



Doctoral Thesis

Biogenic volatile organic compounds and their role in the formation of ozone and aerosols

Author(s):

Spirig, Christoph

Publication Date:

2003

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004625448> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 15163

BIOGENIC VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS AND THEIR ROLE IN THE FORMATION OF OZONE AND AEROSOLS

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

CHRISTOPH SPIRIG

Dipl. Natw. ETH

born 21.06.1972

citizen of
Widnau (SG) and Diepoldsau (SG)

Accepted on the recommendation of

Prof. Thomas Peter, examiner
Dr. Albrecht Neftel, co-examiner
Dr. Alex B. Guenther, co-examiner

2003

Abstract

The biosphere emits large amounts of trace gases with significant impacts on atmospheric chemistry. Globally, plants release much higher amounts of volatile organic compounds (VOCs) than anthropogenic sources. VOCs are precursors for the formation of ozone and fine particulate matter. Within two major field experiments, the role of VOCs in the formation of these secondary pollutants was studied, with a particular emphasis on the impact of biogenic sources.

The effects of VOCs on ozone formation was investigated within the PIPAPO (Pianura Padana Produzione di Ozone) field experiment in the Po Valley, northern Italy. The project investigated which species or group of species limit the formation of photooxidants. PIPAPO aimed to determine the temporal behavior and spatial extent of VOC- and NO_x-sensitive areas of ozone production for the highly industrialized surroundings of Milan.

Two intensive observation periods (IOP) took place in May and early June 1998, during two episodes that were characterized by strong photochemical smog. During such conditions, air masses of Milan are advected north towards the Alps. At two surface sites 5 and 35 km north of downtown Milan, measurements of various photo-oxidants and its precursors were used to characterize the local ozone production. In particular, the sensitivity of ozone production to changes in the concentrations of NO_x and VOCs were determined by steady state calculations. Ozone production at the outskirts of Milan was VOC-sensitive. The rural site at Verzago, 35 km north of Milan exhibited mainly NO_x-sensitive ozone production, but also VOC-sensitive periods. These were characterized by direct advection of air masses from downtown Milan.

A one-dimensional photochemical model was used to study the relations between these local quantities and the integrated perspective, the sensitivity of O₃ concentration to its precursor emissions. A quantitative description of the ozone concentration sensitivity from local sensitivities of ozone production is not possible because of the nonlinear relationships between emissions and concentrations. However, useful qualitative information could be derived from local observations. The Milan plume switched from a VOC- to a NO_x-sensitive ozone regime on its way north 4-5 hours downwind of the city center.

A definitive conclusion on the impact of biogenic VOCs on the ozone production in the Po Valley was not possible from the data gathered during PIPAPO, although some evidence for their significance was found. Total VOC-reactivity at Verzago was dominated by biogenic isoprene. Isoprene concentrations increased significantly right after the IOPs, indicating that seasonal variations lead to an even stronger influence of biogenic emissions later in the summer. Measurements of concentrations at surface sites allow only limited conclusions on the influence of biogenic VOCs on regional chemistry, in particular at locations with a heterogeneous distribution of vegetation, as in the case of Verzago. Isoprene emissions are often dominated by single tree species. Therefore, flux measurements of VOCs, ideally representative for a large area, are required to assess the influence of biogenic emissions on regional chemistry.

Such flux measurements were the objective in the second experiment of this work, the field campaign within the OSOA (Origin and formation of secondary organic aerosol) project in southern Finland. The focus of OSOA was the investigation of processes leading to formation of secondary organic aerosol. Some of the biogenic VOCs are known to produce low volatile compounds upon oxidation which condense onto existing particles or may even form new particles.

VOC concentrations were measured throughout the planetary boundary layer by means of tethered balloons. Monoterpenes were the most important biogenic compounds over this

Boreal forest site. Mean mixed layer concentrations of total monoterpenes varied between 10 and 170 pptv, with α -pinene, limonene and Δ^3 -carene as major compounds, isoprene was detected at levels of 2-35 pptv. From these measurements up to 1.2 km above ground, surface fluxes of biogenic VOCs were derived by a gradient technique and a boundary layer budget method. The resulting afternoon fluxes of monoterpenes varied between 180 and 300 $\mu\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$. As a consequence, biogenic VOCs clearly dominated VOC-reactivity at this site.

A footprint-analysis was performed for determining the area of influence for these flux estimates. Depending on the method, the emissions are representative for areas of tens or hundreds of square kilometers. From differences in the results of the two methods it is concluded that emissions nearby are higher than on regional average. This is consistent with information from landcover data, which indicate higher biomass densities close to the site as compared to the regional average. Averaged fluxes derived from our measurements agree reasonably well with modeled biogenic emissions for the area.

