

Hebben wouden een invloed op de zuurtegraad van regen?

Trissevgeni Stavrakou, Jean-François Müller, Jozef Peeters, Lieven Clarisse, Cathy Clerbaux, Pierre-François Coheur, Daniel Hurtmans, Martine De Mazière, Corinne Vigouroux

Onderzoekers van het Belgisch Instituut voor Ruimte-Aeronomie (BIRA), de ULB en de KULeuven, hebben op basis van infrarood-satellietmetingen een belangrijke bron aangetoond van mierenzuur afkomstig van tropische en boreale ecosystemen. Deze resultaten werden in januari gepubliceerd in het prestigieuze vakblad *Nature Geoscience*.

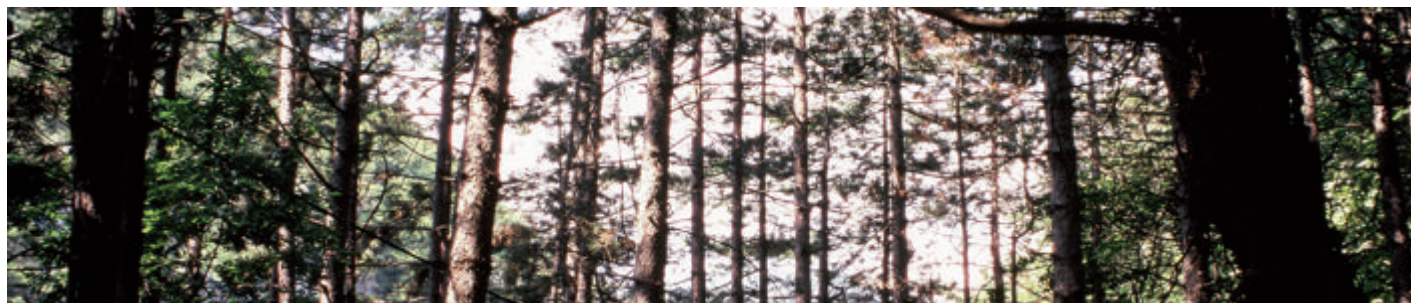


Fig. 1. Mierenzuur is de voornaamste oorzaak van zure regen in afgelegen gebieden. Foto Pierre Baguis

26 Inleiding

Het is algemeen bekend dat salpeterzuur en zwavelzuur verantwoordelijk zijn voor de hoge zuurtegraad van regen in industriële of dichtbevolkte gebieden (zoals België). Minder bekend is dat mierenzuur, het eenvoudigste onder de organische zuren, aanzienlijk bijdraagt tot zure regen in afgelegen gebieden (zie Figuur 1). Hiermee gekoppeld blijven er vele open vragen over de atmosferische cyclus van deze verbinding.

Oorsprong van atmosferisch mierenzuur

Mierenzuur wordt rechtstreeks in de atmosfeer uitgestoten door menselijke activiteiten, door bosbranden, en door de bladeren of naalden van planten, deze laatste dus te benoemen als biogene emissies. Mierenzuur kan eveneens worden gevormd door de fotochemische afbraak van andere organische verbindingen, ook uitgestoten door vegetatie; dit is in feite de grootste, maar ook de meest onzekere bron van mierenzuur. Op basis van de huidige, beperkte kennis van de chemische mechanismen en emissies, schatten wetenschappers de directe uitstoot van mierenzuur op 10 miljoen ton per jaar wereldwijd. Deze directe uitstoot vertegenwoordigt echter slechts 35% van de totale bron van mierenzuur, terwijl de onrechtstreekse fotochemische bron veel groter is (Figuur 2).

Veruit de belangrijkste van de gekende secundaire bronnen is de oxidatie van isopreen (een koolwaterstof met vijf koolstofatomen). Isopreen wordt in grote hoeveelheden uitgestoten door planten en heeft een belangrijk effect op de oxiderende capaciteit van de atmosfeer, de luchtkwaliteit en het klimaat. Daarnaast is ook de chemische afbraak van monoterpenen (koolwaterstoffen met tien koolstofatomen, eveneens door planten uitgestoten) verantwoordelijk voor de productie van mierenzuur. Tot op heden werd echter aangenomen dat hun bijdrage aan de totale uitstoot relatief laag is.

