

ANTHROPOGENE EN BIOGENE INVLOEDEN OP DE OXIDERENDE CAPACITEIT VAN DE ATMOSFEER

SAMENVATTING

De samenstelling van de troposfeer wordt in sterke mate bepaald door biogene en antropogene emissies van chemische stoffen, zoals koolwaterstoffen, koolstofmonoxide en de stikstofoxiden. Vooral de emissies van niet-methaan koolwaterstoffen hebben een belangrijke invloed op de oxiderende capaciteit van de atmosfeer (deze bepaalt het gedrag en de levensduur van een groot aantal pollutanten en broeikasgassen) en op het budget en de distributie van troposferisch ozon en aërosolen). Hierdoor zijn deze componenten sleutelactoren zowel op het vlak van de luchtkwaliteit als van de klimaatverandering. De aardse vegetatie vertegenwoordigt veruit de voornaamste bron van koolwaterstoffen op wereldschaal. Blademissies hebben betrekking op isopreen (C_5H_8), monoterpenen ($C_{10}H_{16}$) en andere componenten.

Terwijl de isoprene chemie relatief goed gekend is en realistische mechanismen voor de atmosferische oxidatie operationeel zijn in talrijke chemie-transport modellen, blijft de degradatie van terpenen op dit ogenblik nog speculatief. Omwille van de lage volatiliteit van een aantal van hun reactieproducten, worden terpenen beschouwd als belangrijke precursoren van organische aërosolen in de atmosfeer. Bovendien is aceton een belangrijk oxidatieproduct van diverse terpenen. Het wordt beschouwd als een aanzienlijke bron van radicalen in de zone van de tropopause en beïnvloedt op die wijze het budget van ozon en hydroxyl radicalen. Omwille van de lage temperaturen en drukken in dit gebied, is het preciese effect van aceton en andere geoxideerde organische stoffen vrij onzeker. Dit is het gevolg van het onverwacht verloop van sleutelreacties in omstandigheden die typisch zijn voor de tropopause.

In dit project is de impact van monoterpenen en andere belangrijke organische stoffen op de vorming van oxidantia en aërosolen bestudeerd en dit door een combinatie laboratorium experimenten, theoretische en model berekeningen.

Experimentele technieken die in Leuven ontwikkeld werden in een vorig project onder PODO I, zijn verder op punt gesteld in Leuven (C.V.) en Brussel (E.A.) en dit voor de studie van de reactie van belangrijke terpenen (α - and β -pineen, Δ^3 -

careen and limoneen) met hydroxyl radicalen (OH) in de aanwezigheid van zuurstof (20 %) en bij reactiedrukken van 50 tot 100 Torr. Deze reacties werden bestudeerd in snelle-stromingsreactoren uitgerust met een microgolf ontlading als zuivere bron voor OH-radicalen. Om de terpeen chemie op te helderen vormt het een grote uitdaging de gevormde niet-vluchtige oxidatieproducten te identificeren en te kwantificeren.

In het onderzoek uitgevoerd te Leuven (C.V.) werden deze producten gecollecteerd op een vloeibare-stikstof trap en *in situ* gederivatiseerd om vervolgens geanalyseerd te worden. Reactieproducten zijn geïdentificeerd en gekwantificeerd met behulp van twee complementaire technieken: High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (HPLC-MS) en High Performance Liquid Chromatography-Diode Array Detection (HPLC-DAD). Nieuwe “zachte” ionisatietechnieken voor HPLC-MS werden uitgetest en de bijbehorende analysemethoden op punt gesteld. Volgende producten werden gedetecteerd in de reactie van β -pineen met hydroxyl radicalen: formaldehyde, acetaldehyde, aceton, trans-3-hydroxypinon, nopinon, perilla alcohol, perilla aldehyde en myrtanal, met formaldehyde en nopinon als de belangrijkste. Caronaldehyde is geïdentificeerd als belangrijkste product van de Δ^3 -careen + OH reactie, samen met formaldehyde en aceton. Voor limoneen was endolim het belangrijkste product samen met 4-acetylmethyl cyclohexene, formaldehyde en aceton. De relatieve opbrengsten werden bepaald onder verschillende experimentele omstandigheden. Het effect van de variatie van de reactietijden, de reactiedruk, de stikstofoxide concentratie, de initiële waterstof concentratie en de verhouding van de OH/terpeen concentratie werd nagegaan op de rendementen van bovenvermelde oxidatieproducten. Tenslotte werd het Master Chemical Mechanism (MCM) reactiemechanisme geïmplementeerd voor de α -pineen + OH reactie. Hieruit bleek dat een belangrijke fractie van de polyfunctionele reactieproducten zoals hydroperoxiden, vermoedelijk in de orde van 50 %, niet gedetecteerd was. Dit probleem moet opgehelderd worden in toekomstig onderzoek waarbij onze nieuw ontwikkelde techniek van HPLC-MSⁿ in combinatie van een geschikte ionisatie bron (Electrospray en Atmospheric Pressure Chemical Ionisation) dienen ingezet te worden.

