

SYNTHESE RAPPORT

Projecten EV/35/6A en EV/35/6B

“Antropogene en biogene invloeden op de oxiderende capaciteit van de atmosfeer”

J.F. Müller, IASB-BIRA (coördinator)

C. Vinckier, KULeuven

Context

De oxiderende capaciteit van de atmosfeer bestaat uit het eigen vermogen om zichzelf te reinigen van een aantal pollutanten. Zij bepaalt het gedrag en de levensduur van een groot aantal chemische componenten, zoals de broeikasgassen. De concentratie aan methaan bijvoorbeeld, (volgens de recente bevindingen één van de “top” broeikasgassen) is in grote mate bepaald door zijn reactie met het hydroxyl radicaal (OH). Dientengevolge zal een verstoring van de OH-concentratie een invloed hebben op de methaan concentratie en eveneens op de concentraties van vele andere spoorgassen. In feite beïnvloeden vele andere chemische componenten de oxiderende capaciteit van de atmosfeer. Het betreft hier vooral koolwaterstoffen, koolstofmonoxide en stikstofoxiden die zowel van antropogene als biogene oorsprong zijn. Met andere woorden, menselijke activiteiten hebben een aanzienlijk impact op de concentraties van deze gassen. Industriële activiteiten, aanwending van fossiele brandstoffen, ontbossing, platbranden van savannes en bossen voor landbouw doeleinden en de aanwending van kunstmeststoffen zijn de belangrijkste processen verantwoordelijk voor de emissies van deze pollutanten, waardoor hun concentraties in de atmosfeer aanzienlijk zijn gaan stijgen. Het is daarom van groot belang de budgetten (bronnen en “sinks”) te identificeren en te kwantificeren om te weten te komen in welke mate menselijke activiteiten deze in het verleden hebben beïnvloed en in de toekomst zullen verstoren.

De biosfeer (vegetatie, bodem en oceanen) heeft eveneens een grote invloed op de chemische samenstelling van de troposfeer. De emissie van zeer reactieve niet-methaan koolwaterstoffen (NMKW's) door de vegetatie bijvoorbeeld, is verondersteld een belangrijk impact te hebben op het budget van species zoals koolstofmonoxide, ozon, het OH-radicaal en aerosolen. Zowel de emissies als de complexe oxidatiemechanismen van deze koolwaterstoffen zijn nog onvoldoende gekend en gekwantificeerd. Bijkomend onderzoek om deze mechanismen op te helderen zijn daarom vereist met als doel het natuurlijk milieu waarin de antropogene perturbaties plaats grijpen, beter te karakteriseren.

In dit project is het impact van antropogene en biogene emissies op de vorming van troposferisch ozon en andere oxidantia bestudeerd door een combinatie van modelling activiteiten en laboratorium metingen. Atmosferische modellen zijn de best beschikbare instrumenten om de distributie op wereldschaal van chemische stoffen te simuleren en om een inschatting te maken van het impact van antropogene emissies op schadelijke pollutanten

(zoals ozon) en op de belangrijke broeikasgassen (zoals methaan, ozon en aerosolen). Deze modellen simuleren de reële atmosfeer en brengen de belangrijkste fysische en chemische processen in rekening die de compositie van de troposfeer op wereldschaal beïnvloeden.

De confrontatie van de resultaten van de modelberekeningen met de metingen en de voortdurende aanpassingen en verbeteringen van de modelparameters zijn cruciale elementen van dit project. Een ander belangrijk aspect van dit project is de ontwikkeling en toepassing van nieuwe meettechnieken ter opheldering van de sleutelreacties van biogene NMKW's. De studies met behulp van deze technieken zijn cruciaal voor vernauwen van de onzekerheidsmarges in relatie tot de chemie van de biogene koolwaterstoffen.

Objectieven

De belangrijkste objectieven van het project zijn de volgende:

- Het reduceren van de onzekerheden in de processen die de samenstelling van de "globale" atmosfeer beïnvloeden en meer specifiek het impact van biogene, vluchtige organische stoffen; het betreft hier vooral de identificatie en de bepaling van de reactierendementen van de producten gevormd in de reacties van biogene koolwaterstoffen (de monoterpenen α -pineen en β -pineen) met het hydroxyl radicaal (OH).
- Het kwantificeren van menselijke activiteiten op de samenstelling van de globale troposfeer (meer speciaal betreft het hier de oxidantia) en op haar oxiderende capaciteit.

