonte de formaldeído, e que o estudo da emissão desses compostos e os efeitos secundários que os mesmos exercem são importantes para a compreensão da capacidade oxidativa da atmosfera.

Experimentos realizados na Reserva Nacional de Tapajós – Pará, em subtipo florestal de platô, por Rinne e colaboradores (2002), conseguiu identificar razões de misturas 10 metros acima da copa das árvores para isopreno, que variaram entre 4 e 5 ppbv, e que o α -pineno foi responsável por 50% dos monoterpenos acima do dossel. Os fluxos dos compostos estudados foram associados à luz e temperatura, apresentando efeitos significativos no ciclo diurno das emissões modeladas de monóxido de carbono (CO) e sobre a emissão total de monoterpenos. Ficando claro para os autores que algoritmos numéricos de emissão para isopreno e monoterpenos deveriam ser diferentes.

No sudoeste da Amazônia, Kesselmeier e colaboradores (2002), realizaram amostragens de COVBs na Reserva Natural Rebio Jaru e no Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Renováveis (IBAMA). Dentre os COVBs identificados e quantificados o isopreno se destacou com concentrações duas vezes maiores na estação seca do que na estação chuvosa, apresentando uma média de 25-30 ppbv. Já Greenberg e colaboradores (2004), para o mesmo sítio amostral na Reserva e para uma fazenda da região (Fazenda Nossa Senhora Aparecida) encontraram concentrações inferiores a 1 ppbv.

Já em medidas realizadas na Amazônia Central, na torre Z14 localizada em Manaus, Karl e colaboradores (2007) destacaram que a ausência de queima de biomassa, faz com que o isopreno seja responsável por 70% da reatividade com o radical OH. Neste estudo foi possível determinar as taxas de mistura médias de isopreno em 7,8 ppbv, com picos de até 15 ppbv. As medidas mostraram que os compostos α -pineno, β -pineno e limoneno foram responsáveis por 75% de todos os monoterpenos encontrados. Os autores ressaltaram que medidas unicamente em torre podem ser enviesadas devido à distribuição específica das espécies arbóreas ali

presentes, e que estas medidas deveriam ocorrer em um intervalo de 100 a 3.000 metros, uma vez que uma melhor representatividade espacial auxiliaria na diminuição das incertezas.

Em investigação das propriedades físicas e químicas do aerossol medido em três níveis verticais (2, 28 e 40 m) na Reserva Biológica de Cuieiras – Manaus, por Rizzo e colaboradores (2010), as concentrações médias de isopreno foram de 7,8 ppbv e monoterpenos de 0,29 ppbv. Durante a noite detectou-se um aumento no gradiente de fósforo e potássio identificado no material particulado que constituiu a fração grossa, estes compostos são considerados nutrientes essenciais para o ecossistema amazônico. Embora os COVBs possuam papel importante na formação dos aerossóis orgânicos secundários (AOS), não foi possível correlacionar os COVBs com as séries temporais das partículas estudadas. Pois, além de isopreno e monoterpenos foi possível quantificar mais 22 elementos (metais). As análises de regressão de trajetórias de massas ar confirmaram a contribuição de 41% de biomassa advinda de poluição local, as concentrações de carbono elementar biogênico mostraram-se melhores distribuídas na vertical com um baixo gradiente horizontal, e a concentração de todas as partículas diferiram entre o dia e a noite.

Kesselmeier e colaboradores (2013), relataram estudos desenvolvidos na China e na Amazônia com a espécie *Hymenaea courbaril*, caracterizada como emissora de isopreno, em que as maiores emissões ocorrem ao final da estação seca. E com a espécie *Apeiba tibourbou*, caracterizada como emissora de monoterpenos, apresentando uma menor emissão para o mesmo período. No entanto, ambas são dependentes da variação da radiação solar e temperatura, demonstrando assim, correlação. Os autores lembraram que a emissão de COVBs pode gerar uma perda significativa de carbono fixado fotossinteticamente, e que, o aumento da disponibilidade de CO₂ leva ao aumento da biomassa foliar, que conseqüentemente leva ao aumento da emissão de COVBs.

Nesta perspectiva, um estudo envolvendo as três fases da folha da *Eschweilera coriácea* na Reserva Biológica de Cuieiras em Manaus, em subtipo florestal de platô, por Alves e colaboradores (2014) apontaram que o envelhecimento das folhas causam redução da emissão de isopreno, e das taxas fotossintéticas que estão ligadas à redução da atividade metabólica. A emissão de isopreno continua a aumentar até 45°C, contudo, a falta de estudos (em câmaras e ambientes reais) envolvendo temperaturas mais elevadas não permite uma melhor compreensão dos limites envolvendo a capacidade de emissão do isopreno. Para o mesmo local de estudo Alves e colaboradores (2016), analisaram os perfis verticais de isopreno, monoterpenos e sesquiterpenos, constatando que o aumento das concentrações de isopreno ocorreram ao final

da estação seca e que estas ocorrem próximas às copas das árvores, diferente dos sesquiterpenos que ocorrem mais próximas ao solo. Os resultados obtidos em campo foram comparados com os resultados gerados pelo MEGAN 2.1, que não capturou totalmente os comportamentos das emissões sazonais observadas, fato decorrente de efeitos específicos regionais e da falta de parâmetros que precisam de melhores determinações em modelos de COVBs.

Conhecendo o feedback enfatizado por Kesselmeier e colaboradores (2013), os estudos realizados por Jardine e colaboradores (2015), abordaram o estresse abiótico sofrido pela Bacia Amazônica na região de Manaus no ano de 2010, quando houve uma forte seca associada às temperaturas elevadas na região (que chegaram a 42° C). Mostrando a sensibilidade da floresta à seca e a redução do tempo de residência do carbono (C) no processo mitigatório que a floresta desempenha. Processo o qual, as folhas das plantas emitem compostos voláteis para a atmosfera e ao mesmo tempo as plantas absorvem C da atmosfera. Contudo, quando esse sistema é prejudicado, as plantas morrem e liberam todo o C que possuem armazenado antes do tempo correto, conhecido como o final do seu ciclo de vida. As observações mostraram que a transpiração, fotossíntese líquida, condutância estomática e emissão de terpenos aumentam com o aumento da temperatura. Essas observações também apontaram a morte generalizada de árvores e uma estimativa de $2,2 \times 10^{15}$ g de C perdido da floresta para a atmosfera. Durante o estudo, Jardine e colaboradores demonstraram que as maiores emissões de COVBs ocorreram no mês mais quente (setembro), abaixo da copa das árvores, em altitudes entre 11 e 17 metros e acima da copa, a 40 metros.

Na Reserva Uatumã, na Torre Alta de Observação da Amazônia (ATTO), região da Amazônia Central, em que os ventos para atingirem a torre percorrem ao menos 1.500 km de mata fechada, Yáñez-Serrano e colaboradores (2015), nos anos de 2012 e 2013 nas estações seca e chuvosa da região, determinaram a concentração de isopreno. Para o período de seca, a concentração de isopreno chegou a ser 4 ppb mais elevado do que no período das chuvas para o local. Onde os índices de mistura para as duas estações foram maiores fora do dossel no mesmo horário em que houve o pico da concentração de isopreno dentro do dossel.

Em linhas gerais, estudos desenvolvidos na Amazônia Central, como no experimento Green Ocean Amazon (GoAmazon-2014/2015), onde De Sá e colaboradores (2017), na estação chuvosa de 2014, investigaram as possíveis perturbações da poluição urbana no padrão de produção de AOS via oxidação do isopreno sobre as florestas tropicais. Um dos compostos originários dessa oxidação foi o epóxi-diól (IEPOX), o qual, sob condições dominantes de radical hidroperoxila (HO_2) conduz a produção de material particulado orgânico secundário.

Todavia, a concentração de NO_x apontou uma maior influência da poluição de Manaus do que a concentração de sulfato. Contudo, a redução das espécies derivadas do IEPOX em regiões florestais, afetam as plumas, que influenciam na mudança do tipo de nuvem, na duração e ocorrência de precipitação, em virtude da alteração da população de partículas atmosféricas.

Corroborando com o projeto GoAmazon (2014/2015), Gu e colaboradores (2017) ao investigarem taxas de emissão de isopreno, levaram em consideração o tipo de relevo. E para isso, utilizaram dados de satélite, modelagem e amostragem por meio de aeronave para a realização de comparação. Onde, a estimativa realizada com satélite (MODIS) apresentou uma taxa de emissão três vezes mais alta, e a estimativa realizada com modelo (MEGAN) apresentou-se 35% mais elevada, quando ambas foram comparadas com os dados obtidos por aeronave. Foi possível verificar que na estação seca existe uma maior concentração de isopreno em comparação a estação chuvosa (o dobro), e os dados da observação em ar são diferentes significativamente dos dados gerados pelo modelo e satélite. Os autores concluíram que a capacidade de emissão do isopreno está correlacionada ao gradiente elevacional, logo, com a distribuição da variedade de espécies de plantas (subtipo florestal) da Floresta Tropical - Amazônica.

Logo, a inclusão de mais informações em modelos atmosféricos se torna cada dia mais importante, por isso o estudo dos COVs na busca de uma melhor compreensão do seu comportamento na atmosfera auxilia no refinamento dos modelos atmosféricos e de transporte, e ainda no entendimento da química atmosférica evolvida. O que limita os estudos são as variedades das regiões de florestas tropicais, a diversidade de espécies ainda não conhecidas, a investigação aprofundada das espécies já conhecidas, a diferença no relevo, o déficit de medidas em escalas espaciais de 100 a 3000 metros, o difícil acesso, a falta de abordagens observacionais que permitam a coleta de dados, dentre outros fatores (GREENBERG; GUENTHER; PTRON; WIEDINMYER *et al.*, 2004). Portanto, com o uso dos drones, surge uma rica oportunidade para se estudar estes ambientes sem inferir sobre eles alterações, possibilitando o acesso a regiões antes de difícil acesso ou até inacessíveis para a realização de coletas de dados por meio de sensores, amostradores, fotos de alta resolução e filmagens, diminuindo alguns dos fatores limitantes para pesquisas sobre estimativas de COVs por modelagem da qualidade do ar nos modelos climáticos.

4. Metodologia

4.1. Área de Estudo

A área de amostragem está localizada na Reserva Florestal Adolpho Ducke do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA), como mostra a Figura 3, à 22,5 km do centro da cidade de Manaus/AM (3°00'03"S 59°56'23"O) na Amazônia Central. A Reserva possui 100 km² (10 km x 10 km) de floresta tropical úmida de terra firme. A estação chuvosa ocorre de novembro a maio com o aumento das chuvas nos meses de março e abril. A estação seca ocorre de junho a outubro com seu pico no mês de setembro (OLIVEIRA; BACCARO; BRAGANETO; MAGNUSSON, 2008). Na Reserva ocorrem quatro tipos de vegetação de terra firme (baixio, vertente, platô e campinarana), que também são conhecidas como subtipos florestais, e estas estão associadas com elementos da paisagem. A heterogeneidade dos subtipos florestais está ligada à topografia por causa dos tipos de solo e drenagem. A floresta de baixio é arenosa ao longo das suas margens os riachos inundam-se frequentemente e os sedimentos se misturam com o lixo florestal. A altura do dossel varia de 20 a 35 metros do solo. A floresta de platô cresce nas áreas mais altas, em grande parte em um solo argiloso bem drenado e pobre em nutrientes. A altura do dossel varia de 25 e 35 metros do solo e árvores emergentes podem atingir 45 metros. A floresta de vertente disseca a paisagem, unindo-se entre as florestas do baixio e platô, sendo caracterizada por solos argilosos nos alcances mais altos das encostas e solos arenosos-francos nas partes inferiores, com a altura do dossel variando de 25 a 35 metros do solo. As espécies de plantas típicas em cada uma dessas classificações diferem significativamente. Outra classificação florestal importante, intercalada entre estas classificações baseadas na topografia, é a campinarana, que cresce em regiões de areia de quartzo branco extremamente pobre em nutrientes e mal drenadas, com a altura do dossel variando de 15 e 25 metros do solo (HOPKINS, 2005; KESSELMEIER; STAUDT, 1999; OLIVEIRA; AMARAL; RAMOS; NOBRE *et al.*, 2008; OLIVEIRA; BACCARO; BRAGANETO; MAGNUSSON, 2008; RIBEIRO; HOPKINS; VICENTINI; SOTHERS *et al.*, 1999; RIBEIRO; NELSON; SILVA; MARTINS *et al.*, 1994; SCHIETTI; EMILIO; RENNÓ; DRUCKER *et al.*, 2013). Drucker e colaboradores (2008) mostram que existem mudanças abruptas na composição da vegetação herbácea apenas dentro dos primeiros metros de distância da margem dos iguarapés. Além disso, a única família presente nos quatro ambientes é a Fabaceae ou como também é conhecida Leguminosae, uma das maiores famílias botânicas. Pesquisas relatam que algumas espécies apresentam abundância conforme a bacia hidrográfica,

independente da família a que pertencem (HOPKINS, 2005; OLIVEIRA; BACCARO; BRAGA-NETO; MAGNUSSON, 2008; RIBEIRO; NELSON; SILVA; MARTINS *et al.*, 1994; SCHIETTI; EMILIO; RENNÓ; DRUCKER *et al.*, 2013).

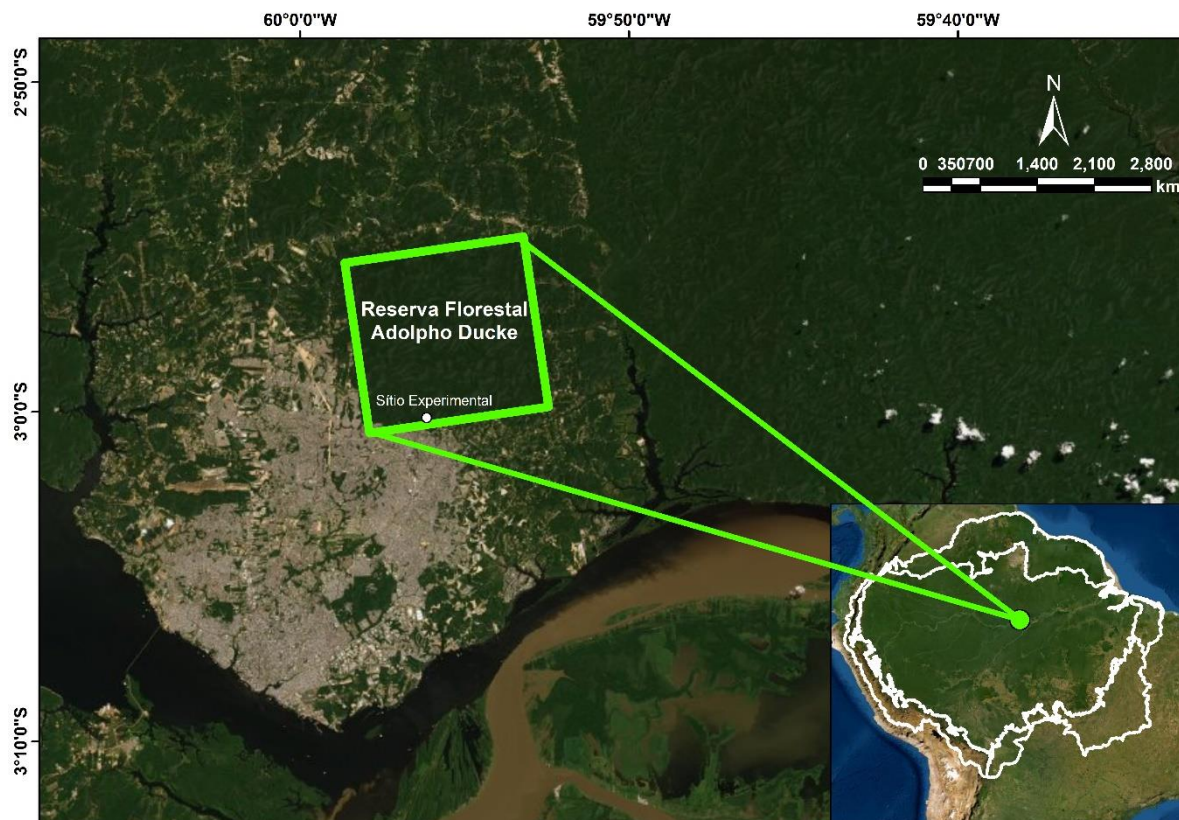


FIGURA 3: LOCALIZAÇÃO DA RESERVA FLORESTAL ADOLPHO DUCKE, A 22,5 KM DO CENTRO DA CIDADE DE MANAUS/AM NA AMAZÔNIA CENTRAL BASILEIRA.

4.2. Experimento de Campo

4.2.1. Equipamentos

As amostragens para a determinação da concentração de isopreno, foram realizadas com uma bomba de vácuo portátil (Gilian® – GilAir PLUS), veja na Figura 4, além de um sistema personalizado de bomba de vácuo portátil (Amostrador), composto de um conjunto de válvulas seletoras de coleta sequencial e sensores (fluxo e pressão), conforme mostrado na Figura 5-A. Para tanto, o amostrador foi integrado diretamente ao chassi da plataforma do Drone MATRICE 600 (DJI - Dà-Jiāng Innovations), veja na Figura 5-B, onde a aquisição e armazenamento dos dados (sequência dos tubos, tempo, pressão, fluxo, voltagem) ficaram

registrados em um cartão de memória, presente em um microcontrolador no sistema do amostrador (Arduíno Uno - que realizou a interface digital entre o voo, a controladora e o computador) que, posteriormente, foi transferido para o computador. No amostrador foram acoplados tubos adsorventes (C2-AAXX-5149 e C2-DAXX-5149 - Markes International, UK) preenchidos com Tenax® TA e Carboglyph™ 5TD (polímero poroso e carbono grafite), estes tubos suportam 100 ciclos térmicos, são ideais para compostos orgânicos (hidrocarbonetos leves) polares, apolares e semivoláteis, onde os COVBs ficaram adsorvidos. Os tubos adsorventes, mostrados na Figura 5-C, foram armazenados devidamente vedados, conforme instrução do fabricante até o momento da coleta e após a coleta (LTD., 2014; MCKINNEY; WANG; YE; FOUCHIER *et al.*, 2019; WANG, 2017).



FIGURA 4: BOMBA DE VÁCUO PORTÁTIL - GILAIR PLUS PERSONAL AIR SAMPLING PUMP (1 – 5.000 CC/MIN).

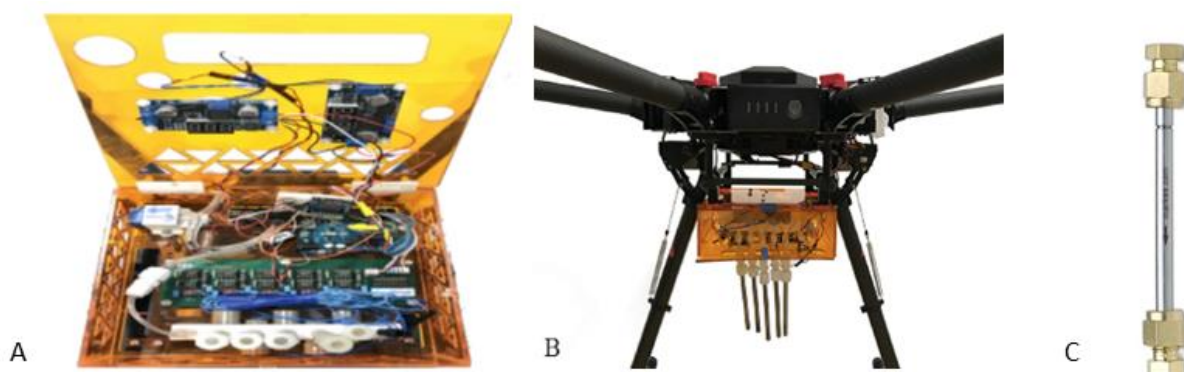


FIGURA 5: A - AMOSTRADOR - BOMBA DE VÁCUO PORTÁTIL E SENSORES; B - AMOSTRADOR, FIXADO AO CHASSI DO DRONE MATRICE 600; C - TUBO - TENAX® TA E CARBOGLYPH™ 5TD. FONTE: (LTD., 2014; MCKINNEY; WANG; YE; FOUCHIER *ET AL.*, 2019; WANG, 2017).

4.2.2. Amostragem

As amostragens foram realizadas em campanhas intensivas, nas estações chuvosa (fevereiro – março) e seca (setembro – outubro) do ano de 2018. Em um primeiro momento,

realizou-se um perfil topográfico da Reserva, onde foi desenvolvido rotas que abranjeram os três subtipos florestais de interesse no local de estudo, e então os pontos para as amostragens foram determinados. A heterogeneidade de escala intermediária da floresta está ligada à topografia por causa dos diferentes tipos de solo e drenagem, assim, as florestas de baixio, vertente e platô estão representadas em cinza, marrom e verde, respectivamente, na Figura 6.

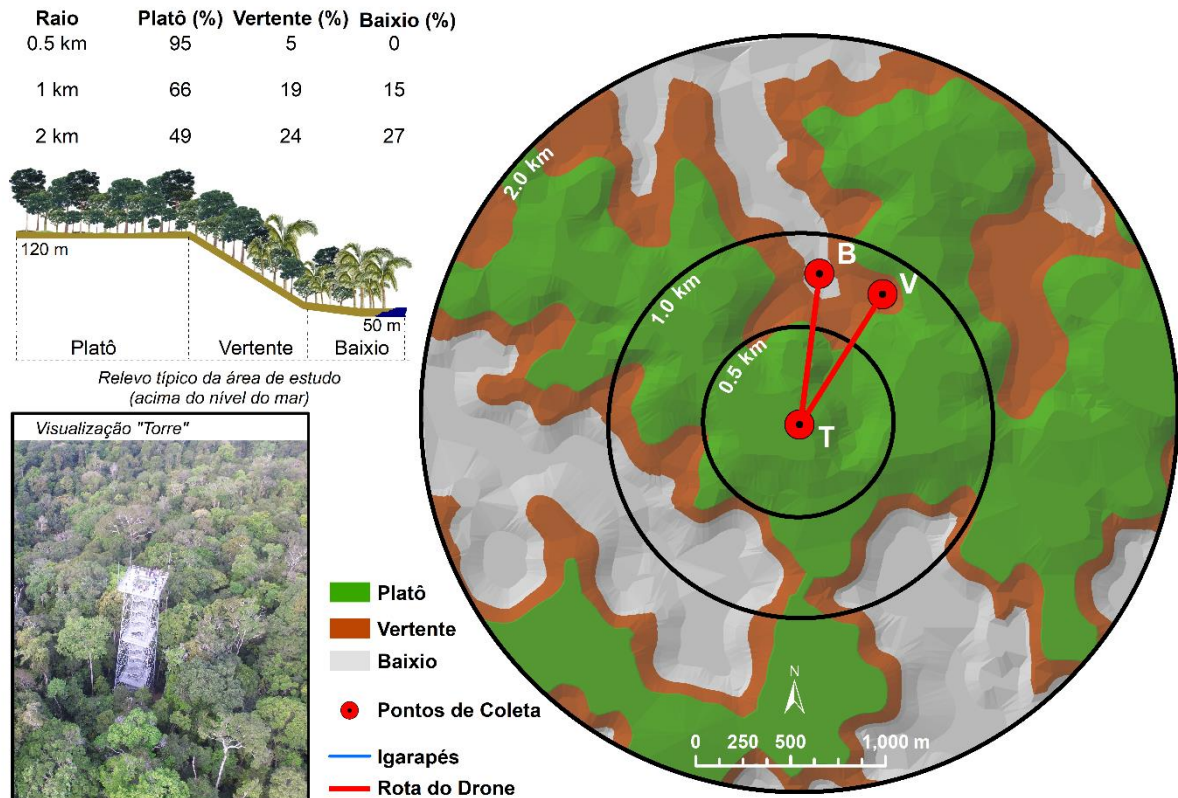


FIGURA 6: PONTOS DE AMOSTRAGEM NA RESERVA FLORESTAL ADOLPHO DUCKE: PONTO T (TORRE) – PLATÔ, PONTO V – VERTENTE, PONTO B – BAIXIO.

Em cada coleta o amostrador foi fixado ao Drone e seu fluxo de vazão calibrado com um medidor de fluxo (7000 *Flowmeter/Ellutia Chromatography Solutions*) (fluxímetro), que ficou em $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ($\pm 5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), e auxiliou no cálculo do fluxo de vazão e volume de ar após as amostragens (mais detalhes na *sessão 4.2.3*). Em seguida, os tubos adsorventes foram fixados no amostrador e o cartão de memória foi colocado na placa Raspberry Py que comandou o amostrador. Então, o voo para a realização da amostragem foi iniciado. Ao término de cada voo, os tubos foram trocados e os dados do cartão de memória foram transferidos para o computador. A fim de verificar possíveis contaminações, no caso, interferências de outras espécies químicas nas amostras ou traços de analitos que possam ser encontrados nos tubos

adsorventes ou locais usados na preparação, preservação e análise, foram realizados brancos de campo, transporte e laboratório. Os brancos de campo foram um para cada intervalo de 1 hora, os brancos de transporte foram um para cada dia de coleta, e o branco de laboratório foram dois por campanha.

Para investigar, quantitativamente, a variação da emissão de isopreno nos subtipos de vegetação platô e vertente no gradiente horizontal, o drone foi enviado ao subtipo florestal vertente e a amostragem aconteceu. O drone foi posicionado a 47 metros da copa das árvores (por medidas de segurança técnicas) e o amostrador realizou a amostragem sobre a floresta. A amostragem no subtipo florestal platô ocorreu concomitante a amostragem do subtipo florestal vertente, contudo foi utilizado a bomba de vácuo portátil em tal parte do procedimento, pois a região de platô amostrada foi onde se encontra a torre de observação na Reserva. Na Tabela 3 temos as informações sobre o período, amostragem e tubos, já na Figura 7 temos um exemplo de amostragem de gradiente horizontal ocorrendo concomitantemente nos subtipos de vegetação de platô e vertente. Onde, após o posicionamento do drone ocorreram amostragens de COVs por 2,5 minutos em cada cartucho, dentro de um intervalo de 20 minutos, então o drone retornou a torre para ser preparado para a próxima amostragem que se repetia dentro do mesmo intervalo de hora. Este procedimento ocorreu entre 9 e 14 horas (hora local), assim foram realizados 2 voos por hora para amostragem, em cada dia de coleta. Estes horários foram escolhidos em virtude de a emissão do isopreno ser dependente da luz e temperatura, tendo relação direta com a fotossíntese. Logo, os máximos de concentrações se encontram nos horários do meio do dia, permanecendo levemente constantes no início da tarde, decaindo drasticamente ao final do dia.

TABELA 3 - INFORMAÇÕES PARA A AMOSTRAGEM NO GRADIENTE HORIZONTAL - ESTAÇÃO CHUVOSA.

ESTAÇÃO CHUVOSA		
PERÍODO	AMOSTRAGEM	TUBOS
De 20 de fevereiro a 15 de março de 218	Simultânea e cumulativa	4 tubos por semana para cada local
4 semanas	4 intervalos de hora	20 L de amostra por tubo
5 dias por semana	09:00 as 10:00	16 tubos para cada local
2 locais	10:10 as 11:10	32 tubos no total
Platô – 15 m da copa	11:20 as 12:20	
Vertente – 47 m da copa	12:30 as 13:30	
	2 voos por hora	
	2,5 min + 2,5 min	
	+200 mL/min	

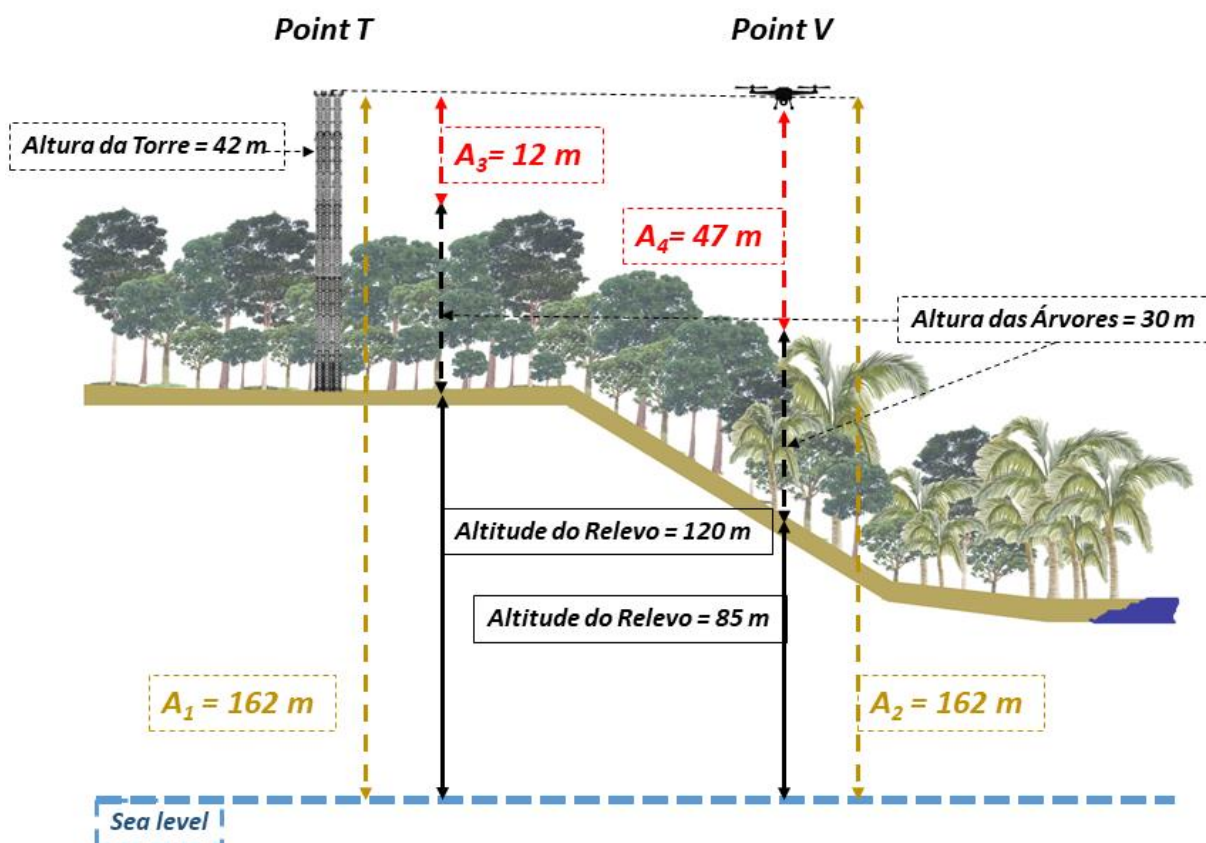


FIGURA 7: MODELO DE AMOSTRAGEM PARA QUANTIFICAÇÃO DE ISOPRENO EM GRADIENTE HORIZONTAL EM DOIS SUBTIPOS DE VEGETAÇÃO CONCOMITANTE. A₁ – ALTITUDE DE AMOSTRAGEM NO PONTO T EM RELAÇÃO DO NÍVEL

DO MAR; A_2 – ALTITUDE DE AMOSTRAGEM NO PONTO V EM RELAÇÃO AO NÍVEL DO MAR; A_3 – ALTURA DE AMOSTRAGEM NO PONTO T EM RELAÇÃO AO NÍVEL DO RELEVO; A_4 – ALTURA DE AMOSTRAGEM NO PONTO V EM RELAÇÃO AO NÍVEL DO RELEVO.

