

ABSTRACT

Atmosferische aërosolen zijn van belang voor een brede waaier van geofysische en milieuproblemen, gaande van lokale tot globale schaal. Koolstofhoudende aërosolen, nl. organische koolstof (OC) en elementaire koolstof (EC), zijn verantwoordelijk voor een grote fractie van het (fijn) aërosol, dikwijls tot 50% of meer, en worden geacht een belangrijke rol te spelen in de klimaat- en gezondheidseffecten van aërosolen. Onze kennis erover is evenwel vrij beperkt. Dit is in grote mate te wijten aan hun complexiteit en aan problemen bij hun collectie. In dit project hebben we verbeterde collectieprocedures onderzocht, waarbij de monsternemingsartefacten beter worden gecontroleerd of ervoor kan worden gecorrigeerd. Deze procedures omvatten het gebruik van tandem kwartsvezelfilter set-ups (met front en back filters, Q1Q2), van een twee-poort monsternemingstrein (met parallelle inzet van een kwartsvezelfilterhouder, Q1, en een apparaat met sequentiële front Teflon filter en back-up kwartsvezelfilter, TQ3) en een tandem kwartsvezelfilter set-up met aan de inlaat een diffusiedenuder voor vluchtige organische verbindingen (VOCs) en belangrijke gasvormige anorganische oxidantia (O_3 , NO_2), DQ1Q2. Uit de simultane inzet van de DQ1Q2 and Q1Q2 set-ups op verschillende stedelijke en landelijke locaties in Europa kon worden besloten dat positieve monsternemingsartefacten (nl. de adsorptie van VOCs door de kwartsvezelfilters) overwegen in een Q1Q2 set-up en dat negatieve artefacten (nl. het verlies van halfvluchtig OC uit de deeltjesfase) overwegen in een DQ1Q2 set-up en dat dezelfde deeltjesfase OC gegevens gewoonlijk worden bekomen door de back filter OC af te trekken van de front filter OC in een Q1Q2 set-up als door optellen van de front en back filter OC in een DQ1Q2 set-up. Er wordt daarom voorgesteld dat de vrij eenvoudige Q1Q2 set-up en aftrekken van de front en back filter OC kan worden aangewend om over het algemeen betrouwbare deeltjesfase OC data te bekomen. Er werd vastgesteld dat het percentage OC op de back-up filter (Q2) van een Q1Q2 set-up tijdens de zomer hoger was dan in de winter en dat er een tendens was voor hogere percentages op locaties met warmere omgevingstemperatuur dan op koudere locaties. Het hoogste percentage OC op de back filter, relatief tot de front filter, dat werd waargenomen met onze Q1Q2 set-ups op verschillende monsternemingslocaties, was ongeveer 16-17%.

We hebben verbeterde methoden ontwikkeld voor de karakterisering van het koolstofhoudend atmosferisch aërosol, gaande van (a) een betere discriminatie tussen EC en OC over (b) scheiding in een aantal belangrijke klassen, waarvoor de de voornaamste functionele groepen worden gekarakteriseerd, tot (c) een meer complete moleculaire karakterisering, waarbij speciale aandacht wordt besteed aan organische verbindingen met hoog moleculair gewicht en zeer polaire verbindingen.

Er werd uitgebreid onderzoek verricht over de juiste discriminatie tussen EC en OC door thermo-optische analyse. Het bleek dat de resultaten sterk afhingen van het aangewende temperatuurprogramma, vooral van de maximumtemperatuur in de eerste stage (in zuiver He) van de analyse. Hogere EC/TC verhoudingen (met $TC = OC + EC$) werden bekomen bij lagere maximumtemperaturen in de eerste stage. Er werd ook vastgesteld dat de samenstelling van het koolstofhoudend aërosol een belangrijke rol speelt in de EC/OC “split point” setting. Zeer grote verschillen werden genoteerd tussen de waarden voor EC (of zwarte koolstof (BC)) van verschillende technieken voor monsters met hoge concentraties aan biomassaverbranding (of bruin koolstof) aërosol. Een zeer recente studie, waartoe het UGent team bijdroeg, bracht wat klaarheid in deze zaak. Voor wat de scheiding in belangrijke klassen betreft, heeft het UGent team een methode ontwikkeld voor de bepaling van water-oplosbare OC (WSOC) en deze toegepast op stalen van verschillende locaties. De grootste WSOC percentages (uitgedrukt als % van de OC) werden waargenomen voor landelijke en biomassaverbrandinglocaties, waar ze in het bereik waren van 60-70%; voor stedelijke locaties waren de WSOC percentages in het bereik van 35-43%. Dit wijst erop dat de OC in de landelijke en biomassaverbrandingsites meer oxygeniseerd is dan voor de stedelijke locaties. Het impliceert ook dat de vermenigvuldigingsfactor om de OC gegevens om te rekenen naar data voor organisch materiaal (OM) hoger moeten zijn voor de landelijke en biomassaverbrandingsites dan voor stedelijke locaties. Voor wat de meer complete moleculaire karakterisering betreft, werd uitgebreid onderzoek verricht door het UA team. Er werden methoden ontwikkeld, die gebaseerd zijn op derivatisering van extracten van kwartsvezelfiltermonsters of aluminium cascade impactorfolies en analyse met gaschromatografie met vlamionisatiedetectie (GC-FID) of met capillaire GC/massaspectrometrie (GC/MS), voor de bepaling van verschillende polaire verbindingen, met inbegrip van suikerachtige verbindingen, andere polyolen en verschillende organische zuren.

