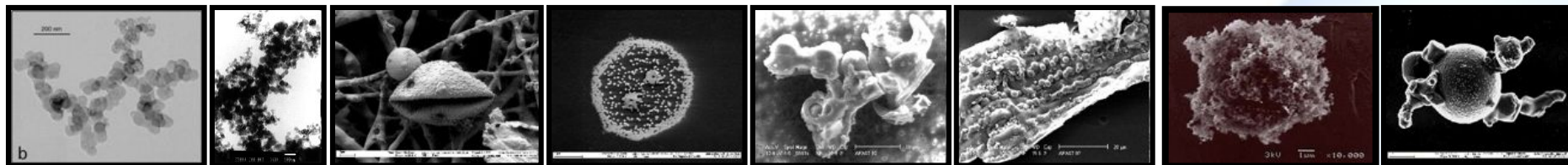


Collège de France
Paris, 22 Mai 2015

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

N. Marchand



Paris, 20 Mars 2015

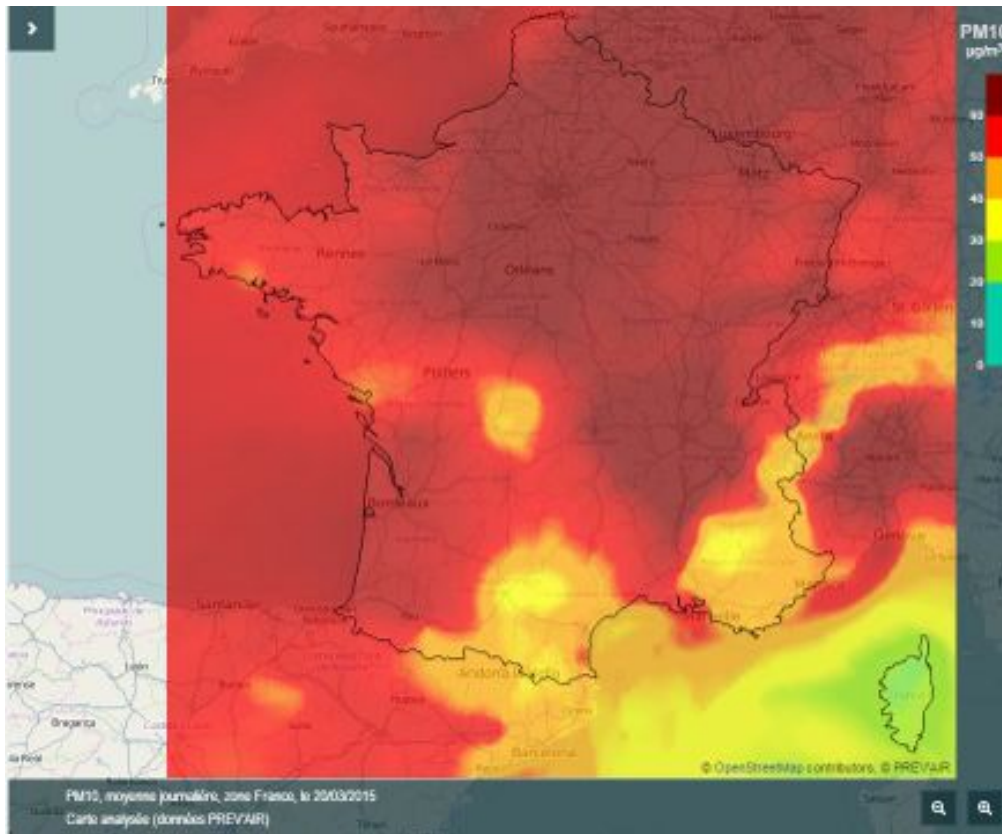


Source AFP

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)

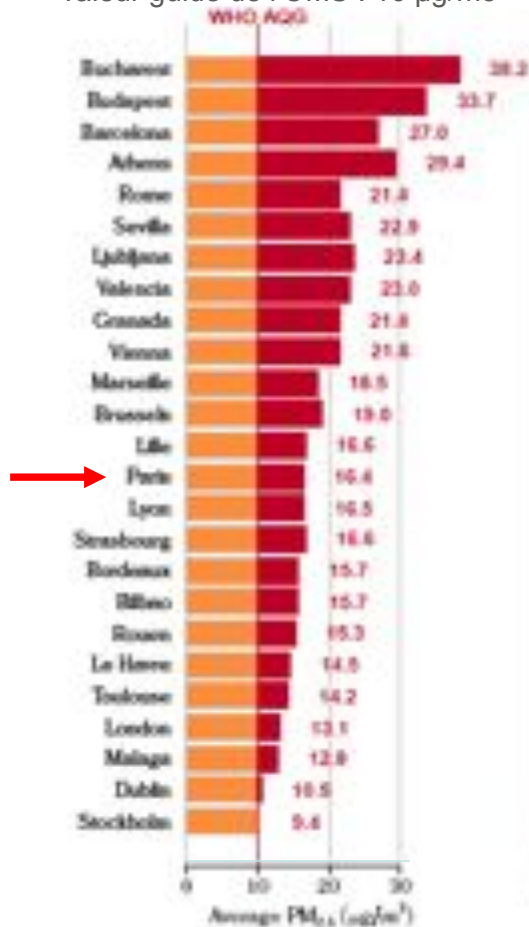
Episode de grande ampleur
(à l'échelle Européenne)

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 $10\mu g/m^3$ (WHO's Air Quality Guideline)

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



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)

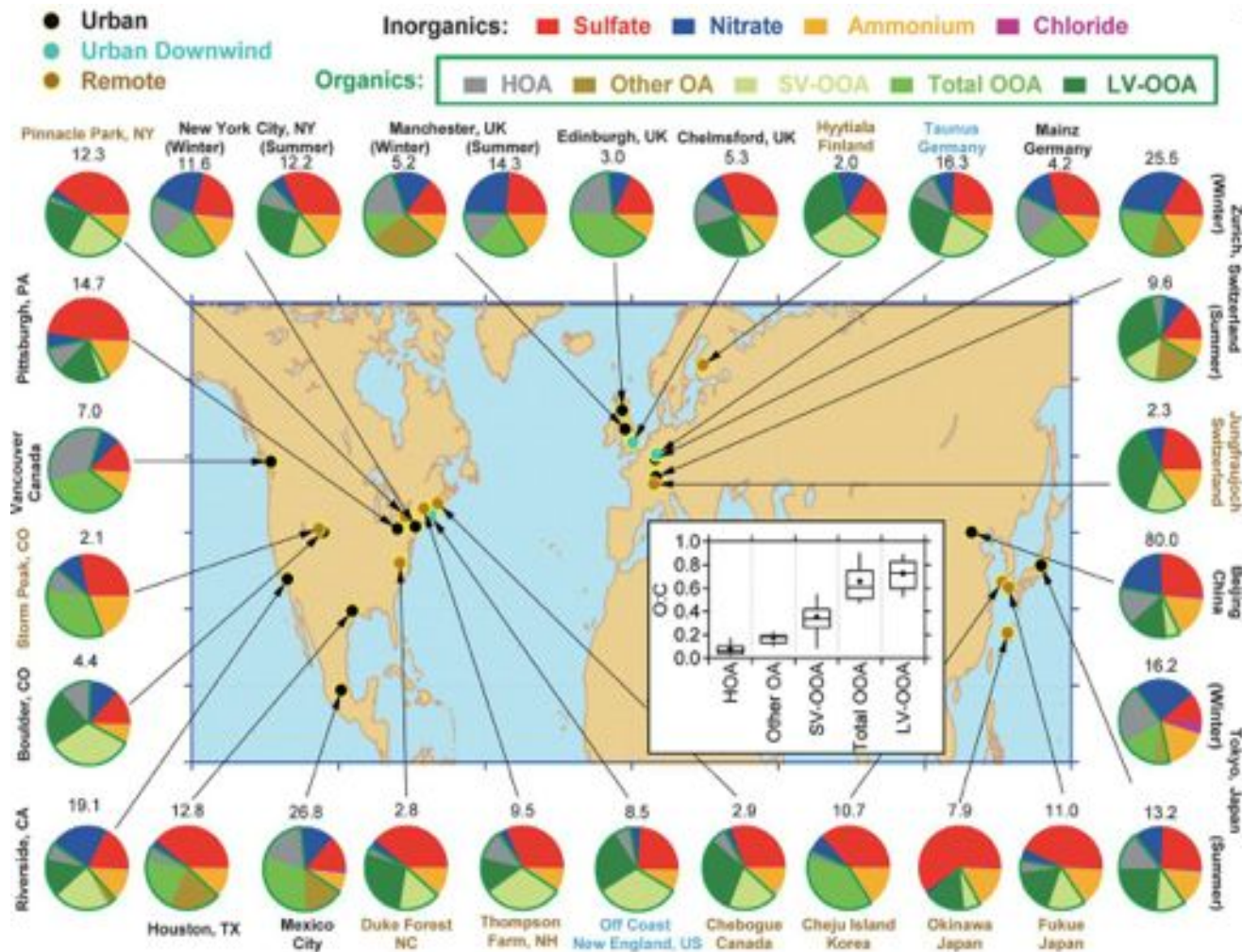


Moyenne 2004-2006

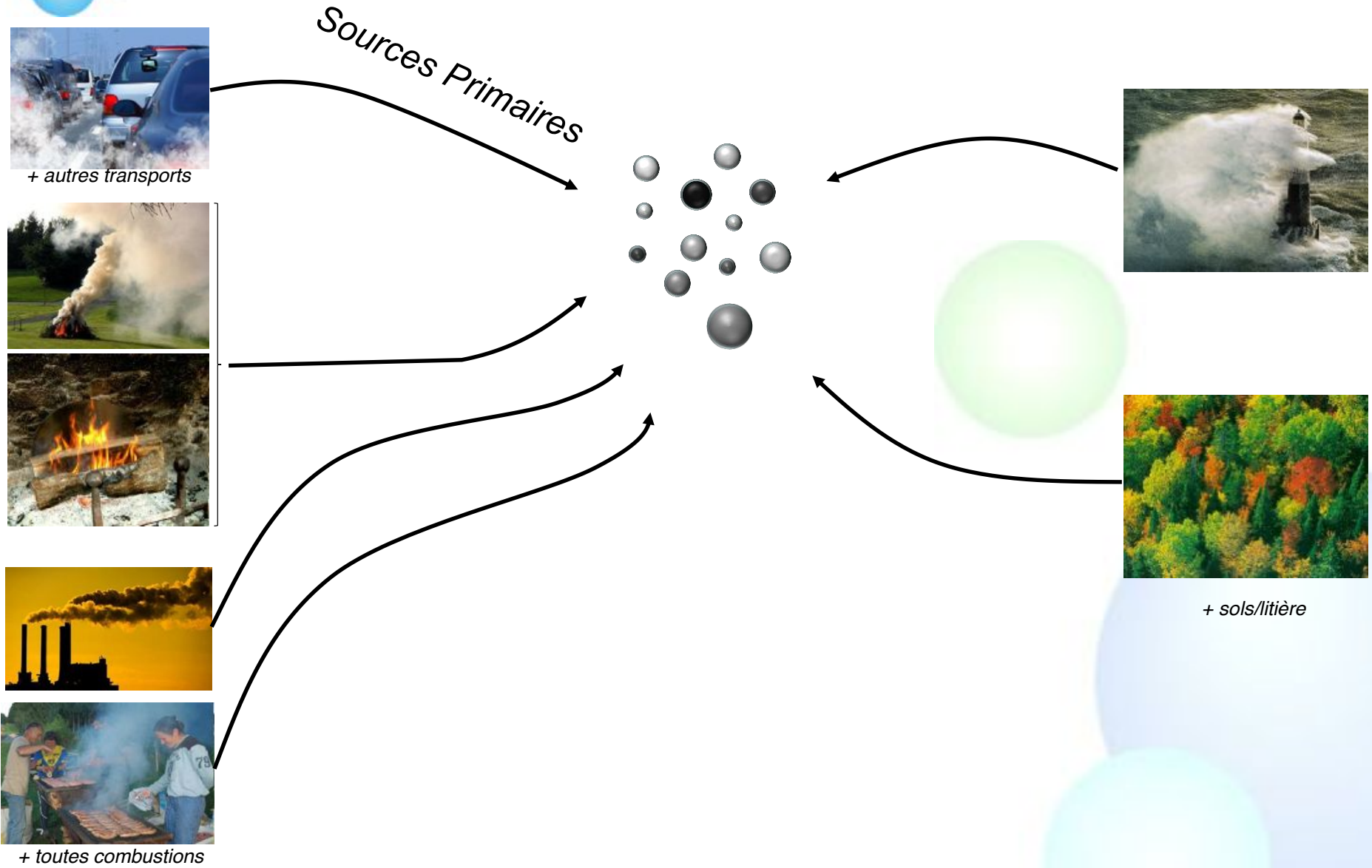
Abaisser les niveaux de concentrations suppose de connaître les principaux leviers gouvernant ces concentrations

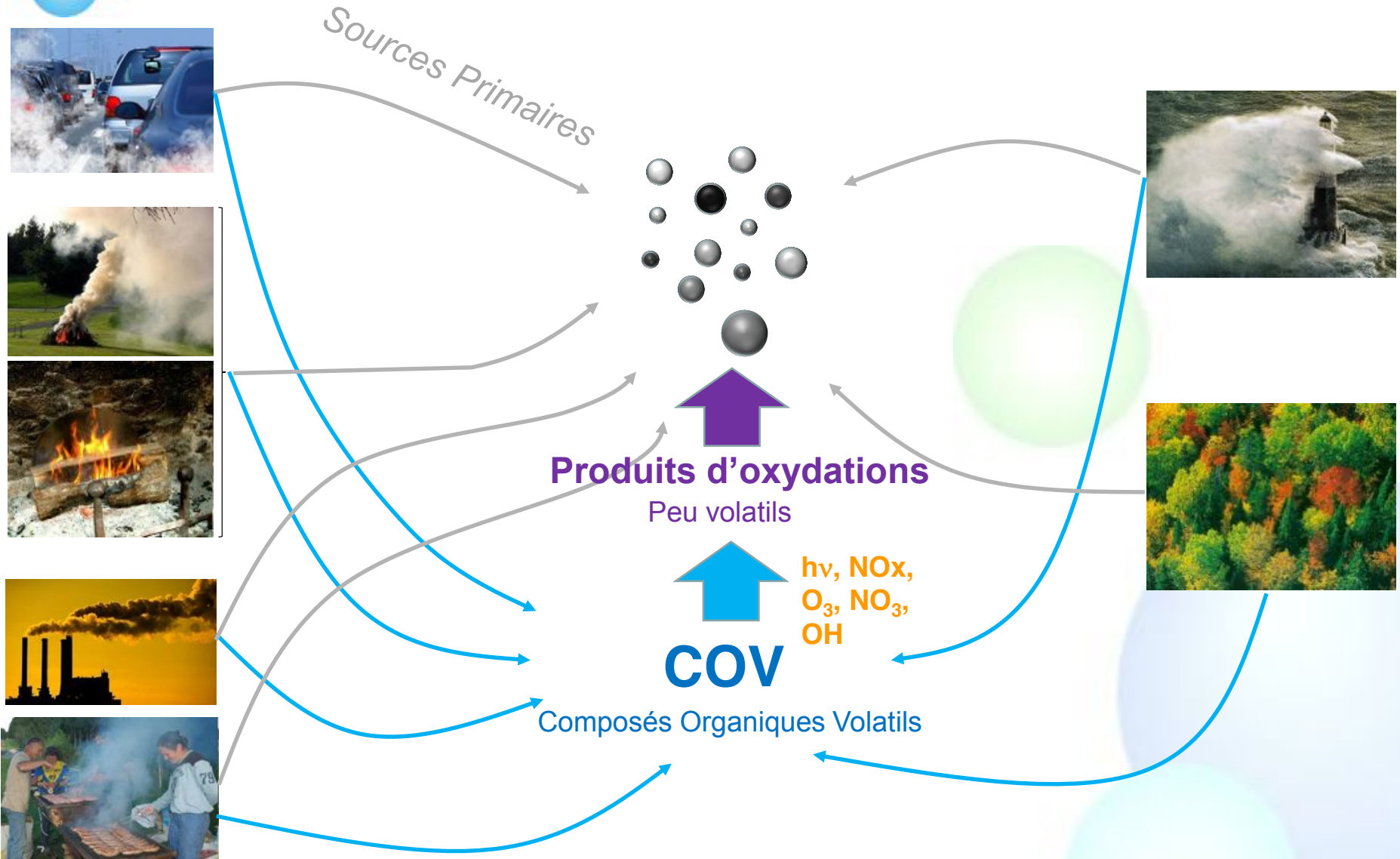
Et ce n'est pas si simple....

