

SSD

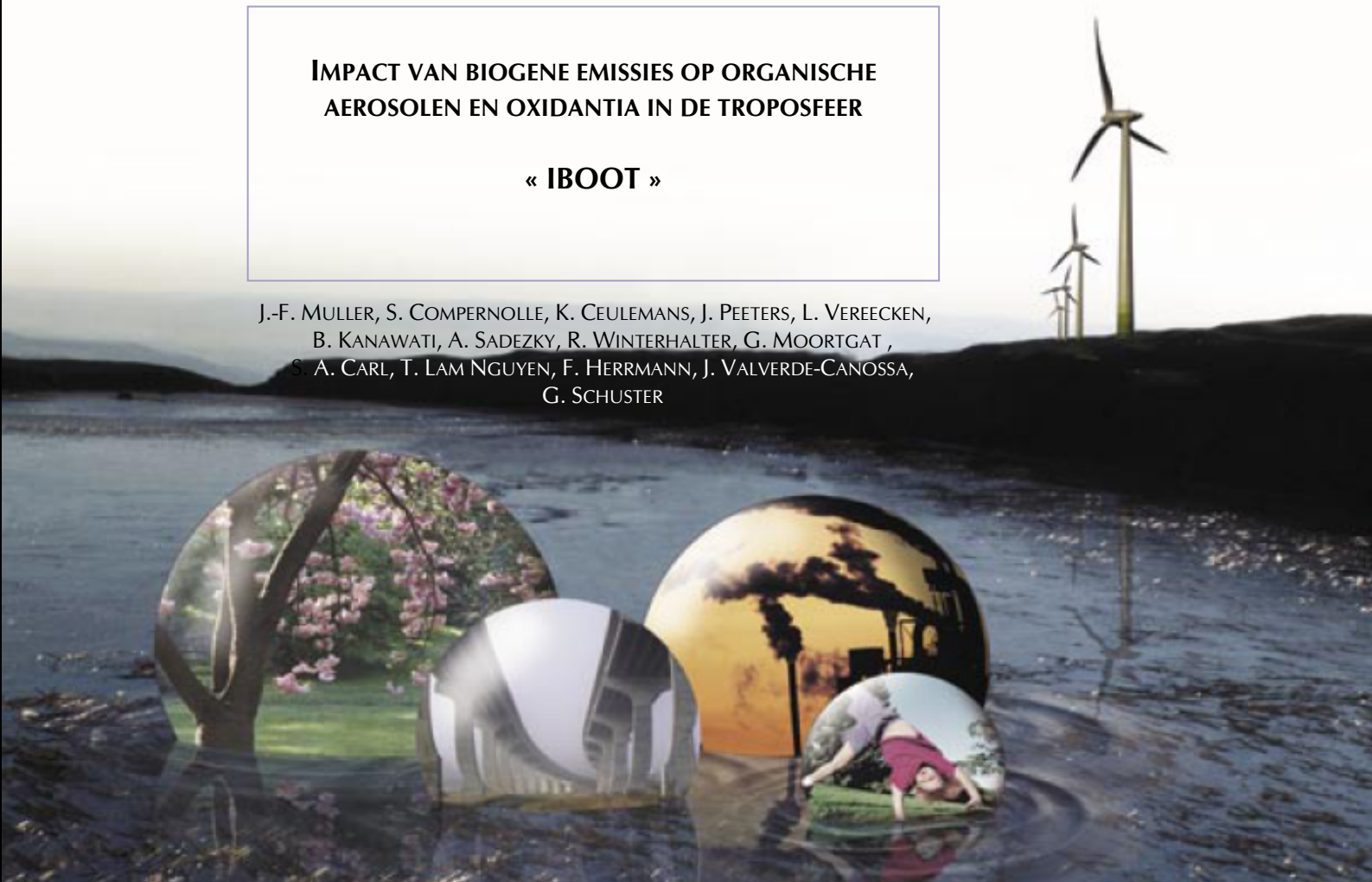
SCIENCE FOR A SUSTAINABLE DEVELOPMENT



IMPACT VAN BIOGENE EMISSIES OP ORGANISCHE AEROSOLEN EN OXIDANTIA IN DE TROPOSFEER

« IBOOT »

J.-F. MULLER, S. COMPERNOLLE, K. CEULEMANS, J. PEETERS, L. VEREECKEN,
B. KANAWATI, A. SADEZKY, R. WINTERHALTER, G. MOORTGAT,
S. A. CARL, T. LAM NGUYEN, F. HERRMANN, J. VALVERDE-CANOSSA,
G. SCHUSTER



