

IBOOT - Résultats

Impact des émissions biogéniques sur les aérosols organiques et les oxydants dans la troposphère

DUREE DU PROJET
15/12/2005 – 31/01/2010

BUDGET
685.568 €

MOTS CLES

Composés organiques volatils biogéniques (COVB) ; qualité de l'air ; changement climatique ; capacité oxydante de l'atmosphère ; aérosol organique secondaire (AOS) ; ozone troposphérique ; radical hydroxyle ; smog

CONTEXTE

La végétation émet de grandes quantités de composés organiques volatils (COVs) dans l'atmosphère, de l'ordre de 1000 millions de tonnes par an. Bien que d'origine naturelle, les composés organiques volatils biogéniques (COVBs) sont d'un intérêt primordial pour la compréhension du rôle joué par les activités humaines (changements d'utilisation des sols et émissions anthropiques) dans les problématiques du changement climatique et de la qualité de l'air. Leurs effets les plus importants sont :

- ils influencent la capacité oxydante de l'atmosphère et donc l'abondance de nombreuses espèces chimiques, dont le méthane, un important gaz à effet de serre, mais aussi des composés nuisant à la qualité de l'air (par ex. le benzène, composé carcinogène) ou à la couche d'ozone stratosphérique (par ex. les HCFCs)
- dans les régions polluées, ils alimentent les épisodes de « smog d'ozone » pendant l'été, c.-à-d. à l'accumulation de polluants toxiques, principalement l'ozone, en raison de l'action catalytique des oxydes d'azote d'origine anthropiques
- ils sont une source d'aérosols organiques secondaires (AOS) qui représentent une fraction substantielle des aérosols fins (matière particulaire)

Les aérosols jouent un grand rôle climatique en raison d'effets radiatifs directs et indirects, de par leur influence sur les nuages. Avec l'ozone de basse altitude, les aérosols fins sont également un acteur majeur du smog dans les régions polluées. Ils ont des effets aigus sur la santé humaine, en particulier les systèmes respiratoire et cardiovasculaire ; en Europe, on estime que la pollution par les particules cause environ 200.000 morts prématurées par an.

La régulation des émissions se renforce aux Etats-Unis et en Europe, puisque l'évidence scientifique s'accumule sur les effets néfastes de l'exposition à l'ozone et aux particules, même à faible dose. Bien que les émissions anthropiques de précurseurs d'ozone aient généralement décliné en Europe depuis les années 1990, l'ozone de basse altitude n'a pas diminué significativement, et le nombre de morts prématurées dues à l'ozone dans le monde devrait quadrupler d'ici 2030 selon les estimations.

Cette tendance globale a également des conséquences négatives sur les rendements des cultures et sur les écosystèmes naturels et leur capacité d'absorption du dioxyde de carbone atmosphérique.

Bien que d'intérêt vital pour ces questions, les effets des COVBs demeurent mal connus, comme illustré par l'inaptitude des modèles à reproduire les mesures de radicaux OH au-dessus des forêts. Une meilleure compréhension des transformations chimiques et physiques des COVBs et de leurs produits d'oxydation est requise dans le but de déterminer

- le rôle de la biosphère, et son évolution en réponse aux changements climatiques et de composition causés par les émissions anthropiques et les changements d'utilisation des sols,
- l'effet de mesures de régulation visant à une atténuation de la pollution de l'air et des changements climatiques, en particulier au niveau européen (pour les composés liés à la qualité de l'air) et dans le cadre des négociations climatiques globales

OBJECTIFS

Les objectifs du projet sont une meilleure compréhension et une meilleure quantification du rôle des COVBs, en particulier en ce qui concerne la formation d'oxydants et les aérosols, par le biais d'études théoriques, de laboratoire et de modélisation de la dégradation chimique et du potentiel de formation d'aérosol de différents COVBs importants.