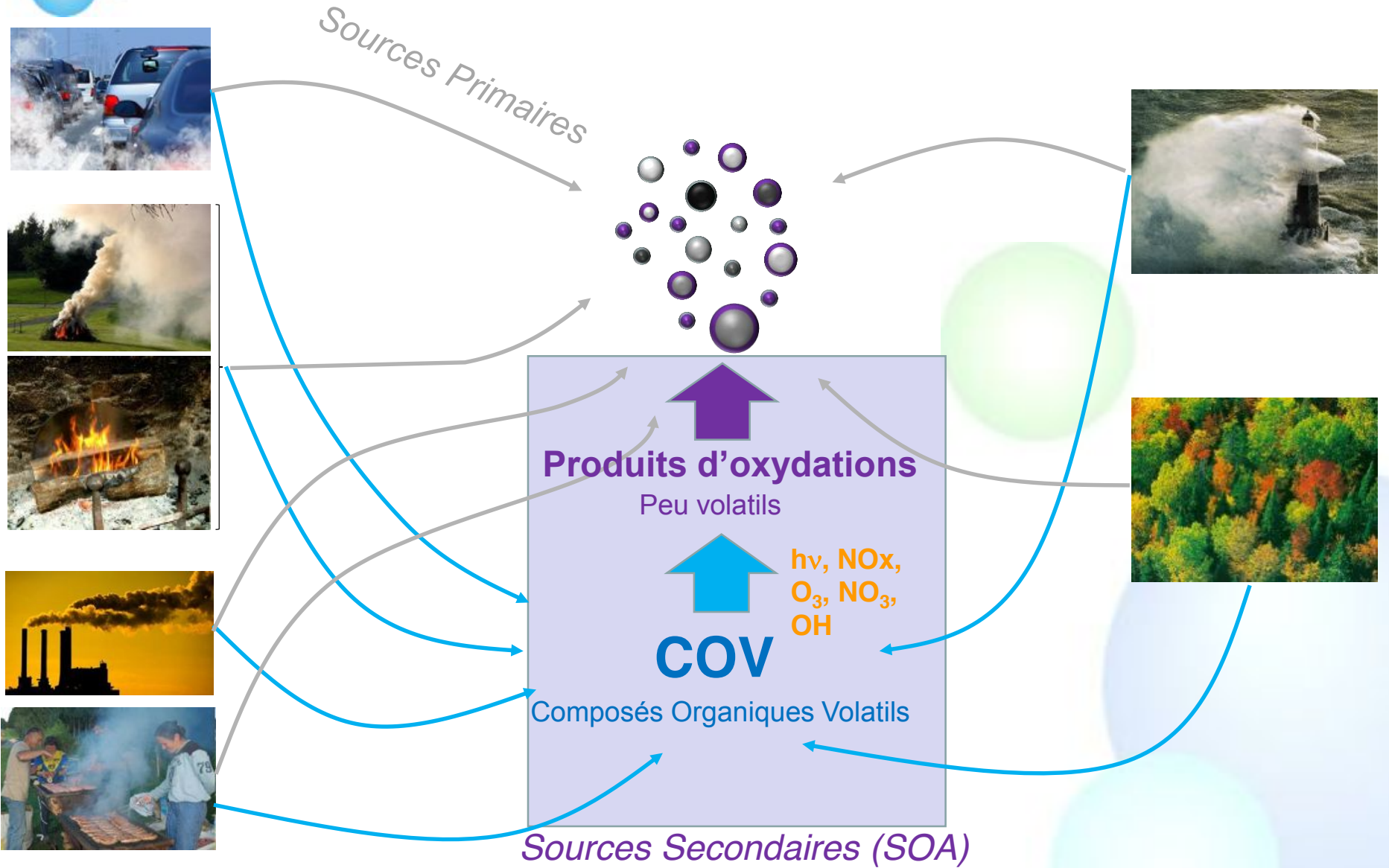
Jimenez et al, Science, 2009



La fraction carbonée représente entre 30 et 70% de la masse de l'aérosol







Sources Primaires

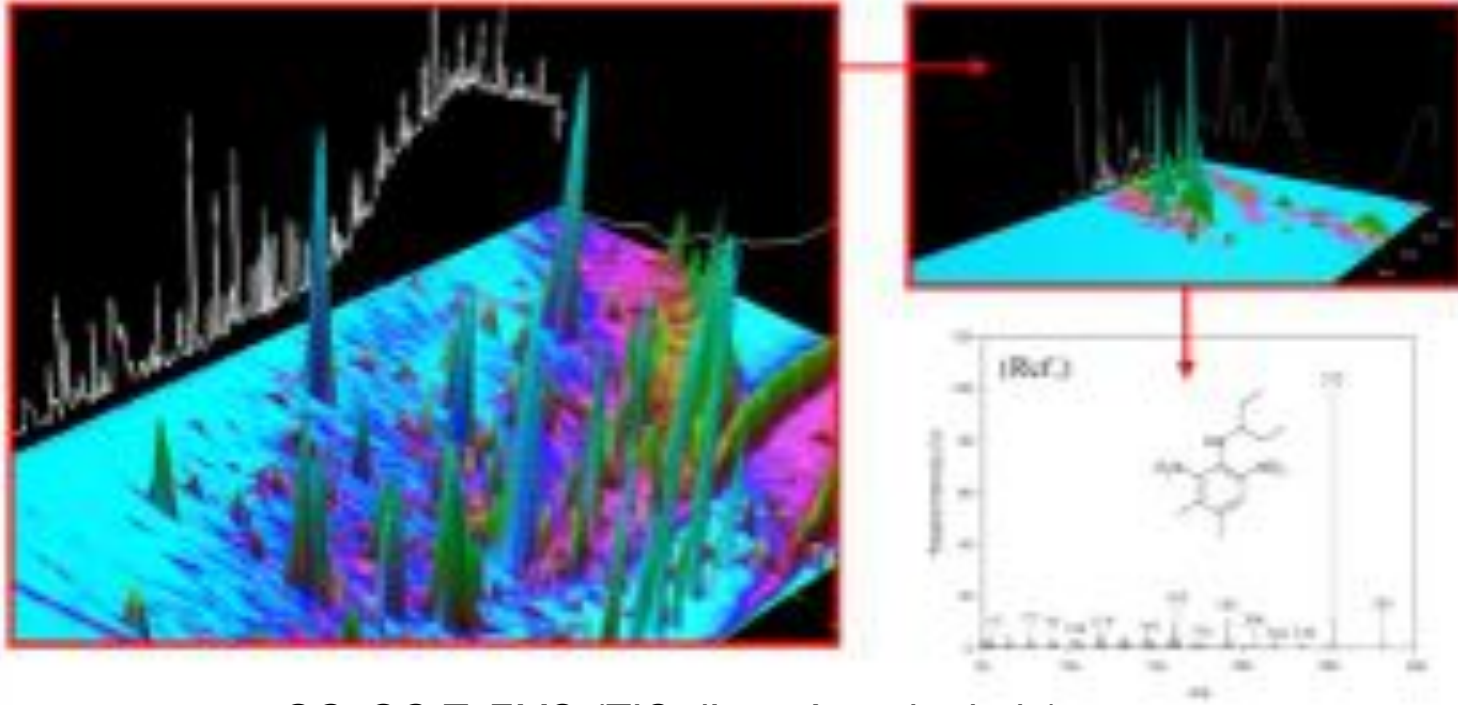
Sources Secondaires (SOA)

Produits d'oxydations
Peu volatils

COV
Composés Organiques Volatils

hv, NO_x,
O₃, NO₃,
OH

Nozière et al, 2015



GCxGC-ToFMS (TIC d'un aérosol urbain)

Matrice très complexe

Plusieurs milliers de molécules isolées

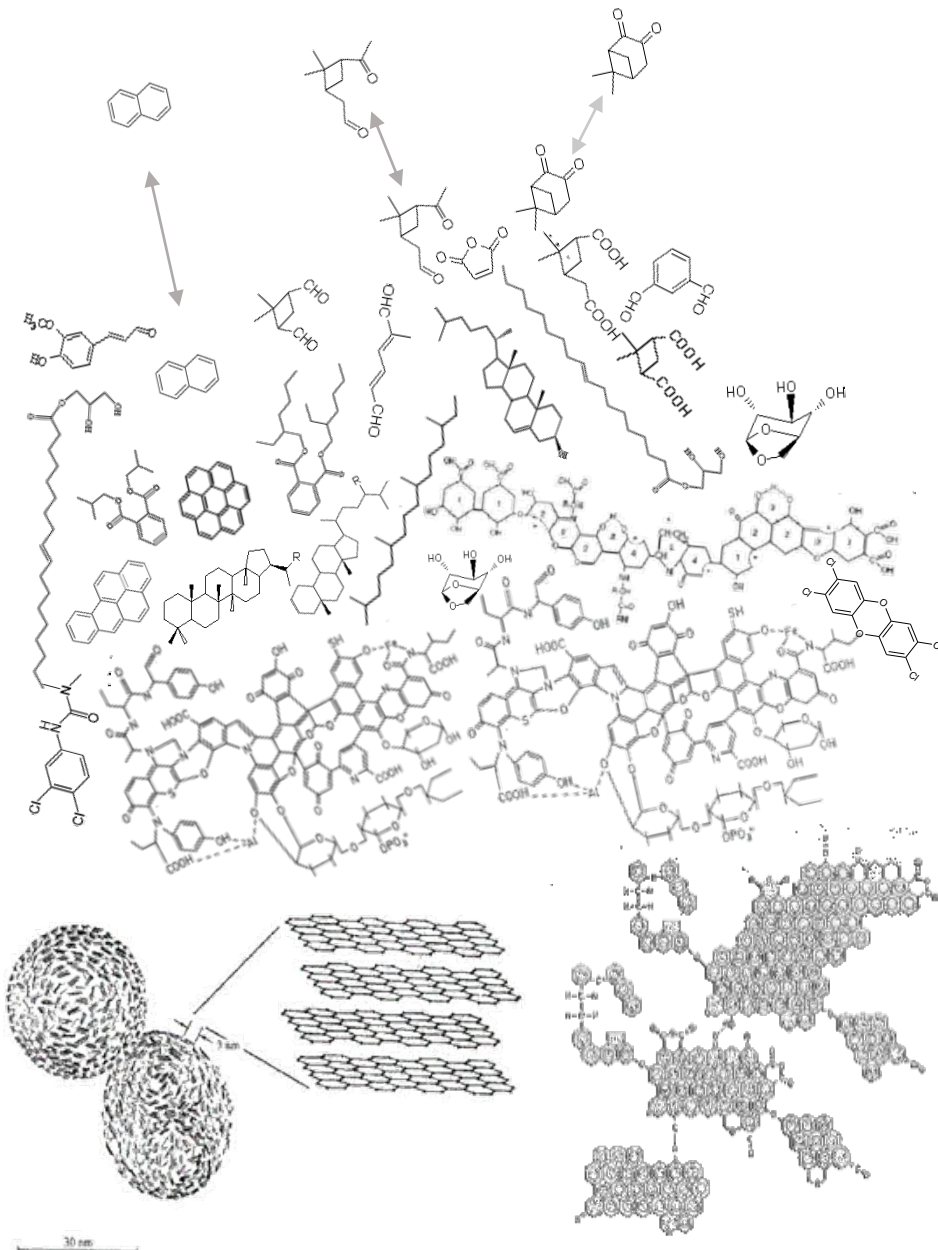
Près de 80% de la masse de l'OC reste non élucidée au niveau moléculaire

