



Doctoral Thesis

**Three-dimensional modelling of aerosols in the european domain
Biogenic emissions and source apportionment with focus on
Switzerland**

Author(s):

Oderbolz, Daniel Christian

Publication Date:

2012

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-009753113> →

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. 20481

**THREE-DIMENSIONAL MODELLING OF AEROSOLS IN THE EUROPEAN
DOMAIN: BIOGENIC EMISSIONS AND SOURCE APPORTIONMENT WITH
FOCUS ON SWITZERLAND**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

DANIEL CHRISTIAN ODERBOLZ

Dipl. Ing., TU Berlin

born on 11. January 1978

citizen of Wagenhausen TG and Winterthur ZH

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Thomas Peter (examiner)
Prof. Dr. Peter Builtjes (co-examiner)
Dr. Şebnem Aksoyoğlu (co-examiner)
Dr. André Prévôt (co-examiner)

2012

Summary

Aerosols are a multi-phase system comprising a carrier gas (typically air) and a condensed phase (solid or liquid). The suspended particles are chemically diverse, stem from a multitude of sources and possess a heterogeneous morphology. They play an important role in the radiative balance of the Earth and may have a negative influence on health, visibility and plants. However, aerosols also play an important role in cloud formation and are therefore essential for life on Earth as we know it. This study investigates the spatial and temporal distribution of aerosols in Europe and Switzerland using a three-dimensional air quality model.

Secondary inorganic and primary carbonaceous aerosol in Switzerland contributes, depending on the location, between 50% and 70% of the mass of aerosol particles with an aerodynamic diameter of less than 10 μm (PM_{10}), which illustrates the importance of these fractions of PM_{10} . Because source attribution of this important fraction is difficult using classical methods, the provenance of these aerosol components was determined using model-based source apportionment for the Swiss Plateau, Payerne (a rural location in Western Switzerland) and Zurich for 2006. Due to the still large uncertainties associated with the modelling of secondary organic aerosol (SOA) source no model-based source apportionment was determined for this fraction.

Because the fraction of organic aerosols of the finest fraction of particulate matter (PM_1) is dominant in Switzerland, a further focus of this study is in this area. These organic particles are formed either by gas-to-particle conversion (nucleation) or by condensation of vapours on pre-existing particles. These condensable gases are formed by the oxidation of a multitude of volatile organic compounds (VOC), which in most European countries stem predominantly from biogenic emissions, but also from anthropogenic activities. These VOCs emitted by plants are called biogenic volatile organic compounds (BVOC). However, since the formation of the oxidants which transform BVOC to condensable gases largely depends on anthropogenic emissions (notably nitrogen oxides), this text does not classify aerosol formed from BVOC as natural.

To perform these model studies, a framework called “CAMxRunner” was developed. This system handles the creation and management of the extensive input-data, the control of the actual model run and the postprocessing of the data. This is needed because for example for a one-year simulation more than thousand input and output data files are to be created. With this system, the pre- and postprocessing of a CAMx run could be completely parallelised, meaning that all 12 available processors of a multiprocessor machine could be exploited.

The source apportionment for secondary inorganic and primary carbonaceous aerosol was performed using the module PSAT (Particulate Source Apportionment Technology) of the air quality model CAMx (Comprehensive Air quality Model with Extensions, by ENVIRON). In doing so, appropriate modules for CAMxRunner were developed.

To investigate the formation of secondary organic aerosol, a comprehensive model for the emission of BVOC was developed. These BVOC are rapidly oxidised in the atmosphere, which increases the molar mass and the functionalisation of the products. This in turn leads to a sharp decrease in the saturation vapour pressure and either leads to the condensation of these

compounds on pre-existing aerosol or to the formation of new particles by nucleation. On the other hand, the same process may lead to products of higher volatility, if the initial molecule is broken up into smaller fragments in the process.

The emission model predicts the emissions of more than one-hundred tree species in Europe. It requires meteorological variables such as temperature and light irradiance as input data. These are calculated in hourly intervals using the numerical weather prediction model WRF at a horizontal resolution of $0.25 \times 0.125^\circ$ for Europe. Additionally, the model requires information about the distribution of the different tree species in Europe. In this study, three different approaches to determine this tree distribution in Europe were compared, however, no best approach could be identified. The seasonality of the emissions in this model does not depend on explicit assumptions concerning vegetation periods, instead, an implicit approach with a satellite-based greenness index is used. The BVOC emissions simulated in this way are then used to predict the formation of secondary organic aerosol at five European locations using the air quality model CAMx.

