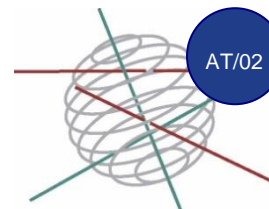


# BIOSOL - Resultaten



## Vormingsmechanismen, merkerverbindingen en brontoewijzing voor BIOgene atmosferische aerosolen.

DUUR VAN HET PROJECT  
15/12/2005 – 31/12/2010

BUDGET  
1 045 872 €

### SLEUTELWOORDEN

Atmosphere, biogenic volatile organic compounds, secondary organic aerosols, indicator compounds, smog chambers, forested sites.

### CONTEXT

Biogene vluchtige organische verbindingen (BVOC's) spelen een belangrijke rol in de atmosferische chemie en geven aanleiding tot secundaire aerosolen, die effecten hebben op het klimaat en de gezondheid van de mens. Stijging van de temperatuur en de CO<sub>2</sub> concentratie zullen leiden tot een toename van de plantenfotosynthese en -groei en de uitstoot van BVOC's, die op hun beurt zullen leiden tot een hogere aerosolbelasting van natuurlijke bronnen en deels de afgenomen afkoeling van antropogene aerosolen zullen tegenwerken. Er is evenwel een aanzienlijk gebrek aan kennis over de vorming van nieuwe deeltjes uit BVOC's en over de chemische samenstelling van natuurlijke aerosolen.

### DOELSTELLINGEN

De doelstellingen van het project waren: (1) studie van de vormingsmechanismen van secundair organisch aerosol (SOA) uit isopreen en andere BVOC's, nagaan van hun rol in deeltjesvorming en -groei, onderzoek naar het relatief belang van homogene foto-oxidatie- en multi-fase processen en modellering van de processen; (2) identificatie van deeltjesfase oxidatieproducten van isopreen en andere BVOC's, die kunnen worden aangewend als indicatorverbindingen voor brontoewijzing, en ontwikkeling/aanwending van nieuwe analytische technieken hierbij; en (3) bepaling van de bijdrage van de BVOC's tot het organisch aerosol voor een aantal sites in Europa.

### CONCLUSIES

Voor doelstelling (1) werden experimenten verricht in het laboratorium, in drie bosrijke Europese sites, tijdens een cruise in de Atlantische Oceaan en op een afgelegen eiland in de zuidelijke Indische Oceaan. De BVOC's, hun vluchtige organische oxidatieproducten en kritische anorganische spoorstoffen werden gemeten en er werden aerosolmonsters genomen voor uitgebreide chemische analyses; daarnaast werden in-situ metingen verricht van de deeltjesaantal concentraties en grootteverdelingen, van ionenspectra en van de deeltjesmassa (PM) en aerosol organische koolstof (OC) en ook metingen van de straling en meteorologische parameters.

In samenwerking met Caltech werd onderzoek gedaan om inzicht te verkrijgen in de vormingsmechanismen van SOA van isopreen, met nadruk op de mechanismen die leiden tot de vorming van 2-methyltetrolen, 2-methylglycerinezuur (2-MG) en humuszuurachtige substanties (HULIS). Er werd een uitgebreide reeks smogkamerexperimenten verricht onder verschillende voorwaarden, voornamelijk bij lage en hoge NO<sub>x</sub> concentratieniveaus en met en zonder zaadaerosol. Er werd vastgesteld dat de chemische natuur van het smogkamer SOA duidelijk verschilde voor de twee NO<sub>x</sub> regimes. Bij hoge NO<sub>x</sub> niveaus hadden de SOA componenten een zuur karakter en werden ze gevormd door de verdere oxidatie van methacroleïne; andere eerste-generatie gasfase producten bleken niet bij te dragen tot vorming van het hoge-NO<sub>x</sub> SOA. Daarentegen was het lage-NO<sub>x</sub> SOA neutraal wegens de vorming van polyolen en organische peroxiden. Oligomerisatie was een belangrijk isopreen SOA vormingspad bij zowel lage als hoge NO<sub>x</sub> niveaus. De natuur van de oligomeren was evenwel duidelijk verschillend in de twee NO<sub>x</sub> regimes. De hoge-NO<sub>x</sub> oligomeren werden gekarakteriseerd als oligo-esters met 2-MG als monomere eenheid, terwijl de lage-NO<sub>x</sub> oligomeren werden geïdentificeerd als hemiacetalderivaten van de 2-methyltetrolen. Op basis van de resultaten van deze studie werden mechanismen voorgesteld voor de vorming van isopreen SOA bij zowel hoge als lage NO<sub>x</sub> niveaus.



