

PROGRAMMA "GLOBAL CHANGE" EN DUURZAME ONTWIKKELING
DIENSTEN VAN DE EERSTE MINISTER
FEDERALE DIENSTEN VOOR WETENSCHAPPELIJKE, TECHNISCHE EN
CULTURELE AANGELEGENHEDEN

Onderzoeksovereenkomsten nrs. CG/DD/03A, CG/DD/03B en CG/DD/03C

**BRONNEN, FYSICO-CHEMISCHE EIGENSCHAPPEN EN KLIMAAT
"FORCING" VAN ATMOSFERISCHE AËROSOLEN**

WILLY MAENHAUT

Universiteit Gent (RUG), Vakgroep Analytische Chemie,
Instituut voor Nucleaire Wetenschappen, Onderzoeksgroep Troposferisch
Aërosolonderzoek en Nucleaire Microanalyse,
Proeftuinstraat 86, B-9000 Gent, België

FREDDY ADAMS

Universiteit Antwerpen (UIA), Centrum voor Micro- en Sporenanalyse (MiTAC),
Universiteitsplein 1, B-2610 Antwerpen, België

en MAGDA CLAEYS

Universiteit Antwerpen (UIA), Departement Farmaceutische Wetenschappen,
Onderzoeksgroep Bio-organische Massaspectrometrie,
Universiteitsplein 1, B-2610 Antwerpen, België

SYNTHESE VAN HET GEÏNTEGREERD WETENSCHAPPELIJK EINDVERSLAG

Voor de 4-jaar periode van 1/12/1996 tot 30/11/2000

Het algemeen doel van het project was bij te dragen tot de verbetering van de kennis van de bronnen, ruimtelijke verdeling en eigenschappen van de troposferische aërosolen die van belang zijn voor het klimaat. Dit werd bereikt door studies uit te voeren op plaatsen die representatief zijn voor een groot gebied of gelegen zijn in (of windafwaarts van) streken waarvan verwacht wordt dat de radiatieve forcering door antropogene aërosolen erg belangrijk is. Meer bepaald werden studies verricht (a) in Europa binnen het kader van het EUROTRAC-2 AEROSOL subproject, (b) op plaatsen in het oostelijk Middellandse-Zeegebied en in het Arctisch gebied, die receptorgebieden zijn voor vervuiling die afkomstig is van Europa, en (c) in tropische en subtropische gebieden.

De specifieke objectieven waren:

- (1) een uitgebreide fysico-chemische karakterisering uit te voeren voor het fijn (submicrometer) aërosol in de studiegebieden;
- (2) dit werk voor een aantal studiegebieden aan te vullen met zuiver fysische aërosolmetingen en met de bepaling van in-situ optische aërosolparameters en van de verticale kolom-gemiddeteerde aërosolkarakteristieken en met metingen van atmosferische spoor-gassen;
- (3) de relatieve bijdragen te bepalen van de drie aërosoltypes (fijn sulfaat, organisch aërosol en mineraal stof), die vooral verantwoordelijk zijn voor de aërosolforcering van het klimaat; de natuurlijke en antropogene bijdragen te onderscheiden voor het fijn sulfaat en het organisch aërosol; en de bronnen, bronprocessen, brongebieden en transportmechanismen van de drie belangrijke radiatief-actieve aërosoltypes na te gaan;
- (4) te onderzoeken in welke mate de fijne aërosolmassa kan worden gereconstitueerd op basis van de gemeten aërosoltypes en dus aërosol chemische massa "closure" kan worden bereikt;
- (5) de verschillende aërosol data sets met elkaar in verband te brengen en aan te wenden voor modelberekeningen van de optische aërosoleigenschappen of van de radiatieve forcering.

Het project hield de ontwikkeling en implementering in van nieuwe methoden en technieken voor aërosolcollectie, voor "bulk" en individuele deeltjesanalyse en voor de interpretatie en interrelatie van de gegevens.