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

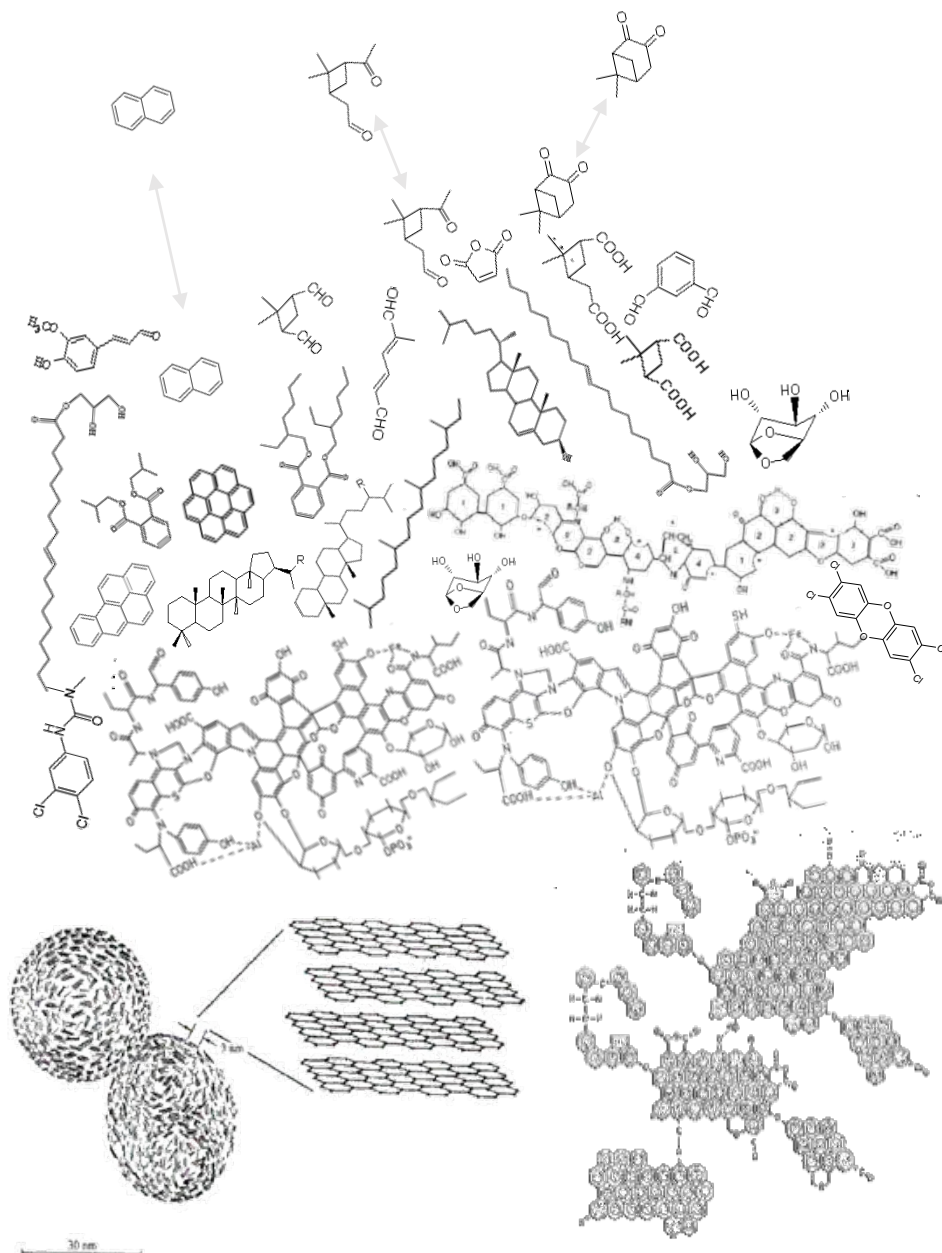
Entre 10 et 25% de l'OC

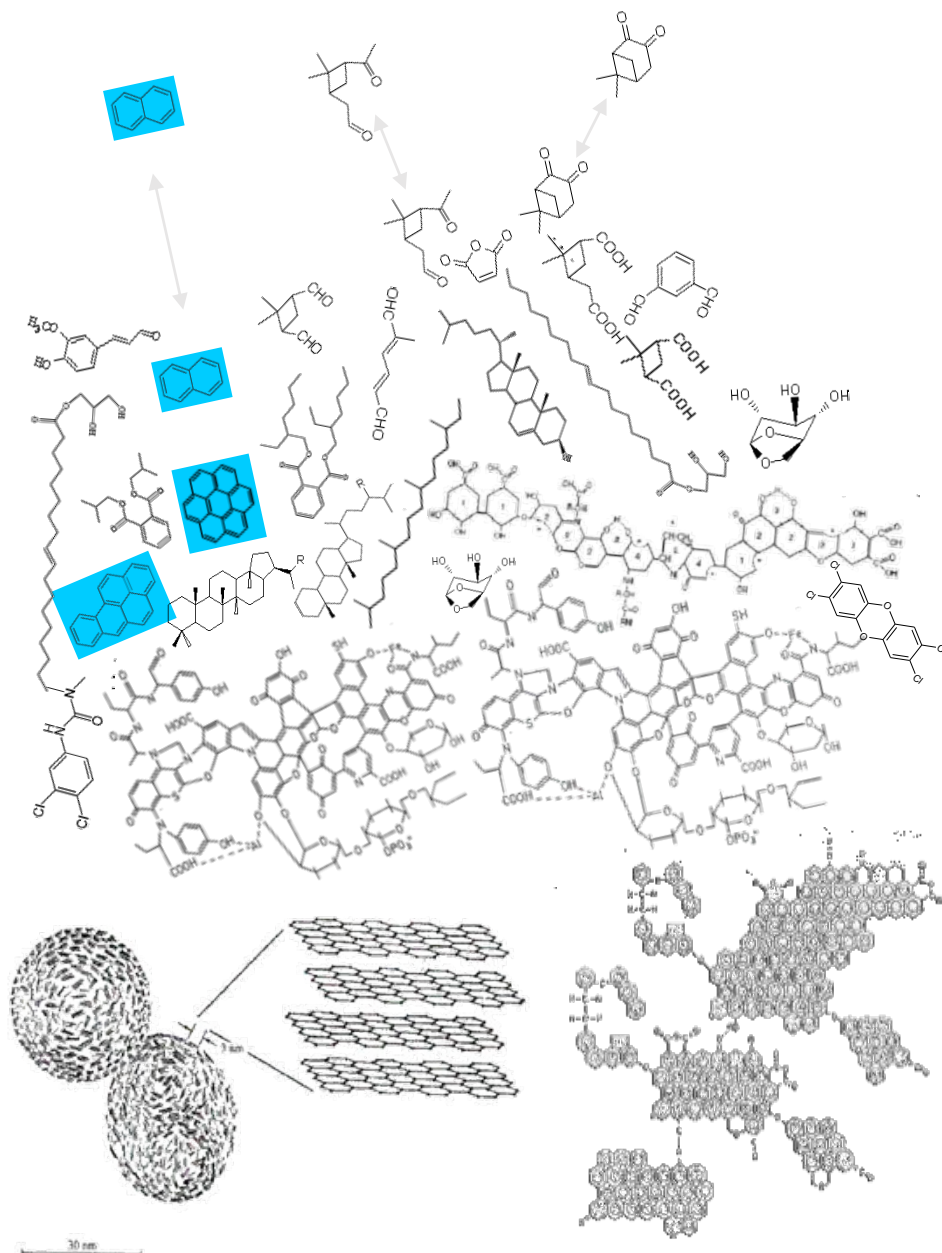
Composition de l'OC

Molécules identifiées?

*Toutes les familles de la chimie organique
sont représentées*

Alcanes, acides carboxyliques, carbonyles....





Composition de l'OC

Molécules identifiées?

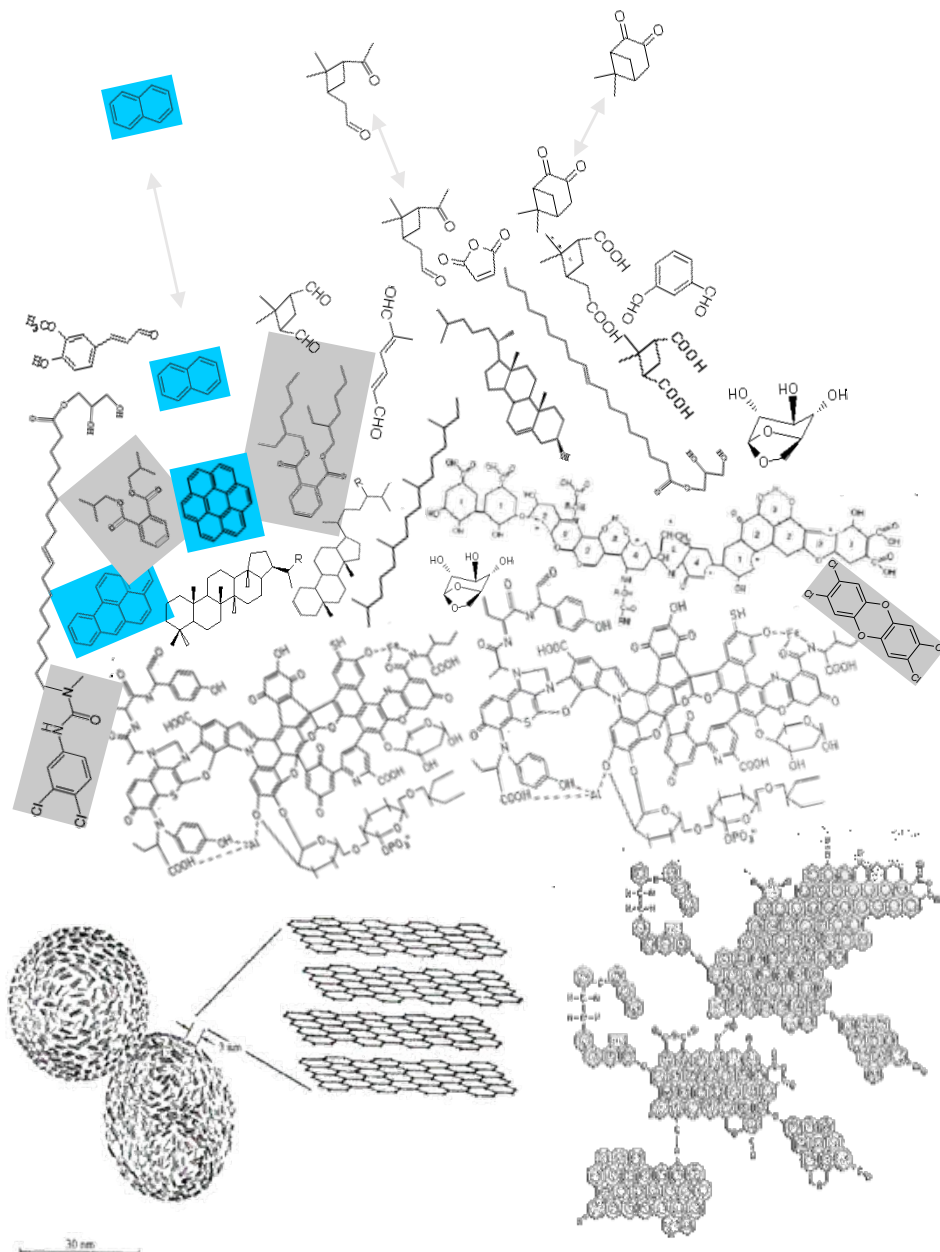
*Toutes les familles de la chimie organique
sont représentées*

Alcanes, acides carboxyliques, carbonyles....

HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)

BaP (valeur cible 1 ng/m³)

Et leurs dérivés : nitro HAP, Oxy HAP..



Composition de l'OC

Molécules identifiées?

*Toutes les familles de la chimie organique
sont représentées*

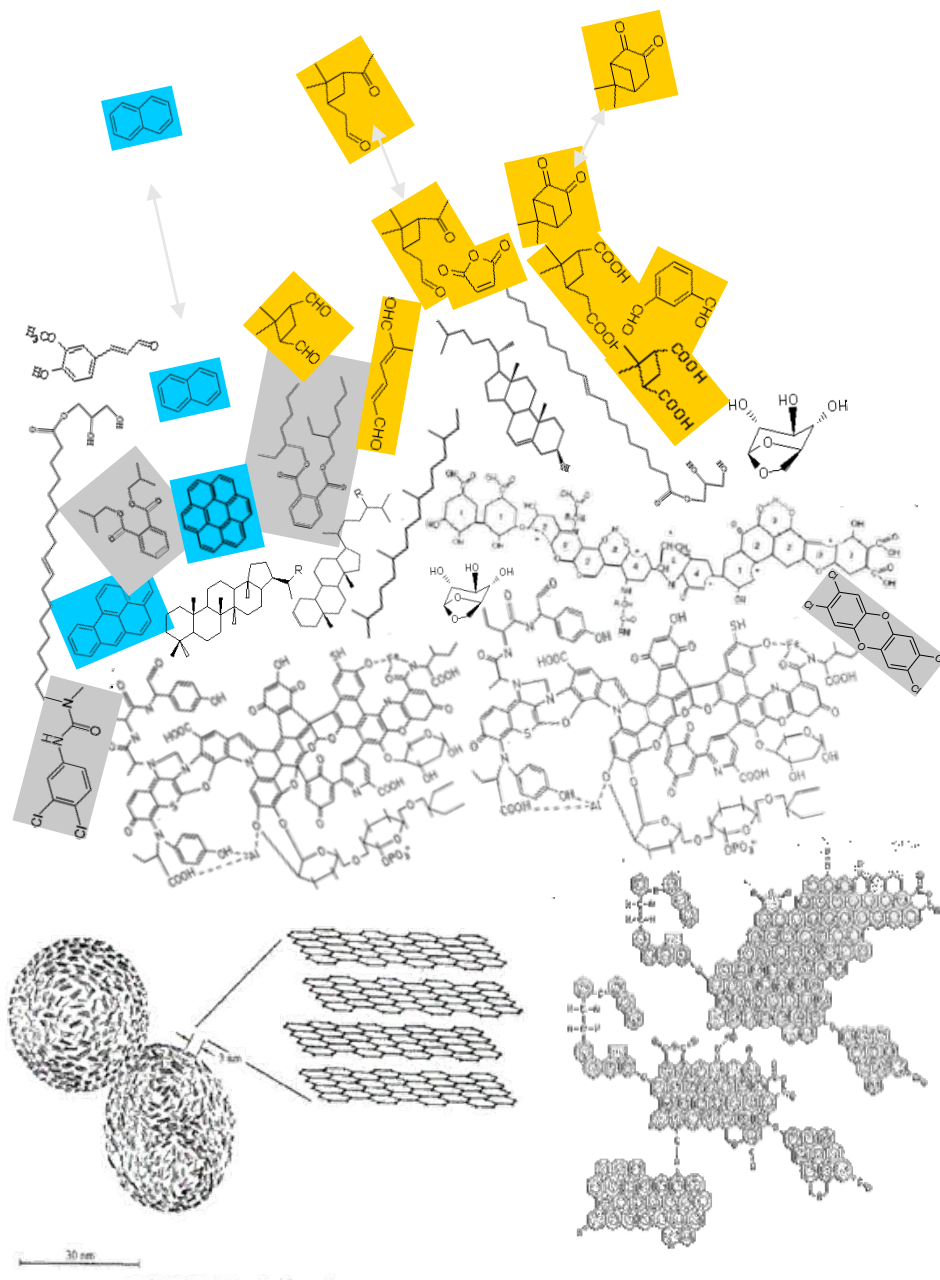
Alcanes, acides carboxyliques, carbonyles....

HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)

BaP (valeur cible 1 ng/m³)

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....

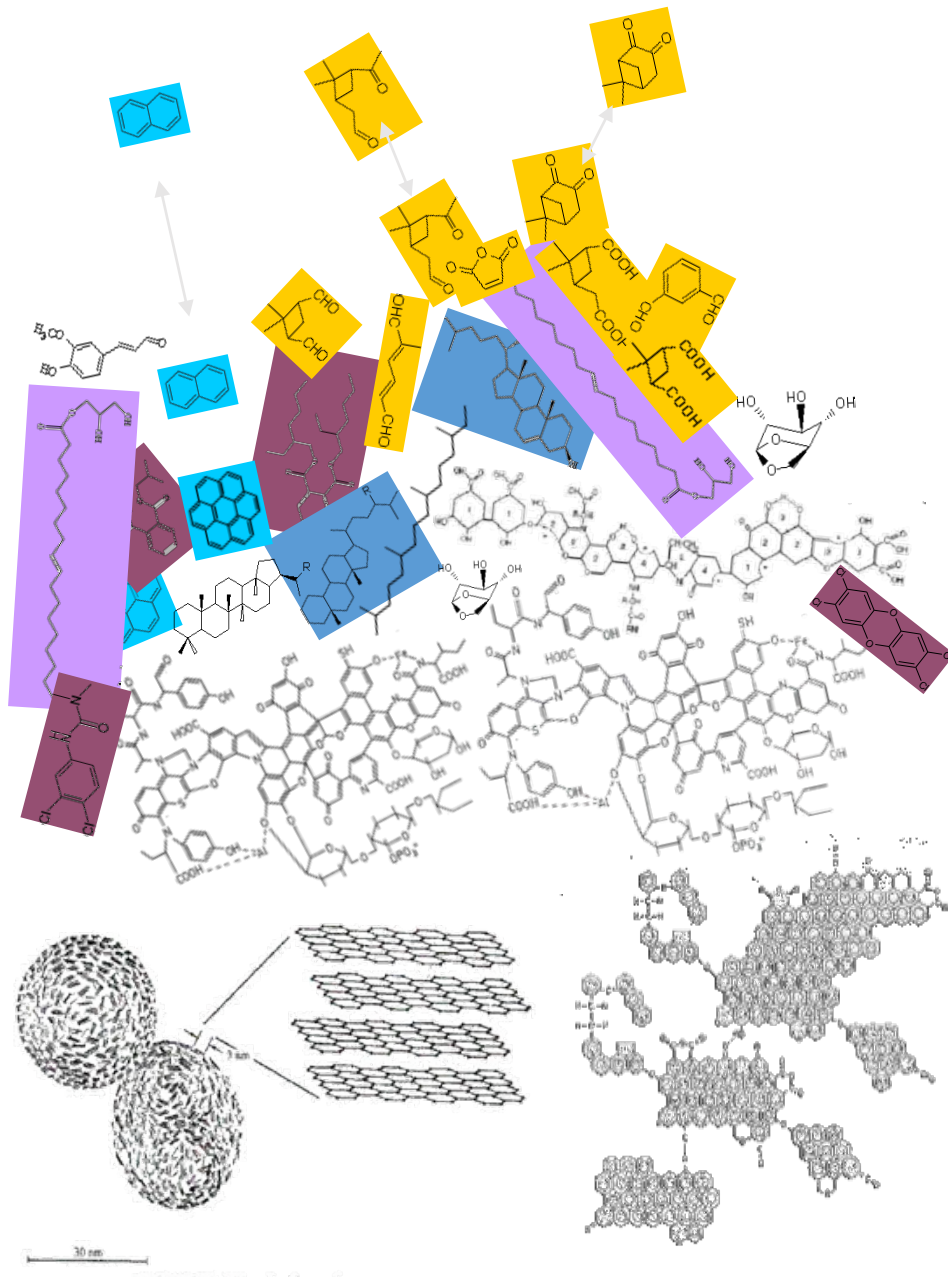
HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)

BaP (valeur cible 1 ng/m³)

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/m³)

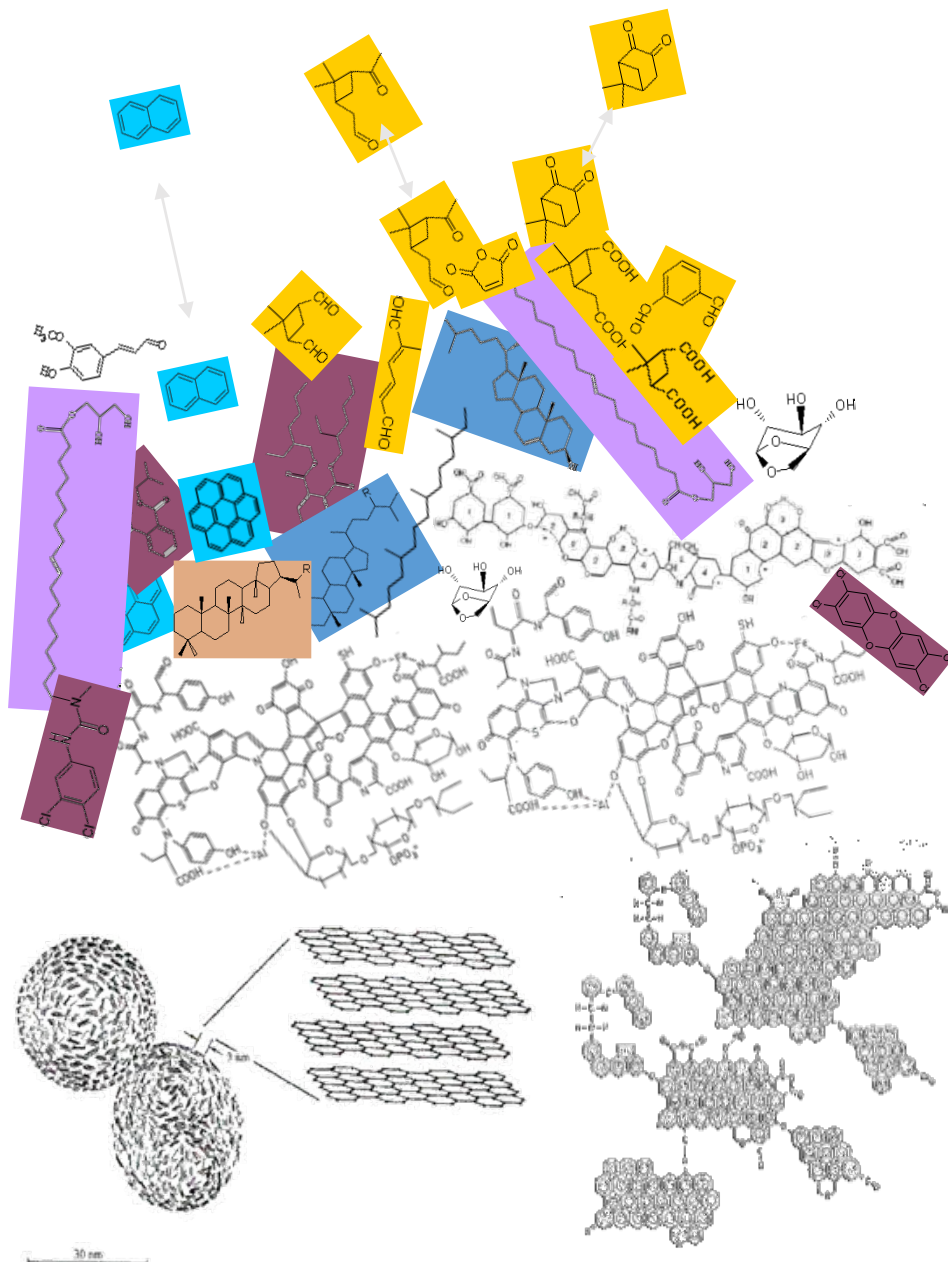
Et leurs dérivés : nitro HAP, Oxy HAP..

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/m³)

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/m³)

Et leurs dérivés : nitro HAP, Oxy HAP..

Pesticides, dioxines, phthalates...

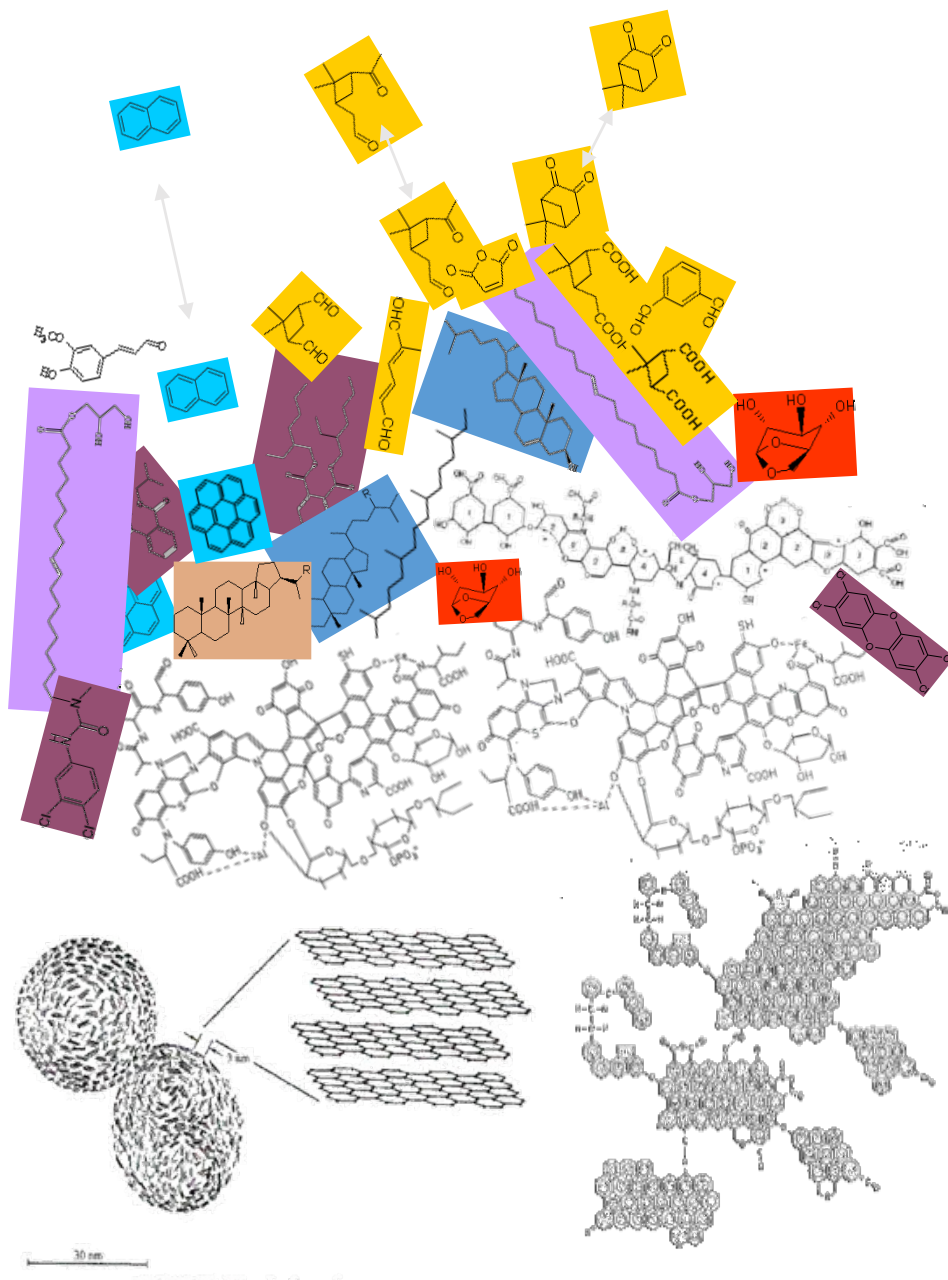
Composés secondaires biogéniques et anthropiques

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/m³)

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

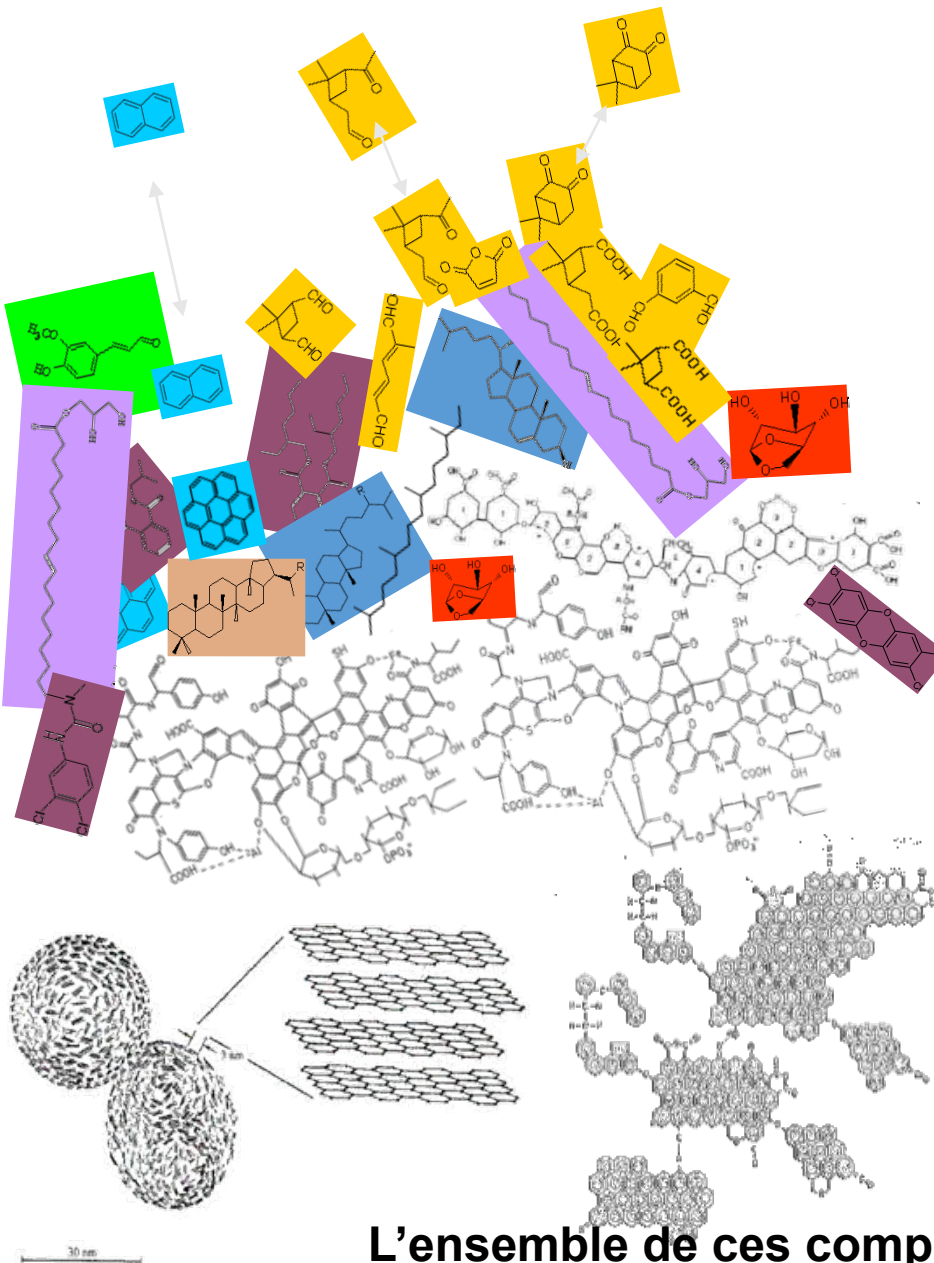
Et bien d'autres....

