

IBOOT - Resultaten

Impact of Biogenic emissions on Organic aerosols and Oxidants in the Troposphere

DUUR VAN HET PROJECT
15/12/2005 – 31/01/2010

BUDGET
685.568 €

SLEUTELWOORDEN

Biogene vluchtige organische stoffen (BVOS); luchtkwaliteit; klimaatsverandering; oxiderende capaciteit van de atmosfeer; secundair organisch aerosol (SOA); troposferisch ozon; hydroxylradicaal; smog

CONTEXT

De Aardse vegetatie stoot wereldwijd grote hoeveelheden vluchtige organische stoffen (VOS) uit, van de orde van grootte van 1000 miljoen ton per jaar. Hoewel ze van natuurlijke oorsprong zijn, staan biogene VOS (BVOS) toch centraal bij ons begrip van de impact van menselijke activiteiten (e.g. veranderingen in landgebruik, antropogene emissies) op klimaatsverandering en luchtkwaliteit. De BVOS zijn vooral van belang doordat

- ze de oxiderende capaciteit van de atmosfeer, en daardoor ook de concentratie van vele belangrijke gassen beïnvloeden, in het bijzonder het broeikasgas methaan, maar ook allerlei andere vluchtige pollutanten die een bedreiging vormen voor de luchtkwaliteit (b.v. het carcinogene benzeen) of die de beschermende ozonlaag in de stratosfeer kunnen aantasten (zoals chloorfluorkoolwaterstoffen, CFKs).
- ze in gepollueerde gebieden tijdens de zomer mee bijdragen aan ozon/smogepisodes, i.e. de ophoping in de luchtlagen dicht bij de grond van schadelijke stoffen, in de eerste plaats ozon, onder invloed van de katalytische werking van stikstofoxiden (NO_x) van menselijke oorsprong op de VOS.
- ze een bron zijn van secundair organisch aerosol (SOA), dat een aanzienlijk deel uitmaakt van fijn stof (d.i. PM, *particulate matter*.)

Aerosolen spelen een belangrijke rol in het klimaat door directe radiatieve effecten en door hun invloed op de vorming van wolken. Samen met ozon aan het aardoppervlak, zijn fijne aerosolen ook een van de hoofdbestanddelen van smog over vervuilde gebieden. Ze hebben acute negatieve effecten op de menselijke gezondheid, in het bijzonder op het ademhalings- en cardiovasculaire systeem. Voor Europa schat men dat vervuiling door fijn stof verantwoordelijk is voor ~200 000 vroegtijdige overlijdens per jaar.

In de Verenigde Staten en Europa worden reguleringsmaatregelen verstrengd, als gevolg van toenemende wetenschappelijke aanwijzingen dat er geen veilig niveau bestaat voor blootstelling aan ozon of fijn stof. Hoewel de antropogene uitstoot van gassen die tot ozonvorming kunnen leiden over het algemeen gedaald is in Europa vanaf 1990, is de blootstelling aan ozon aan het oppervlak niet substantieel gedaald, en een verviervoudiging van het aantal vroegtijdige overlijdens ten gevolge van blootstelling aan ozon nabij het aardoppervlak wordt verwacht tegen het jaar 2030. Deze globale trend in luchtverontreiniging heeft ook negatieve gevolgen voor de opbrengst van gewassen en voor natuurlijke ecosystemen en hun capaciteit voor CO_2 -opname uit de atmosfeer.

Niettegenstaande hun voornaam belang voor bovenvermelde problematiek, blijven de effecten van BVOS slecht gekwantificeerd, zoals blijkt uit het feit dat de meest geavanceerde modellen op dit ogenblik niet in staat zijn om de gemeten hoge concentraties van OH-radicalen boven regenwouden te reproduceren. Een beter begrip van de chemische en fysische transformaties die de BVOS en hun oxidatieproducten beïnvloeden is noodzakelijk voor het inschatten van

- de rol van de biosfeer en haar evolutie ten gevolge van veranderingen in klimaat en luchtsamenstelling veroorzaakt door antropogene emissies en veranderingen van landgebruik,
- het effect van regulerende maatregelen, gericht op het beheersen van luchtkwaliteit of klimaatsverandering, in het bijzonder op Europees vlak (in verband met luchtkwaliteit) en in het kader van globale klimaatonderhandelingen.

