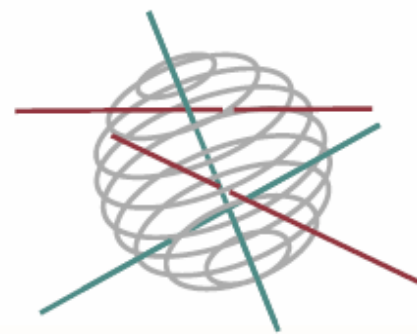


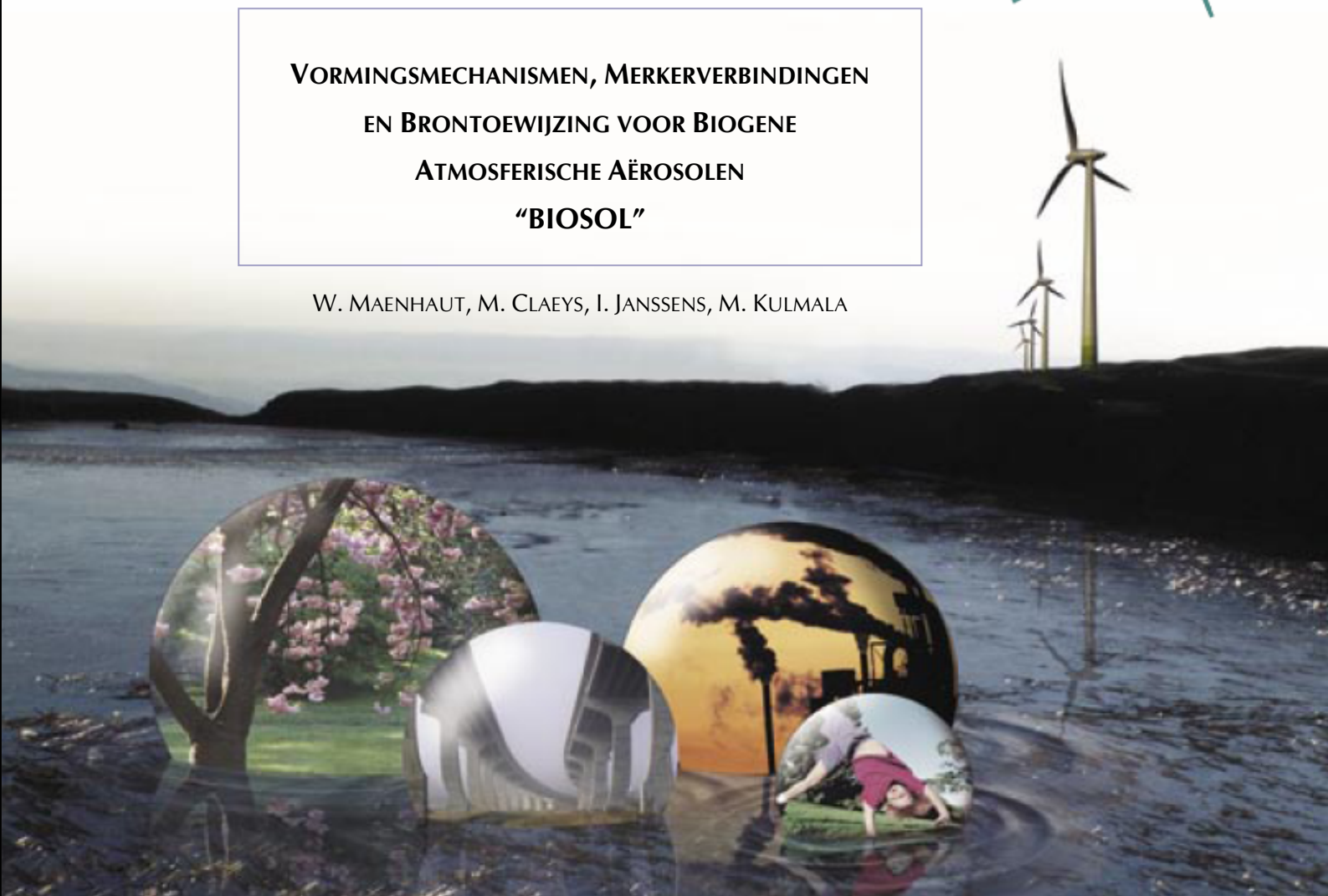
# SSD

SCIENCE FOR A SUSTAINABLE DEVELOPMENT



VORMINGSMECHANISMEN, MERKERVERBINDINGEN  
EN BRONTOEWIJZING VOOR BIOGENE  
ATMOSFERISCHE AËROSOLEN  
“BIOSOL”