IBOOT - Résultats

Impact des émissions biogéniques sur les aérosols organiques et les oxydants dans la troposphère

RESULTATS SCIENTIFIQUES

Etudes de laboratoire (Mainz)

La réaction avec l'ozone de deux COVBs spécifiques (les sesquiterpènes β -caryophyllène et α -humulène) a été étudiée au laboratoire. Cette étude détaillée a fourni des éléments précieux pour la compréhension du mécanisme de dégradation chimique de ces composés. En outre, les vitesses de réaction et les rendements d'AOS, du radical OH et du peroxyde d'hydrogène ont été déterminés.

Dans le cas de β -caryophyllène, une douzaine de produits ont été identifiés. Les contributions respectives du canal hydroperoxyde, du canal ester et de la stabilisation par collisions des Intermédiaires de Criegee (IC) ont été estimées à 10%, 5-10% et >80%. Les IC stabilisés peuvent subir une fermeture de cycle et produire des ozonides internes secondaires.

Dans le cas de α -humulène, 37 composés dans la phase aérosol et 5 produits dans la phase gazeuse ont été identifiés. L'ozonolyse initiale d' α -humulène forme six différents IC. La réaction subséquente avec ozone mène à la formation des multiples produits détectés. L'ozonide primaire se décompose rapidement, et une grande fraction des IC excités est stabilisée en ozonides secondaires, tandis que le canal hydroperoxyde est un processus mineur.

Des oligomères ont été observés dans l'aérosol formé par ozonolyse d'alcènes simples. Ces oligomères possèdent la structure d'un oligoperoxyde linéaire, $-[\text{CH}(\text{R})-\text{O}-\text{O}]_n-$, la chaîne répétée ayant la même composition élémentaire que l'IC principal de ces réactions d'ozonolyse. Ce processus est un nouveau chemin de formation d'AOS dont la validité a été démontrée pour de nombreux alcènes.

Développement théorique de mécanismes de dégradation (KULeuven)

Des outils (Relations de Structure-Activité) nécessaires à la construction de mécanismes d'oxydation ont été développés ou perfectionnés, en particulier pour les réactions avec OH et pour les réactions de radicaux alkoxy. Le mécanisme de dégradation d' α -pinène initiée par OH a été complété. Le mécanisme de dégradation par OH du β -pinène est en voie de finalisation. L'ozonolyse de trois importants COVBs a été aussi étudiée ; les résultats ont été confirmés par les données expérimentales, dont celles obtenues à MPI-Mainz pour β -caryophyllène (voir ci-dessus).

L'oxydation atmosphérique de composés oxygénés (KULeuven)

L'analyse théorique détaillée de réactions de composés oxygénés avec le radical OH a été effectuée et vérifiée grâce à des données expérimentales. Les réactions avec HO_2 de composés oxygénés et du radical HOCH_2OO ont été étudiées ; dans le dernier cas, la formation d'OH observée expérimentalement a été confirmée par nos calculs.

L'oxydation d'isoprène (KULeuven et BIRA-IASB)

Motivés par les observations inattendues de concentrations très élevées de radicaux OH au-dessus de forêts (Lelieveld et al., 2008), nous avons étudié l'oxydation d'isoprène par OH à l'aide des méthodes théoriques les plus avancées, de façon à expliquer la régénération efficace de radicaux OH et HO_2 qui a été clairement observée, en contradiction avec les prédictions de modèles. Dans un premier article (Peeters et al., 2009), nous avons démontré l'existence de nouvelles réactions des radicaux peroxy de l'isoprène donnant lieu directement et indirectement à une régénération importante de radicaux OH et HO_2 . La nouvelle chimie, ainsi que son impact sur la capacité oxydante de l'atmosphère, a été étudiée plus avant dans un effort commun de modélisation par les équipes de KULeuven et IASB-BIRA.

Modélisation de la dégradation d' α -pinène et de la formation d'aérosol

Notre modèle d'oxydation d' α -pinène et de formation d'aérosol BOREAM (Biogenic Oxidation and Related Aerosol Formation Model) a été étendu. Une paramétrisation a été développée pour tenir compte de la non-idéalité de l'aérosol. Celle-ci a un effet modéré sur la formation d'aérosol en conditions sèches, selon nos calculs. Elle diminue la formation d'aérosol en conditions humides, à cause de la répulsion entre molécules d'eau et de composés organiques. Notre méthode d'estimation des pressions de vapeur a été revue. Le jeu de données expérimentales a été considérablement élargi, et la méthode tient maintenant compte d'effets de voisinage entre groupes fonctionnels, et traite l'effet de multiples liaisons hydrogène.