Als onderdeel van het methodologisch werk implementeerden en evalueerden we een thermo-optische transmissietechniek voor de bepaling van organische koolstof en elementaire koolstof in aërosolen. We namen deel aan de EUROTRAC-2 AEROSOL "Carbon Shootout" Stages I en II en aan andere "round-robins", die werden georganiseerd om de methoden van de verschillende deelnemers te vergelijken en om te komen tot verbeterde methoden voor de bepaling van (en differentiatie tussen) organische koolstof en elementaire koolstof. We verbeterden en evalueerden methoden voor de extractie van organische verbindingen voor de gedetailleerde analyse met capillaire gaschromatografie met vlamionisatie detectie en gaschromatografie/massaspectrometrie. We startten met de ontwikkeling van een methode voor de kwantitatieve bepaling van levoglucosaan (een algemene merker voor de verbranding van hout) en aanverwante monosaccharide anhydriden in aërosolmonsters en we implementeerden verschillende types van derivatisering en vaste fase extractie in combinatie met

gaschromatografie/massaspectrometrie voor de karakterisering en structuuropheldering van onbekende verbindingen, die in belangrijke concentratie aanwezig waren in stedelijke en tropische aërosolen. Er werd analytisch-methodologisch werk verricht voor transmissie-elektronenmicroscopie met "selected area" elektronendiffractie en voor twee andere microscopische analysetechnieken, namelijk microbundel X-straalfluorescentie met laboratorium- of synchrotronstralingsbronnen en statische secundaire ionenmassaspectrometrie.

Onze bijdrage tot het EUROTRAC-2 AEROSOL subproject houdt de ontwikkeling, evaluatie en toepassing in van analytische methoden voor organische koolstof en elementaire koolstof en voor gedetailleerde organische verbindingen. In de loop van 1998 werden de methoden geëvalueerd en aangewend voor aërosolmonsters, die in Gent waren genomen in twee verschillende seizoenen (winter en zomer). Tijdens beide seizoenen waren dagelijks aërosolmonsters gecollecteerd met drie types filterhouders. Voor alle filtermonsters werd de aërosol deeltjesmassa bepaald door weging, en alle kwartsvezelfilters werden geanalyseerd voor organische koolstof en elementaire koolstof; geselecteerde filters van één type filterhouder werden geanalyseerd voor gedetailleerde organische verbindingen met capillaire gaschromatografie met vlamionisatie detectie en met gaschromatografie/massaspectrometrie. Tijdens beide meetcampagnes in Gent was ongeveer twee derde van de PM₁₀ aërosolmassa (dat is de massa in deeltjes kleiner dan 10 µm) in de fijne (<2 µm) deeltjesgroottefractie aanwezig. Zowel tijdens de winter als de zomer was totale koolstof (dat is de som van organische koolstof en elementaire koolstof) voor een kwart van de aërosolmassa verantwoordelijk en de elementaire koolstof vertegenwoordigde ongeveer 25% van de totale koolstof. Aangezien het organisch aërosol ook andere atomen (zoals waterstof, zuurstof en stikstof) bevat naast koolstof, moeten de organische koolstof data worden vermenigvuldigd met een conversiefactor om de organische aërosolmassa te bekomen. Voor stedelijke aërosolen wordt gewoonlijk een conversiefactor van 1,4 aangewend. Bij gebruik van deze factor komen we aan een percentage koolstofhoudend aërosol (dat is de som van organisch aërosol en elementaire koolstof) van één derde van de aërosolmassa. Via de gedetailleerde analyses voor organische verbindingen werden meer dan 100 verbindingen geïdentificeerd, die tot verschillende klassen behoorden. De totale massa ervan bedroeg gemiddeld gezien evenwel slechts 3% van de massa van het organisch aërosol. *n*-Alkanen en vetzuren waren de belangrijkste klassen van verbindingen in beide seizoenen, maar de verdelingspatronen van de individuele componenten in elk van die klassen waren duidelijk verschillend in de twee seizoenen. Het *n*-alkaanpatroon voor de zomeraërosolen was duidelijk beïnvloed door emissies van de vegetatie. In het vetzuurpatroon waren de onverzadigde vetzuren in lagere hoeveelheden aanwezig in de zomer dan in de winter, wat wijst op een meer uitgesproken atmosferische oxidatie van de onverzadigde vetzuren tijdens de zomer. De concentraties in de klasse van de dicarbonzuren en aanverwante verbindingen, waarvan aangenomen wordt dat ze oxidatieproducten zijn van koolwaterstoffen en vetzuren, waren het hoogst in de zomeraërosolen. Bepaalde verbindingen uit deze klasse werden alleen in de zomermonsters waargenomen en vertoonden de hoogste concentraties op hete zomerdagen met temperaturen boven 25°C en hoge ozonniveaus. Onder die verbindingen waren nieuwe, recent geïdentificeerde derivaten van glutarzuur. Naast de reeds vernoemde klassen werden verschillende verbindingen