In de studie die in Brussel werd uitgevoerd (E.A.) worden het organisch reagens en zijn oxidatieproducten binnengebracht in een chemische ionisatie massaspectrometer (CIMS), waar zij reageren met specifieke bronionen (bvb.

H_3O^+ , NO^+ , CF_3O^- of SF_6^-). Die ion/molecule reacties resulteren in specifieke productionen die “vingerafdrukken” zijn van de te detecteren molecules. In een eerste fase van het project werd gebruik gemaakt van een lage druk stromingsreactor. Deze werd in een latere fase van het project vervangen door een hoge druk turbulente stromingsreactor met als voordeel een efficiëntere menging en de mogelijkheid om experimenten uit te voeren bij hogere druk (tot 200 Torr). Aangezien absolute en nauwkeurige, op CIMS gebaseerde kwantificatie de kennis vereist van de snelheidsconstanten en productionendistributies van de betrokken ion/molecule reacties, werden deze parameters afzonderlijk gemeten in een “selected ion flow tube” instrument (SIFT). De karakterisatie van ion/molecule reacties van monoterpenen en hun oxidatieproducten en van een groot aantal zuurstofhoudende organische molecules maakte een belangrijk deel uit van het werk dat binnen dit project werd verricht. De absolute opbrengsten van de belangrijkste oxidatieproducten (aceton, formaldehyde, pinonaldehyde en nopinone) voor de reacties van α -pineen (bij 2 en 50 Torr) and β -pineen (bij 200 Torr) met OH werden bepaald onder verschillende experimentele omstandigheden.

Een uitvoerige theoretische studie van de mechanismen van de OH-geïnitieerde oxidatie van α -pineen, pinonaldehyde en β -pineen werd doorgevoerd in Leuven (J.P.). Zo werd o.m. op objectieve/theoretische basis het lot voorspeld van de vele, diverse oxy-radicalen die in deze oxidatieprocessen ontstaan. Dit werk stoelt op objectieve chemisch-kinetische kennis, ofwel op kwantitatieve structuur-activiteitsrelaties (SARs)—waarvan enige ontwikkeld werden in dit project—en op energiebarrieres en rotatie/vibratieparameters berekend via *ab initio* of densiteitsfunctionaal-theorieën (DFT), in combinatie met statistisch-kinetische theorieën. Op basis van deze studies werden dan gedetailleerde mechanismen ontwikkeld voor de OH-geïnitieerde oxidaties van α -pineen, pinonaldehyde en β -pineen. Deze mechanismen beschrijven de volledige chemie van alle optredende OH-additie en H-abstractie oxidatiepaden. Dit werk leidde o.m. tot de ontdekking van “nieuwe” reactiepaden die tot hiertoe volledig over het hoofd gezien werden. De niet-traditionele “ringsluitingsreacties” van oxy- en peroxy radicalen, meer bepaald, werden nooit gerapporteerd in laboratoriumomstandigheden, maar zijn niettemin belangrijk of zelfs cruciaal in de oxidatie van isopreen en vele monoterpenen in de reële atmosfeer, wegens de veel lagere radicaalconcentraties aldaar dan in het laboratorium. In typische experimentele

omstandigheden worden de ringsluitingsreacties overschaduwd door andere reacties, met name radicaal-radicaal processen.