The results of the source apportionment study show that the contribution of Swiss emissions is high especially for the primary carbonaceous aerosol. The Swiss fraction on annual average in Payerne is 54% while in Zurich, 72% of this aerosol fraction is local. Evidently, the source apportionment for Payerne is similar to the source apportionment of the whole Swiss plateau. In the case of secondary inorganic aerosol, the Swiss contribution to all components, with the exception of ammonium is smaller: for sulfate, the Swiss contribution is smallest; 13% in Payerne and 29% in Zurich. For nitrate, the Swiss contribution is slightly higher: 20% in Payerne and 29% in Zurich. Ammonium, however, is clearly dominated by the Swiss contribution, which is slightly higher in rural regions: 74% in Payerne and 71% in Zürich. Because of several reasons, these Swiss contributions must be seen as lower limits. On the one hand, a numerical weather prediction model shows difficulties when predicting inversions that favour high PM concentrations, also the wind speed is often over-estimated, which causes more mixing, but also more transport in the model than in reality. On the other hand, the coarse horizontal resolution causes strong local sources to be under-estimated.

The results concerning BVOC allow the conclusion that the composition of BVOC is different than previously thought. In the present study, less monoterpenes but more oxygenated volatile organic compounds (OVOC) were found than in earlier studies. The annual biogenic emissions in the investigated domain which spans most of Europe are composed as follows (depending on the vegetation inventory): 3571 - 5328 Gg OVOC, 2964 - 4124 Gg monoterpenes, 1450 - 2650 Gg isoprene and 150 - 257 Gg sesquiterpenes. Also, some trees, such as *Eucalyptus sp.* have been shown to contribute only a minor fraction of covered area, but contribute substantially to isoprene emissions in Europe. This has implications in countries where these fast-growing trees are planted industrially. This is the case in Portugal - here, also high temperatures and light intensities prevail, which means that close to these plantations, strong photochemistry can be expected. These findings are also important in relation to the so-called urban greening, which is supposed to improve air quality in cities. The concept of urban greening is based on the belief that planting trees and other vegetation in urban regions improves air quality as well as the urban climate. This can only be successful, if BVOC emissions are taken into account. The emissions of BVOC are sensitive to changes of temperature, this effect depends on the climatic zone in question. If temperature is changed by 3 K, in general an asymmetry can be observed: the emissions grow more strongly when temperature is increased (depending on the substance +31% to +64%), than they decrease if temperature is lowered (-20% to -35%). This can be explained with the exponential relationship of the BVOC emissions and temperature. The most sensitive climatic zone in summer was the "Polar" region (alpine regions).

Using the new emission model to predict secondary organic aerosol in conjunction with CAMx showed that the BSOA concentration estimated from AMS measurements in Payerne is underestimated by almost one order of magnitude with all model variants. This can be explained with the simple parametrisation of the formation of SOA in CAMx, especially by the fact that only first-generation products are taken into account and that, apart from oligomerisation, the aerosol cannot age. On the other hand it is possible that the BVOC emissions are underestimated, even though the model is based on accepted data. However, the comparison with ambient BVOC data did not show such a strong under-estimation. It is known that certain transients can cause a massive increase in BVOC emissions. For example when conifers are cut or when herbivores attack trees, this causes a surge in emissions which is difficult to include in a model. On the other hand, our results suggest that the diurnal cycle of the BSOA is dominated by the dynamics of the mixing layer in the model, which suggests that vertical mixing might be too strong in the model. Also, uncertainties in the meteorological drivers of the emissions, temperature and radiation also contribute to this deviation. Also, deviations in the wind direction can cause too little transport of precursors. The class of the OVOC is parameterised as very volatile in our model. The substances that belong to this group are alcohols (methanol and ethanol), aldehydes and ketones (formaldehyde and acetaldehyde) and to a lesser degree organic acids (formic and acetic acid). There is evidence, however, that plants directly emit oxygenated substances with higher molar masses, such as methylvinylketone or pinonaldehyde, which can form SOA. It is also possible that the mere presence of OVOC (for example by altering pH) enhances formation of SOA.

The source apportionment for secondary inorganic and primary carbonaceous aerosol shows that in Switzerland, there is a considerable potential for reductions of this important part of PM₁₀. This study also illustrates the importance of knowledge about BVOC. Unfortunately, only a few measurements of these important substances are available in Europe. Since these substances have a large effect on tropospheric chemistry and indirectly on the climate, more measurements of important substances of this class, such as isoprene, α - and β -pinene, 3-carene or limonene would be beneficial. The emission model presented allows its further development due to its flexibility, which in the future will hopefully lead to improved predictions of biogenic SOA.