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



ENERGY 

TRANSPORT AND MOBILITY 

AGRO-FOOD 

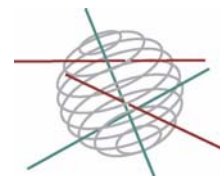
HEALTH AND ENVIRONMENT 

CLIMATE 

BIODIVERSITY 

ATMOSPHERE AND TERRESTRIAL AND MARINE ECOSYSTEMS 

TRANSVERSAL ACTIONS 



**Atmosfeer**



EINDVERSLAG FASE 1  
SAMENVATTING

**VORMINGSMECHANISMEN, MERKERVERBINDINGEN  
EN BRONTOEWIJZING VOOR BIOGENE  
ATMOSFERISCHE AËROSOLEN**

**“BIOSOL”**

**SD/AT/02A**

Promotoren

**Willy MAENHAUT**

Universiteit Gent (UGent)

Department of Analytical Chemistry

Institute for Nuclear Sciences Research group

“Tropospheric Aerosol Research and Nuclear Microanalysis”

Proeftuinstraat 86, B-9000 Gent

Tel: + 32-9-264.65.96 - Fax: + 32-9-264.66.99

Willy.Maenhaut@UGent.be

**Magda CLAEYS**

Universiteit Antwerpen (UA)

Department of Pharmaceutical Sciences

Research group “Bio-organic Mass Spectrometry”

Universiteitsplein 1, B-2610 Antwerpen

Tel: + 32-3-820.27.07 - Fax: + 32-3-820.27.40

magda.claeys@ua.ac.be

**Ivan JANSSENS**

Universiteit Antwerpen (UA)

Department of Biology

Research group “Plant and Vegetation Ecology”

Universiteitsplein 1, B-2610 Antwerpen

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, Finland

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  
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: 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. ***Vormingsmechanismen, merkerverbindingen en brontoewijzing voor biogene atmosferische aërosolen "BIOSOL"***  
Eindverslag fase 1 Samenvatting. Brussel : Federaal Wetenschapsbeleid 2009 – 8 p. (Onderzoeksprogramma Wetenschap voor een Duurzame ONtwikkeling )

## ABSTRACT

Biogene vluchtige organische verbindingen (BVOC's) spelen een belangrijke rol in de atmosferische chemie en geven aanleiding tot secundaire aërosolen, 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 aërosolbelasting van natuurlijke bronnen en deels de afgenomen afkoeling van antropogene aërosolen 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 aërosolen.

De doelstellingen van het project zijn: (1) studie van de vormingsmechanismen van secundair organisch aërosol (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 aërosol voor een aantal sites in Europa.

Voor doelstelling (1) werden tijdens Fase I van BIOSOL 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 spoorgassen werden gemeten en er werden aërosolmonsters 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 aërosol 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 zaadaërosol. 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 (MACR); andere eerste-generatie gasfase producten bleken niet bij te dragen tot vorming van hoge-