## BIOSOL - Resultaten

Vormingsmechanismen, merkerverbindingen en brontoewijzing voor BIOgene atmosferische aerosolen

In samenwerking met Caltech en US EPA werden smogkamerexperimenten uitgevoerd om het mechanisme van organosulfaatvorming van biogeen SOA te onderzoeken. Verder werden gearchiveerde isopreen SOA monsters en omgevingsaërosolmonsters, die waren genomen in de zuidoostelijke VS en in K-puszta, Hongarije, onderzocht op aanwezigheid van organosulfaten en nitrooxy organosulfaten. Voor de structuurkarakterisering werden alleen SOA componenten weerhouden die ook voorkwamen in fijn omgevingsaërosol. Door vergelijking van de massaspectrometrische resultaten bekomen voor zowel de SOA als de omgevingsaërosolmonsters konden tot hiertoe ongekende componenten in fijn omgevingsaërosol worden gekarakteriseerd als organosulfaten van isopreen,  $\alpha$ -pineen,  $\beta$ -pineen en limoneen. Dit toont aan dat organosulfaatvorming een zeer algemeen mechanisme is voor de vorming van fijn omgevingsaërosol. Verschillende van de gekarakteriseerde organosulfaten zijn bruikbaar als indicatorverbindingen voor de vorming van biogeen SOA onder zure omstandigheden. Voor wat de bijdrage betreft van organosulfaten tot de totale organische massafractie in omgevingsaërosol, toonden berekeningen voor PM10 monsters van de 2003 K-puszta zomercampagne aan dat deze tot 30% kan oplopen.

Van 24 mei tot 29 juni 2006 vond een uitgebreide veldcampagne plaats op de bosrijke K-puszta site in Hongarije. Van de start van de campagne tot 11 juni was het ongebruikelijk koud met dagelijkse maximumtemperaturen tussen 12 en 23 °C, maar vanaf 12 juni werden hogere temperaturen genoteerd met dagelijkse maxima van 24 tot 36 °C. Uit de data voor de vluchtige organische verbindingen (VOC's) en hun oxidatieproducten bleek zeer duidelijk dat de atmosferische niveaus van deze verbindingen veel hoger waren in de warme periode dan in de koude. Dit verschil is te verwachten gezien zowel de vorming als de uitstoot van de VOC's door de vegetatie toenemen met licht en temperatuur. Er werd ook een toename met de temperatuur waargenomen voor de 24-u (of dag of nacht) gemiddelde concentraties van de fijne PM en fijne OC (waarbij fijn = PM2,5), die werden berekend uit de gegevens van de in-situ instrumenten, en voor een aantal componenten in de filtermonsters, zoals de dicarbonzuren (DCA's) en de bodemstofelementen. Uit de in-situ metingen van de deeltjesaantal concentraties en grootteverdelingen en van de ionenspectra bleek dat er ongeveer om de twee dagen deeltjesproductie-episoden optraden, wat erg dikwijls is. Er scheen geen verband te bestaan tussen de deeltjesproductie-episoden en de in-situ VOC, fijne PM of fijne OC niveaus. Organisch materiaal (OM), dat werd berekend als 1,8 OC, was de belangrijkste aërosolcomponent in zowel PM2,5 als PM10 en in zowel de koude als warme perioden en het vertegenwoordigde tussen 40 en 50% van de gravimetrische PM. Sulfaat was de tweede component in PM2,5, met procentuele bijdragen van 22-24%.

Uit de resultaten voor OC, elementaire koolstof (EC) en de VOC's, die in de loop van 2007 werden bekomen voor de bosrijke site "De Inslag", Brasschaat, bleek dat de site duidelijk beïnvloed is door antropogene activiteiten. Dit is duidelijk in tegenstelling tot de twee andere bosrijke sites, die in dit project werden bestudeerd. De fijne deeltjesfractie monsters, die waren genomen met het Hi-Vol dichotome monsternemingsapparaat (HVDS), werden geanalyseerd voor anorganische en organische ionen door middel van ionenchromatografie (IC) en voor verschillende organische verbindingen door middel van vloeistofchromatografie/ massaspectrometrie (LC/MS). Gekende en nieuwe indicatorverbindingen voor  $\alpha$ -pineen en een aantal organosulfaten, waaronder nitrooxy sulfaten met een moleculair gewicht (MW) van 295, werden gedetecteerd en gekwantificeerd. Het was merkwaardig dat zeer lage concentraties van de MW 295 SOA indicatorverbindingen werden gemeten tijdens de eerste nachten van de campagne (met maximum dagtemperaturen > 22 °C). Deze resultaten doen vermoeden dat deze  $\alpha$ -pineen SOA indicatorverbindingen worden gevormd tijdens nachten die volgden op dagen waarbij het uitgestoten  $\alpha$ -pineen niet volledig werd geoxideerd, zodat een gedeelte ervan overbleef voor NO<sub>3</sub> oxidatie, die doorgaat gedurende de nacht. De totale bijdrage van de gemeten organische verbindingen tot de OC was gemiddeld 5,3% (met 4,1% voor de IC verbindingen en 1,2% voor de LC/MS verbindingen).

