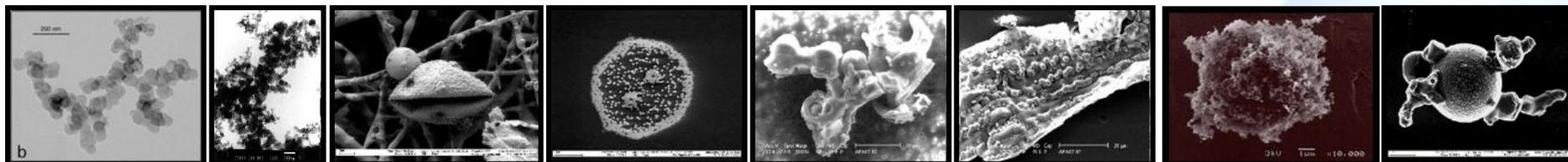


Collège de France  
Paris, 22 Mai 2015

# Sources et transformations de l'aérosol carboné : ce que nous apprend la chimie

N. Marchand



Paris, 20 Mars 2015

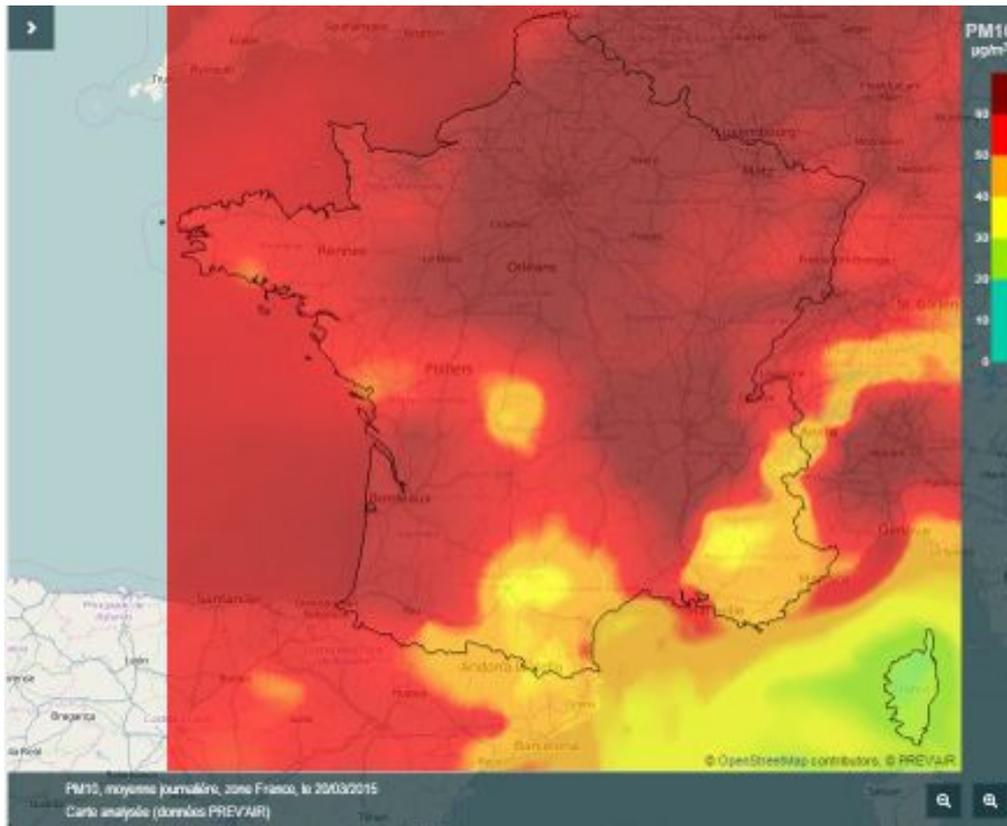


*Source AFP*

## **Pollution par les particules “fines” (PM2.5)** Problématique au coeur du débat public Santé/contentieux avec l'Europe

(inévitables emballements et polémiques – feux de cheminée, diesel, circulation alternée)

20 Mars 2015



Source Prev'air ([www.prevair.org](http://www.prevair.org))

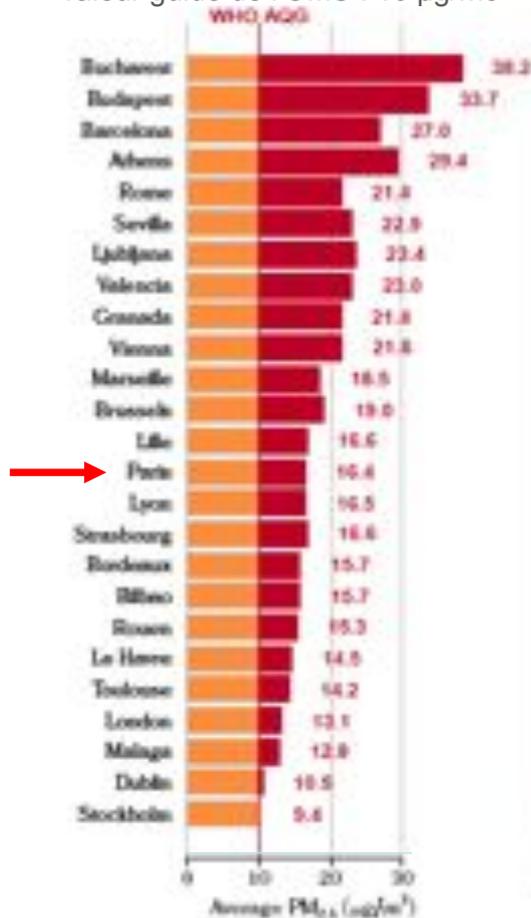
**Episode de grande ampleur**  
(à l'échelle Européenne)

Les **émissions locales** sont  
mêlées à un **fond régional**  
(souvent prépondérant dans ce  
type d'épisode)

## Aphekom

Predicted average gain in life expectancy (months) for persons 30 years of age and older in 25 Aphekom cities for a decrease in average annual level of  $PM_{2.5}$  to  $10\mu\text{g}/\text{m}^3$  (WHO's Air Quality Guideline)

valeur guide de l'OMS :  $10\mu\text{g}/\text{m}^3$



Moyenne 2004-2006

## Aphekom

Predicted average gain in life expectancy (months) for persons 30 years of age and older in 25 Aphekom cities for a decrease in average annual level of  $PM_{2.5}$  to  $10\mu g/m^3$  (WHO's Air Quality Guideline)

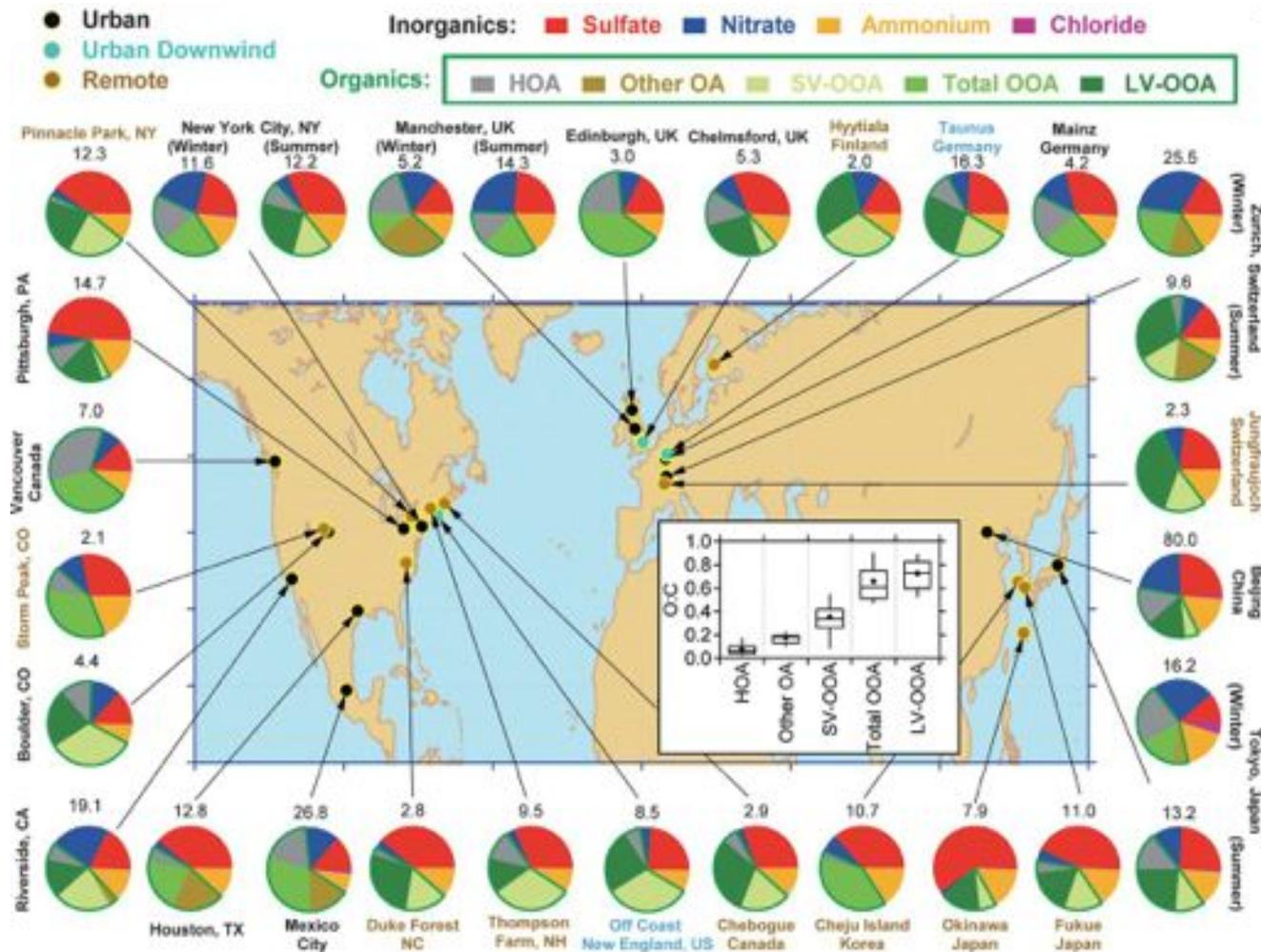
Pekin (2010-2014)



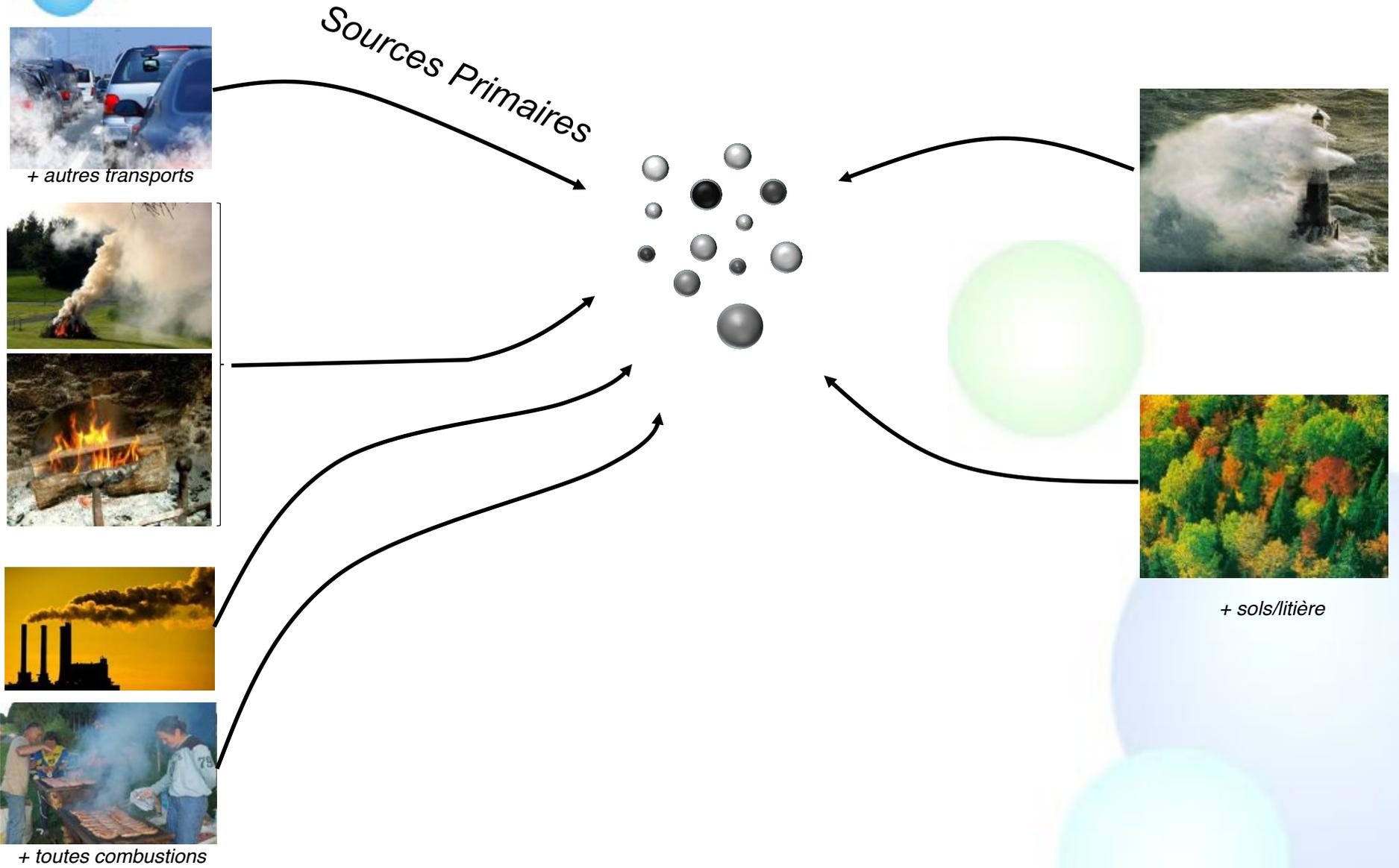
Moyenne 2004-2006

Abaisser les niveaux de concentrations suppose de connaître les principaux leviers gouvernant ces concentrations