NO<sub>x</sub> SOA. Daarentegen was het lage-NO<sub>x</sub> SOA neutraal van natuur wegens de vorming van polyolen en organische peroxiden en MACR leverde geen bijdrage tot dit SOA. Zuurkatalyse bleek een grotere rol te spelen voor lage NO<sub>x</sub> niveaus. Verder werd vastgesteld dat organische peroxiden een belangrijke bijdrage leverden tot de lage-NO<sub>x</sub> SOA massa [~61% voor nucleatie-experimenten (dit zijn experimenten zonder zaadaërosol) en ~25% en 30% voor respectievelijk de experimenten met droog en zuur zaadaërosol]. Oligomerisatie was een belangrijk isopreen SOA vormingspad voor 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, waarbij hun vorming kon worden verklaard door deeltjesfase veresteringsreacties met 2-MG als de monomere eenheid. Deze oligo-esters vertegenwoordigden een substantiële fractie (~22-34%) van de hoge-NO<sub>x</sub> SOA massa. In de lage-NO<sub>x</sub> smogkamerexperimenten met isopreen werden tracerverbindingen voor isopreenoxidatie in de omgevingslucht waargenomen, die reeds waren gedetecteerd in monsters van het Amazonegebied. Deze omvatten C<sub>5</sub>-alkeentriolen en hemiacetaldimeren, die voor het eerst in een gecontroleerd laboratoriumexperiment werden waargenomen, wat suggereert dat de oxidatievoorwaarden, die in deze experimenten werden aangewend, relevant zijn voor afgelegen gebieden van de wereld. Er werd verklaard dat de hemiacetaldimeren het resultaat zijn van de reactie van 2-methyltetrolen met C<sub>5</sub>-alkeentriolen. De detectie van de C<sub>5</sub>-alkeentriolen en onstabiele producten, die tentatief werden gekarakteriseerd als 2-methyltetrolpermaatderivaten, leverde aanduidingen op voor de omlegging van hydroxyperoxyradicalen of de ontbinding/omlegging van hydroperoxiden, die worden gevormd in de initiële oxidatie (door OH/O<sub>2</sub>) van isopreen, naar C<sub>5</sub>-alkeentriolen en epoxydiolen. Door verdere zuurgekatalyseerde hydrolyse vormen de epoxydiol-tussenproducten, die het resultaat zijn van de laatste ontbinding/omleggingsreactie, wellicht 2-methyltetrolen in de deeltjesfase. Op basis van de resultaten van deze studie werden mechanismen voorgesteld voor de vorming van isopreen SOA voor zowel hoge als lage NO<sub>x</sub> niveaus.

BIOSOL partner P2 werkte mee aan de interpretatie van resultaten voor organosulfaten die door Caltech en US EPA waren bekomen in smogkamerexperimenten met isopreen en α-pineen. In deze studie werden experimenten verricht voor verschillende NO<sub>x</sub> niveaus in de afwezigheid en aanwezigheid van zwavelzuur zaadaërosol. Over het volledig bereik van NO<sub>x</sub> niveaus werden sulfaatesters in het isopreen en α-pineen SOA geïdentificeerd en structureel gekarakteriseerd. De sulfaatesters vertegenwoordigden een grotere fractie van de SOA massa met toenemende zuurtegraad van het zaadaërosol, wat een verklaring geeft voor het "zuur effect" in de vorming van SOA. Veel van de isopreen en α-pineen sulfaatesters, die waren geïdentificeerd in de smogkamerexperimenten, werden ook waargenomen in aërosolmonsters, die waren genomen in de zuidoostelijke VS en in K-pusztá, Hongarije, wat de atmosferische

relevantie van deze deeltjesfase reactieproducten aantoont. De isopreen en  $\alpha$ -pineen foto-oxidatieproducten, waarvoor organosulfaatderivaten werden geïdentificeerd, omvatten 2-methyltetrolen, 2-methyltetrol *mono*-nitraat derivaten, 2-MG en  $\alpha$ -pinaan-diolhydroxynitraat.

In samenwerking met de Universiteit van Kuopio werden plantengroei-kamer experimenten uitgevoerd. Er werd SOA gevormd uit BVOC's dat werd uitgestoten door Schotse pijnboom (*Pinus sylvestris* L) en Noorse spar (*Picea abies*) na triggeren van de planten met methyljasmonaat. Sommige van de waargenomen SOA verbindingen werden geïdentificeerd als *cis*-pijnzuur en *cis*-pinonzuur, die gekende ozonolyse producten zijn van  $\alpha$ -pineen. Er werden ook analogen waargenomen van  $\Delta^3$ -careen, dat een belangrijk monoterpeen is dat wordt uitgestoten door het Schotse pijnboomgebladerte. Verder werden sommige verbindingen tentatief toegewezen als 10-hydroxy-*cis*-pinonzuur en het  $\Delta^3$ -careen analoog daarvan.