Van 1 tot 31 augustus 2007 werd een uitgebreide veldcampagne gehouden in de SMEAR II bosrijke site in Hyytiälä, Finland. Globaal gezien was het gedurende de campagne mooi weer met weinig regen. De dagelijkse gemiddelde temperatuur steeg van 13,4 °C op 1 augustus tot ongeveer 20 °C in de periode van 6-13 augustus en daalde daarna tot 6,1 °C op 31 augustus, met een secundair maximum van 17 °C op 22-24 augustus. Uit de tijdsreeks van de in-situ data voor de BVOC's bleek dat de hoogste concentraties aan monoterpenen werden waargenomen in de nachten van 7, 8 en 9 augustus, dus direct na het begin van de warme periode. Wanneer we daggemiddelden in beschouwing namen, was er duidelijk enig verband tussen de concentraties van de BVOC's en de temperatuur, met hogere niveaus bij hogere temperatuur. De tijdsreeks voor de in-situ fijne PM en fijne OC verschilde van deze voor de BVOC's. De OC niveaus (en in mindere mate ook de PM niveaus) bleven toenemen vanaf het begin van de campagne tot 13 augustus en daalden nadien, met een secundair maximum op 22 tot 24 augustus.



## BIOSOL - Resultaten

### Vormingsmechanismen, merkerverbindingen en brontoewijzing voor BIOgene atmosferische aerosolen

Er bleek dus weinig verband te bestaan tussen de lokale concentraties van de BVOC's en de fijne OC op de SMEAR II site. Er wordt gedacht dat de niveaus aan fijne OC meer verband houden met de totale BVOC uitstoot windopwaarts van de site tijdens de laatste 5 dagen of zo van het luchtmassatransport dan met de lokale BVOC concentraties op SMEAR II zelf. De massadeeltjesgrootteverdelingen voor de OC, zoals gemeten in afzonderlijke dag en nacht cascade impactormonsters, die waren genomen bij de relatieve luchtvochtigheid (RH) van de omgeving, piekten in het gebied van de accumulatie-deeltjesgrootte, maar er was ook een duidelijke grove mode met piek rond ongeveer 3-4  $\mu\text{m}$  aërodynamische diameter. Zoals tijdens de 2006 zomercampagne in K-pusztá was er weinig EC in het aërosol in SMEAR II en het grootste deel van de fijne OC was wateroplosbaar (nl. 63%). De PM<sub>2,5</sub> monsters van de HVDS werden door middel van IC geanalyseerd voor anorganische en organische ionen. De gemeten organische verbindingen vertegenwoordigden gemiddeld 2,0% van de OC en 3,1% van de wateroplosbare OC (WSOC). Deze percentages zijn ongeveer een derde lager dan deze gevonden voor K-pusztá. De resultaten, die voor de lage-volume filtermonsters waren bekomen, werden gebruikt om na te gaan in hoeverre aërosol massa "closure" kon worden bereikt. Acht aërosoltypes (componenten) werden beschouwd in de berekening. Organisch materiaal was duidelijk de overheersende component in zowel PM<sub>2,5</sub> als PM<sub>10</sub>. Het vertegenwoordigde 73% en 64% van de gemiddelde gravimetrische PM in respectievelijk PM<sub>2,5</sub> en PM<sub>10</sub> en werd in beide gevallen gevolgd door niet-zeezout sulfaat, dat respectievelijk 25% en 17% vertegenwoordigde in PM<sub>2,5</sub> en PM<sub>10</sub>.

