

LFA Journal Club

de Sá et al., ACPD 2018: Urban influence on the concentration and composition of submicron particulate matter in central Amazonia

Djacinto Santos Junior

djunior@if.usp.br

18 de Abril de 2018



Urban influence on the concentration and composition of submicron particulate matter in central Amazonia

Suzane S. de Sá (1), Brett B. Palm (2), Pedro Campuzano-Jost (2), Douglas A. Day (2), Weiwei Hu (2), Gabriel Isaacman-VanWertz^a (3), Lindsay D. Yee (3), Joel Brito^b (4), Samara Carbone^c (4), Igor O. Ribeiro (5), Glauber G. Cirino^d (6), Yingjun J. Liu^c (1), Ryan Thalman^f (7), Arthur Sedlacek (7), Aaron Funk (8), Courtney Schumacher (8), John E. Shilling (9), Johannes Schneider (10), Paulo Artaxo (4), Allen H. Goldstein (3), Rodrigo A.F. Souza (5), Jian Wang (7), Karena A. McKinney^g (1), Henrique Barbosa (4), M. Lizabeth Alexander (11), Jose L. Jimenez (2), Scot T. Martin* (1, 12)

- Como as emissões antrópicas afetam as concentrações e a composição química do material particulado fino?
- Por que a produção de SOA a partir de precursores biogênicos é mais eficiente em condições de ar poluído?
- Que mecanismos podem contribuir para o aumento na formação de SOA devido a emissões antrópicas?

O sítio “T3”

- 70 Km a oeste de Manaus;
- Região de pasto (2.5 km x 2 km) cercada por floresta;
- Sítios auxiliares “T0a” (150 km, ATTO) e “T0t” (60 km, ZF2).
 - ◆ Condições de *background*.
 - ◆ Apenas ocasionalmente impactados pelo transporte de poluição.
- Sítio auxiliar “T2”
 - ◆ Condição poluída

