

Monitorização do Carbono Negro (CN) e Poeiras Minerais (Pm) na Atmosfera do Atlântico Norte

F. Barata*, P. Fialho

Grupo de Química e Física da Atmosfera, Departamento de Ciências Agrárias, Universidade dos Açores, PT9701-851 Terra Chã, Portugal; barataf@gmail.com

Sumário

As médias anuais da concentração em massa de Carbono Negro (CN) no Atlântico Norte foram de $39 \pm 11 \text{ ng m}^{-3}$ e de $27 \pm 11 \text{ ng m}^{-3}$ para a Camada Limite Marinha (CLM) e Troposfera Livre (TL), respectivamente. A variabilidade da concentração em massa de CN, com máximos no período de Verão e mínimos no período de Inverno, indicam que a deposição húmida é o principal mecanismo responsável pelo comportamento sazonal deste poluente da atmosfera. A concentração em massa de Poeiras Minerais (Pm) no Atlântico Norte está associada a episódios curtos, que decorrem essencialmente no mês de Abril, demonstrando a influência de eventos de transporte de longa distância (continente Africano) do aerossol mineral rico em óxidos de ferro (magnetite e hematite), com origem nas emissões de poeiras Saharianas.

Palavras-chave: Carbono Negro, Poeiras Minerais, Atlântico

Introdução

O Arquipélago dos Açores consiste numa região do Atlântico Norte que oferece uma plataforma de superfície para a monitorização contínua da composição da camada limite marinha (CLM) e troposfera livre (TL) em condições de fundo, o que poderá servir como ponto de referência e de detecção atempada de alterações da composição da atmosfera que sejam significativas à escala global (Fialho et al., 2005). Desta forma foi criada a AZONET (AZores Observation NETwork) que consiste numa rede de estações de amostragem na superfície terrestre do arquipélago, de que fazem parte: 1) a estação PICO-NARE, $38^{\circ} 28' 14'' \text{ N}$, $28^{\circ} 24' 14'' \text{ W}$, 2225 m (FCT, POCTI-32649-CTA-2000 e DRCT, M1.2.1//006/2005 e M3.2.1//013/2005); 2) a estação TERCEIRA-NARE, $38^{\circ} 41' 26'' \text{ N}$, $27^{\circ} 21' 15'' \text{ W}$, 50 m, actualizada para CLIMAAT-TERCEIRA-NARE, (Programa INTERREG IIIB – Projecto CLIMAAT – MAC 2.3/A.3; CLIMAAT II – 03/MAC/2.3/A.); 3) o Observatório José Agostinho, Instituto de Meteorologia, $38^{\circ} 39' 36'' \text{ N}$, $27^{\circ} 13' 27'' \text{ W}$, 100 m. O presente trabalho apresenta os resultados de monitorização do Carbono Negro (CN) e Poeiras Minerais (Pm) ao nível da CLM e TL do Atlântico Norte Central, utilizando para o efeito a AZONET. O CN consiste na fracção de aerossol carbonoso, insolúvel em solventes polares e apolares, estável numa atmosfera de oxigénio puro até temperaturas de 350°C , tendo o espectro de linhas de Raman característico de uma estrutura em anel de grafite, microcristalina (Hansen, 2003), mas numa desordenada forma macroscópica (Ogren & Charlson, 1983), sendo opticamente absorvente na gama visível do espectro (Hansen, 2003; Weingartner et al., 2003). Este aerossol é quimicamente inerte na atmosfera, não volátil, e não existindo fontes biológicas, geológicas ou meteorológicas significativas deste aerossol primário, a sua presença na atmosfera é indicadora de actividades de combustão incompletas de substâncias carbonadas (Hansen et al., 1984; Rodriguez et al., 2001; Jennings et al., 1993; Bhugwant et al., 2000; Hitzenberger et al., 1999), sendo a sua distribuição e remoção, por deposição, dependente da trajectória climática das massas de ar contaminadas (Hansen, 2003). Este aerossol, na maioria das situações, é o principal responsável pela absorção de radiação no espectro visível (Penner et al., 1993), podendo ser considerado como um bom traçador do impacto antropogénico no forçamento radiativo (Moorthy et al., 2005). No entanto, em algumas zonas remotas podem também ser

encontradas grandes concentrações de poeiras minerais transportadas por ventos, que contribuem significativamente para a absorção óptica no espectro visível (Papayannis et al., 2005). Prospero & Lamb (2003), salientam este fenómeno no Oceano Atlântico Norte, associado ao aerossol mineral, rico em ferro, proveniente do Sahara.

