

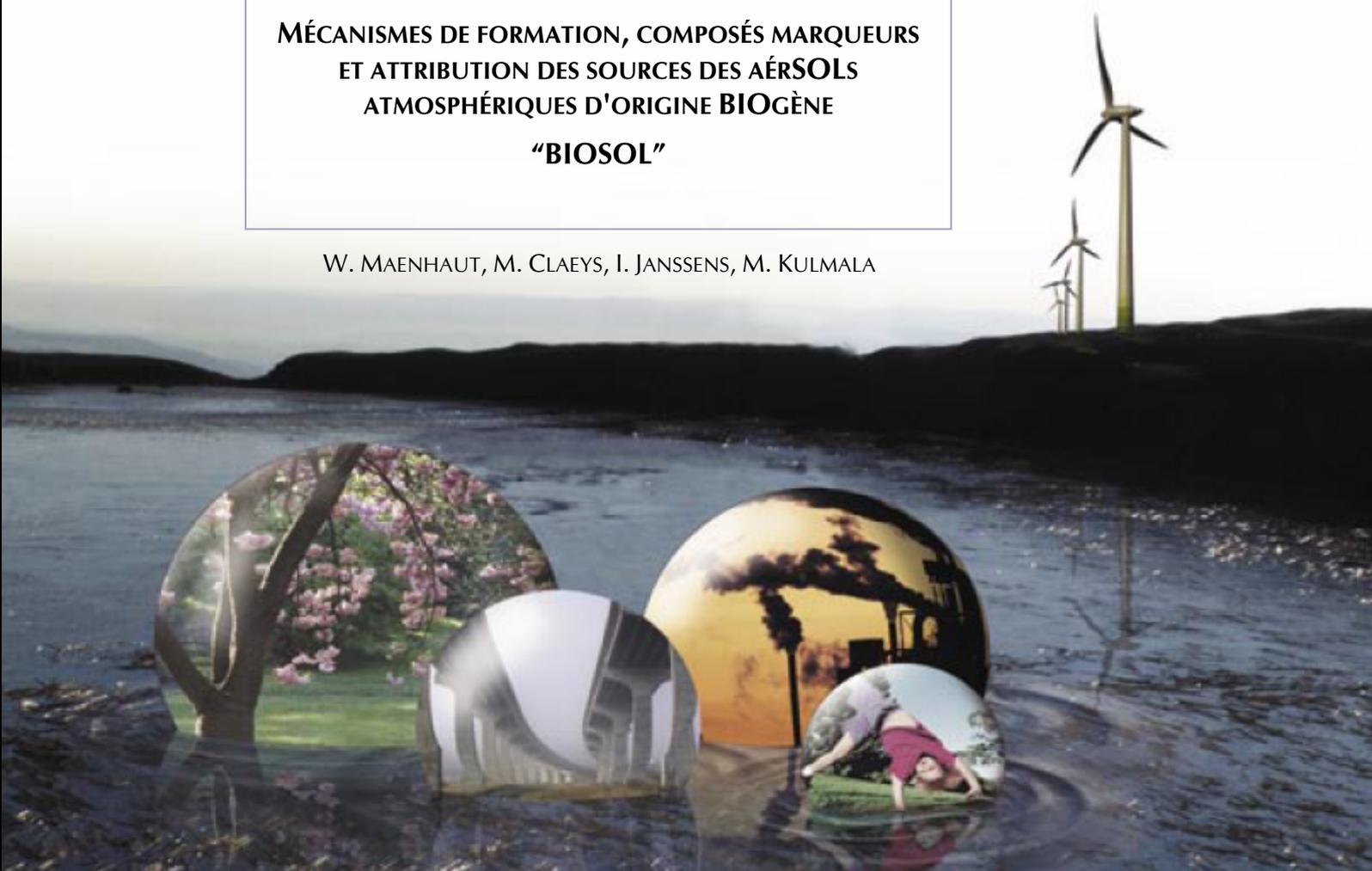
# SSD

SCIENCE FOR A SUSTAINABLE DEVELOPMENT



**MÉCANISMES DE FORMATION, COMPOSÉS MARQUEURS  
ET ATTRIBUTION DES SOURCES DES AÉRSOLS  
ATMOSPHÉRIQUES D'ORIGINE BIOGÈNE  
"BIOSOL"**