Para investigar, quantitativamente, a variação da emissão de isopreno nos subtipos de vegetação platô e baixio no gradiente vertical, os drones foram enviados aos subtipos florestais e as amostragens aconteceram. Os drones ficaram posicionados a 50 e 100 metros da copa das árvores e o amostrador realizou a amostragem sobre a floresta. Na Tabela 4 temos as informações sobre o período, amostragem e tubos e as Figuras 8 e 9 ilustram as amostragens de gradiente vertical ocorrendo em um único ponto por vez, nos subtipos florestais platô e baixio, respectivamente. Onde, após o posicionamento do drone no Ponto T, por exemplo, a 50 e 100 metros da copa das árvores as amostragens de COVs ocorreram por 5 minutos em cada cartucho, dentro de um intervalo de 20 minutos. Ao final, os drones retornavam para a torre para serem preparados para a próxima amostragem, a qual se repetiu dentro do mesmo intervalo de hora. Este procedimento ocorreu entre 9 e 13 horas (hora local), assim foram realizados 2 voos por hora para amostragem em cada ponto, em cada dia de coleta.

TABELA 4 - INFORMAÇÕES PARA A MOSTRAGEM NO GRADIENTE VERTICAL - ESTAÇÃO SECA.

ESTAÇÃO SECA		
PERÍODO	AMOSTRAGEM	TUBOS
De 15 de setembro a 15 de outubro de 218	Individual por local Simultânea na altitude	2 tubos – 50 m
1 mês	Entre 10:00 e 16:00	2 tubos – 100 m
Dias alternados	4 voos por dia	2 L de amostra por tubo 4 L por duplicata
2 locais	2 voos por hora	16 tubos por dia
Platô – 50 e 100 m da copa	5 min + 5 min	224 tubos no total
Baixio – 50 e 100 m da copa	+200 mL/min	

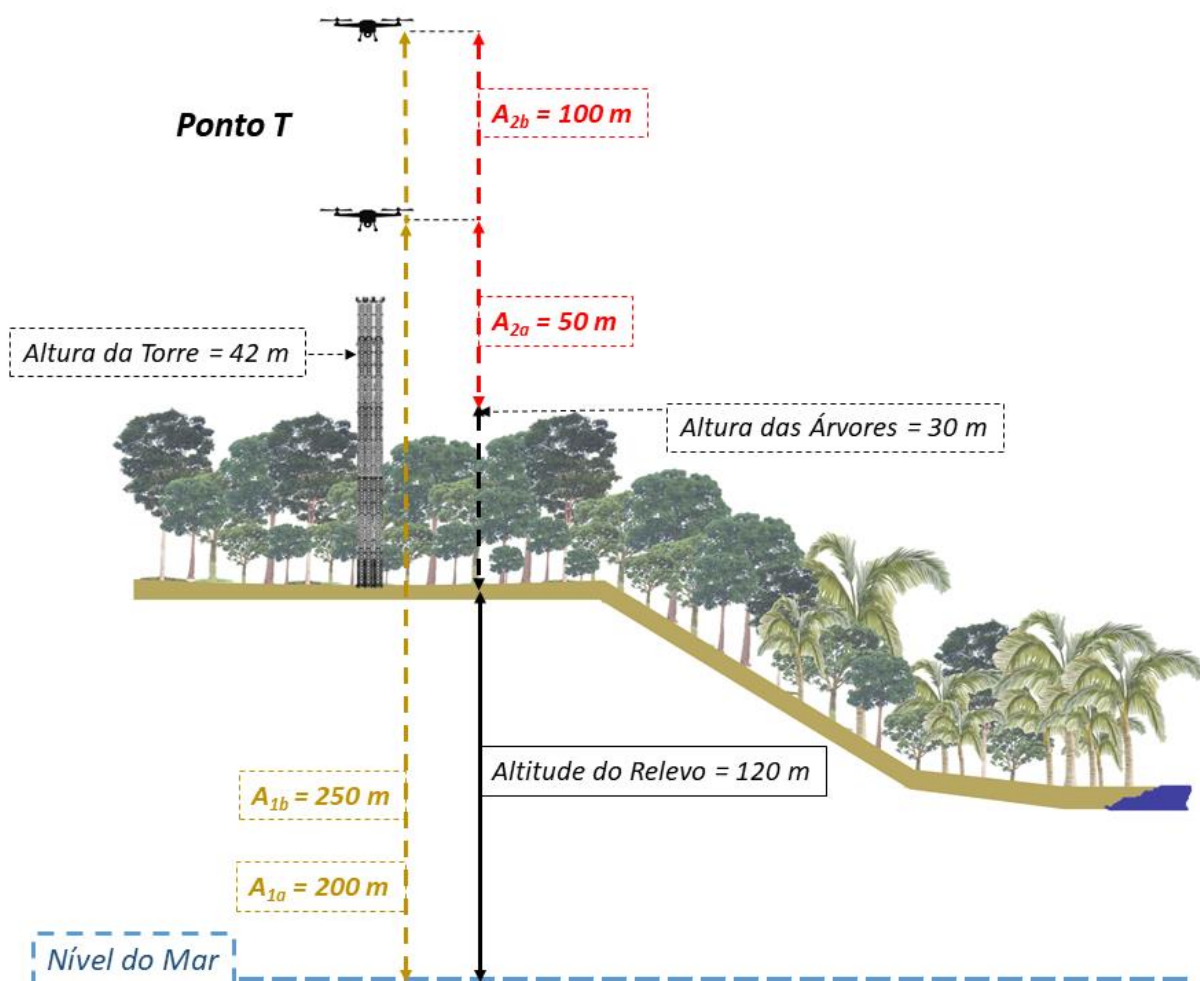


FIGURA 8: MODELO DE AMOSTRAGEM PARA QUANTIFICAÇÃO DE ISOPRENO EM GRADIENTE VERTICAL NO SUBTIPO FLORESTAL PLATÔ NO PONTO T. A_{1A} E A_{1B} - ALTITUDE DE AMOSTRAGEM EM RELAÇÃO AO NÍVEL DO MAR. A_{2A} E A_{2B} - ALTURA DE AMOSTRAGEM EM RELAÇÃO AO NÍVEL DO RELEVO.

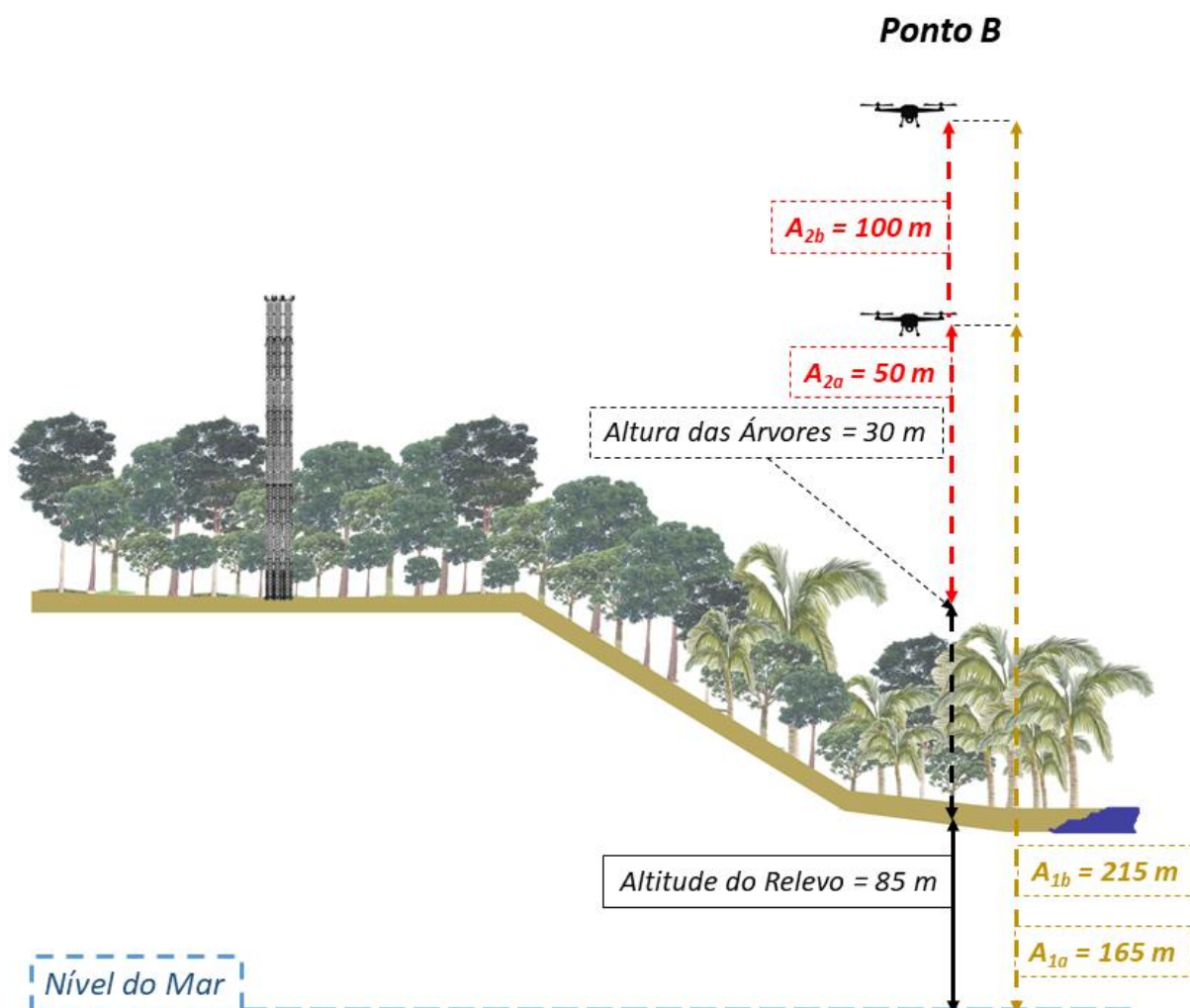


FIGURA 9: MODELO DE AMOSTRAGEM PARA QUANTIFICAÇÃO DE ISOPRENO EM GRADIENTE VERTICAL NO SUBTIPO FLORESTAL BAIXIO NO PONTO B. A_{1A} E A_{1B} - ALTITUDE DE AMOSTRAGEM EM RELAÇÃO AO NÍVEL DO MAR. A_{2A} E A_{2B} - ALTURA DE AMOSTRAGEM EM RELAÇÃO AO NÍVEL DO RELEVO.

4.2.3. Cálculo do Fluxo de Vazão e Volume de Ar Amostrado

O amostrador possui cinco válvulas que poderiam ser utilizadas durante as coletas de ar atmosférico. Para cada válvula utilizada durante a coleta de ar, foi realizado previamente a sua calibração (calibração do fluxo da vazão), com o auxílio de um medidor de fluxo (7000 *Flowmeter/Ellutia Chromatography Solutions*), com o objetivo de fornecer a reta do plano cartesiano que é expressa por uma equação em função do fluxo pela voltagem, que auxilia no cálculo do volume de ar atmosférico real amostrado durante as campanhas próximo a copa das árvores em cada subtipo florestal. Para isso foi necessário seguir os passos a seguir:

Passo 1 – determinaram-se quais os pontos (valores do fluxo) para a construção da reta;

Passo 2 – usando o fluxímetro verificou-se cada ponto por 1 minuto (anotando os valores que apareceram no fluxímetro a cada 10 segundos, e calculando a média);

Observação – cada válvula possui o seu controle de ar, utilizou-se dessa válvula para setar cada ponto da reta.

Passo 3 – calculou-se a média do fluxo de cada ponto que foi medido durante o passo 2;

Passo 4 – calculou-se a média da voltagem de cada ponto que foi medido durante o passo 2;

Observação – os dados dos valores do fluxo e da voltagem foram gravados no cartão de memória que é utilizado na placa Raspberry Py a qual comanda o amostrador. Os valores médios do fluxo foram comparados com os valores médios do fluxímetro.

Passo 5 – com o auxílio de programa computacional, fez-se o gráfico de dispersão utilizando os valores das médias do passo 3 e passo 4, logo, fluxo em função da voltagem. Traçou-se a linha de tendência, calculou-se a equação da reta e verificou-se o valor de x (que deve ser o mais próximo de 1 possível, para ser aceitável (todos os casos dentro do rigor químico)). Repetiram-se os passos de 2 a 5 para todas as válvulas que eram utilizadas para as amostragens, durante todos os dias de campanha. Tendo-se assim, a equação da reta ($y = a * x + b$);

Passo 6 – calculou-se a média da voltagem de cada amostragem realizada durante a campanha;

Passo 7 – na reta obtida no passo 5, substituiu-se o valor de x pela média da voltagem de cada amostragem realizada, assim, foi possível obter o fluxo de ar real;

Passo 8 – de posse da temperatura em °C, a conversão para K foi realizada (a temperatura utilizada foi da estação meteorológica automática da marca HOBO, modelo U-30, instalada em uma torre de 40 m no Museu da Amazônia (MUSA) que faz parte da Reserva Florestal Adolpho Ducke);

Passo 9 – calculou-se o valor do fluxo para 1 atm, para isso fez-se: fluxo de ar * temperatura em K / temperatura em °C;

Passo 10 – calculou-se o volume (este é em mL, pois o fluxímetro foi utilizado nas unidades mL.min⁻¹), para isso fez-se: fluxo em atm * tempo de coleta;

Passo 11 – calculou-se o volume em L, logo, volume em mL / 1000;

Passo 12 – calculou-se a resistência de cada tubo que foi utilizado para as amostragens. Conectou-se o tubo ao fluxímetro e verificou-se por 30 segundos a constância do fluxo em mL.min⁻¹, anotou-se o valor obtido;

Passo 13 – corrigiu-se o volume coletado, que se tornou assim, o volume real total coletado. Para isso fez-se: passo 11 * passo 12;

Observação – devido ao uso de apenas um tubo por amostragem, os cálculos terminam aqui (estação seca). Ao se utilizar dois tubos por amostragem (estação chuvosa), fez-se necessário os passos a seguir.

Passo 14 – calculou-se a relação da resistência dos tubos que foram considerados para uma mesma amostragem. Fez-se: relação 1 = resistência 1 / resistência 1 + resistência 2. Fez-se: relação 2 = resistência 2 / resistência 2 + resistência 1;

Passo 15 – calculou-se o volume real amostrado. Fez-se: volume 1 = relação 1 * volume total (L). Fez-se: volume 2 = relação 2 * volume total (L). O volume total (L) foi encontrado nos passos anteriores, finalizando os cálculos no passo 13.

O volume real amostrado em L que foi calculado, é utilizado no cálculo para determinar as concentrações dos compostos identificados pela análise química.

4.3. Análises Químicas

As análises químicas das amostras coletadas foram realizadas na Universidade de Irvine – Califórnia – Estados Unidos, no Departamento de Ciência do Sistema Terrestre. A cromatografia gasosa de dessorção térmica foi usada para analisar as amostras. Os tubos foram carregados em um amostrador automático de dessorção térmica (TD-100, Markes International, Inc) e aquecidos a 285 °C por 6 min com um fluxo de gás Hélio (He₂) de 50 mL.min⁻¹. Os COVs dessorvidos foram criofocados a -10 °C em uma armadilha fria (*cold trap*) e, em seguida, aquecidos a 290 °C para liberar os COVs. Um fluxo de 6,2 mL min⁻¹ foi dividido de modo que 19 % foram transferidos para a coluna (30 m, DB-5) de um cromatógrafo de gás (GC, modelo 7890B, Agilent Technologies, Inc). Uma rampa de temperatura de múltiplas etapas foi usada no intervalo de -30 °C a 260 °C. Os detectores incluíram um espectrômetro de massa de tempo de voo (Markes BenchTOF-SeV) e um detector de ionização de chama (TD-GC-FID / TOFMS). Os compostos foram identificados por espectro de massa e tempo de retenção, e quantificados por FID usando padrões autênticos (MCKINNEY; WANG; YE; FOUCHIER *et al.*, 2019).

As respostas às concentrações de isopreno e monoterpenos, foram calibradas carregando quantidades conhecidas em tubos, seguido de análise com os mesmos protocolos usados para as amostras atmosféricas. O sistema analítico teve um limite de detecção de 1 pg para isopreno e monoterpenos. O limite de detecção geral para as amostras atmosféricas, no entanto, era maior do que o limite do sistema analítico porque os níveis de fundo para os tubos expostos ao ar (ou seja, brancos) na ausência de fluxo extraído para o período de tempo correspondente (ou seja, amostras) teve um carregamento de massa típico de 10 pg. Esses resultados corresponderam a uma incerteza aproximada no método analítico de 2 ppt para uma amostra de 3-L. A precisão foi de 5% (α -pineno) a 10% (isopreno). A incerteza total foi de 2 ppt ou 10%. Uma incerteza adicional de 15% foi relacionada ao fluxo medido do amostrador de COVs. A incerteza de medição combinada geral foi estimada em 20%, conforme discutido por Faiola e colaboradores (FAIOLA; ERICKSON; FRICAUD; JOBSON *et al.*, 2012).

4.3.1. Cálculo das Concentrações - COVs

Para se chegar à concentração real do composto químico amostrado é necessário se trabalhar com padrões. Esses padrões são uma solução do composto de interesse em sua forma mais pura e de concentração conhecida com exatidão. O padrão de gás comprimido utilizado foi da *Apel-Riemer Environmental, Inc* (Gas-phase Calibration Standard), composto por 14 COVs misturados em gás nitrogênio, na concentração aproximada de 1 ppm. Como a concentração do padrão é elevada, o padrão foi diluído 2000 vezes com o objetivo de chegar à concentração aproximada de 0,5 ppb. Usando o isopreno como base para explicação dos cálculos, os passos a seguir esclarecem a forma como se realizou o controle analítico e o cálculo de quantificação dos compostos amostrados após sua identificação das amostras.

Passo 1 – a concentração de isopreno no cilindro de padrão foi de 979 ppb, após diluí-lo 2000 vezes em 1 L de ar, a concentração foi de 0,4895 ppb próxima a encontrada na atmosfera;

Observação – primeiro verifica-se o número de mols que o MS detectou. Para isso utiliza-se a equação dos gases ideais ($P * V = n * R * T$), onde P significa concentração de isopreno após a diluição * 10^{-9} (assim, tem-se a pressão em atm), V é o volume de isopreno que o MS detectou em 1 L de ar, n é a incógnita a ser calculada, R significa a constante universal dos gases em $0,08206 \text{ L} * \text{atm} * \text{K}^{-1} * \text{mol}^{-1}$ e T é a temperatura 273,15 K.

Passo 2 – calculou-se o número de mols que o MS detectou;

Observação – a massa de isopreno é calculada em gramas (g) e convertida para fentogramas (fg) porque é essa a unidade de resposta obtida pela análise química. Para isso foi necessário a massa molar do isopreno ($MM = 68,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) e saber que 1 fg é o equivalente a 10^{-15} g, aplica-se a equação $n = m / MM$.

Passo 3 – calculou-se a massa de isopreno referente a 1 L de padrão analisado em g ($m = ((n / [\text{iso ad}] * [\text{iso dd}]) * MM)$) e converteu-se para fg ($m * 10^{-15}$);

Passo 4 – dividiu-se a massa encontrada por 2, porque houve um split, que foi a divisão do volume amostrado, pois para a análise química utilizou-se dois detectores o FID e o MS, (tendo assim, a massa de isopreno detectada pelo MS durante a análise);

Observação – durante os dias de análise, vários tubos contendo 1 L de padrão (aproximadamente 0,5 ppb) foram analisados (é o sistema padrão do laboratório para análises de COVs, eliminando a curva analítica). Contudo, a resposta das análises sai em forma de cromatograma. O cromatograma nos mostra visualmente a resposta do sinal de cada composto identificado durante a análise, quando ele passa pelo detector. Esse sinal chamamos de pico cromatográfico, com o auxílio de programa computacional apropriado que pode ser do próprio equipamento de análise ou do software *Program Igor Pro7*, calcula-se a área desse pico, que é chamada de unidade de área (UA).

Passo 5 – calculou-se a área do pico de cada composto de interesse presente no padrão de cada tubo analisado;

Passo 6 – converteu-se para fg / UA todas as áreas do pico de cada composto de interesse presente no padrão de cada tubo analisado (fg = resultado do passo 4, UA = resultado do passo 5, divide fg / UA);

Passo 7 – calculou-se a média de cada composto do passo 6;

Passo 8 – após as análises químicas das amostras, identificou-se os compostos presentes nelas com o auxílio do espectro de massa e tempo de retenção.

Passo 9 – calculou-se a área do pico dos compostos de interesse identificados;

Passo 10 – calculou-se o que o MS detectou, fazendo: passo 7 * passo 9 (fg / UA * UA, logo, a unidade resposta é fg);

Passo 11 – multiplicou-se o resultado do passo 10 por 2, para se obter a massa total de cada composto (por causa dos dois detectores);

Passo 12 – converteu-se o resultado do passo 11 para g, fazendo: passo 11 * 10^{-15} ;

Passo 13 – calculou-se a concentração de cada composto de interesse identificado de cada tubo analisado;

Observação – para a realização do passo 13 utiliza-se a equação $P = m * R * T / MM / V * 10^9$, m (em g, resultado do passo 12), R (0,08206 L * atm * K⁻¹ * mol⁻¹), T (em K = 273,15), MM (massa molar de cada composto em g * mol⁻¹), V (em L, passo 13 ou 15 da *sessão* 4.2.3), a incógnita calculada é P, a unidade de resposta é atm, por isso multiplica por 10⁹, em que a unidade de resposta final é ppbv.

Passo 14 – elaborou-se os gráficos que melhor representaram os resultados para discussão da ciência atmosférica envolvida nos objetivos do trabalho proposto.

5. Resultados

5.1. Intermediate-Scale Horizontal Isoprene Concentrations in the near-Canopy Forest Atmosphere and Implications for Emission Heterogeneity

Artigo publicado e disponível em: <https://www.pnas.org/content/116/39/19318>.

Referência: Batista, Carla E, et al. "Intermediate-Scale Horizontal Isoprene Concentrations in the near-Canopy Forest Atmosphere and Implications for Emission Heterogeneity." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 116.39 (2019): 19318-23.



Intermediate-scale horizontal isoprene concentrations in the near-canopy forest atmosphere and implications for emission heterogeneity

Carla E. Batista^{a,b,1}, Jianhuai Ye^{c,1,2}, Igor O. Ribeiro^{a,b}, Patricia C. Guimarães^{a,b}, Adan S. S. Medeiros^{a,b,d}, Rafael G. Barbosa^b, Rafael L. Oliveira^b, Sergio Duvoisin Jr.^{a,b}, Kolby J. Jardine^e, Dasa Gu^{f,3}, Alex B. Guenther^f, Karena A. McKinney^g, Leila D. Martins^h, Rodrigo A. F. Souza^{a,b,2}, and Scot T. Martin^{c,i,2}

^aPost-graduate Program in Climate and Environment, National Institute of Amazonian Research, 69060-001 Manaus, Amazonas, Brazil; ^bSchool of Technology, Amazonas State University, 69065-020 Manaus, Amazonas, Brazil; ^cSchool of Engineering and Applied Sciences, Harvard University, Cambridge, MA 02138; ^dAdvanced Study Center at Tefé, Amazonas State University, 69553-100 Tefé, Amazonas, Brazil; ^eClimate and Ecosystem Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720; ^fDepartment of Earth System Science, University of California, Irvine, CA 92697; ^gDepartment of Chemistry, Colby College, Waterville, ME 04901; ^hDepartment of Chemistry, Federal University of Technology-Paraná, 86047-125 Londrina, Paraná, Brazil; and ⁱDepartment of Earth and Planetary Sciences, Harvard University, Cambridge, MA 02138

Edited by Mark H. Thiemens, University of California San Diego, La Jolla, CA, and approved August 12, 2019 (received for review March 13, 2019)

The emissions, deposition, and chemistry of volatile organic compounds (VOCs) are thought to be influenced by underlying landscape heterogeneity at intermediate horizontal scales of several hundred meters across different forest subtypes within a tropical forest. Quantitative observations and scientific understanding at these scales, however, remain lacking, in large part due to a historical absence of canopy access and suitable observational approaches. Herein, horizontal heterogeneity in VOC concentrations in the near-canopy atmosphere was examined by sampling from an unmanned aerial vehicle (UAV) flown horizontally several hundred meters over the plateau and slope forests in central Amazonia during the morning and early afternoon periods of the wet season of 2018. Unlike terpene concentrations, the isoprene concentrations in the near-canopy atmosphere over the plateau forest were 60% greater than those over the slope forest. A gradient transport model constrained by the data suggests that isoprene emissions differed by 220 to 330% from these forest subtypes, which is in contrast to a 0% difference implemented in most present-day biosphere emissions models (i.e., homogeneous emissions). Quantifying VOC concentrations, emissions, and other processes at intermediate horizontal scales is essential for understanding the ecological and Earth system roles of VOCs and representing them in climate and air quality models.

isoprene emissions | landscape heterogeneity | intermediate horizontal scales | Amazon tropical forest | UAV measurements

Volatile organic compounds (VOCs) emitted from forests have important roles in signaling among plants, animals, insects, and microbes; ecosystem functioning and health; and atmospheric chemistry and climate (1, 2). Tropical forests are the major global VOC source but are comparatively less studied and understood than their temperate and boreal counterparts (3). Tropical forest landscapes can have great heterogeneity and many forest subtypes at scales of hundreds of meters (i.e., intermediate horizontal scales) (4, 5). In central Amazonia, rolling hills underlying the tropical forest north of the Amazon River give rise to plateaus interspersed by waterlogged valleys, all dissected by streams and rivers and joined by sloped regions, at scales of hundreds of meters. Myriad forest subtypes and biodiversity result across this intermediate scale for reasons of water, sunlight, and soil, among other factors and variations (6, 7).

The landscape variability at intermediate scales is thought to be associated with variability in VOC emissions at the same scale (8). For any VOC, some tropical forest subtypes can have high emissions of that VOC, whereas other subtypes can exhibit low emissions or pockets of net deposition, even as the forest as a whole emits in net. This emerging view of a heterogeneous patchwork of

VOC emissions and deposition has important implications for interpreting results of earlier studies that have largely reported VOC observations from single locations, such as tower sites, with no information on the surrounding horizontal heterogeneity in VOC emissions and deposition. Atmospheric chemical transport models also do not accurately simulate VOC oxidation over tropical forests (9), and process-level models such as large-eddy simulations suggest that nonuniform VOC emissions from different forest subtypes can be one possible explanation (10–12). Measurements of VOC variability over the forest subtypes are needed to investigate this possibility as well as to improve predictive capabilities for models of emissions and reactive chemistry over these landscapes.

Topography is often a first surrogate of landscape variability and thus also of VOC emissions, especially in Amazonia (13, 14).

Significance

Unquantified intermediate-scale heterogeneity in VOC emissions over Amazonia may be a key contributor to the observed discrepancy between measured and modeled VOC concentrations, but in situ measurements for investigating the possibility have been lacking. The measurements presented herein quantify horizontal VOC concentration gradients over different forest subtypes at intermediate scales of several hundred meters. The results suggest that there are biases in both top-down estimates based on satellite or aircraft measurements and bottom-up approaches based on leaf or tower measurements. The results demonstrate how observations collected by UAV-enabled technologies fill a missing niche among leaf-level, tower, aircraft, and satellite scales. Information at this previously unavailable scale is needed for accurate understanding and predictions related to changing forests under climate stress.

Author contributions: C.E.B., J.Y., R.A.F.S., and S.T.M. designed research; C.E.B., J.Y., I.O.R., P.C.G., A.S.S.M., R.G.B., R.L.O., D.G., A.B.G., R.A.F.S., and S.T.M. performed research; C.E.B., J.Y., I.O.R., S.D., K.J.J., A.B.G., K.A.M., L.D.M., R.A.F.S., and S.T.M. analyzed data; and C.E.B., J.Y., I.O.R., S.D., K.J.J., A.B.G., K.A.M., L.D.M., R.A.F.S., and S.T.M. wrote the paper.

The authors declare no conflict of interest.

This article is a PNAS Direct Submission.

Published under the PNAS license.

¹C.E.B. and J.Y. contributed equally to this work.

²To whom correspondence may be addressed. Email: jye@seas.harvard.edu, souzaraf@gmail.com, or scot_martin@harvard.edu.

³Present address: Division of Environment and Sustainability, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, China.

This article contains supporting information online at www.pnas.org/lookup/suppl/doi:10.1073/pnas.1904154116/-DCSupplemental.



Fig. 2. Photographs of the trees of the plateau forest (location A; *Top*) and the slope forest (location B; *Bottom*) of Fig. 1. (*Left*) The downward images of the top of the forest canopy were taken by a camera on the UAV. (*Right*) The upward images from the ground through the canopy were taken by a hiker at those locations.