Metodologia

Ao nível da comunidade científica ainda não existe um método / uma técnica / um instrumento de consenso para a avaliação da presença do carbono negro / poeiras minerais na atmosfera. No entanto, a técnica que permite a análise da atenuação da radiação através de um filtro, também designada simplesmente por técnica de atenuação óptica, é reconhecida como simples, rápida e de baixo custo quando comparada com os métodos tradicionais de análise laboratorial dos filtros amostrados (Ballach et al., 2001; Allen et al., 1999). Neste trabalho utilizamos um instrumento, designado por etalómetro, de medição, em tempo real, da atenuação óptica causada pela deposição de aerossóis sobre um filtro de quartzo. Esta atenuação é relacionada com a concentração de carbono negro, o principal responsável pela atenuação registada (Hansen, 1984), embora na presença de poeiras contendo óxidos de ferro, em quantidades significativas, estas funcionem como interferentes (Fialho et al., 2005). Desta forma, a monitorização de CN e Pm, foi realizada através de etalómetros de sete canais, modelo AE-31 da Magee Scientific, usando para o efeito a técnica desenvolvida por Fialho et al., (2005, 2006), que permite o desacoplamento dos sinais de presença destes dois tipos de aerossóis. Em relação à estação TERCEIRA-NARE, espelho da CLM, foram monitorizadas as massas de ar provenientes do sector marítimo, com uma amplitude de 135°, e simultaneamente com intensidades de vento superiores ou iguais 1.5 m/s. Nas restantes situações, face à localização da estação, a massa de ar amostrada foi considerada como tendo potencial influência, directa ou indirectamente, da presença humana local, quer pela sua origem, quer pela possibilidade de contaminação por fenómenos de dispersão locais. Em relação à estação PICO-NARE, localizada preferencialmente para amostrar a TL, trabalhou-se com um campo de amostragem de 360°, avaliando-se os períodos de influência de CLM através dos trabalhos desenvolvidos por Kleissl et al., (2005, 2006). A resolução temporal preferencial de amostragem foi de 5 minutos, decorrendo no período compreendido entre 07 de Julho de 2001 a 31 de Dezembro de 2004 na estação experimental PICO-NARE e entre 20 de Março de 2002 a 17 de Dezembro de 2004 na estação experimental TERCEIRA-NARE.

Resultados

As médias anuais da concentração em massa de CN no Atlântico Norte foram de 39 ± 11 ng m^{-3} e de 27 ± 11 ng m^{-3} para a CLM e TL, respectivamente. A variabilidade da concentração em massa de CN, apresenta máximos no período de Verão e mínimos no período de Inverno (Figura 1 e 2).

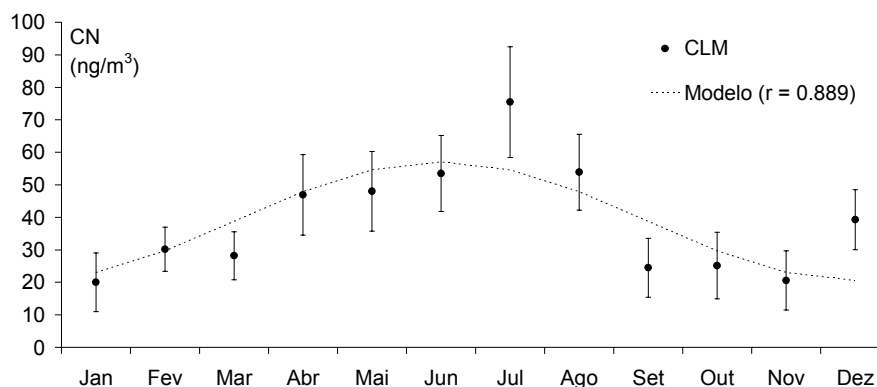


Figura 1. Concentração em massa de Carbono Negro (CN) na Camada Limite Marinha (CLM). Os círculos a negro representam os valores médios mensais da concentração em massa de CN; as barras a negro representam a variabilidade (um desvio padrão); a linha interrompida representa o modelo de ajuste.