aangetroffen, die merkers zijn van houtverbranding, zoals diterpeenzuren, lignine pyrolyseprodukten en levoglucosaan. De kwantitatieve gegevens voor de diterpeenzuren en lignine pyrolyseprodukten wezen erop dat de bijdrage van houtverbranding groter is in de winter dan in de zomer. Zowel de verbranding van zacht als hard hout bleek bij te dragen tot het organisch aërosol, maar tijdens de winter overheerste de verbranding van hard hout. Polyaromatische koolwaterstoffen waren ook belangrijker in de winter dan in de zomer.

Naast het werk over organische koolstof, elementaire koolstof en gedetailleerde organische verbindingen, hield onze bijdrage tot AEROSOL ook de vergelijking en evaluatie in van methoden voor de meting van belangrijke aërosolparameters zoals de deeltjesmassa en koolstof, de bepaling van de gedetailleerde massadeeltjesgrootteverdeling van de aërosolmassa, organische koolstof, elementaire koolstof en andere belangrijke aërosol species, chemisch massa "closure" werk en bron (brontype) toewijzing ("apportionment"). Er werden verschillende vergelijkingen verricht in Gent tussen filtercollecties en in-situ metingen voor de aërosolmassa en elementaire of zwarte koolstof (alle voor het PM_{2,5} aërosol, dit is voor de deeltjes kleiner dan 2,5 µm). De in-situ instrumenten waren een Rupprecht and Patashnick "tapered element oscillating microbalance" (TEOM) voor de aërosolmassa en een Magee Scientific aethalometer voor zwarte koolstof. De TEOM waarde bedroeg gemiddeld slechts twee derde van de gravimetrische aërosolmassa, die werd bekomen uit kwartsvezelfiltermonsters. Verschillen tussen TEOM en gravimetrische aërosol data werden ook door andere onderzoekers genoteerd en worden toegeschreven aan verlies van half-vluchtig aërosol in de TEOM ten gevolge van de opwarming tot 50°C in het apparaat. Vergelijkingen voor de bepaling van de gravimetrische fijne aërosolmassa werden ook verricht via parallelle collecties, waarbij verschillende types filtermateriaal werden angewend. Het bleek dat de fijne aërosolmassa, die werd bekomen met Nuclepore polycarbonaat filters en Teflo filters, slechts 75% bedroeg van de waarde, die werd bekomen met kwartsvezelfilters. De verschillen kunnen te wijten zijn aan verlies van half-vluchtig aërosol bij de Nuclepore en Teflo filters of aan de collectie van gasvormige verbindingen bij de kwartsvezelfilters of aan een combinatie van beide. Verder onderzoek moet hierin klaarheid brengen. In de herfst van 1999 onderzochten we de gedetailleerde massadeeltjesgrootteverdeling van de aërosolmassa, organische koolstof, elementaire koolstof en verschillende elementen in Gent, en we gebruikten de bekomen gegevens voor aërosolmassa "closure" berekeningen in functie van de deeltjesgrootte. Zes aërosoltypes werden beschouwd voor de massa "closure": (1) organisch aërosol, (2) elementaire koolstof, (3) ammoniumsulfaat, (4) zeezout, (5) aardkorstmateriaal, en (6) biomassa "smoke". De voornaamste aërosoltypes in de submicrometer fractie waren organisch aërosol (gemiddeld verantwoordelijk voor 32% van de aërosolmassa), ammoniumsulfaat (27%) en elementaire koolstof (10%). In de supermicrometer fractie waren organisch aërosol (28% van de aërosolmassa) en aardkorstmateriaal (24%) het belangrijkste; ammoniumsulfaat en zeezout waren elk voor ongeveer 10% verantwoordelijk. Gemiddeld gezien werd 74% van de gravimetrische aërosolmassa verklaard door de zes beschouwde aërosoltypes. De niet-verklaarde massa is waarschijnlijk toe te schrijven aan ammoniumnitraat en water.

We namen ook deel aan het INTERCOMP 2000 experiment van het EUROTRAC-2 AEROSOL subproject. Het veldwerk voor INTERCOMP 2000 vond plaats in april 2000 in het

onderzoekstation Melpitz van het Institute for Tropospheric Research (IfT), Leipzig.

