

BIOSOL – Résultats

Mécanismes de formation, composés marqueurs et attribution des sources des aéroSOLs atmosphériques d'origine BIOgène

DURÉE DU PROJET
15/12/2005 – 31/12/2010

BUDGET
1 045 872 €

MOTS CLES

Atmosphère, composés organiques volatils biogéniques, aérosols organiques secondaires, composés indicateurs, expériences en chambre, sites forestiers.

CONTEXTE

Les composés organiques volatils biogéniques (COVBs) jouent un rôle important en chimie atmosphérique et génèrent des aérosols secondaires qui ont des effets sur le climat et la santé humaine. L'augmentation de la température et de la concentration de CO₂ devrait induire des taux accrus de photosynthèse et de croissance des plantes et donc des émissions augmentées de COVBs, résultant à leur tour en une teneur plus élevée d'aérosol d'origine naturelle et en une compensation partielle de la diminution du refroidissement dû aux aérosols anthropiques. Il existe cependant un manque considérable de connaissances concernant la formation de nouvelles particules à partir des COVBs et la composition chimique des aérosols naturels.

OBJECTIFS

Les objectifs du projet incluaient (1) l'étude des mécanismes de formation d'aérosol organique secondaire (AOS) de l'isoprène et d'autres COVBs, la détermination de leur rôle dans la formation et la croissance des particules, l'examen de l'importance relative des processus de photo-oxydation homogènes et multi-phases, et la modélisation des processus impliqués; (2) l'identification en phase particulaire de produits d'oxydation d'isoprène et d'autres COVBs, qui puissent être utilisés comme indicateurs pour la répartition des sources, et le développement/déploiement de nouvelles techniques analytiques appropriées; et (3) la détermination de la contribution des COVBs à l'aérosol organique en divers sites européens.

CONCLUSIONS

Pour atteindre l'objectif (1), des expériences ont été menées au laboratoire, en trois sites boisés en Europe, durant une croisière dans l'Atlantique et à une île reculée de l'Océan Indien austral. Les COVBs, leurs produits volatils d'oxydation, et des espèces-clés inorganiques ont été déterminées, et des échantillons d'aérosol ont été collectés et soumis à des analyses détaillées; en outre, des mesures in situ des concentrations de particules et de leur distribution en taille ont été réalisées, ainsi que de spectres ioniques, de la masse particulaire (PM) et du carbone particulaire organique (OC); des mesures météorologiques et du rayonnement ont aussi été effectuées.

En collaboration avec Caltech, une étude a été réalisée pour mettre en lumière certains processus de formation d'AOS de l'isoprène, en particulier les mécanismes qui conduisent à la formation de 2-méthyle-tétrols, de l'acide 2-méthyle glycérique (2-MG) et de substances du type humique (HULIS). Une longue série d'expériences en chambre a été réalisée en conditions variées, en particulier à des niveaux bas/ élevés de NO_x, et avec/sans aérosol initial (seed). La nature chimique de l'AOS s'avère sensiblement différente entre les deux régimes de NO_x. A NO_x élevé, les composantes d'AOS sont acides et sont formées suite à l'oxydation du méthacroléine; aucun autre produit gazeux de première génération ne contribue à l'AOS à NO_x élevé. Au contraire, l'AOS à bas-NO_x est neutre en raison de la formation de polyols et de peroxydes organiques. L'oligomérisation est un processus important de formation d'AOS de l'isoprène dans les deux régimes de NO_x. La nature des oligomères, cependant, est sensiblement dépendante du régime de NO_x. Les oligomères à NO_x élevé sont caractérisés comme des oligo-esters avec 2-MG comme unité monomérique, tandis que les oligomères à bas-NO_x sont des dérivés des 2-méthyle-tétrols. Des mécanismes de formation d'AOS d'isoprène ont été proposés sur la base de ces résultats.