W. MAENHAUT, M. CLAEYS, I. JANSSENS, M. KULMALA



ENERGY 

TRANSPORT AND MOBILITY 

AGRO-FOOD 

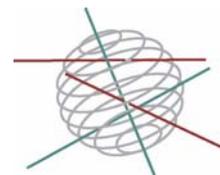
HEALTH AND ENVIRONMENT 

CLIMATE 

BIODIVERSITY 

ATMOSPHERE AND TERRESTRIAL AND MARINE ECOSYSTEMS 

TRANSVERSAL ACTIONS 



## *Atmosphère*

RAPPORT FINAL PHASE 1  
RESUME

**MÉCANISMES DE FORMATION, COMPOSÉS MARQUEURS ET  
ATTRIBUTION DES SOURCES DES AÉRSOLS ATMOSPHÉRIQUES  
D'ORIGINE BIOGÈNE**

«**BIOSOL**»

**SD/AT/02A**

### Promoteurs



#### **Willy MAENHAUT**

Ghent University (UGent)  
Department of Analytical Chemistry  
Institute for Nuclear Sciences Research group  
"Tropospheric Aerosol Research and Nuclear Microanalysis"  
Proeftuinstraat 86, B-9000 Gand  
Tel: + 32-9-264.65.96 - Fax: + 32-9-264.66.99  
Willy.Maenhaut@UGent.be

#### **Magda CLAEYS**

University of Antwerp (UA)  
Department of Pharmaceutical Sciences  
Research group "Bio-organic Mass Spectrometry"  
Universiteitsplein 1, B-2610 Anvers  
Tel: + 32-3-820.27.07 - Fax: + 32-3-820.27.40  
magda.claeys@ua.ac.be



#### **Ivan JANSSENS**

University of Antwerp (UA)  
Department of Biology  
Research group "Plant and Vegetation Ecology"  
Universiteitsplein 1, B-2610 Anvers  
Tel: + 32-3-820.22.55 - Fax: + 32-3-820.22.71  
ivan.janssens@ua.ac.be

#### **Markku KULMALA**

University of Helsinki (UHEL)  
Department of Physical Sciences, Division of Atmospheric Sciences  
Gustaf Hällströmin katu 2, FIN-00014 Helsinki, Finlande  
Tel: + 358-9-191.50.756 - Fax: + 358-9-191.50.717  
kulmala@cc.helsinki.fi



### Auteurs

**Willy Maenhaut, Magda Claeys, Ivan Janssens, Markku Kulmala**



Rue de la Science 8  
Wetenschapstraat 8  
B-1000 Brussels  
Belgium  
Tel: +32 (0)2 238 34 11 – Fax: +32 (0)2 230 59 12  
<http://www.belspo.be>

Contact person: Martine Vanderstraeten  
+32 (0)2 238 36 10  
Project Website : <http://www.analchem.ugent.be/BIOSOL/>

Neither the Belgian Science Policy nor any person acting on behalf of the Belgian Science Policy is responsible for the use which might be made of the following information. The authors are responsible for the content.

No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without indicating the reference :

Willy Maenhaut, Magda Claeys, Markku Kulmala, Ivan Janssens. ***Mécanismes de formation, composés marqueurs et attribution des sources des aerSOLs atmosphériques d'origine BIOgène "BIOSOL"*** Rapport Final Phase 1 Résumé. Bruxelles : Politique scientifique fédérale 2009 - 9 p. (Programme de recherche La Science pour un Développement Durable ).