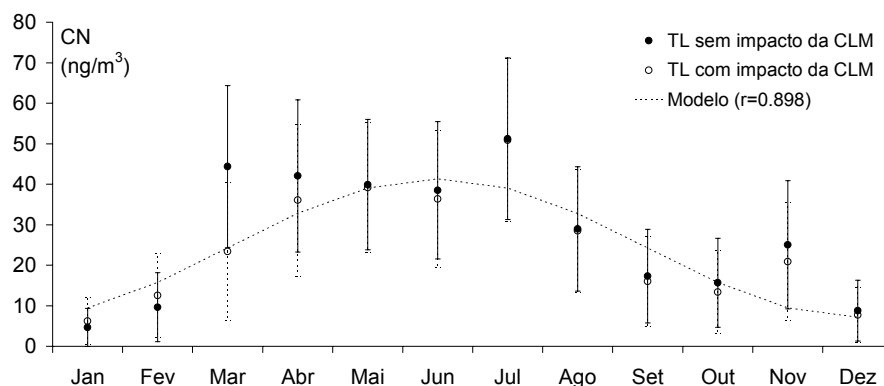


Figura 2. Concentração em massa de Carbono Negro (CN) na Troposfera Livre (TL). Os círculos representam os valores médios mensais da concentração em massa de CN; as barras a negro representam a variabilidade (um desvio padrão); a linha interrompida representa o modelo de ajuste.

O máximo da concentração em massa de CN no Atlântico Norte Central verifica-se no Verão, podendo isto de alguma forma ser uma surpresa, visto esperarem-se emissões superiores durante o Inverno, consequência do incremento da queima de combustíveis para aquecimento. No entanto, uma possível justificação encontra-se na deposição húmida, mais intensa no período de Inverno, que é responsável pela remoção dos aerossóis. Cozic et al., (2005) referem que a incorporação das partículas de carbono negro nas gotículas da chuva é um importante mecanismo de remoção deste poluente da atmosfera.

Com o intuito de verificar esta anti-correlação entre a precipitação e a concentração em massa, os valores mensais de precipitação e os valores de concentração em massa de CN foram ajustados a um modelo sinusoidal:

- $(CN \pm 12) \text{ (ng m}^{-3}\text{)} = (39 \pm 3) - (18 \pm 5) \text{ Cos } ((\pi/6) \text{ Mês}), r = 0,889;$
- $(\text{Precipitação} \pm 19) \text{ (mm)} = (95 \pm 6) + (48 \pm 6) \text{ Cos } (\pi/6) \text{ Mês}, r = 0,978.$

Determinou-se o coeficiente de correlação entre os modelos, tendo-se determinado um $r = 0,861$, valor que corrobora que a precipitação é o principal mecanismo responsável pela sazonalidade da concentração em massa de CN. No entanto, deve ter-se em conta, que além da precipitação, outros factores poderão ter um papel significativo no ciclo sazonal de carbono negro, entre eles a irregularidade das emissões ao longo do ano bem como os mecanismos de mistura vertical na atmosfera (Cooke et al., 1997).

A média anual da concentração em massa de ferro, presente nas poeiras minerais amostradas na troposfera livre, foi de $13 \pm 20 \text{ ng m}^{-3}$. A concentração em massa de Pm, dependente da presença de óxidos de ferro II e III, (magnetite e hematite), que na região do Atlântico Norte estão normalmente associadas a emissões com origem no continente Africano, centra-se em episódios identificados nos meses de Abril, Julho, Agosto, Novembro e Dezembro (Figura 3). Em termos da camada limite marinha, observou-se um padrão semelhante ao encontrado para a troposfera livre, embora a ocorrência destes eventos seja inferior, consequência da presença de mecanismos de remoção mais activos.