Concentrations in Near-Canopy Atmosphere. The UAV was launched and recovered from a platform atop the MUSA tower (3.003° S, 59.940° W; Fig. 1, Inset) (*Materials and Methods*). The longitude–latitude point of the MUSA tower is referred to as location A herein. The UAV flew 711 m to 2.997° S and 59.936° W. This longitude–latitude point is referred to as location B in the study. Locations A and B were located over plateau and slope forest subtypes, respectively. The UAV hovered over the canopy at location B and sampled VOCs. An automated sampler, mounted to the UAV, collected the VOC samples in cartridges (21). Simultaneous VOC sampling took place on the tower platform at location A. All samples were analyzed offline by gas chromatography. For locations A and B, samples were collected cumulatively in 4 different cartridge tubes across a week for 20 min of sampling within each hour of 09:00 to 10:00, 10:10 to 11:10, 11:20 to 12:20, and 12:30 to 13:30 (local time; 4 h earlier relative to UTC). This approach captured daily trends while ensuring sufficient material for chemical analysis. Four composite samples were collected each week for a total of 4 wk over each location, resulting in a total of 32 samples.

Many compounds were identified in the collected samples, including isoprene, α -pinene, β -pinene, 9 other monoterpenes, β -caryophyllene, and 3 other sesquiterpenes, together representing a progressive set of C_5 , C_{10} , and C_{15} compounds (Fig. 3). After emitting into the atmosphere, these and other VOCs undergo atmospheric mixing and dilution as well as reactive chemical loss. An upward trend is common in the concentrations from morning to noon (3), which can be explained by increasing solar irradiance and temperature. Enzyme activity increases with temperature, and electron transport increases with sunlight until saturation, resulting in a tendency for increasing emissions of isoprene and many other terpenoid VOCs from plants and consequently for increasing near-canopy atmospheric concentrations, balanced against atmospheric dilution and chemical loss (22).

The isoprene concentrations were consistently higher over the plateau forest compared to those over the slope forest. The mean weekly isoprene concentrations above the slope forest ranged from 1.0 to 3.3 ppb (Fig. 3A and *SI Appendix, Table S2*). The mean concentrations above the plateau forest ranged from 2.9 to 4.9 ppb. The mean weekly differences for isoprene concentration

over the slope compared to over the plateau forest ranged from 1.5 to 2.7 ppb. For the overall dataset, the mean isoprene concentration was 2.4 ppb over the slope forest, which can be compared to 4.4 ppb over the plateau forest, representing an increase of +80% for the latter. The calculated probability (P value) for a 2-way ANOVA analysis in location and time is <0.001 for the null hypothesis that the 2 sets of isoprene concentrations were the same over locations A and B (*SI Appendix, Table S3*). An implication is that measurements from a single tower placed at either location A or location B would have significant bias if taken as representative of the regional area of Ducke Reserve.

The observed isoprene concentrations can be compared to previous reports throughout Amazonia (*SI Appendix, section S1 and Table S4*). The reported concentrations range from <1 to 27 ppb, in part reflecting the heterogeneity of tropical forests. The mean observed concentrations of 2.4 and 4.4 ppb for locations A and B thus lie within the literature range reported for Amazonia.

Unlike isoprene concentrations, the concentrations and time variability of α -pinene, which is typically the monoterpene emitted in largest quantity by the forest, were similar over the plateau and slope forests (Fig. 3A). The P value was 0.61 for the null hypothesis that the 2 sets of α -pinene concentrations were the same over location A and location B (*SI Appendix, Table S3*). The ratio of the isoprene concentration to the α -pinene concentration is plotted in Fig. 3B. An advantage of this concentration ratio, compared to the isoprene concentration alone, is a mitigation of some possible confounding factors related to differences in transport and reactive loss to locations A and B compared to differences in emissions from forest subtypes at locations A and B. Across 09:00 to 13:30, the mean weekly ratios above the slope forest ranged from 11.4 to 23.7. The ratios above the plateau forest ranged from 27.1 to 42.1. These comparative ratios thus also suggest significantly higher emissions of isoprene by the plateau forest compared to those by the slope forest given that the α -pinene concentrations had similar values over the 2 forest subtypes.

Discussion

Isoprene is emitted across the horizontal extent of the forest as myriad point emissions from the leaves of individual plants, and the isoprene concentration at the location of UAV sampling in the atmosphere represents the sum of the contribution of each of these point emissions. After being released from a plant, the emitted isoprene is subject to convection in the vertical, advection in the horizontal, and atmospheric chemical reaction (loss) during transport to the location of sampling. Therefore, forest emissions that are directly underlying the point of UAV sampling, as well as forest emissions that are farther afield and delivered to the point of sampling by regional atmospheric transport, affect the isoprene concentration at the location of UAV sampling. Dispersion and reactive loss of isoprene occur between emission at the source region and arrival at the UAV receptor location. Taking these factors into account is required to relate the observed differences in isoprene concentrations at locations A and B to possible differences in the emissions of the underlying forest subtypes.

Herein, a 2D gradient transport model is used to simulate isoprene concentrations over the atmospheric boundary layer (23, 24). Details of the model are described in *SI Appendix, section S2*. The model simplifies the lower part of the atmosphere as an incompressible fluid at constant pressure and takes into consideration longitudinal and vertical transport as well as possible in situ chemical reactions. To assess the extent to which the local forest subtype influences the concentrations measured at the point of UAV sampling, upwind spatial zones of influence for the point of measurement were determined. The zones of influence are defined as the horizontal upwind distances x_1 , x_2 , x_3 , and x_4 that respectively contribute 0 to 25%, 25 to 50%, 50 to 75%, and 75 to 95% of the total concentration C^\dagger at the point of UAV sampling. More specifically, a small value of x_1 corresponds

surrounding locations A and B in the directional sector of the dominant winds (*SI Appendix, Fig. S1*). The plot shows that 25% of the total isoprene concentration C^{\dagger} at location A is modeled as strongly related to the emissions of the nearby plateau forest (i.e., lying within the first dashed line position at x_1) and likewise at location B to the emissions of the nearby slope forest (see also *SI Appendix, Fig. S2*). For the next 25% of C^{\dagger} , represented by the second dashed line at x_2 , there is an influence of all 3 forest subtypes, although the specific portions of the forest contributing emissions to locations A and B remain distinct. The next 50% of C^{\dagger} beyond the x_2 line can be understood as contributed by a pattern of repeating forest subtypes, representing a nondistinct average across the regional forest. For comparison, a low-flying aircraft or fixed-wing UAV might have an averaging kernel comparable to this local regional average.

The effect of sampling height above the local canopy on the measured concentrations was considered. For the reference case, the ratio $C^{\dagger}(15\text{ m}):C^{\dagger}(47\text{ m})$ is modeled as 1.21. UAV sampling was also carried out in late 2017 at height differences of 40 to 50 m over the plateau forest nearby location A, and the average ratio was 1.22 (*SI Appendix, Table S8*). A similar value was observed by sampling at a 44-m height difference along an 80-m tall tower situated in a plateau forest about 100 km away for the daily period of 09:00 to 15:00 (LT) during the wet season (25). The same study showed that the variability in isoprene concentrations at these altitudes over the plateau forest correlated strongly with the variability in emissions from the local forest. The implication of these results is that differences in sampling height over the local canopy height at location B (47 m) compared to location A (15 m) are not sufficient to explain the average ratio of 1.80 in isoprene concentrations, as observed herein. The observed increase of +80% can be partitioned approximately as +20% for differences in height and +60% for differences in emissions.

Inverse modeling was applied to the dataset to determine the emissions difference necessary to sustain a concentration difference of +60% between locations A and B. For the reference case of the model (*SI Appendix, Tables S5 and S6*), a difference between 220 and 330% in emissions between the plateau and slope forest subtypes is needed to sustain the observed concentration difference. The lower estimate of 220% is obtained by assuming that the emission differences extend to the full range of x_1 and x_2 (700 m) from locations A and B, whereas the upper estimate of 330% is obtained by assuming that the emission differences are fully within the range of x_1 (150 m). The magnitude in differences in emissions for the different forest subtypes can be rationalized by the different species compositions and environmental conditions, keeping in mind the heterogeneous ecosystem of the tropical forest and the estimate that 30% of trees in a tropical forest emit isoprene (26).

Atmospheric Implications. Although processes at intermediate scales of several hundred meters across an ecosystem are believed to exert significant control over the magnitude and type of VOC emission and deposition, these processes remain incompletely understood qualitatively and less defined quantitatively. Emission models for Amazonia in particular continue to have large uncertainties, including the assignment of base emission capacities, meaning the emission expected for a set of standard environmental conditions. Emission capacities for various landscape types, in Amazonia and elsewhere, are largely estimated by 2 complementary methods (27). 1) In a mechanistic, bottom-up approach, composition data of vegetation species for a landscape, instantaneous canopy conditions at a time of interest, and plant-level functional relationships for those conditions are combined to estimate landscape-scale emissions. 2) In an empirical, one-size-fits-all approach, canopy-level gradient or eddy flux measurements obtained for a location within a landscape type are assumed to hold across the entire landscape.

Method 1 has worked well for temperate and boreal forests because of low species diversity, and under this condition, enclosure measurements of VOC emissions of the known dominant plant types are possible. By comparison, method 1 has large uncertainties for tropical forests because immense biodiversity in species composition challenges an accurate inventory of vegetation species and emission variability among those species presents difficulties for accurate functional relationships. Available literature is small relative to the forest heterogeneity. Ideally, isoprene emission rates characteristic of each of these plant species apparent in Fig. 2 and listed in *SI Appendix, Table S1*, would be known, and accurate bottom-up predictions of isoprene emissions over the different subforests could be possible. In reality, insufficient information is available and difficult to acquire, not just because of the large biodiversity but also because of the dependence of emissions from a single plant on environmental conditions. In this challenging context, UAV-based sample collection provides a capability that effectively represents a local, landscape-average measurement-based integration kernel of emissions at intermediate scales across the myriad leaf-level and plant-level factors to provide datasets and quantify the differences in emissions of the different forest subtypes.

Method 2 has been successful for relatively homogeneous and open ecosystems characteristic of temperate and boreal regions, and vertical profiles from towers and tethered balloons have been successful in determining VOC fluxes and emissions within acceptable uncertainty. For tropical forests, however, method 2, representing a single-point approach, has large uncertainties because of a lack of suitable approaches for quantifying heterogeneity in fluxes over scales of a kilometer or less across the landscape (28). Even locally, tower locations may not be representative because a single tree next to a tower can bias the profile results, especially at lower sampling heights where the small footprint contains only a few trees. In Amazonia, most research towers have been located in locally elevated topographical regions (i.e., plateau forests; *SI Appendix, Table S4*), and previous emission estimates taken as representative of Amazonia can have bias based on the limits of available datasets.

Several of the shortcomings of methods 1 and 2 applied to tropical forests can be ameliorated, at least in part, by the complementary application of the newly emerging technology of UAV-based sampling approaches. The results presented herein demonstrate the possibility of UAV-based sampling to collect information efficiently at the intermediate scales across footprints centered at adjustable longitude–latitude coordinates, as needed for understanding the heterogeneity of tropical forests. Access of this type has potential for improved sampling over undisturbed forests as well as over forests in forbiddingly inhospitable landscapes, such as waterlogged or swampy regions. For example, as a practical matter, the VOC sampler on the UAV flew from location A to location B in 5 min for sampling over 2 different forest subtypes. As a general statement, near-canopy atmospheric measurements described in the literature of tropical forest have been largely confined to a small set of locations where there are towers (e.g., *SI Appendix, Table S4*), implying that spatial heterogeneity has been inadequately captured. UAV systems can be fully operated by powerful onboard computer controllers coordinated with a satellite-based positioning system, all of which are standard on a commercial UAV such as that used in this study. Sampling with a UAV allows takeoff and landing from the Earth's surface without the presence of a tower, thus eliminating an important constraint on the site locations for research. Moreover, a vertically stacked multi-UAV configuration as a type of floating tower is a further possibility. Limitations must also be borne in mind, however. Current commercially available UAVs have short flight times of <1 h due to battery capacity and limited payload capacity (<10 kg), and aerospace regulations can limit flight operations in real-world practice (18).

In summary, the presented results demonstrate intermediate-scale horizontal heterogeneity of VOC concentrations, specifically isoprene concentrations, in the near-canopy atmosphere over central Amazonia. Emission differences implied by the measurements are quantified as 220 to 330% for the different forest subtypes across this biodiverse landscape. For comparison, the state-of-the-art MEGAN model assumes homogeneity at this scale and provides 0% difference in emissions between the 2 forest subtypes. The explanation is that there has not been sufficient knowledge about horizontal heterogeneity to inform the MEGAN model. These findings call attention once more to readdressing a longstanding scientific unknown related to forest heterogeneity, now in hand with newly emerging UAV-assisted technical possibilities to make progress on this unknown, for understanding and quantifying VOC emissions at intermediate scales to better understand the ecological and Earth system roles of VOCs and to better represent them in climate and air quality model simulations.

Materials and Methods

Sampling Platforms. The hexacopter UAV (DJI Matrice 600) equipped with the VOC sampler was launched and recovered from a platform (3.5 m × 3.5 m) atop the MUSA tower in the Ducke Reserve. Details of the sampler are described in *SI Appendix, section S4*, and ref. 21. The tower corresponded to location A of the study (3.003° S, 59.940° W; Fig. 1, *Inset*). Ground level was 120 m asl at location A. The tower had a height of 42 m, and local forest canopy height nearby the tower was 25 to 35 m. Location B (2.997° S, 59.936° W) was 711 m distant from the tower. Ground level was 85 m asl. Local canopy height at location B was also 25 to 35 m.

Sampling Strategy. During a UAV flight, a sampling period for a single cartridge was 2.5 min. More specifically, as an example, 2 flights on 1 d between

09:00 and 10:00 corresponded to 5 min of sampling with 1 cartridge tube. In the same cartridge tube, samples were collected at the same period of the day (e.g., 09:00 to 10:00) for 4 d in a week to ensure sufficient material for chemical analysis, corresponding to 20 min or 3 L of sampling for this cartridge tube (*SI Appendix, Table S2*). This sampling strategy was taken to complement work on semivolatile organic compounds (17.5 min sampling each flight; work not described herein). The strategy of sampling across a broader period also helped to average out otherwise possible confounding effects of sustained downdrafts or updrafts during a single sampling period. Samples were collected simultaneously over location A (with a handheld pump; GilAir PLUS, Gilian) for 15 m above local canopy and over location B (with VOC sampler) for 47 m above local canopy height. The lower ground level (asl) at location B required the sampling at a higher relative height above the canopy so that the UAV remained in the horizontal visual field of the flight operator positioned on the tower platform at location A. The influence of different sampling heights was not significant enough, however, to account for observed concentration differences (see main text).

Chemical Analysis. Samples were analyzed using thermal desorption gas chromatography coupled with a time-of-flight mass spectrometer (Markes BenchTOF-SeV) and a flame ionization detector (TD-GC-FID/TOFMS). Details of the analysis including TD-GC operation protocols, VOC detection limits, and uncertainties are provided in *SI Appendix, section S5*.

ACKNOWLEDGMENTS. The Manaus Botanical Gardens (MUSA) of Ducke Reserve kindly provided access and logistical support. The Brazilian Federal Agency for Support and Evaluation of Graduate Education Grant 88881.187481/2018-01, the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development, Senior Visitor Research Grant of the Amazonas State Research Foundation (Grants 062.00568/2014 and 062.00491/2016), the Harvard Climate Change Solutions Fund, the Postdoctoral Program in Environmental Chemistry of the Dreyfus Foundation, and the Division of Atmospheric and Geospace Sciences of the US National Science Foundation Grants AGS-1829025 and AGS-1829074 are acknowledged.

- J. K. Holopainen, Multiple functions of inducible plant volatiles. *Trends Plant Sci.* **9**, 529–533 (2004).
- J. Laohawornkitkul, J. E. Taylor, N. D. Paul, C. N. Hewitt, Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. *New Phytol.* **183**, 27–51 (2009).
- A. B. Guenther *et al.*, The model of emissions of gases and aerosols from nature version 2.1 (MEGAN2.1): An extended and updated framework for modeling biogenic emissions. *Geosci. Model Dev.* **5**, 1471–1492 (2012).
- Y. Malhi *et al.*, An international network to monitor the structure, composition and dynamics of Amazonian forests (RAINFOR). *J. Veg. Sci.* **13**, 439–450 (2002).
- H. ter Steege *et al.*, Hyperdominance in the Amazonian tree flora. *Science* **342**, 1243092 (2013).
- W. F. Laurance *et al.*, Pervasive alteration of tree communities in undisturbed Amazonian forests. *Nature* **428**, 171–175 (2004).
- R. W. Myster, Ed., *Forest Structure, Function and Dynamics in Western Amazonia* (Wiley, New York, 2017), p. 206.
- L. Kaser *et al.*, Chemistry-turbulence interactions and mesoscale variability influence the cleansing efficiency of the atmosphere. *Geophys. Res. Lett.* **42**, 10894–10903 (2015).
- T. Butler *et al.*, Improved simulation of isoprene oxidation chemistry with the ECHAM5/MESy chemistry-climate model: Lessons from the GABRIEL airborne field campaign. *Atmos. Chem. Phys.* **8**, 4529–4546 (2008).
- L. Auger, B. Legras, Chemical segregation by heterogeneous emissions. *Atmos. Environ.* **41**, 2303–2318 (2007).
- M. C. Krol, M. J. Molemaker, J. V. G. de Arellano, Effects of turbulence and heterogeneous emissions on photochemically active species in the convective boundary layer. *J. Geophys. Res.* **105**, 6871–6884 (2000).
- H. Ouwersloot *et al.*, On the segregation of chemical species in a clear boundary layer over heterogeneous land surfaces. *Atmos. Chem. Phys.* **11**, 10681–10704 (2011).
- J. E. L. d. S. Ribeiro *et al.*, *Flora da Reserva Ducke: guia de identificação das plantas vasculares de uma floresta de terra-firme na Amazônia Central* (National Institute of Amazonian Research, Manaus, 1999), p. 799.
- J. Schiette *et al.*, Vertical distance from drainage drives floristic composition changes in an Amazonian rainforest. *Plant Ecol. Divers.* **7**, 241–253 (2013).
- A. N. de Oliveira *et al.*, Composição e diversidade florístico-estrutural de um hectare de floresta densa de terra firme na Amazônia Central, Amazonas, Brasil (Translation: Composition and floristic-structural diversity of one hectare of dense terra firme forest in Central Amazonia, Amazonas, Brazil). *Acta Amazon.* **38**, 627–641 (2008).
- D. Cardoso *et al.*, Amazon plant diversity revealed by a taxonomically verified species list. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **114**, 10695–10700 (2017).
- K. Sindelarova *et al.*, Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years. *Atmos. Chem. Phys.* **14**, 9317–9341 (2014).
- T. F. Villa, F. Gonzalez, B. Miljevic, Z. D. Ristovski, L. Morawska, An overview of small unmanned aerial vehicles for air quality measurements: Present applications and future perspectives. *Sensors (Base)* **16**, E1072 (2016).
- M. L. Oliveira, F. Baccaro, R. Braga-Neto, W. E. Magnusson, *Reserva Ducke: a biodiversidade Amazônica através de uma grade* (Translation: Ducke reserve: The Amazonian biodiversity through a grid) (Attema Design Editorial, Manaus, 2008), p. 170.
- J. E. L. S. Ribeiro, B. W. Nelson, M. F. d. Silva, L. S. S. Martins, M. Hopkins, Reserva forestal ducke: Diversidade e composição da flora vascular. *Acta Amazon.* **24**, 19–30 (1994).
- K. A. McKinney *et al.*, A sampler for atmospheric volatile organic compounds by copter unmanned aerial vehicles. *Atmos. Meas. Tech.* **12**, 3123–3135 (2019).
- K. J. Jardine *et al.*, Green leaf volatile emissions during high temperature and drought stress in a central amazon rainforest. *Plants (Base)* **4**, 678–690 (2015).
- G. Alfonsi, Reynolds-averaged Navier–Stokes equations for turbulence modeling. *Appl. Mech. Rev.* **62**, 040802 (2009).
- D. Lenschow, “Micrometeorological techniques for measuring biosphere-atmosphere trace gas exchange” in *Biogenic Trace Gases: Measuring Emissions from Soil and Water*, P. A. Matson, R. C. Hariss, Eds. (Blackwell Science, Oxford, 1995), pp. 126–163.
- A. M. Yáñez-Serrano *et al.*, Diel and seasonal changes of biogenic volatile organic compounds within and above an Amazonian rainforest. *Atmos. Chem. Phys.* **15**, 3359–3378 (2015).
- P. Harley *et al.*, Variation in potential for isoprene emissions among Neotropical forest sites. *Glob. Change Biol.* **10**, 630–650 (2004).
- A. Guenther *et al.*, Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 3181–3210 (2006).
- P. K. Misztal *et al.*, Evaluation of regional isoprene emission factors and modeled fluxes in California. *Atmos. Chem. Phys.* **16**, 9611–9628 (2016).

5.1.1. Material Suplementar

Supplementary Information

Intermediate-scale horizontal isoprene concentrations in the near-canopy forest atmosphere and implications for emission heterogeneity

Carla E. Batista,^{1,2†} Jianhuai Ye,^{3†*} Igor O. Ribeiro,^{1,2} Patricia C. Guimarães,^{1,2} Adan S. S. Medeiros,^{1,2,4} Rafael G. Barbosa,² Rafael L. Oliveira,² Sergio Duvoisin Jr.,^{1,2} Kolby J. Jardine,⁵ Dasa Gu,⁶ Alex B. Guenther,⁶ Karena A. McKinney,⁷ Leila D. Martins,⁸ Rodrigo A. F. Souza,^{1,2*} Scot T. Martin,^{3,9*}

¹Post-graduate Program in Climate and Environment, National Institute of Amazonian Research and Amazonas State University, Manaus, Amazonas, 69060-001, Brazil

²School of Technology, Amazonas State University, Manaus, Amazonas, 69065-020, Brazil

³School of Engineering and Applied Sciences, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, 02138, USA

⁴Advanced Study Center at Tefé, Amazonas State University, Tefé, Amazonas, 69553-100, Brazil

⁵Climate and Ecosystem Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California, 94720, USA

⁶Department of Earth System Science, University of California, Irvine, California, 92697, USA

⁷Department of Chemistry, Colby College, Waterville, Maine, 04901, USA

⁸Department of Chemistry, Federal University of Technology-Paraná, Londrina, Paraná, 86047-125, Brazil

⁹Department of Earth and Planetary Sciences, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, 02138, USA

†These authors contributed equally to this study.

(*) Correspondence to: Scot T. Martin (scot_martin@harvard.edu), Rodrigo A. F. Souza (souzaraf@gmail.com), and Jianhuai Ye (jye@seas.harvard.edu)

Section S1. Comparison to isoprene concentrations reported in the literature for Amazonia

Literature reports of isoprene concentrations in Amazonia are summarized in Table S4. The reported concentrations range from <1 ppb to 27 ppb. For comparison to results herein, a strong diel behavior in isoprene concentrations makes comparisons somewhat challenging. There are approximately no emissions at night, and the strongest emissions are in the early afternoon. Many literature reports are 24-h means whereas the mean values reported herein are for 09:00 to 13:30 (LT). The averaging times are listed in Table S4. In addition, some studies report mixed layer concentrations, hundreds of meters above the forest, while others describe observations near the forest where concentrations are higher. The emissions also vary strongly with season and location. Some reported concentrations also pertain to open-field locations rather than over forest canopies. The study of Yáñez-Serrano et al. (1) is most comparable to the conditions of the experiments herein. That study reports quartiles of daily isoprene concentrations at hourly resolution across a study period at a location northeast of Manaus. The upper quartile for 09:00 to 13:30 changed from 1.5 to 3.0 ppb, which is consistent to the values of 2.4 ppb and 4.4 ppb reported herein. The values observed at Ducke Reserve in this study thus appear within the range reported in the literature.

Section S2. Numerical simulation

a. Gradient transport model

The two-dimensional continuity of Equation 1 is solved by the method of lines (2-4).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x} + K \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + R \quad (1)$$

This equation is called a gradient transport model in the flux literature, which is one form of a Reynolds-averaged Navier-Stokes equation (5, 6). The equation simplifies the lower part of the

atmosphere as an incompressible fluid at constant pressure and takes into consideration longitudinal advection ($-u \frac{\partial C}{\partial x}$), vertical convection ($K \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$), and chemistry (R). Symbols in the equation include the isoprene concentration $C(x,z;t)$, time t , the longitudinal wind speed u , the eddy diffusion coefficient K , and the reaction rate R , all within a two-dimensional coordinate scheme of distance x and height z . Compared to the longitudinal advection (x) in the directions of the winds and the vertical convection (z) in turbulent eddies, the scale of transverse mixing (y) is small in the domain considered for the prevailing wind speeds. Therefore, this process is omitted from the model. Possible differences in local upslope and downslope transport due to forest type are taken as negligible due to insignificant differences in the Bowen ratio measured for similar forest sub-types in the wet season of central Amazonia (7).

Parameter values and data sources for use in Equation 1 are listed in Table S6. Wind speed and direction at tower height were measured. Isoprene during mid-morning hours over the tropical forest reacts dominantly with OH and O₃, giving rise to the formulation of reactive chemical loss: $R = - (k_{\text{ISOP+OH}} [\text{OH}] + k_{\text{ISOP+O}_3} [\text{O}_3]) C$, in which the bimolecular rate constant $k_{\text{ISOP+OH}}$ for reactive loss of isoprene with OH and the constant $k_{\text{ISOP+O}_3}$ for loss with O₃ are represented. The chemical lifetime τ is given by C/R . The notation of [OH] and [O₃] represents the concentrations of OH and O₃, respectively. Emissions, given by αE where α is a relative emission factor and E is a baseline emission factor. Possible variations in all quantities of Table S5 along the course of the day in response to available sunlight are omitted from the analysis.

A set of 50 ordinary differential equations (ODEs) is constructed across altitude. The initial condition is $C(x,z) = 0$, corresponding to an absence of isoprene throughout the simulation domain at initial time. The upwind boundary condition corresponds to $C(x^*,z) = 0$ where x^* is upwind limit of the simulation domain. A second boundary condition is the emission flux of

$\alpha E(x)$ for $z = 0$. The coupled ODEs are numerically solved by *IntegrateODE* package in Igor Pro (Version 6.38; WaveMetrics, Inc.) using the Bulirsch-Stoer algorithm for a calculation step size of 0.01 and an error scaling constant of 1.0. Simulations are carried out until a steady-state concentration at the point of UAV sampling is obtained, corresponding to 10^4 s in the simulation.

In respect to the computational implementation of the Equation 1, x^* is taken large enough such that $C(x^\dagger, z^\dagger)$ approaches a limiting value for long t , where x^\dagger and z^\dagger are the coordinates of UAV sampling. The maximum possible relevant domain size (i.e., for x^*) depends on wind speed and chemical lifetime. In five lifetimes, isoprene concentration drops by more than 99%. In this case, x^* of $5 u^\dagger \tau$ is appropriate. Wind speed is taken at the height (†) of UAV measurement. The wind speed at altitude is estimated using a standard relationship:

$u(z) = (u^f / \kappa_v) \ln[(z - d) / z_0]$, where u^f is the friction velocity, κ_v is the von Kármán constant (0.40), z_0 is the roughness length (taken as 1/30 of the canopy height of 30 m), and d is the displacement height (taken as 3/4 of the canopy height h) (8). A friction velocity of 0.25 m s^{-1} is used, which is typical for wind profiles measured in central Amazonia (Fig. S3) (9). Equation 1 assumes an absence of dry deposition for isoprene, which is typically small for tropical forests (10). The chemical lifetime τ is calculated as $\tau = (k_{\text{ISOP+OH}} [\text{OH}] + k_{\text{ISOP+O}_3} [\text{O}_3])^{-1}$, which assumes constant τ throughout the simulation domain. The maximum possible relevant domain size x^* is not the footprint; rather, it is the maximum domain size that is relevant to investigation of the footprint. For the vertical coordinate, the maximum possible relevant domain size, denoted by z^* , is taken by the smaller of (i) the boundary layer height of 1000 to 1500 m of the mixed daytime atmosphere over the tropical forest or (ii) several multiples of $\sqrt{K\tau}$ as the solution to the case of the diffusion equation for a continuous input at a fixed location followed by reactive loss (11-13).

Equation 1 represents convection by effective eddy diffusion (11). Although other approaches such as large eddy simulation can be more accurate with respect to turbulence and convection, there is a high requirement for detailed information on the parameters of the local atmospheric physics. Treatment by effective eddy diffusion can provide approximate results when less information is available to constrain local physics. The approximate results are acceptably accurate provided that the time interval of data collection exceeds one over the frequency of the largest eddies. This condition holds for the sampling method of this study, which represent collections of 2.5 min across 4 sampling days.

b. Estimate of eddy diffusion coefficient K

The parameter having the most uncertain value in Equation 1 is the eddy diffusion coefficient K . Two independent methods are used to estimate the value of K , one based on Monin-Obukhov similarity theory and one based on constraints from field measurements. The two methods suggest a value of K of $30 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at the top of the canopy for the reference case of the simulation. The methods are as follows.

Method 1. Based on the Monin-Obukhov similarity theory (1, 14),

$$K = u^f \kappa_v (z - d) / \left(1 - 16(z - d) / L\right)^{-1/2}$$
 where u^f is the friction velocity (0.25, Fig. S3), κ_v is the von Kármán constant (0.40), d is the displacement height (22.5 m, taken as 3/4 of the canopy height h of 30 m), L is the Monin-Obukhov length, and $-2 < (z - d) / L < 0$ for daytime unstable conditions (8). The estimated K ranges from 3 to $16 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at the UAV sampling height. This method is considered biased low, however, over surfaces without non-slip conditions such as forest-atmosphere interfaces; this interface has canopy-induced wake at the boundary, introducing a roughness sublayer. Studies on turbulent structure of canopy flows suggest that the eddy diffusion coefficient in the region just above the canopy ($h < z \leq 3h$) can increase by up to

three times (8, 15, 16), in contradistinction to the no-slip condition of smooth wall interfaces for which eddies decrease on approach to the interface. This physics suggests that the K value can range from 9 to $48 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at the top of the forest canopy.

Method 2. The value of K is constrained by isoprene vertical profiles measured along the height of a tower in central Amazonia. These measurements from forest canopy to 80 m constrain K from 3 to $30 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at the top of the canopy (Fig. S4).

Given the convergence of these two independent methods, for the reference case of the simulations herein a value of K of $30 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at the top of the canopy is used (Table S5).