ENERGY



TRANSPORT AND MOBILITY



AGRO-FOOD



HEALTH AND ENVIRONMENT



CLIMATE



BIODIVERSITY



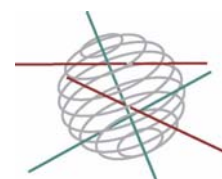
ATMOSPHERE AND TERRESTRIAL AND MARINE ECOSYSTEMS



TRANSVERSAL ACTIONS



SCIENCE FOR A SUSTAINABLE DEVELOPMENT
(SSD)



Atmosfeer



EINDRAPPORT FASE I
SAMENVATTING

**IMPACT VAN BIOGENE EMISSIES OP ORGANISCHE
AEROSOLEN EN OXIDANTIA IN DE TROPOSFEER
« IBOOT »**

SD/AT/03A



Promotoren

Jean-François Muller

Belgisch Instituut voor Ruimte-Aëronomie (BIRA-IASB)

Ringlaan 3, B-1180 Brussel

Tel.: + 32 2 3730366

Fax: + 32 2 3748423

Jozef Peeters, Luc Vereecken, Minh Tho Nguyen

Katholieke Universiteit Leuven (KULeuven)

Geert Moortgat, Richard Winterhalter, Jos Lelieveld

Max-Planck Institute for Chemistry (MPI), Mainz, German

KATHOLIEKE UNIVERSITEIT
LEUVEN

Auteurs

Jean-François Muller, Steven Compernelle, Karl Ceulemans (BIRA-IASB)

Jozef Peeters, Luc Vereecken (KULeuven)

Basem Kanawati, Alexa Sadezky, Richard Winterhalter, Geert Moortgat
(MPI)



MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

Co-workers: Shaun A. Carl, Thanh Lam Nguyen (KULeuven), Frank
Herrmann, Jessica Valverde-Canossa, Gerhard Schuster (MPI-Mainz)

April 2008



BELGIAN SCIENCE POLICY



Rue de la Science 8
Wetenschapsstraat 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:
Mrs Martine Vanderstraeten : +32 (0)2 238 36 10
Project Website: <http://www.aeronomie.be/tropo/iboot>

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 :

J.-F. Muller, S. Compernelle, K. Ceulemans, J. Peeters, L. Vereecken, B. Kanawati, A. Sadezky, R. Winterhalter, G. Moortgat, S. A. Carl, T. Lam Nguyen, F. Herrmann, J. Valverde-Canossa, G. Schuster.
Impact van biogene emissies op organische aerosolen en oxidantia in de troposfeer « IBOOT » Eindverslag Fase 1. Brussel : Federaal Wetenschapsbeleid 2009 – 7 p.- Onderzoeksprogramma “Wetenschap voor een Duurzame Ontwikkeling”

Menselijke activiteiten en de biosfeer produceren grote hoeveelheden reactieve gassen die een grote invloed hebben op ons leefmilieu. In tegenstelling tot andere klassen van pollutanten, zijn de niet-methaan vluchtige organische stoffen (NMVOS) voor het grootste deel van biogene oorsprong (biogene vluchtige organische stoffen of BVOS). De oxidatie in de lucht van deze BVOS produceert secundaire pollutanten zoals ozon en aerosol, producten die een sleutelrol spelen in luchtkwaliteit en klimaatsverandering. Hun emissies hebben ook een invloed op de oxiderende capaciteit van de atmosfeer, vooral door hun invloed op het hydroxylradicaal (OH). De grote lijnen van hun oxidatiemechanismen worden gekend geacht, en vele processen die een rol spelen bij de vorming van secundair organisch aerosol (SOA) zijn reeds geïdentificeerd. SOA-productie wordt meestal berekend met behulp van de absorptietheorie van *Pankow* (1994) en aerosolopbrengsten werden geschat tijdens smogkamerexperimenten. Het gebruik van experimenteel bepaalde productiepercentages in atmosferische modellen is echter twijfelachtig, omwille van de grote verschillen die bestaan tussen de fotochemische omstandigheden tijdens experimenten en in de werkelijke atmosfeer. Bijna-expliciete chemische mechanismen werden ontwikkeld en gevalideerd voor de degradatie van de pinenen door OH, tot en met de productie van primaire producten. (*Peeters et al.*, 2001; *Capouet et al.*, 2004). Deze studies brachten belangrijke verschillen tussen de productiepercentages in laboratoria en in de atmosfeer aan het licht, die gedeeltelijk het gevolg zijn van onverwachte reactiepaden. Zulke gedetailleerde reactiemechanismen ontbreken nog voor andere belangrijke reacties, zoals de reactie van ozon met terpenen en de degradatie van primaire producten.