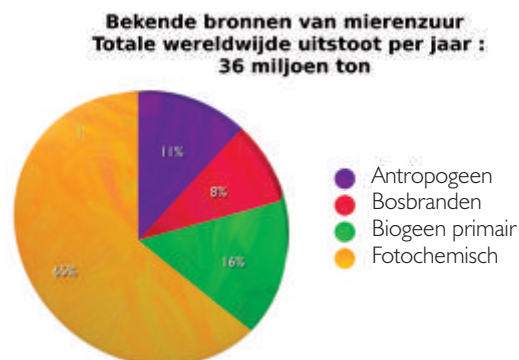


Fig. 2. Mierenzuur wordt enerzijds rechtstreeks uitgestoten door bladeren van planten, (=biogeen), bosbranden (=pyrogeen) en menselijke activiteiten (=antropogeen). Anderzijds zijn er de indirecte emissies, via fotochemische afbraak van organische koolwaterstoffen. De totale gekende bron wordt geschat op 36 miljoen ton per jaar wereldwijd, maar dit is echter niet voldoende om de waargenomen hoeveelheden mierenzuur te verklaren.

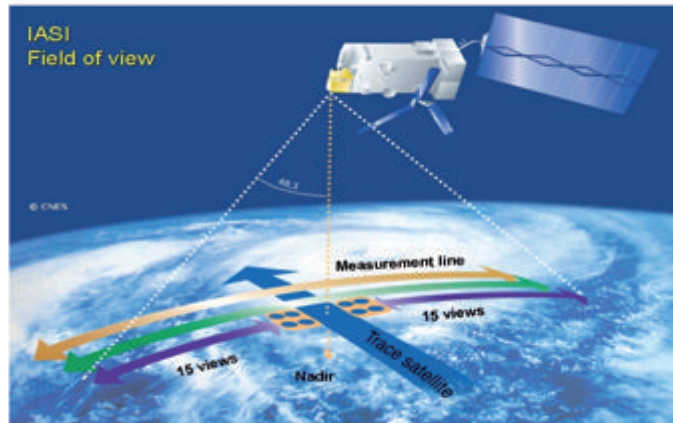
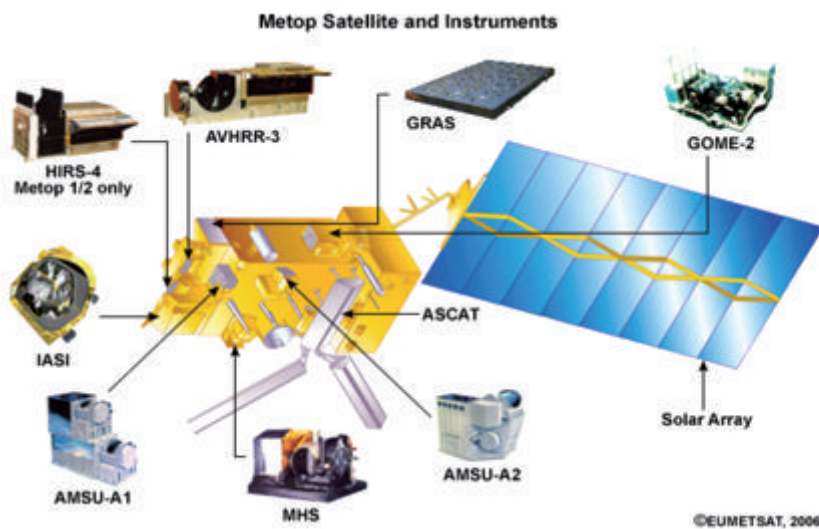


Fig. 3. IASI is een instrument aan boord van de MetOp-A-satelliet. Via infrarood-spectra waargenomen door IASI werden voor de eerste keer globale kaarten van mierenzuur verkregen.

Wat voorspellen atmosferische modellen?