Uit de OC en EC data voor de oceanische cruise in 2006 in de Noordelijke Hemisfeer (NH) bleek dat er een grote impact was van continentaal aërosol en van aërosol, dat afkomstig was van de verbranding van fossiele brandstoffen. Dit was in contrast met de OC en EC data voor Amsterdam Eiland in de zuidelijke Indische Oceaan. Op deze laatste site was EC beneden de detectielimiet en was de OC concentratie beduidend lager dan tijdens de NH cruise. Gemeenschappelijk voor de twee mariene studiegebieden was dat slechts ongeveer 30% van de fijne OC wateroplosbaar was. Dit percentage is gelijkaardig aan dat voor stedelijke sites, waar de OC vooral bestaat uit primair organisch aërosol van de verbranding van fossiele brandstoffen. Het blijkt dus dat de fijne OC voor onze twee oceanische studiegebieden ook vooral primair was. Er is gesuggereerd geworden dat de SOA van isopreen een belangrijke bron van wolkcondensatiekernen kan zijn in sommige oceanische gebieden. Er was duidelijk geen evidentie voor SOA van isopreen in de monsters van de NH cruise noch in deze van Amsterdam Eiland. In zowel de grove als fijne deeltjesfracties van de HVDS monsters van Amsterdam Eiland was zeezout het belangrijkste aërosoltype; organisch aërosol vertegenwoordigde minder dan 10% van de droge aërosolmassa. Voor wat de gemeten organische verbindingen betreft, was methaansulfonaat, een gas-tot-deeltjes omzettingproduct van dimethylsulfide dat door marien fytoplankton wordt uitgestoten, de belangrijkste component van de fijne WSOC met een gemiddelde bijdrage van ongeveer 17%. Verder konden ook verschillende organosulfaten worden gekarakteriseerd in de fijne WSOC (hun bijdrage was gemiddeld 0,8%); deze verbindingen werden toegeschreven aan de oxidatie van primaire algenbiomassa.

Voor wat doelstelling (2) van BIOSOL betreft, werd werk verricht om belangrijke deeltjesfase oxidatieproducten van  $\alpha$ -pineen, die in beduidende concentraties in fijn omgevingsaërosol aanwezig zijn, structureel te karakteriseren. Door gebruik te maken van massaspectrometrische technieken en synthese van referentieverbindingen werden de structuren van twee belangrijke  $\alpha$ -pineen SOA indicatorverbindingen met MWs van 148 en 204 geïdentificeerd als respectievelijk 3-hydroxyglutaarzuur en 3-methyl-1,2,3-butaantricarbonsuur (MBTCA). Er werd een vormingsmechanisme voor MBTCA voorgesteld dat gebaseerd is op OH-geïnitieerde oxidatie in de aanwezigheid van NO<sub>x</sub>. Verder werden er grote inspanningen gedaan om de structuur op te helderen van een indicatorverbinding met MW 172 en aanverwante verbindingen, die worden gevormd tijdens zowel foto-oxidatie als ozonolyse van  $\alpha$ -pineen (en andere BVOC's) en ook voorkomen in fijn omgevingsaërosol met conifeervegetatie. De MW 172 verbinding werd gekarakteriseerd als het lacton-bevattend terpenylzuur. Terpenylzuur vertoont unieke niet-covalente dimeer-vormende eigenschappen in negatieve ionen electrospray ionisatie massaspectrometrie [(-)ESI] en speelt vermoedelijk een belangrijke rol tijdens de initiële deeltjesvorming.

Voor wat betreft doelstelling (3) hebben we de bijdrage van de BVOC's tot het organisch aërosol bepaald voor PM<sub>2,5</sub> monsters, die in de zomer van 2003 waren genomen in een gemengd loofbos in Jülich, en voor de PM<sub>2,5</sub> deeltjesfractie van de HVDS monsters afkomstig van de 2003 zomercampagne in K-pusztá. Hierbij werd gebruik gemaakt van de op laboratoriumexperimenten gebaseerde massafracties van indicatorverbindingen ( $f_{\text{SOC}}$ ), die door Kleindienst et al. [2007] werden bepaald met behulp van gaschromatografie/massaspectrometrie (GC/MS). Voor de K-pusztá monsters werd de gemiddelde bijdrage van isopreen secundaire organische koolstof (SOC) en  $\alpha$ -pineen SOC gemiddeld geschat op respectievelijk 6,9% en ten minste 4,8% van de PM<sub>2,5</sub> OC; voor de Jülich monsters waren de gemiddelde bijdragen van isopreen en  $\alpha$ -pineen SOC respectievelijk 2,5% en ten minste 2,4%. Hoewel de data voor  $\alpha$ -pineen SOC moeten worden beschouwd als minimumwaarden gezien niet alle indicatorverbindingen werden gemeten, die vereist zijn om  $\alpha$ -pineen SOC te bepalen, zijn de bekomen percentages duidelijk lager dan verwacht. Alhoewel de onzekerheid, die geassocieerd is met onze waarden, ten minste een factor 2 bedraagt, kunnen we ons toch de vraag stellen in hoeverre de  $f_{\text{SOC}}$  waarden van Kleindienst et al. [2007] bruikbaar zijn voor fijn organisch aërosol van verschillende omgevingen en voor verschillende niveaus aan NO<sub>x</sub> concentraties, oxidantia, RH, en andere omgevingsparameters. Meer laboratoriumstudies zijn wenselijk voor de bepaling van  $f_{\text{SOC}}$  waarden in verschillende omstandigheden (en ook voor bijkomende BVOC's). Er wordt ook voorgesteld om bijkomende analysetechnieken, zoals LC/MS, naast GC/MS aan te wenden in toekomstige studies over  $f_{\text{SOC}}$ .