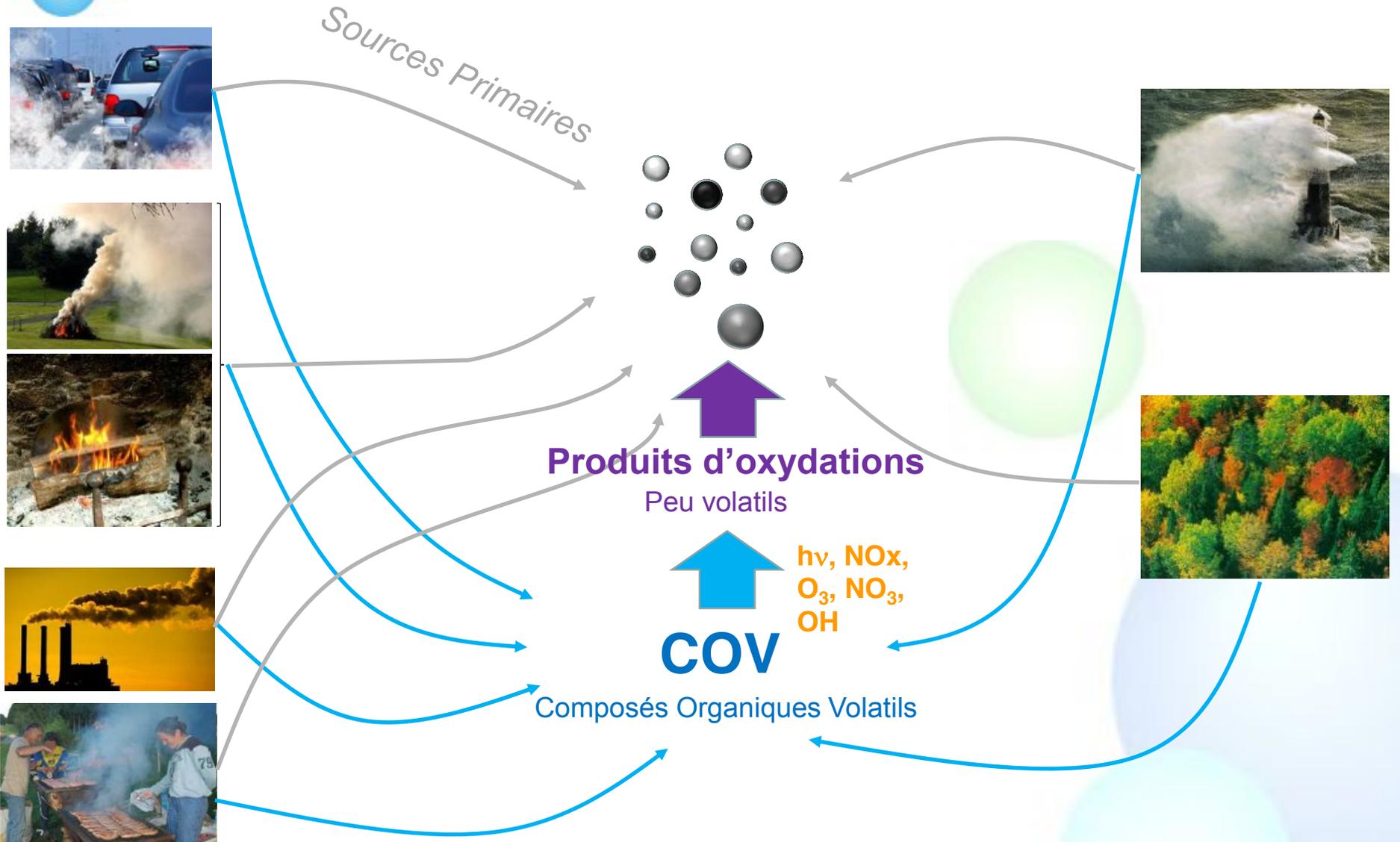
**Et ce n'est pas si simple....**

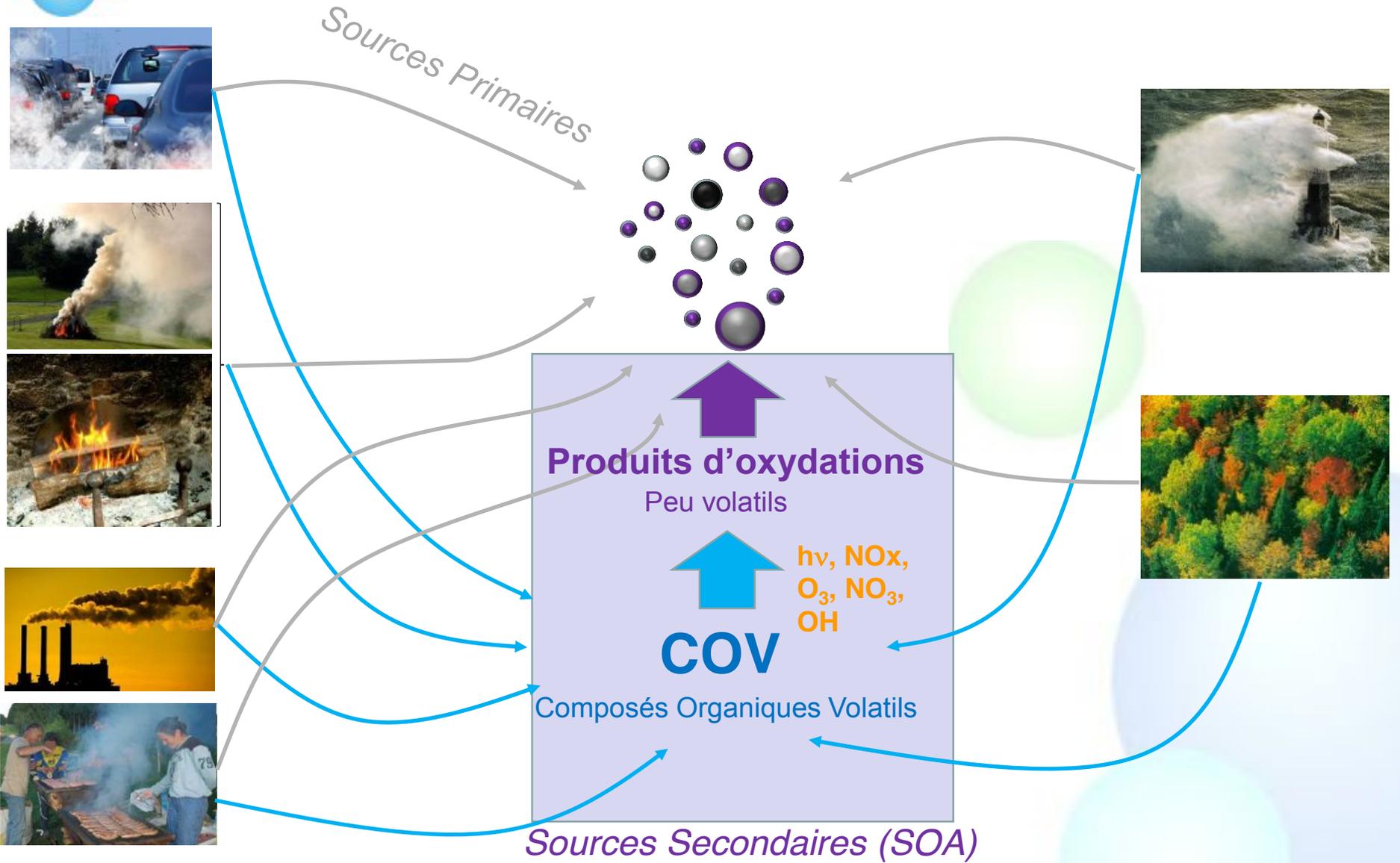


La fraction carbon e représente entre 30 et 70% de la masse de l'aérosol

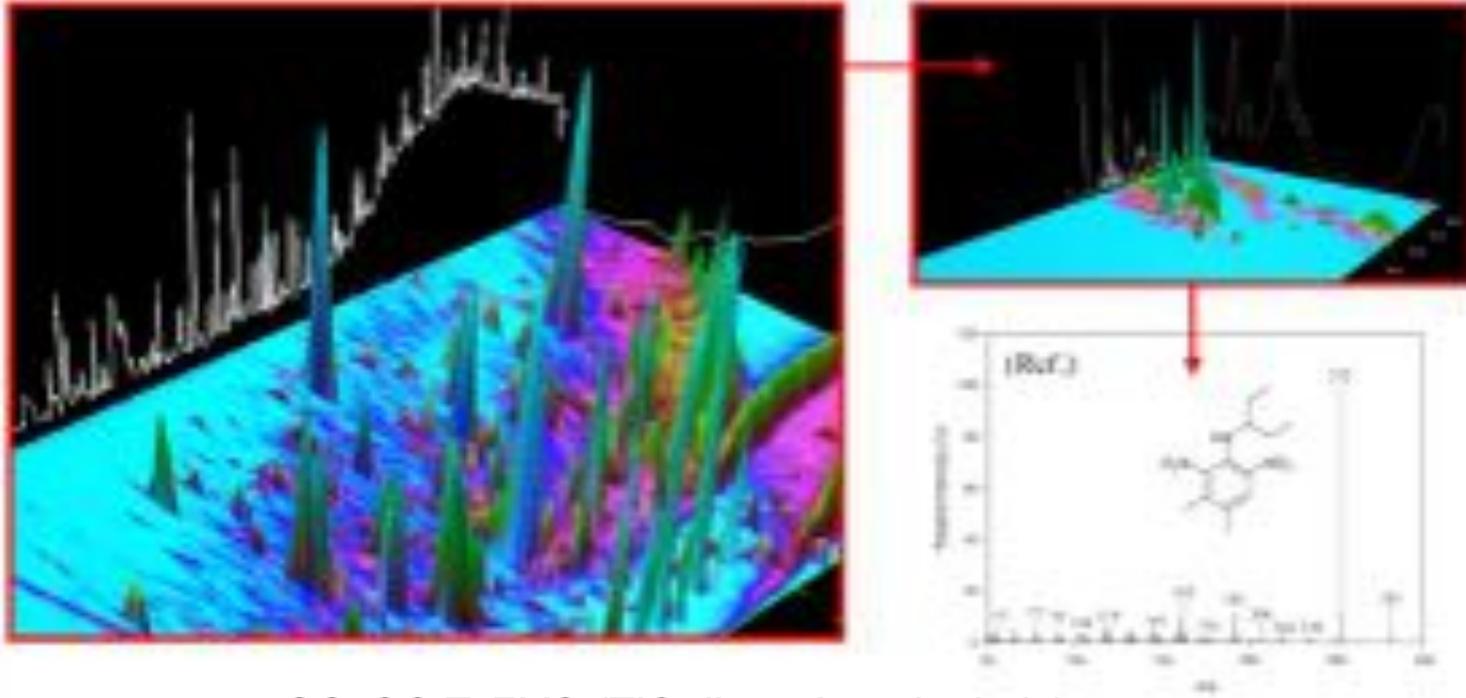


# Sources de l'aérosol carboné





Nozière et al, 2015



*GCxGC-ToFMS (TIC d'un aérosol urbain)*

## Matrice très complexe

*Plusieurs milliers de molécules isolées*

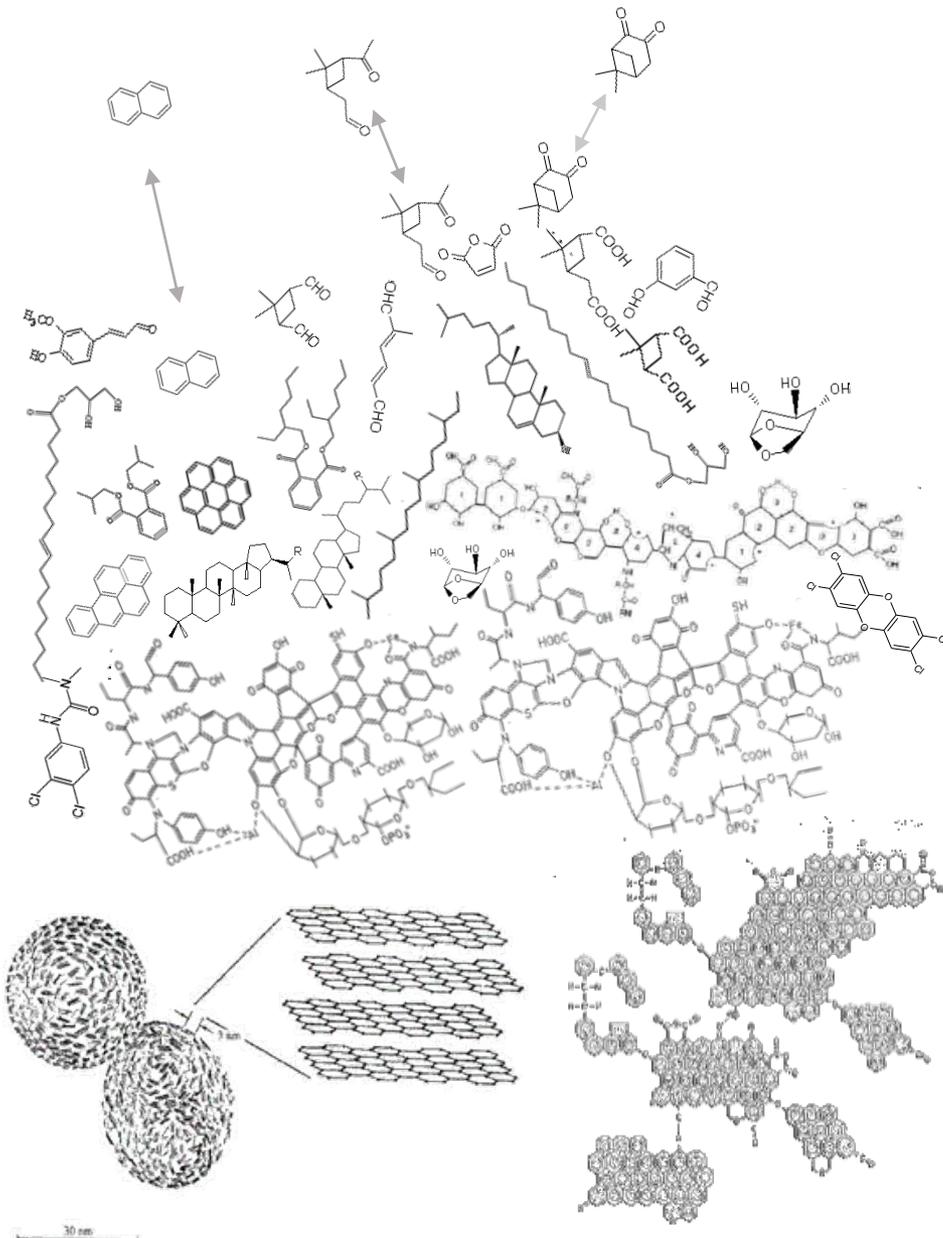
**Près de 80% de la masse de l'OC reste non élucidée au niveau moléculaire**

# Représentation schématique de l'aérosol carboné

SVOC

OC

EC

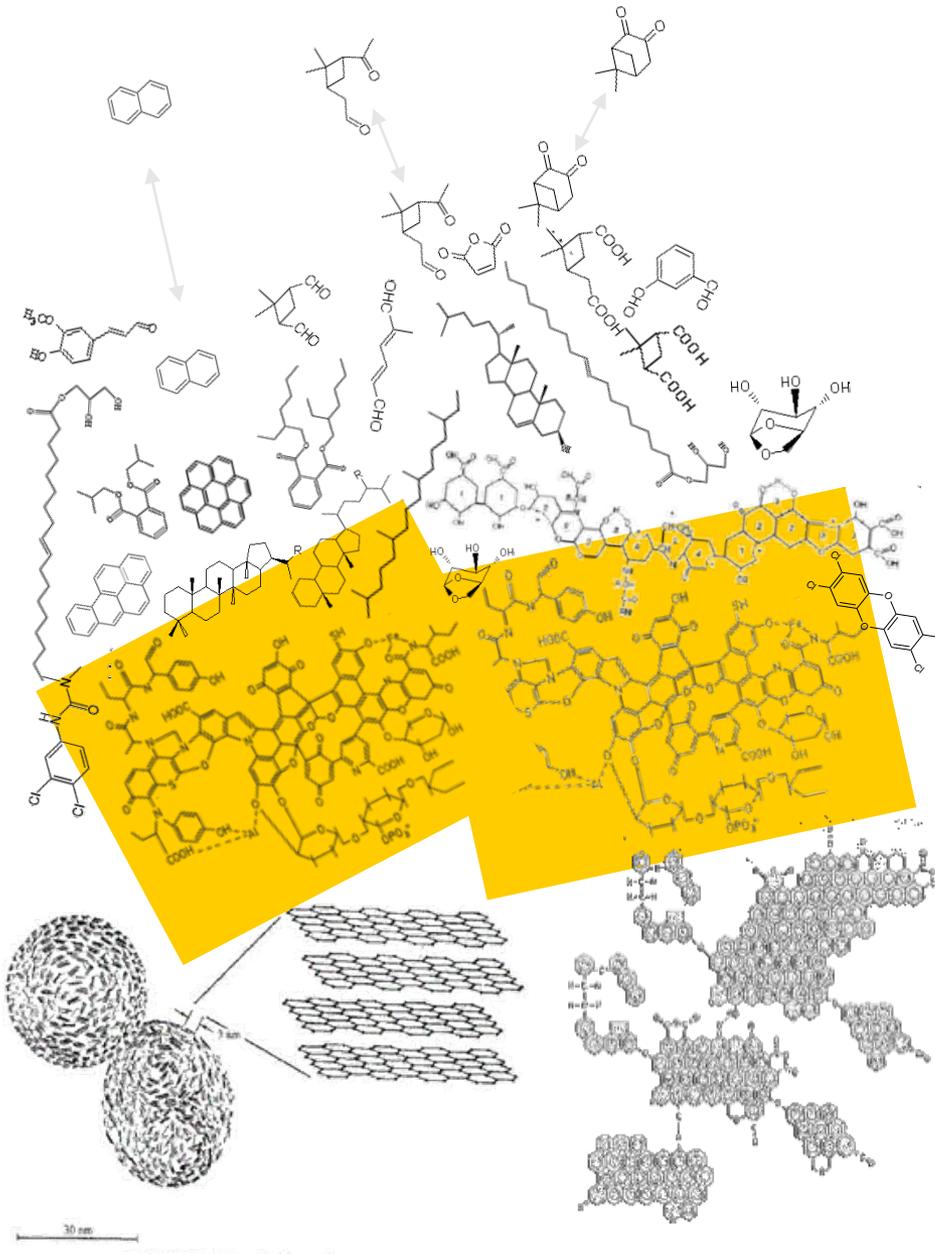


# Représentation schématique de l'aérosol carboné

SVOC

OC

EC



*HULIS (Humic Like Substances)*

*Composés à hauts poids moléculaires multi fonctionnalisés ; structure peu définie*