The relation of monoterpene oxidation rates and aerosol formation was investigated with a photochemical box model. There was no evident link between monoterpene oxidation throughout the mixed layer and the increases in aerosol mass as observed at the surface. It indicates that biogenic VOC are not the limiting factor for the occurrence of new particle formation. The role of biogenic VOCs in these events therefore remains unclear. However, as chemical analyses of aerosols confirmed, local vegetation significantly contributes to the organic particulate mass, on average.

Tethered balloons were also used to perform first aerosol measurements throughout the mixed layer. The resulting particle profiles showed differing vertical trends for different particle sizes. The sizes relevant for new formation of particles (<100 nm) could not be measured on days with formation events. This type of information may be the missing piece for linking the monoterpene oxidation rates of the mixed layer with the aerosol observations at the surface. Future efforts at this site therefore intend to continue this type of measurements.

The results of both field experiments demonstrated the significance of vertically resolved information for the investigation of ozone and aerosol formation. Tethered balloons proved to be a suitable and cost-effective platform for acquiring such type of data.

Both experiments showed important influences of biogenic VOCs on ozone and aerosol formation. As biogenic VOC can account for a significant fraction of the carbon exchange of ecosystems, their investigation should be included in studies about carbon balance. Because VOC emissions from vegetation depend strongly on temperature and species composition, strong responses on potential changes in climate are expected. From the experience made in these experiments, more measurements on biogenic VOC emissions over seasonal time scales would be valuable. Oxygenated biogenic VOCs should be considered as well, which is now possible thanks to recent developments in measurement techniques.

Zusammenfassung

Die Biosphäre tauscht Spurengase mit der Atmosphäre aus, und übt damit einen bedeutenden Einfluss auf die Luftchemie aus. Bei den flüchtigen organischen Verbindungen (englisch: volatile organic compounds, VOCs) übertreffen die von Pflanzen freigesetzten Mengen die anthropogenen Emissionen global bei weitem. Im Rahmen von zwei grösseren Feldexperimenten wurde die Rolle der VOCs in der Bildung von Ozon und Partikeln untersucht. Dabei wurde den biogenen Quellen besondere Beachtung geschenkt.

Die Wirkungen der flüchtigen organischen Verbindungen in der Ozonproduktion wurden im Rahmen des Experiments PIPAPO (Pianura Padana Produzione di Ozono) in der Poebene erforscht. Ziel von PIPAPO war die Bestimmung der zeitlichen und räumlichen Ausdehnung der VOC- und NO_x-limitierten Ozonproduktion im Gebiet um Mailand.

Die Messungen fanden während zwei Sommersmog-Episoden im Mai und Juni 1998 statt. Bei typischen Wetterlagen, die zu Ozonepisoden führen, wird die Abluftfahne von Mailand nordwärts gegen die Alpen getrieben. Anhand der Messungen von Photooxidantien und verschiedener Vorläuferstoffe an zwei Bodenstationen 5 und 35 km nördlich von Mailand wurden die lokalen Ozonproduktionen berechnet und deren Abhängigkeit von den Konzentrationen der Stickoxide und VOCs bestimmt. Die Ozonproduktion bei der Messtation am Rande Mailands war stärker durch die Menge an VOCs bedingt (d.h. VOC-sensitiv). In Verzago, 35 km nördlich vom Stadtzentrum, wurde vorwiegend NO_x-sensitive Produktion gefunden, mit VOC-sensitiven Abschnitten bei Windlagen mit direkter Advektion der Abluft von Mailand.

Mittels Simulationen eines eindimensionalen photochemischen Modells wurden die Zusammenhänge zwischen lokaler Ozonproduktion und der regionalen Ozonverteilung untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Ozonkonzentrationen in der Abluftfahne von Mailand während 4-5 Stunden durch VOC-Emissionen limitiert, und danach stärker durch Stickoxide beeinflusst sind. Die Ergebnisse verdeutlichen einige Punkte, die bei derartigen Analysen und Modellrechnungen beachtet werden müssen. 1) Die Verhältnisse am Boden sind nur bedingt repräsentativ für die für die Ozonproduktion relevante Mischungsschicht. Die Ozonproduktion am Boden ist tendenziell stärker VOC-sensitiv als im Rest der Mischungsschicht. 2) In chemischen Transportmodellen ist die Behandlung der vertikalen Mischung von zentraler Bedeutung für die Modellaussagen bezüglich VOC- oder NO_x-Sensitivität. Ungenügende vertikale Auflösung im Modell und zu starke vertikale Mischung ergeben stärkere NO_x-Sensitivitäten.