Section S3. Zones of influence

Concentration sampled at the UAV location represents assembly contributions from the emissions of the underlying forests and the upwind forests. The analysis, therefore, focuses on four zones of influence x_1 , x_2 , x_3 , and x_4 that respectively determine 0 to 25%, 25 to 50%, 50 to 75%, and 75 to 95% of the concentration C^\dagger sampled at the UAV position in the atmosphere. The dagger (\dagger) symbol indicates that the concentration was calculated as $\alpha = 1$ for all x . Values of x_1 , x_2 , x_3 , and x_4 represent the upwind distance of each zone relative to the location of UAV sampling. Values of x_1 , x_2 , x_3 , and x_4 are obtained by (i) introducing a split boundary condition as $\alpha = 1$ for $x \leq x'$ and $\alpha = 0$ otherwise and (ii) carrying out stepwise increases in x' in a series of simulations to determine $0.25 C^\dagger$ for x_1 (i.e., $x_1 = x'$ when this condition holds), $0.50 C^\dagger$ for x_2 , $0.75 C^\dagger$ for x_3 , and $0.95 C^\dagger$ for x_4 . Uniform emissions are assumed (i.e., $\alpha = 1$ regardless of x), which differentiates the concept of zones of influence from the related concept of footprint (26).

Sensitivity analyses were performed to evaluate the effects of the uncertainty in model parameters on the zones of influence. The parameter having the most uncertain value in the

model is the vertical eddy diffusion coefficient K due to a lack of measurements. Increasing the eddy diffusion coefficient promotes the vertical transport of VOCs (Fig. S5). However, no significant impact on the first zone of influence x_1 , meaning the nearby forest affecting the 25%-level of concentrations at the point of UAV measurements, was observed (Table S5, rows 2 and 3). This result is further consistent with observations of vertical profiles of isoprene concentration reported in the literature, with which there is consistency with the simulated vertical profiles for all cases in Table S5 (Figs. S4 and S5). Additional sensitivity studies for x_1 , including the effects of uncertainty in horizontal wind speed, possible horizontal heterogeneity of the Bowen ratio, and isoprene lifetime, are presented in Table S7. The main results do not change across the range of considered uncertainties. For a central value of 150 m, x_1 varies from 100 to 250 m across the sensitivity analysis. Finally, strong coherent eddies can sometimes develop at the canopy edge (15, 17-19), and these coherent eddies sweep into the forest, promoting the exchange of air between the forest and the overlaying atmosphere and leading to strong ejections (i.e., increase K near the canopy surface). These sweep-ejection cycles extend to the whole canopy on the time scale of minutes (20, 21). Without quantitative information, the effects of this mechanism were investigated herein by supposing 20% dilution of isoprene concentration in the near-canopy air every 1 min. This mechanism, if active, further decreases x_1 to 100 m (row 4, Table S5).

An important aspect of the model treatment is the level of OH concentration that represents the degree the role of pollution in the area because the UAV sampling was conducted on the northern outskirts of Manaus. The OH concentration in the reference case is representative of the chemistry of polluted conditions in central Amazonia (22). Given that OH concentration was not measured in the present study, a sensitivity test was carried out by decreasing the OH

concentration by a factor of 3 to represent background regional conditions (14, 23). The value of x_1 became 500 m (row 5, Table S5). Further results are plotted in Fig. S5.

Section S4. Unmanned aerial vehicle and VOC sampler

The UAV was a DJI Matrice 600 Professional Grade. It was a hexacopter design with onboard stabilization. The maximum ascent rate was 5 m s^{-1} , and the maximum horizontal speed was 18 m s^{-1} . It had GPS positioning and maintained two-way communication with DJI control programs deployed on a tablet computer (mini-iPad, Apple Inc.). The UAV had a nominal flight time of 30 min. The VOC sampler was mounted to the flight platform. Testing for the sampler mass indicated 25 min of flight time, including a margin of security of an additional 5 min. Actual battery use in each flight depended on the flight plan and the strength of local winds during the flight.

The sampler mounted to the UAV was described in Ref. (24). In brief, samples were collected by drawing air through cartridge tubes packed with Tenax TA and Carbograph 5TD (C2-AXXX-5149, Markes International, Inc.; outer diameter of 6.35 mm; length of 9 cm). The sorbent materials were hydrophobic and suitable for air sampling at high relative humidity (25). A sample flow rate of 0.15 L min^{-1} was used for collection. After sampling, the cartridge tubes were removed from the UAV sampler, capped using Swagelok fittings outfitted with Teflon ferrules (PTFE), and stored at room temperature prior to shipping to Irvine, California, USA, where they were stored in a refrigerator prior to chromatographic analysis. Additional samples were collected directly from the tower platform at Location A using a handheld pump (GilAir PLUS, Gilian) to draw air through cartridge tubes, after which they were also capped and stored in the same manner.

Section S5. Chemical analysis

Thermal desorption gas chromatography was used to analyze the samples. The cartridge tubes were loaded into a thermally desorbing autosampler (TD-100, Markes International, Inc) and heated to 285 °C for 6 min with helium carrier gas. The desorbed VOC were cryofocused at -10 °C on a cold trap and then heated to 290°C to release the VOC. A flow of 6.2 mL min⁻¹ was split so that 19% was transferred to the column (30 m, DB-5) of a gas chromatograph (GC, model 7890B, Agilent Technologies, Inc). A multi-step temperature ramp was used from -30 °C to 260 °C. Detectors included a time-of-flight mass spectrometer (Markes BenchTOF-SeV) and a flame ionization detector (TD-GC-FID/TOFMS). The compounds were identified by mass spectra and retention time and quantified by FID using authentic standards (26).

The responses to isoprene and α -pinene concentrations, which are the focus of the data presentation herein, were calibrated by loading known amounts into cartridge tubes followed by analysis with the same protocols as used for the atmospheric samples. The analytical system had a detection limit of 1 pg for isoprene and α -pinene. The overall detection limit for the atmospheric samples, however, was higher than the limit of the analytical system because the background levels for cartridge tubes exposed to air (i.e., blanks) in the absence of drawn flow for the corresponding time period (i.e., samples) had a typical mass loading of 10 pg. These results corresponded to an approximate uncertainty in the analytical method of 2 ppt for a 3-L sample. The precision was 5% (α -pinene) to 10% (isoprene). The total uncertainty was 2 ppt or 10%, whichever was greater. An additional uncertainty of 15% was related to the measured flow of the VOC sampler. The overall combined measurement uncertainty was estimated as 20%, as discussed further in Ref. (24).

Table S1. Plant families and species of the valley, slope, and plateau regions of the Ducke Reserve. Source: Ribeiro et al. (27).

Valley Forest		Slope Forest		Plateau Forest	
Plant Family	Species	Plant Family	Species	Plant Family	Species
Arecaceae	<i>Oenocarpus bataua</i> Mart.	Arecaceae	<i>Oenocarpus bacaba</i> Mart.	Arecaceae	<i>Attalea attaleoides</i> (Barb. Rodr.) W. Boer
	<i>Socratea exorrhiza</i> (Mart.) H.A. Wendl.		<i>Astrocaryum sciophilum</i> (Miq.) Pulle		
	<i>Mauritia flexuosa</i> L. f.				
	<i>Attalea spectabilis</i> Mart.				
Clusiaceae	<i>Symphonia globulifera</i> L.			Caryocaraceae	<i>Caryocar villosum</i> (Aublet) Pers.
					<i>Caryocar glabrum</i> (Aublet) Pers.
Fabaceae	<i>Hymenolobium</i> sp.	Fabaceae	<i>Dinizia excelsa</i> Ducke	Fabaceae	<i>Dinizia excelsa</i> Ducke
					<i>Dipteryx odorata</i> (Aublet) Willd.
Lecythidaceae	<i>Allantoma lineata</i> (Mart. ex Berg) Miers	Lecythidaceae	<i>Eschweilera</i> sp.	Lecythidaceae	<i>Cariniana micrantha</i> Ducke
					<i>Eschweilera</i> sp.
Meliaceae	<i>Carapa guianensis</i> Aublet			Mimosaceae	<i>Marmaroxylon racemosum</i> (Ducke) Killip
Rapataceae	<i>Rapatea paludosa</i> Aublet				
Sapotaceae	<i>Pouteria</i> sp.				
	<i>Chrysophyllum sanguinolentum</i> (Pierre) Baehni			Solanaceae	<i>Duckeodendron cestroides</i> kuhlm.

Table S2. Isoprene and α -pinene concentrations, start times for sample collection, and atmospheric state variables. ^aLocal time (LT) was 4 h earlier than UTC. ^bTwo flights (“Flight 1” and “Flight 2”) of 25 min per flight took place each hour with the same cartridge tube. The sampling duration was 2.5 min for each flight, corresponding to 5 min of collection in each cartridge tube each hour. Entries marked by “-” indicate that no sampling was carried out in this flight, meaning that this flight did not contribute to the reported weekly mean. ^cEntries in the first four rows of each week represent weekly means at that time period. For example, the first row represents the mean concentration from 09:00 to 10:00 (LT) across the week of measurements (i.e., cartridge tube “1”). ^dUncertainty in concentrations is 20%. See main text.

Date	Cartridge Tube Identifier	Flight 1 Start Time (LT) ^{a,b}	Flight 2 Start Time (LT)	Weekly Mean Isoprene (ppbv) Location A ^{c,d}	Weekly Mean Isoprene (ppbv) Location B	Weekly Mean α -pinene (ppbv) Location A	Weekly Mean α -pinene (ppbv) Location B	Atmospheric State	Temp (°C)	Rel Hum (%)
Week 1										
21Feb18	1	-	-	0.84	0.43	0.06	0.03	-	27.4	82.4
	2	-	-	1.07	0.30	0.07	0.06	-	28.2	77.2
	3	11:09	11:39	4.12	1.53	0.11	0.12	cloudy	28.8	72.9
	4	-	12:49	5.45	1.90	0.13	0.13	cloudy	29.4	69.2
22Feb18	1	09:04	-					cloudy	25.2	94.2
	2	-	10:34					cloudy	26.2	89.8
	3	11:04	11:34					cloudy	27.2	85.2
	4	12:04	12:34					cloudy	27.7	82.3
23Feb18	1	-	-					-	25.4	92.0
	2	10:04	10:34					sunny	26.3	89.4

	3	11:04	-					sunny	27.5	85.0
	4	-	-					-	27.7	83.2
24Feb18	1	09:04	09:34					cloudy	24.1	94.5
	2	10:04	10:34					cloudy	24.7	93.4
	3	11:04	11:34					cloudy	25.3	92.0
	4	12:04	12:34					cloudy	26.8	85.0
27Feb18	1	09:04	09:34					cloudy and rainy	25.0	92.5
	2	10:04	10:34					cloudy and rainy	25.0	92.3
	3	-	-					-	25.0	93.0
	4	-	-					-	24.4	92.7
Week 2										
28Feb18	5	09:04	09:34	4.49	2.25	0.13	0.10	clear, sunny	25.6	92.3
	6	10:04	10:34	4.56	2.61	0.12	0.13	clear, sunny	26.6	87.7
	7	11:04	11:34	4.39	2.41	0.12	0.11	clear, sunny	27.4	85.7
	8	12:04	12:34	6.31	6.02	0.15	0.20	clear, sunny	28.8	80.2
01Mar18	5	-	-					-	27.9	82.0
	6	-	10:34					clear, sunny, strong wind	29.7	76.3
	7	11:04	11:34					clear, sunny, strong wind	30.4	72.2
	8	12:04	12:34					clear, sunny, strong wind	31.2	70.1
02Mar18	5	09:04	09:34					clear, sunny, wind	28.2	78.6
	6	10:04	10:34					clear, sunny, wind	29.9	70.7

	7	11:04	-					clear, sunny, wind	31.2	64.4
	8	12:04	12:34					clear, sunny, wind	32.1	60.8
03Mar18	5	09:04	09:34					sunny, cloudy	28.6	86.0
	6	10:04	10:34					sunny, cloudy	30.0	76.5
	7	11:04	-					sunny, cloudy	29.8	74.8
	8	-	-					-	29.8	74.8
05Mar18	5	09:04	09:34					partly cloudy, rain around	26.9	92.2
	6	10:04	10:34					partly cloudy, rain around	27.5	93.0
	7	11:04	11:34					partly cloudy, rain around	28.3	86.8
	8	12:04	12:34					partly cloudy, rain around	28.8	85.4

Week 3

06Mar18	9	09:25	09:55	1.99	0.28	0.08	0.05	cloudy, wind	28.4	84.9
	10	10:28	10:57	4.44	1.63	0.11	0.10	cloudy, wind	28.5	83.7
	11	-	-	6.98	6.50	0.11	0.27	-	26.4	92.4
	12	-	-	5.72	4.72	0.15	0.15	-	25.9	93.4
07Mar18	9	09:32	10:03					sunny, strong wind	27.5	89.3

	10	10:34	11:06					cloudy, strong wind	28.4	84.0
	11	11:38	12:09					Small rain, strong wind	28.5	82.0
	12	12:50	13:21					sunny, strong wind	29.9	76.4
08Mar18	9	09:26	09:57					cloudy	26.5	91.2
	10	-	11:02					cloudy	27.4	88.2
	11	-	12:10					cloudy	28.6	83.7
	12	12:42	13:10					cloudy	29.2	81.5
09Mar18	9	09:00	10:01					cloudy, strong wind	27.7	89.7
	10	10:03	10:32					cloudy, strong wind	28.9	84.0
	11	-	-					-	28.4	80.8
	12	-	-					-	24.4	94.9
10Mar18	9	-	09:13					cloudy, very strong wind	25.3	95.7
	10	09:45	10:15					cloudy, very strong wind	26.4	91.5
	11	10:46	10:18					cloudy, very strong wind	27.7	86.2
	12	12:03	12:26					cloudy, very strong wind	28.2	82.7
Week 4										
12Mar18	13	09:41	10:08	4.51	0.52	0.12	0.07	partly cloudy	28.0	80.7
	14	10:42	11:13	2.43	1.50	0.09	0.08	partly cloudy	28.6	76.8
	15	12:07	-	5.84	2.14	0.13	0.14	partly cloudy	28.7	75.6
	16	-	-	6.53	4.35	0.14	0.16	-	27.9	80.8

13Mar18	13	-	-	-	23.7	99.7
	14	-	-	-	24.2	98.9
	15	11:34	12:07	cloudy	25.0	96.8
	16	-	-	-	26.4	92.7
14Mar18	13	09:49	10:18	partly cloudy	25.6	91.7
	14	10:48	11:19	partly cloudy	27.2	87.4
	15	11:49	12:14	partly cloudy	28.5	80.4
	16	12:49	13:22	partly cloudy	29.3	76.8
15Mar18	13	09:29	09:59	cloudy	26.2	96.4
	14	10:28	10:59	cloudy	27.2	91.7
	15	-	12:20	cloudy	26.9	90.7
	16	12:50	13:25	cloudy	28.3	84.7
27Mar18	13	-	10:04	partly cloudy	26.0	91.6
	14	-	10:34	partly cloudy	27.5	85.8
	15	11:14	11:44	partly cloudy	27.7	84.4
	16	12:17	12:59	partly cloudy	26.7	88.3

Table S3. Calculated probability (p -value) for the null hypothesis that two sets of concentrations are the same over location A and location B for the full campaign (weeks 1 - 4; $N = 16$) and individual weeks ($N = 4$), where N is the number of points included in each analysis. Results are shown for isoprene and α -pinene.

Time	Isoprene	α-pinene
Weeks 1 through 4	<0.001	0.61
Week 1	0.09	0.26
Week 2	0.04	0.75
Week 3	0.06	0.51
Week 4	0.03	0.78

Table S4. Isoprene concentrations measured in different regions of Amazonia. ^aSampling at most tower sites was 10 to 20 m above the top of the forest canopy. The sampling at the ATTO tower was up to 50 m above the canopy. ^bLocal time (LT) was 4 h earlier than UTC. ^cWet-to-dry transition season (WDT) and dry-to-wet transition season (DWT). Sources: Harley et al. (28) and Alves et al. (29).

Location	Season	Latitude / longitude	Land topography	Isoprene (ppb)	Averaging time	Height ^a	Study
Adolfo Ducke Forest Reserve (Amazonas, Brazil)	Wet	3.0032° S, 59.9397° W	Plateau	4.4	09:00-13:30 (LT) ^b	Ducke - tower	this study
	Wet	2.9988° S, 59.9364° W	Slope	2.4	09:00-13:30 (LT)	Ducke - tower	this study
Nossa Senhora Aparecida Farm (Rondônia, Brazil)	Wet	10.7667° S, 61.3333° W	Plateau	1.5	-	Balloon	Ref. (30)
Jaru Biological Reserve (Rondônia, Brazil)	Wet	10.1333° S, 61.9000° W	Plateau	6.7	-	Balloon	Ref. (30)
GoAmazon2014/5 T3 Site (Amazonas, Brazil)	Dry	3.2133° S, 60.5987° W	Open Field	6	-	Aircraft (500 m)	Ref. (31)
	Wet	3.2133° S, 60.5987° W	Open Field	5	-	Aircraft (500 m)	Ref. (31)
Tapajós National Forest (Pará, Brazil)	Wet	2.8500° S, 54.9667° W	Plateau	0.5	-	Balloon	Ref. (30)
	WDT ^c	2.5100° S, 54.5800° W	Plateau	5	06:00-18:00 (LT)	Low tower	Ref. (32)

	Dry	2.6100° S, 60.2100° W	Plateau	8	-	Aircraft	Ref. (23)
	Dry	2.6100° S, 60.2100° W	Plateau	8	24 h	C14 - low tower	Ref. (33)
	Dry	2.2326° S, 59.5307° W	Plateau	>10	11:00-14:00 (LT)	ZF2 - tower	Ref. (34)
Cuieiras Biological Reserve (Amazonas, Brazil)	Dry	2.3537° S, 60.0692° W	Plateau	2.7	10:00-14:00 (LT)	TT34 - tower	Ref. (29)
	DWT ^c	2.3537° S, 60.0692° W	Plateau	2.6	10:00-14:00 (LT)	TT34 - tower	Ref. (29)
	Wet	2.3537° S, 60.0692° W	Plateau	1.7	10:00-14:00 (LT)	TT34 - tower	Ref. (29)
	Wet	2.2800° S, 60.0900° W	Plateau	4	24 h	ZF2 - tower	Ref. (35)
Balbina Reservoir (Amazonas, Brazil)	Wet	1.5900° S, 59.1200° W	Plateau	8	-	Balloon	Ref. (35)
	Wet	1.5900° S, 59.1200° W	Plateau	2.5	-	Balloon	Ref. (30)
Uatumã Biological Reserve (Amazonas, Brazil)	Dry	2.0238° S, 58.5959° W	Plateau	5	12:00-15:00 (LT)	ATTO - tower	Ref. (1)

Table S5. Sensitivity analysis for different models of near-surface mixing. For each case, the distances x_1 , x_2 , x_3 , and x_4 for the zones of influence are listed. *Table S6 presents values used in the reference case. **Gradient from 30 to 10 $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ from canopy to $3h$ and 10 $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ for $>3h$. Canopy height h varied from 25 to 35 m at the sampling locations. ***Noontime hydroxyl radical concentration of $2.0 \times 10^{12} \text{ molec m}^{-3}$ for background conditions (14, 23).

Physical or chemical processes	Eddy diffusion coefficient K ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	VOC species	Lifetime τ against reactive loss (s)	Zones of Influence			
				x_1 (m)	x_2 (m)	x_3 (m)	x_4 (m)
Reference case* (Polluted)	30 to 10 $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$; 10 $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ **	isoprene	1630	150	700	2350	8300
Polluted	15 to 5 $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$; 5 $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	isoprene	1630	150	650	2250	7750
Polluted	300 to 100 $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$; 100 $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	as above	as above	150	950	3300	11850
Polluted + Sweep- Ejection (20% dilution)	30 to 10 $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$; 10 $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	as above	as above	100	450	1550	6350
Background regional conditions***	as above	as above	4900	500	2950	10350	33400

Table S6. Parameter values for Equation 1. Values in parentheses are used in the reference case of the simulation. *The comparative lifetime of α -pinene is 2510 s.

Quantity	Symbol	Value	Units	Source
Bimolecular rate constant of isoprene with hydroxyl radical	$k_{\text{ISOP+OH}}$	1×10^{-16}	molec m ⁻³ s ⁻¹	Ref. (36)
Bimolecular rate constant of isoprene with ozone	$k_{\text{ISOP+O}_3}$	1.3×10^{-23}	molec m ⁻³ s ⁻¹	Ref. (36)
Hydroxyl radical concentration	[OH]	0.2 to 9 (6.0) $\times 10^{12}$	molec m ⁻³	Refs. (14, 23, 31)
Ozone concentration	[O ₃]	2.5 to 5.0 (10.0) $\times 10^{17}$	molec m ⁻³	Ref. (31)
Isoprene lifetime against chemical loss	τ	1630*	s	$(k_{\text{ISOP+OH}} [\text{OH}] + k_{\text{ISOP+O}_3} [\text{O}_3])^{-1}$; $R = C / \tau$
Horizontal wind speed (advection)	u	1 to 3 (1.8)	m s ⁻¹	Measured in late morning hours at top of tower (Fig. S1)
		2 to 4 (2.5)	m s ⁻¹	Estimated at 50 m above canopy. See Section S2.
Eddy diffusion coefficient (at canopy top)	K	3 to 30; 9 to 48; 300 (30)	m ² s ⁻¹	See Section S2.

Table S7. Sensitivity analysis for the first zone of influence x_1 to parameter values used in Equation 1 for the reference case of the model (Table S5). *The eddy diffusion coefficient at the UAV sampling site ($x = x^\dagger$) was treated as $2\times$ or $0.5\times$ of those of the upwind forest ($x < x^\dagger$) to examine the effect of the heterogeneity of Bowen ratio over different forest sub-types. **The distances associated with x_3 and x_4 might be sufficiently upwind of the urban region such that the OH concentration remains at the background concentration; the sensitivity test represented in the final row of the table uses an OH concentration representative of polluted conditions for 0 to 5000 m (i.e., as for the reference case) and an OH concentration representative of background conditions beyond 5000 m (i.e., 3 times lower than polluted conditions).

Quantity	Change (%)	x_1 (m)	Change in x_1 (%)
Reference case (Tables S5 and S6)	n/a	150	n/a
u	+25%	200	+33
	-25%	100	-33
τ	+25%	100	-33
	-25%	200	+33
K^*	$K_{x^\dagger x^\#} = 2K_{x\%x^\#}$	250	+67
	$K_{x^\dagger x^\#} = 0.5K_{x\%x^\#}$	100	+33
$\tau(x)^{**}$ (background)	see caption	250	+67

Table S8. Isoprene concentrations sampled by the UAV platform at different heights over the plateau forest in Duke Reserve. *Ratio of isoprene concentration at a lower sampling height over the local forest canopy (either 15 or 25 m) to that at a higher sampling height (65 m).

	Sampling date	Sampling time (LT)	Sampling height (m, above local ground)	Sampling height (m, above local canopy)	Isoprene (ppb)	Ratio*
1	20170802	15:30	60	25	1.64	1.45
			100	65	1.13	
2	20170830	10:00	60	25	5.08	0.85
			100	65	5.94	
3	20170929	14:30	50	15	1.74	1.43
			100	65	1.22	
4	20171122	13:00	50	15	4.93	1.16
			100	65	4.25	
					Average	1.22

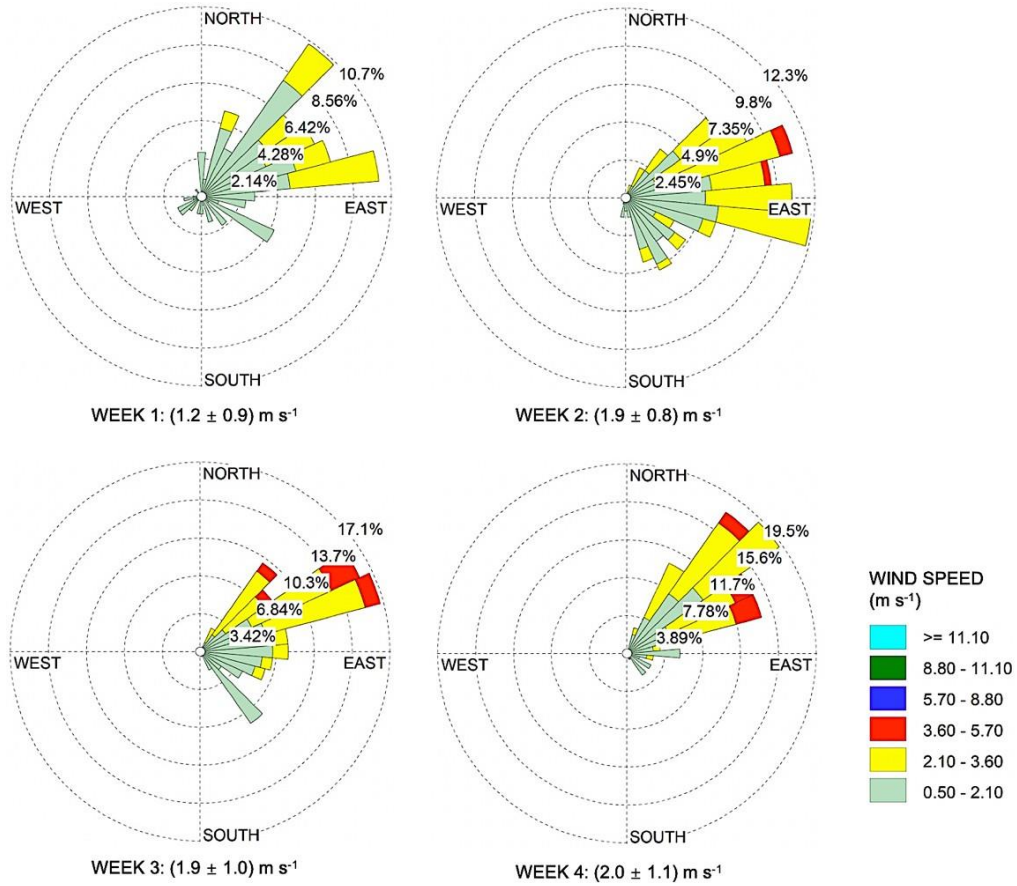


Fig. S1. Wind direction and speed measured by a weather station during late morning and early afternoon (09:00 to 13:30) at location A for each week of the campaign. Local time is UTC minus 4 h.

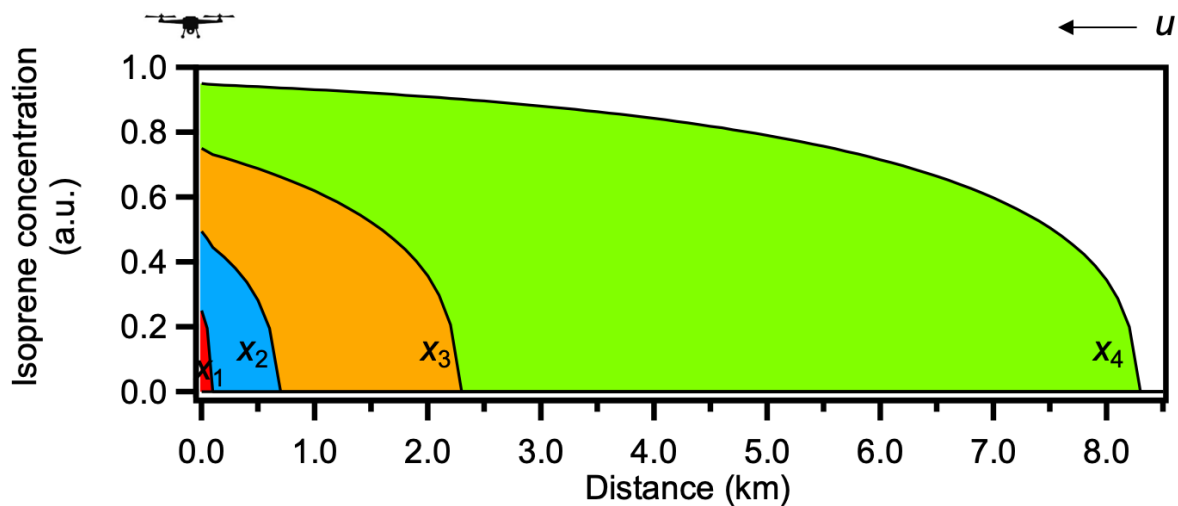


Fig. S2. Role of upwind distance of forest emissions on isoprene concentration at the location of near-canopy atmospheric sampling. Results are shown for the reference case of the model (Table S5). The ordinate at $x = 0$ (i.e., x^\dagger and z^\dagger of UAV sampling) represents the fractional contribution to isoprene concentration of upwind forest emissions for the progressive distance intervals of x_1 , x_2 , x_3 , and x_4 . Zones of influence x_1 , x_2 , x_3 , and x_4 that affect the fractional concentration are colored in red, blue, brown, and green, respectively (i.e., as for the right panel of Fig. 1). The forests associated with each of the four zones are located upwind of the sampling location by 0 to 150 m (x_1), 150 to 700 m (x_2), 700 to 2350 m (x_3), and 8300 m and beyond (x_4). Uniform emissions are assumed. Isoprene concentration is normalized to the maximum concentration. “a.u.” is denoted as arbitrary unit.

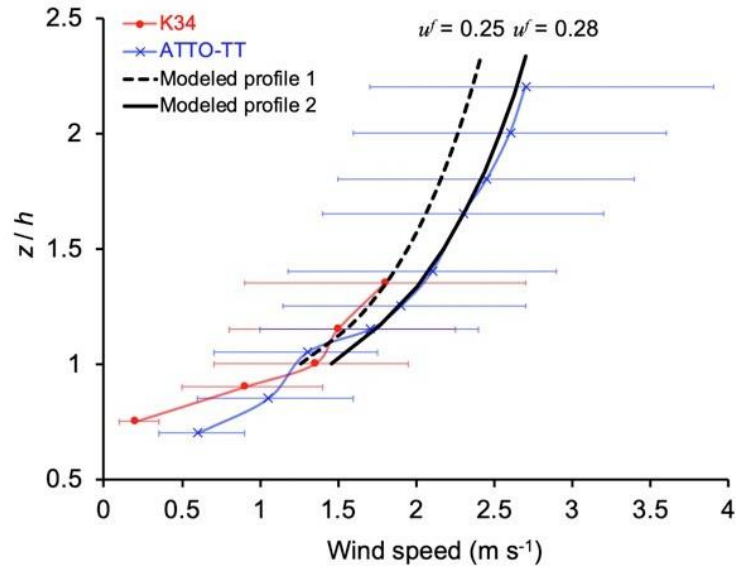


Fig. S3. Measured and modeled wind profiles. Measured profiles (mean \pm standard deviation) are adapted from Santana et al. (9) for two sites in central Amazonia (K34 and ATTO). Modeled wind profiles are estimated based on the equation presented in Section S2. The ordinate quantity z/h is altitude z normalized by canopy height h .