Resultaten

De resultaten liggen volkomen in lijn met bovenvermelde objectieven

A. Reduceren van de onzekerheden

Een waardevolle bijdrage werd geleverd tot de opheldering van de chemische degradatiepaden van twee belangrijke NMKW's (α -pineen en β -pineen) in hun reactie met hydroxyl radicalen. Meer specifiek zijn een aantal eerder niet bekende reactieproducten geïdentificeerd en werden reactiemechanismen voor hun vorming voorgesteld.

De belangrijkste resultaten kunnen als volgt samengevat worden:

1. In het geval van α -pineen werden koolstofmonoxide, stikstofdioxide en aceton geïdentificeerd en gekwantificeerd via on-line massaspectrometrische detectie. De productrendementen bleken sterk druk-afhankelijk te zijn wat er op wijst dat de subse-

reactie van het initieel gevormde α -pineen-OH-adduct bepaald wordt door zijn stabilisatiesnelheid.

2. Belangrijker producten zijn de semi-volatiële componenten voor de welke nieuwe detectietechnieken werden ontwikkeld. Deze producten werden eerst geïsoleerd op een vloeibare-stikstof trap en vervolgens geanalyseerd met Gas Chromatografie-Massa Spectrometrie en Hoge-Druk Vloeibare Chromatografie-Massa Spectrometrie. De analyse toonde de vorming aan van camfoleenaldehyde en pinonaldehyde als oxidatieproducten in de α -pineen reactie, met pinonaldehyde als belangrijkste component. In het geval van β -pineen werd nopinon als belangrijkste oxidatieproduct gedetecteerd.

3. Een nieuwe staalname methode is toegepast voor de detectie van lichte carbonyls. Met deze methode konden zowel formaldehyde, aceetaldehyde en aceton bepaald worden samen met pinonaldehyde en campholeenaldehyde in het α -pineen systeem. Voor β -pineen waren dit de volgende verbindingen: nopinon, aceton, aceetaldehyde, formaldehyde en voor de eerste keer trans-3-hydroxynopinon, perillaldehyde, perilla alcohol en myrtanal. Deze laatste vier componenten zijn hoogstwaarschijnlijk goede sensoren voor de opheldering van het degradatie mechanisme van β -pineen.

4. Ook een nieuwe methode voor de kwantitatieve bepaling van deze componenten werd ontwikkeld. Molaire rendementen voor de α -pineen/ hydroxyl radicaal reactie producten werden bepaald bij een druk van 100 Torr: 6 ± 5 % voor formaldehyde; 0.9 ± 0.5 voor aceetaldehyde; 6 ± 2 voor aceton; 5.5 ± 0.7 voor camfoleenaldehyde en 82 ± 7 voor pinonaldehyde.

5. Mechanismen zijn voorgesteld ter vorming van deze producten. Op basis van deze laboratorium metingen kon besloten worden dat het huidige Master Chemical Mechanism (MCM) model dat de degradatiepaden van de terpenen beschrijft, ontoereikend is om de waargenomen productrendementen te verklaren zodat dit model zal moeten aangepast worden.

Vervolgens werden in samenwerking met internationale onderzoeksteams de ontwikkeling en de validatie van twee allesomvattende chemie en transport modellen beëindigd: de IMAGES en MOZART modellen. Beide modellen zijn waardevolle instrumenten die door internationale teams zijn aangewend om de processen te kwantificeren die de samenstelling van de troposfeer bepalen, meer specifiek ozon en zijn precursoren. Deze modellen werden bijvoorbeeld gebruikt om de invloed van diverse emissieprocessen (verbranding van biomassa, blikseminslag, etc.) na te gaan op de distributie van chemische spoorcomponenten. Het ozonbudget en de respectievelijke bijdragen van de diverse chemische processen tot de vorming en de "sinks" zijn gekwantificeerd.