Es gibt deutliche Hinweise auf die Wichtigkeit der biogenen VOC-Emissionen für die Ozonbildung in der Poebene. Die VOC-Reaktivität in Verzago wurde dominiert von biogenem Isopren. Zudem stiegen die Isoprenkonzentrationen unmittelbar nach dem PIPAPO-Experiment deutlich an, was darauf hinweist, dass die biogenen Emissionen saisonal bedingt im Hochsommer noch an Bedeutung gewinnen. Konzentrationsmessungen am Boden erlauben aber nur beschränkte Aussagen auf die Auswirkungen biogener VOCs. Für eine vollständige Beurteilung des Einflusses biogener VOC wären Flussmessungen von VOCs nötig, am besten mit Methoden, die Aussagen über Emissionen einer möglichst grossen Region ermöglichen.

Solche VOC-Flussmessungen waren das Ziel im zweiten Feldexperiment dieser Dissertation, der Messkampagne im Rahmen des EU-Projekts OSOA (Origin and formation of secondary organic aerosol) im Süden Finnlands. Einige der biogenen VOCs werden in der Atmosphäre zu schwerflüchtigen Produkten oxidiert, die an vorhandenen Partikel kondensieren können. Möglicherweise können sie durch Nukleation sogar neue Partikel bilden.

Mit Fesselballonen wurden die Konzentrationen von VOCs bis in Höhen von 1,2 Kilometer gemessen. Die wichtigsten biogenen Verbindungen über dem Borealen Nadelwald waren

Monoterpene, wobei α -Pinen, Limonen und Δ^3 -Caren den Hauptanteil ausmachten. Isopren wurde ebenfalls detektiert. Aus diesen Messungen wurden mit Hilfe einer Gradientenmethode und mit einem Budgetansatz die VOC-Emissionen der Vegetation berechnet. Für die Summe der Monoterpene ergab sich ein Emissionsbereich zwischen 180 und 300 $\mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$. Damit wird die VOC-Reaktivität an diesem Ort klar von biogenen Verbindungen dominiert.

Mit einer Footprint-Analyse wurde die Fläche bestimmt, für welche diese Fluss-schätzungen repräsentativ sind. Je nach angewandter Methode zur Bestimmung der Emissionen gelten diese für eine Umgebung von einigen zehn oder hunderten von Quadratkilometern. Aus den Unterschieden wird gefolgert, dass die Emissionen in unmittelbarer Umgebung der Forschungsstation höher sind als im regionalen Durchschnitt. Dies ist im Einklang mit den Informationen aus Vegetationskarten, die eine höhere Biomassendichte in näherer Umgebung zeigen. Die durchschnittlichen Flüsse aus diesen Messungen stimmen gut mit modellierten biogenen Emissionen für das Untersuchungsgebiet überein.

Ein photochemisches Modell wurde benutzt, um die Beziehung zwischen der Oxidation biogener VOCs und der Bildung von Aerosolen zu untersuchen. Die Konzentrationen der Monoterpene in der Mischungsschicht und deren Oxidationsraten zeigten aber keinen offensichtlichen Zusammenhang mit den am Boden beobachteten Neubildungen von Partikeln. Die biogenen VOCs scheinen deshalb nicht der limitierende Faktor für das Auftreten von Partikelneubildungen zu sein. Auch wenn die Rolle der biogenen VOC in diesen Ereignissen weiterhin unklar bleibt, aus chemischen Analysen der Aerosole folgt, dass die lokale Vegetation im Durchschnitt deutlich zur organischen Partikelmasse beiträgt.

Die Ergebnisse aus beiden Feldexperimenten verdeutlichen die Wichtigkeit von vertikal aufgelöster Information für die Untersuchung der Ozon- und Aerosolbildung. Der Fesselballon erwies sich als taugliche und kostengünstige Plattform für die Erhebung solcher Daten.

Die beiden Experimente zeigten bedeutende Einflüsse biogener VOC-Quellen auf die Ozon- und Aerosolbildung. Weil die biogenen VOC-Emissionen einen signifikanten Anteil am Kohlenstoff-Austausch von Ökosystemen ausmachen können, sollten sie auch in Untersuchungen zur Kohlenstoff-Bilanz miteinbezogen werden. Aufgrund der starken Abhängigkeit der pflanzlichen VOC-Emissionen von der Temperatur und der Artenzusammensetzung sind starke Reaktionen auf mögliche Klimaänderungen zu erwarten. Aus den hier gemachten Erfahrungen wird empfohlen, künftige Untersuchungen zu biogenen VOC-Emissionen über längere Zeiträume anzusetzen. Dabei sollten neben Kohlenwasserstoffen auch oxidierte VOCs in die Untersuchung miteinbezogen werden, was dank neuartiger Messtechniken heute möglich ist.