Zusammenfassung

Aerosole stellen ein Mehrphasensystem aus einem Trägergas (normalerweise Luft) und einer kondensierten Phase (fest und/oder flüssig) dar. Die suspendierten Partikel haben eine vielgestaltige chemische Zusammensetzung, Herkunft und Form. Sie spielen eine wichtige Rolle im Strahlungshaushalt der Erde und haben können einen negativen Einfluss auf die Gesundheit, die Fernsicht und auf Pflanzen haben. Sie sind aber unter anderem auch für die Wolkenbildung und damit für das Leben auf der Erde wie wir es kennen unabdingbar.

Diese Studie untersucht die räumliche sowie die zeitliche Verteilung von Aerosolen in Europa und der Schweiz unter Zuhilfenahme eines dreidimensionalen Luftqualitätsmodells.

Sekundäres anorganisches und primäres kohlenstoffhaltiges Aerosol macht in der Schweiz je nach Standort zwischen 50 und 70% der Masse der Aerosolpartikel mit einem aerodynamischen Durchmesser kleiner als $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) aus und sind daher sehr wichtige Fraktionen von PM_{10} . Weil die Quellzuordnung mit klassischen Methoden insbesondere für sekundäres anorganisches Aerosol sehr schwierig ist, wurde die Herkunft dieser Aerosolbestandteile für das schweizerische Mittelland, Payerne (ein ruraler Standort in der Westschweiz) und für Zürich mit Hilfe eines dreidimensionalen Luftqualitätsmodells für das Jahr 2006 untersucht. Auf eine Quellzuordnung von sekundärem organischen Aerosol (SOA) wurde aufgrund der nach wie vor hohen Unsicherheit bei der Modellierung dieser Fraktion verzichtet.

Da der Anteil organischer Aerosole an der feinsten Fraktion des Feinstaubes (PM_1) insbesondere in der Schweiz sehr gross ist, liegt ein weiterer Fokus dieser Arbeit in diesem Bereich. Diese organischen Aerosole entstehen, indem entweder neue Partikel durch die sogenannte Nukleation gebildet werden, oder indem sich kondensierbare Gase auf bestehenden Partikeln niederschlagen. Diese kondensierbaren Gase bilden sich durch die Oxidation verschiedener organischer Substanzen, die in den meisten Ländern Europas zum grössten Teil von Pflanzen, aber auch durch menschliche Aktivitäten emittiert werden. Diese von Pflanzen emittierten Substanzen werden biogene flüchtige organische Substanzen (BVOC) genannt. Allerdings sind für die Bildung der Oxidantien anthropogene Emissionen (insbesondere Stickoxidemissionen) unabdingbar, so dass diese Arbeit Aerosole aus BVOC nicht als natürlich klassifiziert.

Um diese Modellstudien durchführen zu können, wurde ein System namens "CAMxRunner" entwickelt, welches die Erstellung und Verwaltung der umfangreichen Inputdaten und die Kontrolle der eigentlichen Simulation inklusive der Nachbearbeitung der Daten übernimmt. Dies ist deshalb erforderlich, weil z. B. für einen Simulationslauf über ein Jahr mehr als tausend Input- und Output-Dateien anfallen. Mit diesem System konnte eine vollständige Parallelisierung der Erstellung der Inputdaten und der Nachbearbeitung der Modelldaten erreicht werden. Somit konnten alle Prozessoren eines 12-Prozessorsystems vollständig ausgelastet werden. Dieses System wird der CAMx Community zur Verfügung gestellt.

Die Quellzuordnung für sekundäres anorganisches Aerosol und primäres kohlenstoffhaltiges Aerosol wurde mit Hilfe des Moduls PSAT (Particulate source apportionment technology) des Luftqualitätsmodells CAMx (Comprehensive air quality model with extensions) von ENVIRON bestimmt, wobei passende Module für CAMxRunner entwickelt wurden.