BIOSOL - Résultats

Mécanismes de formation, composés marqueurs et attribution des sources des aéroSOLs atmosphériques d'origine BIOgène

En collaboration avec Caltech et US EPA, des expériences en chambre ont été réalisées pour étudier le mécanisme et l'omniprésence de la formation d'organo-sulfates dans l'AOS biogénique. En outre, de l'AOS d'isoprène généré en laboratoire et des échantillons de filtres d'air ambiant du sud-est des Etats-Unis ont été réexaminés. Seuls les composés également détectés dans l'aérosol ambiant ont été caractérisés structurellement. En comparant les données de spectres de masse pour les aérosols ambiants et de laboratoire, les composés organiques qui n'avaient jusqu'alors pas été caractérisés sont les organosulfates d'isoprène, α -pinène, β -pinène et limonène, démontrant l'omniprésence de la formation d'organo-sulfates dans l'AOS ambiant. Plusieurs organosulfates caractérisés dans notre étude sont des composés-traceurs pour l'occurrence de formation d'AOS biogénique en conditions acides. Les calculs montrent que la contribution des organosulfates à la fraction massique de l'aérosol organique ambiant approche 30% pour les échantillons PM10 de la campagne K-pusztá 2003.

Une campagne de mesures a été menée au site boisé de K-pusztá, Hongrie, du 24 mai au 29 juin 2006. Du début de la campagne jusqu'au 11 juin, le temps était inhabituellement frais avec des températures maximales de 12 à 23 °C, tandis qu'un temps plus chaud prévalait à partir du 12 juin avec des maxima de 24 à 36 °C. Les données pour les composés organiques volatils (COVs) et leurs produits d'oxydation montrent des niveaux beaucoup plus élevés pendant la période chaude que pendant la période froide. Cette différence est attendue du fait que la formation et l'émission de COVs par les plantes augmentent avec la lumière et la température. Une augmentation avec la température a été aussi observée pour les concentrations moyennées sur 24 heures de la masse (PM) et du carbone organique (OC) dans les particules fines (PM2.5) et pour les données de plusieurs composés particuliers comme les acides dicarboxyliques et les éléments de poussière minérale. Les mesures in situ de concentrations en nombre des particules, de leurs distributions en taille et des spectres ioniques indiquent que des épisodes de production de particules ont eu lieu environ un jour sur deux, donc assez fréquemment. Il n'y a pas de relation apparente entre les événements de production de particules et les niveaux de COVs, PM ou OC dans les particules fines. La matière organique, estimée comme 1.8 OC, a été la composante majeure de l'aérosol tant en PM2.5 qu'en PM10 et dans les deux périodes, et représentait entre 40 et 50% de la masse gravimétrique de particules. Les sulfates étaient la seconde composante en PM2.5, représentant 22-24%.

Les résultats pour OC, le carbone élémentaire (EC) et les COVs obtenus en 2007 au site boisé "De Inslag", Brasschaat, montrent une forte influence anthropique. Ceci contraste avec les autres sites forestiers étudiés dans ce projet. Les échantillons de particules fines de l'échantillonneur dichotomique Hi-vol (HVDS) ont été analysés pour les ions inorganiques et organiques par chromatographie ionique (IC) et pour divers composés organiques par chromatographie liquide/spectrométrie de masse (LC/MS). Des traceurs connus et des traceurs nouveaux de l'AOS d' α -pinène et plusieurs organosulfates, dont des nitro-oxy organosulfates d'une masse moléculaire (MW) de 295 ont été détectés et quantifiés, en plus des acides dicarboxyliques. De façon intéressante, de faibles concentrations des traceurs à MW 295 ont été mesurées pendant les premières nuits de la campagne (où la température diurne maximale était > 22 °C). Ces résultats suggèrent que ces traceurs d'AOS sont formés durant les nuits suivant des jours où α -pinène n'a pas été consommé complètement par photo-oxydation, laissant un reliquat disponible pour oxydation par NO₃ pendant la nuit. La contribution combinée des composés organiques à OC était, en moyenne, de 5.3% (dont 4.1% des composés IC et 1.2% des composés LC/MS).

Du 1^{er} au 31 août 2007, une campagne détaillée a été menée au site boisé SMEAR II à Hyytiälä, Finlande. Le temps fut généralement beau, avec peu de pluie. La température moyenne journalière augmenta de 13.4 °C le 1^{er} août à environ 20 °C durant la période 6-13 août, puis décroût jusque 6.1 °C le 31 août, avec un maximum secondaire de 17 °C les 22-24 août. Des séries temporelles des données de BVOCs, il apparaît que les niveaux les plus élevés de monoterpènes ont été notés durant les nuits des 7, 8 et 9 août, c.-à-d. juste après le début de la période chaude. Une relation est visible entre les concentrations moyennes journalières et la température, avec les valeurs les plus élevées aux plus hautes températures. Les séries temporelles de PM et OC dans les particules fines montrent une évolution différente. Les niveaux de OC (et dans une moindre mesure de PM) n'ont cessé d'augmenter du début de la campagne jusqu'au 13 août et ont déçu ensuite, avec un maximum secondaire les 22-24 août.