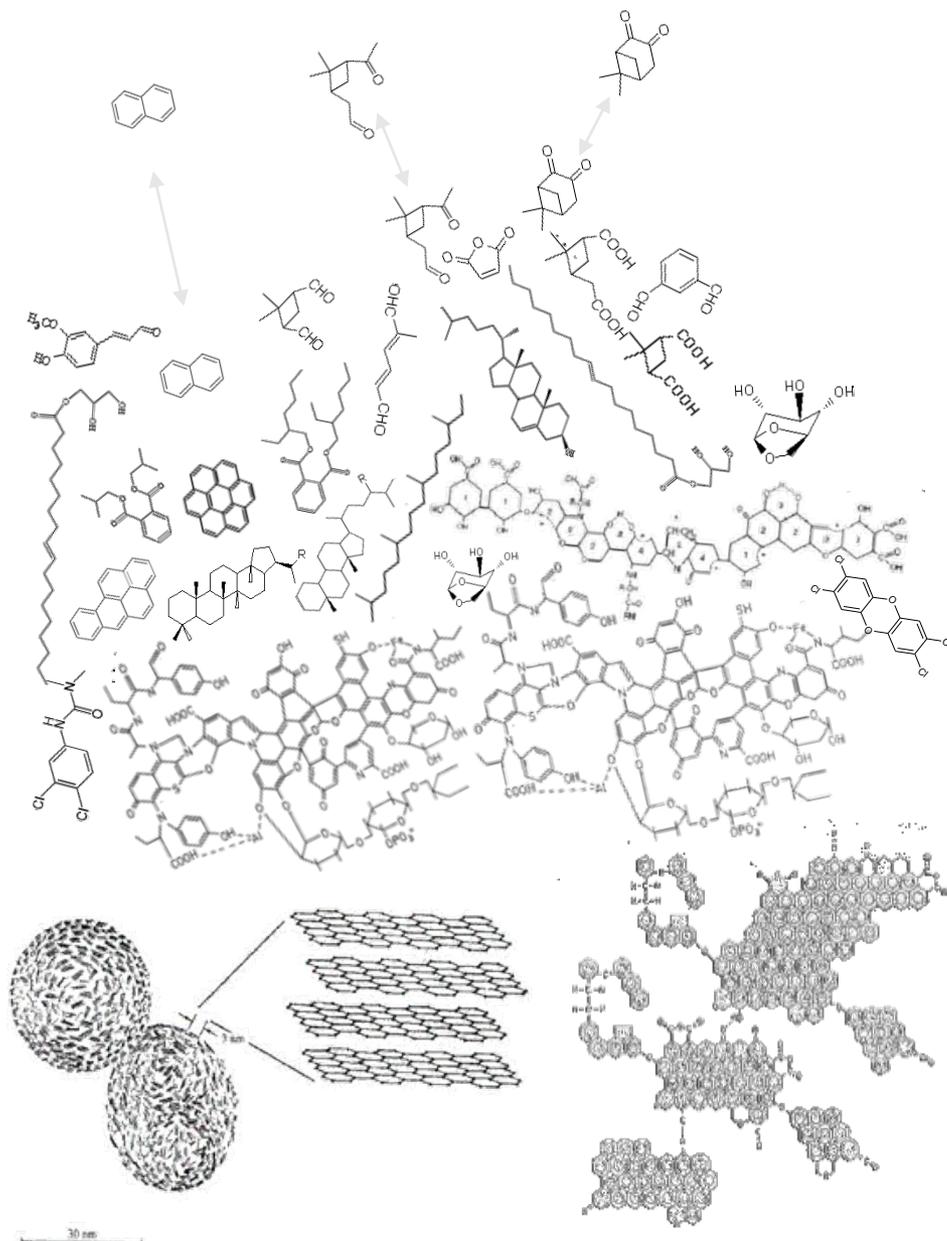
**Entre 10 et 25% de l'OC**

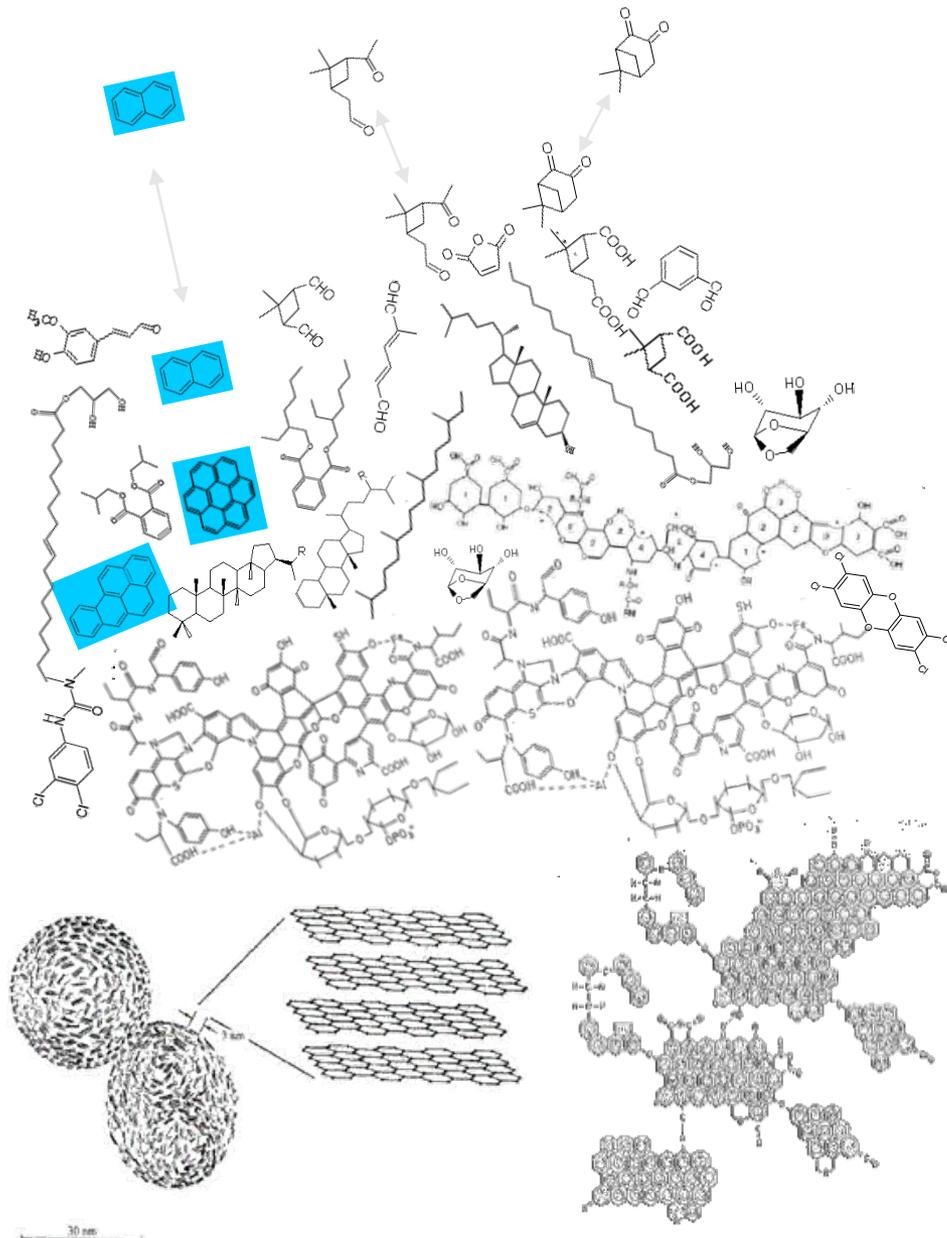
# Composition de l'OC

*Molécules identifiées?*

*Toutes les familles de la chimie organique  
sont représentées*

*Alcanes, acides carboxyliques, carbonyles....*





# Composition de l'OC

*Molécules identifiées?*

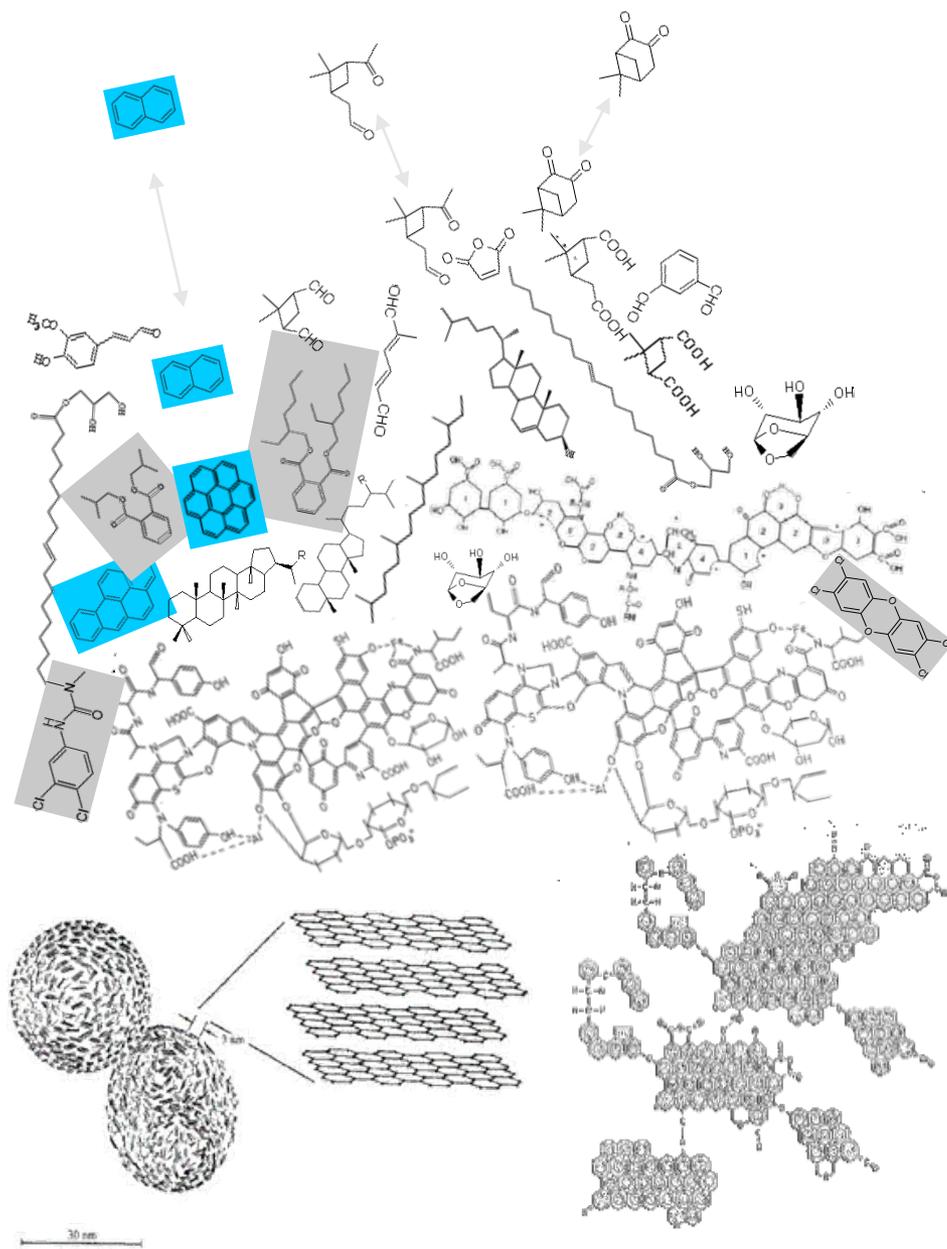
*Toutes les familles de la chimie organique  
sont représentées*

*Alcanes, acides carboxyliques, carbonyles....*

**HAP** (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)

BaP (valeur cible 1 ng/m<sup>3</sup>)

*Et leurs dérivés : nitro HAP, Oxy HAP..*



# Composition de l'OC

*Molécules identifiées?*

*Toutes les familles de la chimie organique  
sont représentées*

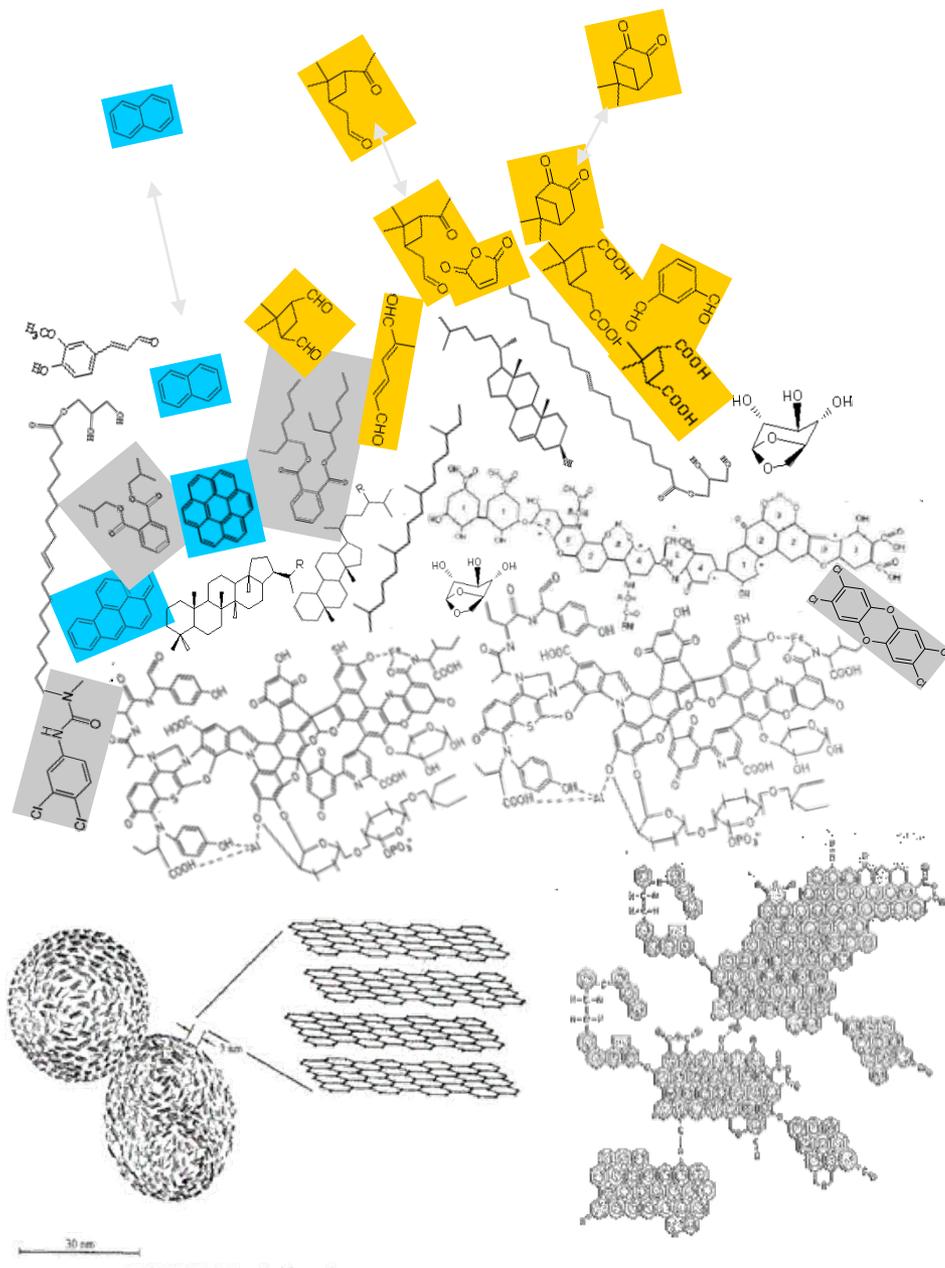
*Alcanes, acides carboxyliques, carbonyles....*

**HAP** (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)

BaP (valeur cible 1 ng/m<sup>3</sup>)

*Et leurs dérivés : nitro HAP, Oxy HAP..*

**Pesticides, dioxines, phthalates...**



# Composition de l'OC

*Molécules identifiées?*

*Toutes les familles de la chimie organique  
sont représentées*

*Alcanes, acides carboxyliques, carbonyles....*

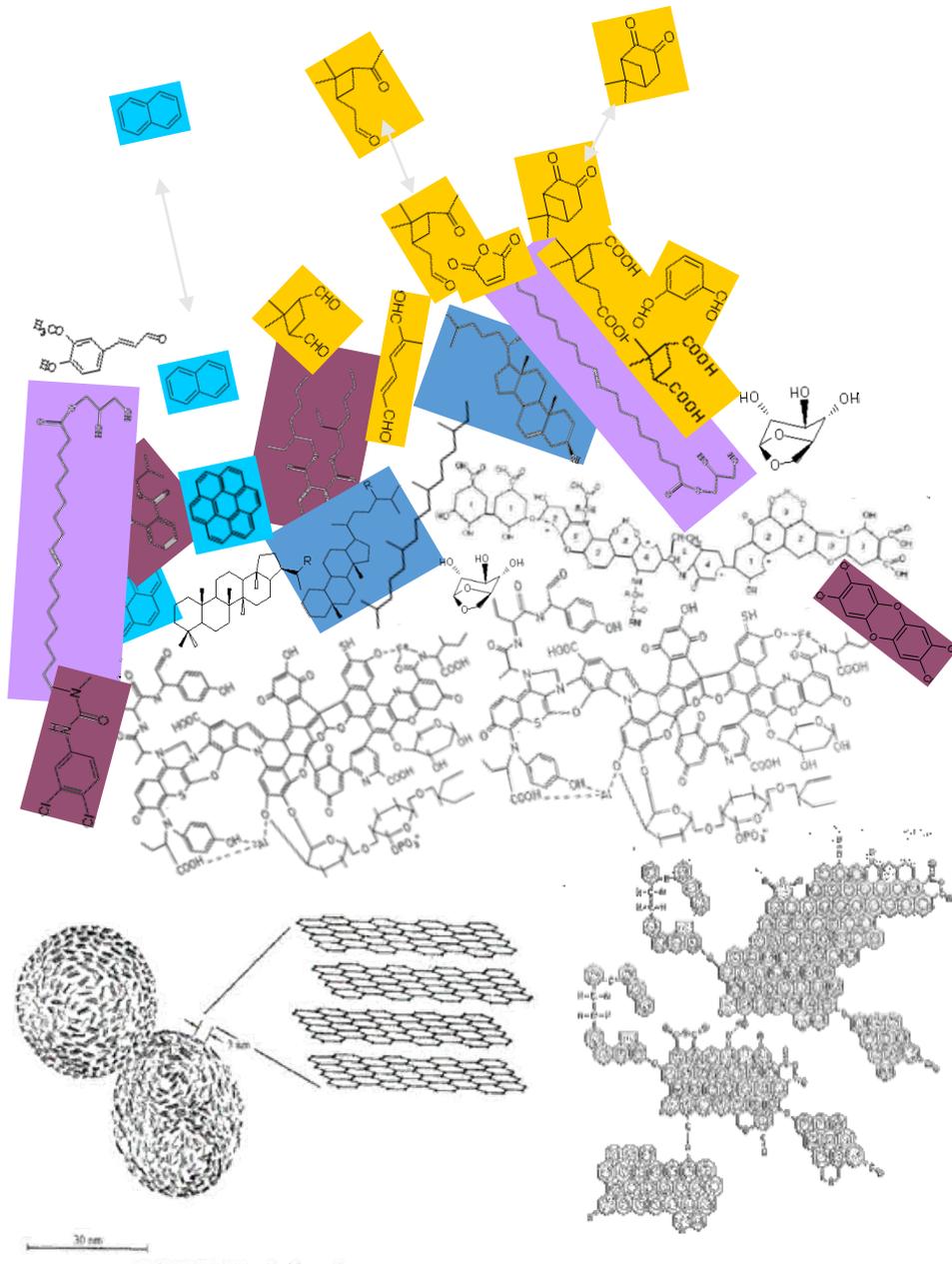
**HAP** (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)

BaP (valeur cible 1 ng/m<sup>3</sup>)

*Et leur dérivés : nitro HAP, Oxy HAP..*

**Pesticides, dioxines, phthalates...**

**Composés secondaires biogéniques et anthropiques**



# Composition de l'OC

*Molécules identifiées?*

*Toutes les familles de la chimie organique  
sont représentées*

*Alcanes, acides carboxyliques, carbonyles....*

**HAP** (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)

BaP (valeur cible 1 ng/m<sup>3</sup>)