Nieuwe technieken werden geïntroduceerd en toegepast om na te gaan hoe de waarnemingen en metingen van spoorgassen kunnen aangewend worden om de nuttige randvoorwaarden vast te leggen voor de emissies van de ozon precursoren. In de toekomst zullen deze ontwikkelingen de basis vormen voor de exploitatie van satellietmetingen van de concentraties van troposferische componenten.

B. Kwantificering van de invloed menselijke activiteiten

Beide modellen IMAGES en MOZART werden aangewend voor een kwantitatieve evaluatie ("assessment") van het antropogene impact op de samenstelling van de troposfeer. Deze resultaten werden bekomen in het kader van een internationale evaluatie (IPCC).

- Het impact van subsonische-vliegtuig emissies op troposferisch ozon en de oxiderende capaciteit van de atmosfeer werd geëvalueerd. Deze emissies blijken de ozon concentratie met 6 % te doen stijgen op het niveau van onze breedtegraad en dit in de zomerperiode. Het impact van luchtverkeer zal volgens deze modellen in de toekomst toenemen.
- Het toekomstig impact van de industrialisatie en de toenemende wereldpopulatie en behoefte aan energie op de "globale" samenstelling van de troposfeer werd ingeschat en dit op basis van toekomstige scenario's voor de antropogene emissies van ozon precursoren in de 21^{ste} eeuw. Het mogelijk impact van de klimaatveranderingen op de troposfeer chemie werd eveneens ingeschat. De berekende toename van oppervlakte concentraties van ozon blijkt zeer groot te zijn in dicht bevolkte gebieden in de tropen. Deze ozon niveaus zullen een belangrijke bedreiging vormen voor de menselijke gezondheid en voor de landbouwactiviteiten en rendementen in deze gebieden. Toch moet hier benadrukt worden dat substantiële verschillen werden genoteerd in de predicties van de verschillende modellen.

Valorisatie

- Onze resultaten zijn beschikbaar gesteld in mededelingen op internationale conferenties, publicaties in internationale tijdschriften en eveneens op de EUROTRAC web site.
- De resultaten van de laboratorium metingen van dit project zijn opgenomen in het Europees Onderzoeksprogramma EUROTRAC-2, in het kader van het project "Chemical Mechanism Development" (CMD).
- De resultaten van de modelberekeningen over het toekomstig impact van het luchtverkeer en de industrialisatie op de samenstelling van de troposfeer vormen een bijdrage tot twee evaluatierapporten van het Intergovernmental Panel for Climate Change (IPCC).

Aanbevelingen

- Gezien het universeel aanvaard is dat de chemie van de troposfeer een cruciale rol speelt in een aantal hedendaagse uitdagingen zoals klimaatwijzigingen en de luchtkwaliteit, en de nog bestaande onzekerheden in processen die hiervan aan de

grondslag liggen, dringen we er op aan dat de Belgische en Europese onderzoeksinspanningen aangehouden en liefst nog versterkt worden in dit domein.

- Meer specifiek, gezien het belang van de biosfeer voor het klimaatsysteem en de nog blijvende onzekerheden in de kwantificering van biogene emissies en hun impact, pleiten we voor een volgehouden onderzoeksinspanning in dit domein.
- Gezien de emissies van niet-broeikasgassen zoals koolstofmonoxide, stikstofoxides en niet-methaan koolwaterstoffen de concentratie van ozon (zelf een broeikasgas) doen stijgen in de troposfeer, menen we dat deze emissies moeten in rekening gebracht worden bij het uitwerken van een toekomstig beleid in het beheersen van de klimaatsveranderingen.
- Gezien de concentraties aan troposferisch ozon verwacht worden te stijgen in de dichtbevolkte gebieden op onze planeet, en hierbij een bedreiging vormen voor de volksgezondheid en de oogstrendementen in deze gebieden, wensen we aan te bevelen dat de emissies van de ozon precursoren (koolstofmonoxide, stikstofoxides en koolwaterstoffen) gereduceerd worden niet enkel in onze geï ndustrialiseerde landen, maar ook in de rest van de wereld.