## RESUME

Les composés organiques volatils biogéniques (COVB) jouent un rôle important en chimie atmosphérique et provoquent la formation d'aérosols secondaires, qui exercent des effets sur le climat et la santé de l'homme. La hausse de la température et de la concentration en CO<sub>2</sub> va entraîner une augmentation de la photosynthèse et de la croissance des végétaux, ainsi que des émissions accrues de COVB, qui sont à leur tour responsables d'une augmentation de la charge en aérosols des sources naturelles, inhibant partiellement la diminution du refroidissement dû aux aérosols anthropiques. Les connaissances sur la formation de nouvelles particules à partir des COVB et sur la composition chimique des aérosols naturels présentent toutefois encore de grandes lacunes.

Les objectifs du projet sont les suivants : (1) étude des mécanismes de formation de l'aérosol organique secondaire (AOS) à partir de l'isoprène et d'autres COVB, investigation de leur rôle dans la formation et la croissance de particules; estimation de l'importance relative des processus homogènes de photo-oxydation et des processus multiphasiques; modélisation des processus impliqués; (2) identification des produits de l'oxydation en phase particulaire de l'isoprène et d'autres COVB, qui peuvent être utilisés comme traceurs pour l'attribution des sources, et développement/utilisation de nouvelles techniques d'analyse pour y parvenir; (3) détermination de la contribution des COVB à l'aérosol organique pour un certain nombre de sites en Europe.

Pour l'objectif (1), des expériences sont réalisées pendant la phase I de BIOSOL en laboratoire, sur trois sites boisés européens, pendant une croisière dans l'océan Atlantique et sur une île isolée au sud de l'océan Indien. Les COVB, leurs produits d'oxydation organiques volatils ainsi que les gaz traces inorganiques d'importance sont mesurés et des échantillons d'aérosols sont prélevés en vue d'analyses approfondies; pour la fraction aérosols, des mesures in situ de la concentration en nombre et de la distribution de taille, des spectres ioniques, de la masse (PM) et du carbone organique (OC) sont également effectuées, de même que des mesures du rayonnement et des paramètres météorologiques.

Une étude a été réalisée en collaboration avec Caltech afin de mieux comprendre les mécanismes de formation de l'AOS de l'isoprène, en particulier les mécanismes conduisant à la formation des tétrols 2-méthyle, de l'acide glycérique 2-méthyle (2-MG) et des substances humiques (HULIS). Une longue série d'expériences réalisées en chambre de simulation a été effectuée dans des conditions variées, principalement en présence de niveaux élevés/faibles de concentrations en NO<sub>x</sub> et

avec/sans aérosols semence. On a constaté que la nature chimique de l'AOS en chambre différait sensiblement d'une concentration de  $\text{NO}_x$  à l'autre. Avec des niveaux de  $\text{NO}_x$  élevés, les composants de l'AOS affichaient un caractère acide et se formaient par la poursuite de l'oxydation de la méthacroléine (MACR); d'autres produits en phase gazeuse de première génération semblaient ne pas contribuer à la formation de l'AOS en présence de niveaux élevés de  $\text{NO}_x$ . Par contre, l'AOS en présence de faibles niveaux de  $\text{NO}_x$  était de nature neutre en raison de la formation de polyols et de peroxydes organiques; la MACR ne participait pas à la formation de cet AOS. La catalyse acide semblait jouer un rôle accru en présence de basses concentrations de  $\text{NO}_x$ . On a également observé que les peroxydes organiques contribuaient sensiblement à la masse de l'AOS en présence de faibles concentrations de  $\text{NO}_x$  [~61 % pour les expériences de nucléation (c.-à-d. expériences sans aérosols semence) et ~25 % et 30 % pour les expériences avec un aérosol semence sec et acide, respectivement]. L'oligomérisation était un important mécanisme de formation de l'AOS de l'isoprène indépendamment de la concentration en  $\text{NO}_x$ . La nature des oligomères variait également très fortement selon les concentrations de  $\text{NO}_x$ . Dans un régime de  $\text{NO}_x$  élevé, les oligomères étaient caractérisés en tant qu'oligo-esters, dont la formation pouvait être imputée à des réactions d'estérification en phase particulaire avec le 2-MG comme unité monomère. Ces oligo-esters représentaient une part importante (~22 à 34 %) de la masse de l'AOS en présence de concentrations élevées en  $\text{NO}_x$ . Lors des expériences en chambre de simulation réalisées en régime de faibles concentrations en  $\text{NO}_x$  et en présence d'isoprène, on a observé des composés traces de l'oxydation de l'isoprène, qui avaient déjà été détectés dans des échantillons récoltés en Amazonie. Ces échantillons comprenaient des alcène-triols en  $\text{C}_5$  et des hémiacétals dimères – ceux-ci étaient observés pour la première fois dans le cadre d'une expérience contrôlée en laboratoire, ce qui suggère que les conditions d'oxydation appliquées dans ces expériences sont adaptées aux territoires isolés du globe. Les hémiacétals dimères seraient le résultat de la réaction des tétrols 2-méthyle avec les alcène-triols en  $\text{C}_5$ . La détection des alcène-triols en  $\text{C}_5$  et de produits instables, qui ont été caractérisés préliminairement en tant que dérivés performate de tétrols 2-méthyle, a fourni des indications concernant l'isomérisation des radicaux hydroxyperoxydes ou la rupture/l'isomérisation des hydroperoxydes, qui sont formés lors de l'oxydation initiale (par  $\text{OH}/\text{O}_2$ ) de l'isoprène en alcène-triols  $\text{C}_5$  et en époxyde-diols. En poursuivant l'hydrolyse catalysée par un acide, les produits intermédiaires époxyde-diols résultant de la dernière réaction de rupture/isomérisation forment vraisemblablement des tétrols 2-méthyle en phase particulaire. Sur la base des résultats de cette étude, des mécanismes ont été proposés pour la formation de l'AOS de l'isoprène en présence de différents régimes de concentration de  $\text{NO}_x$  (faible/élevée).