In continentale aërosolen werden nieuwe organische verbindingen geïdentificeerd, die kunnen worden aangewend als merkers voor specifieke bronnen, brontypes of bronprocessen en/of atmosferische processen. Een belangrijk resultaat was de ontdekking van de 2-methyltetrolen in aërosolmonsters van het Amazonegebied. Deze verbindingen werden toegeschreven aan de vorming van secundair organisch aërosol (SOA) door de foto-oxidatie van isopreen. De ontdekking werd gepubliceerd in het wetenschappelijk toptijdschrift Science. Hoewel isopreen in grote hoeveelheden wordt uitgestoten door de landvegetatie, werd het tot aan onze ontdekking niet geacht te leiden tot SOA in de omgevingslucht. De 2-methyltetrolen werden vervolgens ook waargenomen in aërosolen van een aantal boslocaties in Europa en daarnaast werden andere SOA producten van isopreen gevonden, zoals 2-methylglycerinezuur. De vorming van de SOA producten uit isopreen werd bevestigd door

smogkamerexperimenten, die werden uitgevoerd in samenwerking met de U.S. Environmental Protection Agency.

Onze reeds bestaande en nieuw-ontwikkelde monsternemingsapparaten en analysemethoden werden aangewend voor gedetailleerde karakteriseringstudies van het koolstofhoudend aërosol op verschillende locaties in Europa, deels in het kader van het EUROTRAC-2 AEROSOL subproject. Er werden uitgebreide monsternemingen en metingen verricht op stedelijke achtergrondlocaties (Gent en Ukkel), een straatzijde (Boedapest), een landelijke achtergrondlocatie (Melpitz, Duitsland) en de boslocatie van K-puszta in Hongarije, terwijl minder uitgebreid werk werd verricht voor de stedelijke achtergrondlocatie van Barcelona, een verkeerslocatie in Amsterdam, boslocaties in Finland en Duitsland en een aantal andere Europese locaties. Voor Gent en vooral K-puszta werd gedetailleerd moleculair karakteriseringswerk verricht. Voor Gent werden hoge concentraties van de houtverbrandingsindicator levoglucosaan aangetroffen in wintermonsters, terwijl in de zomer suikers en suikeralkoholen aanwezig zijn, die indicatoren zijn voor natuurlijke primaire emissies door de vegetatie. In K-puszta waren de monsters genomen tijdens een hete zomercampagne in 2003 en werden belangrijke concentraties genoteerd van isopreen SOA verbindingen en suikeralkoholen. Voor de 2-methyltetrolen werden dag-nacht verschillen waargenomen, met hoogste concentraties en hoogste procentuele bijdragen tot de OC tijdens de dag. Die dag-nacht verschillen zijn een bevestiging van de snelle fotochemische vorming van de 2-methyltetrolen uit isopreen, dat lokaal wordt uitgestoten door de vegetatie tijdens de dag. Er werden gelijkaardige dag-nacht verschillen genoteerd voor de suikeralkoholen (die merkers zijn voor schimmelsporen), wat suggereert dat het vrijkomen van schimmelfragmenten verhoogd is tijdens de dag.