De degradatiemechanismen van de zeer reactieve sesquiterpenen zijn ook nog praktisch ongekend, niet tegenstaande het potentieel grote belang dat ze zouden kunnen hebben voor de vorming van nieuwe deeltjes en van SOA. Verder zijn ook de heterogene en aerosolfasereacties nog weinig beschreven, ondanks het feit dat het nu vast staat dat ze weinig volatiele oligomeren vormen en bijdragen tot SOA-productie tijdens de oxidatie van terpenen.

Het IBOOT-project volgt een geïntegreerde aanpak die bestaat uit experimenteel en theoretisch onderzoek en computermodellering, met als doel het ophelderen van de rol die biogene koolwaterstoffen spelen in de atmosfeer, en in het bijzonder het kwantificeren van de vorming van ozon en aerosol en de oxidatieve capaciteit van de atmosfeer. Meer specifiek wordt de chemische degradatie van twee belangrijke sesquiterpenen onderzocht in het laboratorium van het Max Planckinstituut in Mainz: β -caryofylleen (gedurende fase 1 van dit project) en α -humuleen (gedurende fase 2). De degradatiemechanismen van monoterpenen (α - en β -pineen) en sesquiterpenen (β -caryofylleen en α -humuleen) worden geconstrueerd met behulp van geavanceerde theoretische methoden aan de KULeuven, en gevalideerd door middel van modelsimulaties van laboratoriumexperimenten aan het IASB-BIRA in Brussel. Het aerosol gegenereerd uit deze stoffen wordt gekarakteriseerd door middel van laboratoriumexperimenten (Mainz) en modelleringstudies (Brussel). De rol van specifieke geoxideerde organische stoffen in de hogere troposfeer wordt onderzocht aan de KULeuven. Ten slotte zal een globaal model gebruikt worden (tijdens fase 2) om het BVOS oxidatiemechanisme en het aerosolvormingspotentieel te testen tegenover veldwaarnemingen, en om het globale belang van BVOS voor de atmosfeer na te gaan. De resultaten bekomen tijdens de eerste fase van dit project worden hieronder samengevat.

Laboratoriumstudies van de ozonolyse van mono- en sesquiterpenen (MPI-Mainz)

Massaspectrometrische methodes werden gebruikt om de producten van de reactie van ozon met het sesquiterpeen β -caryofylleen te bestuderen, en een reactiemechanisme werd ontwikkeld, gebaseerd op de geobserveerde producten. Bovendien werd de toepasbaarheid van potentiële analytische methoden voor de karakterisering van reactieve oxidatieproducten (H_2O_2 en organische peroxiden) onderzocht. Mechanistische studies van onder andere de OH-radicalenproductie voor de ozonolyse van mono- en sesquiterpenen en kinetische experimenten met als doel de bepaling van de snelheidsconstante van de reactie van ozon met de verschillende dubbele bindingen in poly-onverzadigde sesquiterpenen werden uitgevoerd. In een andere studie werd de aerosolopbrengst van de ozonolyse van sesquiterpenen bepaald

onder verschillende experimentele condities. Om het begrip van aerosolnucleatieprocessen te verbeteren ten slotte werd de vorming van oligomeren en polymeren uit simpele alkenen en enolethers onderzocht met verschillende massaspectrometers (LC-MS-MS-TOF, FTICR-MS-MS).