Le partenaire 2 de BIOSOL contribua à l'interprétation des résultats pour les organosulfates obtenus par Caltech et US EPA dans le cadre des expériences en chambre de simulation réalisées avec l'isoprène et l' $\alpha$ -pinène. Dans cette étude, des expériences sont réalisées pour différents niveaux de concentration en  $\text{NO}_x$  et en présence ou non d'aérosol semence d'acide sulfurique. Quel que soit le niveau de concentration en  $\text{NO}_x$ , des sulfates-esters ont été identifiés et caractérisés sur le plan structural dans l'AOS formé par l'isoprène et l' $\alpha$ -pinène. Ces sulfates-esters représentaient une fraction supérieure de la masse de l'AOS avec un taux d'acidité croissant de l'aérosol semence, ce qui explique « l'effet acide » dans la formation de l'AOS. Un grand nombre de sulfates-esters de l'isoprène et de l' $\alpha$ -pinène, identifiés lors des expériences en chambre de simulation, a également été observé dans les échantillons d'aérosols collectés dans le sud-est des Etats-Unis et à K-puszta, en Hongrie, soulignant ainsi la pertinence atmosphérique de ces produits de réaction en phase particulaire. Les produits de la photo-oxydation de l'isoprène et de l' $\alpha$ -pinène, pour laquelle des dérivés organo-sulfates ont été identifiés, comprennent des tétrols 2-méthyle, des dérivés mononitrate de tétrols 2-méthyle, du 2-MG et du nitrate hydroxyde de diol d' $\alpha$ -pinène.

Des expériences en phytotron ont été réalisées en collaboration avec l'Université de Kuopio. De l'AOS a été formé à partir de COVB émis par le pin sylvestre (*Pinus sylvestris* L.) et l'épicéa commun (*Picea abies*) après avoir fait réagir les végétaux au méthyl-jasmonate. Quelques composés de l'AOS observés ont été identifiés en tant qu'acide pinique *cis* et acide pinonique *cis*, qui sont les produits connus de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène. On a également observé des analogues de  $\Delta^3$ -carène – important monoterpène émis par les aiguilles du pin sylvestre. En outre, quelques composés ont été préliminairement attribués à l'acide pinonique *cis* 10-hydroxyde et à son analogue de  $\Delta^3$ -carène.