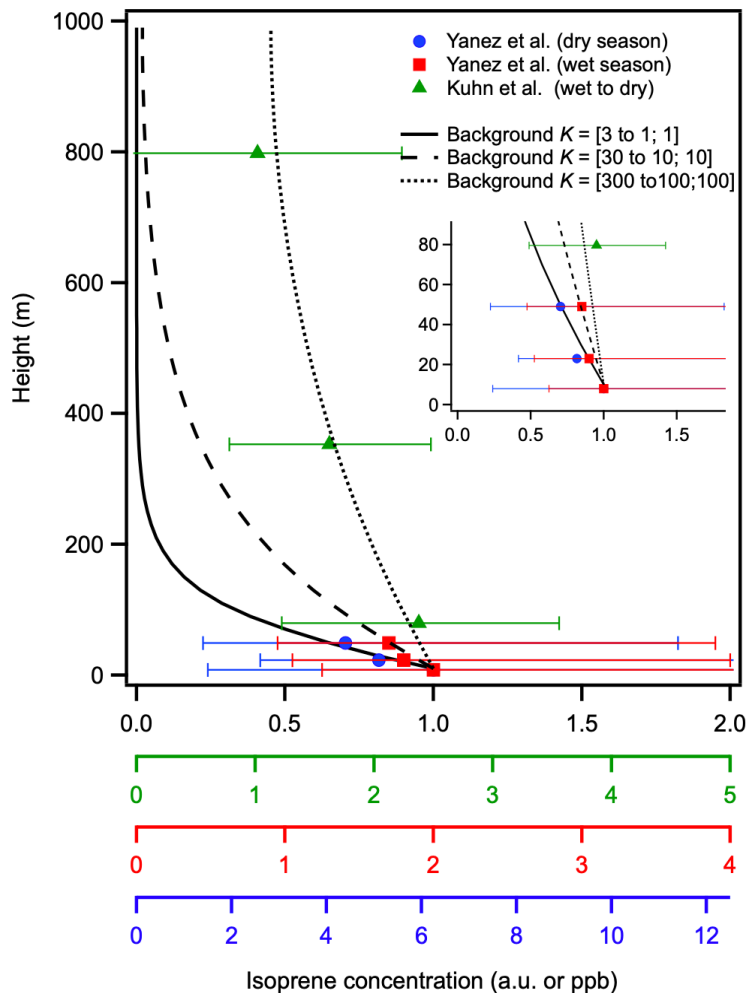


Fig. S4. Simulated vertical profiles of isoprene concentration at the point of UAV sampling for different values of the eddy diffusion coefficient K . In each simulation, a gradient of K was applied from the canopy to $3h$. The K value was constant above $3h$. For example, $K = [3 \text{ to } 1; 1]$ is read as a gradient of K from 3 to $1 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ from canopy to $3h$ and $1 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ for $> 3h$. A value for $[\text{OH}]$ of $2.0 \times 10^{12} \text{ molec m}^{-3}$ was used to compare the simulated profiles to observations by Yáñez-Serrano et al. (1) and Kuhn et al. (14) taken for central Amazonia under background conditions away from pollution sources of Manaus. For the simulated profiles, the isoprene concentration is represented in arbitrary units (a.u.) to remove the effects of uncertain emissions.

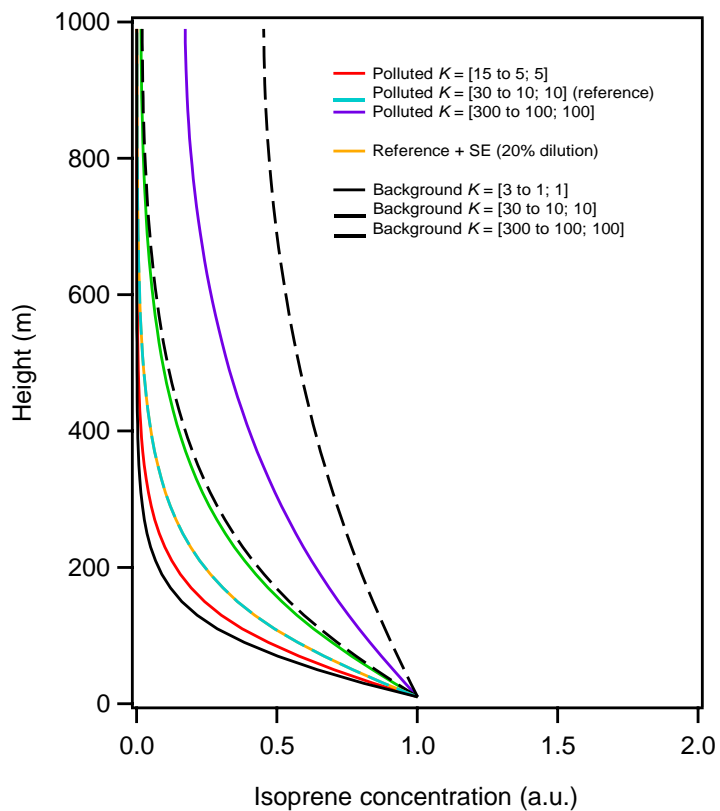


Fig. S5. Simulated vertical profiles of isoprene concentration at the point of UAV sampling for the different physical and chemical processes of Table S5. The abbreviation “SE” denotes the “sweep-ejection mechanism”.

References

1. Yáñez-Serrano AM, *et al.* (2015) Diel and seasonal changes of biogenic volatile organic compounds within and above an Amazonian rainforest. *Atmos. Chem. Phys.* 15(6):3359-3378.
2. Jacobson MZ (2005) *Fundamentals of atmospheric modeling* (Cambridge University Press).
3. Mazumder S (2015) *Numerical methods for partial differential equations: finite difference and finite volume methods* (Academic Press).
4. Schiesser WE (2012) *The numerical method of lines: integration of partial differential equations* (Elsevier).
5. Alfonsi G (2009) Reynolds-averaged navier–stokes equations for turbulence modeling. *Appl. Mech. Rev.* 62(4):040802.
6. Lenschow D (1995) Micrometeorological techniques for measuring biosphere-atmosphere trace gas exchange. *Biogenic Trace Gases: Measuring Emissions from Soil and Water*:126-163.
7. Broedel E, *et al.* (2017) Simulation of Surface Fluxes in Two Distinct Environments along a Topographic Gradient in a Central Amazonian Forest using the INtegrated LAND Surface Model. *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.* 2017:1-49.
8. Kaimal JC & Finnigan JJ (1994) *Atmospheric boundary layer flows: their structure and measurement* (Oxford University Press).
9. Santana RASd, Dias-Júnior CQ, Vale RSd, Tóta J, & Fitzjarrald DR (2017) Observing and Modeling the Vertical Wind Profile at Multiple Sites in and above the Amazon Rain Forest Canopy. *Adv. Meteorol.* 2017(5436157).

10. Karl T, *et al.* (2004) Exchange processes of volatile organic compounds above a tropical rain forest: Implications for modeling tropospheric chemistry above dense vegetation. *J. Geophys. Res.* 109(D18):D18306.
11. Bird RB (2002) Transport phenomena. *Appl. Mech. Rev.* 55(1):R1-R4.
12. Cussler EL (2009) *Diffusion: mass transfer in fluid systems* (Cambridge University Press).
13. Fisch G, *et al.* (2004) The convective boundary layer over pasture and forest in Amazonia. *Theor. Appl. Climatol.* 78(1-3):47-59.
14. Kuhn U, *et al.* (2007) 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. *Atmos. Chem. Phys.* 7(11):2855-2879.
15. Finnigan J (2000) Turbulence in plant canopies. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 32(1):519-571.
16. Raupach MR, Finnigan J, & Brunet Y (1996) Coherent eddies and turbulence in vegetation canopies: the mixing-layer analogy. *Bound. Layer Meteorol.*, (Springer), Vol 25th Anniversary Volume, pp 351-382.
17. Fuentes JD, *et al.* (2016) Linking meteorology, turbulence, and air chemistry in the Amazon rain forest. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 97(12):2329-2342.
18. Raupach M & Thom AS (1981) Turbulence in and above plant canopies. *Ann. Rev. Fluid Mech.* 13(1):97-129.
19. Raupach MR & Shaw R (1982) Averaging procedures for flow within vegetation canopies. *Bound. Layer Meteorol.* 22(1):79-90.

20. Katul G, Porporato A, Cava D, & Siqueira M (2006) An analysis of intermittency, scaling, and surface renewal in atmospheric surface layer turbulence. *Physica D: Nonlinear Phenomena* 215(2):117-126.
21. Robinson SK (1991) Coherent motions in the turbulent boundary layer. *Ann. Rev. Fluid Mech.* 23(1):601-639.
22. Martin S, *et al.* (2017) The Green Ocean Amazon experiment (GoAmazon2014/5) observes pollution affecting gases, aerosols, clouds, and rainfall over the rain forest. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 98(5):981-997.
23. Karl T, *et al.* (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(D18):D18302.
24. McKinney KA, *et al.* (2019) A sampler for atmospheric volatile organic compounds by copter unmanned aerial vehicles. *Atmos. Meas. Tech.* 12: 3123-3135.
25. Brown VM, Crump DR, Plant NT, & Pengelly I (2014) Evaluation of the stability of a mixture of volatile organic compounds on sorbents for the determination of emissions from indoor materials and products using thermal desorption/gas chromatography/mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1350:1-9.
26. Faiola C, Erickson M, Fricaud V, Jobson B, & VanReken T (2012) Quantification of biogenic volatile organic compounds with a flame ionization detector using the effective carbon number concept. *Atmos. Meas. Tech.* 5(8):1911-1923.
27. Ribeiro JELS, Nelson BW, Silva MFd, Martins LSS, & Hopkins M (1994) Reserva florestal ducque: diversidade e composição da flora vascular. *Acta Amaz.* 24(1-2):19-30.

28. Harley P, *et al.* (2004) Variation in potential for isoprene emissions among Neotropical forest sites. *Glob. Change Biol.* 10(5):630-650.
29. Alves EG, *et al.* (2016) Seasonality of isoprenoid emissions from a primary rainforest in central Amazonia. *Atmos. Chem. Phys.* 16(6):3903-3925.
30. Greenberg JP, *et al.* (2004) Biogenic VOC emissions from forested Amazonian landscapes. *Glob. Change Biol.* 10(5):651-662.
31. Liu Y, *et al.* (2018) Isoprene photo-oxidation products quantify the effect of pollution on hydroxyl radicals over Amazonia. *Sci. Adv.* 4(4):eaar2547.
32. Rinne H, Guenther A, Greenberg J, & Harley P (2002) Isoprene and monoterpene fluxes measured above Amazonian rainforest and their dependence on light and temperature. *Atmos. Environ.* 36(14):2421-2426.
33. Rizzo LV, Artaxo P, Karl T, Guenther AB, & Greenberg J (2010) Aerosol properties, in-canopy gradients, turbulent fluxes and VOC concentrations at a pristine forest site in Amazonia. *Atmos. Environ.* 44(4):503-511.
34. Jardine KJ, *et al.* (2016) Methanol and isoprene emissions from the fast growing tropical pioneer species *Vismia guianensis* (Aubl.) Pers. (Hypericaceae) in the central Amazon forest. *Atmos. Chem. Phys.* 16(10):6441-6452.
35. Kesselmeier J, *et al.* (2000) Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia. *Atmos. Environ.* 34(24):4063-4072.
36. Atkinson R & Arey J (2003) Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chem. Rev.* 103(12):4605-4638.

5.2. Vertical variation in the near-canopy atmospheric boundary layer of volatile organic compounds over the tropical forest in the central Amazon

Artigo a ser submetido ao *Journal of Geophysical Research: Atmosphere* (2021).

Referência: Batista, Carla E, et al. “Vertical variation in the near-canopy atmospheric boundary layer of volatile organic compounds over the tropical forest in the central Amazon.” *Journal of Geophysical Research: Atmosphere* (2021).

Vertical variation in the near-canopy atmospheric boundary layer of volatile organic compounds over the tropical forest in the central Amazon

Carla E. Batista,^{1,2†} Jianhuai Ye,^{3†} Igor O. Ribeiro,^{1,2} Patricia C. Guimarães,^{1,2} Adan S. S. Medeiros,^{1,2,4} Sergio Duvoisin Jr.,^{1,2} Dasa Gu,⁵ Alex B. Guenther,⁵ Rodrigo A. F. Souza,^{1,2*} Scot T. Martin,^{3,6*}

¹Post-graduate Program in Climate and Environment, National Institute of Amazonian Research and Amazonas State University, Manaus, Amazonas, 69060-001, Brazil

²School of Technology, Amazonas State University, 69065-020, Manaus, Amazonas, Brazil

³School of Engineering and Applied Sciences, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, 02138, USA

⁴Advanced Study Center at Tefé, Amazonas State University, 69553-100, Tefé, Amazonas, Brazil

⁵Department of Earth System Science, University of California, Irvine, California, 92697, USA

⁶Department of Earth and Planetary Sciences, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, 02138, USA

Submission to Journal of Geophysical Research: Atmosphere

[†]These authors contributed equally to this study.

*Correspondence to: Scot T. Martin (scot_martin@harvard.edu) (ORCID: 0000-0002-8996-7554) and Rodrigo A. F. Souza (souzaraf@gmail.com)

Abstract

1 Forests play a critical role in the exchange of volatile organic compounds (VOCs)
2 between the biosphere and the atmosphere on the Earth's surface. The Amazon forest, the largest
3 and most diverse tropical forest ecosystems, is formed by intercalated plateaus and flooded
4 valleys, dissected by streams and rivers that end up being joined by sloping regions on scales of
5 several hundred meters. Great biodiversity within these scales, mainly due to factors such as
6 water, sunlight, and soil, leads to substantial variability in VOC emissions on the same scale,
7 further resulting in heterogeneous VOC distribution in the horizontal and vertical planes.
8 However, VOC datasets on these previously unavailable scales are lacking, hindering a better
9 understanding of interactions among forest, air quality, and climate. Here, the vertical
10 heterogeneity in VOC concentrations in the forest roughness layer was examined by sampling
11 using unmanned aerial vehicles (UAVs) flown simultaneously at heights of 50 and 100 m above
12 the canopy over a plateau forest or a valley forest in the center Amazon during the dry season of
13 2018. Isoprene, the most abundant VOC emitted by the tropical forests, showed a higher relative
14 concentration and gradient variation in the valley forest of 4.9% and 31% respectively, when
15 compared to the plateau forest (where all studies are performed). Contrary to what is expected,
16 the mean concentrations in both forests were close to each other, whereas the gradient in the
17 valley forest showed different characteristic than known in the literature.

18 **1. Introduction**

19 Plants produce more than 100000 of compounds for a whole range of ecosystem and
20 environmental functions, such as attracting or repelling insects or herbivores, mitigating
21 environmental stress, protecting from the damage of solar radiation, and assisting in plant
22 development and reproduction. Twenty percent of these compounds are known to be volatile
23 organic compounds (VOCs), which are chemical species with sufficiently high vapor pressures
24 under typical environmental temperature and pressure conditions so that they present entirely in
25 the gas phase. Of the VOCs in the atmosphere, 90% by mass are estimated to be of biogenic
26 origin. Isoprene can account for about half of the global biogenic VOC emissions, as represented
27 by the Natural Gas and Aerosol Emissions Model 2.1 (MEGAN)⁶. Emissions of VOCs vary
28 among plants due to physiological functioning and under environmental stresses such as light,
29 temperature, and soil moisture^{8, 9 6, 10, 11}. For example, Alves, et al.¹² showed that the rates of
30 plant photosynthesis are linked to reduced metabolic activity due to leaf aging. Jardine, et al.¹³
31 reported that abiotic stress due to a strong drought associated with high temperature, led to
32 increase in transpiration, liquid photosynthesis, stomatal conductance, thus the emission of
33 terpenes.

34 The Amazon tropical forest is one of the largest sources for global VOC emissions¹⁴⁻¹⁶. It
35 is also the largest remaining untouched continental area^{17, 18}, VOC emissions of which are highly
36 sensitive to factors such as light, temperature, leaf age, and soil moisture^{6, 10, 11}. For example,
37 there is an increase in the concentration of these compounds in the atmosphere as the light and
38 temperature increase during the day, when a peak occurs between noon and mid-afternoon^{12, 13,}
39 ¹⁹⁻²¹. As for the foliage, emissions of VOC tend to decrease with leaf age¹². In addition, difference
40 in soil (e.g., type and moisture), consequent in different type of vegetation, leads to variations in

41 VOC emission^{22, 23}. Investigating VOC emissions in the Amazonian environment is logistically
42 difficult due to accessibility and energy restrictions^{24, 25}. Recent years, the uses of measurement
43 platforms such as monitoring towers, satellites, and aircrafts, provide extremely valuable VOC
44 datasets in the vertical plane²⁶⁻²⁹. These datasets are, however, limited to certain scales. For
45 example, towers are excellent for measurements at fix forest locations, vertical VOC sampling of
46 which is limited by the height of the tower. Aircraft measurements are limited sampling at a
47 relative high altitude (e.g., 500 m for most of the aircraft measurements), lacking information at
48 the surface level. Satellite has the advantages of high horizontal resolution but detects the
49 columnar concentration of VOCs. Emerging advances in unmanned aerial vehicle (UAV)
50 technologies fill in a nice niche among the traditional measurement platforms and are capable of
51 sampling at intermediate horizontal scales of 10's to 100's of meters and vertical scale of 1's of
52 meters³⁰. Deployment of samplers and chemical sensors on a UAV, therefore, provides a feasible
53 and cost-effective solution for atmospheric VOC sampling in the Amazon tropical forest^{31 32}. For
54 example, McKinney et al³² showed that the UAV-enabled technique can be used to collect
55 atmospheric samples, identify, and quantify dominant VOCs (e.g., isoprene and monoterpenes) at
56 different latitudes and longitudes on a scale of a few hundreds of meters. Batista et al³¹
57 investigated the horizontal emissions of VOCs near the canopy of two forest types (i.e., a plateau
58 and a slope forests), and reported that there exists a 60% concentration gradient of isoprene in the
59 wet season between the two sampling locations. This result provides observation evident and
60 possible explanation for the discrepancy observed between the measured and the modeled VOC
61 concentrations over the Amazon Forest.

62 There are studies in the literature investigating vertical distribution of VOCs in Amazonia.
63 However, they mostly focus on that within the roughness layer or within canopy. For example,

64 Jardine et al.¹³ identified isoprene mixing ratios below the canopy (i.e., 11 m and 17 m) and at the
65 top of the canopy (i.e., 40 m) which found isoprene oxidation products such as 3-methyl furan +
66 hexenols with higher concentrations of up to 0.8 ppb and 0.2 ppb, suggesting a canopy source for
67 green leaf volatiles. Alves, et al.¹² verified isoprene, monoterpene, and sesquiterpene emissions
68 in the vertical profile within the canopy and reported that the highest concentrations of
69 sesquiterpenes occur near the ground level. Yáñez-Serrano, et al.³³ reported that the mixing ratios
70 of isoprene in dry and wet seasons were higher within the canopy for the same time and altitude
71 (i.e., 12:00-15:00 LT, 24 m), with a median of 7.6 ppbv in the dry season and 2.29 ppbv in the
72 wet season. Yáñez-Serrano, et al.²¹ identified 11 monoterpenes during vertical profile chemistry
73 sampling, in which alpha-pinene had higher diurnal concentrations while limonene had higher
74 nocturnal concentrations. The high abundance of identified compounds did not imply higher
75 reactivity according to the calculations performed.

76 The study presented herein examined and quantified the vertical concentration gradient of
77 VOC over a plateau and a valley forests that were 700 m apart from each other with samplers
78 onboard UAVs in the dry season of 2018 in the central Amazon forest. The results from this
79 study provide a better understanding of the vertical distribution of main biogenic VOC
80 concentration.

81 **2. Methodology**

82 *2.1 Sampling Location and Sampler*

83 VOC samplers were collected over a plateau forest and a valley forest in the Adolfo
84 Ducke Forest Reserve in Manaus city in the central Amazon from 15 September to 15 October
85 during the dry season of 2018. The plateau forest is a firm soil of clayey soil, well drained, with
86 high biomass and the canopy reaches 35 m with emerging trees up to 45 m. The valley forest is a

87 plain land that suffers deposition of organic matter on the banks of river streams or lakes with
88 sandy soil with poor nutrient. Compared to plateau forests in the Amazon that are reasonably well
89 characterized due to the firm soils and hence preference for tower and instrumentation sites,
90 valley forests are significantly understudied. They are flooded much of the year and present
91 general logistical difficulties at ground level. The valley forest has rare emerging trees with the
92 canopy height up to 35m.

93 Sampling at the plateau forest (or location A) was conducted over a platform atop a tower
94 (3.003 °S, 59.940 °W) in the Manaus Botanical Gardens (MUSA) in the reserve. The tower has a
95 height of 42 m and the local ground has an altitude of 120 m. Sampling over the valley forest (or
96 location V; 2.996 °S, 59.938 °W) was achieved by UAVs. Location B is 700 m away from
97 location A. The ground level over location B has an altitude of 85 m. Air samples were collected
98 by a custom-built VOC sampler. Details of the sampler are described in McKinney et al.³¹. The
99 sampler was equipped with adsorbent cartridges that were packed with Tenax TA and carbograph
100 5TD, which allow collection of targeted VOC species such as isoprene and monoterpenes.

101 *2.2 Sampling Strategy*

102 VOC sampling was conducted alternatively over different forest types by switching
103 between locations A and B every other day. Two hexa-copter UAVs (DJI Matrice 600 Pro) were
104 used for sampling. Flights were performed simultaneously at 50 and 100 m above the forest
105 canopy over the two sampling sites. Two UAV flights were performed at each altitude every hour
106 between 10:00 and 16:00 (local time, 4 h earlier than UTC). In each UAV flight, VOC collection
107 lasted for 2.5 min. Therefore, a total of 5 min sample was collected in each hour. The cartridge
108 (with 5-min sample collection) was replaced every hour. Duplicates were collected for each
109 sample. At the end of the daily sampling, twelve samples were collected over one forest type

110 (locations A or B), six each for the heights of 50 m and 100 m above local canopy. Over the
111 course of the campaign, six days of sampling were carried out in each forest type.

112 *2.3 Chemical Analysis*

113 The samples were analyzed using thermal desorption gas chromatography (GC, model
114 7890B, Agilent Technologies, Inc) coupled with a flight time mass spectrometer (Markes
115 BenchTOF-SeV) and a flame ionization detector (TD-GC-FID/TOFMS). Details of the analysis,
116 including TD-GC operating protocols, VOC detection limits, and uncertainties are provided in
117 Batista et al.³¹ Briefly, the cartridge tubes were heated to 285 °C for 6 min with helium. The
118 desorbed VOCs were cryofocused at -10 °C on a cold trap and then heated to 290°C to release the
119 VOCs. VOCs were transferred to the column (30 m, DB-5) of the GC with a split ratio of 1:4. A
120 multi-step temperature ramp was used from -30 °C to 260 °C. Targeted VOC species were
121 identified quantified using authentic standards.

122 *2.4 Gradient Transport Model*

123 A two-dimensional gradient transport model is used in this study to simulate vertical
124 concentration distribution of VOCs. The model can be expressed as:

$$125 \quad \frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x} + K \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + R \quad (1)$$

126 where $C(x,z;t)$ represent isoprene concentration; t is time; u is the horizontal wind speed; K and R
127 are the eddy diffusion coefficient and the reactive loss rate, respectively. VOC concentration is
128 simulated within a two-dimensional coordinate scheme of distance x and height z . Details of the
129 gradient transport model can be found in Batista et al³⁴.

130 3. Results and Discussion

131 Concentration distribution of VOCs over locations A and B. Four VOCs were identified
132 and quantified, including isoprene, α -pinene, β -pinene and sabinene. Figure 1 (*SI Appendix,*
133 *Tables S3 and S4*) shows the time series of isoprene concentrations at 50 m and 100 m for all
134 sampling days above locations A and B. At 50 m, the average concentration was 2.1 ppbv over
135 the plateau forest and 2.3 ppbv over the valley forest. At 100 m, the average concentration was
136 1.8 ppbv over both forests.

137 Box-whisker diagrams for the concentrations of the four compounds over different
138 heights at both locations are presented in Figure 2. Box-whisker diagrams for isoprene
139 concentrations normalized to concentrations of the three different terpene compounds are shown
140 in Figure 3. The α -pinene concentration varied by 150% over the two forests, while the
141 concentrations of β -pinene and sabinene varied by 10% and 20%, respectively.

142 The Amazon tropical forest has distinct dry and wet seasons, and plant physiology adjusts
143 to the seasons. Although the flora are diverse, modeled estimates and in situ measurements
144 suggests that VOC emissions typically increase and approximately double between the seasons^{12,}
145 ^{20, 35}. During the wet season, the main waterways can rise by 10 m or more, and some regions are
146 flooded and submerged for most of the year³⁶. The physiological functioning of the plants adapts,
147 and fermentation becomes favored. Photosynthetic activity is also reduced. Correspondingly,
148 stomatal conductance of the plants and net carbon gain both decrease during this period. Isoprene
149 emission is simultaneous with photosynthesis, but it is not proportional, so even if photosynthesis
150 ceases, the emission of isoprene decreases only 30% and other compounds such as ethanol and
151 acetaldehyde are favored, with an increase in their emission because of this flooding that the
152 plant is suffering in this period^{5, 37}.

153 In the dry season, VOC emissions from plants are influenced by light intensity, light
154 wavelengths, temperature, and rainfall frequency. Prolonged drought induces plant stress,
155 especially in regions where the water supply is not so abundant, such as in the plateau forest, but
156 less so where water remains abundant such as the valley forest. At times of severe stress, isoprene
157 can provide thermal protection⁵, and isoprene emissions can increase up to 5 times³⁸.

158 The observations reported herein are consistent with earlier studies in the Amazon region
159 for plateau forests^{12, 20, 27, 28, 33, 39-42}. For the slope forests reported earlier in Batista³¹ for the wet
160 season and for the valley forest of the present study in the dry season, the wet season is extremely
161 different from the dry season, different sampling methodologies notwithstanding. These results
162 for little studied slope and valley forests, in large part because of the highlighted logistical
163 difficulties for measurements by foot, emphasize differences from the more widely studied
164 plateau forest, pointing out how much little data are available for constraining and improving
165 models that recognize different forest types.

166 In this study, the valley forest has a 4.9% higher concentration relative to the plateau
167 forest for isoprene. Looking at the vertical gradient, this increase is 16% and 40% in 50 and
168 100m respectively, thus an increase of 24% with increasing altitude (for lowland forest in relation
169 to plateau forest). The coefficient of variation for the vertical gradient indicates important
170 differences in behavior over the valley forest compared to over the plateau forest (Table 1).
171 Although the isoprene has the same unit of measure in both forest types, the variations in the
172 values of both have different representativeness, due to the forest composition, type of soil and
173 amount of water available in each. And during the period of this study, it was 31% more for the
174 lowland forest, this difference in behavior. Result that helps to verify that the need for more data

175 obtained from the different forest types in a tropical forest, for example, can help to refine,
176 improve the results of gas emission modeling.

177 The explanation could be that the plants stop actively working in fermentation (which
178 leads to the production of ethanol and acetaldehyde) in the dry season because the valley forest
179 has less water when compared to the wet season. By comparison, a favorable condition for
180 physiological functioning significantly increasing VOC emissions in relation to the wet season.
181 In the dry season, increased radiation and lower cloud cover also favor photosynthesis and the
182 production of isoprene for thermal protection. The differences in concentrations and thus
183 emissions over the valley forest between seasons, as well as those over they plateau forest,
184 highlights the need to incorporate in model differences in VOC emissions of different forest
185 types. These differences can alter current estimates of global emissions of VOCs.

186 In addition, contribution of background isoprene may also play a role. At higher altitude,
187 the influence length is greater. For example, at 50 m, the influence length (63% conc) is around
188 600 m and at 100 m height, the influence length increases to 1100 m³⁰. Greater influence length
189 indicates greater background concentration contribution. This can at least partly explain the
190 similar concentration observed at 50 m and 100 m above the canopy.

191 The differing behavior among forest types demonstrates the spatial and temporal
192 variability of isoprene emissions across the forested regions. These vertical and horizontal
193 heterogeneity in the observations differs from the homogeneity presents in many model
194 simulations^{6, 22, 31, 40, 43}.

195 During sunlight hours over tropical forests, the predominant atmospheric chemical
196 reactions for VOCs are with OH and O₃. VOC lifetime τ can be calculated as follows: $\tau_{\text{VOC}} =$
197 $(k_{\text{VOC,OH}} [\text{OH}] + k_{\text{VOC,O}_3} [\text{O}_3])^{-1}$ for bimolecular rate constants k. The lifetime analysis is

198 important for knowing whether the compounds collected at the study site are from the underlying
199 forest itself or from more distant emissions that are carried by wind and convection. Wind speeds
200 ranged from 0 - 4 m s⁻¹ for 95% of the time during the UAV sampling periods. The OH and O₃
201 concentrations were not measured during the study. Values reported by Kuhn⁴⁴ were 5.5 × 10⁶
202 OH molec cm⁻³ and 3.6 × 10¹¹ O₃ (15 ppb) over the regional tropical forest. For these values and
203 rate constants reported in the literature^{28, 31, 44}, the lifetimes for isoprene, α-pinene, β-pinene, and
204 sabinene were estimated as 30, 52, 40, and 25 min, respectively.

205 In regard to the similar concentration observed at 50 m and 100 m, there are two
206 possibilities. Firstly, larger eddy diffusivity during the dry season leads to greater convection
207 vertically (Figure 4). As shown in Table S5 and Figure S2, the concentration gradient between 50
208 m and 100 m decreases from 20% to 6% by increasing the strength of vertical convection from 10
209 m² s⁻¹ to 100 m² s⁻¹. Vertical convection is expected to be stronger during the dry season as
210 compared to the wet season. In addition, greater emissions from upwind forests may also enhance
211 VOC concentration at higher altitude (i.e., at 100 m as compared to 50 m). Displayed in Table S6
212 and Figure S2, increasing upwind forest emission by 3 folds reduces vertical concentration
213 gradient at UAV sampling heights to be as small as 3%.