Meer dan 20 componenten van het secundaire organische aerosol (SOA) gevormd uit de ozonolyse van β -caryofylleen werden gekarakteriseerd met behulp van LC-MS-MS-TOF waarbij twee verschillende ionisatiemethoden gebruikt werden (ESI⁻ and APCI⁺). ESI⁻ staat bekend als een zeer gevoelige techniek voor het meten van carbonzuren. Bovendien werd een ESI⁻ methode ontwikkeld voor het detecteren van niet enkel anionen van carbonzuren, maar ook van anionen van aldehydes, om zo het aantal producten dat gedetecteerd kan worden met ESI⁻ te vergroten. Metingen met APCI⁺ (hoge efficiëntie voor carbonylgroepen) vervolledigden de onderzoeken en lieten toe om het spoor van elk anion te vergelijken met het overeenkomstige kation, en zo bijkomende informatie over de identiteit van het product te bekomen. Nauwkeurige analyse van CID (Collision Induced Dissociation of botsing-geïnduceerde dissociatie) spectra van anion-kationparen leidde in sommige gevallen tot onomstotelijke structuurbepalingen. In andere gevallen, waarbij chromatografische co-elutie werd waargenomen, kon structurele informatie over belangrijke oxidatieproducten bekomen worden. Buiten de gedetecteerde oxo- en dicarbonzuren konden multifunctionele isomeren die bijvoorbeeld een aldehyde-, een keton of een hydroxylgroep dragen onderscheiden worden door de CID fragmentatiepaden te bestuderen. Fragmentatiemechanismen werden voorgesteld voor de experimenteel geobserveerde ionen in alle CID-experimenten. Gasfasedeprotonatiepotentialen werden berekend met behulp van DFT (dichtheidsfunctionaaltheorie) om de thermodynamisch meest gunstige deprotonatiesites voor efficiënte negatieve ionenvorming bij Electrospray te bepalen.

De OH-radicalenopbrengst van de ozonolyse van een aantal mono- en sesquiterpenen werd indirect beïnvloed door het gebruik van een OH-radicalenopvanger (cyclohexaan), waarvan het product van de reactie met het OH-radicaal (cyclohexanon) gemeten werd met PTR-MS, waaruit dan weer de OH-radicalenopbrengst berekend kon worden. Voor β -caryofylleen was de OH-radicalenopbrengst voor de tweede dubbele binding tweemaal groter (21%) dan voor de eerste meer reactieve dubbele binding (8.5 %). Voor α -humuleen gaven de eerste twee dubbele bindingen een OH-productie van 10 %, de OH-productie van de derde dubbele binding werd niet bepaald (Herrmann,2006).

De experimenteel bepaalde snelheidsconstante voor de ozonreactie met de tweede minder reactieve exocyclische dubbele binding in β -caryofylleen werd bepaald door middel van een simulatie van de ozonconsumptie met Facsimile en gaf als resultaat $k_2 = 1.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Deze waarde is twee ordes lager dan de snelheidsconstante voor ozonolyse van de eerste reactieve endocyclische dubbele binding in β -caryofylleen. De snelheidsconstanten voor ozonolyse van de eerste, tweede en derde binding zijn respectievelijk 1.17×10^{-14} , 3.6×10^{-16} en $3.0 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

De potentiële toepasbaarheid van LC-MS-MS-TOF voor de detectie van standaard peroxiden werd onderzocht, met negatieve resultaten. H₂O₂ en eenvoudige α -hydroxy-hydroperoxiden konden gemeten worden met HPLC. De opbrengsten voor H₂O₂ waren 2 tot 4 % voor β -caryofylleen, en viermaal groter voor α -humuleen. In de aerosolfase werden ook significante hoeveelheden langketenige hydroperoxiden (C₆ tot C₁₂) gedetecteerd, met een relatieve productie van 12 % ten opzichte van H₂O₂.

Hoewel de gedetecteerde producten in deze laboratoriumexperimenten geen absoluut onomstotelijke informatie leveren over de precieze oxidatiepaden die gevolgd worden in de reactor, kan hun aard nuttige limieten opleggen aan reactiemechanismen die met theoretische middelen ontwikkeld worden, in het bijzonder wat betreft het lot van de Criegee-intermediären. Deze ontwikkeling zal mogelijk worden door de huidige vooruitgang bij het opstellen van nauwkeurige structuur-activiteitsrelaties voor belangrijke klassen van chemische reacties, en door hoog-niveau theoretische berekeningen met als doel de bepaling van het lot van cruciale intermediären in de degradatie van terpenen.