Bij de computationele modellering van de chemie van de atmosfeer, dienen de processen die de samenstelling van de atmosfeer beïnvloeden uiteraard zo getrouw mogelijk weergegeven te worden. Zo kunnen bijvoorbeeld de door modellen voorspelde concentraties van mierenzuur vergeleken worden met wereldwijde metingen door lokale meetstations. In de eerste fase van dit onderzoek werd zo een vergelijkende studie opgezet. Onmiddellijk werd duidelijk dat de huidige modellen de waargenomen concentraties met een factor 2 tot 5 onderschatten. Dergelijke verschillen wijzen in de richting van het bestaan van een of meerdere onbekende bronnen van mierenzuur.

Nieuwe perspectieven dankzij het IASI-satelliet-instrument

De beslissende doorbraak in onze kennis van de ruimtelijke en temporele variabiliteit van mierenzuur werd mogelijk gemaakt door nieuwe wereldwijde infraroodmetingen van mierenzuur. Het satellietinstrument in kwestie heet IASI en werd ontwikkeld door het Franse Centre National d'Etudes Spatiales (CNES) en EUMETSAT, de Europese organisatie voor de "exploitatie van meteorologische satellieten". IASI is één van de instrumenten aan boord van de Europese satelliet MetOp-A die gelanceerd werd in 2006. Satellietmetingen hebben een groot aantal voordelen in vergelijking met lokale in-situ-metingen. IASI heeft in het bijzonder een zeer goed ruimtelijk bereik. Het scant tweemaal per dag de hele wereld met een resolutie van 12 km en levert dus ook metingen op in afgelegen en moeilijk toegankelijke gebieden (Figuur 3).

De meting van mierenzuur door IASI is technisch moeilijk omwille van de zwakke absorptie van infraroodstraling door deze verbinding, en ook wegens de spectrale interferentie met waterdamp en ozon. Daarom werd een specifieke techniek ontwikkeld om mierenzuur robuust en nauwkeurig te

bepalen uit de infraroodmetingen van IASI. Voor deze studie werden de metingen van 2009 gebruikt. De ruimtelijke verdeling van de hoeveelheden mierenzuur waargenomen door IASI voor de maand juli is weergegeven in figuur 4.

De hoge waarden waargenomen op hoge breedtegraden van het noordelijk halfrond tijdens het groeiseizoen van planten tonen het bestaan aan van een sterke biogene bron van mierenzuur. Hogere waarden werden ook in de tropen gemeten over gebieden met dichte vegetatie, zoals de Amazone en tropisch Afrika. Hoewel bosbranden en savanne ook mierenzuur uitstoten, is deze bron gering. De vergelijking tussen de waargenomen concentraties en deze voorspeld door het globaal model van troposferische chemie en transport (IMAGES) ontwikkeld aan het BIRA, bevestigt eerdere studies en wijst op een sterke onderschatting, zoals weergegeven in figuur 5 (links).

27

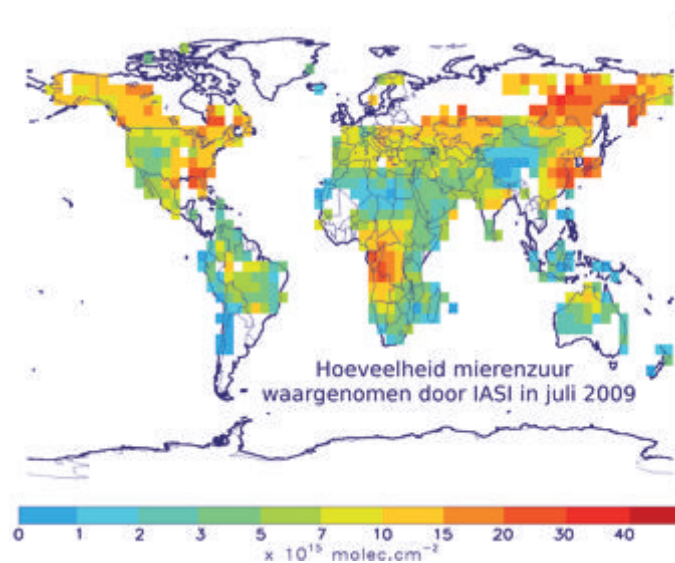


Fig. 4. Mierenzuur waargenomen door IASI in juli 2009. De hoge waarden waargenomen op hoge breedtegraden van het noordelijk halfrond zijn te wijten aan de uitstoot tijdens het groeiseizoen van planten.