## BIOSOL - Resultaten

Vormingsmechanismen, merkerverbindingen en brontoewijzing voor BIOgene atmosferische aerosolen

### BIJDRAGE AAN EEN BELEID INZAKE DUURZAME ONTWIKKELING

Atmosferische aerosolen hebben zowel een directe als een indirecte invloed op het klimaat door de verstrooiing en absorptie van zonne- en terrestrische straling en door hun effecten op de vorming en levensduur van wolken. Er wordt aangenomen dat het netto-effect van aerosolen (en zeker dat van biogene aerosolen) afkoeling is, zodat aerosolen in zekere mate de globale opwarming compenseren, die veroorzaakt wordt door de broeikasgassen. Aerosolen hebben evenwel ook een invloed op de gezondheid en het welzijn van de mens en daarom moeten hun concentraties worden gereduceerd, tenminste op lokale en regionale schaal waar de bevolking aan de aerosolen is blootgesteld. Het feit dat aerosolen zowel gunstige als schadelijke aspecten vertonen leidt tot een dilemma. Bepaalde aerosoltypes, zoals elementaire koolstof (zwarte koolstof, roet), geven aanleiding tot opwarming en zijn ook schadelijk voor de mens, zodat de concentraties van deze aerosolen moeten worden verlaagd. Anderzijds leiden de meeste biogene aerosolen tot afkoeling en er wordt aangenomen dat ze vrij onschadelijk zijn, zodat hun concentraties niet moeten worden gereduceerd. Het project droeg bij tot de opheldering van de vormingsmechanismen van biogene aerosolen. Er werden verschillende nieuwe merkerverbindingen voor die aerosolen ontdekt; die merkers werden aangewend om de bijdrage van de BVOC's tot het organisch aerosol in te schatten en ze kunnen worden gebruikt in toekomstige toewijzingen van goedaardige aerosolen op lokale, regionale en globale schaal. De werkzaamheden, die in dit project werden verricht, dragen daarom bij tot de doelstellingen van beleidsadviseurs en beleidsmakers, die betrokken zijn bij het klimaat en de gezondheid van de mens.

### CONTACT INFORMATION

#### Coordinator

##### **Willy Maenhaut**

Universiteit Gent (UGent)  
Department of Analytical Chemistry  
Institute for Nuclear Sciences  
Proeftuinstraat 86  
B-9000 Gent  
Tel: +32 (0)9 264 65 96  
Fax: +32 (0)9 264 66 99  
Willy.Maenhaut@UGent.be

#### Partners

##### **Magda Claeys**

Universiteit Antwerpen (UA)  
(Campus Drie Eiken)  
Department of Pharmaceutical Sciences  
Universiteitsplein 1  
B-2610 Antwerpen  
Tel: +32 (0)3 820 27 07  
Fax: +32 (0)3 820 27 34  
magda.claeys@ua.ac.be

##### **Ivan Janssens**

Universiteit Antwerpen (UA)  
(Campus Drie Eiken)  
Department of Biology  
Universiteitsplein 1  
B-2610 Antwerpen  
Tel: +32 (0)3 820 22 55  
Fax: +32 (0)3 820 22 71  
ivan.janssens@ua.ac.be

##### **Markku Kulmala**

University of Helsinki (UHelsinki)  
Department of Physical Sciences  
Division of Atmospheric Sciences  
P.O. Box 64 (Gustaf Hällstömin katu 2)  
FIN-00014 Helsinki  
Finland  
Tel: +358 (0)9 191 507 56  
Fax: +358 (0)9 191 508 60  
markku.kulmala@helsinki.fi