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

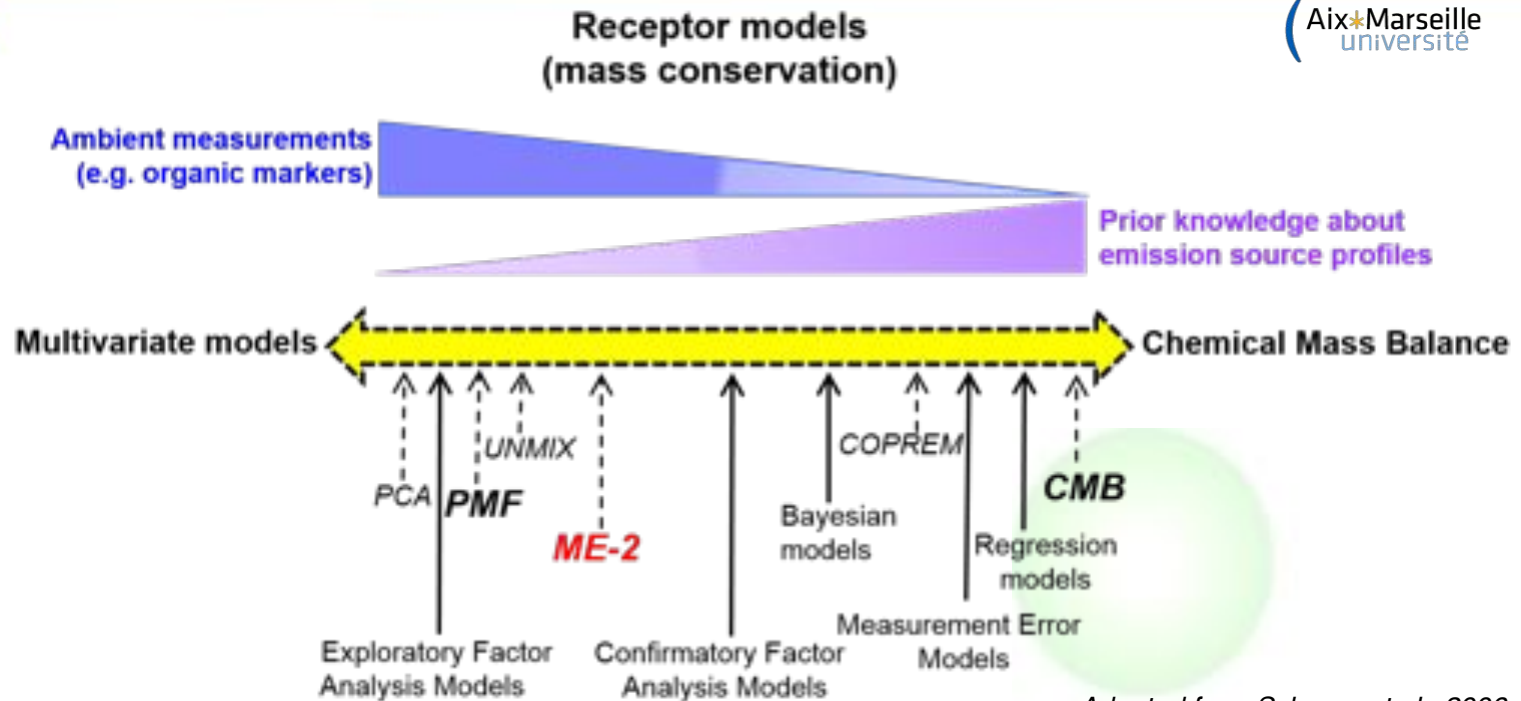
SVOC

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

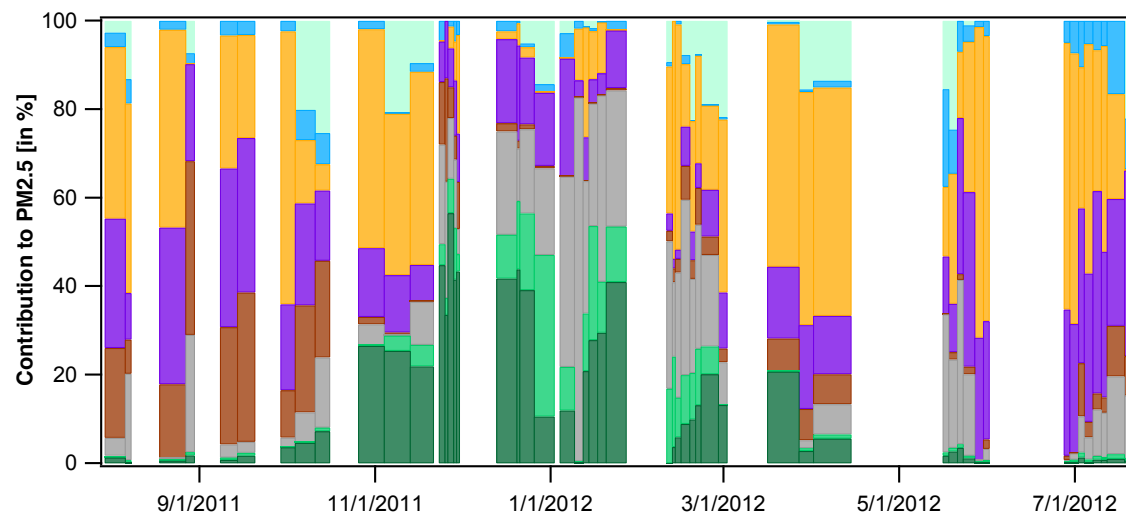
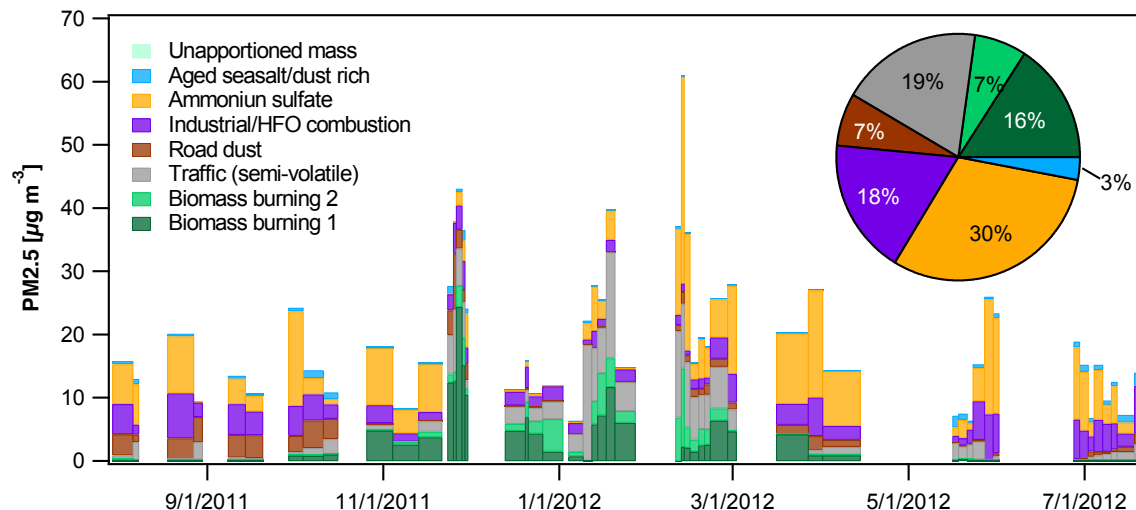
CMB model

Déconvolution de profils de sources connus

Détermine les contributions relatives des sources incluses dans la modélisation

Globalement en bon accord

Exemple : Marseille 2011-2012



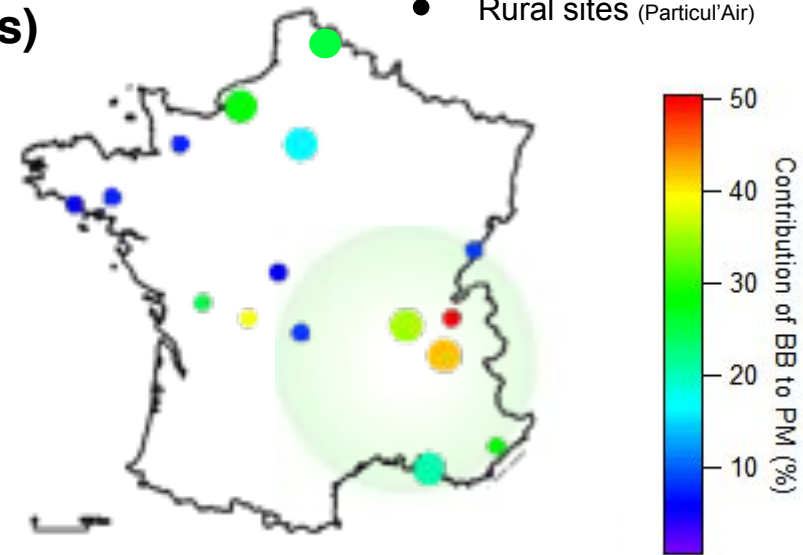
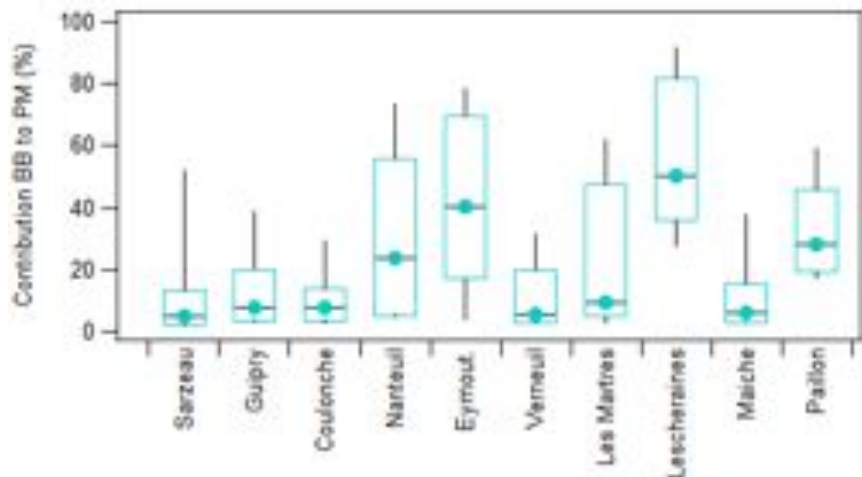
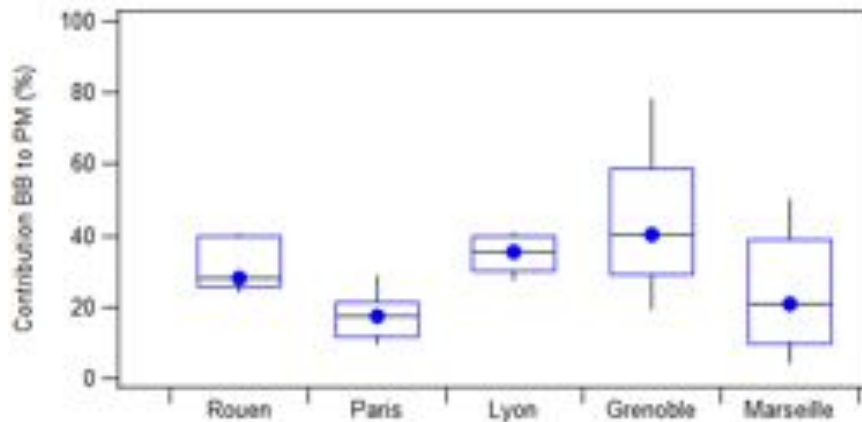
D Salameh, unpublished data

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_{2.5} (échantillons Nov-Mars)

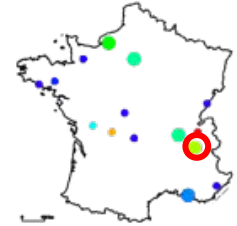
- Urban background sites (FORMES, MEGAPOLI, EU-APICE, CARA)
- Rural sites (Particul'Air)



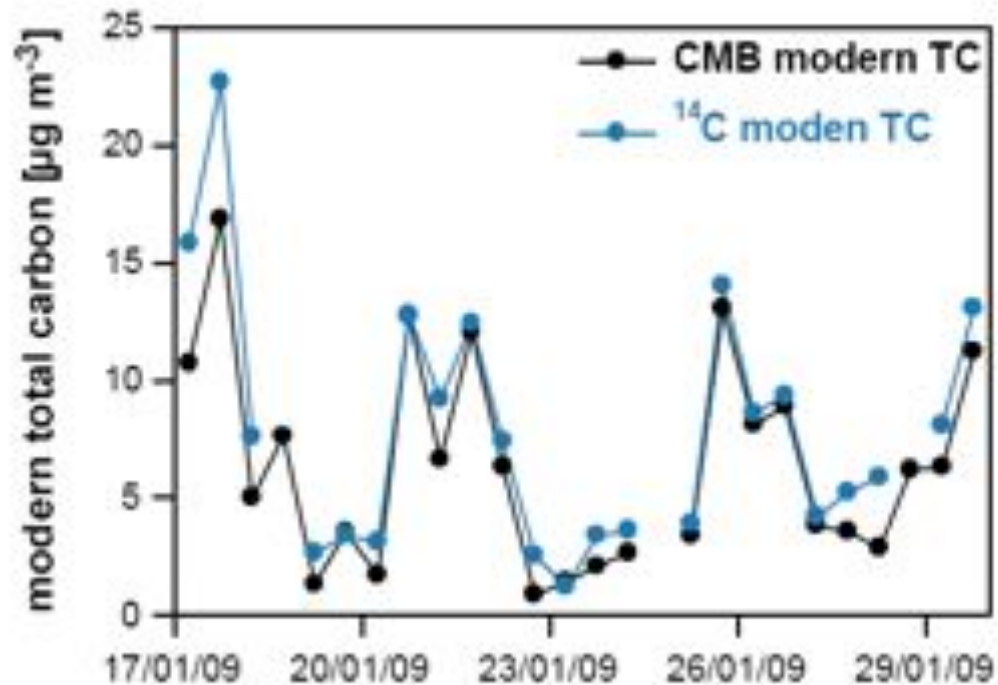
- Contribution of BB to PM ranges from 5 to 50% (median values)
- Larger and homogenous contributions found in Urban Env. (18-42% of PM)
- Median values hide a large variability in rural area;
- Alpine regions are particularly impacted by wood combustions
- BB is also a significant source of PM in the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