De aerosolproductie van β -caryofylleen ging van 6 tot 24 % in de afwezigheid van Cl-opvangers, terwijl in de aanwezigheid van Cl-opvangers zoals HCOOH, HCHO en H₂O de productie varieerde van 9 tot 41 %. De toegenomen aerosolopbrengst bij toevoeging van waterdamp en de hogere concentratie van methaanzuur zijn onverwacht, daar eerdere studies van de ozonolyse van monoterpenen hebben aangegeven dat de toevoeging van HCOOH de aerosolopbrengst vermindert. Er wordt verondersteld dat methaanzuur zich verbindt met het Cl om een intermediair product met somformule C₁₆H₂₆O₅ te genereren, dat dan een herschikking ondergaat die het oxocarbonzuur α -caryofyllonzuur oplevert, een niet-volatiele stof die de aerosolopbrengst verhoogt. De SOA-opbrengst bleek ook af te hangen van de aerosolmassa (Herrmann,2006).

Oligomerisatie waarbij de Criegee-intermediären een rol spelen werd eerst vastgesteld tijdens de ozonolyse van een aantal enolethers (Sadezky *et al.*,2006), en werd ook op analoge wijze aangetoond voor een klein aantal symmetrische alkenen. Het gevormde SOA werd gedetecteerd met een SMPS-systeem en chemisch gekarakteriseerd met een hybride ESI-MS-MS-TOF-techniek binnen het massabereik m/z 200-800. De chemische samenstelling werd bevestigd door middel van nauwkeurige massametingen met een ESI-Fouriertransformatie-Ion-Cyclotronresonantie (FTICR) massaspectrometer (in samenwerking met de Universiteit Giessen), die een zeer hoge resolutie en hoge gevoeligheid bezit voor de karakterisatie van complexe monsters. Alle gedetecteerde oligomeren bezitten de basisstructuur van een lineair oligoperoxide, $-\text{[CH(R)-O-O]}_n-$, waarbij elk element uit de keten dezelfde structuur heeft als het belangrijkste Criegee-intermediair uit de ozonolysereacties. De atomaire samenstelling van de startionen, ionenfragmenten en gefragmenteerde neutralen werd bepaald door middel van nauwkeurige massabepaling met de FTICR-techniek, wat toelaat om een volledige structuur toe te kennen aan de oligomeren. Het werd gesuggereerd dat de vorming van de elementen van de oligoperoxideketens gebeurt door middel van nieuwe gasfasereactiemechanismen die voor het eerst waargenomen werden, waarbij er een additie van gestabiliseerde Criegee-intermediären op organische peroxyradicalen gebeurt. De oligoperoxidevorming vormt een nieuwe bron van SOA en oligomerisatie en is mogelijk voor een groot aantal alkenen (Sadezky *et al.*,2006).

Voorlopige resultaten voor het sesquiterpeen α -E,E-farneseen tonen aan dat een groot aantal reacties van ozon met terpeenproducten ook stoffen met een hoog moleculair gewicht met massa's tussen 250 en 800 u opleveren. Verder onderzoek zal de mogelijke vorming van oligomeren door andere sesquiterpenen belichten.

Ontwikkeling van voorspellende methoden voor mechanisme-ontwikkeling

Vooruitgang werd gemaakt in de ontwikkeling van StructuurActiviteitsRelaties (SARs) en voorspellende correlaties voor enkele hoofdreactieklassen in atmosferische scheikunde. Dergelijke SARs zijn uitermate bruikbaar voor de constructie van atmosferische oxidatiemechanismen van grotere VOS waaronder biogene stoffen. De drempelhoogte E_b voor de decompositiesnelheidsconstante van alkoxyradicalen hangt voornamelijk af van de α - en β -substituenten aan elke kant van de brekende OC _{α} -C _{β} binding. Een eenvoudig toepasbare SAR was ontwikkeld voor de voorspelling van deze drempelhoogte, gebaseerd op een grote set kwantumchemische berekeningen van ondermeer alkyl-, hydroxy-, oxo-, hydroperoxy-, alkylperoxy-, alkoxy-, nitraat- en nitrietfunctionaliteiten, alsook onverzadigde groepen en sommige ringstructuren. Een artikel is kort geleden gepubliceerd (Peeters *et al.*, 2007) over de plaatsspecifieke additie van OH radicalen op (meervoudig) onverzadigde koolwaterstoffen, gebaseerd op de recentste kinetische data-aanbevelingen beschikbaar in de literatuur en op rechtstreekse experimentele metingen. Deze SAR voorspelt de partiële en totale snelheidsconstanten als een functie van het substitutiepatroon in de onmiddellijke omgeving van de dubbele binding of het geconjugeerde alkadien.