Een groot deel van het project was gewijd aan uitgebreide studies over de chemische, fysische en optische (radiatieve) aerosolkarakteristieken in het oostelijk Middellandse-Zeegebied en aan de inschatting van de directe radiatieve forcering door aerosolen in het gebied. Deze studies werden verricht in nauwe samenwerking met buitenlandse onderzoeksgroepen, vooral met het Biogeochemie Departement van het Max Planck Instituut voor Chemie, Duitsland. Er werden zowel lange-termijn als intensieve aerosolmetingen uitgevoerd in Sde Boker in de Negev woestijn, Israel. De lange-termijn metingen werden opgestart in januari 1995 en gaan nog steeds door. De intensieve metingen werden uitgevoerd tijdens twee campagnes (van elk 4 weken); de eerste werd ARACHNE-96 genoemd en vond plaats in juni-juli 1996, de tweede, ARACHNE-97, in februari-maart 1997. In de lange-termijn metingen worden de aerosolmonsters geïncubated met een Gent PM10 "stacked filter unit" apparaat volgens een 2-2-3 dag schema en geanalyseerd voor de aerosolmassa, zwarte koolstof en meer dan 40 elementen. Vanaf december 1995 tot en met september 1997 werd een integrerende nefelometer ingezet voor de continue meting van de aerosol lichtverstrooiing en -terugstrooiing bij 3 golflengten (450, 550 en 700 nm), en het apparaat werd dan vervangen door een toestel dat alleen de verstrooiing bij 550 nm meet. Daarnaast werden op vrijwel continue basis metingen verricht van de verticale kolom-gemiddelde aerosol optische diepte en andere aerosolparameters met een gecombineerde "sunphotometer/sky radiometer". Tijdens de intensieve campagnes werd een breed bereik van instrumenten aangewend voor de meting van de chemische, fysische en optische (radiatieve) aerosoleigenschappen en van geselecteerde atmosferische spoorstoffen (CO , CO_2 , SO_2 , O_3). Gedetailleerde artikelen over de ARACHNE-96 en ARACHNE-97 campagnes werden gepubliceerd. Voor ARACHNE-96 was de aerosol droge "single scattering albedo" ω_0 gemiddeld 0,89 tijdens pollutie-episodes, terwijl ω_0 0,94 bedroeg tijdens zuivere perioden. Het direct radiatief effect van de pollutie-aerosolen werd bepaald als te leiden tot afkoeling. Voor wat de lange-termijn metingen betreft, werden de verbanden tussen de gegevens van de 3-golflengte nefelometer en van het Gent PM10 "stacked filter unit" apparaat onderzocht. Dit werd gedaan voor de periode december 1995 tot en met september 1997. De totale verstrooiingscoëfficiënt bij 550 nm vertoonde een mediaanwaarde van $66,7 \text{ Mm}^{-1}$, wat typisch is voor gematigd gepollueerde continentale luchtmassa's. Tijdens intense zandstormen werden waarden van 1000 Mm^{-1} en meer waargenomen. Massa verstrooiingsefficiënties werden berekend door multivariaatregressie van de verstrooiingscoëfficiënten naar de atmosferische concentraties van mineraal stof, sulfaat en residuele componenten. Uit de analyse van de bijdragen van de verschillende aerosolcomponenten tot de totale verstrooiing bleek dat antropogeen aerosol voor ongeveer 70% van de verstrooiing verantwoordelijk was. De rest kwam vooral van de reeds vermelde intense zandstormen en van kleine stofepisodes, die typisch in het midden van de namiddag voorkwamen. Voor de inschatting van de radiatieve forcering door antropogene aerosolen in het studiegebied aan de top van atmosfeer werden twee verschillende benaderingen aangewend. De meest gedetailleerde van deze gaf een "all-sky" radiatieve forcering van -2,5 en -4,9 Watt per vierkante meter boven respectievelijk woestijn- en zeeoppervlak. Deze gegevens komen goed overeen met de voorspellingen van globale modellen voor de aerosol radiatieve forcering. We besloten dat onze gegevens sterke steun leveren voor een negatieve radiatieve