214 **4. Conclusions**

215 We were able to identify two reasons for the observed isoprene concentration to be similar
216 between the two forest subtypes. The first reason is related to the high emission in location B
217 during the dry season, due to the lower environmental stress compared to the rainy season. And
218 the second may be related to the fact that at higher altitudes, the length of influence is greater. For
219 example, at 50 m the influence length (63% conc.) is around 600 m, and at 100 m the influence

220 length is 1100 m. Greater influence length indicates greater background concentration. This may
221 explain, at least in part, the similar concentration observed at sites A and B. It is important to
222 remember that at canopy height, the influence length is around 300 - 400 m.

223 There may also be two possible reasons for the observed isoprene concentration to be
224 similar between 50 and 100 meters for each forest subtype. The first may be due to greater eddy
225 diffusivity, leading to greater vertical convection, and the second may be related to higher forest
226 emissions downwind, contributing to the increased concentration in 100 meters compared to 50
227 meters.

228 Contrary to what is expected, the mean concentrations in both forests were close to each
229 other, whereas the gradient in the valley forest showed different characteristic than known in the
230 literature.

Acknowledgments: The Manaus Botanical Gardens of Adolfo Ducke Forest Reserve kindly provided access and logistical support. Authors from Brazil acknowledge funding by the Brazilian Federal Agency for Support and Evaluation of Graduate Education (CAPES) (88881.187481/2018-01), the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) (142166/2015-4). Igor O. Ribeiro acknowledges the financial support from Cuomo Foundation. Authors from the USA acknowledge funding from the Harvard Climate Change Solutions Fund, and the Division of Atmospheric and Geospace Sciences of the USA National Science Foundation (AGS-1829025 and AGS-1829074). Jianhuai Ye acknowledges support from a postdoctoral fellowship from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and a fellowship in Environmental Chemistry from the Dreyfus Foundation.

Author contributions: C.E.B., J.Y., R.A.F.S, and S.T.M. designed the research project. C.E.B.,

J.Y., I.O.R., S.D., K.J.J., A.B.G., K.A.M., L.D.M., R.A.F.S, and S.T.M. interpreted all results and contributed to writing. C.E.B., J.Y., I.O.R, P.C.G., A.S.S.M., R.G.B., R.L.O., R.A.F.S, and S.T.M. carried out the UAV-based sample collection. D.G. and A.B.G. performed the chemical analysis.

Competing interests: The authors declare no competing interests.

Table 1. Coefficient of variation of isoprene.

Altitude	Plateau	Valley
50 m	4.4%	3.6%
100 m	4.8%	4.9%
Difference	0.4%	1.3%

List of Figures

Figure 1. Daily behavior of isoprene concentrations 50 m and 100 m above the canopy of the plateau and valley forests. Measurements took place at the Adolfo Ducke Forest Reserve in the central Amazon during the dry season in September and October of 2018.

Figure 2. Box-whisker diagrams for the concentrations of the compounds identified at 50 m and 100 m above the canopy of plateau and valley forests.

Figure 3. Box-whisker diagrams for isoprene concentrations normalized to concentrations of three different terpene compounds. Results are shown at 50 m and 100 m above the canopy of plateau and valley forests.

Figure 4. Simulated vertical profiles of isoprene concentration at the point of UAV sampling for the different physical and chemical processes of Table S5.

References

1. Spinelli, F.; Cellini, A.; Marchetti, L.; Mudigere, K.; Piovene, C., Emission and function of volatile organic compounds in response to abiotic stress. *Abiotic stress in plants—mechanisms and adaptations* **2011**, 367-394 DOI.
2. Fuentes, J. D.; Lerda, M.; Atkinson, R.; Baldocchi, D.; Bottenheim, J.; Ciccioli, P.; Lamb, B.; Geron, C.; Gu, L.; Guenther, A., Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: a review. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **2000**, *81*, (7), 1537-1576 DOI.
3. Goldstein, A. H.; Galbally, I. E., Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, (5), 1514-1521 DOI: 10.1021/es072476p.
4. Holopainen, J. K., Multiple functions of inducible plant volatiles. *Trends Plant Sci.* **2004**, *9*, (11), 529-533 DOI: 10.1016/j.tplants.2004.09.006.
5. Spinelli, F.; Cellini, A.; Marchetti, L.; Mudigere Nagesh, K.; Piovene, C., Emission and function of volatile organic compounds in response to abiotic stress. *Abiotic stress in plants—mechanisms and adaptations* **2011**, 367-394 DOI: 10.5772/24155.
6. Guenther, A. B.; Jiang, X.; Heald, C. L.; Sakulyanontvittaya, T.; Duhl, T.; Emmons, L. K.; Wang, X., The model of emissions of gases and aerosols from nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions. *Geosci. Model Dev.* **2012**, *5*, (6), 1471-1492 DOI: 10.5194/gmd-5-1471-2012.
7. Langford, B.; Misztal, P. K.; Nemitz, E.; Davison, B.; Helfter, C.; Pugh, T. A. M.; MacKenzie, A. R.; Lim, S. F.; Hewitt, C. N., Fluxes and concentrations of volatile organic compounds from a South-East Asian tropical rainforest. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*, (17), 8391-8412 DOI: 10.5194/acp-10-8391-2010.
8. Guenther, A. B.; Monson, R. K.; Fall, R., Isoprene and monoterpene emission rate variability: observations with eucalyptus and emission rate algorithm development. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **1991**, *96*, (D6), 10799-10808 DOI.
9. Wilkinson, M. J.; Monson, R. K.; Trahan, N.; Lee, S.; Brown, E.; Jackson, R. B.; Polley, H. W.; Fay, P. A.; Fall, R., Leaf isoprene emission rate as a function of atmospheric CO₂ concentration. *Global Change Biol* **2009**, *15*, (5), 1189-1200 DOI.
10. Guenther, A.; Hewitt, C. N.; Erickson, D.; Fall, R.; Geron, C.; Graedel, T.; Harley, P.; Klinger, L.; Lerda, M.; McKay, W., A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **1995**, *100*, (D5), 8873-8892 DOI.
11. Guenther, A.; Karl, T.; Harley, P.; Wiedinmyer, C.; Palmer, P. I.; C., G., Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, (11), 3181-3210 DOI: 10.5194/acp-6-3181-2006.
12. Alves, E. G.; Jardine, K.; Tota, J.; Jardine, A.; Yáñez-Serrano, A. M.; Karl, T.; Tavares, J.; Nelson, B.; Gu, D.; Stavrakou, T.; Martin, S.; Artaxo, P.; Manzi, A.; Guenther, A., Seasonality of isoprenoid emissions from a primary rainforest in central Amazonia. *Atmos. Chem. Phys.* **2016**, *16*, (6), 3903-3925 DOI: 10.5194/acp-16-3903-2016.
13. Jardine, K. J.; Chambers, J. Q.; Holm, J.; Jardine, A. B.; Fontes, C. G.; Zorzanelli, R. F.; Meyers, K. T.; de Souza, V. F.; Garcia, S.; Gimenez, B. O. J. P., Green leaf volatile

- emissions during high temperature and drought stress in a central amazon rainforest. *Plants* **2015**, *4*, (3), 678-690 DOI.
14. Martin, S. T.; Andreae, M. O.; Artaxo, P.; Baumgardner, D.; Chen, Q.; Goldstein, A. H.; Guenther, A.; Heald, C. L.; Mayol-Bracero, O. L.; McMurry, P. H.; Pauliquevis, T.; Pöschl, U.; Prather, K. A.; Roberts, G. C.; Saleska, S. R.; Silva-Dias, M. A.; Spracklen, D. V.; Swietlicki, E.; Trebs, I., Sources and properties of Amazonian aerosol particles. *Reviews of Geophysics* **2010**, *48*, RG2002 DOI: 10.1029/2008RG000280.
 15. Martin, S. T.; Artaxo, P.; Machado, L. A. T.; Manzi, A. O.; Souza, R. A. F.; Schumacher, C.; Wang, J.; Andreae, M. O.; Barbosa, H. M. J.; Fan, J.; Fisch, G.; Goldstein, A. H.; Guenther, A.; Jimenez, J. L.; Poschl, U.; Dias, M. A. S.; Smith, J. N.; Wendisch, M., Introduction: observations and modeling of the green ocean Amazon (GoAmazon2014/5). *Atmos. Chem and Phys.* **2016**, *16*, (8), 4785-4797 DOI: 10.5194/acp-16-4785-2016.
 16. Chen, Q.; Farmer, D. K.; Rizzo, L. V.; Pauliquevis, T.; Kuwata, M.; Karl, T. G.; Guenther, A.; Allan, J. D.; Coe, H.; Andreae, M. O.; Poschl, U.; Jimenez, J. L.; Artaxo, P.; Martin, S. T., Submicron particle mass concentrations and sources in the Amazonian wet season (AMAZE-08). *Atmos. Chem. Phys.* **2015**, *15*, (7), 3687-3701 DOI: 10.5194/acp-15-3687-2015.
 17. Andreae, M. O.; Acevedo, O. C.; Araùjo, A.; Artaxo, P.; Barbosa, C. G. G.; Barbosa, H. M. J.; Brito, J.; Carbone, S.; Chi, X.; Cintra, B. B. L.; da Silva, N. F.; Dias, N. L.; Dias-Júnior, C. Q.; Ditas, F.; Ditz, R.; Godoi, A. F. L.; Godoi, R. H. M.; Heimann, M.; Hoffmann, T.; Kesselmeier, J.; Könemann, T.; Krüger, M. L.; Lavric, J. V.; Manzi, A. O.; Lopes, A. P.; Martins, D. L.; Mikhailov, E. F.; Moran-Zuloaga, D.; Nelson, B. W.; Nölscher, A. C.; Santos Nogueira, D.; Piedade, M. T. F.; Pöhlker, C.; Pöschl, U.; Quesada, C. A.; Rizzo, L. V.; Ro, C. U.; Ruckteschler, N.; Sá, L. D. A.; de Oliveira Sá, M.; Sales, C. B.; dos Santos, R. M. N.; Saturno, J.; Schöngart, J.; Sörgel, M.; de Souza, C. M.; de Souza, R. A. F.; Su, H.; Targhetta, N.; Tóta, J.; Trebs, I.; Trumbore, S.; van Eijck, A.; Walter, D.; Wang, Z.; Weber, B.; Williams, J.; Winderlich, J.; Wittmann, F.; Wolff, S.; Yáñez-Serrano, A. M., The Amazon Tall Tower Observatory (ATTO): overview of pilot measurements on ecosystem ecology, meteorology, trace gases, and aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* **2015**, *15*, (18), 10723-10776 DOI: 10.5194/acp-15-10723-2015.
 18. Yáñez - Serrano, A. M.; Bourtsoukidis, E.; Alves, E. G.; Bauwens, M.; Stavrou, T.; Llusà, J.; Filella, I.; Guenther, A.; Williams, J.; Artaxo, P.; Sindelarova, J. D.; Kesselmeier, J.; Peñuelas, J., Amazonian biogenic volatile organic compounds under global change. *Glob. Change Biol.* **2020**, *26*, (9), 4722-4751 DOI: <https://doi.org/10.1111/gcb.15185>.
 19. Greenberg, J. P.; Guenther, A. B.; Ptron, G.; Wiedinmyer, C.; Vega, O.; Gatti, L. V.; Tota, J.; Fisch, G., Biogenic VOC emissions from forested Amazonian landscapes. *Glob. Change Biol.* **2004**, *10*, (5), 651-662 DOI: 10.1111/j.1365-2486.2004.00758.x.
 20. Liu, Y.; Seco, R.; Kim, S.; Guenther, A. B.; Goldstein, A. H.; Keutsch, F. N.; Springston, S. R.; Watson, T. B.; Artaxo, P.; Souza, R. A. F.; McKinney, K. A.; Martin, S. T., Isoprene photo-oxidation products quantify the effect of pollution on hydroxyl radicals over Amazonia. *Sci. Adv.* **2018**, *4*, (4), eaar2547 DOI: 10.1126/sciadv.aar2547.
 21. Yáñez-Serrano, A. M. a. N. A. C. a. B. E. a., Monoterpene chemical speciation in the Amazon tropical rainforest: variation with season, height, and time of day at the Amazon

- Tall Tower Observatory (ATTO). *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2018**, 2017, 1--28 DOI: 10.5194/acp-2017-817.
22. Gu, D.; Guenther, A. B.; Shilling, J. E.; Yu, H.; Huang, M.; Zhao, C.; Yang, Q.; Martin, S. T.; Artaxo, P.; Kim, S.; Seco, R.; Stavrou, T.; Longo, K. M.; Tóta, J.; de Souza, R. A. F.; Vega, O.; Liu, Y.; Shrivastava, M.; Alves, E. G.; Santos, F. C.; Leng, G.; Hu, Z., Airborne observations reveal elevational gradient in tropical forest isoprene emissions. *Nat. Commun.* **2017**, 8, 15541 DOI: 10.1038/ncomms15541.
 23. Jardine, K. J.; de O. Piva, L. R.; Rodrigues, T. B.; Spanner, G. C.; Rodrigues, J. R.; Menezes, V. S.; Sampaio, I.; Oliveira, D. C.; Gimenez, B. O.; Higuchi, N.; Chambers, J., **2020**, DOI: 10.1101/2020.04.15.043547.
 24. Oliveira, M. L.; Baccaro, F.; Braga-Neto, R.; Magnusson, W. E., *Reserva Ducke: a biodiversidade Amazônica através de uma grade (Translation: Ducke Reserve: the Amazonian biodiversity through a grid)*. Áttema Design Editorial: Manaus, 2008; p 170.
 25. Ribeiro, J. E. L. S.; Nelson, B. W.; Silva, M. F. d.; Martins, L. S. S.; Hopkins, M., Reserva florestal ducke: diversidade e composição da flora vascular. *Acta Amaz.* **1994**, 24, (1-2), 19-30 DOI: 10.1590/1809-43921994242030.
 26. Barkley, M. P.; Kurosu, T. P.; Chance, K.; De Smedt, I.; Van Roozendael, M.; Arneth, A.; Hagberg, D.; Guenther, A., Assessing sources of uncertainty in formaldehyde air mass factors over tropical South America: Implications for top-down isoprene emission estimates. *J. Geophys. Res. Atmos.* **2012**, 117, (D13), n/a-n/a DOI: 10.1029/2011JD016827.
 27. Jardine, K. J.; Jardine, A. B.; Souza, V. F.; Carneiro, V.; Ceron, J. V.; Gimenez, B. O.; Soares, C. P.; Durgante, F. M.; Higuchi, N.; Manzi, A. O.; Gonçalves, J. F. C.; Garcia, S.; Martin, S. T.; Zorzanelli, R. F.; Piva, L. R.; Chambers, J. Q., Methanol and isoprene emissions from the fast growing tropical pioneer species *Vismia guianensis* (Aubl.) Pers. (Hypericaceae) in the central Amazon forest. *Atmos. Chem. Phys.* **2016**, 16, (10), 6441-6452 DOI: 10.5194/acp-16-6441-2016.
 28. Karl, T.; Guenther, A.; Yokelson, R. J.; Greenberg, J.; Potosnak, M.; Blake, D. R.; Artaxo, P., 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.* **2007**, 112, (D18), D18302 DOI: 10.1029/2007jd008539.
 29. Pressley, S.; Lamb, B.; Westberg, H.; Flaherty, J.; Chen, J.; Vogel, C., Long-term isoprene flux measurements above a northern hardwood forest. *J. Geophys. Res. Atmos.* **2005**, 110, (D7), n/a-n/a DOI: 10.1029/2004JD005523.
 30. Ma, Y.; Ye, J.; Ribeiro, I. O.; Vilà - Guerau de Arellano, J.; Xin, J.; Zhang, W.; Souza, R. A. F. d.; Martin, S. T., Optimization and Representativeness of Atmospheric Chemical Sampling by Hovering Unmanned Aerial Vehicles Over Tropical Forests. *Earth and Space Science* **2021**, 8, (4), DOI: 10.1029/2020ea001335.
 31. Batista, C. E.; Ye, J.; Ribeiro, I. O.; Guimarães, P. C.; Medeiros, A. S. S.; Barbosa, R. G.; Oliveira, R. L.; Duvoisin, S.; Jardine, K. J.; Gu, D.; Guenther, A. B.; McKinney, K. A.; Martins, L. D.; Souza, R. A. F.; Martin, S. T., Intermediate-scale horizontal isoprene concentrations in the near-canopy forest atmosphere and implications for emission heterogeneity. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2019**, 116, (39), 19318-19323 DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1904154116>.

32. McKinney, K. A.; Wang, D.; Ye, J.; de Fouchier, J.-B.; Guimarães, P. C.; Batista, C. E.; Souza, R. A.; Alves, E. G.; Gu, D.; Guenther, A. B.; Martin, S. T., A sampler for atmospheric volatile organic compounds by copter unmanned aerial vehicles. *Atmos. Meas. Tech.* **2019**, *12*, (6), 3123-3135 DOI: <http://dx.doi.org/10.5194/amt-2018-277>.
33. Yáñez-Serrano, A. M.; Nölscher, A. C.; Williams, J.; Wolff, S.; Alves, E.; Martins, G. A.; Bourtsoukidis, E.; Brito, J.; Jardine, K.; Artaxo, P.; Kesselmeier, J., Diel and seasonal changes of biogenic volatile organic compounds within and above an Amazonian rainforest. *Atmos. Chem. Phys.* **2015**, *15*, (6), 3359-3378 DOI: 10.5194/acp-15-3359-2015.
34. Batista, C. E.; Ye, J.; Ribeiro, I. O.; Guimarães, P. C.; Medeiros, A. S.; Barbosa, R. G.; Oliveira, R. L.; Duvoisin, S.; Jardine, K. J.; Gu, D., Intermediate-scale horizontal isoprene concentrations in the near-canopy forest atmosphere and implications for emission heterogeneity. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2019**, *116*, (39), 19318-19323 DOI.
35. Kesselmeier, J.; U., K.; S., R.; T., B.; A., W.; G., S.; O., A. M.; P., C.; E., B.; M., F.; T., O. S.; L., B. M.; A., S. C. M.; M., T. T., Concentrations and species composition of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) as observed during the wet and dry season in Rondônia (Amazonia). *J. Geophys. Res. Atmos.* **2002**, *107*, (D20), LBA 20--1--LBA 20--13 DOI: 10.1029/2000JD000267.
36. Parolin, P.; Junk, W. J.; Piedade, M. T. F., Gas exchange of six tree species from Central Amazonian floodplains. *Trop. Ecol.* **2001**, *42*, (1), 15-24 DOI.
37. Copolovici, L.; Niinemets, Ü., Flooding induced emissions of volatile signalling compounds in three tree species with differing waterlogging tolerance. *Plant Cell Environ.* **2010**, *33*, (9), 1582-1594 DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2010.02166.x>.
38. Sharkey, T. D.; Loreto, F., Water stress, temperature, and light effects on the capacity for isoprene emission and photosynthesis of kudzu leaves. *Oecologia* **1993**, *95*, (3), 328-333 DOI.
39. Bracho-Nuñez, A.; Knothe, N. M.; Welter, S.; Staudt, M.; Costa, W. R.; Liberato, M. A. R.; Piedade, M. T. F.; Kesselmeier, J., Leaf level emissions of volatile organic compounds (VOC) from some Amazonian and Mediterranean plants. *Biogeosciences Discuss. Volume 10, Número 9, Pags. 5855-5873* **2013**, DOI: doi:10.5194/bgd-9-15279-2012.
40. Kesselmeier, J.; Kuhn, U.; Wolf, A.; Andreae, M. O.; Ciccioli, P.; Brancaleoni, E.; Frattoni, M.; Guenther, A.; Greenberg, J.; De Castro Vasconcellos, P.; de Oliva, T.; Tavares, T.; Artaxo, P., Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia. *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, (24), 4063-4072 DOI: 10.1016/S1352-2310(00)00186-2.
41. Rinne, H.; Guenther, A.; Greenberg, J.; Harley, P., Isoprene and monoterpene fluxes measured above Amazonian rainforest and their dependence on light and temperature. *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, (14), 2421-2426 DOI.
42. Rizzo, L. V.; Artaxo, P.; Karl, T.; Guenther, A. B.; Greenberg, J., Aerosol properties, in-canopy gradients, turbulent fluxes and VOC concentrations at a pristine forest site in Amazonia. *Atmos. Environ.* **2010**, *44*, (4), 503-511 DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.11.002.

43. Martin, S. T.; Andreae, M. O.; Artaxo, P.; Baumgardner, D.; Chen, Q.; Goldstein, A. H.; Guenther, A.; Heald, C. L.; Mayol-Bracero, O. L.; McMurry, P. H.; Pauliquevis, T.; Pöschl, U.; Prather, K. A.; Roberts, G. C.; Saleska, S. R.; Silva-Dias, M. A.; Spracklen, D. V.; Swietlicki, E.; Trebs, I., Sources and properties of Amazonian aerosol particles. *Rev. Geophys.* **2010**, *48*, RG2002 DOI: 10.1029/2008RG000280.
44. 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. D.; Pöschl, U.; Spirig, C.; Stefani, P.; Thielmann, A.; Valentini, R.; 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. *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, *7*, (11), 2855-2879 DOI: 10.5194/acp-7-2855-2007.

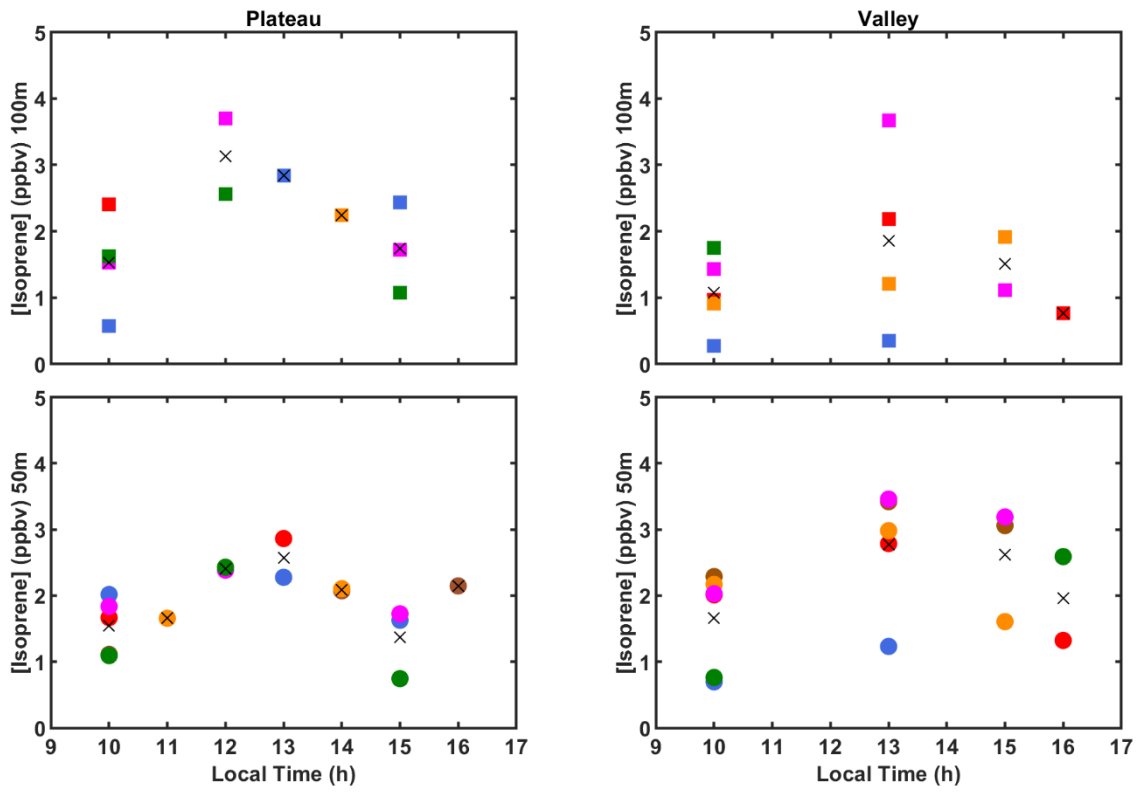


Figure 1.

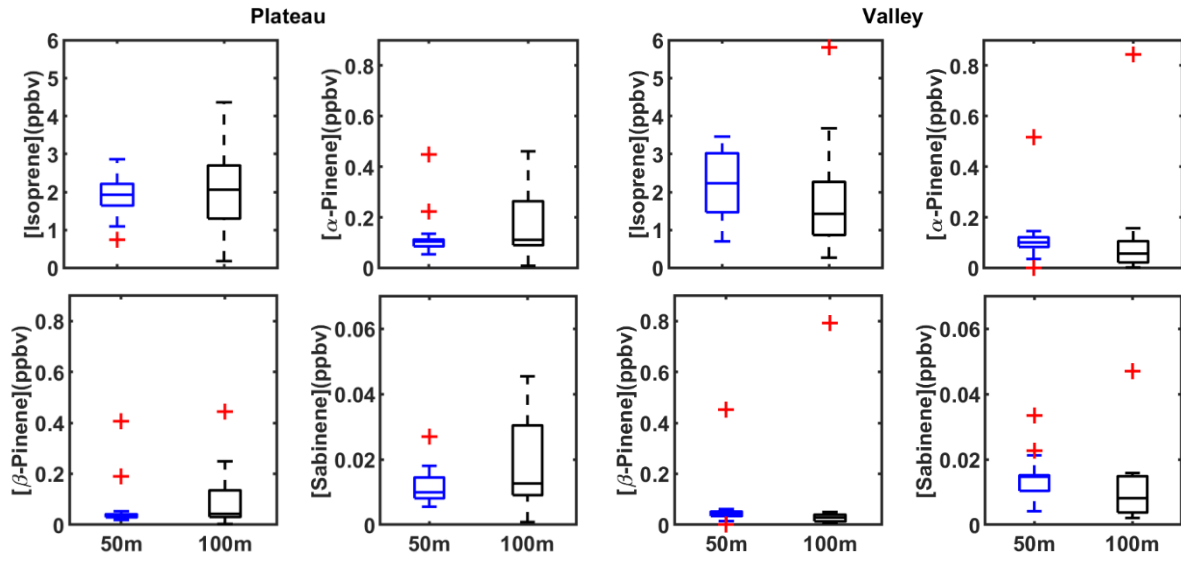


Figure 2.

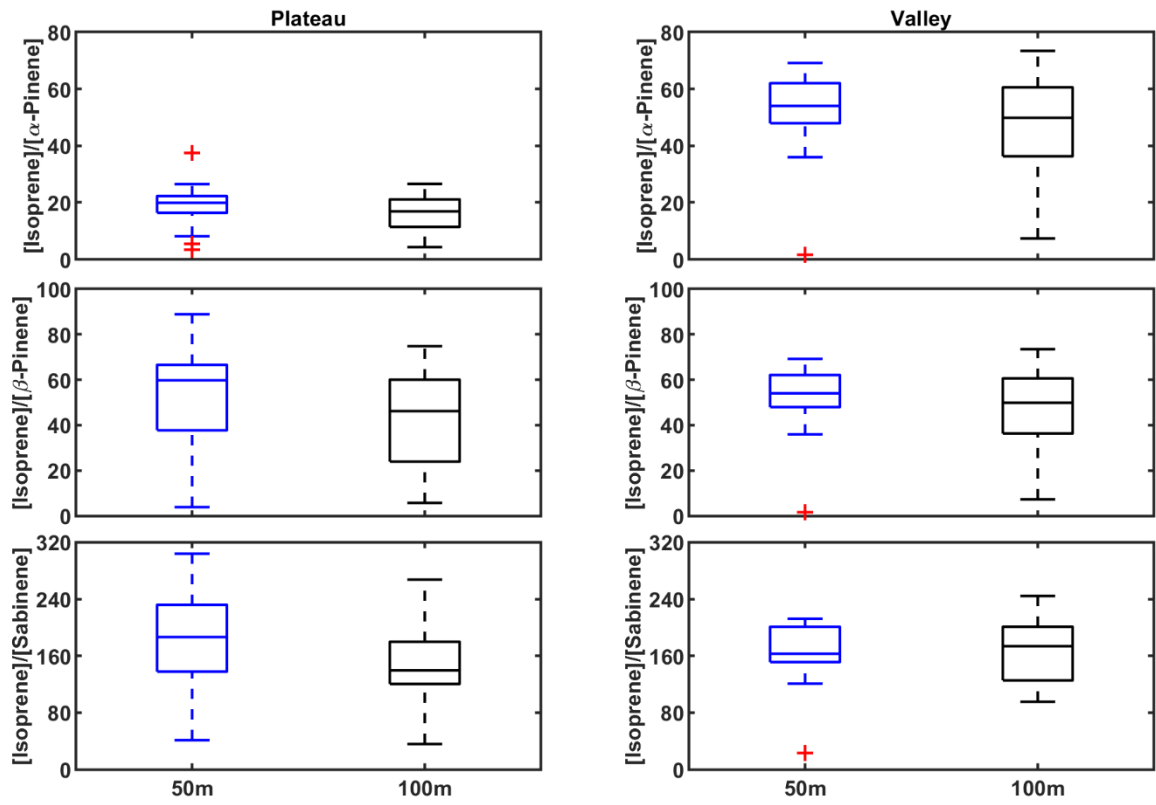


Figure 3.

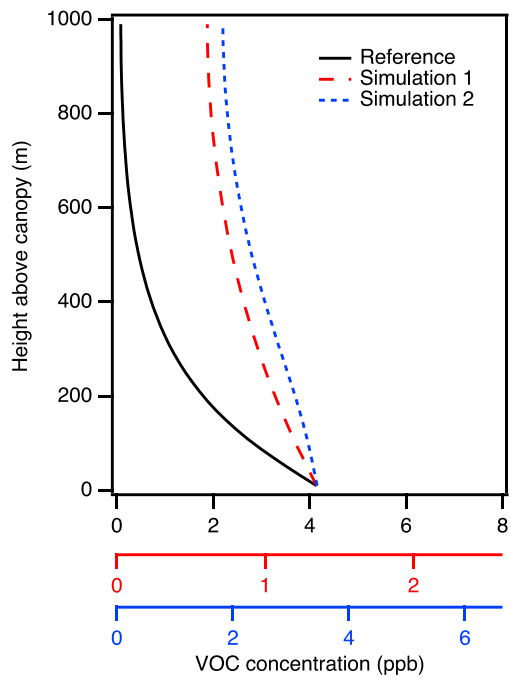


Figure 4.