Een voorspellende correlatie, waarbij de C-H bindingssterkte gerelateerd wordt aan de snelheid van plaatsspecifieke H abstractie van koolwaterstoffen door OH radicalen wordt momenteel uitgewerkt. De data omvatten momenteel meer dan 50 radicalaire producten en honderden conformeren. Bindingssterktes worden verkregen op verschillende niveaus van

kwantumchemische theorie, terwijl verscheidene modellen worden onderzocht om de plaatsspecifieke snelheidsconstanten af te leiden. De rechtstreekse uitvoer van resultaten naar een website verzekert een eenvoudige verspreiding van de resultaten.

Ontwikkeling van terpeenoxidatiemechanismen

De OH geïnitieerde degradatie van α -pineen werd verbeterd in een recente publicatie (Vereecken *et al.*, 2007) en omvat nu ook H verschuiving en ringsluitingsreacties voor bepaalde peroxyradicalaire intermediairen. Deze nieuwe scheikunde verklaart de vorming van sommige zwaar meervoudig geöxygeneerde reactieproducten die experimenteel waargenomen zijn. De voorspelde productie van hydroperoxiden en (hydroxy-)(di-)carbonyl stoffen heeft een grondige impact op de voorspelde SOA vorming. De OH geïnitieerde degradatie van β -pineen wordt momenteel ontwikkeld, waarbij de focus voornamelijk ligt op de afhankelijkheid van de concentratie van NO en HO₂/RO₂ op de productverdeling. Deze scheikunde wordt sterk beïnvloed door niet-traditionele chemie, met (per)oxyradicalaire ringsluitingsreacties als belangrijkste voorbeeld; de voorspelde productverdelingen zijn in goede overeenstemming met de schaarse experimentele data.

Het onderzoek naar de ozon geïnitieerde oxidatie van α - en β -pineen concentreert zich momenteel op de vorming van producten met (meervoudige) carboxyzuurfunctionaliteiten, gebruik makend van een combinatie van hoog-niveau kwantumchemische berekeningen met MC-TST, waarbij expliciet de reactie langs al de vier gevormde Criegee intermediairen wordt onderzocht. De O₃ geïnitieerde oxidatie van β -caryofyleen is theoretisch onderzocht en de voorspelling is in goede overeenstemming en complementair met het uitgebreide experimentele onderzoek beschreven in dit rapport. Een eerste-generatie productdistributie wordt voorgesteld, evenals T-afhankelijke, plaatsspecifieke en totale thermische snelheidsconstanten; dit werk zal voorgelegd worden voor publicatie tijdens de eerste helft van 2008. Voorlopig werk op de ozonolyse van α -humuleen wees uit dat ozon additie op al de drie >C=C< plaatsen gebeurt zonder drempel, hetgeen de hoge totale snelheid verklaart, maar ook een in het algemeen uiterst complex mechanisme impliceert.

Modelleren van α -pineen degradatie

Het chemische doosmodel, dat de oxidatie van α -pineen door OH beschrijft en was ontwikkeld in een vorig werk (Capouet *et al.*, 2004), is uitgebreid met de O₃- en NO₃-geïnitieerde oxidatie, alsook met nieuwe reactiepaden voorgesteld door Vereecken *et al.* (2007). Aangezien een geloofwaardig pad ontbreekt voor de vorming van essentiële polyfunctionele zuren - waarvan het bekend is dat ze geproduceerd worden bij de ozonolyse van α -pineen -, werd een artificieel pad naar deze producten ingevoerd, gebaseerd op laboratorium waarnemingen. Aangezien een volledig expliciet terpeenoxidatiemechanisme met de huidige computationele mogelijkheden onmogelijk is, wordt de degradatie van de primaire producten geparameteriseerd door het gebruik van een uitgebreide set van generische en semi-generische stoffen. De ontwikkeling van ons mechanisme is voor een groot stuk gebaseerd op SARs ontwikkeld binnen IBOOT door de KULeuven groep. De generische stoffen worden gegroepeerd in vluchtigheidklassen, en kunnen dus bijdragen aan de groei van SOA.

Het volledige α -pineen degradatie mechanisme is gepubliceerd op een webpagina dat gebruikers toelaat om het te verkennen op een eenvoudige manier (<http://www.aeronomie.be/tropo/boream/>). Het gekoppelde gasfase/condensatie model, BOREAM (Biogenische stoffen Oxidatie en geRElateerde Aerosol vormings Model), bevat ongeveer 5000 reacties en 1200 stoffen.