De onbekende bron van mierenzuur

Voor het bepalen van de sterkte en de locatie van de onbekende bron, hebben we een inversiemodel gebruikt dat de bronnen aanpast totdat consistentie met de satellietmetingen bereikt wordt. Deze methode werd voorheen ontwikkeld door de groep Troposferische Chemie van het BIRA en kan worden toegepast op verschillende reactieve gassen die betrokken zijn bij troposferische ozonchemie. Voor deze studie gingen we uit van het bestaan van emissies van organische verbindingen door planten waarvan de oxidatie in de atmosfeer snel (in minder dan een dag) leidt tot de vorming van mierenzuur, dit via een reeks van chemische reacties waarvan de details onbekend zijn.

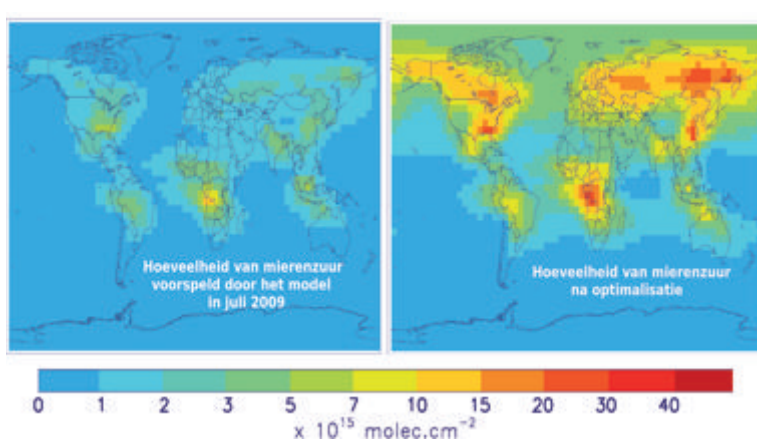


Fig. 5. De bron van mierenzuur afgeleid uit waarnemingen van IASI is 3 keer hoger dan de modelvoorspellingen (linkerpaneel) uitgaande van de bekende bronnen getoond in figuur 2. Het hoge gehalte aan mierenzuur boven de boreale wouden is het gevolg van oxidatie van vluchtige organische stoffen uitgestoten vooral door coniferen (naaldbomen); optimalisatie van het model met inclusie van deze bron geeft de kaart in het rechterpaneel.

De optimalisatie van de bron verbetert sterk de overeenkomst tussen modelvoorspellingen en observaties, zoals weergegeven in figuur 5. Dit toont het bestaan aan van een grote biogene bron, geschat door deze methode op ongeveer 100 miljoen ton per jaar wereldwijd, dat wil zeggen drie keer hoger dan de bekende biogene bronnen. De onbekende bron van mierenzuur in de boreale bossen is waarschijnlijk te wijten aan oxidatie van vluchtige organische stoffen (terpenen) voornamelijk uitgestoten door coniferen. De terpenen zijn een grote en diverse klasse van organische verbindingen aangetroffen in de natuur. Het zijn grote moleculen opgebouwd uit isopreenmoleculen en eventueel enkele zuurstofhoudende groepen. Ze zijn verantwoordelijk voor de aromatische eigenschappen van planten. Hun levensduur in de atmosfeer is erg kort vanwege hun hoge reactiviteit. Toch blijft ook na deze studie, de precieze identiteit van zowel de verbindingen verantwoordelijk voor de vorming van mierenzuur als van de betrokken chemische omzettingsmechanismen onbekend.