Onze bestaande en verbeterde methoden voor aërosolcollectie en chemische analyse werden ook gebruikt voor studies in tropische en equatoriale gebieden (Zuid-Amerika, zuidelijk Afrika, Zuid-oost Azië, het Noord-westen van Australië). De metingen in Zuid-Amerika en Zuid-Afrika werden verricht in het kader van grote internationale veldcampagnes, die werden georganiseerd onder de auspices van IGBP-IGAC activiteiten, zoals deze van het "Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia" (LBA). Er gingen verschillende campagnes door in Amazonië, maar de UGent en UA teams waren vooral actief in het werk van de grond-gebaseerde veldcampagne, die in 2002 plaats vond op een weilandsite in de staat Rondônia, Brazilië, in het kader van het EU project "Smoke Aerosols, Clouds, Rainfall and Climate: Aerosols from Biomass Burning Perturb Global and Regional Climate" (SMOCC). Het UGent team zette verschillende monsternemingsapparaten in op de locatie van begin september tot midden november. Deze 2,5 maanden

omvatten een droge periode, met intensieve biomassaverbranding en zeer hoge niveaus (dikwijls boven $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) van $\text{PM}_{2,5}$ (deeltjes kleiner dan $2,5 \mu\text{m}$), een transitieperiode met intermediaire niveaus en een natte periode met $\text{PM}_{2,5}$ niveaus lager dan $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Er werden uitgebreide chemische analyses verricht op de UGent monsters van deze campagne, niet alleen door onze eigen teams, maar ook door andere SMOCC partners. Er werden belangrijke variaties in de aërosolsamenstelling en concentraties waargenomen binnen elke periode, die in twee kategoriën konden worden geklasseerd: a) dag-nacht oscillaties, die veroorzaakt werden door de dag-nacht cyclus van de grenslaag en de verschillende verbrandingsfasen die actief zijn tijdens de dag (vlammen) of nacht (smeulen); b) dag-tot-dag variaties, veroorzaakt door alternerende fasen van relatief natte en droge condities. Er waren grote verschillen in de samenstelling van de totale geïdentificeerde organische verbindingfractie van het $\text{PM}_{2,5}$ aërosol tussen de drie perioden. De relatieve bijdrage van de biomassaverbrandingsprodukten (nl. de anhydrosuikers, met inbegrip van levoglucosaan, en de aromatische zuren en aldehyden) daalde van de droge naar de natte periode (met procentuele bijdragen van 55, 33 en 16% voor respectievelijk de droge, transitie en natte perioden), terwijl die van de biogene en biologische aërosolprodukten, met inbegrip van de 2-methyltetrolen, de suikeralkoholen, en de suikers, een tegenovergesteld patroon vertoonden (met gemiddelde procentuele bijdragen van 5,6, 11 en 36%). Terwijl de concentratie van het $\text{PM}_{2,5}$ aërosol over ongeveer twee grootte-orden varieerde over de duur van de campagne, varieerde die van het grof ($2,5\text{-}10 \mu\text{m}$) aërosol over minder dan een grootte-orde, wat wijst op een vrij constante emissie van grove deeltjes door de natuurlijke achtergrond. Als gevolg hiervan was de procentuele $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$ verhouding beduidend lager tijdens de natte periode (nl. gemiddeld 42%) dan tijdens de transitieperiode (69%) en de natte periode (84%). Er werden ook uitgebreide aërosolcollecties en chemische analyses uitgevoerd voor de grond-gebaseerde veldcomponent van de finale droge seizoen (biomassaverbranding) campagne in augustus-september 2000 van het "Southern African Regional Science Initiative" (SAFARI 2000). Het veldwerk hiervoor ging door in Skukuza in het Kruger Nationaal Park. Levoglucosaan en oxaalzuur waren de dominante organische species, ze waren verantwoordelijk voor 2,5% en 1,25% van de PM_{10} OC; de dicarbonsuren (en andere organische zuren) droegen gemiddeld voor 2,5% bij tot de PM_{10} OC en de suikerachtige verbindingen vertegenwoordigden 4,9% van de PM_{10} OC. Er kan dus worden besloten dat de hoofdmassa van de WSOC niet werd geanalyseerd door onze technieken; de hoofdmassa bestaat wellicht uit materiaal met hoog moleculair gewicht.