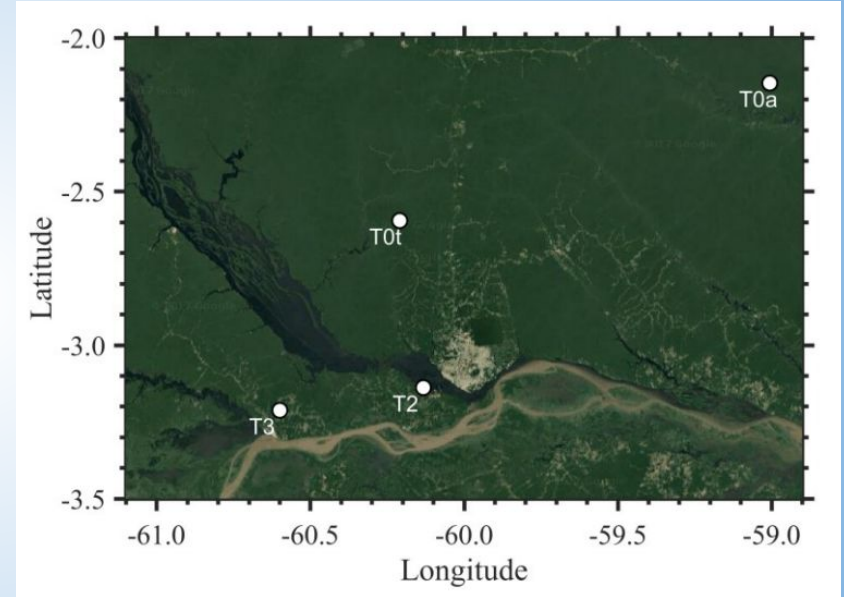


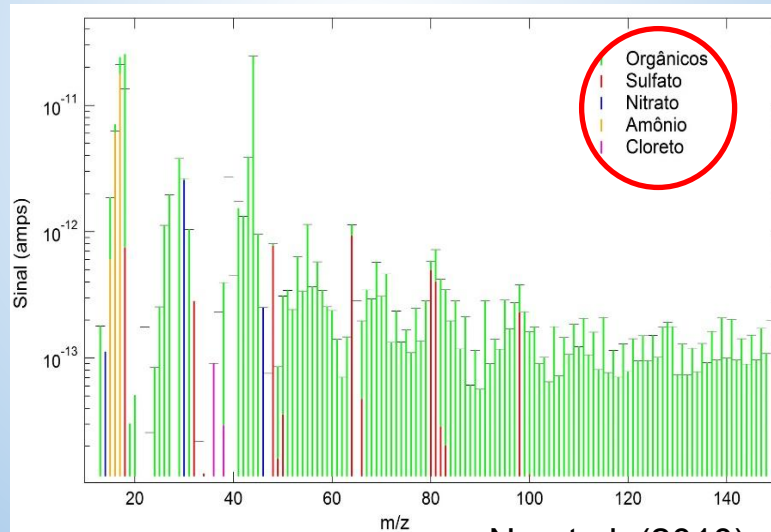
Figura S1 - De Sá et al. 2018

Espectrometria de Massa de Aerossóis (AMS)

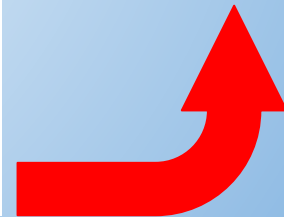
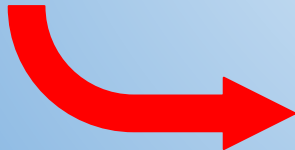
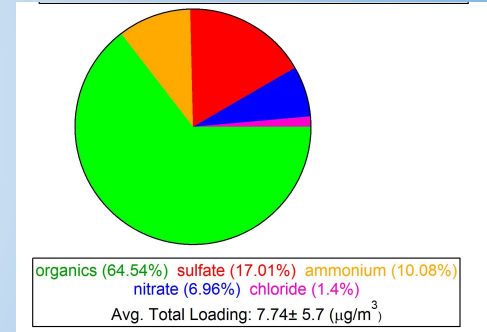
Determinação da composição química de partículas submicrométricas não refratárias (NR-PM1: material particulado menor do que $1\mu\text{m}$, não inclui Black Carbon)



HR-ToF-AMS (High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry, Aerodyne)



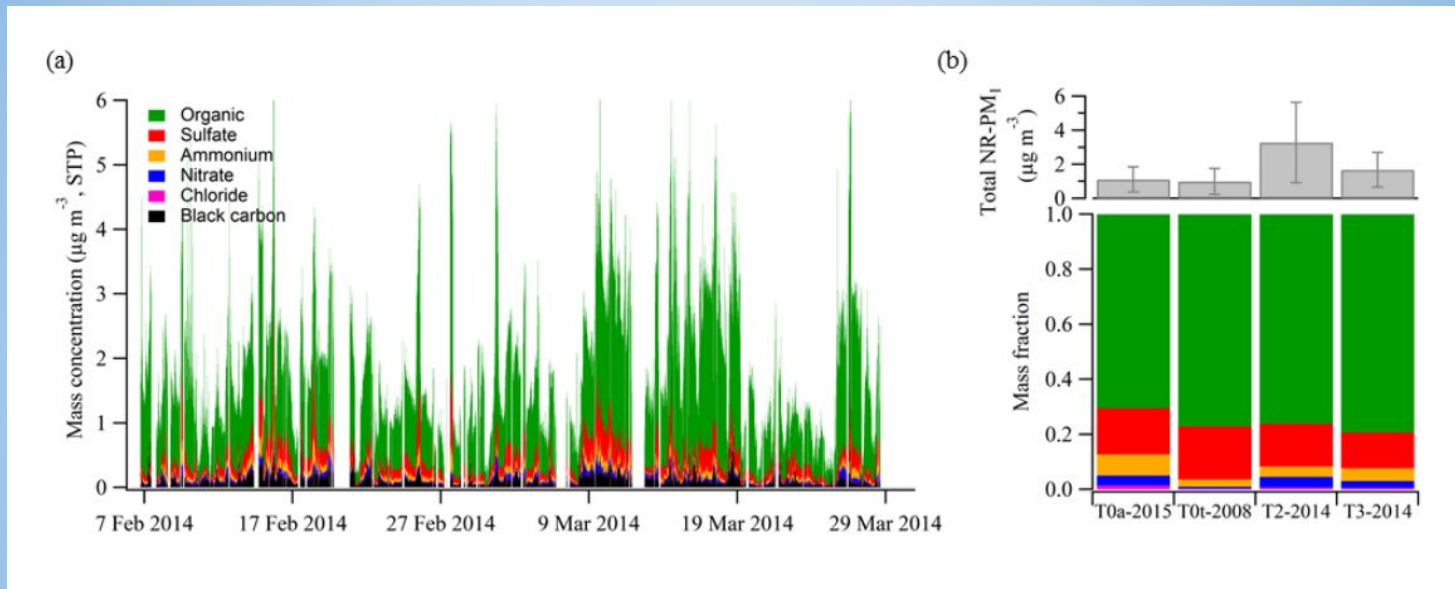
Ng et al. (2010)