Evaluatie van de resultaten

Om deze nieuwe bron, afgeleid uit satellietwaarnemingen, te evalueren, werden gedetailleerde vergelijkingen tussen modelresultaten en onafhankelijke waarnemingen van mierenzuur uitgevoerd. Hiertoe werden lokale metingen in verschillende continenten van de concentratie van mierenzuur in de gasfase en in regenwater gebruikt. Na optimalisatie, dat wil zeggen wanneer de extra biogene bron in aanmerking werd genomen, sloot het model veel nauwer aan bij deze lokale metingen. Dit is dan ook een eerste impliciete validatie van de nauwkeurigheid van de IASI-waarnemingen, en dus ook van de grootte van deze belangrijke biogene bron verkregen door optimalisatie. Onderschattingen blijven echter bestaan zelfs na optimalisatie, zodat de onbekende bron nog groter zou kunnen zijn.

Invloed op zure regen

De impact van mierenzuur op zure regen werd ook gesimuleerd met behulp van het IMAGES-model. De daling van de pH (d.i. verhoging van de zuurgraad) als gevolg van de onbekende bron van mierenzuur bedraagt 0,25-0,5 over de boreale wouden in de zomer en tussen 0,15-0,4 over de tropische wouden in heel het jaar, zoals weergegeven in figuur 6. De simulaties laten zien dat mierenzuur alleen al goed is voor 60-80% van de zure regen in de Amazone (zoals bevestigd door lokale metingen), maar ook over de taiga in de zomer. Deze bevindingen onderstrepen de belangrijke rol van mierenzuur in zeer verschillende delen van de wereld. De gevolgen voor ecosystemen zijn echter relatief beperkt als gevolg van de vrij snelle assimilatie van carbonzuren door bodembacteriën die deze stoffen metaboliseren tot CO₂ en H₂O als bron van energie.

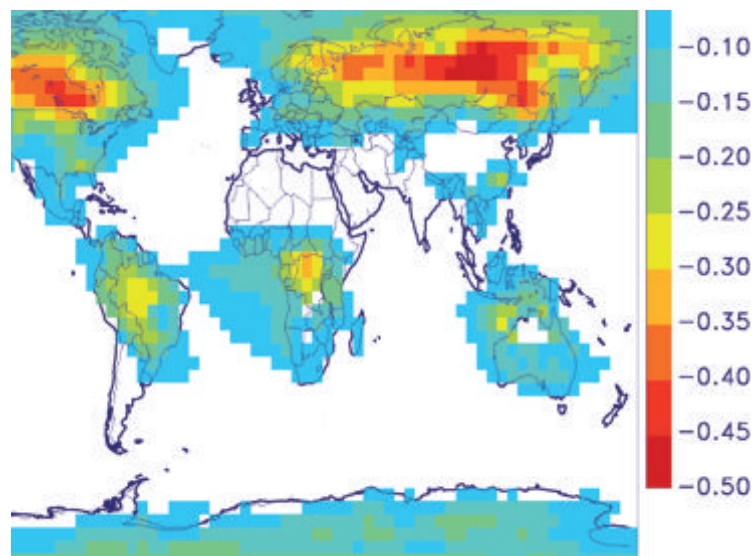


Fig. 6. De verandering in de zuurgraad (pH) als gevolg van de onbekende bron van mierenzuur is het grootst over de boreale wouden in de zomer, maar is ook belangrijk op gematigde breedten. Dit benadrukt de belangrijke rol van mierenzuur in verschillende soorten ecosystemen.