DOELSTELLINGEN

De doelstelling van het IBOOT-project was het bekomen van een beter begrip en kwantificering van de rol van BVOS, in het bijzonder voor de vorming van oxidanten en aerosolen, door middel van laboratorium-, theoretisch en modelleringonderzoek naar de chemische degradatie en het aerosolvormingspotentieel van belangrijke BVOS.



WETENSCHAPPELIJKE RESULTATEN

Laboratoriumstudies (MPI-Mainz)

De reactie van ozon met twee specifieke BVOS (de sesquiterpenen α -caryophylleen en α -humuleen) werd bestudeerd in het laboratorium. Deze gedetailleerde studie leverde cruciale nieuwe inzichten op in het degradatiemechanisme van deze stoffen. Daarenboven werden de reactiesnelheden en de productie van SOA, OH en H₂O₂ bepaald. Organische hydroperoxiden met lange koolstofketens (C₆ tot C₁₂) werden ook gedetecteerd.

In het geval van α -caryophylleen werden een twaalftal producten geïdentificeerd in de aerosolfase. De bijdrage van het hydroperoxidekanaal, het ester kanaal en botsings-stabilisatie van de Criegee Intermediairen (CI) werden geschat op 10%, 5-10% en > 80 %, respectievelijk. De gestabiliseerde Criegee intermediairen (SCI) kunnen een ringsluiting ondergaan, wat leidt tot interne secundaire ozoniden (SOZ).

In het geval van α -humuleen werden 37 stoffen in de aerosolfase en 5 producten in de gasfase structureel onderkend. De initiële ozonolyse van α -humuleen leidt tot 6 verschillende CI. Verdere reactie met ozon leidt tot een groot aantal verschillende producten. Het primaire ozonide valt snel uit elkaar, en een groot aantal van de hierdoor gevormde geëxciteerde CI stabiliseren tot SOZ, terwijl het hydroperoxidekanaal minder belangrijk blijkt te zijn.

Oligomeren werden vastgesteld in het SOA gevormd via ozonolyse van eenvoudige alkenen. Ze bezitten de basisstructuur van een lineair oligoperoxide, $-\text{[CH(R)-O-O]}_n-$, waarbij de herhaalde keteneenheid overeenkomt met het voornaamste CI uit de ozonolysereacties. Dit proces vertegenwoordigt een nieuwe weg naar vorming van SOA, die van toepassing is op een groot aantal alkenen.

Theoretische ontwikkeling van BVOS-oxidatiemechanismen (KULeuven)

Instrumenten (Structuur-Activiteitsrelaties of SARs) voor de constructie van VOS-oxidatiemechanismen werden ontwikkeld of uitgebreid, in het bijzonder voor OH-reacties en voor reacties van alkoxyradicalen.

Het OH-geïnitieerde degradatiemechanisme van α -pineen werd verfijnd door inclusie van nieuwe radicaalreactiepaden. Het OH-geïnitieerde degradatiemechanisme van β -pineen wordt verder uitgewerkt. De ozonolyse van 3 belangrijke BVOS werd eveneens theoretisch onderzocht; de resultaten, inclusief de zeer snelle vorming van primaire ozoniden en interne SOZ-vorming voor β -caryophylleen, werden bevestigd door de experimentele data (zie hierboven).

De atmosferische oxidatie van zuurstofhoudende verbindingen (KULeuven)

Gedetailleerde theoretische analyses werden uitgevoerd van reacties van zuurstofhoudende stoffen met OH-radicalen, en tevens geverifieerd door experimentele data. Eveneens werden reacties van HO₂ met zuurstofhoudende verbindingen en met HOCH₂OO radicalen onderzocht; voor het laatste geval wordt de experimenteel vastgestelde onverwachte regeneratie van OH bevestigd door onze berekeningen, maar met co-producten die verschillen van de eerder voorgestelde.