Medidas auxiliares

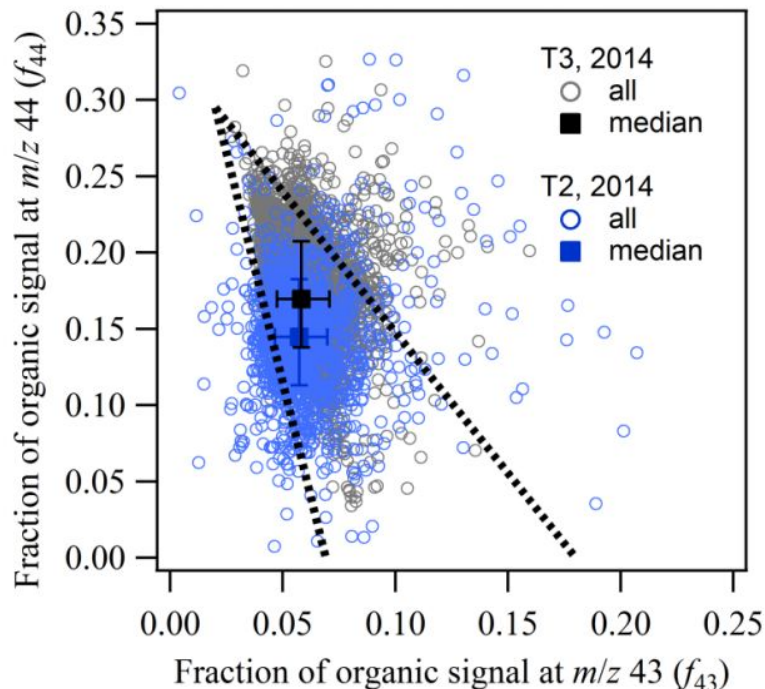
- Compostos orgânicos voláteis (PTR-ToF-MS)
- NO_y: soma dos óxidos de nitrogênio reativos (NO_x = NO+NO₂) e outros óxidos de nitrogênio (NO_z), como ácido nítrico (HNO₃).
- Monitores de ozônio (Thermo, 49i)
- BC (aethalometer)
- Number concentration (CPC)
- Wind direction, solar irradiance and precipitation
- Trajetórias de massas de ar (HYSPLIT)

A composição química de partículas submicrométricas



- Orgânicos constituem 70-80% do NR-PM₁ (estação chuvosa) em toda a região
- Papel das emissões de Manaus nas concentrações absolutas:
 - Total NR-PM₁ = 1 $\mu\text{g m}^{-3}$ (T0), 3.3 $\mu\text{g m}^{-3}$ (T2) e 1.7 $\mu\text{g m}^{-3}$ (T3)

Oxidação de OA



- Aerossol mais oxidado no T3
- Efeito da pluma ao longo das 4h de transporte T2→T3

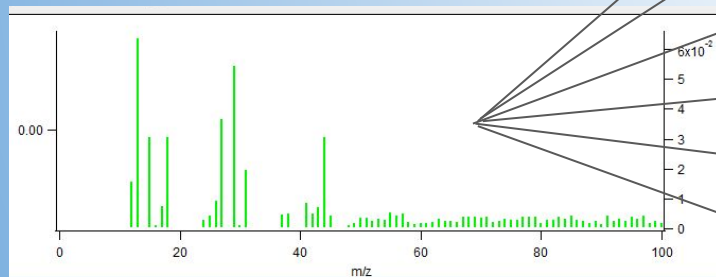
Altas concentrações de O_3 e OH na pluma de poluição podem causar:

- produção de SOA altamente oxidados a partir de precursores biogênicos/antropogênicos;
- acelerar processos de oxidação de aerossóis orgânicos pré existentes;

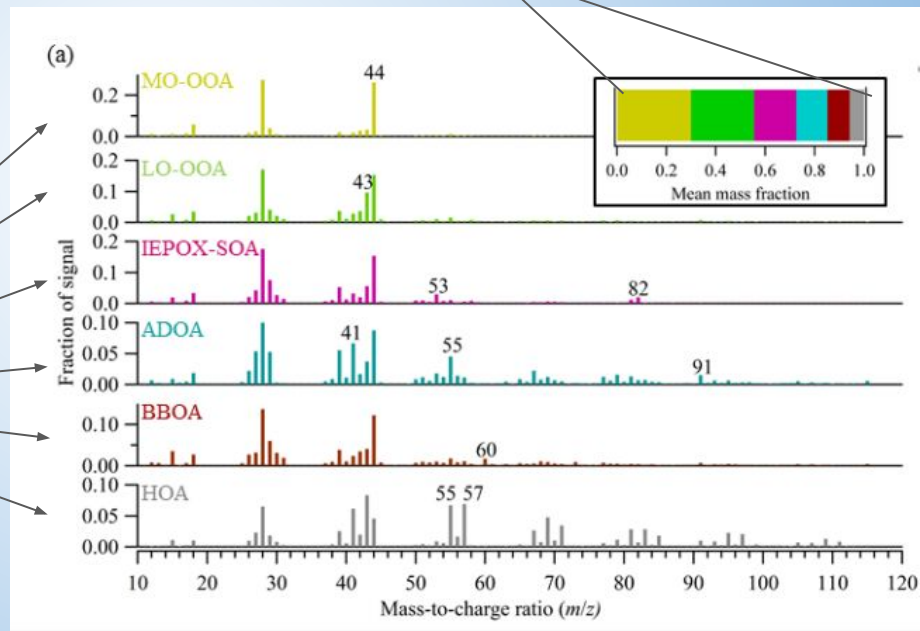
Emissões de Manaus podem afetar os mecanismos de produção de PM

Caracterização da componente orgânica (PMF)

$$x_{ij} = \sum_p g_{ip} f_{pj} + e_{ij}$$



total de orgânicos



Caracterização da fração orgânica (PMF)

- **MO-OOA (more-oxidized oxygenated organic aerosol)**: associado a processos atmosféricos secundários, aerossol mais processado, há muitos dias na atmosfera (30%);
- **LO-OOA (less-oxidized OOA)**: associado a processos atmosféricos secundários, menos oxidado/mais volátil que o primeiro fator (25%);
- **IEPOX-SOA (isoprene epoxydiols-derived)**: fotooxidação do isopreno (17%);
- **BBOA (biomass burning organic aerosol)**: baixa incidência de queimadas na estação chuvosa (9%);
- **HOA (hydrocarbon-like organic aerosol)**: emissões do tráfego, queima de combustíveis fósseis (6%);
- **ADOA (antropogenic dominated organic aerosol)**: associado a uma mistura de fontes antropogênicas em Manaus: *cooking*, emissões veiculares, etc. (17%);

Análise de Clusters (Fuzzy c-means, FCM)

- Aplicada à série temporal de algumas variáveis (number concentration, NO_y, black carbon e sulfato).
- Para cada ponto no tempo as concentrações representam as coordenadas espaciais deste ponto.
- Baseado na similaridade espacial, a cada ponto é atribuído um grau de associação a cada um dos clusters.
- 4 clusters identificados:
 - 2 clusters “Background”: Bkgd-1 e Bkgd-2
 - 2 clusters “Polluted”: Pol-1 e Pol-2