Um die Bildung der sekundären organischen Aerosole zu untersuchen, wurde ein umfassendes Emissionsmodell entwickelt, um die Emissionen von BVOC besser voraussagen zu können. Diese BVOC werden in der Atmosphäre relativ schnell oxidiert, wodurch sich zum Teil ihr Molekulargewicht vergrössert und die Funktionalisierung zunimmt. Dies führt wiederum dazu, dass ihr Sättigungsdampfdruck sinkt, wodurch diese Substanzen entweder auf bestehenden Partikeln kondensieren oder durch Nukleation neue Partikel bilden. Andererseits kann eine solche Oxidation aber auch zur Bildung von Produkten höherer Flüchtigkeit führen, indem ein Molekül in kleinere Einheiten gespalten wird. Das neue Emissionsmodell ist in der Lage, Emissionen von über hundert Baumarten in Europa zu simulieren. Es benötigt als Eingabedaten Temperatur und Strahlungsdaten, welche mit einem bestehenden numerischen Wettermodell stündlich in einer horizontalen Auflösung von $0.25 \times 0.125^\circ$ für ganz Europa bereitgestellt werden. Zudem benötigt es Informationen über die räumliche Verteilung der Vegetation. Es wurden drei unterschiedliche Hauptszenarien verglichen, um die Verteilung der Vegetation in Europa zu bestimmen, wobei sich allerdings kein Ansatz als bester identifizieren liess. Die Saisonalität der Emissionen wird in diesem Modell nicht durch explizite Annahmen von Vegetationsperioden bestimmt, sondern implizit, indem ein satellitengestützter Index für die Grünheit der Vegetation verwendet wird.

Die so simulierten Emissionen wurden dann verwendet, um mit einem bestehenden Luftqualitätsmodell die Bildung von sekundärem organischem Aerosol an fünf Standorten in Europa vorherzusagen.

Die vorliegenden Resultate der Quellzuordnung zeigen, dass der Beitrag schweizerischer Emissionen insbesondere bei den primären kohlenstoffhaltigen Aerosolen hoch ist. Dieser Anteil beträgt für den ruralen Standort Payerne im Jahresmittel 54% während in Zürich 72% dieses Aerosols aus lokalen Quellen stammt. Es zeigte sich, dass die Anteile in Payerne in etwa den Anteilen im schweizerischen Mittelland entsprechen. Beim sekundären anorganischen Aerosol sind diese Anteile bei allen Komponenten, abgesehen von Ammonium kleiner: für Sulfat ist der Anteil schweizerischer Emissionen am kleinsten: 13% in Payerne und 29% in Zürich. Für Nitrat sind die schweizerischen Beiträge leicht höher: 20% in Payerne und 25% in Zürich. Ammonium ist hingegen klar durch schweizerische Ammoniakemissionen dominiert und am ruralen Standort leicht höher als in der Stadt: 74% in Payerne und 71% in Zürich. Aufgrund verschiedener Faktoren sind diese Anteile eher als untere Grenze anzusehen: zum einen ist es für das Wettermodell schwierig, gerade die für Episoden hoher Aerosolkonzentration wichtigen Inversionslagen korrekt abzubilden, ebenso wird die Windgeschwindigkeit im Allgemeinen eher über- als unterschätzt, so dass im Modell einerseits stärkere Durchmischung, aber auch mehr Ferntransport vorliegt als in Realität. Zudem sind aufgrund der räumlichen Auflösung gerade starke lokale Quellen im Modell unterschätzt.

Die Resultate im Bezug auf BVOC lassen den Schluss zu, dass die Emissionen dieser Substanzen anders zusammengesetzt sind als bisher angenommen. In der vorliegenden Studie wurden weniger Monoterpene, dafür mehr oxidierte flüchtige Kohlenwasserstoffe (OVOC) gefunden, als in vorherigen Studien. Die biogenen Jahresemissionen in der untersuchten Region, die fast ganz Europa entspricht, ist wie folgt zusammengesetzt: 3571 - 5328 Gg OVOC, 2964 - 4124 Gg Monoterpene, 1450 - 2650 Gg Isopren und 150 - 257 Gg Sesquiterpene. Es hat sich gezeigt, dass es Baumarten wie *Eucalyptus sp.* gibt, welche zwar eine sehr geringe Fläche einnehmen, allerdings einen beträchtlichen Anteil zum emittierten Isopren in Europa beitragen. Dies hat Implikationen in Ländern, welche diese Pflanzen anbauen, was aufgrund ihres schnellen Wachstums vor allem für die Holzindustrie attraktiv ist. Dies ist z. B. in Portugal der Fall - hier herrschen zudem hohe Temperaturen vor, so dass in der Nähe dieser Plantagen mit deutlich erhöhter Photochemie zu rechnen ist. Ebenfalls wichtig sind diese Erkenntnisse für das sogenannte urban greening, welches die Luftqualität verbessern soll. Die Idee hinter urban greening ist, dass das Pflanzen von Bäumen und anderer Vegetation in Städten sowohl die Luftqualität als