De oxidatie van isopreen (KULeuven en BIRA-IASB)

Naar aanleiding van recente observaties van onverwacht hoge OH-radicalenconcentraties boven het regenwoud (Lelieveld et al., 2008), hebben we de OH-geïnitieerde oxidatie van isopreen onderzocht met behulp van de hoogste toepasbare theoretische niveaus, met als doel een verklaring te bieden voor de klaarblijkelijk optredende efficiënte HO-radicalenregeneratie, in tegenstelling tot de voorspellingen van alle huidige modellen. In een eerste publicatie (Peeters et al., 2009), toonden we aan dat de meeste peroxyradicalen reageren via nieuwe wegen, die rechtstreeks en via daaropvolgende processen leiden tot een sterke HO_x-regeneratie. Deze nieuwe scheikunde, die een belangrijke impact heeft op de globale oxiderende capaciteit van de atmosfeer, werd verder onderzocht in een gezamenlijke modelleringstudie door de teams van de KULeuven en BIRA.

Modelleren van α -pineendegradatie en de bijhorende aerosolvorming

Het model BOREAM (Biogene Oxidatie en geRelateerde AerosolvormingsModel) voor de oxidatie en aerosolvorming van α -pineen werd uitgebreid. Er werd een parametrisatie ontwikkeld voor de niet-idealiteit van het aerosol. Niet-idealiteit heeft een eerder matig effect in droge omstandigheden, maar reduceert SOA-productietermen onder vochtige omstandigheden, als gevolg van de hydrofobie van organische verbindingen. Onze gesatureerde-dampdruk methode werd verfijnd. De experimentele dataset werd sterk uitgebreid, en de nieuwe methode omvat nu ook de mutuele effecten van naburige functionele groepen, en behandelt ook het effect van eventueel meerdere waterstofbruggen.

BOREAM werd gevalideerd met behulp van meer dan 130 smogkamerexperimenten. Het model reproduceert voor het merendeel de SOA-productie binnen een factor 2-3, in tegenstelling tot vroegere modelleringstudies, die grove onderschattingen konden vertonen. Specifieke oligomerisatiereacties in de aerosolfase werden getest, maar bleken slechts een beperkte invloed te hebben op de SOA-productie. Een parametrisatie voor de vorming van SOA uit α -pineenoxidatie, gebaseerd op BOREAM, werd ontwikkeld en geïmplementeerd in een globaal chemisch transportmodel. De parametrisatie houdt rekening met wateropname, en met de NO_x-afhankelijkheid van de SOA-productie. De hoogste SOA-opbrengst werd gevonden voor OH-geïnitieerde oxidatie onder lage NO_x-concentraties. De resulterende modeldistributie van organisch aerosol komt vrij goed overeen met metingen boven het Oosten van de Verenigde Staten, wat tevens steun verleent aan de grote SOA bron die het model voorhoudt (~100 Teragram/ jaar wereldwijd).



IBOOT - Resultaten

Impact of Biogenic emissions on Organic aerosols and Oxidants in the Troposphere

BIJDRAGE AAN EEN BELEID GERICHT OP DUURZAME ONTWIKKELING

Het milieubeleid dient gebaseerd te worden op nauwkeurige informatie aangaande de respectieve impact van natuurlijke en antropogene emissies op de concentraties van vervuulende stoffen in de lucht. Het IBOOT-project heeft bijgedragen tot een antwoord op de volgende vragen:

Verminderen de BVOS de oxiderende capaciteit van de atmosfeer?