De totale productopbrengsten bekomen door propagatie van de product-fracties in elke stap van het mechanisme zijn in goede algemene overeenkomst met experimentele waarden, uitgezonderd de formaldehyde-opbrengst in de oxidatie van pinonaldehyde, die bijna een grootte-orde lager is dan het enige gerapporteerde experimentele resultaat (zeer hoge waarde, die onbevestigd bleef). Wij hebben tevens een kritische evaluatie doorgevoerd van de weinige mechanismen die in de literatuur voorhanden zijn, met bijzondere aandacht voor de stappen die tot de hoofdproducten kunnen leiden. Dezelfde methoden, maar in beperkter mate, werden ook toegepast op de ozonolyse van α -pineen.

Het hogerbeschreven α -pineen mechanisme werd dan veralgemeend en geïmplementeerd in een chemisch "box-model" (J-F.M., J.P.). De snelheden van de fotolyseprocessen en de peroxy-radicaal reacties in dit mechanisme werden geëstimeerd op basis van een uitvoerig literatuuroverzicht. De impact van de vele permutatiereacties van peroxy radicalen is in rekening gebracht door inclusie van de reacties van elk individueel radicaal met pseudo-species die telkens een radicaalklasse vertegenwoordigen. Het mechanisme en het model werd gevalideerd tegen een reeks van ~40 foto-oxidatie-experimenten van Nozière *et al.* (1999). Het model voldoet uitstekend voor alle species, met uitname van aceton in de afwezigheid van NO. Dit is waarschijnlijk het gevolg van het niet-expliciet in rekening brengen van de volgchemie van een aantal specifieke reacties in het mechanisme (ringsluiting; verdere oxidatie van primaire producten). Uitgaande van het expliciete mechanisme (2000 reacties) werd een gereduceerd mechanisme afgeleid van ~100 reacties, dat geschikt is voor aanwending in 3-dimensionale modellen.

Een model werd door ons ontwikkeld voor berekening van partiticoëfficiënten van monoterpeen-oxidatieproducten tussen de gas- en aerosol-fazen (J-F.M.). Het steunt op de estimatie van dampspanningen van organische stoffen op basis van specifieke groep-bijdragen, die afgeleid werden uitgaande van een brede waaier van dampspanningsmetingen. Ons model blijkt even performant of zelfs beter dan het veelgebruikte UNIFAC model voor de voorspelling van dampspanningen. Gezien pijnzuur (*pinic acid*) in laboratorium-omstandigheden vooral als dimeer zal voorkomen, suggereren we dat de partiële dampspanning van dit dimeer dicht zal aanleunen bij de (experimenteel bepaalde) dampdruk

van onderkoeld pijnzuur. Ons ozonolyse-mechanisme en gas/partikel partitie-model werden uitgetest tegen de resultaten van diverse ozonolyse-experimenten. De totale aerosol concentratie zoals waargenomen door een eerste groep wordt vrij goed gereproduceerd door het model, in tegenstelling tot de aerosoldata van een andere groep bij hogere temperatuur.

Wij hebben de productdistributie bepaald van de controversiële elementaire reactie van aceton met OH radicalen in stromingsreactoren door moleculaire-bundelstaalname massaspectrometrie in Leuven (J.P.) en door de CIMS techniek in Brussel (E.A.; zie hoger). Volgens recente rapporten zou deze reactie voor ~50% een mechanisme volgen dat azijnzuur geeft, met potentieel significante implicaties voor de chemie van de hogere troposfeer. Onze rechtstreekse bepalingen van de azijnzuuropbrengst tonen echter onomstotelijk dat dit pad onbelangrijk is (<5%) en dat H-abstractie het enige pad van belang is. Tevens hebben wij een theoretische studie verricht (J.P.) die dit resultaat bevestigt en die de negatieve temperatuursafhankelijkheid van de reactiesnelheid bij lage temperaturen verklaart.

Gelijkaardig hebben we via rechtstreekse metingen (J.P.) ook aangetoond dat de elementaire reacties van OH met aceetaldehyde en propionaldehyde voor >90% verlopen door H-abstractie en, opnieuw in tegenstelling tot eerdere rapporten, geen zuren opleveren in enige significante hoeveelheden; dit is van sleutelbelang voor het budget van peroxyacylnitraten (PANs) in de atmosfeer. Anderzijds vonden we dat de elementaire reactie van azijnzuur met OH voor 65% rechtstreeks $\text{CH}_3 + \text{CO}_2$ oplevert, in overeenstemming met onze theoretische voorspellingen; bovendien vonden we bevestiging voor de sterk negatieve temperatuursafhankelijkheid van de reactiesnelheid, van belang voor chemiemodellen van de Hogere Troposfeer.