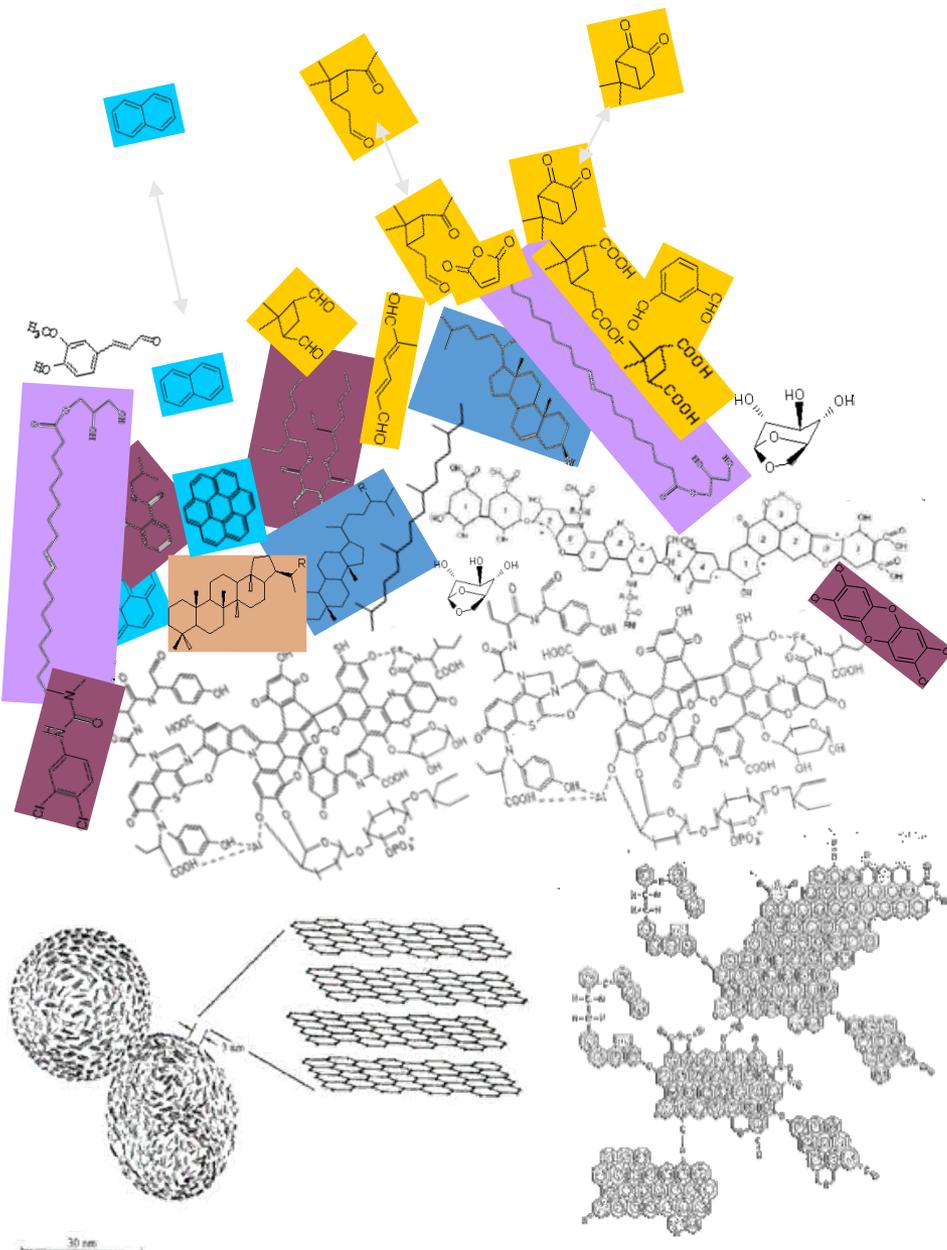
*Et leurs dérivés : nitro HAP, Oxy HAP..*

**Pesticides, dioxines, phthalates...**

**Composés secondaires biogéniques et anthropiques**

**Polystérols (Cholesterol, Sitosterol, Stigmasterol)**

**Monoglycérides (Palmitin, Stearin..)**



# Composition de l'OC

*Molécules identifiées?*

*Toutes les familles de la chimie organique  
sont représentées*

*Alcanes, acides carboxyliques, carbonyles....*

**HAP** (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)

BaP (valeur cible 1 ng/m<sup>3</sup>)

*Et leurs dérivés : nitro HAP, Oxy HAP..*

**Pesticides, dioxines, phthalates...**

**Composés secondaires biogéniques et anthropiques**

**Polystérols (Cholesterol, Sitosterol, Stigmasterol)**

**Monoglycérides (Palmitin, Stearin..)**

**Hopanes/stéranes**

# Composition de l'OC

*Molécules identifiées?*

*Toutes les familles de la chimie organique  
sont représentées*

*Alcanes, acides carboxyliques, carbonyles....*

**HAP** (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)

BaP (valeur cible 1 ng/m<sup>3</sup>)

*Et leurs dérivés : nitro HAP, Oxy HAP..*

**Pesticides, dioxines, phthalates...**

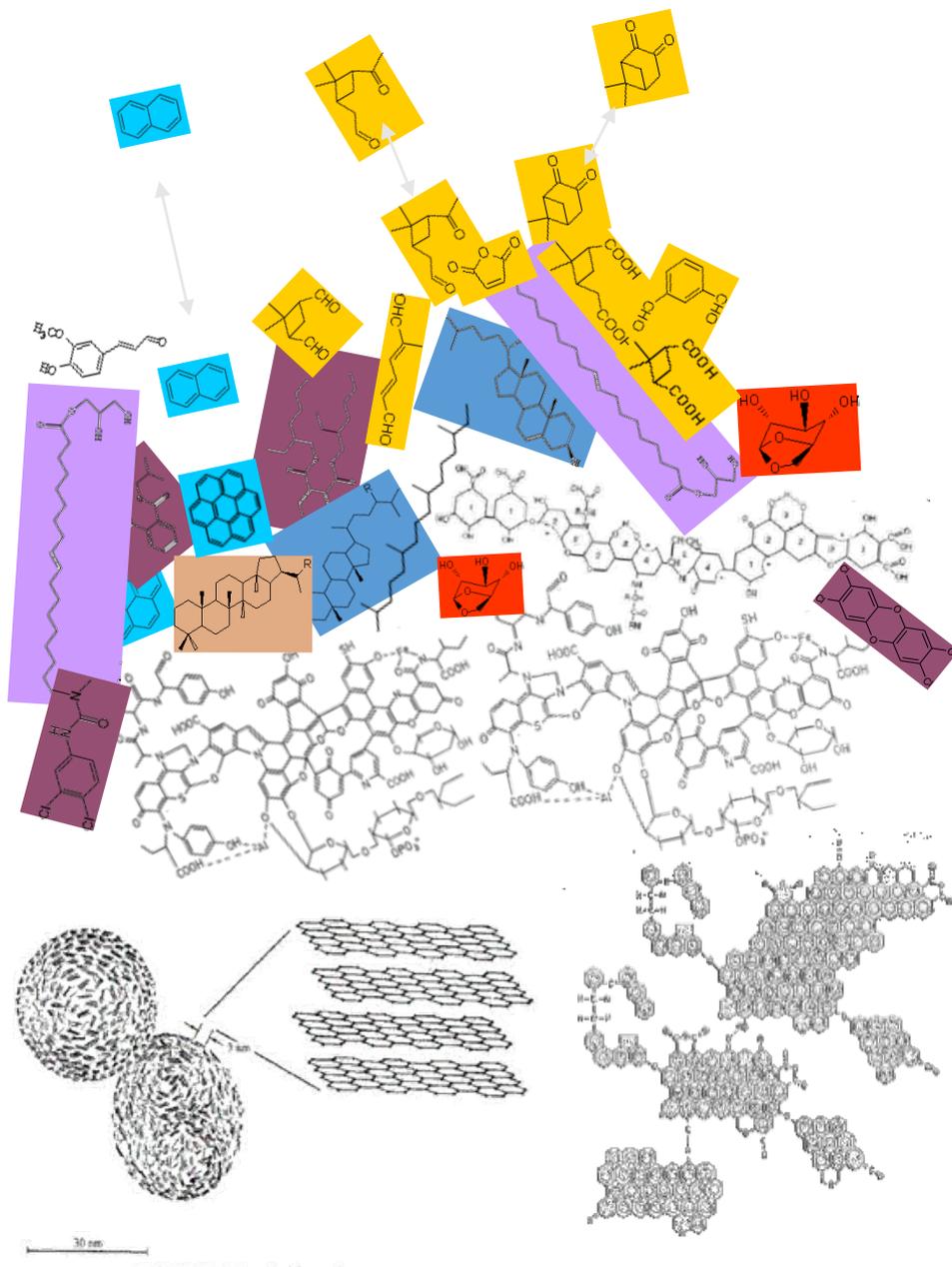
**Composés secondaires biogéniques et anthropiques**

**Polystérols (Cholesterol, Sitosterol, Stigmasterol)**

**Monoglycérides (Palmitin, Stearin..)**

**Hopanes/stéranes**

**Sucres (glucose,..) Sucres anhydres (levoglucosan..)**



# Composition de l'OC

*Molécules identifiées?*

*Toutes les familles de la chimie organique  
sont représentées*

*Alcanes, acides carboxyliques, carbonyles....*

**HAP** (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)

BaP (valeur cible 1 ng/m<sup>3</sup>)

*Et leurs dérivés : nitro HAP, Oxy HAP..*

**Pesticides, dioxines, phthalates...**

**Composés secondaires biogéniques et anthropiques**

**Polystérols (Cholesterol, Sitosterol, Stigmasterol)**

**Monoglycérides (Palmitin, Stearin..)**

**Hopanes/stéranes**

**Sucres (glucose,..) Sucres anhydres (levoglucosan..)**

**Methoxy phenols**

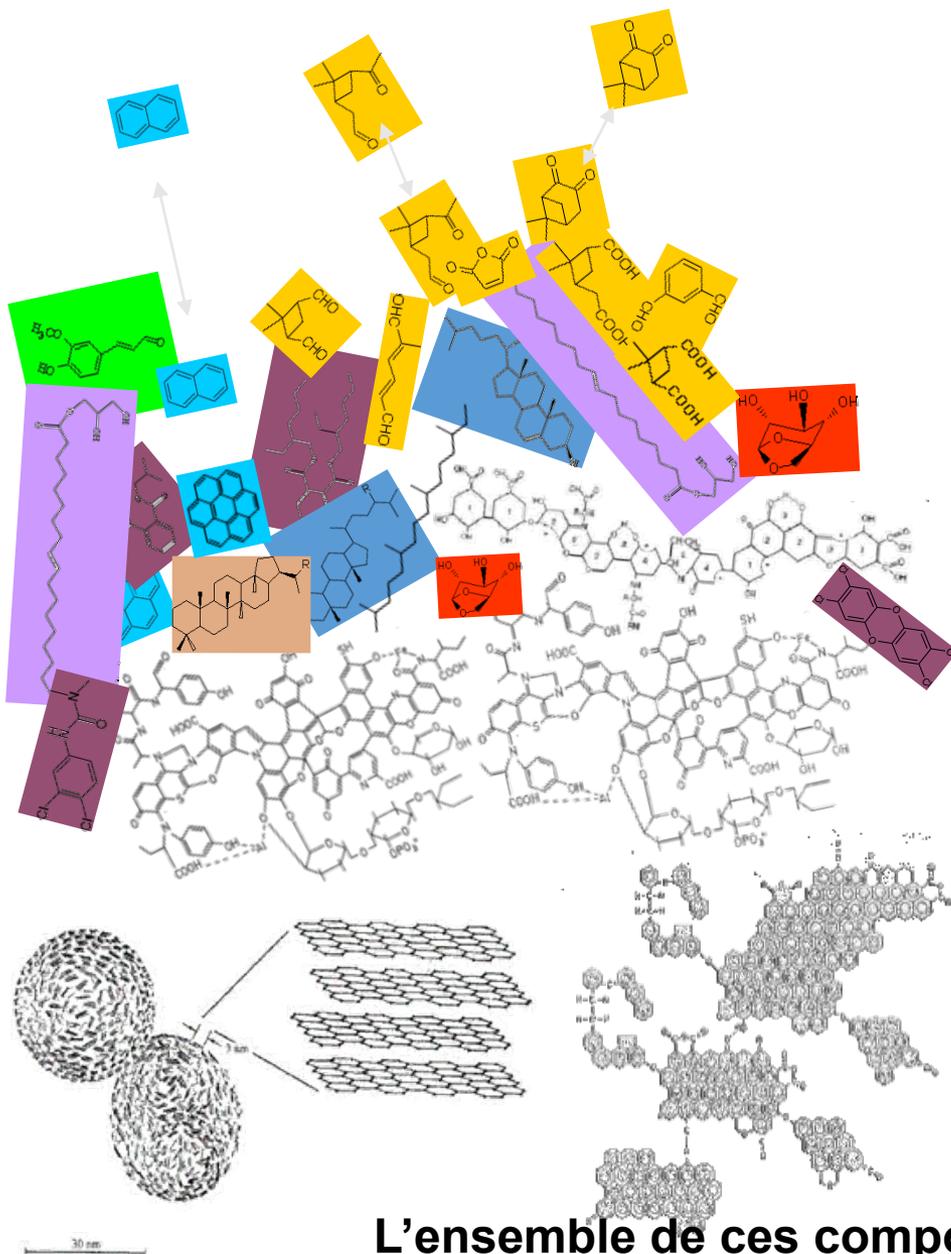
*Et bien d'autres....*

**L'ensemble de ces composés constitue une empreinte chimique qui renseigne sur les sources**

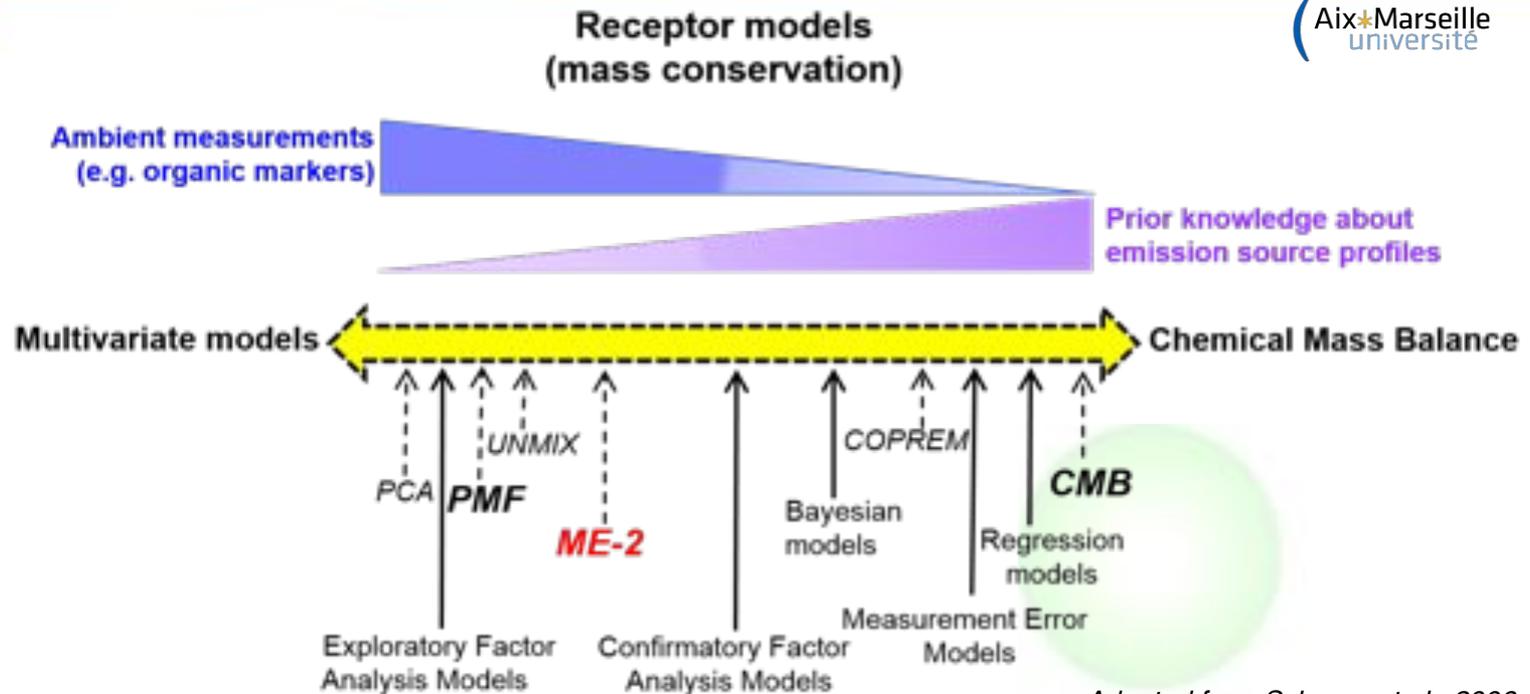
SVOC

OC

EC



# Modèles Sources-Récepteurs



## Large panel de modèles disponibles

### PMF model

Basé sur les corrélations internes du jeu de

Génère des facteurs constants et leurs évolutions temporelles

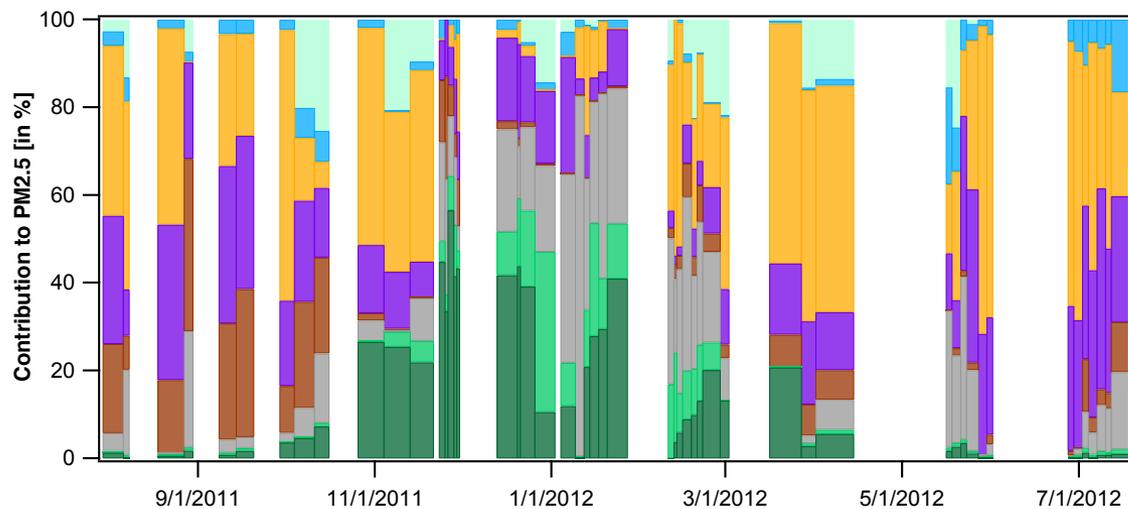
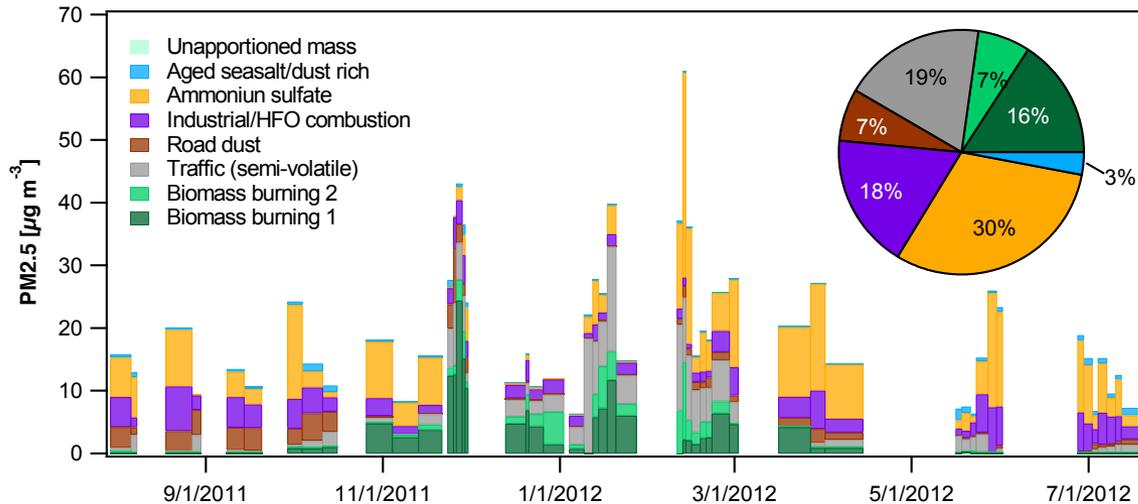
### CMB model