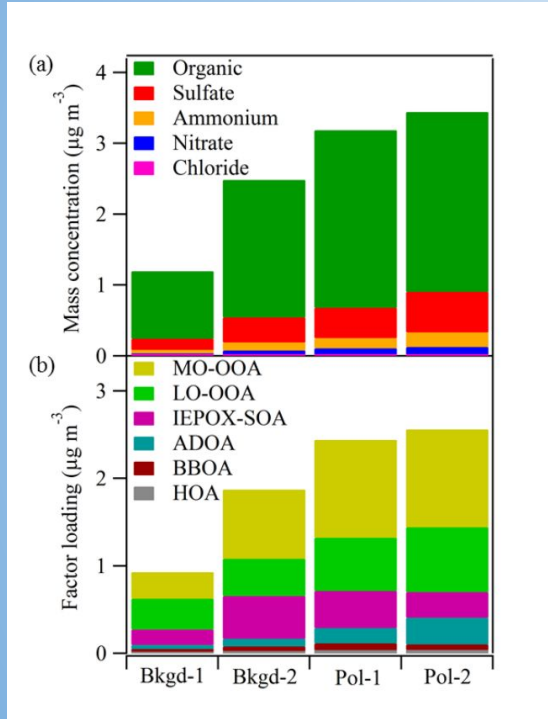
Clusters Background

- $\text{NO}_y < 1 \text{ ppb}$
- ozone $< 20 \text{ ppb}$
- particle number $< 1200 \text{ cm}^{-3}$
- Bkgd-1 está associado à retro trajetórias tanto de nordeste como sudeste e tem maior influência das condições meteorológicas (deposição úmida).
- Bkgd-2 está associada predominantemente à ventos de nordeste (T0), tem menor influência de precipitação e representa processos de oxidação atmosférica mais extensivos.
- Bkgd-2 tem maiores concentrações de sulfato e BC que o Bkgd-1

Clusters Polluted

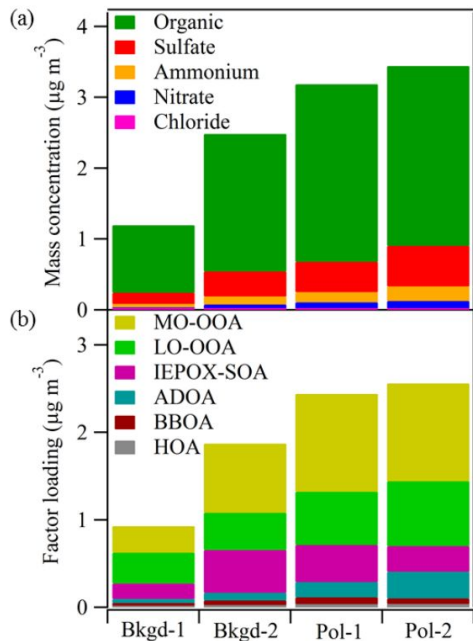
- $\text{NO}_y > 1 \text{ ppb}$
- ozone $> 20 \text{ ppb}$
- particle number $> 1200 \text{ cm}^{-3}$
- Pol-1 está associado a emissões da região norte de Manaus (densidade populacional e atividades comerciais).
- Pol-2 está associado a emissões do sul de Manaus (indústrias, produção de energia e refinarias).

Características do PM associadas a cada cluster



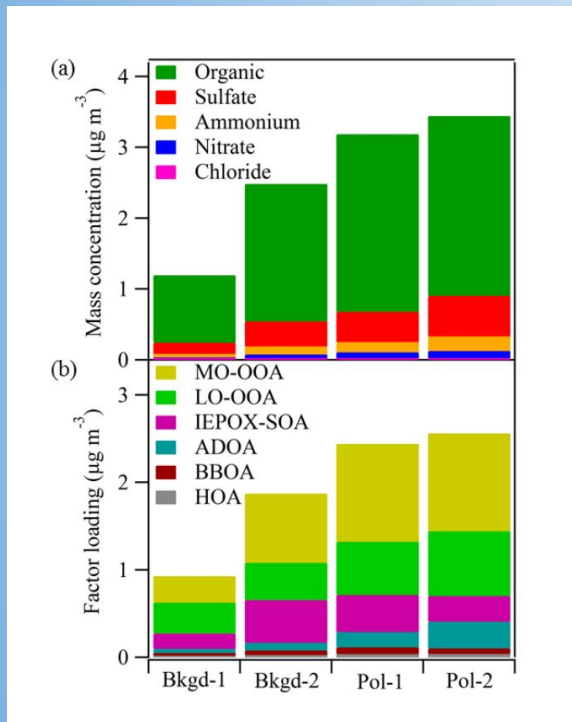
- Concentração em massa de NR-PM1 é de 25% a 200% maior nos clusters 'Pol' em comparação aos clusters 'Bkgd';
- Concentração de SO4 é semelhante para 'Bkgd-2', 'Pol-1' e 'Pol-2': outras fontes de SO4 além de Manaus;
- Concentração de orgânicos é de 25% a 150% maior nos clusters 'Pol' em comparação ao 'Bkgd'.