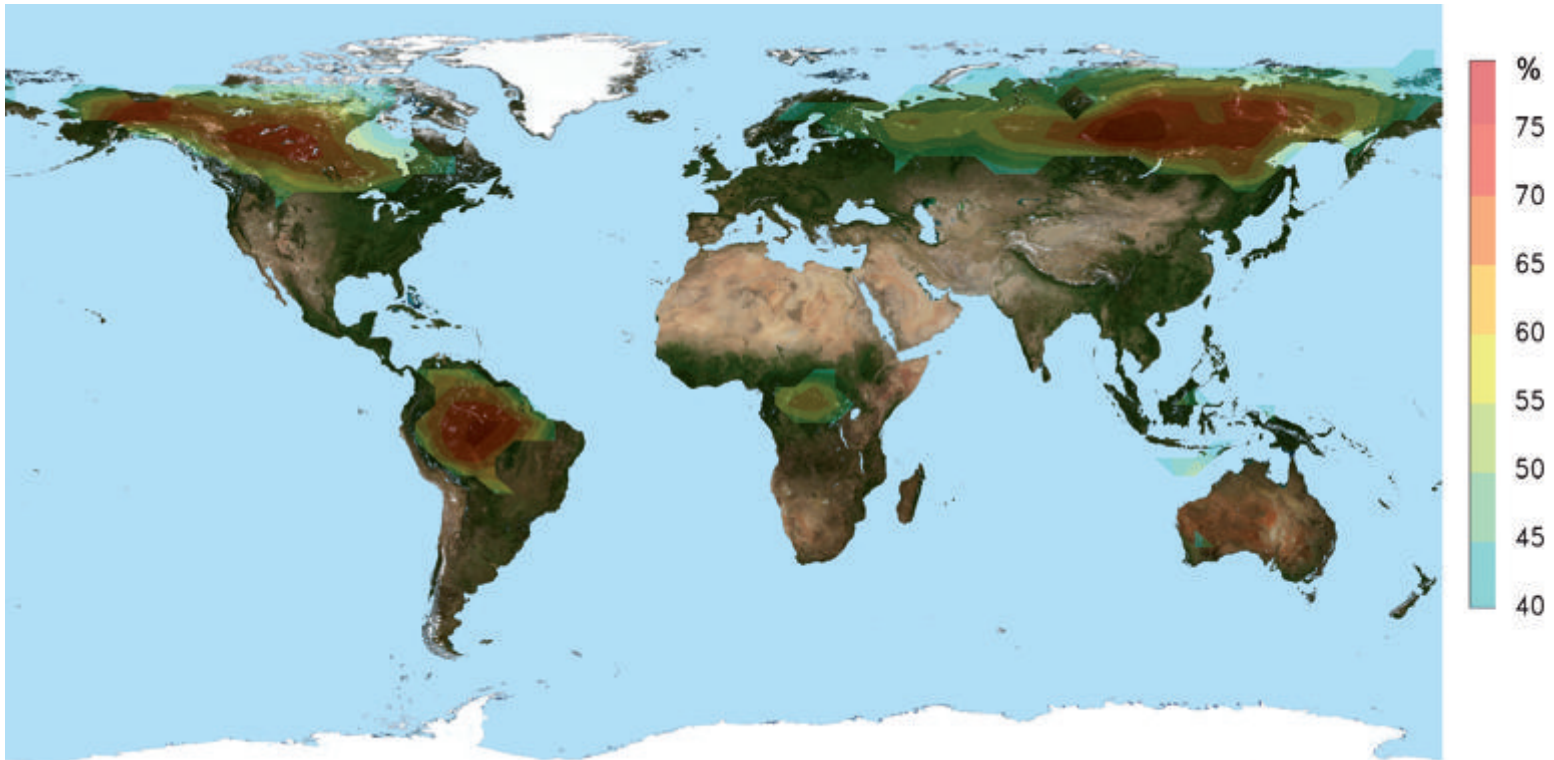


Fig. 7. Procentueel aandeel van mierenzuur in de totale zuurtegraad van regen

©BIRA-IASB, 2011.

Conclusie

Met behulp van waarnemingen van mierenzuur door het infrarood satellietinstrument IASI, hebben we aangetoond dat boreale en tropische bossen een belangrijke bron vormen van mierenzuur, geschat op ongeveer 100 miljoen ton per jaar wereldwijd. Hoewel de precieze aard van het grootste deel van deze bron onbekend blijft, vindt ze zeer waarschijnlijk haar oorsprong in de oxidatie van terpenoïden, organische verbindingen afkomstig van de biosfeer. Het lijkt er dus op dat mierenzuur een belangrijk product is in de afbraak van koolwaterstoffen uitgestoten door planten. Deze bevindingen onderstrepen het belang van het uitvoeren van meer onderzoek naar de emissies en de degradatiechemie van biogene vluchtige verbindingen. □

Meer

“Satellite evidence for a large formic acid source from boreal and tropical forests”, *Nature Geoscience* 5, 26-30, 2012.