Déconvolution de profils de sources connus

Détermine les contributions relatives des sources incluses dans la modélisation

Globalement en bon accord

# Exemple : Marseille 2011-2012

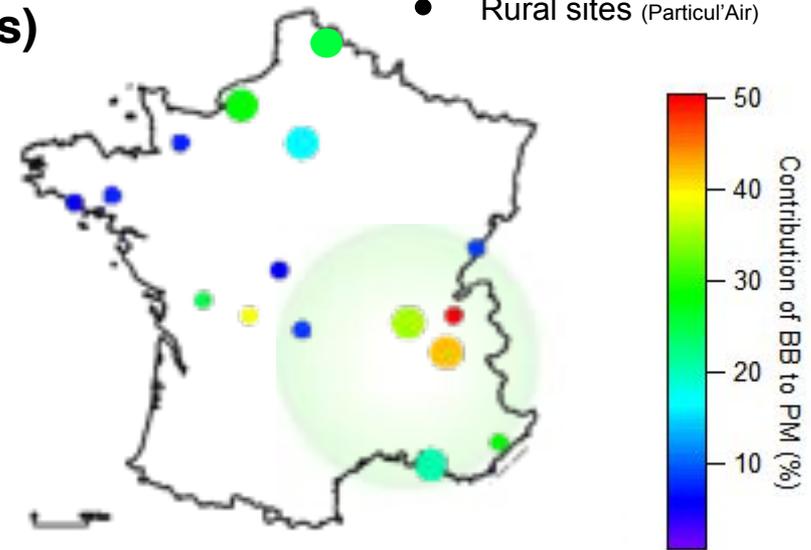
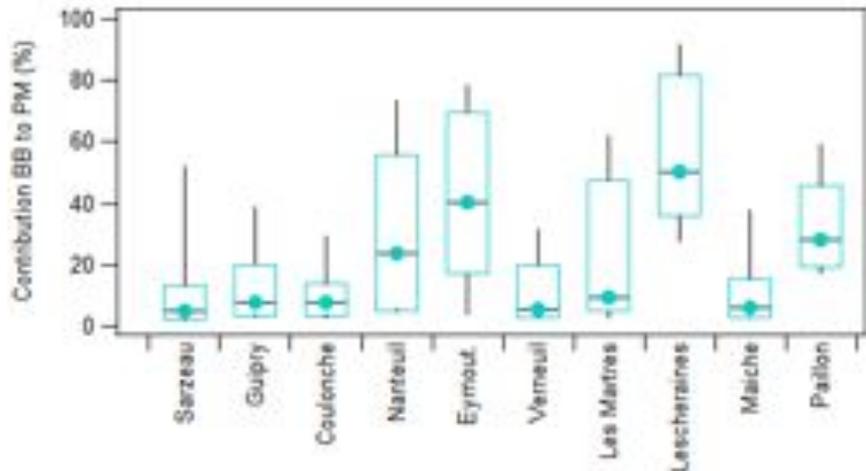
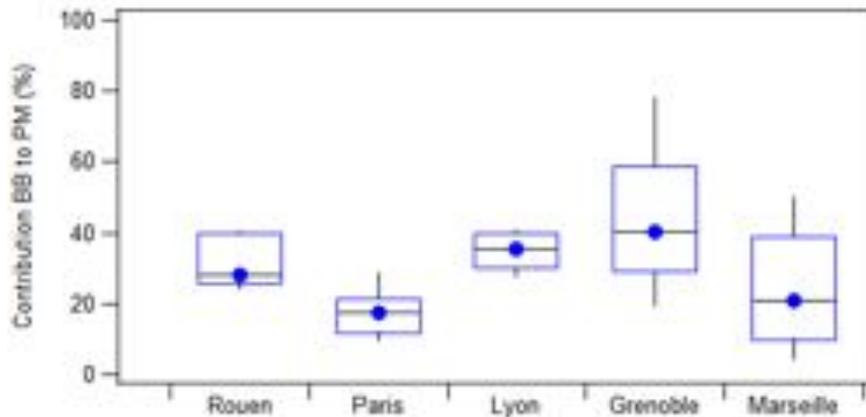


## Marseille,

- Année 2011-2012
- Modélisation ME2 basé sur 23 marqueurs organiques et 7 métaux traces
- 7 sources/typologies d'aérosols

## Bilan des contributions de la combustion de biomasse aux PM<sub>2.5</sub> (échantillons Nov-Mars)

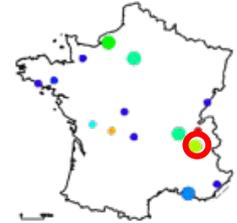
- Urban background sites (FORMES, MEGAPOLI, EU-APICE, CARA)
- Rural sites (Particul'Air)



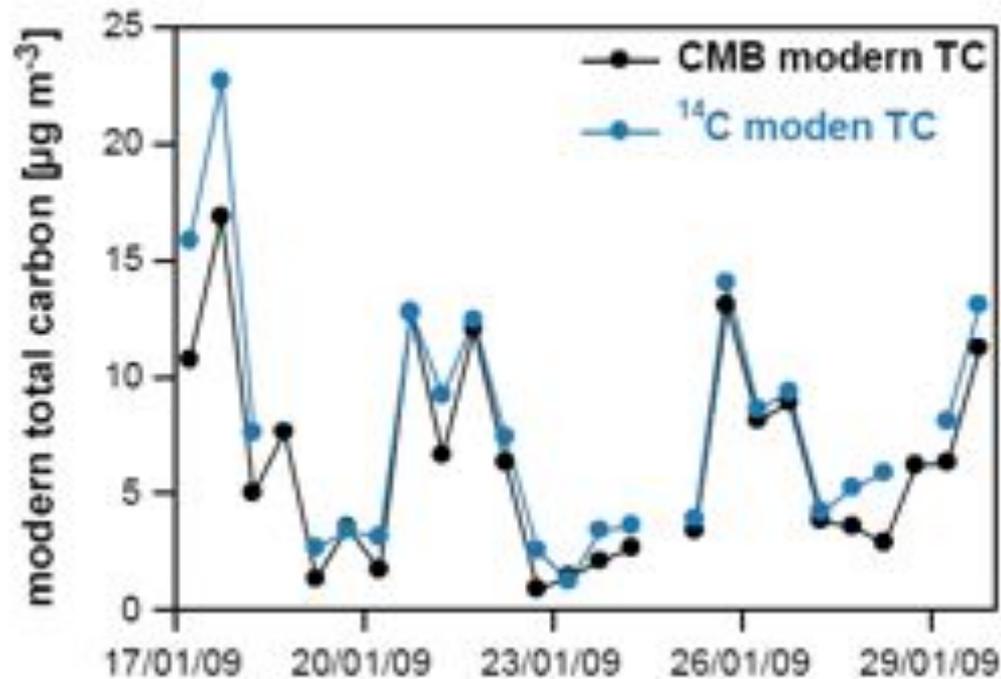
- Contribution of BB to PM ranges from 5 to 50% (median values)
- Larger and homogenous contributions found in Urban Env. (18-42% of PM)
- Median values hide a large variability in rural area;
- Alpine regions are particularly impacted by wood combustions
- BB is also a significant source of PM in the Mediterranean region (green waste combustions)

## Comparaison avec les mesures de $^{14}\text{C}$

$^{14}\text{C}$  : information directe sur l'origine fossile ou contemporaine (moderne) du Carbone



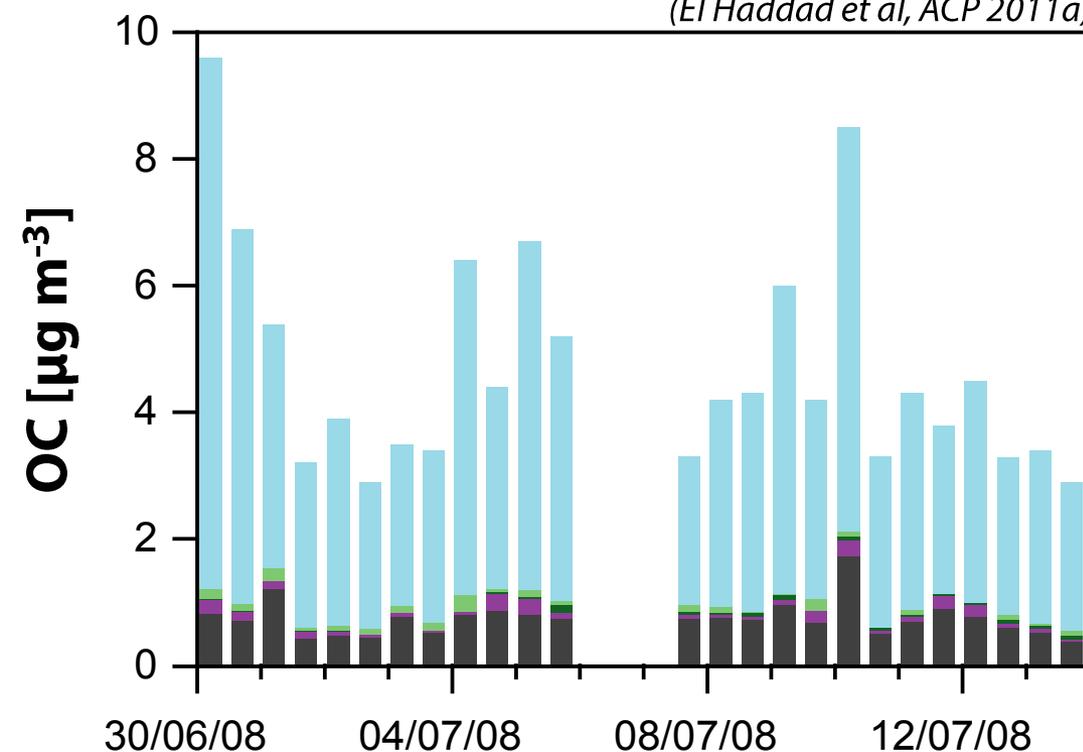
Exemple Grenoble, Hiver 2009



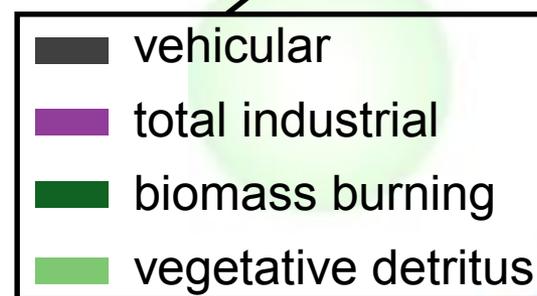
Favez et al, ACP, 2010

## Contributions of primary sources

(El Haddad et al, ACP 2011a)



Primary sources apportioned by  
CMB = **22%** of total OC



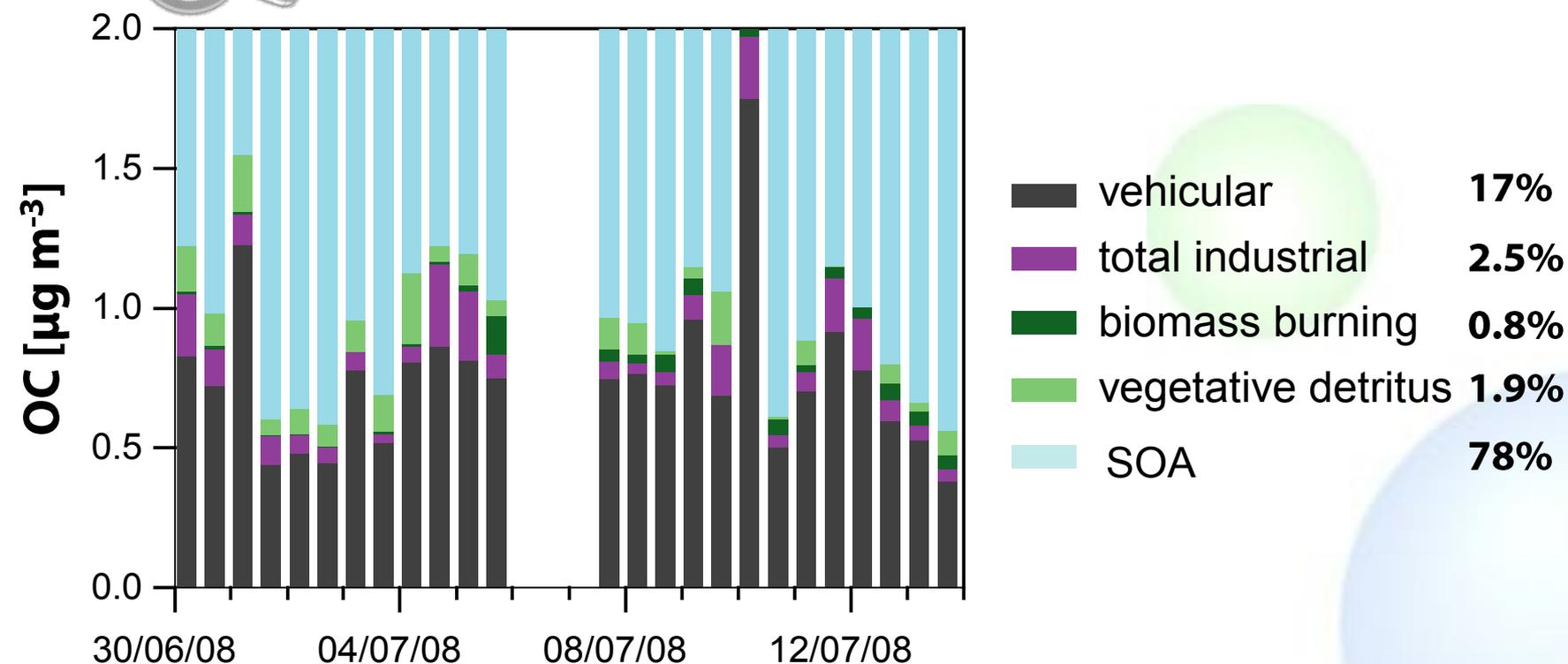
SOA

**78%** of total OC

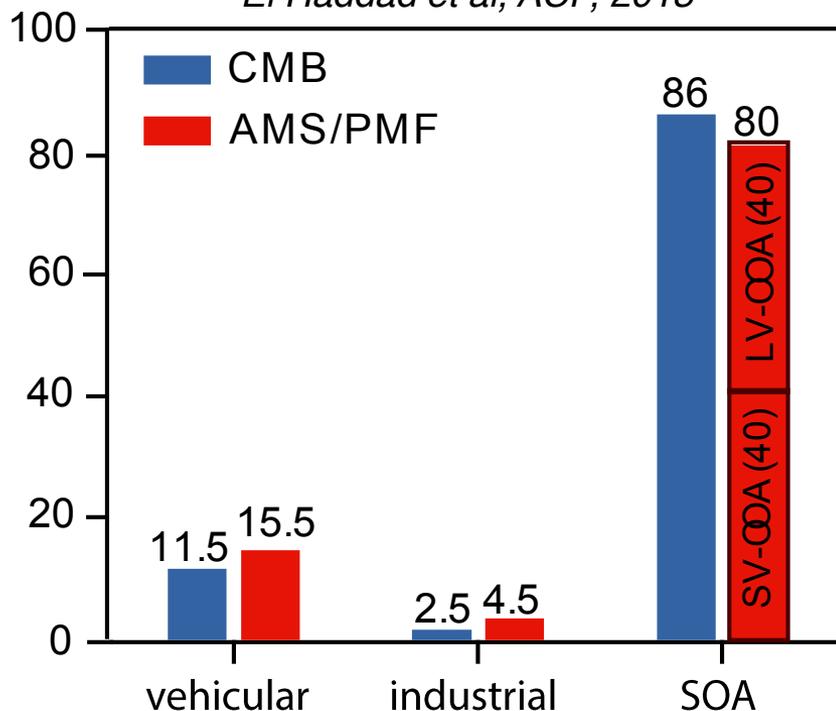
## Contributions of primary sources



Zoom on primary fraction



(El Haddad et al, ACP 2011a)

*El Haddad et al, ACP, 2013***CMB vs. AMS/PMF**

- ☐ Good agreement between CMB and AMS/PMF for primary sources.
- ☐  $LV-OOA + SV-OOA = CMB$   
unapportioned fraction