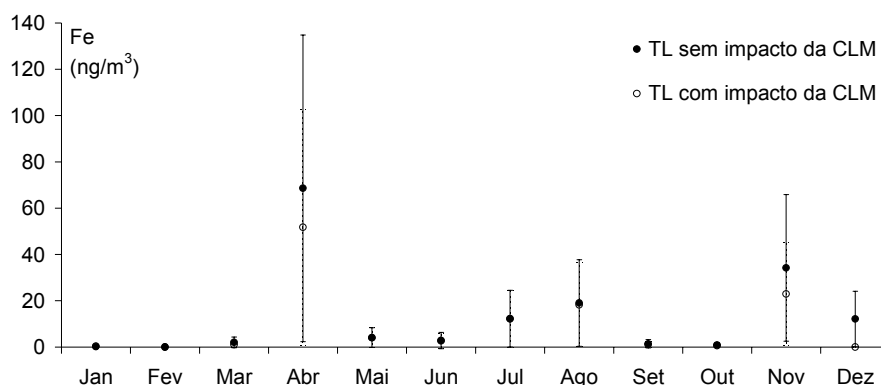


Figura 3. Concentração em massa de Fe na Troposfera Livre (TL). Os círculos representam os valores médios mensais da concentração em massa de Fe; as barras a negro representam a variabilidade (um desvio padrão); a linha interrompida representa o modelo de ajuste.

Os valores de concentração em massa de CN estão de acordo com o anteriormente referido para o Atlântico Nordeste por Jennings et al., (1993) ($38 \pm 11 \text{ ng m}^{-3}$) mas ligeiramente superiores ao referido por Cooke et al., (1997) ($14 \pm 3 \text{ ngm}^{-3}$). No entanto, é de referir que Cooke et al., (1997) usou um limite superior de corte, eliminando para o cálculo da média todas as amostras que apresentassem valores superiores a 75 ng m^{-3} , justificado pela necessidade de eliminar possíveis contaminações continentais. O'Dowd et al. (1993) e Junker et al., (2006) indicam também valores desta ordem de grandeza ($\sim 15 \text{ ngm}^{-3}$) para o Atlântico Nordeste. Em relação ao Atlântico Noroeste, o valor está de acordo com o proposto por Chylec et al., (1996), ($30 \pm 10 \text{ ng/m}^3$), mas ligeiramente inferior ao proposto por Bahrmann & Saxena, (1998), ($66 \pm 24 \text{ ng/m}^3$). No entanto, é de referir que Bahrmann & Saxena, (1998), utilizaram uma estação que pela sua localização, um pouco afastada da linha de costa, poderá sofrer contaminações.

Os trabalhos referidos são, de acordo com o levantamento bibliográfico, os que utilizam uma abordagem semelhante à presente investigação, embora existam diferenças metodológicas importantes. Os instrumentos utilizados, pelos referidos autores, consistem em modelos distintos de etalómetros, embora sujeitos à mesma calibração de fábrica (Maggee Scientific), e além disso os autores referidos não consideram a potencial influência de massas de ar contaminadas com óxidos de ferro (origem Sahriana).

Referências

- Allen, G., Lawrence, J., Koutrakis, P., (1999). Field validation of a semi-continuous method for aerosol black carbon (Aethalometer) and temporal patterns of summer time black carbon measurements in Southwestern PA. *Atmospheric Environment*, 33, 817-823.
- Bahrmann, C., Saxena, V., (1998). Influence of air mass history on black carbon concentrations and regional climate forcing in southeastern United States. *Journal of Geophysical Research*, 103, D18, 23,153-23,161.
- Ballach J., Hitzengerger R., Schultz E., Jaeschke W., (2001). Development of an improved optical transmission technique for black carbon (BC) analysis. *Atmospheric Environment*, 35, 12, 2089-2100.
- Bhugwant, C., Cachier, H., Bessafi, M., Leveau, J., (2000). Impact of traffic on black carbon aerosol concentration at la Réunion Island (Southern Indian Ocean). *Atmospheric Environment*, 34, 3463-3473.
- Cooke, W., Jennings, S., Spain, T., (1997). Black carbon measurements at Mace Head, 1989 – 1996. *Journal of Geophysical Research*, 102, D21, 25,339-25-346.