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. De oorsprong van de luchtmassa's was ook erg verschillend in de twee periodes. Tijdens de koude periode (24 mei – 11 juni 2006) kwamen de luchtmassa's van het noordwesten en vonden ze dikwijls hun oorsprong boven de Noordzee en/of de Atlantische Oceaan. Gedurende de warme periode (12-29 juni 2006) daarentegen hadden de luchtmassa's essentieel een continentaal karakter en stagneerden ze meer. Uit de data voor de 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. De regressie van de hoge-tijdsresolutie data voor isopreen in functie van de luchttemperatuur duidde aan dat er een toename was van een factor 4 in isopreenconcentratie per 10°C toename in temperatuur. Dit is veel hoger dan de waarde, die typisch wordt waargenomen voor biologische reacties (die ongeveer een factor 2 is). 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 = PM<sub>2,5</sub>), die werden berekend uit de gegevens van de in-situ instrumenten, en voor een aantal componenten in de filtermonsters. Uit de in-situ metingen van de deeltjesaantal concentraties en grootteverdelingen en van de ionenspectra bleek dat er ongeveer om de twee dagen deeltjesproductie-episodes optraden, wat erg dikwijls is. Tijdens deze episodes steeg de totale deeltjesaantal concentratie in het 10 nm – 1  $\mu$ m deeltjesgroottebereik van een achtergrondconcentratie van enkele duizenden deeltjes naar aantallen van tientallen duizenden deeltjes per cm<sup>3</sup>. De laagst geno-

teerde concentratie was rond de  $800 \text{ cm}^{-3}$  en de hoogste meer dan  $40.000 \text{ cm}^{-3}$ . Op het eerste gezicht scheen er geen verband te bestaan tussen de deeltjesproductie-episodes en de in-situ VOC, fijne PM of fijne OC niveaus. Elementaire koolstof (EC) vertegenwoordigde slechts een kleine fractie van de totale koolstof (TC, met  $\text{TC} = \text{OC} + \text{EC}$ ), wat er op wees dat de K-pusza site niet erg was beïnvloed door auto uitlaatgassen of door andere vormen van verbranding van fossiele brandstoffen. Ongeveer 60% van de fijne OC was wateroplosbaar, wat aanduidt dat een grote fractie van de OC bestond uit geoxigeneerd organisch materiaal, met inbegrip van SOA. Organisch materiaal (OM), dat werd berekend als 1,8 OC, was de belangrijkste aërosolcomponent in zowel PM<sub>2,5</sub> als PM<sub>10</sub> 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 PM<sub>2,5</sub>, met procentuele bijdragen van 22-24%. Wegens de hoge concentraties aan sulfaat en OM in PM<sub>2,5</sub> worden belangrijke concentraties aan organosulfaten verwacht en die zouden een belangrijke bijdrage kunnen leveren tot de HULIS. Dit zal worden onderzocht door gedetailleerde organische analyses.

Uit de resultaten voor OC, 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. Uit de gedetailleerde organische analyse van de aërosolmonsters van Brasschaat en vergelijking met de aërosolsamenstelling van de twee andere sites hopen we inzicht te verkrijgen in hoever de antropogene emissies de samenstelling van het biogeen SOA beïnvloeden.

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  $13.4^\circ\text{C}$  op 1 augustus tot ongeveer  $20^\circ\text{C}$  in de periode van 6-13 augustus en daalde daarna tot  $6.1^\circ\text{C}$  op 31 augustus, met een secundair maximum van  $17^\circ\text{C}$  op 22-24 augustus. De luchtmassa's kwamen meestal uit het westen, met uitzondering voor de periode van 9 tot 14 augustus, wanneer er eerst een recirculatiepatroon was en ze op 13 en 14 augustus uit het zuiden kwamen. In de periode van 10-13 augustus was er extensieve biomassaverbranding in het zuidelijk deel van Europees Rusland, die gezien het luchtmassatransport onze metingen in SMEAR II kon hebben beïnvloed. 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 min-