5.2.1. Material Suplementar

Supplementary Information

Vertical variation in the near-canopy atmospheric boundary layer of volatile organic compounds over the tropical forest in the central Amazon

Carla E. Batista,^{1,2†} Jianhuai Ye,^{3†} Igor O. Ribeiro,^{1,2} Patricia C. Guimarães,^{1,2} Adan S. S. Medeiros,^{1,2,4} Sergio Duvoisin Jr.,^{1,2} Dasa Gu,⁵ Alex B. Guenther,⁵ Rodrigo A. F. Souza,^{1,2*} Scot T. Martin,^{3,6*}

¹Post-graduate Program in Climate and Environment, National Institute of Amazonian Research and Amazonas State University, Manaus, Amazonas, 69060-001, Brazil

²School of Technology, Amazonas State University, 69065-020, Manaus, Amazonas, Brazil

³School of Engineering and Applied Sciences, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, 02138, USA

⁴Advanced Study Center at Tefé, Amazonas State University, 69553-100, Tefé, Amazonas, Brazil

⁵Department of Earth System Science, University of California, Irvine, California, 92697, USA

⁶Department of Earth and Planetary Sciences, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, 02138, USA

Submission to Journal of Geophysical Research: Atmosphere

[†]These authors contributed equally to this study.

*Correspondence to: Scot T. Martin (scot_martin@harvard.edu) (ORCID: 0000-0002-8996-7554) and Rodrigo A. F. Souza (souzaraf@gmail.com)

Table S1 – Isoprene Concentrations by Amazon.

[Isoprene] (ppbv)	Altitude (m)		Ref.
4.4	50	Drone	Batista, 2019
2.4	37	Drone	Batista, 2019
8	200 a 500	Ballon	Kesselmeier, 2000
4	50	Tower	Kesselmeier, 2000
5	45	Tower	Rinne, 2002
5.2	600	Aircraft	Karl, 2007
7.8	40	Tower	Karl, 2007
8	54	Tower	Rizzo, 2010
4.81	79	Tower	Serrano, 2015
5.71	53	Tower	Serrano, 2015
2.7	40	Tower	Alves, 2016
2.6	40	Tower	Alves, 2016
1.7	40	Tower	Alves, 2016
10	25	Tower	Jardine, 2016
6	500	Aircraft	Liu, 2018
5	500	Aircraft	Liu, 2018
2.5	200-1000	Ballon	Greenberg, 2004
1.5	200-1000	Ballon	Greenberg, 2004
6.7	200-1000	Ballon	Greenberg, 2004
0.5	200-1000	Ballon	Greenberg, 2004
2.1	50	Drone	Batista, XXXX
2.3	50	Drone	Batista, XXXX
1.8	100	Drone	Batista, XXXX
1.8	100	Drone	Batista, XXXX
2.29	24	Tower	Yáñez-Serrano, 2015
7.6	24	Tower	Yáñez-Serrano, 2015
19.9	24	Tower	Andreae, 2015
2.3	79	Tower	Andreae, 2015
10	50	Tower	Wei, 2018
3.4	51	Tower	Kuhn, 2007
4.7	64-3000	Aircraft	Kuhn, 2007

9.5	8-54	Tower	Kesselmeier, 2002
11	25	Tower	Jardine, 2016
2	500	Aircraft	Martin, 2017

Table S2 – Families and Species of individuals identified in the forest sampling subtypes over 10 cm, within a radius of 10 meters at the collection point.

Plateau Forest			Valley Forest		
Plant Family	Cientific Name		Plant Family	Species	
Apocynaceae	Aspidosperma spruceanum	n/a	Arecaceae	Oenocarpus bataua	4.7-15.8
Clusiaceae	Tovomita sp.	n/a		Oenocarpus bataua	
	Tovomita sp.		Burseraceae	Protium	n/a
Chrysobalanaceae	Couepia elata	n/a	Euphorbiaceae		7.3-81
	Licania sp.		Euterpe precatoria		n/a
Euphorbiaceae	Hevea guianensis	7.3-81	Malvaceae	Apeiba echinata	n/a
	Senefeldera cf.			Theobroma subincnum	
Fabaceae	Eperua glabrifolia	6.4-40	Myristicaceae	Iryanthera sp.	n/a
	Hymenaea parviflora		Sapotaceae		n/a
	Parkia multijuga		Urticaceae	Cecropia sp.	n/a
	Parkia cf. panurensis			Pourouma	
	Swartzia sp.				
	Tachigali				
	Tachigali melanocarpa				
	Tachigali venusta				
Lauraceae	Ocotea sp.	+			
Lecythidaceae	Eschweilera	n/a			
	Eschweilera				
	amazoniciformis				
	Eschweilera coriacea				
	Eschweilera coriacea				
	Eschweilera sp.				

Moraceae	Clarisia racemosa	27
	Brosimum rubescens	
Myristicaceae	Compsonaura ulei	n/a
Sapotaceae	Pouteria reticulata	n/a
Vochysiaceae	Erisma bicolor	n/a

Table S3 (Plateau) - Isoprene concentrations, sample start collection times, and atmospheric state variables. Local time (LT) was 4 h earlier than UTC. Two flights (“Flight 1” and “Flight 2” – 50m, and the same for flights at 100m) of 25 min per flight took place each hour with the same cartridge tube. The sampling duration was 2.5 min for each flight, corresponding to 5 min of collection in each cartridge tube each hour.

Date	Cartridge Tube Identifier	Flight 1 Start Time (LT) 50m	Flight 2 Start Time (LT) 50m	Flight 1 Start Time (LT) 100m	Flight 2 Start Time (LT) 100m	Weekly Mean Isoprene (ppbv) 50m	Weekly Mean Isoprene (ppbv) 100m	Atmospheric State	Temp (°C)	Rel Hum (%)
19Sep18	350061	10:28	11:04			1.67		sunny	32.8	52.3
	350062	10:28	11:04					sunny	32.8	52.3
	350064			10:22	11:03		2.40	sunny	32.8	52.3
	350065			10:22	11:03			sunny	32.8	52.3
	350067	12:35	13:26			2.86		sunny	34.1	54.3
	350068	12:35	13:26					sunny	34.1	54.3
	350070			12:34	13:26		0.18	sunny	34.1	54.3
	350071			12:34	13:26			sunny	34.1	54.3
24Sep18	350089	10:05	10:36			2.01		sunny	31.0	68.3
	350090	10:05	10:36					sunny	31.0	68.3
	350092			10:00	10:35		0.56	sunny	31.0	68.3
	350093			10:00	10:35			sunny	31.0	68.3
	350095	12:53	13:27			2.27		sunny	32.5	64.8
	350096	12:53	13:27					sunny	32.5	64.8
	350098			12:51	13:23		2.84	sunny	32.5	64.8
	350099			12:51	13:23			sunny	32.5	64.8
	208835	15:25	15:59			1.62		sunny, rainy	30.9	65.4
	208861	15:25	15:59					sunny, rainy	30.9	65.4
	209000			15:23	15:58		2.43	sunny, rainy	30.9	65.4
	208990			15:23	15:58			sunny, rainy	30.9	65.4
28Sep18	208856	10:05	10:39			1.11		sunny	30.0	78.5

	208933	10:05	10:39				sunny	30.0	78.5
	208907			10:07	10:42		sunny	30.0	78.5
	208942			10:07	10:42		sunny	30.0	78.5
	208908	13:40	14:13			2.07	sunny	32.9	62.2
	208919	13:40	14:13				sunny	32.9	62.2
	208916			13:39	14:11		sunny	32.9	62.2
	208902			13:39	14:11		sunny	32.9	62.2
	208848	16:18	16:48			2.14	sunny	31.9	62.1
	208909	16:18	16:48				sunny	31.9	62.1
	208935			16:18	16:46		sunny	31.9	62.1
	208948			16:18	16:46		sunny	31.9	62.1
03Oct18	208992	11:08	11:55			1.65	sunny	31.4	68.9
	208988	11:08	11:55				sunny	31.4	68.9
	208978			11:06	11:54		sunny	31.4	68.9
	208847			11:06	11:54		sunny	31.4	68.9
	208989	14:04	14:58			2.10	sunny	32.7	60.3
	208910	14:04	14:58				sunny	32.7	60.3
	208906			14:03	14:56	4.36	sunny	32.7	60.3
	208811			14:03	14:56		sunny	32.7	60.3
08Oct18	208838	09:51	10:21			1.83	sunny	31.2	69.1
	208922	09:51	10:21				sunny	31.2	69.1
	208877			09:46	10:20	1.52	sunny	31.2	69.1
	208855			09:46	10:20		sunny	31.2	69.1
	208850	12:26	12:52			2.38	sunny	32.6	62.9
	208938	12:26	12:52				sunny	32.6	62.9
	208841			12:22	12:51	3.70	sunny	32.6	62.9
	208805			12:22	12:51		sunny	32.6	62.9
	208932	14:32	14:59			1.72	sunny	31.0	66.7

	208814	14:32	14:59				sunny	31.0	66.7
	208931			14:31	14:58	1.71	sunny	31.0	66.7
	208803			14:31	14:58		sunny	31.0	66.7
12Oct18	208999	09:59	10:33			1.09	cloudy	28.8	78.3
	208879	09:59	10:33				cloudy	28.8	78.3
	208955			09:58	10:32	1.62	cloudy	28.8	78.3
	208876			09:58	10:32		cloudy	28.8	78.3
	208974	12:21	12:48			2.43	cloudy	30.6	72.9
	208911	12:21	12:48				cloudy	30.6	72.9
	208963			12:19	12:47	2.56	cloudy	30.6	72.9
	208970			12:19	12:47		cloudy	30.6	72.9
	208819	14:43	15:14			0.75	cloudy	30.3	74.4
	208827	14:43	15:14				cloudy	30.3	74.4
	208983			14:41	15:09	1.07	cloudy	30.3	74.4
	208939			14:41	15:09		cloudy	30.3	74.4

Table S4 (Valley) - Isoprene concentrations, sample start collection times, and atmospheric state variables. Local time (LT) was 4 h earlier than UTC. Two flights (“Flight 1” and “Flight 2” – 50m, and the same for flights at 100m) of 25 min per flight took place each hour with the same cartridge tube. The sampling duration was 2.5 min for each flight, corresponding to 5 min of collection in each cartridge tube each hour.

Date	Cartridge Tube Identifier	Flight 1 Start Time (LT) 50m	Flight 2 Start Time (LT) 50m	Flight 1 Start Time (LT) 100m	Flight 2 Start Time (LT) 100m	Weekly Mean Isoprene (ppbv) 50m	Weekly Mean Isoprene (ppbv) 100m	Atmospheric State	Temp (°C)	Rel Hum (%)
21Sep18	350073	10:15	11:00			2.01		sunny, strong wind	31.4	65.9
	350074	10:15	11:00					sunny, strong wind	31.4	65.9
	350076			10:11	10:59		0.96	sunny, strong wind	31.4	65.9
	350077			10:11	10:59			sunny, strong wind	31.4	65.9
	350079	13:06	13:41			2.78		sunny, strong wind	32.5	61.0
	350080	13:06	13:41					sunny, strong wind	32.5	61.0
	350081			13:03	13:37		2.18	sunny, strong wind	32.5	61.0
	350082			13:03	13:37			sunny, strong wind	32.5	61.0
	350084	15:41	16:18			1.32		sunny, strong wind	32.4	60.7
	350085	15:41	16:18					sunny, strong wind	32.4	60.7
	350086			15:39	16:16		0.76	sunny, strong wind	32.4	60.7

	350087			15:39	16:16		sunny, strong wind	32.4	60.7
26Sep18	208901	10:15	10:47			0.69	sunny, cloudy	31.7	70.5
	208962	10:15	10:47				sunny, cloudy	31.7	70.5
	208817			10:14	10:49		sunny, cloudy	31.7	70.5
	208966			10:14	10:49		sunny, cloudy	31.7	70.5
	208947	13:10	13:56			1.23	sunny, cloudy, rainy	33.1	61.5
	208926	13:10	13:56				sunny, cloudy, rainy	33.1	61.5
	208996			13:11	13:55		sunny, cloudy, rainy	33.1	61.5
	208808			13:11	13:55		sunny, cloudy, rainy	33.1	61.5
01Oct18	208869	10:14	10:49			2.28	sunny, strong wind	32.4	63.4
	208802	10:14	10:49				sunny, strong wind	32.4	63.4
	208971			10:12	10:56		sunny, strong wind	32.4	63.4
	208903			10:12	10:56		sunny, strong wind	32.4	63.4
	208832	13:06	13:36			3.42	sunny, strong wind	34.0	53.7
	208969	13:06	13:36				sunny, strong wind	34.0	53.7
	208954			13:03	13:34		sunny, strong wind	34.0	53.7
	208972			13:03	13:34		sunny, strong wind	34.0	53.7

	208982	15:30	16:02		3.05		sunny, strong wind	34.1	51.8
	208866	15:30	16:02				sunny, strong wind	34.1	51.8
	208815			15:30	16:01		sunny, strong wind	34.1	51.8
	208997			15:30	16:01		sunny, strong wind	34.1	51.8
04Oct18	208810	10:15	10:51		2.17		sunny	31.3	72.0
	208905	10:15	10:51				sunny	31.3	72.0
	208849			10:13	10:50	0.90	sunny	31.3	72.0
	208979			10:13	10:50		sunny	31.3	72.0
	208961	12:51	13:19				sunny	33.3	61.7
	208930	12:51	13:19		2.98		sunny	33.3	61.7
	208823			12:50	13:18	1.20	sunny	33.3	61.7
	208985			12:50	13:18		sunny	33.3	61.7
	208923	15:19	15:48		1.60		sunny	32.3	61.4
	208831	15:19	15:48				sunny	32.3	61.4
	208870			15:18	15:49	1.91	sunny	32.3	61.4
	264562			15:18	15:49		sunny	32.3	61.4
10Oct18	208852	10:22	11:08		2.02		sunny, strong wind	32.8	58.0
	208809	10:22	11:08				sunny, strong wind	32.8	58.0
	208880			10:23	11:03	1.42	sunny, strong wind	32.8	58.0
	208976			10:23	11:03		sunny, strong wind	32.8	58.0
	208946	12:56	13:25		3.45		sunny, strong	34.5	51.0

	208945	12:56	13:25				wind sunny, strong	34.5	51.0
	208977			12:55	13:24	3.67	wind sunny, strong	34.5	51.0
	208801			12:55	13:24		wind sunny, strong	34.5	51.0
	208936	15:26	15:53			3.18	wind sunny, strong	32.7	57.3
	208965	15:26	15:53				wind sunny, strong	32.7	57.3
	Mi152481			15:25	15:52	1.95	wind sunny, strong	32.7	57.3
	Mi174533			15:25	15:52		wind sunny, strong	32.7	57.3
15Oct18	208844	10:24	10:52			0.76	sunny	32.7	63.1
	208851	10:24	10:52				sunny	32.7	63.1
	208984			10:21	10:52	5.81	sunny	32.7	63.1
	208915			10:21	10:52		sunny	32.7	63.1
	208843	12:57	13:31				sunny	34.7	50.7
	208951	12:57	13:31				sunny	34.7	50.7
	208825			12:53	13:24		sunny	34.7	50.7
	208878			12:53	13:24		sunny	34.7	50.7
	Mi156018	15:39	16:08			2.59	sunny	34.6	52.2
	Mi152486	15:39	16:08				sunny	34.6	52.2
	Mi155947			15:38	16:07	5.01	sunny	34.6	52.2
	Mi108798			15:38	16:07		sunny	34.6	52.2

Table S5. Sensitivity analysis for over-canopy mixing using the gradient transport model. **Table S6.** Represents values used in the reference case. **Gradient from 30 to 10 m² s⁻¹ from canopy to 3h and 10 m² s⁻¹ for >3h. Canopy height h varied from 25 to 35 m at the sampling locations. ***Simulated VOC concentration at the UAV sampling locations (i.e., 50 m and 100 m over the local canopy)

	Eddy diffusion coefficient K (m ² s ⁻¹)**	VOC emission at underlying forest E _o (ppb m s ⁻¹)	VOC emission at upwind forest E _{up} (ppb m s ⁻¹)	[VOC] _{50 m} (ppb)***	[VOC] _{100 m} (ppb)***	Concentration gradient between 50 m and 100 m
Reference*	30 to 10; 10	0.5	0.5	3.52	2.83	20%
Simulation 1	300 to 100; 100	0.5	0.5	1.28	1.20	6%
Simulation 2	300 to 100; 100	0.5	1.5	3.38	3.29	3%

Table S6. Parameter values for reference simulation of the gradient transport model. Values in parentheses are used in the reference case of the simulation.

Quantity	Symbol	Value	Units
Bimolecular rate constant of isoprene with hydroxyl radical	$k_{\text{ISOP+OH}}$	1×10^{-16}	molec m ⁻³ s ⁻¹
Bimolecular rate constant of isoprene with ozone	$k_{\text{ISOP+O}_3}$	1.3×10^{-23}	molec m ⁻³ s ⁻¹
Hydroxyl radical concentration	[OH]	2.0×10^{12}	molec m ⁻³
Ozone concentration	[O ₃]	3.0×10^{17}	molec m ⁻³
Isoprene lifetime against chemical loss	τ	4900	s
Horizontal wind speed at 50 m above the ground level (advection)	u	2	m s ⁻¹
Eddy diffusion coefficient (at canopy top)	K	3 to 30	m ² s ⁻¹

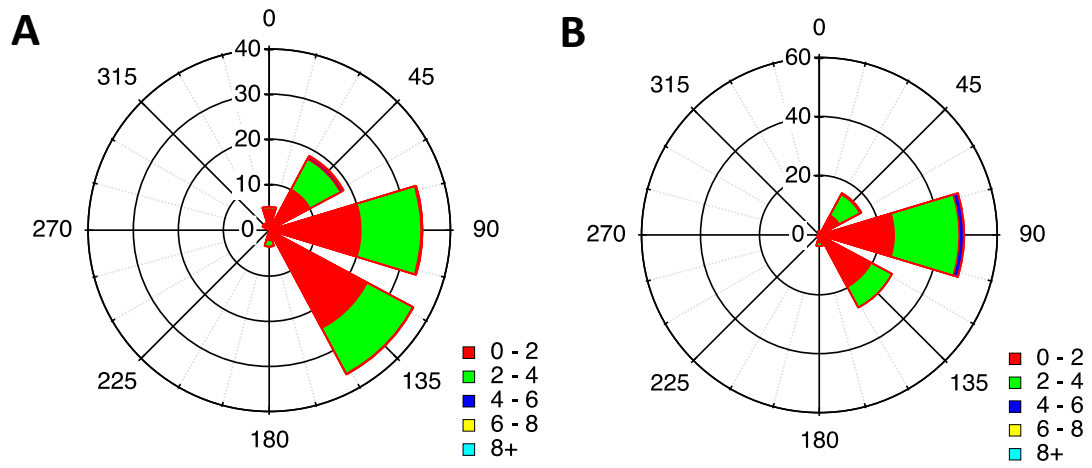


Figure S1 – Wind direction and speed measured by a weather station during late morning and early afternoon (10:00 to 16:00) at location A and B. Local time is UTC minus 4 h.

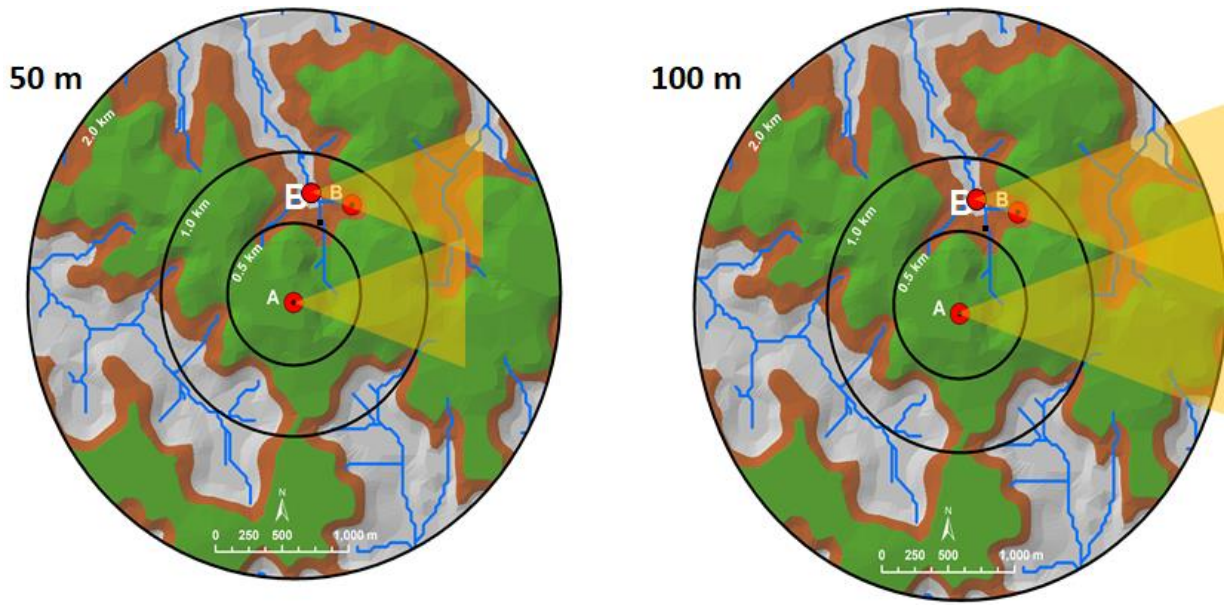


Figure S2

6. Síntese

A heterogeneidade da escala espacial intermediária não quantificada nas emissões de COVs na Amazônia, pode ser um dos principais contribuintes para a discrepância entre as concentrações de COVs medidas e modeladas. As medições *in situ* para sanar esse déficit tem faltado, devido em sua maioria, a difícil acessibilidade pelas plataformas de amostragens existentes até o momento. Assim, para facilitar o desenvolvimento desta pesquisa de doutorado, empregou-se de um dos avanços tecnológicos mais utilizados no momento, um VANT com amostradores de COVs embarcados. Esta pesquisa investigou as concentrações de compostos orgânicos voláteis biogênicos, principalmente o isopreno, na atmosfera próxima ao dossel nos gradientes horizontal e vertical, sobre os subtipos florestais platô, vertente e baixio em uma floresta na Amazônia Central, nas estações seca e chuvosa, em uma escala espacial entre 100 e 1500 metros, que atualmente é desconsiderada na modelagem de qualidade do ar nos modelos climáticos.

O local delimitado para o estudo foi a Reserva Florestal Adolpho Ducke, localizada a 22,5 km do centro do Município de Manaus – Amazonas. As amostragens foram realizadas durante os meses de fevereiro e março do ano de 2018, meses de chuva. E ainda nos meses de setembro e outubro do mesmo ano, meses de seca. Para isso, mapas topográficos atualizados foram elaborados, as coordenadas geográficas referentes a cada subtipo florestal estudado foram confirmadas por ar e terra, por meio de fotos e identificação da vegetação circundante, além do levantamento bibliográfico da capacidade de emissão de COVs e isopreno para a vegetação local.

A primeira escala espacial estudada, abrangeu os subtipos florestais platô e vertente no gradiente horizontal (sessão 5.1). Amostragens simultâneas foram realizadas em ambos os locais, e ocorreu durante os meses que caracterizam a estação chuvosa da região. Os resultados dessa sessão mostraram que no subtipo florestal de platô as concentrações de isopreno foram no mínimo 50% mais elevadas do que no subtipo florestal de vertente. Utilizou-se um modelo de transporte de gradiente para simular as concentrações de isopreno sobre a camada limite atmosférica. O modelo considerou a parte inferior da atmosfera como um fluido incompressível a pressão constante e levou em consideração o transporte longitudinal e vertical, bem como possíveis reações químicas *in situ*. Então, pode se avaliar até que ponto o subtipo florestal local influenciou as concentrações medidas no ponto de amostragem pelo VANT, e zonas de influência espacial a favor do vento para o ponto de medição foram determinados. Para a

referência do modelo, uma diferença entre 220% e 330% nas emissões no platô foram necessárias para sustentar a diferença da concentração observada entre os dois subtipos florestais. A magnitude das diferenças nas emissões para os diferentes subtipos florestais pode ser racionalizada pela variedade das composições da vegetação e condições ambientais. Tendo em vista o ecossistema heterogêneo da floresta tropical, ainda verificou-se que 30% das árvores em uma floresta tropical emitem isopreno.

A segunda escala espacial estudada abrangeu os subtipos florestais platô e baixio no gradiente vertical para duas altitudes (sessão 5.2). As amostragens foram realizadas em um subtipo florestal por vez, e ocorreu durante os meses que caracterizam a estação seca da região. Os resultados dessa sessão mostram que quando comparado os gradientes verticais entre os subtipos florestais, as concentrações médias de isopreno a 50 metros foram mais elevadas no subtipo florestal de baixio em relação ao platô, contudo a 100 metros, as concentrações médias de isopreno foram iguais em ambos os locais. O coeficiente de variação do gradiente vertical indicou importantes diferenças no comportamento das concentrações de isopreno no subtipo florestal de baixio quando comparado ao platô. No subtipo florestal de baixio houve um aumento nas concentrações de isopreno de 16% a 50 metros, e de 40% a 100 metros, e um aumento de 23% dessas concentrações com a elevação da altitude, quando comparado com o subtipo florestal de platô. Este fato pode ter ocorrido em virtude do aumento no fluxo de calor da superfície, que assim promovem uma melhor mistura vertical, reduzindo o gradiente de concentração vertical e a altura de mistura, explicando o porquê do menor gradiente de concentração observado no subtipo florestal de platô. Ou também, devido a disponibilidade de água ser diferente no período de estudo, mostrando que fluxos de calor da superfície, ventos de vale e montanha e mudanças nas emissões não são suficientes para explicar a diferença das concentrações de isopreno serem mais elevadas no subtipo florestal de baixio do que no subtipo florestal de platô.

Todos os resultados obtidos apontam para a significância da heterogeneidade existente entre os subtipos florestais, e revelam a necessidade de continuação dos estudos nessas escalas espaciais intermediárias. Este estudo revelou que existem vieses nas estimativas de cima para baixo com base em medições de satélites e aeronaves, e nas abordagens de baixo para cima com base em medições à nível foliar e em torres. Além de apontar como observações amostradas por tecnologias embarcadas em VANT pode preencher uma lacuna existente entre folhas, torre, aeronave e satélite. Essa diferença observada nas duas escalas espaciais intermediárias estudadas, mostra a heterogeneidade das concentrações florestais, o que é desconsiderada nos

modelos de qualidade de ar e climáticos, em que não existe esta diferença, pois são consideradas homogêneas. Reafirmando assim, a necessidade da obtenção desse tipo de conjunto de dados, tanto para o refinamento de modelos, quanto para uma compreensão clara e precisa das previsões relacionadas às florestas tropicais sob estresse climático.

7. Referencias Bibliográficas

- ALVES, E. G.; HARLEY, P.; GONÇALVES, J. F. d. C.; MOURA, C. E. d. S. *et al.* Effects of light and temperature on isoprene emission at different leaf developmental stages of *Eschweilera coriacea* in central Amazon. **Acta Amazonica**, 44, n. 1, p. 9-18, 2014.
- ALVES, E. G.; JARDINE, K.; TOTA, J.; JARDINE, A. *et al.* Seasonality of isoprenoid emissions from a primary rainforest in central Amazonia. **Atmos. Chem. Phys.**, 16, n. 6, p. 3903-3925, 2016.
- ALVES, E. G.; TÓTA, J.; TURNIPSEED, A.; GUENTHER, A. B. *et al.* Leaf phenology as one important driver of seasonal changes in isoprene emissions in central Amazonia. **Biogeosciences**, 15, n. 13, p. 4019-4032, 2018.
- AQUINO, C. A. B. **Identificação de compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos por florestas na região amazônica.** 2006. -, MS thesis. Federal University of Mato Grosso, Cuiabá-MT, Brazil, 106 pp
- BARKLEY, M. P.; KUROSU, T. P.; CHANCE, K.; DE SMEDT, I. *et al.* Assessing sources of uncertainty in formaldehyde air mass factors over tropical South America: Implications for top-down isoprene emission estimates. **J. Geophys. Res. Atmos.**, 117, n. D13, p. n/a-n/a, 2012.
- BATISTA, C. E.; YE, J.; RIBEIRO, I. O.; GUIMARÃES, P. C. *et al.* Intermediate-scale horizontal isoprene concentrations in the near-canopy forest atmosphere and implications for emission heterogeneity. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 116, n. 39, p. 19318-19323, 2019.
- CHANG, C. C.; WANG, J. L.; CHANG, C. Y.; LIANG, M. C. *et al.* Development of a multicopter-carried whole air sampling apparatus and its applications in environmental studies. **Chemosphere**, 144, p. 484-492, Feb 2016.
- DE JESUS VEIGA CARIM, M.; WITTMANN, F. K.; PIEDADE, M. T. F.; DA SILVA GUIMARÃES, J. R. *et al.* Composition, diversity, and structure of tidal “Várzea” and “Igapó” floodplain forests in eastern Amazonia, Brazil. **Braz. J. Bot.**, 40, n. 1, p. 115-124, 2017. journal article.
- DRUCKER, D. P.; COSTA, F. R. C.; MAGNUSSON, W. E. How wide is the riparian zone of small streams in tropical forests? A test with terrestrial herbs. **Journal of Tropical Ecology**, p. 65-74, 2008.
- FAIOLA, C.; ERICKSON, M.; FRICAUD, V.; JOBSON, B. *et al.* Quantification of biogenic volatile organic compounds with a flame ionization detector using the effective carbon number concept. **Atmos. Meas. Tech.**, 5, n. 8, p. 1911-1923, 2012.
- FUENTES, J. D.; LERDAU, M.; ATKINSON, R.; BALDOCCHI, D. *et al.* Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: a review. **Bull. Am. Meteorol. Soc.**, 81, n. 7, p. 1537-1576, 2000.