BIOSOL - Résultats

Mécanismes de formation, composés marqueurs et attribution des sources des aéroSOLs atmosphériques d'origine BIOgène

Il semble donc qu'il existe peu de lien entre les concentrations locales de COVBs et les particules fines organiques au site SMEAR II. Les niveaux de OC sont sans doute moins liés aux concentrations de COVBs au site même qu'à leurs émissions en amont par rapport au vent, pendant les 5 jours environ de transport de des masses d'air jusqu'au site. Les distributions de taille d'OC, mesurées par impacteur en cascade à humidité relative ambiante, montrent un maximum aux tailles correspondant au mode d'accumulation, mais un mode grossier existe aussi clairement avec un pic autour de 3-4 μm de diamètre aérodynamique. De même qu'à K-pusztza en 2006, EC était faible dans l'aérosol à SMEAR II et la majorité de l'OC fin (63%) était soluble dans l'eau. Les échantillons PM_{2.5} du HVDS ont été analysés pour les ions inorganiques et organiques par IC. Les composés organiques mesurés représentaient en moyenne 2.0% de OC et 3.1% de carbone organique soluble dans l'eau (WSOC). Ces pourcentages sont environ un tiers plus faibles qu'à K-pusztza. Les résultats des échantillons de filtres low-volume ont été utilisés pour vérifier la fermeture du bilan de masse pour l'aérosol. Huit types (composants) d'aérosol ont été considérés dans ce calcul. La matière organique était clairement la composante dominante en PM_{2.5} comme en PM₁₀. Elle représentait 73% et 64% de la masse particulaire gravimétrique moyenne en PM_{2.5} et PM₁₀, respectivement, et était dans les deux cas suivie par les sulfates (hormis le sel de mer), qui représentaient 25% et 17% respectivement en PM_{2.5} et PM₁₀.

Les données OC et EC de la croisière océanique en 2006 dans l'Hémisphère Nord démontrent un grand impact de l'aérosol continental et de l'utilisation de combustibles fossiles. Ceci contraste avec les données obtenues à l'Île d'Amsterdam dans l'Océan Indien austral. A ce dernier site, EC était sous la limite de détection et OC était beaucoup plus faible que durant la croisière dans l'Hémisphère Nord. Une caractéristique commune des deux régions marines étudiées est qu'environ 30% de l'OC fin était soluble dans l'eau. Ce pourcentage est similaire à ceux mesurés aux sites urbains, où la majorité de l'OC consiste en aérosol primaire organique dû aux combustibles fossiles. Il semble que l'OC fin mesuré lors de nos deux études marines était aussi principalement primaire. Il a été suggéré que l'AOS d'isoprène puisse être une importante source de noyaux de condensation de nuages dans certaines régions océaniques. Il n'y avait clairement aucune trace d'existence d'AOS d'isoprène dans les échantillons de la croisière et de l'Île d'Amsterdam. Dans les fractions fine et grossière des échantillons HVDS de l'Île d'Amsterdam, le sel marin est clairement le type majeur d'aérosol; l'aérosol organique contribue pour moins de 10% de la masse d'aérosol sec. Parmi les espèces organiques mesurées, méthane-sulfonate, un produit de conversion gaz-particule issu du diméthyle-sulfure, émis par le phytoplancton marin, est de loin le contributeur majeur au WSOC, avec une contribution moyenne d'environ 17%. Divers organo-sulfates sont également présents dans le WSOC fin (avec une contribution moyenne combinée de 0.8%); ils sont attribués à l'oxydation de biomasse primaire algale.

En ce qui concerne l'objectif (2) de BIOSOL, des études ont été conduites en vue de caractériser structurellement des produits particuliers majeurs d'oxydation d' α -pinène que l'on trouve en concentrations significatives dans l'aérosol ambiant. Grâce à des techniques de spectrométrie de masse et à la synthèse de composés de référence, les structures de deux composés marqueurs majeurs de l'AOS d' α -pinène ayant des masses moléculaires de 148 et 204 ont été établies comme étant l'acide 3-hydroxy-glutarique et l'acide 3-méthyle-1,2,3-butanetricarboxylique (MBTCA), respectivement. Un mécanisme de formation de MBTCA a été proposé, impliquant l'oxydation initiée par OH en présence de NO_x. De plus, des efforts importants ont été entrepris en vue d'élucider la structure d'un composé de MW 172 et de composés apparentés, issus de la photo-oxydation et de l'ozonolyse d' α -pinène (et d'autres COVBs) et également présents dans l'aérosol fin ambiant aux sites dominés par les conifères. Le composé à MW 172 a été identifié comme l'acide terpénylique contenant le groupe lactone. L'acide terpénylique a des propriétés uniques de formation non-covalente de dimère lorsqu'il est soumis à l'ionisation electrospray dans le mode ionique négatif [(-)ESI] et l'on pense qu'il joue un rôle dans la formation de particules nouvelles.