Du 24 mai au 29 juin 2006, une large campagne de terrain a eu lieu sur le site boisé K-puszta en Hongrie. Du début de la campagne jusqu'au 11 juin, il faisait inhabituellement froid avec des températures maximales journalières comprises entre 12 et 23°C. Des températures plus chaudes ont été cependant enregistrées à partir du 12 juin, avec des maxima journaliers compris entre 24 et 36°C. L'origine des masses d'air a également changé d'une période à l'autre. Pendant la période froide (du 24 mai au 11 juin 2006), les masses d'air provenaient du nord-ouest et étaient souvent originaires de la mer du Nord et/ou de l'océan Atlantique. Pendant la période chaude (du 12 au 29 juin 2006) par contre, les masses d'air présentaient essentiellement un caractère continental et plus stationnaire. Il ressort très clairement des données relatives aux COV et à leurs produits d'oxydation que les niveaux de ces composés dans l'atmosphère étaient bien supérieurs pendant la période chaude que pendant la période froide. Cette différence était prévisible puisque tant la formation que

l'émission de COV par la végétation augmentent avec la lumière et la température. La régression des données à résolution temporelle élevée pour l'isoprène en fonction de la température de l'air a mis en évidence une augmentation d'un facteur 4 de la concentration en isoprène pour une hausse de 10°C de la température. Ce chiffre est bien supérieur à la valeur généralement observée pour les réactions biologiques (il s'agit environ d'un facteur 2). On a également constaté une hausse avec la température des concentrations moyennées sur 24 heures (et de jour comme de nuit) de la PM et de l'OC dans la fraction fine (c.-à-d. = PM<sub>2,5</sub>), calculées à partir des données fournies par les instruments in situ, et d'un certain nombre de composants présents dans les échantillons filtrés. Les mesures in situ des concentrations et de la distribution de taille des particules et des spectres ioniques indiquent que des épisodes de production de particules se sont produits très souvent, environ tous les deux jours. Pendant ces épisodes, la concentration particulaire totale dans la plage de taille de particules comprise entre 10 nm et 1 µm est passée d'une concentration de fond de quelques milliers de particules à plusieurs dizaines de milliers de particules par cm<sup>3</sup>. La concentration la plus faible enregistrée s'élevait à 800 par cm<sup>3</sup> environ et la plus élevée à plus de 40.000 par cm<sup>3</sup>. A première vue, il ne semblait y avoir aucun lien entre les épisodes de production particulaire et les niveaux de concentration en COV, PM fin ou OC fin in situ. Le carbone élémentaire (EC) représentait seulement une petite fraction du carbone total (TC, avec TC = OC + EC), ce qui indique que le site K-puszta ne subit pas tellement l'effet des gaz d'échappement automobile ou d'autres formes de combustions fossiles. 60 % environ de l'OC fin était soluble dans l'eau, ce qui indique qu'une grande part de l'OC est composée de matières organiques oxygénées, AOS inclus. La matière organique (OM) évaluée à 1,8 OC était le principal composant aérosol tant en PM<sub>2,5</sub> qu'en PM<sub>10</sub> et pendant les périodes chaudes et froides. Elle représentait entre 40 et 50 % du PM gravimétrique. Le sulfate était le deuxième composant de la fraction PM<sub>2,5</sub> de la masse (entre 22 et 24 %). Compte tenu des hautes concentrations en sulfate et en OM en PM<sub>2,5</sub>, d'importantes concentrations en organo-sulfates étaient escomptées, qui pourraient contribuer sensiblement aux substances HULIS. Ce point sera étudié lors d'analyses organiques approfondies.

Il ressort des résultats obtenus pour l'OC, l'EC et les COV au cours de l'année 2007 dans le site boisé « De Inslag » à Brasschaat, que le site est clairement influencé par les activités anthropiques. Cette constatation est à l'exact opposé de celles obtenues dans les deux autres sites boisés étudiés dans le cadre de ce projet. L'analyse organique détaillée des échantillons d'aérosol de Brasschaat et la comparaison avec la composition de l'aérosol des deux autres sites devraient nous permettre de comprendre dans quelle mesure les émissions anthropiques influencent la composition de l'AOS biogénique.