**1. Faible impact de la source industrielle?**

**2. La majorité de l'OA est secondaire...**

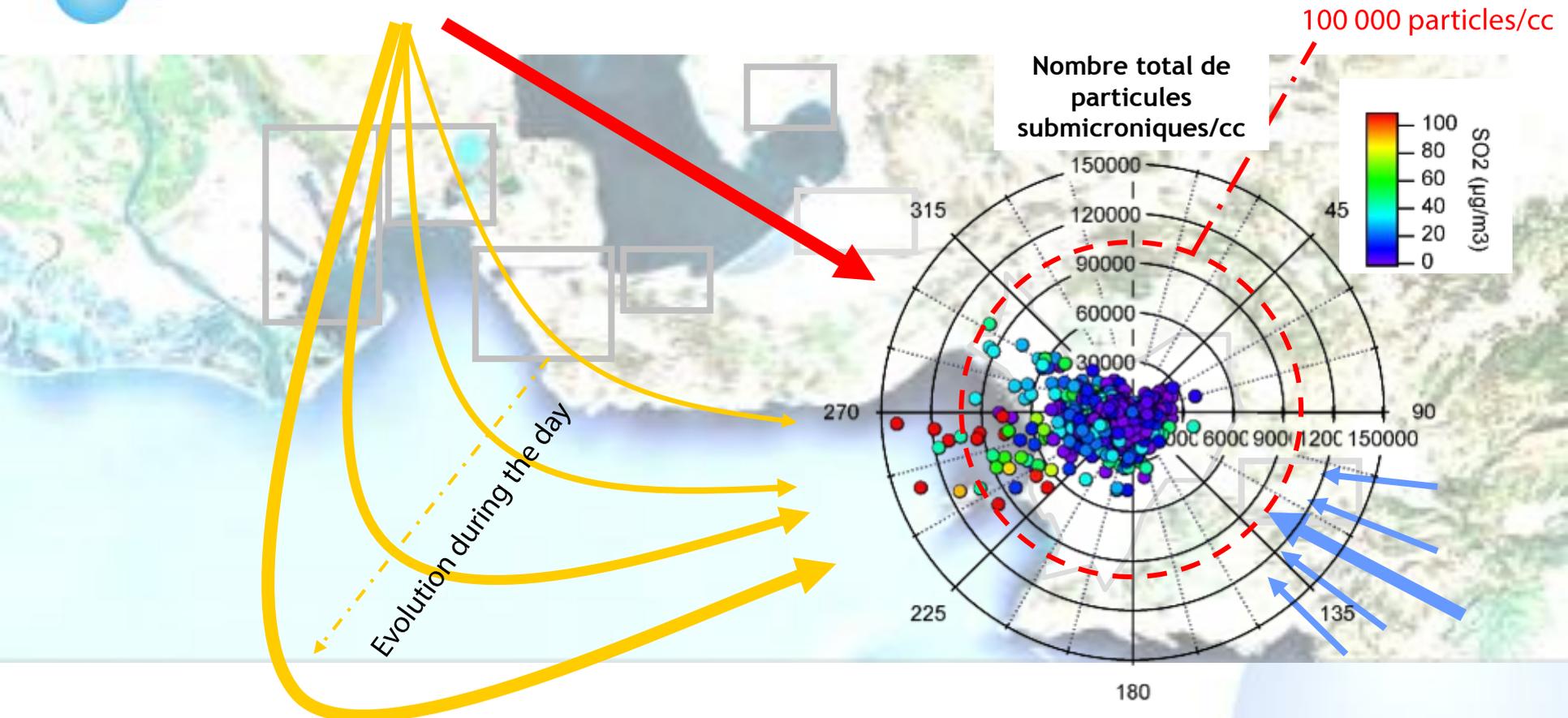


# Faible influence des sources industrielles/maritimes?





# Faible influence des sources industrielles/maritimes?

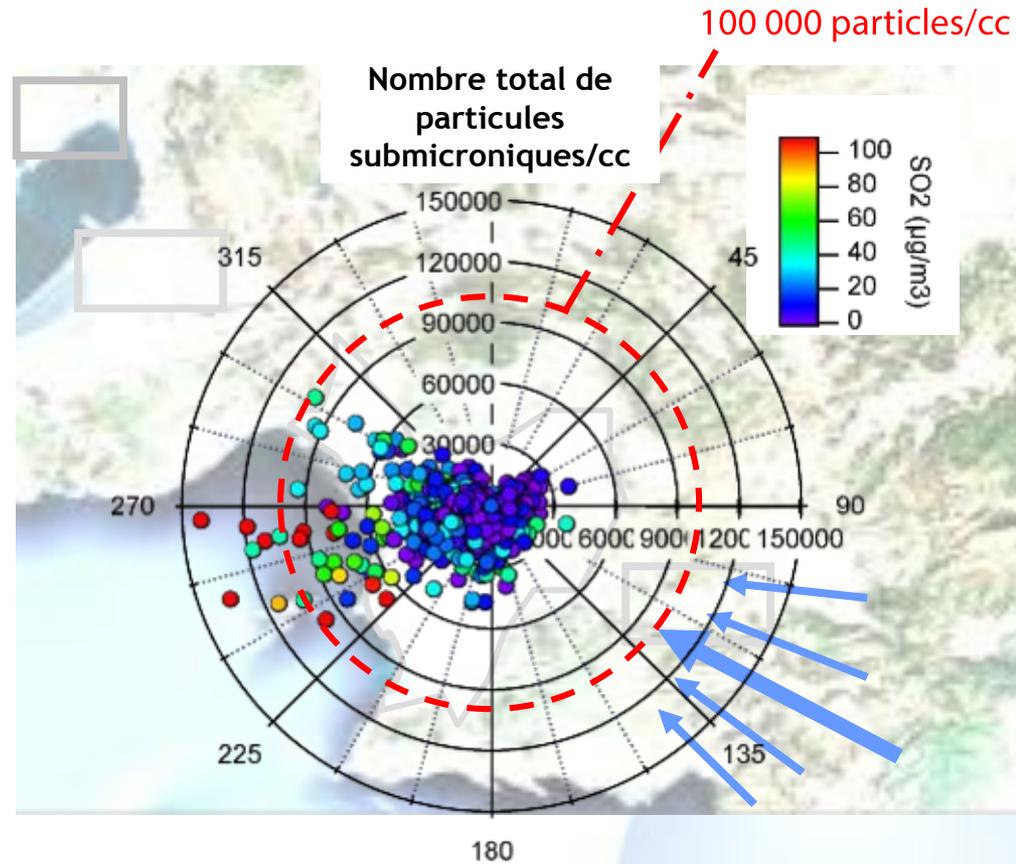
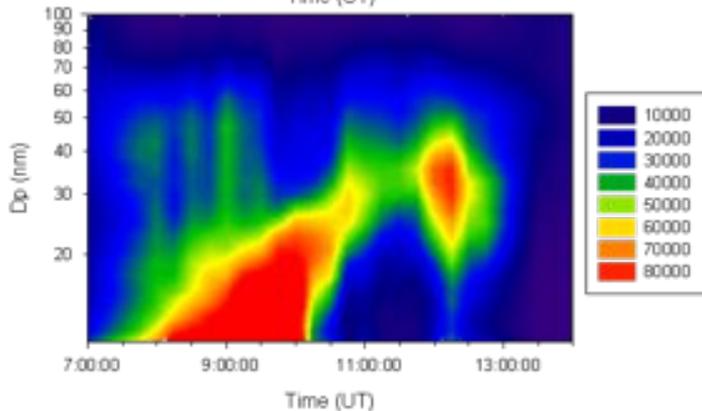
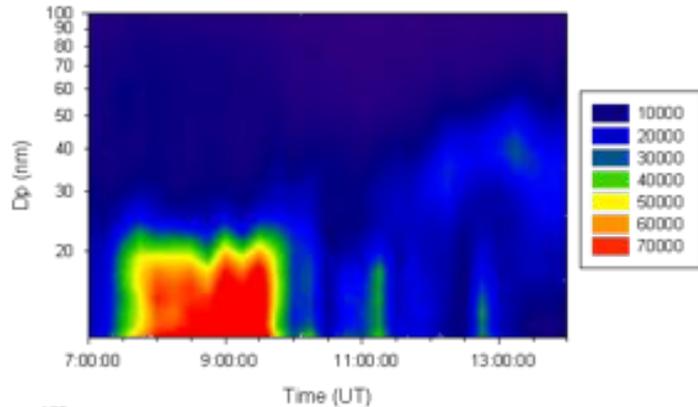


Evènements intenses de particules d'origine industrielle (>100 000 particules/cc)



# Faible influence des sources industrielles/maritimes?

## Distributions granulométriques

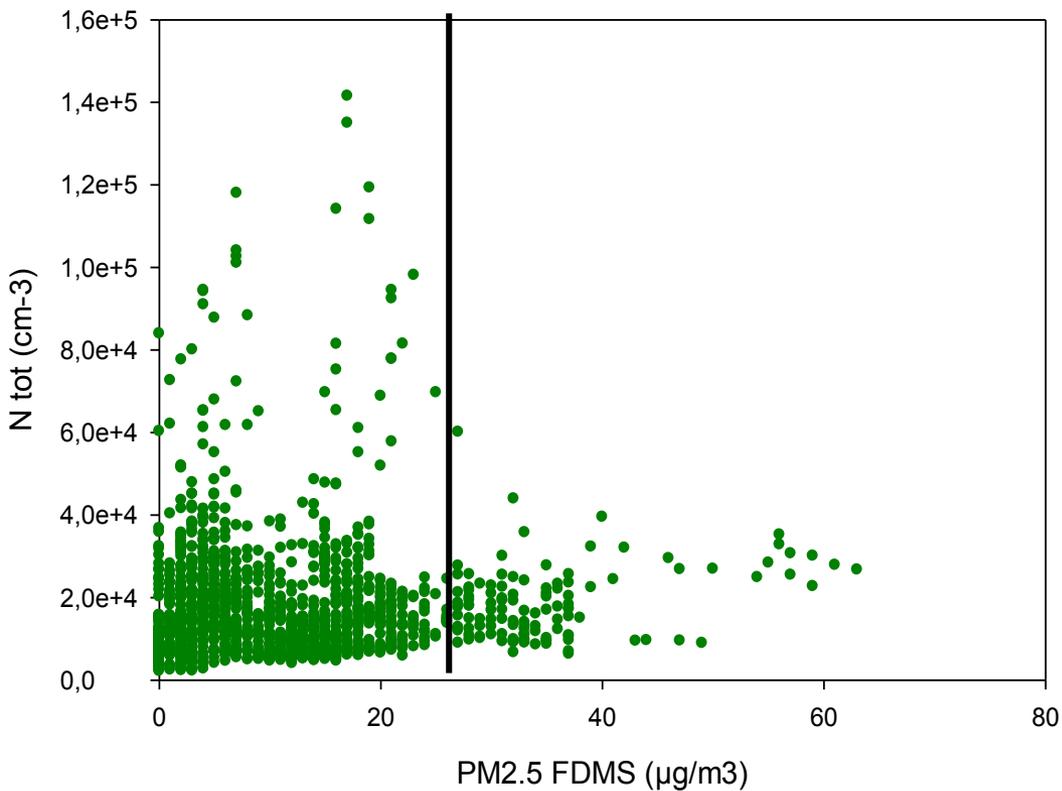


Ev nements intenses de particules d'origine industrielle (>100 000 particules/cc)

Ev nements caractérisés des particules ultrafines (<30 nm)

~30% du nombre total de particules est originaire des activités industrielles/maritimes

**PM<sub>2.5</sub>=25 µg/m<sup>3</sup>**



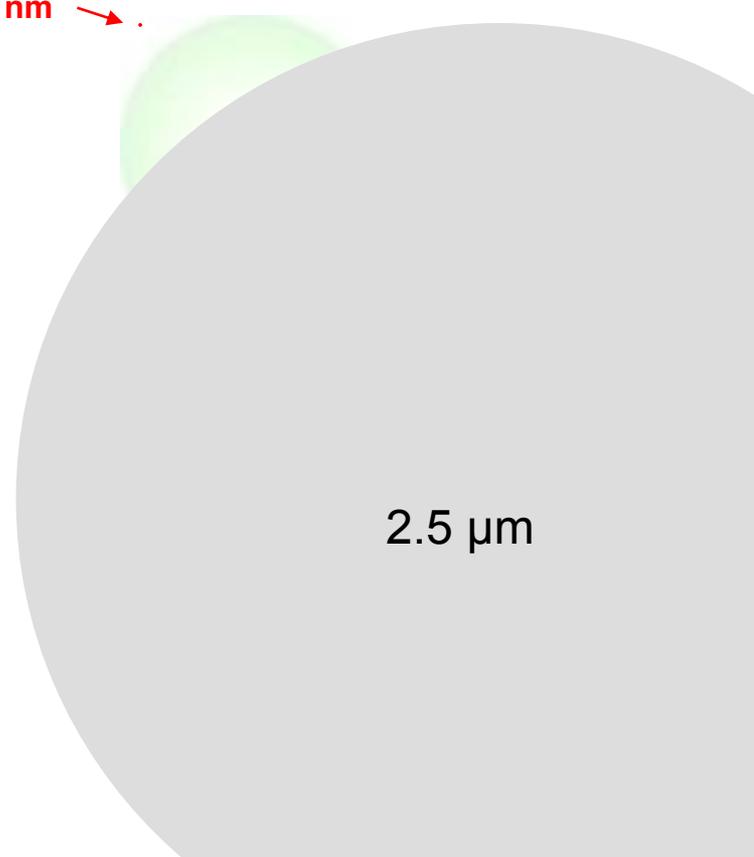
Les pics en masse correspondent à un nombre moyen en particules < 40 000 cm<sup>-3</sup>

Les pics en nombre >40 000 cm<sup>-3</sup> sont très majoritairement pour des masses < 20 µg/m<sup>3</sup>

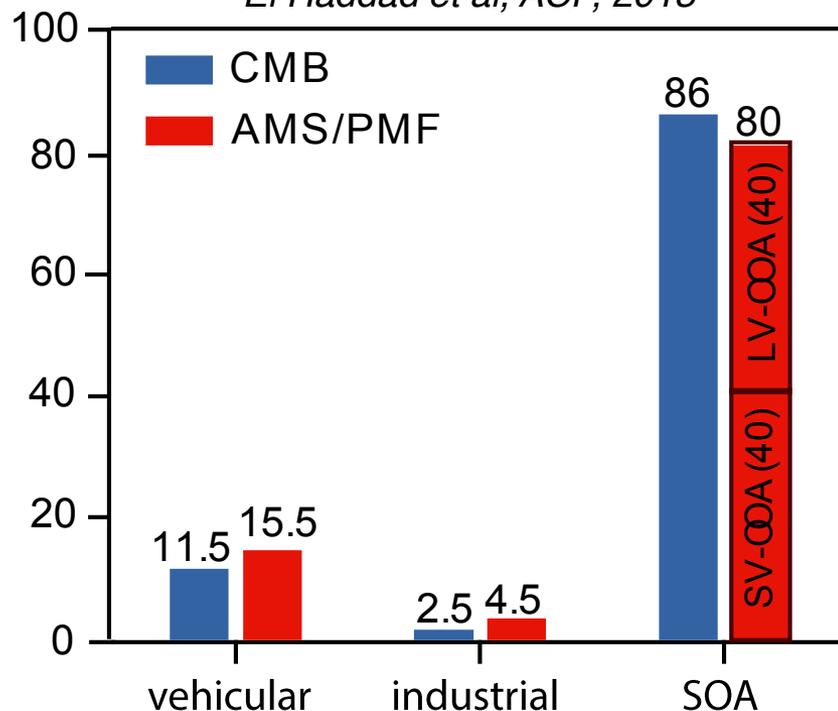
Ces évènements de particules ultra fines passent sous les radars de la surveillance réglementaire des PM

Pourquoi?

10 nm →



2.5 µm

*El Haddad et al, ACP, 2013***CMB vs. AMS/PMF**

- ☐ Good agreement between CMB and AMS/PMF for primary sources.
- ☐  $LV-OOA + SV-OOA = CMB$   
unapportioned fraction

**1. Faible impact de la source industrielle?**

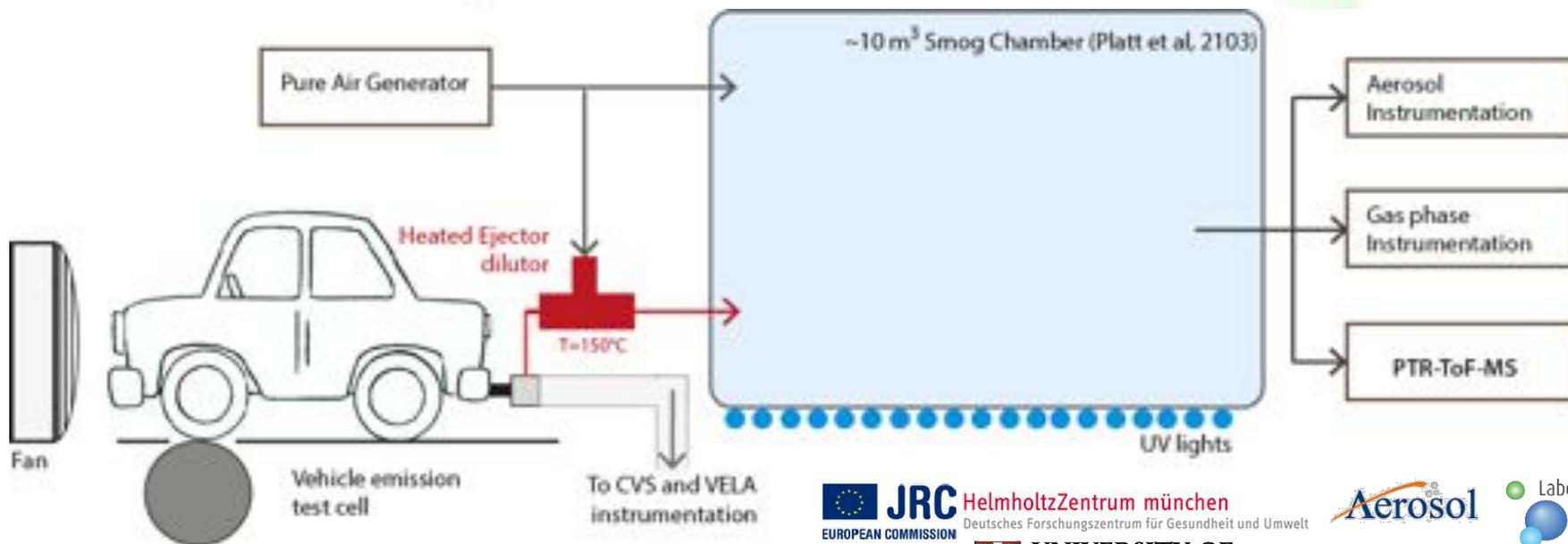
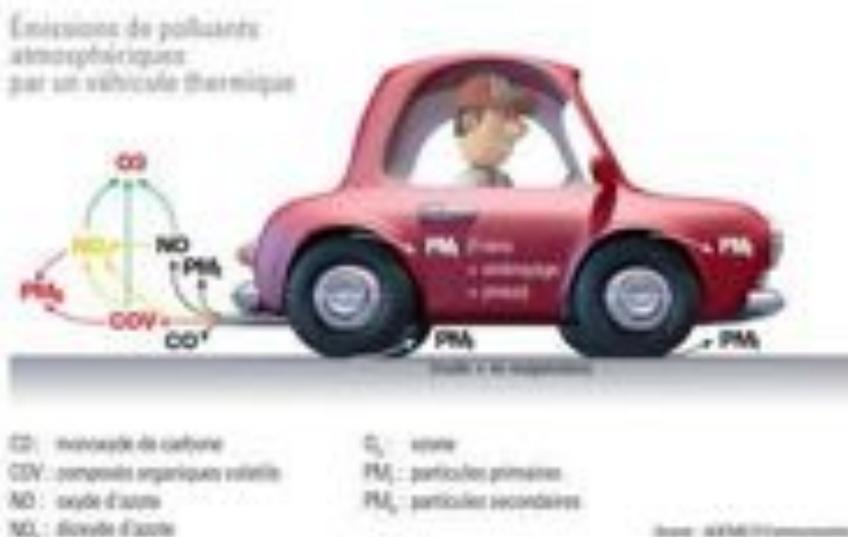
**2. La majorité de l'OA est secondaire...**