auch das Stadtklima verbessert. Dies kann nur dann erfolgreich sein, wenn die Emissionsfaktoren der verwendeten Pflanzen bekannt sind und berücksichtigt werden, weil sich sonst die Luftqualität sogar verschlechtern kann. Die Emissionen von BVOC in Europa reagieren empfindlich auf Veränderungen der Temperatur, wobei der Effekt von der betrachteten Klimazone abhängt. Bei einer Veränderung um 3 K ist generell eine Asymmetrie zu beobachten: die Emissionen steigen bei einer Erhöhung der Temperatur stärker (je nach Substanz +31% bis +64%) als bei der Verringerung der Temperatur um den gleichen Betrag (je nach Substanz –20% bis –35%), was mit dem exponentiellen Zusammenhang zwischen Emission und Temperatur zu erklären ist. Die empfindlichste Reaktion im Sommer zeigte die Polare Klimazone (alpine Gebiete).

Es zeigte sich, dass mit dem neuen Emissionsmodell mit allen untersuchten Varianten das produzierte biogene sekundäre organische Aerosol in Payerne deutlich unter der aus Aerosol Massenspektrometer (AMS) Messungen geschätzten Konzentration liegt. Dies liegt zum einen an der einfachen Parametrisierung der Bildung von sekundärem organischem Aerosol, insbesondere an der Tatsache, dass nur Produkte der ersten Generation berücksichtigt werden und das Aerosol im verwendeten Modell nicht altern kann. Andererseits ist es durchaus denkbar, dass das Emissionsmodell, obwohl es auf anerkannten Daten beruht, die Emissionen unterschätzt. Es ist zum Beispiel bekannt, dass es Ereignisse gibt, welche die Emissionen von biogenen VOC sehr schnell stark erhöhen können, z. B. wenn Bäume (insbesondere Nadelbäume) gefällt werden oder wenn Bäume durch Insekten angegriffen werden. Solche Ereignisse sind sehr schwierig zu simulieren und daher in unserem Modell nicht enthalten. Andererseits können auch Unsicherheiten im Wettermodell zu dieser Unterschätzung beitragen, zum einen bei den Inputdaten des Emissionsmodells, wenn etwa die Temperatur oder die Strahlung unterschätzt wird und zum anderen während der Simulation der Luftschadstoffe, wenn zum Beispiel die Windstärke und damit Mischungsvorgänge überschätzt werden oder wenn Fehler in der Windrichtung dazu führen, dass nicht genügend Vorläufersubstanzen advektiert werden. Die Substanzklasse der OVOC ist in unserem Modell als niedrigmolekular und damit sehr flüchtig parametrisiert. Es handelt sich dabei vor allem um Alkohole (Methanol und Ethanol) sowie Aldehyde und Ketone (Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton) und in geringerer Masse um organische Säuren (Ameisen- und Essigsäure). Es gibt aber Hinweise, dass Pflanzen direkt oxidierte höhermolekulare Substanzen emittieren (z. B. Methylvinylketon oder Pinonaldehyd), welche ein Aerosolbildungspotential haben. Es ist aber auch denkbar, dass das Vorhandensein von OVOC (z. B. durch Veränderungen des pH-Wertes) Einfluss auf die Aerosolbildung hat.

Die Quellzuordnung für sekundäres anorganisches Aerosol und primäres kohlenstoffhaltiges Aerosol zeigt, dass es in der Schweiz für diesen wichtigen Teil von PM₁₀ ein bedeutendes Reduktionspotential gibt. Diese Studie belegt zudem die Wichtigkeit des Verständnisses biogener Emissionen. Leider gibt es nur sehr wenige Messungen dieser für die Troposphärenchemie (und indirekt auch für das Klima) wichtigen Substanzen. Es wäre wünschenswert, wenn es in ganz Europa Messstationen gäbe, welche wichtige BVOC wie Isopren, α - und β -Pinen, 3-Caren oder Limonen kontinuierlich messen würden. Unser Emissionsmodell erlaubt aufgrund seiner Flexibilität seine Weiterentwicklung, welche hoffentlich dazu führt, dass in Zukunft organische Aerosole besser vorhergesagt werden können.