forcering door antropogene aerosolen in het oostelijk Middellandse-Zeegebied en dat de grootte van deze forcering goed overeenkomt met de huidige voorspellingen uit modellen. Voor wat de lange-termijn aerosolcollecties betreft, hebben we ook gebruik gemaakt van luchtmassa trajectorie statistische methoden om de brongebieden van een aantal belangrijke aerosolconstituenten te bepalen. Hierbij werd gebruik gemaakt van de "stacked filter unit" data set voor de 3-jaar periode van begin 1995 tot einde 1997. De luchtmassa's, die in Sde Boker aankwamen even boven grondniveau (nl. op 950 of 960 hectoPascal), waren vooral afkomstig van het noordwesten en bleven in de atmosferische grenslaag (beneden 2000 meter) tijdens de 5 dagen die aan de aankomst voorafgingen. Hetzelfde gold voor het 900 hectoPascal aankomstniveau. De hoogste concentraties van fijn sulfaat werden genoteerd voor luchtmassa's die waren aangevoerd vanuit het noorden; Oekraïne bleek het dominante brongebied te zijn, gevolgd door de westkust van de Zwarte Zee en Griekenland. Fijn vanadium en fijn nikkel (twee indicatoren voor de verbranding van zware stookolie) waren daarentegen van lokale/regionale oorsprong, zoals van de elektrische centrales langs de kust van Israël. Rusland bleek het belangrijkste brongebied te zijn voor fijn zink. Grof calcium, een indicator voor carbonaat mineraal stof, vertoonde de hoogste concentraties voor luchtmassa's die van het zuidoosten en westen kwamen, zoals verwacht wordt op basis van de locatie van de belangrijke woestijn brongebieden.

Ons aerosolonderzoek in tropische en subtropische gebieden omvatte studies in Afrika (de Republiek Congo, Zimbabwe, Zuid-Afrika), het Braziliaans Amazone gebied, Indonesië en het noorden van Australië. Het hield zowel lange-termijn als campagne-type metingen in. De nadruk in de studies lag op de impact van biomassaverbranding en van natuurlijke biogene emissies op het klimaat-actieve fijn aerosol. Een deel van ons werk voor Brazilië werd uitgevoerd in het kader van het "Smoke, Clouds, Aerosols and Radiation - Brazil (SCAR-B) Experiment" en van het "Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia" (LBA), en ons onderzoek in Zuid-Afrika kaderde deels in het "Southern African Regional Science Initiative" (SAFARI 2000).

Voor wat de valorisatie van ons werk betreft, dit wordt deels verricht via traditionele kanalen, zoals publicaties in internationale tijdschriften en mededelingen op internationale conferenties. Voor ons onderzoek, dat wordt uitgevoerd binnen intensieve meetcampagnes, worden onze data ook in verband gebracht met de resultaten van de andere deelnemers, wat leidt tot gezamenlijke publicaties en mededelingen. Verder worden de resultaten aangewend in workshops, activiteiten en rapporten, die de transfer van kennis tot beleidsadviseurs en beleidsmakers beogen. Onze lange-termijn en andere data sets met concentraties en samenstelling van fijne atmosferische aerosolen voor verschillende Europese locaties worden aangewend voor advies aan de Europese Commissie, meer bepaald voor werk voor de 2003 revisie van de EU "Particulate Matter Directive".

Ons onderzoek heeft aangetoond dat de bepaling van schijnbaar eenvoudige aerosolparameters, zoals de deeltjesmassa, veel minder triviaal is dan gewoonlijk wordt aangenomen. De meting van de aerosolmassa wordt bemoeilijkt door zowel positieve als negatieve artefacten. Werk over de controle, eliminatie en inschatting van de artefacten is dringend nodig. Dit werk is van nut voor regulerende organisaties, die richtlijnen uitwerken en/of opleggen voor fijn stof. Koolstofhoudende deeltjes maken een zeer grote fractie uit (dikwijls

meer dan 30%) van het aërosol in verschillende gebieden. Onze kennis over de gedetailleerde moleculaire samenstelling van het koolstofhoudend aërosol, van de bronnen ervan en van de effecten op de gezondheid van de mens en op het klimaat is evenwel nog steeds erg beperkt. Verder onderzoek over deze topics wordt ten zeerste aanbevolen. Aan de radiatieve forcering van aërosolen op het klimaat zijn nog steeds grote onzekerheden geassocieerd. In de voorbije paar jaar is grote vooruitgang gemaakt op het punt van de *directe* radiatieve aërosolforcering, maar in verband met de *indirecte* radiatieve forcering (dat is door de effecten van aërosolen op wolken) ligt nog veel werk voor de boeg.