dere 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. 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  $\mu\text{m}$  aerodynamische diameter (AD). Voor de dagmonsters waren er twee duidelijk gescheiden submicrometer modes aanwezig met pieken rond ongeveer 0,3 en 0,7  $\mu\text{m}$  AD, aangeduid als "condensatie" en "druppel" modes, terwijl de twee modes voor de nachtmonsters vrijwel steeds samensmolten tot één brede accumulatiemode. De vorming van de "druppel" mode wordt uitgelegd door activatie van condensatie mode deeltjes om mist of wolkendruppels te vormen, gevolgd door waterige-fase chemie in de mist of wolken en daarna verdamping van de mist of wolken. Voor wat de brede accumulatiemode tijdens de nacht betreft, deze is waarschijnlijk het gevolg van hygroscopische groei van de OC. De RH steeg tijdens de nacht tot 80-100%, terwijl ze gewoonlijk daalde tot wel beneden de 60% tijdens de dag. Zoals tijdens de 2006 zomercampagne in K-puszta was er weinig EC in het aerosol in SMEAR II en het grootste deel van de fijne OC was wateroplosbaar (nl. 63%).

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 aerosol en van aerosol, 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. Op bosrijke sites, die weinig beïnvloed worden door antropogene activiteiten, zoals K-puszta en SMEAR II, en waar een belangrijke fractie van de fijne OC waarschijnlijk SOA is, is ongeveer tweemaal zoveel OC wateroplosbaar. Het percentage van 30% voor onze mariene monsters is gelijkaardig aan dat voor stedelijke sites, waar de OC vooral bestaat uit primair organisch aerosol van de verbranding van fossiele brandstoffen. Het ziet er naar uit 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 noch van monoterpenen in de monsters van de NH cruise. Of SOA van deze BVOC's



belangrijk is voor Amsterdam Eiland zal worden uitgemaakt door de geplande gedetailleerde organische analyses van de monsters van deze site.

Voor wat doelstelling (2) van BIOSOL betreft, werd werk verricht om belangrijke deeltjesfase oxidatieproducten of  $\alpha$ -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 merkerverbindingen met moleculaire gewichten (MWs) van 148 en 204 overtuigend geïdentificeerd als respectievelijk 3-hydroxyglutaarzuur en 3-methyl-1,2,3-butaantricarbonsuur (MBTCA). Er werd een vormingsmechanisme voor MBTCA voorgesteld dat deelname van het OH radical inhoudt, maar er kan niet worden uitgesloten dat ozon ook een rol speelt. Met het voorgestelde mechanisme kan men de smogkamer waarnemingen uitleggen, die suggereerden dat de MW 204 verbinding wordt gevormd ten koste van *cis*-pijnzuur. De waarnemingen kunnen worden uitgelegd door de oxidatie van *cis*-pinonzuur via twee routes te laten verlopen; namelijk een korte die leidt tot *cis*-pijnzuur en een langere die leidt tot MBTCA. De vorming van MBTCA neemt waarschijnlijk plaats in de deeltjesfase, maar verder werk is nodig om deze hypothese te bevestigen en om inzicht te verkrijgen in het reactiemechanisme.

Het grootste deel van het werk voor doelstelling (3) is gepland voor Fase II van het BIOSOL project. Tijdens Fase I hebben we de bijdrage van de BVOC's tot het organisch aerosol bepaald voor PM<sub>2,5</sub> monsters, die in de zomer van 2003 waren genomen in een gemengd loofbos in Jülich. De gemiddelde bijdrage van isopreen SOA werd geschat op 2,5% van de OC en deze van  $\alpha$ -/ $\beta$ -pineen SOA op minstens 2,4%; de gemiddelde bijdrage van houtverbranding was 3,3% en die van schimmelsporen 3,6%. De gezamenlijke bijdrage van isopreen en  $\alpha$ -/ $\beta$ -pineen SOA, houtverbranding en schimmelsporen tot de PM<sub>2,5</sub> OC in de monsters van Jülich was dus minstens 12%. Het is duidelijk dat het overgrote deel van de OC niet verklaard werd. Organosulfaten, HULIS en ander primair biogeen aerosol dan schimmelsporen zijn wellicht verantwoordelijk voor een belangrijke fractie van de niet-verklaarde OC.

**Trefwoorden:** atmosfeer, biogene vluchtige organische verbindingen, secundaire organische aerosolen, indicatorverbindingen, smogkamers, bosrijke sites.