Du 1<sup>er</sup> au 31 août 2007, une vaste campagne de terrain a eu lieu sur le site boisé SMEAR II à Hyytiälä, en Finlande. Pendant la campagne, le temps a été globalement beau avec peu de pluie. La température moyenne journalière est passée de 13,4°C le 1<sup>er</sup> août à 20°C environ pendant la période du 6 au 13 août, pour ensuite baisser et atteindre 6,1°C le 31 août. Un maximum secondaire de 17°C a été enregistré du 22 au 24 août. Les masses d'air provenaient généralement de l'ouest, sauf pendant la période du 9 au 14 août au cours de laquelle elles suivirent tout d'abord un schéma de recirculation pour s'orienter enfin du sud vers le nord les 13 et 14 août. Pendant la période du 10 au 13 août, il y eut d'importantes combustions de biomasse dans la partie méridionale de la Russie européenne, qui pourraient avoir influencé nos mesures sur le site SMEAR II étant donné le déplacement des masses d'air. Il ressort de la série temporelle des données in situ relatives aux COVB que les concentrations maximales en monoterpènes ont été observées les nuits des 7, 8 et 9 août, donc directement après le début de la période chaude. L'analyse des moyennes journalières a mis en évidence l'existence d'un lien manifeste entre les concentrations en COVB et la température : celles-ci étaient supérieures les jours chauds. La série temporelle des données relatives aux PM et OC fins mesurés in situ différait de celle des COVB. Les niveaux d'OC (et dans une moindre mesure ceux de PM) ont augmenté sans discontinuer à partir du début de la campagne jusqu'au 13 août pour baisser ensuite, avec un maximum secondaire du 22 au 24 août. Il semble donc ne pas y avoir de lien entre les concentrations locales en COVB et l'OC fin présent sur le site SMEAR II. Nous supposons que les niveaux d'OC fin étaient davantage liés aux émissions totales de COVB des vents ascensionnels sur le site pendant les 5 derniers jours du transport des masses d'air plutôt qu'aux concentrations locales en COVB sur le site SMEAR II. La distribution de taille des particules d'OC, mesurée de manière distincte le jour et la nuit dans des échantillons d'un séparateur à impaction en cascade, avec une humidité relative égale à celle du milieu environnant, culminait dans la gamme de dimension des particules d'accumulation. On a également constaté un net mode grossier culminant autour de 3 à 4 µm environ de diamètre aérodynamique (DA). Pour les échantillons pris en journée, on a également observé deux modes sous-micrométriques clairement distincts culminant autour de 0,3 et 0,7 µm de DA, désignés de la manière suivante : mode de « condensation » et mode de « goutte ». Par contre, les deux modes observés avec les échantillons pris pendant la nuit fusionnaient pratiquement en un seul vaste mode d'accumulation. La formation du mode « goutte » s'explique par l'activation des particules en mode de condensation pour former une brume ou des gouttelettes nuageuses, suivie par une réaction chimique en phase aqueuse dans la brume ou les nuages et ensuite par une évaporation du brouillard ou nuage. En ce qui concerne le vaste mode d'accumulation observé pendant la nuit, celui-ci est vraisemblablement la conséquence de la croissance hygroscopique de l'OC. L'humidité relative augmentait pendant la nuit pour atteindre 80 à 100 % et descendait généralement bien en

dessous des 60 % pendant la journée. Comme pendant la campagne d'été en 2006 sur le site K-pusztá, il y eut peu d'EC dans l'aérosol sur le site SMEAR II et la majeure partie de l'OC était soluble dans l'eau (à savoir 63 %).