Voorheen werd verondersteld dat BVOS de concentratie van OH-radicalen verlagen en zo de oxiderende capaciteit van de atmosfeer reduceren. Recente observaties hebben echter aangetoond dat de oxidatie van isopreen, de belangrijkste BVOS, OH-radicalen regeneert in afgelegen gebieden, en dat het globale effect van isopreenemissies op de oxiderende capaciteit van de atmosfeer zwak is. Het theoretische werk uitgevoerd binnen IBOOT geeft een eerste gedetailleerde verklaring voor deze regeneratie. Deze ontdekking is essentieel voor beleidsvoering rond de atmosfeer, daar deze nieuwe scheikunde ook een grote impact heeft op de modelvoorspellingen van de invloed van menselijke activiteiten (luchtverontreiniging en wijzigingen in landgebruik) op de concentraties van belangrijke verontreinigende stoffen, zoals troposferische ozon en het broeikasgas methaan. Een recente globale modelleringstudie heeft de impact aangetoond van deze nieuwe scheikunde op de verwachte evolutie van de oxiderende capaciteit van de atmosfeer.

Hoeveel dragen de BVOS bij aan de concentratie van atmosferische aerosolen?

Secundair organisch aerosol (SOA) is een van de voornaamste componenten van fijn stof boven de continenten. Werk binnen het kader van IBOOT heeft nieuwe inzichten opgeleverd, die toelaten de rol van BVOS als bron van SOA beter in te schatten. Onze modelberekeningen tonen aan dat biogeen SOA wereldwijd de belangrijkste component is van organisch aerosol, hoewel een belangrijk deel hiervan ontstaat als gevolg van nog slecht gekende processen zoals oligomerisatie in wolken en aerosolen. De aanwezigheid van stikstofoxiden (NO_x) blijkt gedeeltelijk de vorming van SOA van α -pineen te verminderen, in overeenkomst met experimentele data. Samengevat toont ons werk aan dat BVOS-emissies slechts weinig impact hebben op de oxiderende capaciteit, in het bijzonder in afgelegen gebieden (e.g. regenwouden). Het blijkt dus dat, in tegenstelling tot verwachtingen van vroegere model-estimaties, ontbossing *niet* ten goede zou komen aan de zelfreinigende capaciteit van de atmosfeer, *noch* de toenemende luchtvervuiling zou tegengaan. BVOS blijken echter wel een substantiële bron van organische aerosolen te zijn, met verstrekkende gevolgen voor klimaat en luchtkwaliteit. De complexe interactie van deze biogene emissies met antropogene verontreiniging (e.g. NO_x en zwavelhoudende stoffen) vereist evident nog verder onderzoek.

CONTACT INFORMATIE

Coördinator

Jean-François Müller

Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique (IASB-BIRA)

Avenue Circulaire 3

B-1180 Bruxelles

Tel: +32 (0)2 373.03.66

Fax: +32 (0)2 374.84.23

Jean-Francois.Muller@aeronomie.be

www.oma.be/TROPO

Promotoren

Jozef Peeters & Luc Vereecken

Katholieke Universiteit Leuven (KULeuven)

Division of Quantum Chemistry and

Physical Chemistry, Department of

Chemistry, Celestijnenlaan 200F

B-3001 Heverlee

Tel: +32 (0)16 32.73.82

Fax: +32 (0)16 32.79.92

Jozef.Peeters@chem.kuleuven.ac.be

arrhenius.chem.kuleuven.ac.be/labpeeters/

Geert Moortgat & Richard Winterhalter

Max-Planck Institute for Chemistry

Division of Atmospheric Chemistry

J.J.-Becherweg 27

D-55020 Mainz

Tel: +49 (0)6131 305.476

Fax: +49 (0)6131 305.436

moo@mpch-mainz.mpg.de

SSD WETENSCHAP VOOR EEN DUURZAME ONTWIKKELING



Federaal Wetenschapsbeleid

Louizalaan 231 • B-1050 Brussel

Tél. +32 (0)2 238 34 11 • Fax +32 (0)2 230 59 12 • www.belspo.be/ssd

Contact : Martine Vanderstraeten



ATMOSFEER