**Origines de la fraction secondaire :  
quelques éléments de réflexion et nouvelle approche**

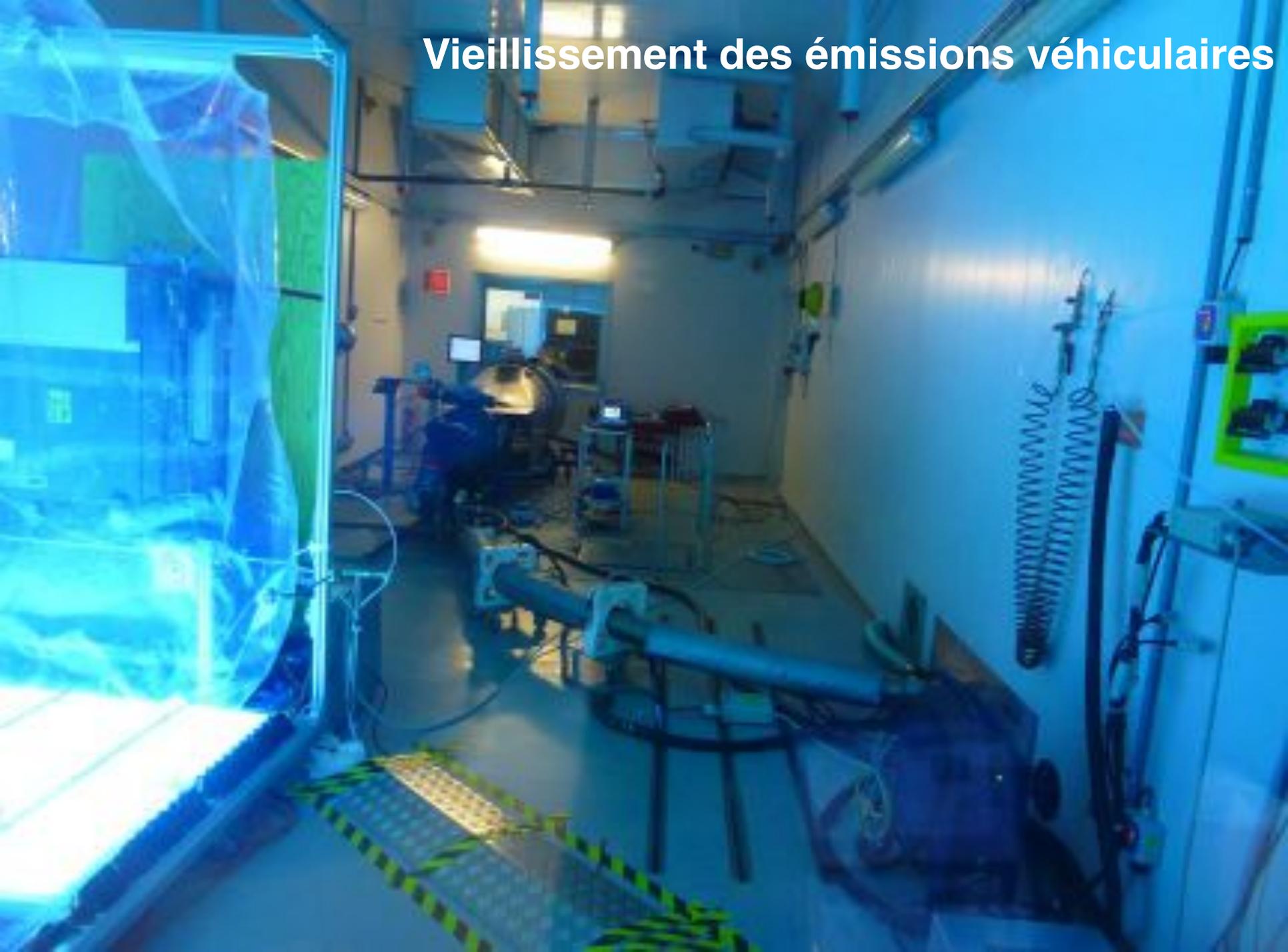


# Viellissement des émissions véhiculaires

## Viellissement atmosphérique des émissions



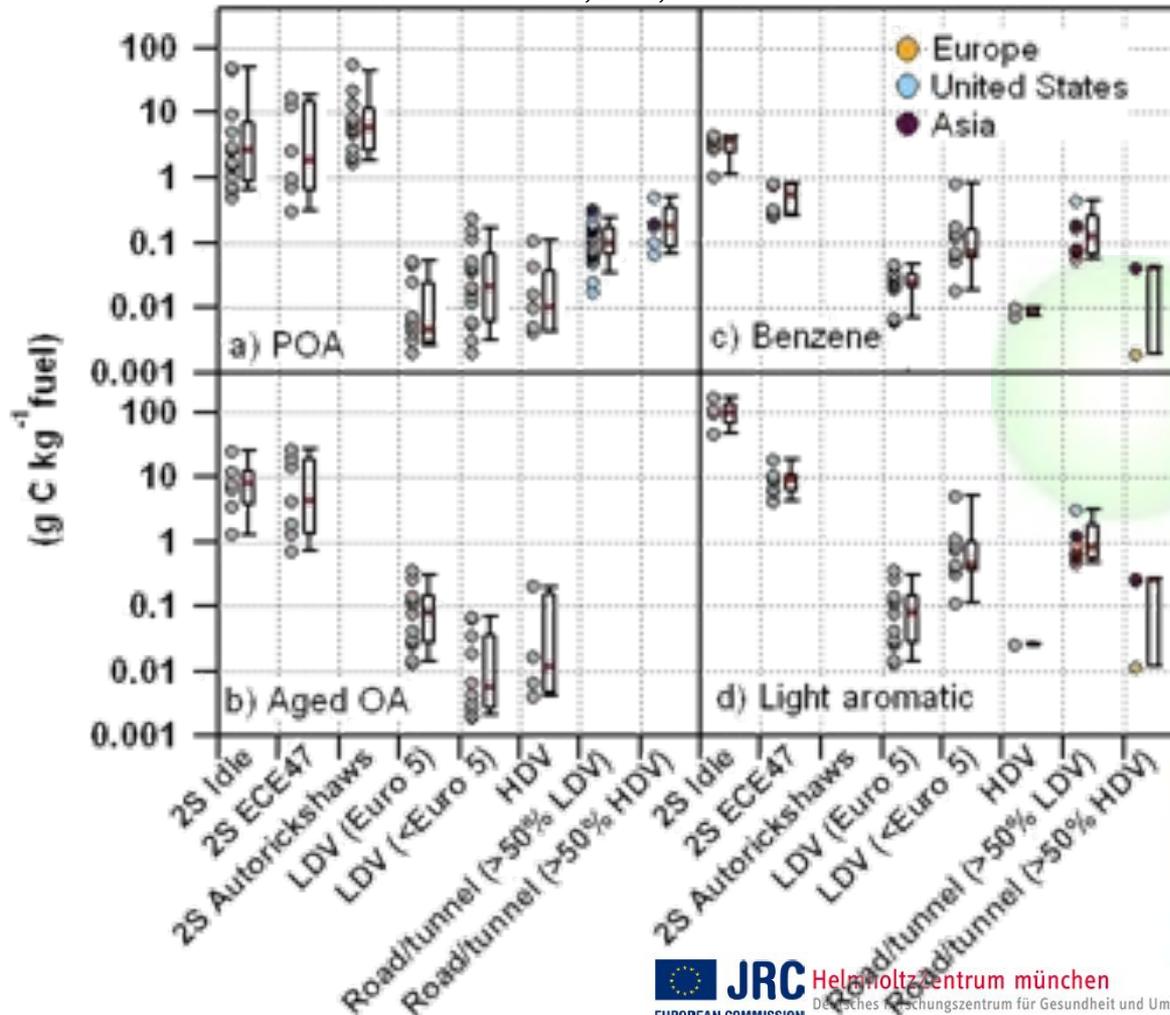
# Vieillesse des émissions véhiculaires



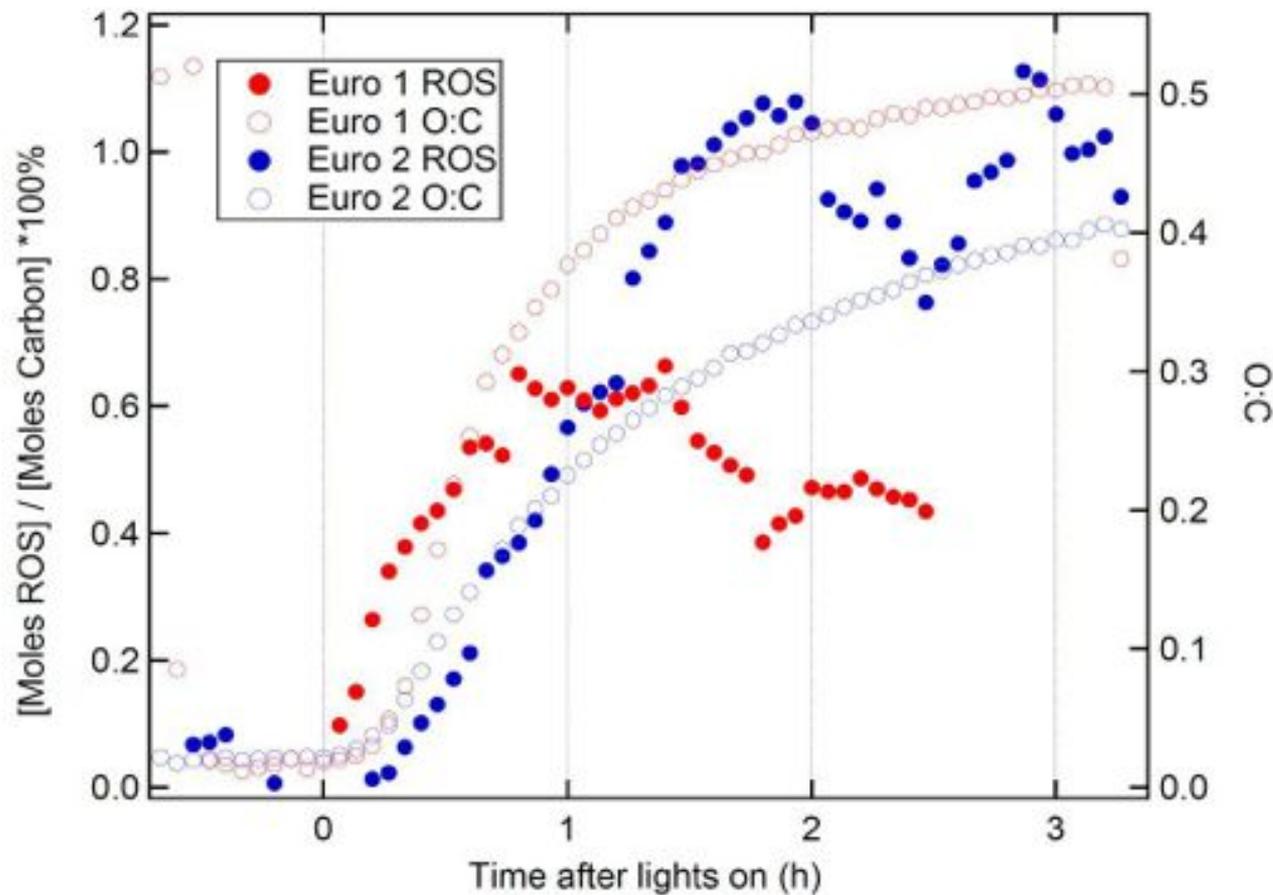
# Viellissement des émissions véhiculaires

Two-stroke scooters are a dominant source of air pollution in many cities

Platt et al, 2014, Nature Com.

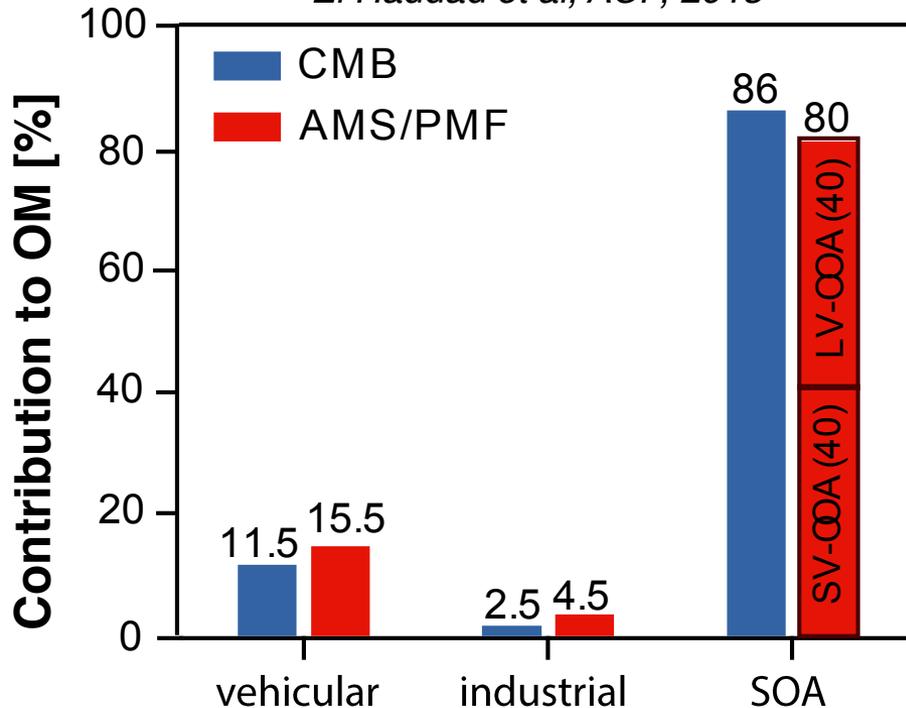


Platt et al, 2014, Nature Com.



Reactive oxygen species (ROS) in two-stroke scooter emissions

*El Haddad et al, ACP, 2013*

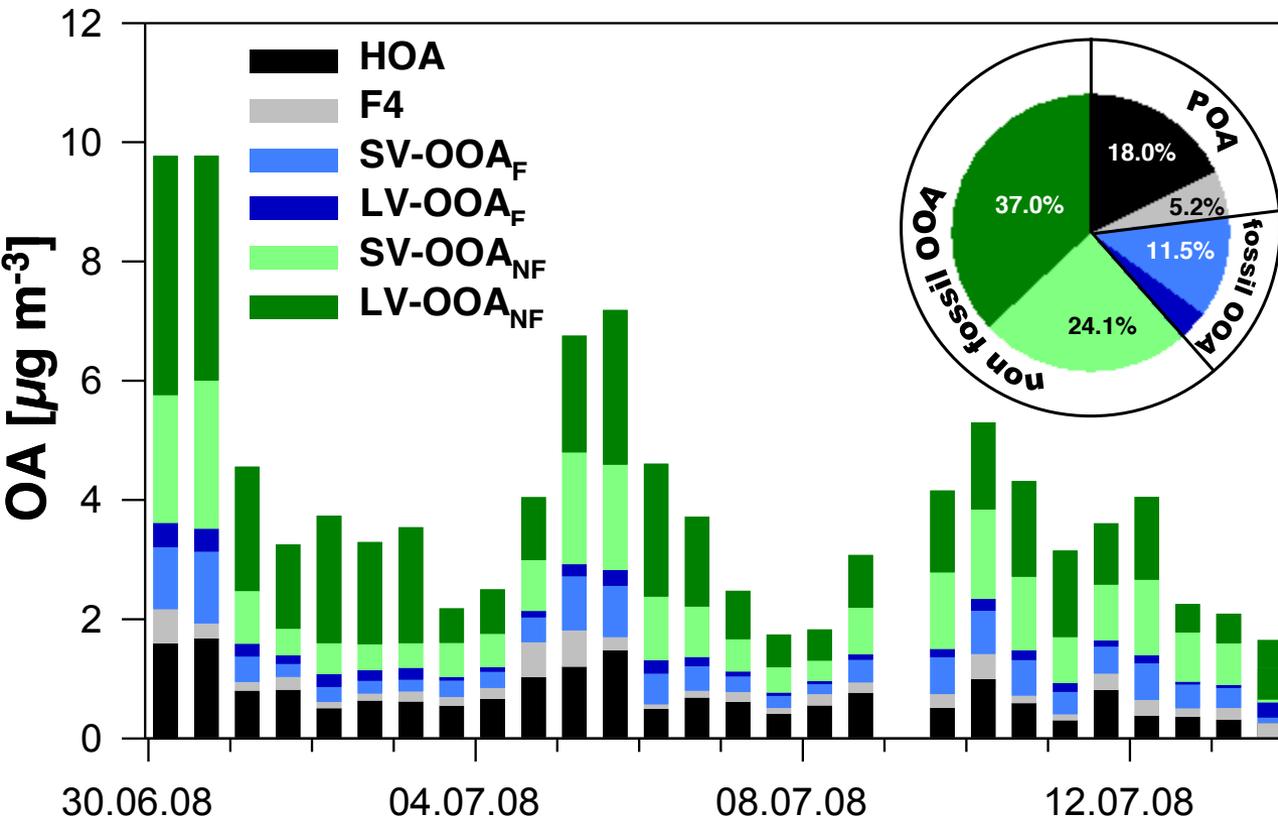


## CMB vs. AMS/PMF

- ☐ Good agreement between CMB and AMS/PMF for primary sources.
- ☐  $LV-OOA + SV-OOA = CMB$   
unapportioned fraction

**La majorité de l'OA est secondaire...**

Combinaison des approches sources récepteurs avec les données  $^{14}\text{C}$  data (multi regression model)



~80 % de la fraction secondaire est d'origine non fossile !