Características do PM associadas a cada cluster

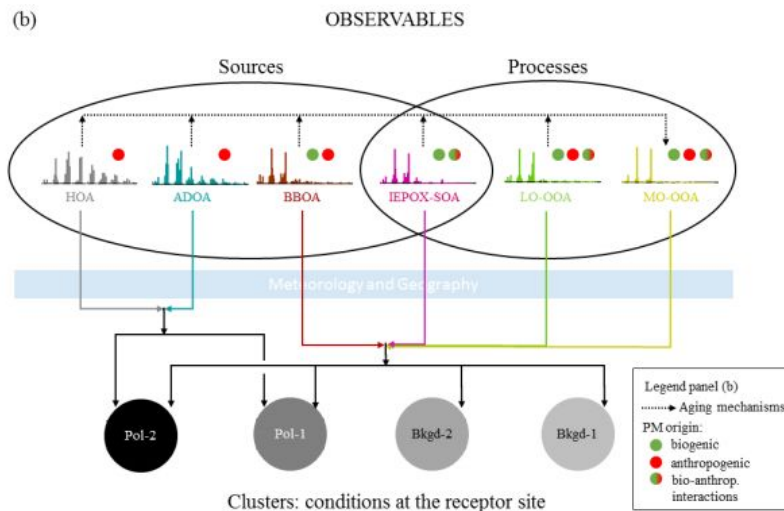
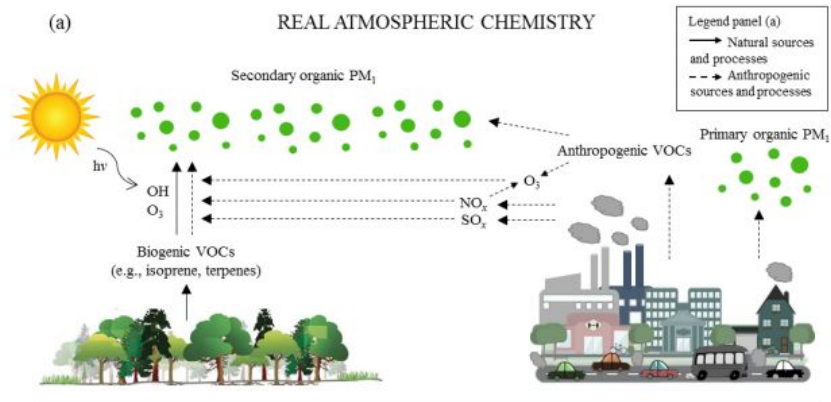


- Na condição Bkgd-1 predomina a fração de LO-OOA (menos oxidado): produção recente de SOA por foto-oxidação de VOCs emitidos pela floresta;
- Na condição Bkgd-2 as componentes MO-OOA e IEPOX-SOA dominam a fração de orgânicos: material processado ao longo de dias;
- A condição Bkgd-2 representa uma cobertura regional mais extensa.

Características do PM associadas a cada cluster



- Aumento da concentração da componente ADOA (~10%) nas condições poluídas: marcador da poluição de Manaus;
- A maior parte do aumento na concentração de orgânicos nos clusters Pol-1 e Pol-2 deve-se a SOA (LO-OOA e MO-OOA);
- A componente IEPOX-SOA é menor nas condições poluídas: supressão da produção de IEPOX pela elevada concentração de NO.
- Mudança nos processos que governam a produção de SOA devido a poluição.