BIRA-IASB: <http://tropo.aeronomie.be> |

<http://infrared.aeronomie.be>

IASI CNES: <http://smc.cnes.fr/IASI/Fr/>

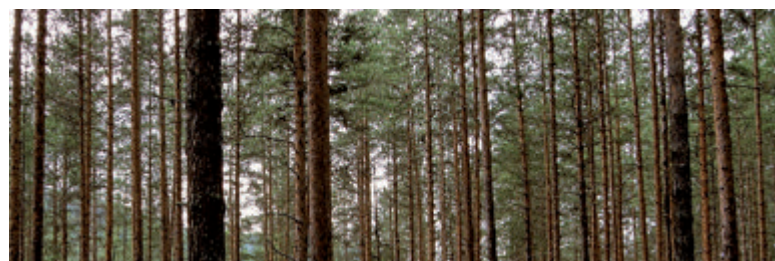
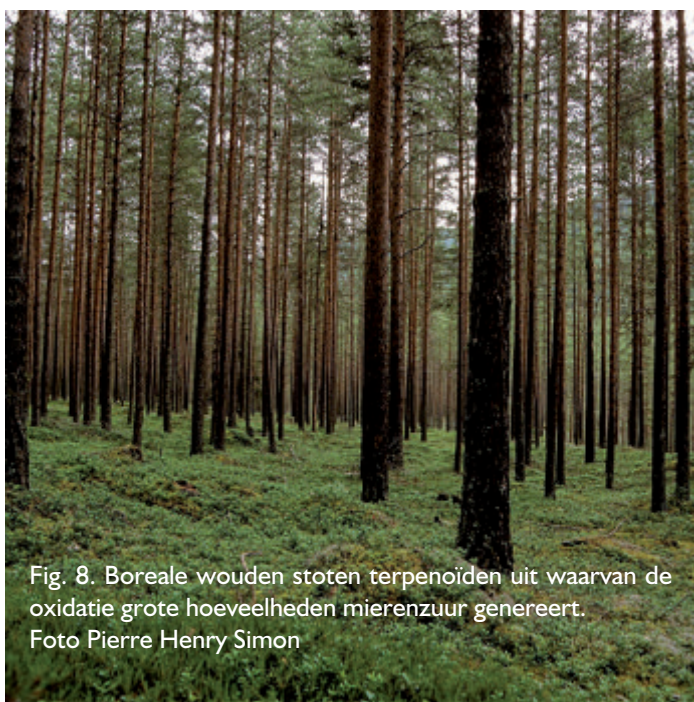
IBOOT: <http://tropo.aeronomie.be/iboot/index.htm>

BIOSEA: <http://tropo.aeronomie.be/biosea/index.htm>

AGACC: <http://agacc1.aeronomie.be>

AGACC-II: <http://agacc.aeronomie.be>

29



Deze studie werd uitgevoerd in het kader van het PRODEX-project voor ruimtevaarttoepassingen rond het gebruik van satellietwaarnemingen voor onderzoek, en tevens van de projecten IBOOT, BIOSOA, AGACC en AGACC-II in het kader van het programma "Wetenschap voor een duurzame ontwikkeling" van het Federaal Wetenschapsbeleid. Dit onderzoek werd mogelijk gemaakt door een nauwe samenwerking tussen de groep "modellieren van de troposfeer" van het Belgisch Instituut voor Ruimte-Aeronomie (BIRA), die de studie heeft gecoördineerd, het team "spectroscopie van de atmosfeer" van de *Université Libre de Bruxelles (ULB)*, en de groep "reactiekinetica" van de KULeuven.



Fig. 8. Boreale wouden stoten terpenoïden uit waarvan de oxidatie grote hoeveelheden mierenzuur genereert.
Foto Pierre Henry Simon