Comparaison avec les mesures de ^{14}C

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



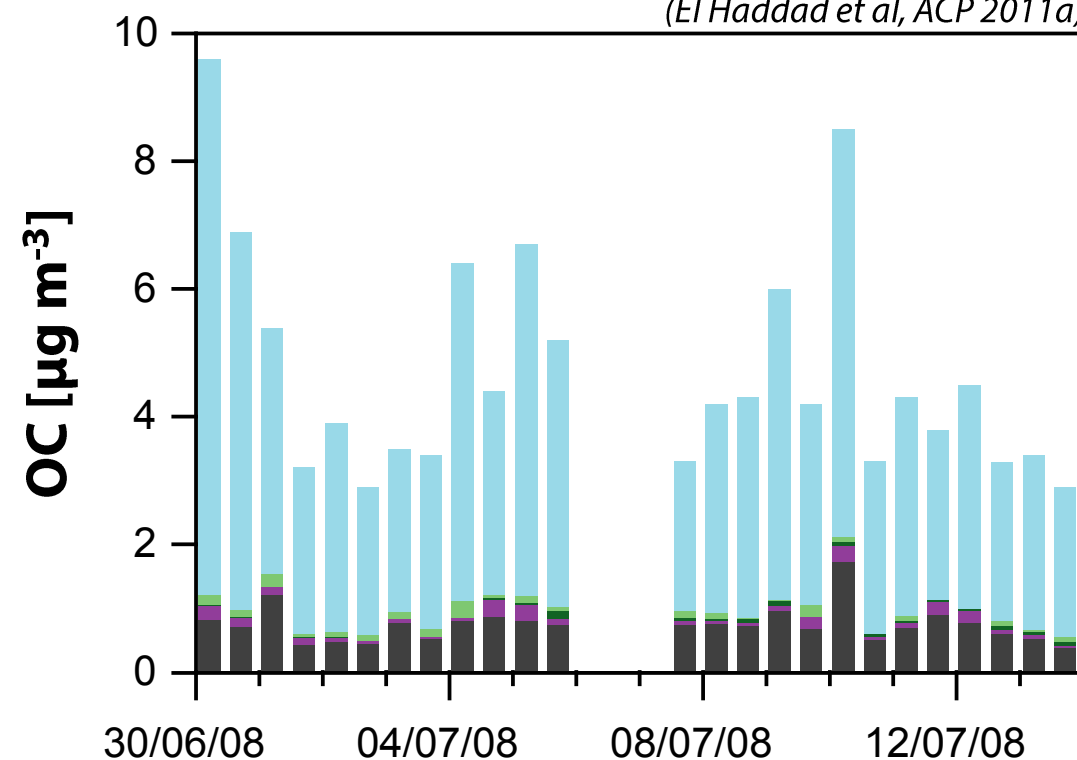
Exemple Grenoble, Hiver 2009



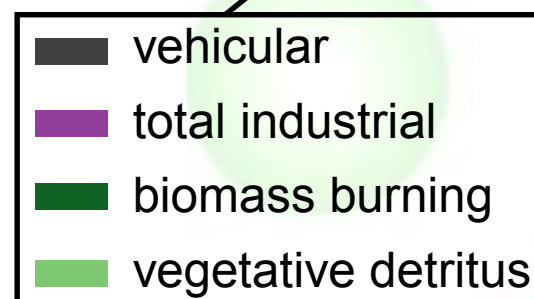
Favez et al, ACP, 2010

Contributions of primary sources

(El Haddad et al, ACP 2011a)



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



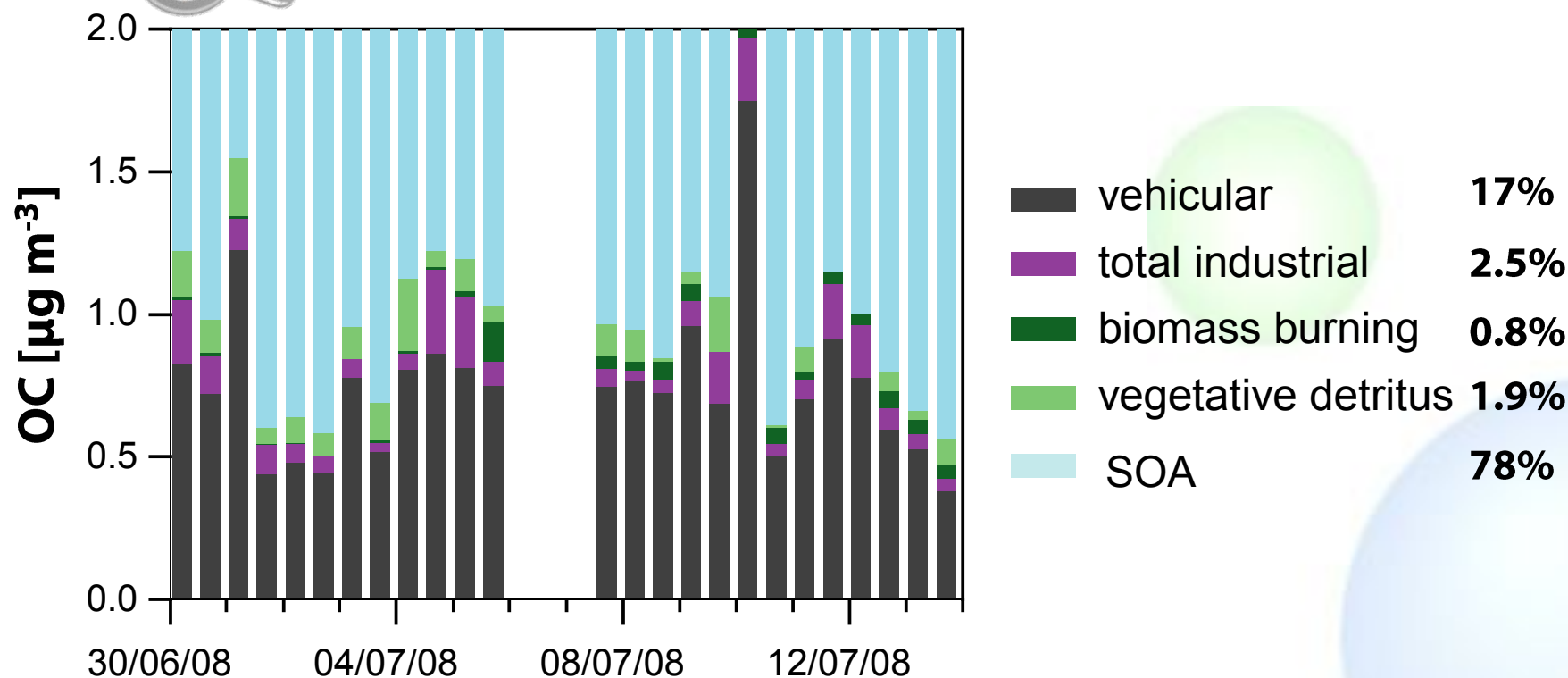
SOA

78% of total OC

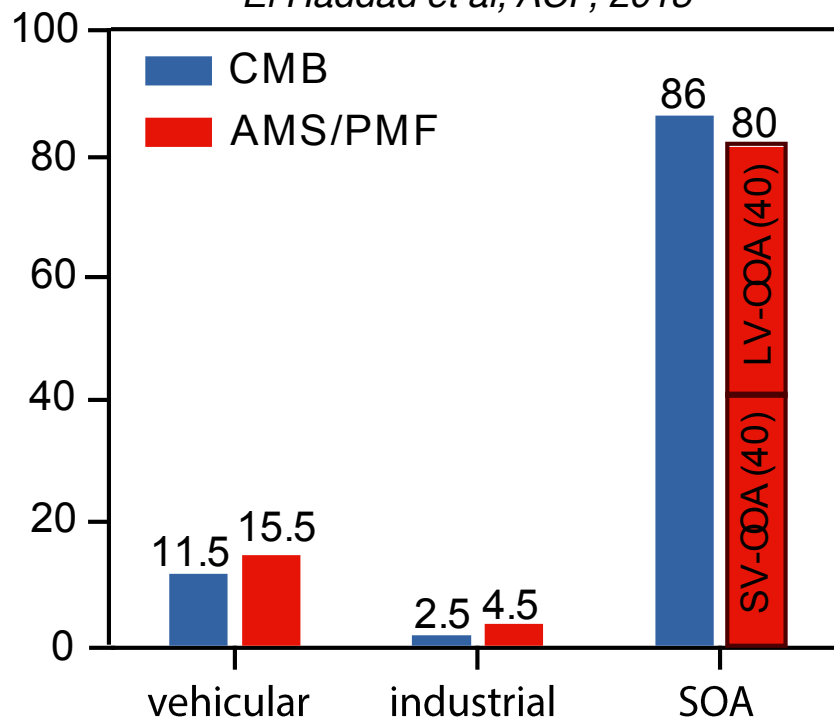
Contributions of primary sources



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...

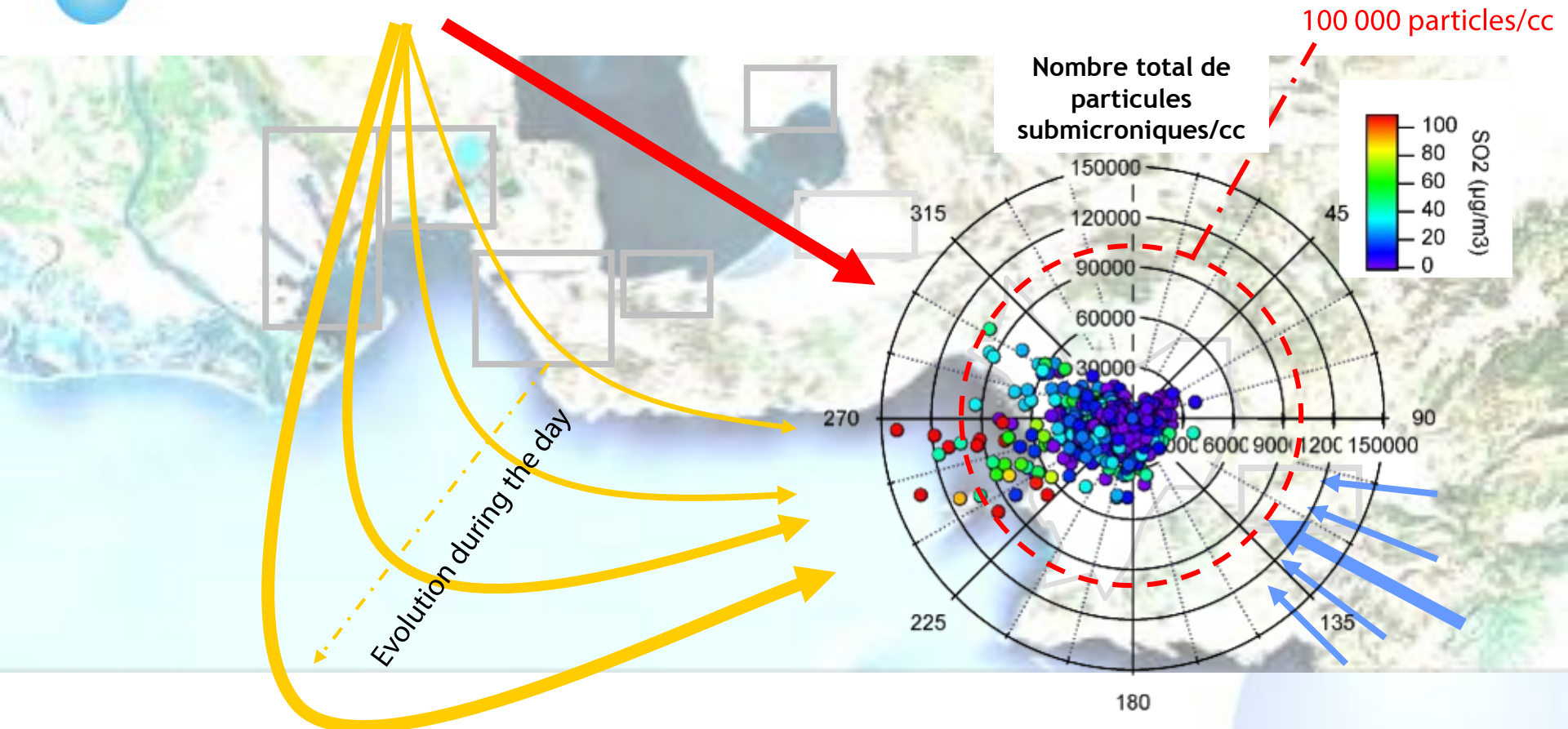


Faible influence des sources industrielles/maritimes?





Faible influence des sources industrielles/maritimes?