- Chylek, P., Banic, C., Johnson, B., Damiano, P., Isaac, G., Leaith, W., Liu, P., Boudala, F., Winter, B., Ngo, D., (1996). Black carbon: atmospheric concentrations and cloud water content measurements over southern Nova Scotia. *Journal of Geophysical Research*, 101, 29,105-29,110.
- Cozic, J., Verheggen, B., Mertes, S., Connolly, P., Bower, K., Petzold, a., Baltensperger, U., Weingartner, E., (2006). Scavenging of black carbon in mixed phase clouds at the high alpine site Jungfraujoch. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 6, 11877-11912.
- Fialho, P., Hansen A. D. A., Honrath, R. E., (2005). Absorption coefficients by aerosols in remote areas: a new approach to decouple dust and black carbon absorption coefficients using seven wavelength Aethalometer data. *Journal of Aerosol Science*, 36 (2005) 267-282.
- Fialho, P., Freitas, M. C., Barata, F., Vieira, B., Hansen A. D. A., Honrath, R. E., (2006). The Aethalometer calibration and determination of iron concentration in dust aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 37, 1497 – 1506.
- Hansen, A., Rosen, H., Novakov, T., (1984). The Aethalometer – an instrument for the real-time measurement of optical absorption by aerosol particles. *The Source of the Total Environment*, 36, 191-196.
- Hansen, A., (2003). *The Aethalometer manual*, Magee Scientific.
- Hitznerberger, R., Jennings, S., Larson, S., Dillner, A., Cachier, H., Galambos, Z., Rouc, A., Spain, T., (1999). Intercomparison of measurement methods for black carbon aerosols. *Atmospheric Environment*, 33, 2823-2833.
- Jennings, S., McGovern, F., Cooke, W., (1993). Carbon mass concentration measurements at Mace Head, on the west coast of Ireland. *Atmospheric Environment*, 27A, 8, 1229-1239.
- Junker, C., Jennigs, S., Cachier, H., (2006). Aerosol light absorption in the North Atlantic: trends and seasonal characteristics during the period 1989 to 2003. *Atmspheric Chemisrty and Physics*, 6, 1913 – 1925.
- Kleissl, J., Honrath, R., Dziobak, M., Tanner, D., Val Martin, M., Owen, C., Helming, D., (2006). The occurrence of upslope flows at the Pico mountaintop observatory: a case study of orographic flows on a small volcanic island. *Submetido para o Journal of Geophysical Research*.
- Kleissl, J., Honrath, R., Henriques, D., (2006). Analysis and application of Sheppard's airflow model to predict mechanical orographic lifting and the occurrence of mountain clouds. *Submetido para o Journal of Applied Meteorology*.
- Moorthy, K., Satheesh, S., Babu, S., Saha, A., (2005). Large latitudinal gradients and temporal heterogeneity in aerosol black carbon and its mass mixing ratio over Southern and Northern Oceans observed during a Trans-Continental cruise experiment. *Geophysical Research Letters*, 32, L14818, doi:10.1029/2005GL023267.
- O'Dowd, C., Sith, M., (1993). Physio-chemical properties of aerosol over the North East Atlantic: Evidence for wind speed related sub-micron sea-salt production. *Journal of Geophysical Research – Atmospheres*, 98, 1137-1149.
- Ogren, J., Charlson, R., (1983). Elemental carbon in the atmosphere: cycle and lifetime. *Tellus*, 35B, 241-254.
- Papayannis, A., Balis, D., Amiridis, V., Chourdakis, G., Tsaknakis, G., Zerefos, C., Castanho, A., Nickovic, S., Kazadzis, S., Grabowski, J., (2005). Measurements of Saharan dust aerosols over the Eastern Mediterranean using elastic backscatter-Raman lidar, spectrophotometric and satellite observations in the frame of the EARLINET project. *Atmospheric Chemistry Physics*, 5, 2065 – 2079.
- Penner, J., Eddleman, H., Novakov, T., (1993). Towards the Development of a Global Inventory for Black Carbon Emissions. *Atmospheric Environment Part A – General Topics* 1993, 27, 8, 1277-1295.
- Prospero, M., Lamb, P., (2003). African droughts and dust transport to the Caribbean: Climate Change Applications. *Science* 7, 302, 5647, 1024 – 1027.

- Rodriguez V., Gaffney J., Marley, N., (2001). Black carbon measurements made with an Aethalometer in Chicago, Illinois. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 223, 439.
- Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., Baltensperger, U., (2003). Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers. Journal of Aerosol Science, 34, 1445 – 1463.

Este trabalho teve o apoio da Fundação para a Ciência e Tecnologia, com a bolsa SFRH/BD/9049/2002 e do projecto CLIMARCOST FEDER - INTERREG IIIB - 05/MAC/2.3/A1 do programa INTERREG IIIB, Azores, Madeira e Canárias.