*Idem à Barcelone, Paris..*

*El Haddad et al, ACP, 2013*

**SOA d'origine biogénique?**

Rapprochons nous des sources...

## Campaign Site

MASSALYA  
LABORATOIRE MOBILE D'ANALYSE DE L'AIR



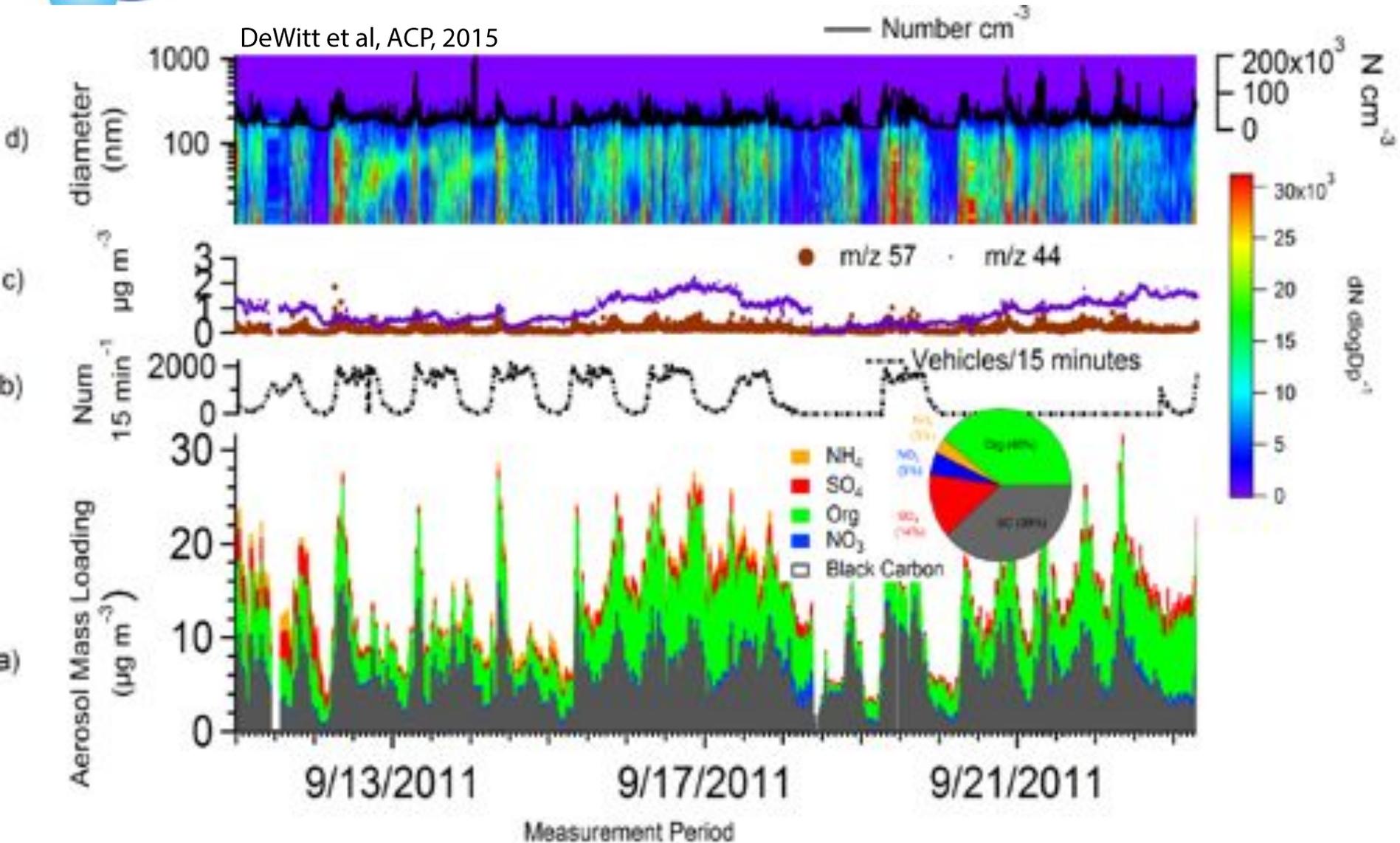
~ 8 000 veh/hr (avg daytime)

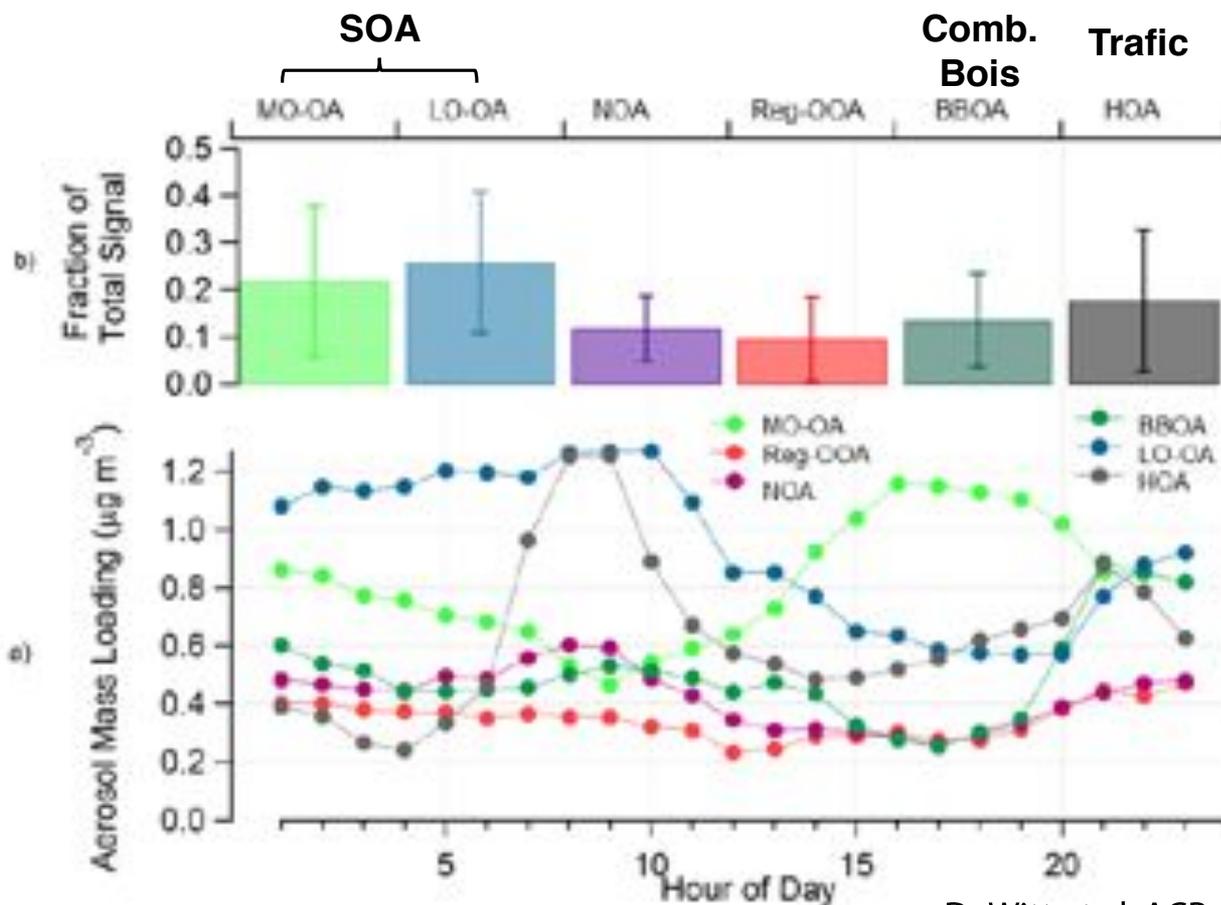
## Instrumentation

- High Resolution Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer (**HR-ToF-AMS**):
- High Resolution Proton Transfer Reaction Time of Flight Mass Spectrometer (**PTR-ToF-MS**):
- Size-Mobility Particle Scanner (**SMPS**): aerosol size distribution and concentration.
- Multi-Angle Absorption Photometer (**MAAP**): measurement of black carbon concentration.
- Filter collection and offline analysis: measurement of organic tracer compounds; inorganic ions; metals.
- **Traffic Cameras** collecting license plate numbers for quantitative real-time traffic data.

# Grenoble, Bord de Rocade, Automne 2011

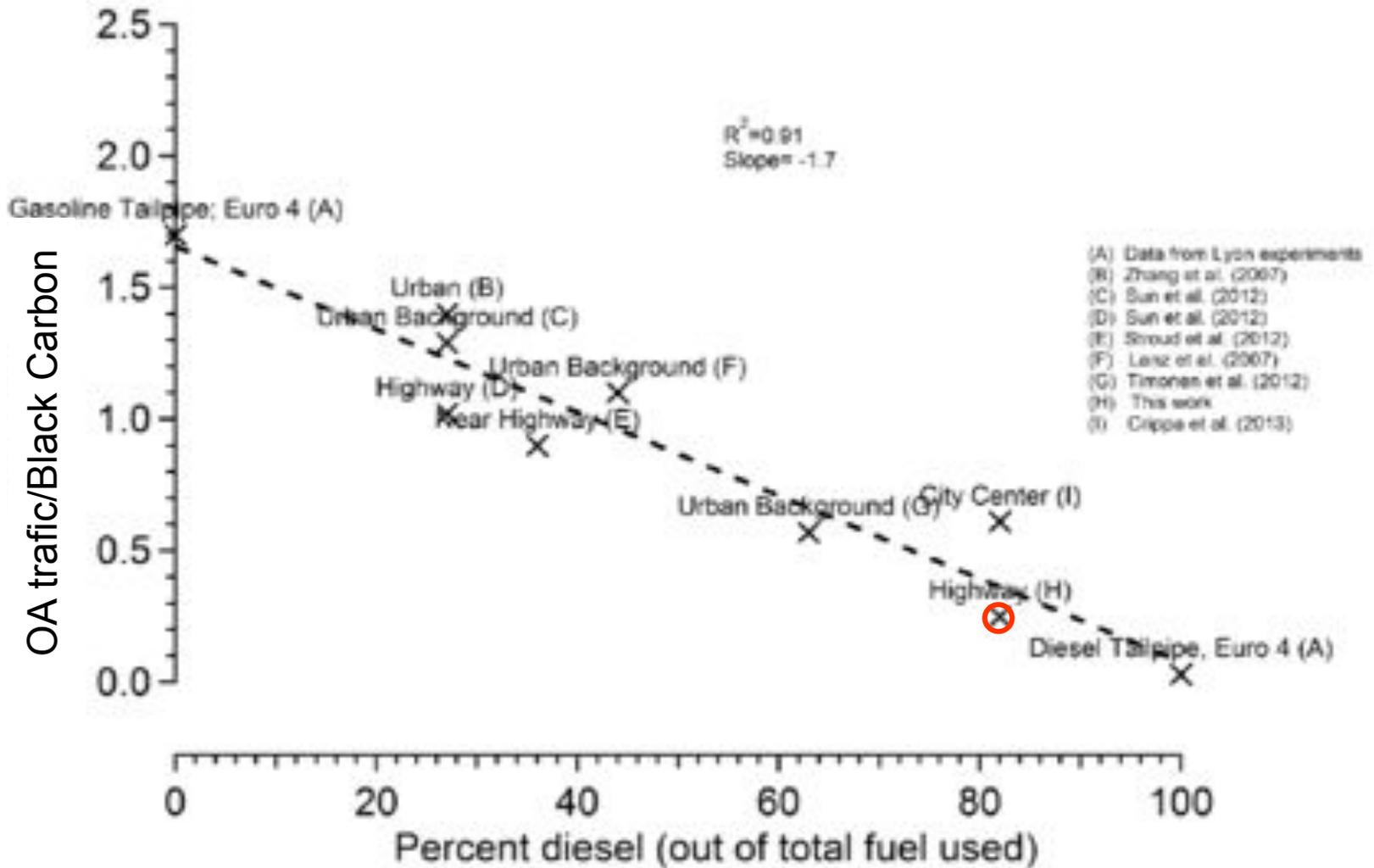
DeWitt et al, ACP, 2015



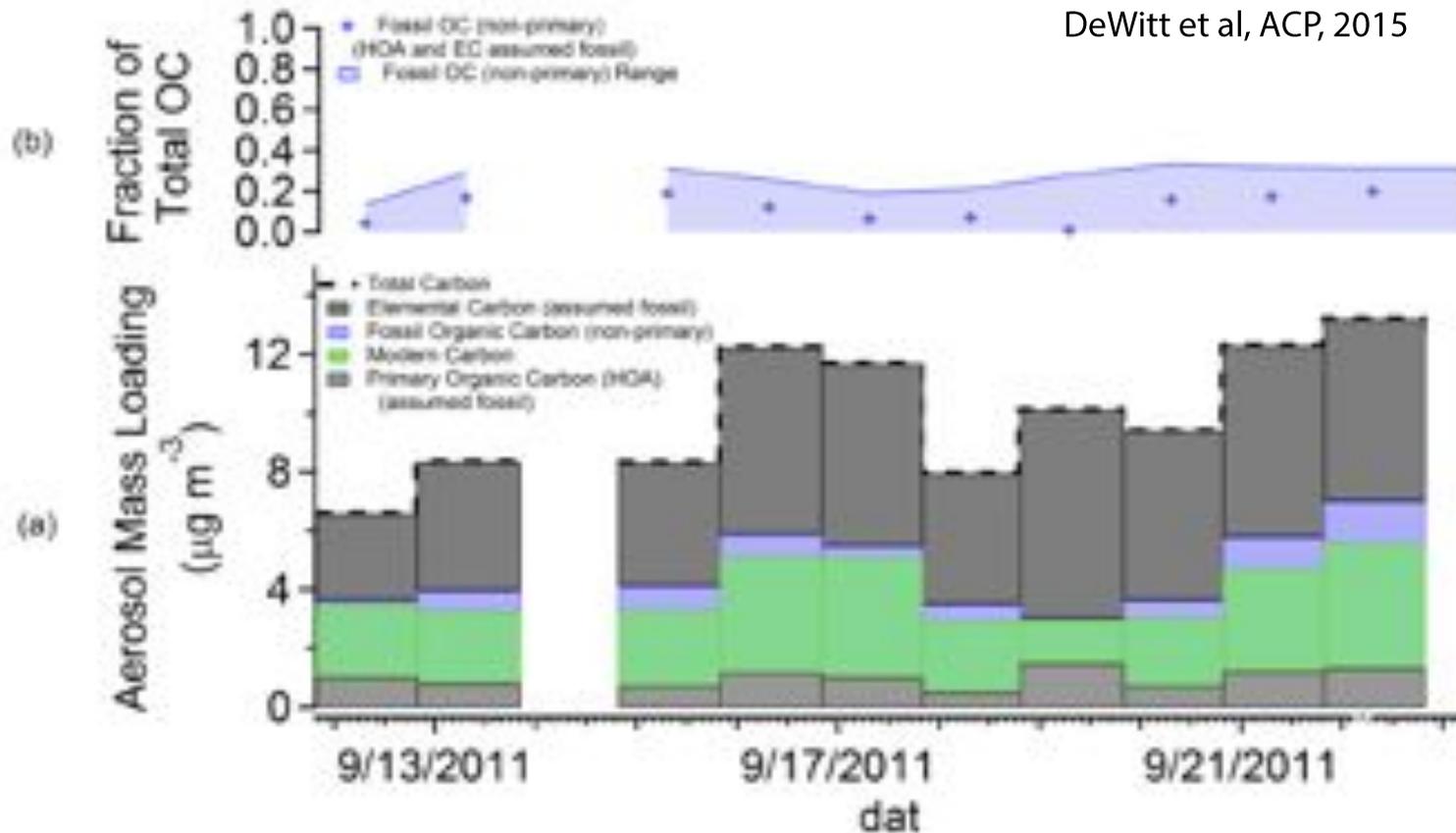


DeWitt et al, ACP, 2015

1. Regional OOA
  2. LO-OA: Less Oxidized Organic Aerosol
  3. MO-OA: More Oxidized Organic Aerosol
  4. NOA: Nitrogen-containing Organic Aerosol (mostly amines, no organo nitrates frgts)
  5. HOA: Hydrocarbon like Organic Aerosol (Traffic related source)
- } ~45% de l'OA



Combinaison des approches sources récepteurs avec les données  $^{14}\text{C}$



Seul 20% de l'OC est d'origine secondaire et fossile !

- La **caractérisation chimique** (et physique) de l'aérosol est un élément **essentiel** à notre **compréhension des sources et processus** gouvernant les concentrations atmosphériques
- Les **méthodes de « source apportement »** sont maintenant globalement **bien maîtrisées** et apportent des informations de premier ordre dans un cadre réglementaire (European Guideline maintenant disponible)  
Attention toutefois, ces méthodes nécessitent un certain degré d'expertise
- En hiver, la source de **combustion de biomasse** n'est pas totalement « ridicule »
- En été, La fraction secondaire de l'aérosol est dans bcp d'environnements la **fraction majoritaire**
- Nous sommes encore globalement **aveugle sur les origines de la fraction secondaire**
- Les **approches combinées incluant des mesures de  $^{14}\text{C}$**  montrent une fraction secondaire majoritairement d'origine moderne !
- Considérer le **potentiel de formation d'aérosol secondaire semble maintenant indispensable** pour les futures normes d'émissions
- Nécessité de disposer de **longues séries temporelles** (composition chimique, PO, sources) pour affiner les aspects impacts sanitaires (notion d'observatoire urbain)

# Merci pour votre attention

**Et merci à tous ceux qui ont travaillé sur ces bases de données :**

## **Partenaires:**

JL Jaffrezo (LGGE), B. D'Anna, O. Favez (IRCELYon), K. Sellegri (LaMP), JL Besombes (LCME), AirPACA, A. Prévôt (PSI), C. Astorga (JRC-Ispra), S. Szidat (Univ-Bern), M. Kalberer (Univ Cambridge)

## **Doctorants et Post Docs (LCE)**

I. El Haddad, D Salameh, A. Bertrand, A. Sylvestre, L. DeWitt, S. Hellebust, J. Pey

**et aux financeurs : ADEME, ANR, FP7, EU-MED**