Men neemt algemeen aan dat carbonylverbindingen in de atmosfeer ofwel fotodissociëren ofwel met OH reageren. In dit project hebben we echter met *state-of-the-art* theoretische methoden aangetoond dat hun reacties met HO_2 radicalen een significante rol kunnen spelen nabij de tropopauze (J.P.; J-F.M.). de peroxy radicalen die bij deze reacties ontstaan kunnen ofwel opnieuw ontbinden in de reagentia, ofwel verdere reacties ondergaan die grotendeels leiden tot carboxylzuren. De sterke temperatuursafhankelijkheid van de ontbindingsreacties verklaart het verwaarloosbaar belang van dit mechanisme in

het grootste deel van de troposfeer (bij $T < 220$ K). Door middel van 3-dimensionele modelberekeningen hebben wij de mogelijke impact van dit mechanisme geëvalueerd voor formaldehyde en aceton. We vonden aldus dat het mechanisme kan instaan voor 30% of meer van de totale verdwijning van deze verbindingen in het tropische tropopauzegebied, met tevens significante effecten op de OH en HO₂ radicaalconcentraties.

We hebben een gedetailleerd model van het bladerdak van de vegetatie ontwikkeld voor het schatten van de temperatuur en de stralingsfluxen ter hoogte van de bladeren (J.-F. M.). Op deze manier konden de veelgebruikte algoritmen van Guenther et al. (1995) voor de berekening van biogene emissies geëvalueerd worden voor fluxmetingen van geselecteerde campagnes, en werden bovendien alternatieve algoritmen getest. De performantie van het model is goed, behalve op een plaats in Amazonia en op een plaats met gemiddelde breedtegraad in de lente en in de herfst, waarvoor het model de fluxen sterk overschat. Op basis van het model voor het bladerdak en met behulp van de beschikbare klimatologieën voor parameters betreffende meteorologie en vegetatie werden de globale emissies van isopreen en de monoterpenen geschat met een resolutie van 0.5°. De berekeningen tonen aan dat het verschil in temperatuur tussen blad en omgevende lucht de emissies kan doen toenemen met 30 procent of meer in subtropische gebieden gedurende het droogteseizoen.

Een alternatieve benadering voor het schatten van de emissies van reactieve verbindingen, waarbij gebruik gemaakt wordt van een globaal chemie-transport model, werd ontwikkeld (J.-F. M.). De emissies in het model worden geoptimaliseerd door het minimaliseren van het verschil tussen de voorspellingen van het model en een set van atmosferische waarnemingen. Het vernieuwend aspect van onze studie bestaat in het gebruik van de techniek van het "adjunct model". Deze methode werd met succes toegepast voor de optimalisatie van de emissies van koolstofmonoxide en van de stikstofoxiden. De methode is ook geschikt voor het schatten van de emissies van biogene vluchtige organische stoffen, gebaseerd op satellietwaarnemingen van hun oxidatie-nevenproducten formaldehyde en koolstofmonoxide.

Tot slot werd het globaal model IMAGES gebruikt (J.-F. M.) voor het voorspellen van de samenstelling van de troposfeer voor de huidige, alsook voor toekomstige omstandigheden. Dit gebeurde in het kader van de vergelijking van modellen

onder toezicht van IPCC. Deze simulaties zijn gebaseerd op verschillende scenario's van antropogene emissies. Deze scenario's houden rekening met mogelijke toekomstige wijzigingen in de bevolking en met mogelijke economische en technologische veranderingen, alsook met het effect van verordeningen voor het verminderen van de nadelige effecten van deze emissies. De resultaten van deze studies maken deel uit van het laatste IPCC-TAR rapport.

Sleutelwoorden: troposfeer, ozon, secundaire organische aërosols, biogene emissies, vluchtige organische stoffen, oxidatiemechanismen, oxiderend vermogen van de atmosfeer.