GOLDSTEIN, A. H.; GALBALLY, I. E. Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere. **Environ. Sci. Technol.**, 41, n. 5, p. 1514-1521, Mar 2007.

GREENBERG, J.; ZIMMERMAN, P. Nonmethane hydrocarbons in remote tropical, continental, and marine atmospheres. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, 89, n. D3, p. 4767-4778, 1984.

GREENBERG, J. P.; GUENTHER, A. B.; PTRON, G.; WIEDINMYER, C. *et al.* Biogenic VOC emissions from forested Amazonian landscapes. **Glob. Change Biol.**, 10, n. 5, p. 651-662, 2004.

GU, D.; GUENTHER, A. B.; SHILLING, J. E.; YU, H. *et al.* Airborne observations reveal elevational gradient in tropical forest isoprene emissions. **Nat. Commun.**, 8, p. 15541, 05/23/online 2017. Article.

GUENTHER, A.; HEWITT, C. N.; ERICKSON, D.; FALL, R. *et al.* A global model of natural volatile organic compound emissions. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, 100, n. D5, p. 8873-8892, 1995.

GUENTHER, A.; KARL, T.; HARLEY, P.; WIEDINMYER, C. *et al.* Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). **Atmos. Chem. Phys.**, 6, n. 11, p. 3181-3210, 2006.

GUENTHER, A. B.; JIANG, X.; HEALD, C. L.; SAKULYANONTVITTAYA, T. *et al.* The model of emissions of gases and aerosols from nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions. **Geosci. Model Dev.**, 5, n. 6, p. 1471-1492, 2012.

GUENTHER, A. B.; MONSON, R. K.; FALL, R. Isoprene and monoterpene emission rate variability: observations with eucalyptus and emission rate algorithm development. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, 96, n. D6, p. 10799-10808, 1991.

HARLEY, P.; VASCONCELLOS, P.; VIERLING, L.; PINHEIRO, C. C. d. S. *et al.* Variation in potential for isoprene emissions among Neotropical forest sites. **Glob. Change Biol.**, 10, n. 5, p. 630-650, 2004.

HARLEY, P. C.; MONSON, R. K.; LERDAU, M. T. Ecological and evolutionary aspects of isoprene emission from plants. **Oecologia**, 118, n. 2, p. 109-123, 1999.

HELMIG, D.; BALSLEY, B.; DAVIS, K.; KUCK, L. R. *et al.* Vertical profiling and determination of landscape fluxes of biogenic nonmethane hydrocarbons within the planetary boundary layer in the Peruvian Amazon. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, 103, n. D19, p. 25519-25532, 1998.

HOPKINS, M. J. G. Flora of the Ducke Reserve, Central Amazon, Brazil. **Rodriguésia**, 56, n. 86, p. 9-25, 2005.

JARDINE, K.; CHAMBERS, J.; ALVES, E. G.; TEIXEIRA, A. *et al.* Dynamic balancing of isoprene carbon sources reflects photosynthetic and photorespiratory responses to temperature stress. **Plant Physiol.**, October 15, 2014 2014.

JARDINE, K. J.; CHAMBERS, J. Q.; HOLM, J.; JARDINE, A. B. *et al.* Green leaf volatile emissions during high temperature and drought stress in a central amazon rainforest. **Plants**, 4, n. 3, p. 678-690, 2015.

JARDINE, K. J.; JARDINE, A. B.; SOUZA, V. F.; CARNEIRO, V. *et al.* Methanol and isoprene emissions from the fast growing tropical pioneer species *Vismia guianensis* (Aubl.) Pers. (Hypericaceae) in the central Amazon forest. **Atmos. Chem. Phys.**, 16, n. 10, p. 6441-6452, 2016.

JIANG, X.; GUENTHER, A.; POTOSNAK, M.; GERON, C. *et al.* Isoprene emission response to drought and the impact on global atmospheric chemistry. **Atmospheric Environment**, 183, p. 69-83, 2018.

KARL, T.; GUENTHER, A.; YOKELSON, R. J.; GREENBERG, J. *et al.* 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, n. D18, p. D18302, 2007.

KASER, L.; KARL, T.; YUAN, B.; MAULDIN, R. L. *et al.* Chemistry-turbulence interactions and mesoscale variability influence the cleansing efficiency of the atmosphere. **Geophys. Res. Lett.**, 42, n. 24, p. 10,894-810,903, 2015.

KESSELMEIER, J.; GUENTHER, A.; HOFFMANN, T.; PIEDADE, M. T. *et al.* Natural volatile organic compound emissions from plants and their roles in oxidant balance and particle formation. *In: Amazonia and Global Change*. Irvine: American Geophysical Union, 2013. p. 183-206.

KESSELMEIER, J.; KUHN, U.; WOLF, A.; ANDREAE, M. O. *et al.* Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia. **Atmos. Environ.**, 34, n. 24, p. 4063-4072, // 2000.

KESSELMEIER, J.; STAUDT, M. Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology. **J. Atmos. Chem.**, 33, n. 1, p. 23-88, 1999. journal article.

KESSELMEIER, J.; U., K.; S., R.; T., B. *et al.* Concentrations and species composition of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) as observed during the wet and dry season in Rondônia (Amazonia). **J. Geophys. Res. Atmos.**, 107, n. D20, p. LBA 20--21--LBA 20--13, 2002.

KUHN, U.; ANDREAE, M. O.; AMMANN, C.; ARAÚJO, A. C. *et al.* 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. **Atmos. Chem. Phys.**, 7, n. 11, p. 2855-2879, 2007.

KUHN, U.; GANZVELD, L.; THIELMANN, A.; DINDORF, T. *et al.* Impact of Manaus City on the Amazon Green Ocean atmosphere: ozone production, precursor sensitivity and aerosol load. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 10, n. 19, p. 9251-9282, 2010.

KUHN, U.; ROTTENBERGER, S.; BIESENTHAL, T.; AMMANN, C. *et al.* Exchange of short-chain monocarboxylic acids by vegetation at a remote tropical forest site in Amazonia. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, 107, n. D20, p. LBA 36-31-LBA 36-18, 2002.

KUHN, U.; ROTTENBERGER, S.; BIESENTHAL, T.; WOLF, A. *et al.* Seasonal differences in isoprene and light-dependent monoterpene emission by Amazonian tree species. **Glob. Change Biol.**, 10, n. 5, p. 663-682, May 2004.

LAOTHAWORNKITKUL, J.; TAYLOR, J. E.; PAUL, N. D.; HEWITT, C. N. Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. **New Phytologist**, 183, n. 1, p. 27-51, 2009.

LORETO, F.; SHARKEY, T. D. On the relationship between isoprene emission and photosynthetic metabolites under different environmental conditions. **Planta**, 189, n. 3, p. 420-424, 1993.

LTD., M. I. **Thermal desorption technical support - Application Note 5: Advice on sorbent selection, tube conditioning, tube storage and air sampling**. Markes International Ltd. 2014.

MALHI, Y.; PHILLIPS, O. L.; LLOYD, J.; BAKER, T. *et al.* An international network to monitor the structure, composition and dynamics of Amazonian forests (RAINFOR). **J. Veg. Sci.**, 13, n. 3, p. 439-450, 2002.

MARTIN, S. T.; ANDREAE, M. O.; ALTHAUSEN, D.; ARTAXO, P. *et al.* An overview of the Amazonian aerosol characterization experiment 2008 (AMAZE-08). **Atmos. Chem. and Phys.**, 10, n. 23, p. 11415-11438, 2010.

MARTIN, S. T.; ANDREAE, M. O.; ARTAXO, P.; BAUMGARDNER, D. *et al.* Sources and properties of Amazonian aerosol particles. **Reviews of Geophysics**, 48, p. RG2002, 2010.

MCKINNEY, K. A.; WANG, D.; YE, J.; FOUCHIER, J.-B. d. *et al.* A sampler for atmospheric volatile organic compounds by copter unmanned aerial vehicles. **Atmospheric Measurement Techniques**, 12, n. 6, p. 3123-3135, 2019.

MONSON, R. K.; JONES, R. T.; ROSENSTIEL, T. N.; SCHNITZLER, J. P. Why only some plants emit isoprene. **Plant, Cell & Environment**, 36, n. 3, p. 503-516, 2013.

MONSON, R. K.; LERDAU, M. T.; SHARKEY, T. D.; SCHIMEL, D. S. *et al.* Biological aspects of constructing volatile organic compound emission inventories. **Atmos. Environ.**, 29, n. 21, p. 2989-3002, 1995/11/01 1995.

OLIVEIRA, A. N. d.; AMARAL, I. L. d.; RAMOS, M. B. P.; NOBRE, A. D. *et al.* Composição e diversidade florístico-estrutural de um hectare de floresta densa de terra firme na Amazônia Central, Amazonas, Brasil (Translation: Composition and floristic-structural diversity of one hectare of dense terra firme forest in Central Amazonia, Amazonas, Brazil). **Acta Amaz.**, 38, p. 627-641, 2008.

OLIVEIRA, M. L.; BACCARO, F.; BRAGA-NETO, R.; MAGNUSSON, W. E. **Reserva Ducke: a biodiversidade Amazônica através de uma grade (Translation: Ducke Reserve: the Amazonian biodiversity through a grid)**. Manaus: Áttema Design Editorial, 2008. 170 p.

PAULIQUEVIS, T.; ARTAXO, P.; OLIVEIRA, P. H.; PAIXÃO, M. O papel das partículas de aerossol no funcionamento do ecossistema amazônico. **Ciência e Cultura**, 59, n. 3, p. 48-50, 2007.

PRESSLEY, S.; LAMB, B.; WESTBERG, H.; FLAHERTY, J. *et al.* Long-term isoprene flux measurements above a northern hardwood forest. **J. Geophys. Res. Atmos.**, 110, n. D7, p. n/a-n/a, 2005.

RASMUSSEN, R.; KHALIL, M. Isoprene over the Amazon basin. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, 93, n. D2, p. 1417-1421, 1988.

RIBEIRO, J. E. L. d. S.; HOPKINS, M. J. G.; VICENTINI, A.; SOTHERS, C. A. *et al.* **Flora da Reserva Ducke : guia de identificação das plantas vasculares de uma floresta de terra-firme na Amazônia Central**. Manaus: INPA, 1999. 799 p. 8521100116.

RIBEIRO, J. E. L. S.; NELSON, B. W.; SILVA, M. F. d.; MARTINS, L. S. S. *et al.* Reserva florestal ducke: diversidade e composição da flora vascular. **Acta Amaz.**, 24, n. 1-2, p. 19-30, 1994.

RINNE, H.; GUENTHER, A.; GREENBERG, J.; HARLEY, P. Isoprene and monoterpene fluxes measured above Amazonian rainforest and their dependence on light and temperature. **Atmos. Environ.**, 36, n. 14, p. 2421-2426, 2002.

RIZZO, L. V.; ARTAXO, P.; KARL, T.; GUENTHER, A. B. *et al.* Aerosol properties, in-canopy gradients, turbulent fluxes and VOC concentrations at a pristine forest site in Amazonia. **Atmos. Environ.**, 44, n. 4, p. 503-511, 2010.

SÁ, S. S. d.; PALM, B. B.; CAMPUZANO-JOST, P.; DAY, D. A. *et al.* Influence of urban pollution on the production of organic particulate matter from isoprene epoxydiols in central Amazonia. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 17, n. 11, p. 6611-6629, 2017.

SCHIETTI, J.; EMILIO, T.; RENNÓ, C. D.; DRUCKER, D. P. *et al.* Vertical distance from drainage drives floristic composition changes in an Amazonian rainforest. **Plant Ecol. Divers.**, 7, n. 1-2, p. 241-253, 2014/04/03 2013.

SCHIRMER, W. N.; QUADROS, M. E. Compostos orgânicos voláteis biogênicos emitidos a partir de vegetação e seu papel no ozônio troposférico urbano. **Revista da Sociedade Brasileira de Arborização Urbana**, 5, n. 1, p. 25-42, 2010.

SHARKEY, T. D.; MONSON, R. K. Isoprene research—60 years later, the biology is still enigmatic. **Plant, cell & environment**, 40, n. 9, p. 1671-1678, 2017.

SHARKEY, T. D.; SINGSAAS, E. L.; LERDAU, M. T.; GERON, C. D. Weather Effects on Isoprene Emission Capacity and Applications in Emissions Algorithms. **Ecological Applications**, 9, n. 4, p. 1132-1137, 1999.

SILVA, C. P. d. Estudos observacionais das principais fontes de emissão de compostos orgânicos voláteis (COV) em floresta intacta de terra firme na Amazônia Central. 2010.

SPINELLI, F.; CELLINI, A.; MARCHETTI, L.; MUDIGERE, K. *et al.* Emission and function of volatile organic compounds in response to abiotic stress. **Abiotic stress in plants—mechanisms and adaptations**, p. 367-394, 2011.

TER STEEGE, H.; PITMAN, N. C.; SABATIER, D.; BARALOTO, C. *et al.* Hyperdominance in the Amazonian tree flora. **Science**, 342, n. 6156, p. 1243092, Oct 18 2013.

TROSTDORF, C.; GATTI, L.; YAMAZAKI, A.; POTOSNAK, M. *et al.* Seasonal cycles of isoprene concentrations in the Amazonian rainforest. **Atmos. Chem. Phys. Discussions**, n. 2, p. 1291-1310, 2004.

VILLA, T.; GONZALEZ, F.; MILJIEVIC, B.; RISTOVSKI, Z. *et al.* An overview of small unmanned aerial vehicles for air quality measurements: present applications and future perspectives. **Sensors**, 16, n. 7, p. 1072, 2016.

WANG, D. **Drone-based VOC sampling system for atmospheric insights in the Amazon (co-advised by K. McKinney and S. Martin), undergraduate S.B. thesis, School of Engineering and Applied Sciences**. 2017. (S.B.) - School Engineering Applied Sciences, Harvard University, Cambridge.

WITTMANN, F.; SCHÖNGART, J.; MONTERO, J. C.; MOTZER, T. *et al.* Tree species composition and diversity gradients in white-water forests across the Amazon Basin. **J. Biogeogr.**, 33, n. 8, p. 1334-1347, 2006.

WU, J.; HOBBS, R. (ed.). **Key Topics in Landscape Ecology**. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.

YÁÑEZ-SERRANO, A. M.; NÖLSCHER, A. C.; WILLIAMS, J.; WOLFF, S. *et al.* Diel and seasonal changes of biogenic volatile organic compounds within and above an Amazonian rainforest. **Atmos. Chem. Phys.**, 15, n. 6, p. 3359-3378, 2015.

YÁÑEZ-SERRANO, A. M.; BOURTSOUKIDIS, E.; ALVES, E. G.; BAUWENS, M. *et al.* Amazonian biogenic volatile organic compounds under global change. **Global Change Biology**, 26, n. 9, p. 4722-4751, 2020.

YE, J.; BATISTA, C. E.; GUIMARÃES, P. C.; RIBEIRO, I. O. *et al.* Near-canopy horizontal concentration heterogeneity of semivolatile oxygenated organic compounds and implications for 2-methyltetrols primary emissions. **Environmental Science: Atmospheres**, 1, n. 1, p. 8-20, 2021.

ZIMMERMAN, P. R.; GREENBERG, J. P.; WESTBERG, C. E. Measurements of atmospheric hydrocarbons and biogenic emission fluxes in the Amazon Boundary layer. **J. Geophys. Res. Atmos.**, 93, n. D2, p. 1407-1416, 1988.

8. Apêndice A

Para o desenvolvimento dessa Tese, fez-se uma parceria com a Universidade de Harvard – Escola de Engenharia e Ciências Aplicadas, Cambridge, Massachusetts, especificamente com o Departamento de Ciências da Terra e Planetária, Laboratório de Química Ambiental na pessoa do PhD Scot Turnbull Martim e seus alunos. O amostrador acoplado ao drone para as amostragens, foi desenvolvido por Daniel Wang e está disponível no link:

<https://drive.google.com/drive/folders/1030AYEXuC3LUXAiFEY4v5TUD5oUcV777?usp=sharing>.

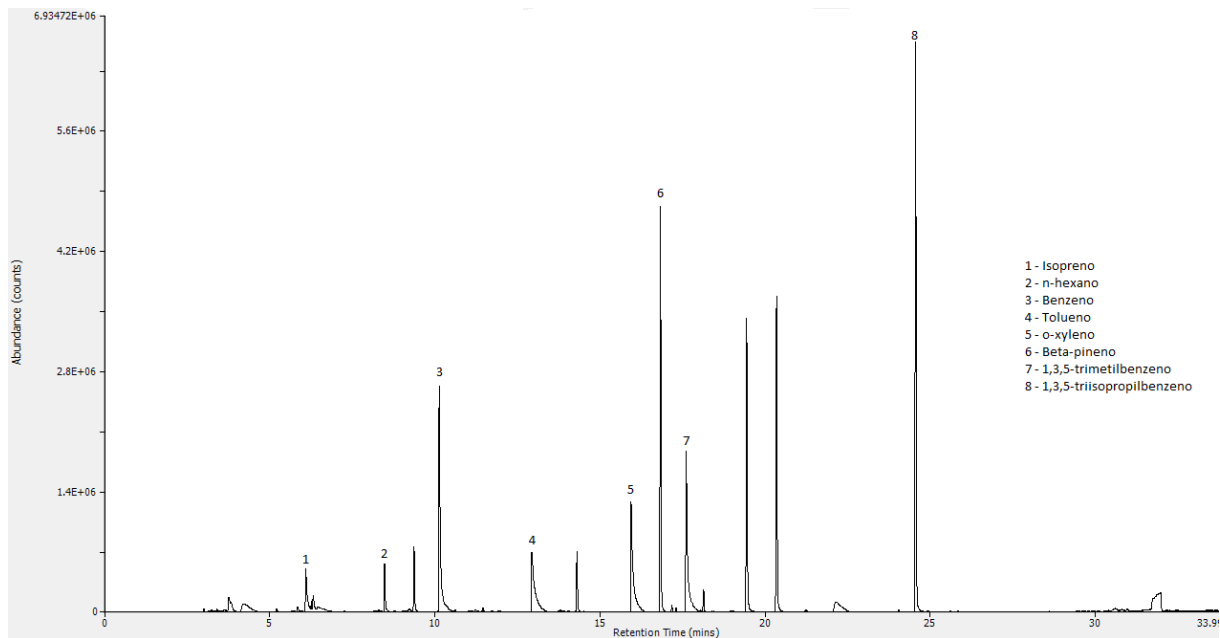
No ano de 2017, esse amostrador foi testado e validado na Reserva Florestal Adolpho Ducke (como o utilizado nesse trabalho da GilAir PLUS), nos meses de agosto e dezembro do referido ano.

Além do trabalho de Wang, um foi artigo publicado e está disponível em: <https://amt.copernicus.org/articles/12/3123/2019/>. Referência: McKinney, Karena A, et al. "A Sampler for Atmospheric Volatile Organic Compounds by Copter Unmanned Aerial Vehicles." *Atmospheric Measurement Techniques* 12.6 (2019): 3123-35.

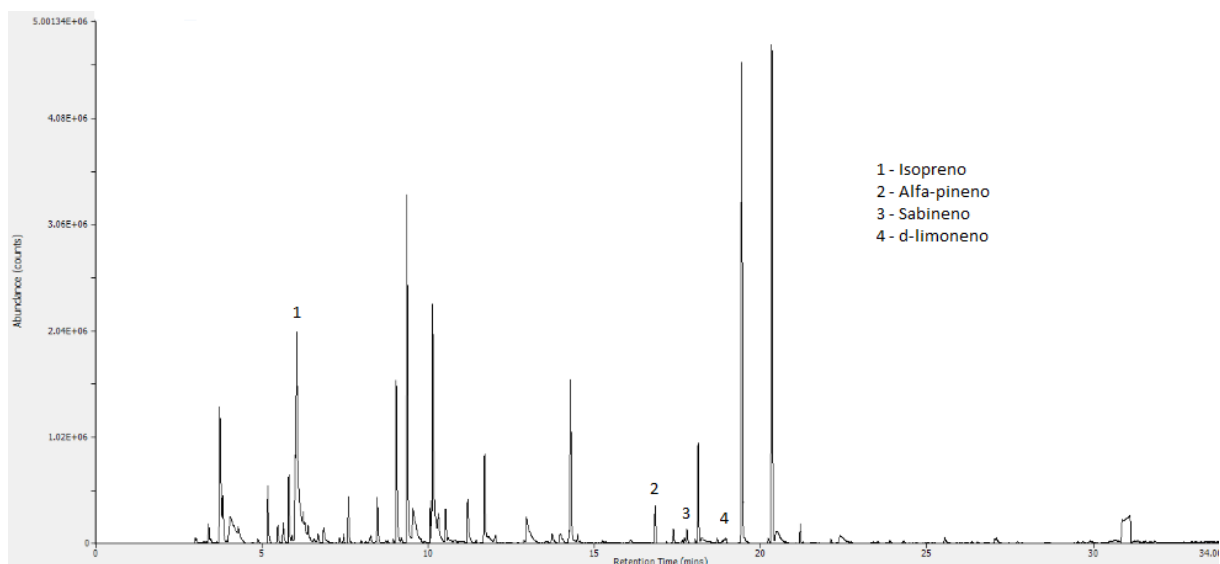
Estes trabalhos esclarecem as informações necessárias sobre o amostrador e sobre as influencias que o drone causa nesse tipo de amostragem. No caso, para a medição de fluxo o drone não é uma ferramenta viável, mas para concentração, sim.

8.1. Apêndice B

Cromatograma do padrão de gás de COVs.



Cromatograma de amostra de ar da Reserva Ducke.



8.2. Apêndice C

INFORMAÇÕES RELEVANTES

1. Para conduzir a proposta foi necessário realizar um curso de capacitação em: Montagem - Manutenção - Programação de VANTs e Drones; Pilotagem Profissional de VANTs e Drones;
2. Para que ocorresse as campanhas nos anos de 2018 e 2019, pré-campanhas foram realizadas na Reserva Ducke durante os meses de maio a dezembro de 2017;
3. Os pontos de amostragens foram escolhidos levando-se em consideração a sua localização dentro da floresta na Reserva, pois esta faz divisa com a cidade, logo, os pontos foram selecionados/voltados para o interior da reserva. Verificou-se também, que os pontos de baixio e vertente tinham uma extensão de ao menos 300 metros, além das limitações quanto ao tempo de voo (duração das baterias);
4. Os amostradores acoplados ao drone para a amostragem de ar foram produzidos na Universidade de Harvard;
5. Os drones e todos os acessórios, como baterias e peças extras são da “Shenzhen DJI Sciences and Technologies Ltd.”, foram cedidos pela Universidade de Harvard para o desenvolvimento do projeto. Os valores de todos esses equipamentos estão disponíveis no site da empresa;
6. Imediatamente após cada término de pré-campanha e campanha, os tubos adsorventes com as amostras de ar, eram enviados para a Universidade de Irvine, e em um prazo de 7 dias as análises eram iniciadas;
7. Atenção especial foi dada à ocorrência de eventuais queimadas no entorno dos locais de coleta, levando em consideração a direção dos ventos. Os poucos eventos que ocorreram, foram registrados e avaliados. Assim, foi possível observar que não houve interferência nas amostras de ar coletadas;
8. Para a realização dos voos com os drones foram seguidas todas as normas regulamentadas pelos seguintes órgãos: SARPAS – Solicitação de Acesso de Aeronaves Remotamente Pilotadas; DECEA – Departamento de Controle do Espaço Aéreo; ANAC – Agência Nacional de Aviação Civil; ANATEL – Agência Nacional de Telecomunicações; CINDACTA – Centro Integrado de Defesa Aérea e Controle de Tráfego Aéreo, e providenciados todos os registros, documentos e liberações necessárias;

9. Foi necessário a contratação de mão de obra externa para auxiliar na segurança, no transporte dos equipamentos e materiais, e ainda para o auxílio da decolagem e aterrissagem do drone.

9. Anexo A

9.1. Participação em Artigos

1. McKinney, Karena A, et al. "A Sampler for Atmospheric Volatile Organic Compounds by Copter Unmanned Aerial Vehicles." *Atmospheric Measurement Techniques* 12.6 (2019): 3123-35.
2. Guimarães, Patrícia, et al. "Vertical Profiles of Ozone Concentration Collected by an Unmanned Aerial Vehicle and the Mixing of the Nighttime Boundary Layer over an Amazonian Urban Area." *Atmosphere* 10.10 (2019): 599.
3. Guimarães, Patrícia, et al. "Vertical Profiles of Atmospheric Species Concentrations and Nighttime Boundary Layer Structure in the Dry Season over an Urban Environment in Central Amazon Collected by an Unmanned Aerial Vehicle." *Atmosphere* 11.12 (2020): 1371.
4. Ribeiro, Igor O, et al. "Impact of Biomass Burning on a Metropolitan Area in the Amazon During the 2015 El Niño: The Enhancement of Carbon Monoxide and Levoglucosan Concentrations." *Environmental Pollution* 260 (2020): 114029.
5. Ye, Jianhuai, et al. "Near-Canopy Horizontal Concentration Heterogeneity of Semivolatile Oxygenated Organic Compounds and Implications for 2-Methyltetrols Primary Emissions." *Environmental Science: Atmospheres* 1.1 (2021): 8-20.

9.2. Participação em Eventos

1. Feira Mix de Profissões. Monitoramento da qualidade do ar em Manaus (drone). 2019. (Feira).
2. II Encontro do PPG-CLIAMB. Participante. 2018. (Encontro).
3. I Encontro dos Alunos de Pós-Graduação do CLIAMB (I EAP CLIAMB). Participante. 2017. (Encontro).

9.3. Matérias em Jornais e Revistas

1. Batista, Carla Estefani; Ribeiro, I. O. ; Guimarães, Patrícia C. ; Ye, J. . Monitoramento da qualidade do ar em Manaus. Revista Amazonas Faz Ciência, Manaus - Amazõnas, p. 15 - 20, 23 jul. 2018.

9.4. Apresentações de Trabalhos

1. Batista, C. E.. Drones e o Estudo de Compostos Orgânicos Voláteis em Floresta Amazônica. 2018. (Apresentação de Trabalho/Conferência ou palestra).
2. Batista, C. E.. O uso de veículo aéreo não tripulado para investigação das emissões de compostos orgânicos voláteis em floresta tropical. 2017. (Apresentação de Trabalho/Conferência ou palestra).

9.5. Formação Complementar

1. Voluntária na “Produção de álcool 70%”, Plano de Contingência da UEA/Covid. (Carga horária: 140h) 2020. Universidade do Estado do Amazonas/Escola Superior de Tecnologia, UEA/EST, Brasil.
2. Aplicação em espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplada. (Carga horária: 12h) 2019. Shimadzu do Brasil Comércio, SBC, Brasil.
3. Extensão universitária em Clima e Ambiente. (Carga horária: 20h) 2018. Universidade do Estado do Amazonas/Escola Superior de Tecnologia, UEA/EST, Brasil.
4. Como adequar o laboratório para Diretiva RoHS. (Carga horária: 9h) 2018. Universidade do Estado do Amazonas/Escola Superior de Tecnologia, UEA/EST, Brasil.
5. Extensão universitária em Clima e Ambiente. (Carga horária: 12h) 2017. Universidade do Estado do Amazonas/Escola Superior de Tecnologia, UEA/EST, Brasil.
6. NR 35 - Trabalho em Altura e a Engenharia. (Carga horária: 4h) 2017. Universidade do Estado do Amazonas/Escola Superior de Tecnologia, UEA/EST, Brasil.

7. Montagem - Manutenção - Programação de VANTs e Drones. (Carga horária: 44h) 2017. Instituto de Tecnologia Aeronáutica Remotamente Controlada, ITA - RC, Brasil.
8. Pilotagem Profissional de VANTs e Drones. (Carga horária: 80h) 2017. Instituto de Tecnologia Aeronáutica Remotamente Controlada, ITA - RC, Brasil.

9.6. Resumos Publicados em Eventos Internacionais

1. Ye, J. ; Guimaraes, P. C. ; Batista, C. E. ; Ribeiro, I. O. ; Medeiros, A. S. ; Stewart, M. ; Li, Y. ; Tomoto, M. A. ; Wang, D. ; Gu, D. ; Oliveira, R. L. E. ; Duvoisin Junior, S. ; Mckinney, K. ; Guenther, A. ; Souza, R. A. F. ; Martin, S. T. . Heterogeneity in the Concentration Distribution of Semi-Volatile Organic Compounds in the Surface Boundary Layer over the Tropical Forest in Central Amazonia. In: 10th International Aerosol Conference, 2018, St. Louis, Missouri, USA. 10th International Aerosol Conference Abstracts, 2018.
2. Ye, J. ; Guimarães, Patricia C. ; Batista, Carla E. ; Ribeiro, I. O. ; Medeiros, A. S. ; Barbosa, R. G. ; Oliveira, R. L. E. ; Stewart, M. ; Li, Y. ; Tomoto, M. A. ; Wang, D. ; Gu, D. ; Duvoisin Junior, S. ; Mckinney, K. ; Guenther, A. B. ; De Souza, Rodrigo Augusto Ferreira ; Martin, Scot T. . Heterogeneity in the Concentration Distribution of Semi-Volatile Organic Compounds in the Surface Boundary Layer over the Tropical Forest in Central Amazonia. In: Biogenic Hydrocarbons and the Atmosphere (GRS) Gordon Research Seminar: Building Bridges in Hydrocarbon Research: Understanding Emissions to Impacts, 2018, Switzerland. Biogenic Hydrocarbons and the Atmosphere (GRS) Gordon Research Seminar: 2018.
3. Ribeiro, I. O.; Santos, E. O. ; Oliveira, R. L. E. ; Sa, S. S. ; Alves, E. G. ; Fernandes, K. S. ; Guimaraes, P. C. ; Medeiros, A. S. ; Magalhaes, M. R. ; Batista, C. E. ; Martins, L. D. ; Machado, C. M. D. ; Duvoisin Junior, S. ; Souza, R. A. F. . Methodological Proposal: Evaluation of Biomass Burning Contribution to Atmospheric Pollution in the Urban Area of Manaus. In: Air Quality Conference Brazil 3rd CMAS SOUTH AMERICA 2017, 2017, Vitória. Anais Air Quality Conference Brazil, 2017.