Modelleren van organische aerosol vorming

De gas/deeltjes partitie volgt de aanpak van Pankow (1994), met dampdrukken berekend zoals in Capouet and Müller (2006). Om de interacties tussen de verschillende stoffen (waaronder water) in de SOA juist in rekening te brengen werd een op UNIFAC (Fredenslund

et al. 1975) gebaseerde parameterisering ontwikkeld om activiteitscoëfficiënten te berekenen. Aangezien de interactieparameters voor belangrijke functionele groepen (bv. nitraten en hydroperoxiden) ontbreken in de gepubliceerde versies van UNIFAC, hebben we deze parameters geschat met behulp van de SPARC rekenmachine (*Hilal et al.*, 2004). De activiteitscoëfficiëntparameterisering is geïmplementeerd in het organische aerosol model. De impact van niet-idealiteit op SOA vorming zonder wateropname is klein bevonden, typisch in de orde van 10% voor individuele stoffen, hoewel het effect groter is bij lage VOS experimenten. Wanneer watercondensatie op de SOA in rekening wordt gebracht vermindert niet-idealiteit de aerosol opbrengst, vooral bij hoge relatieve vochtigheid, omwille van de afstoting tussen water en organische stoffen.

Het α -pineen degradatie mechanisme en SOA vormingsmodel is uitgetest op een groot aantal labexperimenten: ongeveer 30 foto-oxidatie experimenten en meer dan 100 donkere ozonolyse experimenten uit een totaal van 15 gepubliceerde studies. Het model reproduceert in het algemeen de gemeten SOA opbrengst binnen een factor 2, een opmerkelijk resultaat gezien de onzekerheden op de dampdrukken en het voorlopige karakter van het ozonolyse mechanisme. Dit betrekkelijke goede resultaat staat in scherp contrast met de grote onderschattingen van SOA in verscheidene vroegere modelleringstudies, waar het noodzakelijk was om de verdelingscoëfficiënten te verhogen met grootteordes om overeen te komen met de labgegevens. Zoals verwacht hebben de vormingskanalen naar pijnzuur en hydroxypinonzuur een sterke invloed op de opbrengsten, hetgeen aantoont dat verdere inspanningen nodig zijn ter opheldering van deze kanalen.

Twee types van oligomerisatiereacties zijn getest met dit model. De deeltjesfase associatiereacties van aldehydes en hydroperoxides blijken maar een matige invloed te hebben op SOA opbrengsten, behalve in enkele gevallen waar de berekende opbrengsten al hoog waren zonder dergelijke reacties. De gasfase oligomerisatie van gestabiliseerde Criegee Intermediären werd significant bevonden in de lage VOS ozonolyse experimenten.

De temperatuursafhankelijkheid van de SOA opbrengsten is niet correct gereproduceerd door het model. De berekende SOA opbrengsten verminderen sterk als de temperatuur toeneemt, als een gevolg van de temperatuursafhankelijkheid van de dampdrukken. De experimenten tonen aan dat SOA gevormd wordt in significante hoeveelheden bij hoge temperaturen, hetgeen het bestaan suggereert van onbekende kanalen naar uiterst condenseerbare stoffen.

Impact van oxidatieproducten in de hoge troposfeer

De reacties van oxidatieproducten met OH zijn gekenmerkt door de vorming van H gebonden PreReactieve Complexen (PRC), wat de energie van abstractie Transitie Staten (TS) beïnvloedt en resulteert in een complexe temperatuur- en drukafhankelijkheid. Verschillende werken zijn in voorbereiding waarin de verschillende reactieregimes in detail worden beschreven evenals enkele van de effecten voor complexe reagentia, waaronder (gedeutereerde) carboxyzuren.

De reacties van HO₂ radicalen met enkele belangrijke carbonyldragende producten van de isopreen en terpeen afbraak werden onderzocht. Voor enkele van deze verbindingen wijzen de resultaten erop dat deze reacties, gecombineerd met verdere reacties met NO/HO₂, voor een effectieve afvoer kunnen betekenen nabij de tropopauze. Daarnaast hebben we theoretisch de reacties met HO₂ onderzocht van α -hydroxy-alkylperoxy adducten, gevormd bij de HO₂ + carbonyl reacties alsook vanuit α -hydroxy alkylradicalen. Recent experimenteel bewijs toont aan dat deze reacties hogere opbrengsten hebben van alkoxy- en OH radicalen dan eerder aangenomen. Artikels zijn in voorbereiding