En ce qui concerne l'objectif (3), nous avons déterminé la contribution des COVBs à l'aérosol organique pour des échantillons de PM_{2.5} qui avaient été collectés durant l'été 2003 dans une forêt caducifoliée près de Jülich, et pour la fraction PM_{2.5} d'échantillons HVDS de la campagne d'été 2003 à K-pusztza. Nous avons utilisé dans ce but les fractions de masse de traceur (f_{SOC}) obtenues au laboratoire par Kleindienst et al. [2007] par chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse (GC/MS). Pour les échantillons de K-pusztza, le carbone organique secondaire (SOC) d'isoprène et α -pinène ont contribué, en moyenne, pour respectivement 6.9% et au moins 4.8% du carbone organique PM_{2.5}; à Jülich, les contributions moyennes étaient de 2.5% et au moins 2.4%, respectivement. Bien que les données de SOC d' α -pinène doivent être considérées comme des valeurs minimales puisque les traceurs nécessaires pour estimer le SOC d' α -pinène n'ont pas été tous mesurés, ces pourcentages sont clairement plus bas qu'attendu. Bien que l'incertitude associée à ces estimations soit d'au moins un facteur 2, on peut se demander dans quelle mesure les valeurs de Kleindienst et al. [2007] sont applicables à l'aérosol organique ambiant dans des environnements divers et en présence de niveaux variables de NO_x, RH, et d'autres paramètres ambiants. De nouvelles études de laboratoire des valeurs de f_{SOC} en conditions variées (et aussi pour d'autres COVBs) sont par conséquent recommandées. Nous suggérons également que d'autres techniques, comme LC/MS, soient utilisées en plus de GC/MS dans des études futures consacrées à f_{SOC} .



BIOSOL - Résultats

Mécanismes de formation, composés marqueurs et attribution des sources des aéroSOLs atmosphériques d'origine BIOgène

APPORT A UNE POLITIQUE DE DEVELOPPEMENT DURABLE

Les aérosols atmosphériques ont à la fois des effets directs et indirects sur le climat, par leur dispersion et l'absorption du rayonnement solaire et terrestre et par leurs effets sur la formation et la durée de vie des nuages.

On croit que l'effet filtrant des aérosols (et certainement celui des aérosols biogéniques) est le refroidissement, de sorte qu'ils contrent dans une certaine mesure le réchauffement global résultant des gaz à effet de serre.

Toutefois, les aérosols affectent également la santé et le bien-être humain et par conséquent leurs concentrations devraient être réduites, au moins à l'échelle locale et régionale où la population est exposée aux aérosols.

Le fait que les aérosols ont à la fois des aspects bénéfiques et nocifs donne lieu à un dilemme.

Certains types d'aérosols, comme le carbone élémentaire (carbone noir, suie), produisent de la chaleur et sont également nocifs pour les humains, de sorte que les concentrations de ces aérosols devraient être réduites.

D'un autre côté, la plupart des aérosols biogéniques donnent lieu à un refroidissement et sont considérés comme peu nuisibles pour les humains, de sorte que leurs concentrations ne devraient pas être réduites.

Le projet a contribué à l'élucidation des mécanismes de formation d'aérosols biogéniques; plusieurs nouveaux composés marqueurs pour de tels aérosols ont été découverts, ces marqueurs ont été utilisés pour estimer la contribution des COVBs à l'aérosol organique et ils peuvent être utilisés dans les évaluations futures comme des aérosols bénéfiques aux échelles locale, régionale et mondiale.

En conséquence, le travail effectué au sein de ce projet contribue aux objectifs des conseillers politiques et des décideurs politiques en charge du climat et de la santé humaine.

CONTACT INFORMATION

Coordinateur

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

Partenaires

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 (UHEL)
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