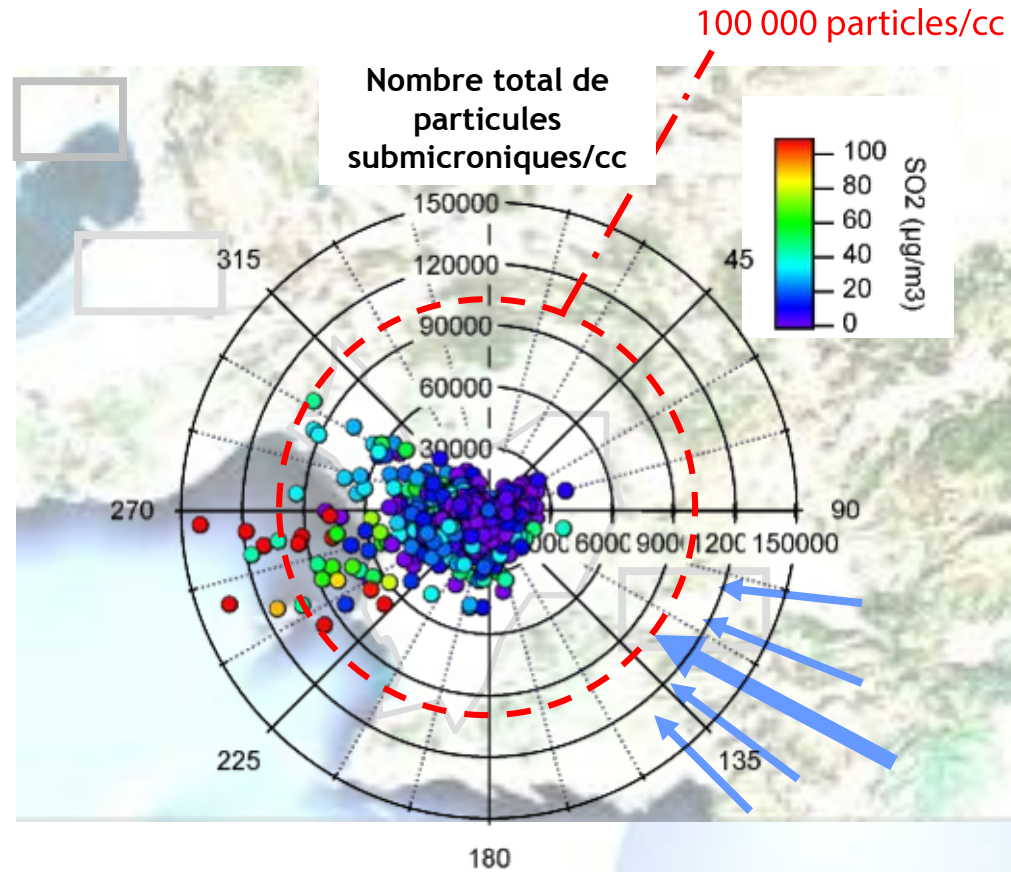
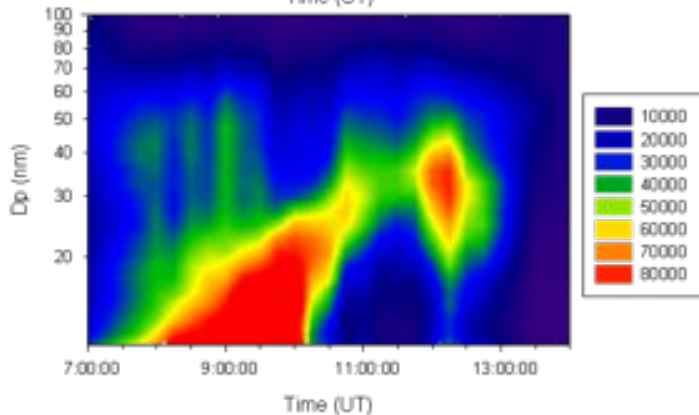
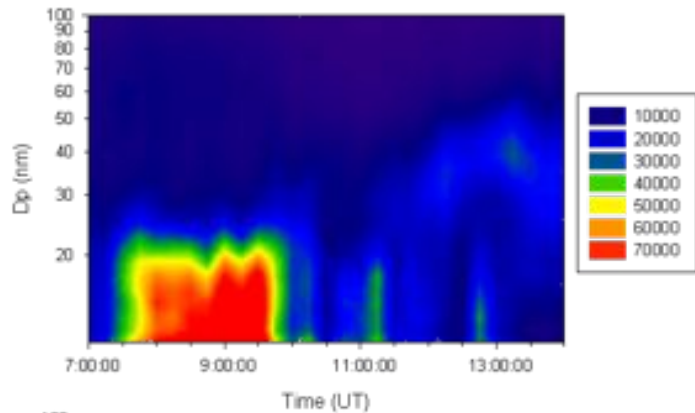
100 000 particles/cc

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



Faible influence des sources industrielles/maritimes?

Distributions granulométriques

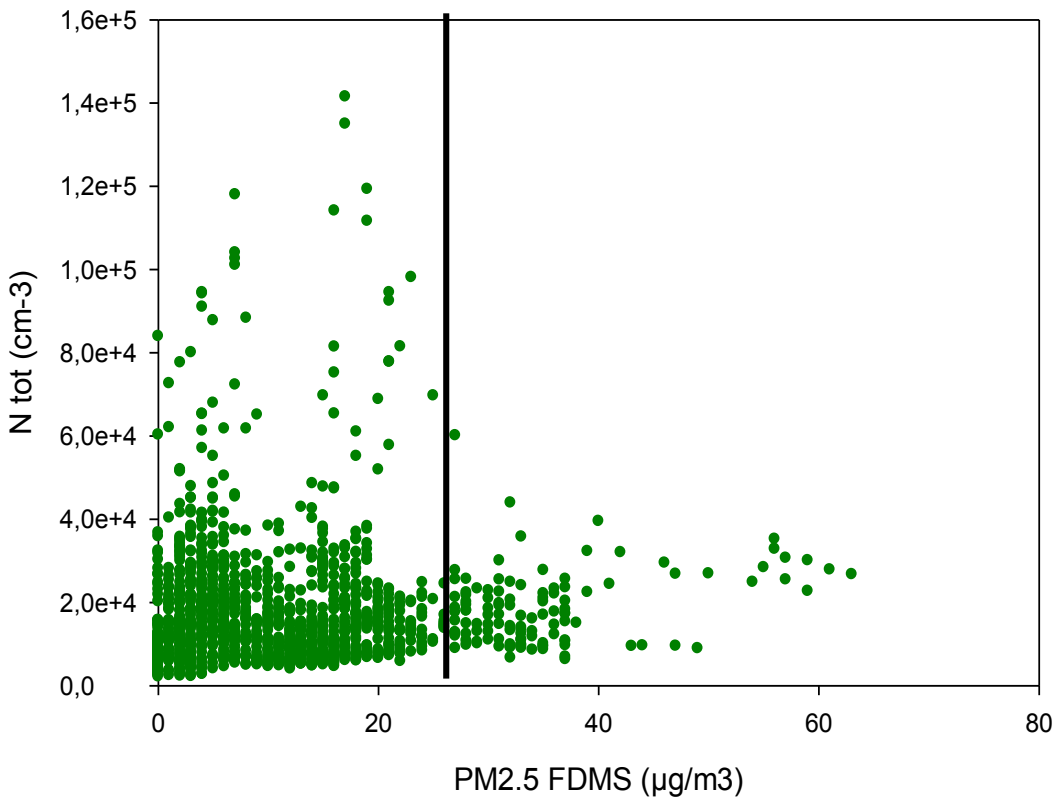


Ev nements intenses de particules d'origine industrielle (>100 000 particules/cc)

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

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

PM_{2.5}=25 µg/m³



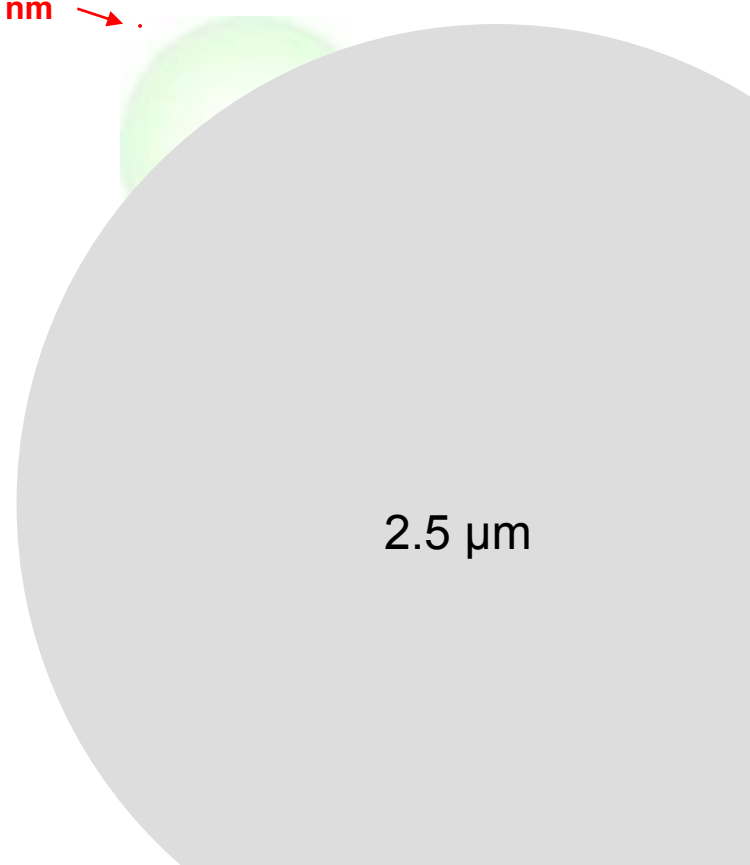
Les pics en masse correspondent à un nombre moyen en particules < 40 000 cm⁻³

Les pics en nombre >40 000 cm⁻³ sont très majoritairement pour des masses < 20 µg/m³

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

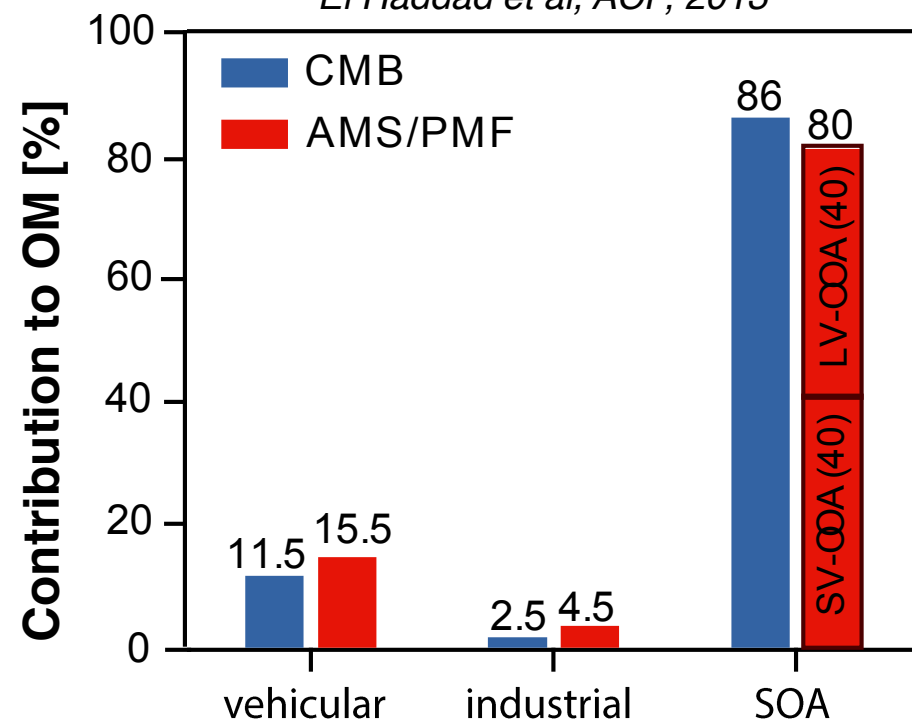
Pourquoi?

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?

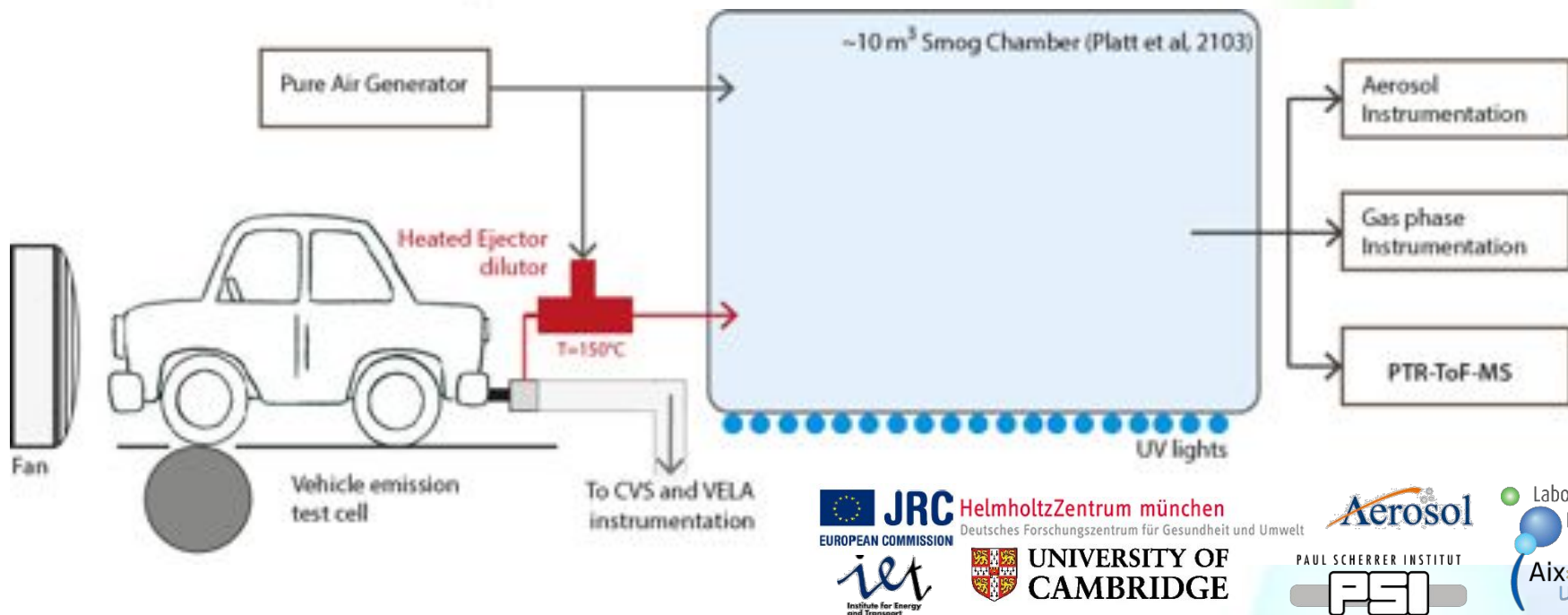
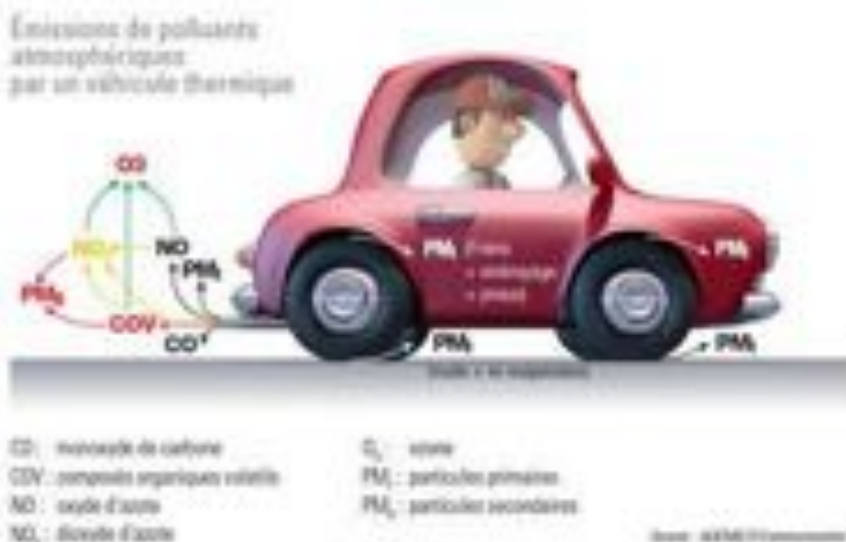
2. La majorité de l'OA est secondaire...