Le modèle BOREAM a été testé vis-à-vis de plus de 130 expériences de laboratoire. Le modèle reproduit les rendements de formation d'AOS à un facteur 2-3 près, alors que de fortes sous-estimations avaient été obtenues dans des études précédentes. Des réactions spécifiques d'oligomérisation ont été testées, mais elles n'ont qu'un impact modéré sur les rendements.

Une paramétrisation de la formation d'aérosol due à l'oxydation d' α -pinène a été développée grâce à BOREAM, et a été introduite dans un modèle global de chimie-transport troposphérique. Elle prend en compte le rôle de l'eau et des oxydes d'azote. Les rendements les plus élevés sont atteints dans l'oxydation par OH en absence de NO. La distribution modélisée d'aérosol organique est en bon accord avec les observations en Amérique du Nord, confirmant la source élevée d'AOS calculée par le modèle (environ 100 millions de tonnes par an).



IBOOT - Résultats

Impact des émissions biogéniques sur les aérosols organiques et les oxydants dans la troposphère

CONTRIBUTION À LA POLITIQUE DE DÉVELOPPEMENT DURABLE

Toute politique environnementale doit être basée sur des informations précises concernant les rôles respectifs des émissions naturelles et anthropiques sur les concentrations de gaz climatiques (par ex. méthane et ozone) et les aérosols. IBOOT a contribué à répondre aux questions suivantes :

Les BVOCs réduisent-ils la capacité oxydante de l'atmosphère ?

On a pensé jusque récemment que les émissions de COVBs réduisent les concentrations du radical hydroxyle (OH) et donc la capacité oxydante de l'atmosphère. Cependant, des observations récentes ont montré que l'oxydation d'isoprène, le COVB le plus important, régénère OH dans les régions reculées, et que l'effet net des émissions d'isoprène sur la capacité oxydante de l'atmosphère est faible.

Le travail théorique effectué dans notre projet fournit la première explication détaillée des processus de régénération. Cette découverte est essentielle puisqu'elle va fortement influencer les estimations par les modèles de l'impact des activités humaines (émissions de polluants et changements d'utilisation des sols) sur l'abondance de polluants-clés comme l'ozone et de gaz climatiques comme le méthane.

Une étude récente de modélisation globale a démontré l'impact de la nouvelle chimie sur l'évolution future possible de la capacité oxydante de l'atmosphère.

Combien les COVBs contribuent-ils aux concentrations d'aérosol ?

Les aérosols organiques secondaires (AOS) sont une composante majeure des particules fines au-dessus des continents. Nos travaux ont fourni de nouvelles informations permettant de mieux estimer le rôle des COVBs comme source d'aérosol. Nos résultats de modélisation montrent que l'AOS biogénique est de loin dominant dans l'aérosol organique, bien cette contribution soit en grande partie due à des processus d'oligomérisation encore mal connus. La présence d'oxydes d'azote semble partiellement inhiber la formation de SOA d' α -pinène, en accord avec les données expérimentales.

En conclusion, nos résultats montrent que les émissions de COVBs n'ont que peu d'impact sur la capacité oxydante, en particulier dans les régions reculées comme la forêt tropicale humide. Il apparaît donc que, contrairement à ce qui a été souvent affirmé, la déforestation ne favorise pas la capacité auto-nettoyante de l'atmosphère et ne contribue pas à limiter l'accumulation de polluants.

Les COVBs sont cependant une source substantielle d'aérosols organiques ayant des effets multiples sur le climat et la qualité de l'air. L'interaction complexe entre les COVBs et les émissions anthropiques (oxydes d'azote et de soufre) mérite d'avantage d'attention dans les recherches futures.

COORDONNEES

Coordinateur

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

Promoteurs

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