Il ressort des données d'OC et EC obtenues pendant la croisière océanique effectuée en 2006 dans l'hémisphère nord (HN) que l'impact de l'aérosol continental et de l'aérosol originaire de la combustion des ressources fossiles était grand. Ce résultat contrastait avec les données relatives à OC et EC observées sur l'île Amsterdam au sud de l'océan Indien. Sur ce site, l'EC se situait sous la limite de détection et la concentration en OC était sensiblement inférieure à celle mesurée pendant la croisière dans l'HN. Les deux sites marins avaient toutefois en commun le fait que seulement 30 % environ de l'OC fin était soluble. Dans les sites boisés moins influencés par les activités anthropiques – K-pusztá et SMEAR II par exemple – et où une part importante de l'OC fin est vraisemblablement AOS, la fraction d'OC soluble dans l'eau est environ deux fois supérieure. Ce pourcentage de 30 % mesuré dans nos échantillons marins est similaire à celui obtenu dans les sites urbains, où l'OC est principalement composé de l'aérosol organique primaire engendré par la combustion d'énergies fossiles. Il est escompté que l'OC fin de nos deux zones d'étude océaniques est aussi principalement d'origine primaire. On a suggéré que l'AOS de l'isoprène puisse être une source importante de noyaux de condensation nuageux dans certaines zones océaniques. Il n'y avait manifestement aucune preuve de la présence d'AOS de l'isoprène ni de monoterpènes dans les échantillons pris pendant la croisière dans l'HN. Des analyses organiques approfondies des échantillons pris sur l'île Amsterdam sont prévues et permettront de déterminer si l'AOS de ces COVB est important sur ce site.

En ce qui concerne l'objectif (2) de BIOSOL, des études ont été réalisées en vue de caractériser sur le plan structurel d'importants produits de l'oxydation en phase particulaire de l' $\alpha$ -pinène, qui sont présents en concentrations significatives dans l'aérosol atmosphérique fin. En appliquant les techniques de la spectrométrie de masse et la synthèse des composés de référence, les structures de deux composés marqueurs importants de l'AOS de l' $\alpha$ -pinène ont été identifiés de manière convaincante et affichaient des poids moléculaires (MW) de 148 et 204 : il s'agissait respectivement de l'acide 3-hydroxy-glutarique et de l'acide 3-méthyle-1,2,3-butane tricarbonique (MBTCA). Un mécanisme de formation de l'acide MBTCA a été proposé, qui comprend la participation du radical OH, mais il est impossible d'exclure un éventuel rôle de l'ozone. Le mécanisme proposé permet d'expliquer les observations enregistrées en chambre de simulation, suggérant que le composé MW 204 se forme aux dépens de l'acide pinique *cis*. Les observations peuvent s'expliquer par l'oxydation de l'acide pinonique *cis* selon deux mécanismes; l'un court, aboutissant à l'acide pinique *cis* et l'autre, plus long, aboutissant à l'acide

MBTCA. La formation de l'acide MBTCA a vraisemblablement lieu en phase particulaire mais des études complémentaires sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse et mieux comprendre le mécanisme de réaction.

La plus grande partie du travail relatif à l'objectif (3) est planifiée pour la phase II du projet BIOSOL. Au cours de la phase I, nous avons déterminé l'apport des COVB à l'aérosol organique pour les échantillons en PM<sub>2,5</sub> pris durant l'été 2003 dans une forêt de diverses essences feuillues à Jülich. L'apport moyen de l'AOS de l'isoprène a été estimé à 2,5 % de l'OC et celui de l'AOS des  $\alpha$ - $\beta$ -pinènes à 2,4 % minimum; l'apport moyen de la combustion du bois s'élevait à 3,3 % et celui des spores fongiques à 3,6 %. L'apport commun de l'AOS de l'isoprène et des  $\alpha$ - $\beta$ -pinènes, de la combustion du bois et des spores fongiques à l'OC de PM<sub>2,5</sub> dans les échantillons de Jülich s'élevait donc à 12 % minimum. Il est évident que la majeure partie de l'OC n'a pas été expliquée. Les organo-sulfates, les substances HULIS et autres aérosols biogènes primaires que les spores fongiques sont vraisemblablement responsables d'une fraction importante de l'OC non expliqué.

**Mots-clé :** atmosphère, composés organiques volatils biogéniques, aérosols organiques secondaires, composés marqueurs, chambres de simulation, sites boisés.