De gegevenssets over het koolstofhoudend aërosol werden samen met deze voor de anorganische aërosolbestanddelen en voor de deeltjesmassa (PM) aangewend voor bron (brontype) identificatie en -toewijzing, voor de bepaling van de relatieve bijdra-

gen van SOA en primair OC en voor aërosol chemische massa “closure” werk (dit is om te onderzoeken in hoever de experimentele gravimetrische PM gelijk is aan de som van de gemeten aërosoltypes en componenten). Er werden tot 8 aërosoltypes (componenten) ingesloten in de massa “closure” berekeningen, nl. OM, EC, ammonium, nitraat, niet-zeezout (nzz-) sulfaat, zeezout, bodemstofmateriaal en andere elementen. De aërosolsamenstelling op onze Belgische locaties (Gent en Ukkel) werd gedomineerd door secundair anorganisch aërosol (SIA), dit is de som van ammonium, nitraat en nzz-sulfaat. In de winter was de som van deze drie componenten gemiddeld gelijk aan 40% of meer van de PM10 massa. Voor PM2,5 werden zelfs hogere procentuele SIA bijdragen genoteerd. Een belangrijke fractie van de OM bestaat wellicht ook uit secundair aërosol en is dus SOA, voornamelijk in de zomer. De totale bijdrage van secundair aërosol tot PM10 is wellicht meer dan 50% in alle seizoenen in België. Ook voor onze andere Europese locaties (nl. Melpitz, Boedapest en K-puszt) werden hoge SIA percentages genoteerd. Duidelijk verschillende resultaten, met erg lage SIA percentages van typisch 5%, werden waargenomen voor onze twee locaties in Tanzania. Terwijl de hogere temperaturen daar wellicht een rol spelen in de lagere nitraatpercentages, moet een andere verklaring worden ingeroepen voor de lagere percentages aan nzz-sulfaat. Ze wijzen er op dat de emissies van het precursorgas SO₂ op de regionale schaal duidelijk lager zijn voor onze Tanzaniaanse locaties dan het geval is voor onze Europese locaties, zoals ook blijkt uit de GEIA emissie-inventaris [zie <http://geiacenter.org/>]. OM was duidelijk de dominante aërosolcomponent in SAFARI 2000 en SMOCC 2002. Hij vertegenwoordigde 50% van de PM10 massa tijdens SAFARI 2000 en ongeveer 80% van de PM10 massa tijdens SMOCC 2002. Over het algemeen werd een uitstekende aërosol chemische massa “closure” bekomen voor al onze locaties, waarvoor alle belangrijke aërosolbestanddelen (met uitzondering van water) werden bepaald. De niet-verklaarde massa kan worden toegeschreven aan water, dat gemakkelijk 10% of meer kan vertegenwoordigen van de gravimetrische PM10 massa bij 20°C en 50% relatieve vochtigheid (wat de voorwaarden zijn, waarbij de wegingen werden verricht). Verschillende van onze gegevenssets werden onderzocht met multivariaat- en andere receptormodellering. Voor de gecombineerde UGent/UA gegevensset van SMOCC 2002 werden zeven aërosolcomponenten geïdentificeerd: (1) een zeer belangrijke pyrogene (biomassaverbranding) component, die anhydrosuikers, fenolzuren en meerdere andere species bevatte, (2) een component met dicarbon- en hydroxycarbonzuren, (3) bodemstofmateriaal, (4) verweerd zeezout, (5) isopreen SOA, met de 2-methyltetrolen, (6) een primaire biogene component en (7) een biologische aërosolcomponent met de schimmelsporenindicatoren arabitool en mannitol. Hoewel de dicarbon- en hydroxycarbonzuren op een afzonderlijke component zaten, waren bepaalde van deze zuren ook gedeeltelijk geassocieerd met de pyrogene component.

In samenwerking met andere groepen (vooral binnen IGBP-IGAC activiteiten), hebben we de verbanden tussen de koolstofhoudende aërosolkarakteristieken en fysische en optische/radiatieve aërosoleigenschappen (o.a. concentraties aan condensatiekernen (CN) en wolkcondensatiekernen (CCN) en deeltjesaantalgrootteverdelingen, lichtverstrooiing- en absorptiecoëfficiënten) onderzocht om de bijdrage te bepalen van het koolstofhoudend aërosol tot de *directe* en *indirecte* effecten van aërosolen op het klimaat.

Een deel van het werk werd verricht binnen Internationale samenwerking met Centraal Europese landen en met China. Er werd bijzondere aandacht besteed aan de valorisatie van de onderzoeksresultaten. Dit omvatte transfer van kennis en resultaten van dit project naar beleidsadviseurs en -makers, de administratie, de leden van het gebruikerscomité en het breed publiek.

Trefwoorden: atmosfeer, koolstofhoudende aërosolen, organische koolstof, elementaire koolstof, secundair organisch aërosol, aërosolbronnen, massa "closure".