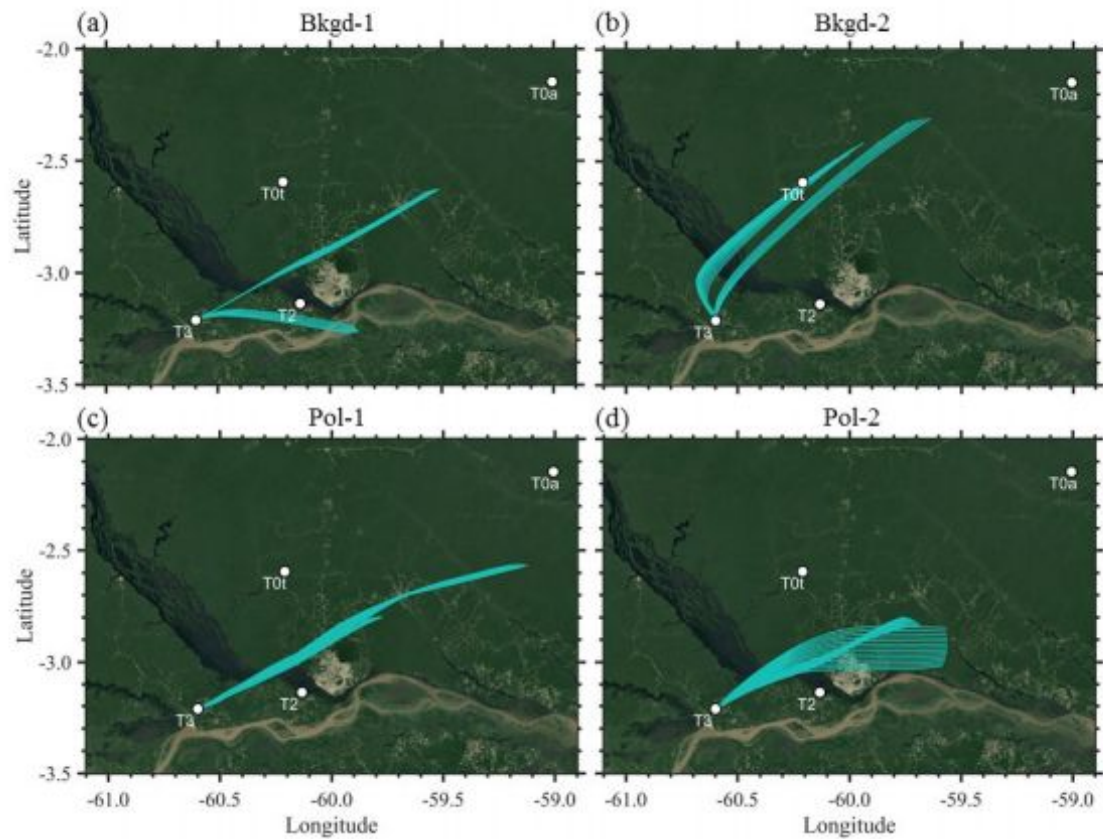
LFA Journal Club

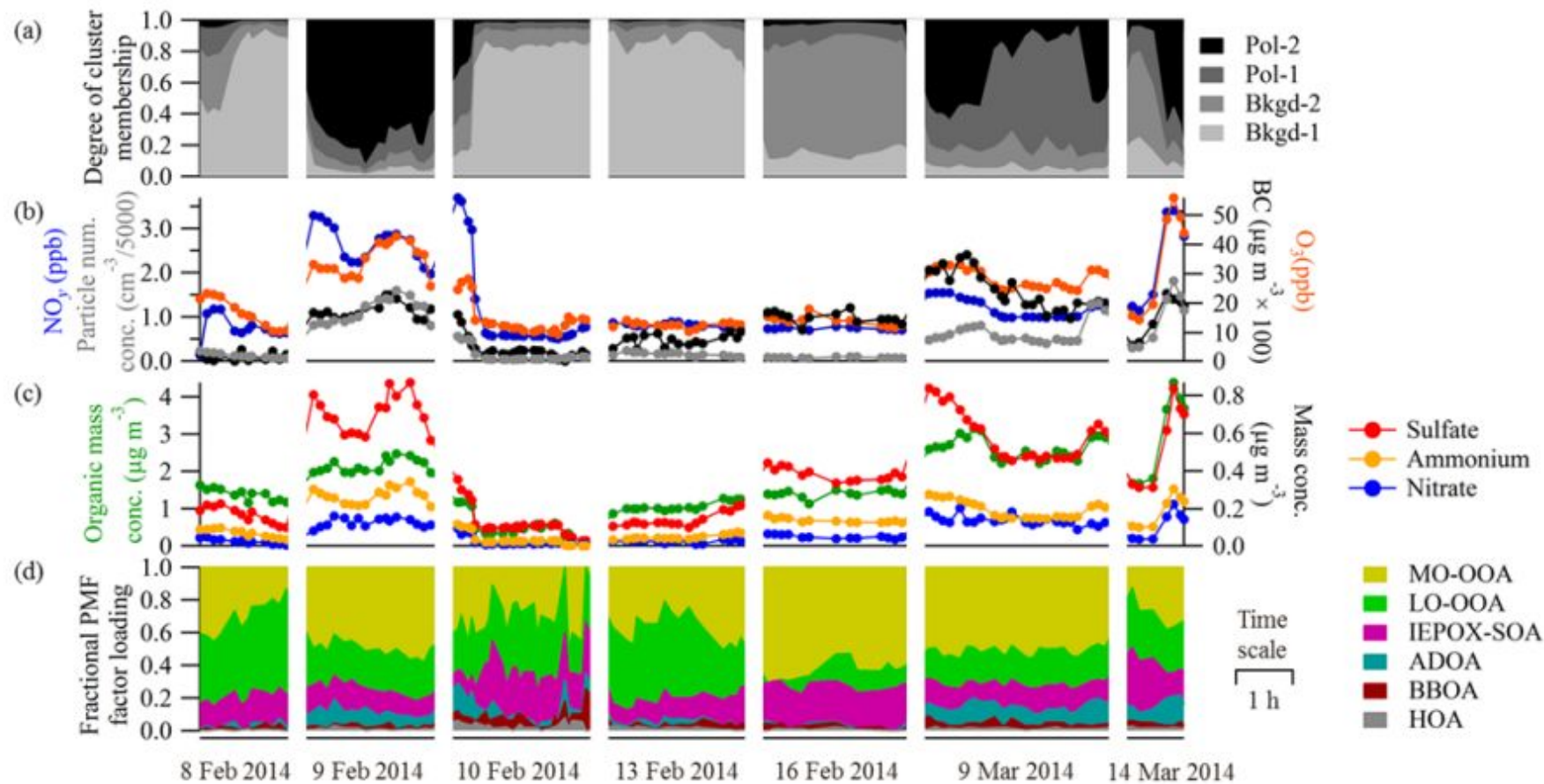
Obrigado!

Djacinto Santos Junior

djunior@if.usp.br

18 de Abril de 2018

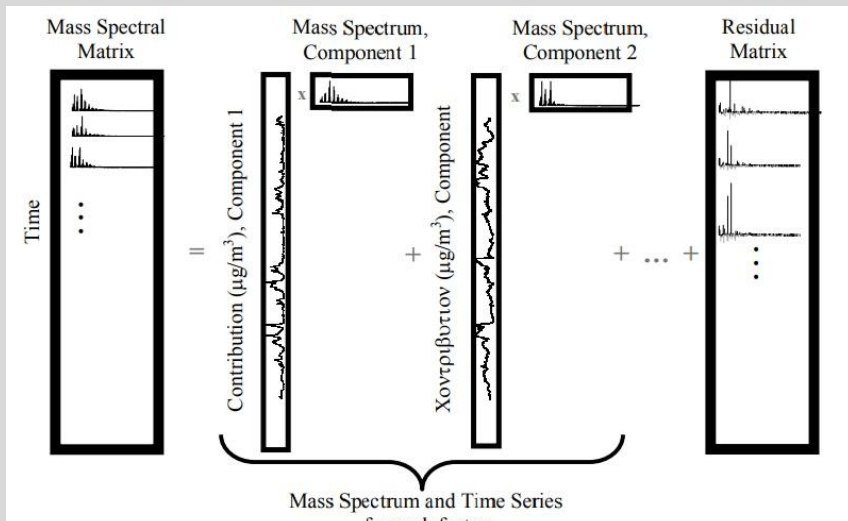




A análise estatística do espectro de massa de orgânicos

Fatorização de Matriz Positiva

(PMF – Positive Matrix Factorization)



$$x_{ij} = \sum_p g_{ip} f_{pj} + e_{ij}$$

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (e_{ij}/\sigma_{ij})^2$$

Representação esquemática da fatoração de uma matriz de dados obtida por espectrometria de massa de aerossóis. Fonte: Ulbrich et al. (2009)