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



Viellissement des émissions véhiculaires

Viellissement atmosphérique des émissions



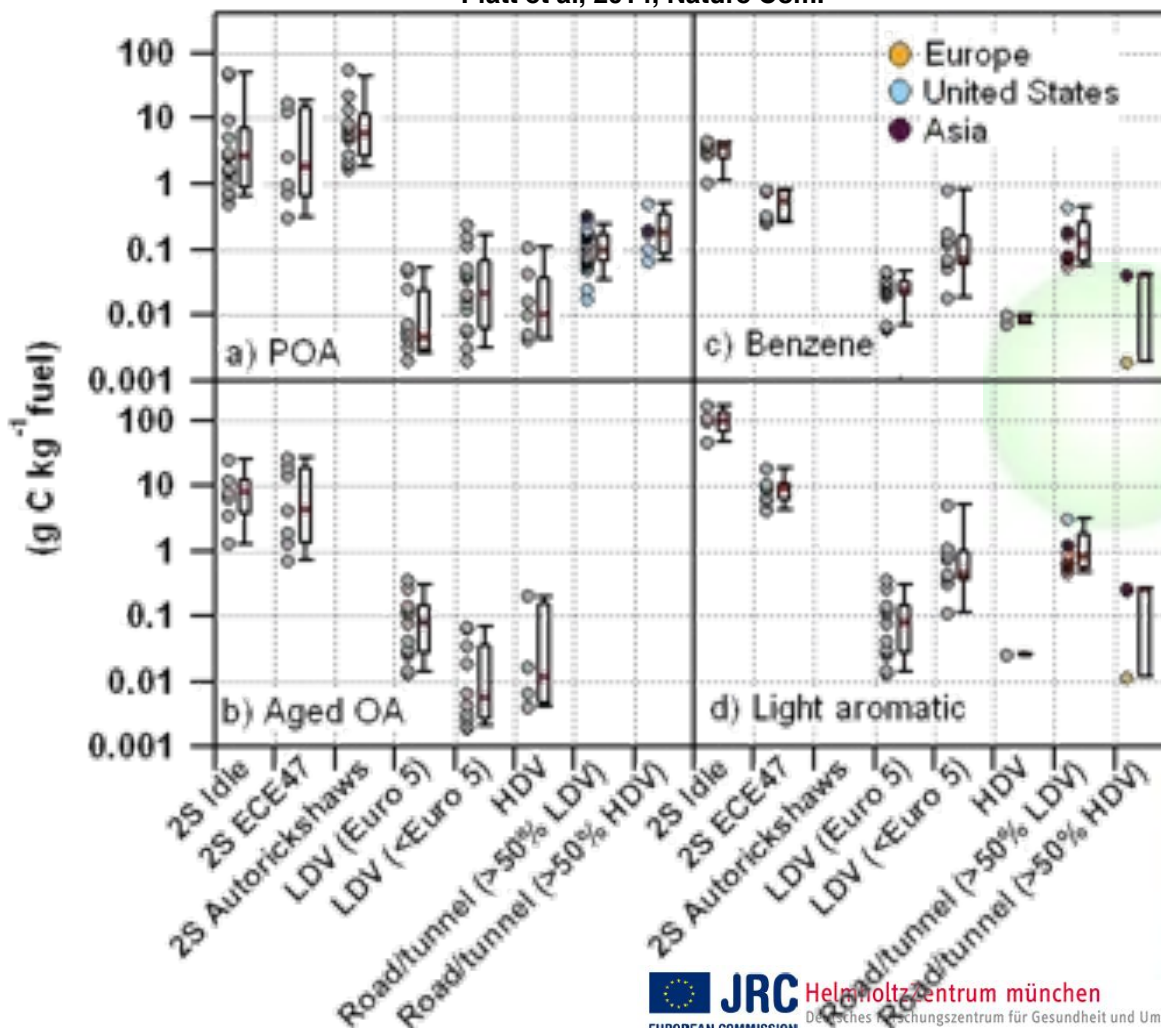
Vieillesse des émissions véhiculaires



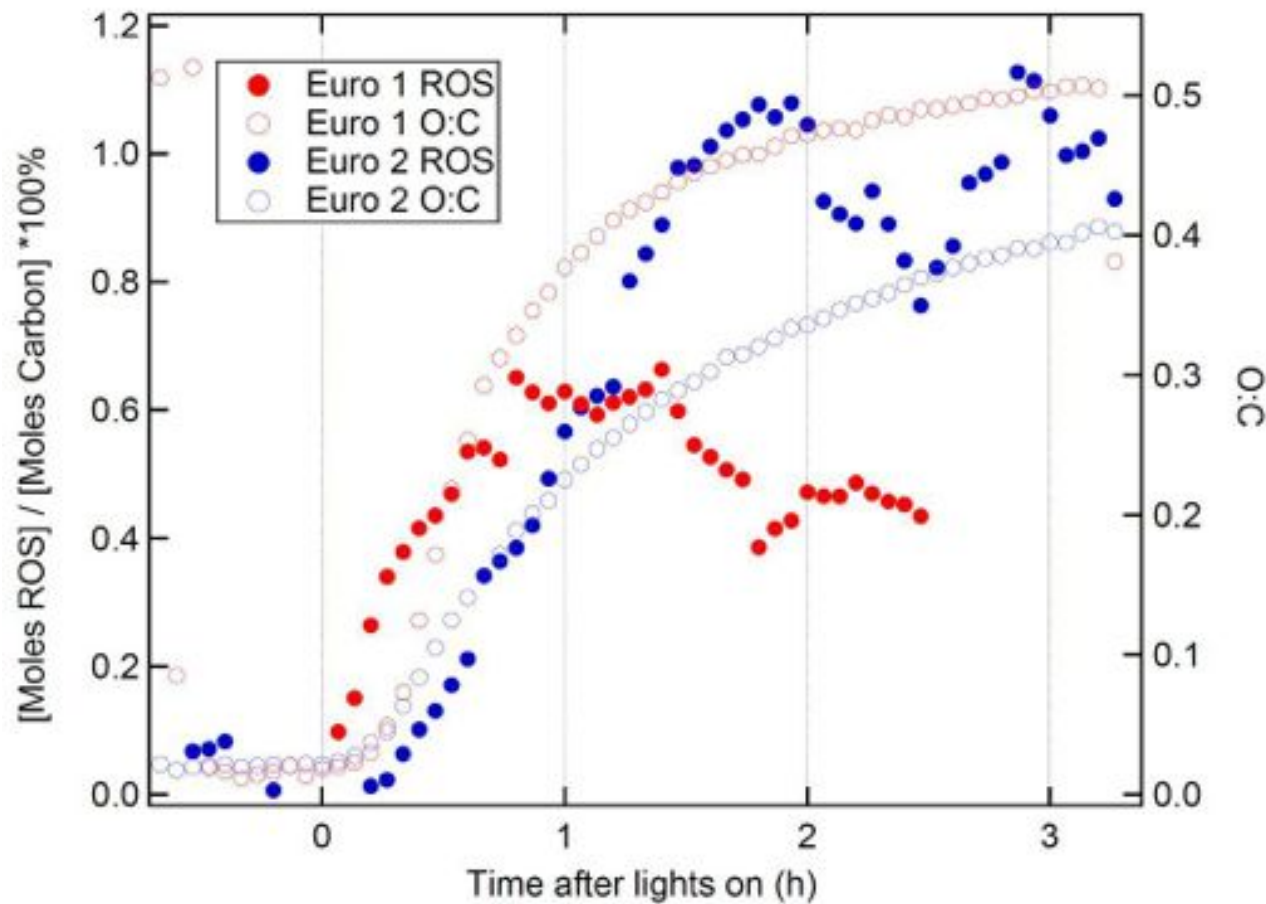
Viellissement des émissions véhiculaires

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

Platt et al, 2014, Nature Com.

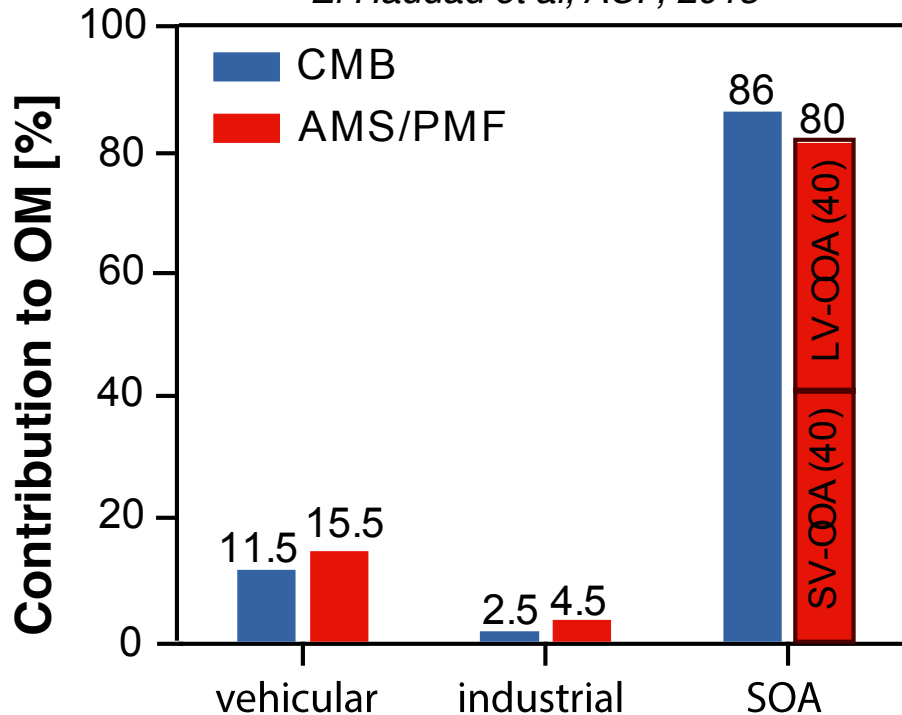


Platt et al, 2014, Nature Com.



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

El Haddad et al, ACP, 2013

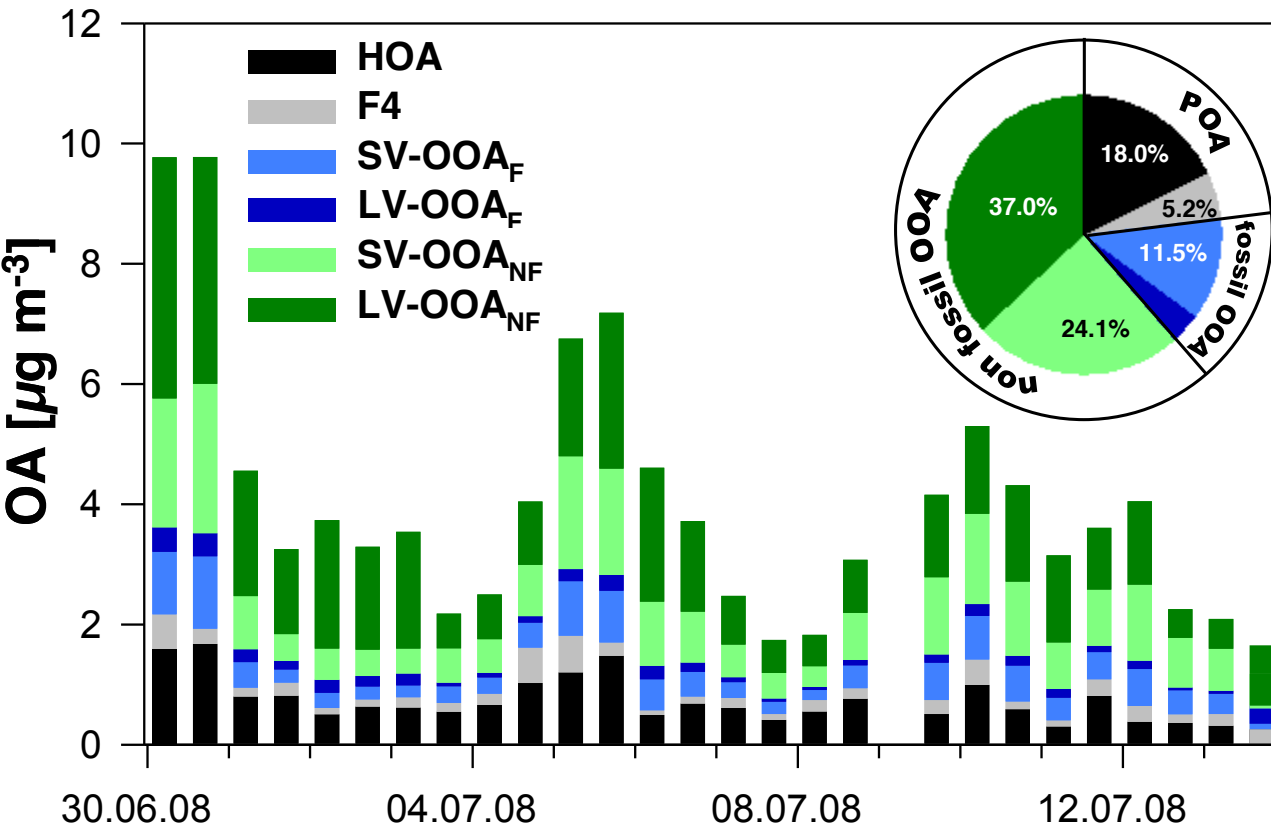


CMB vs. AMS/PMF

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

La majorité de l'OA est secondaire...

Combinaison des approches sources récepteurs avec les données ^{14}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



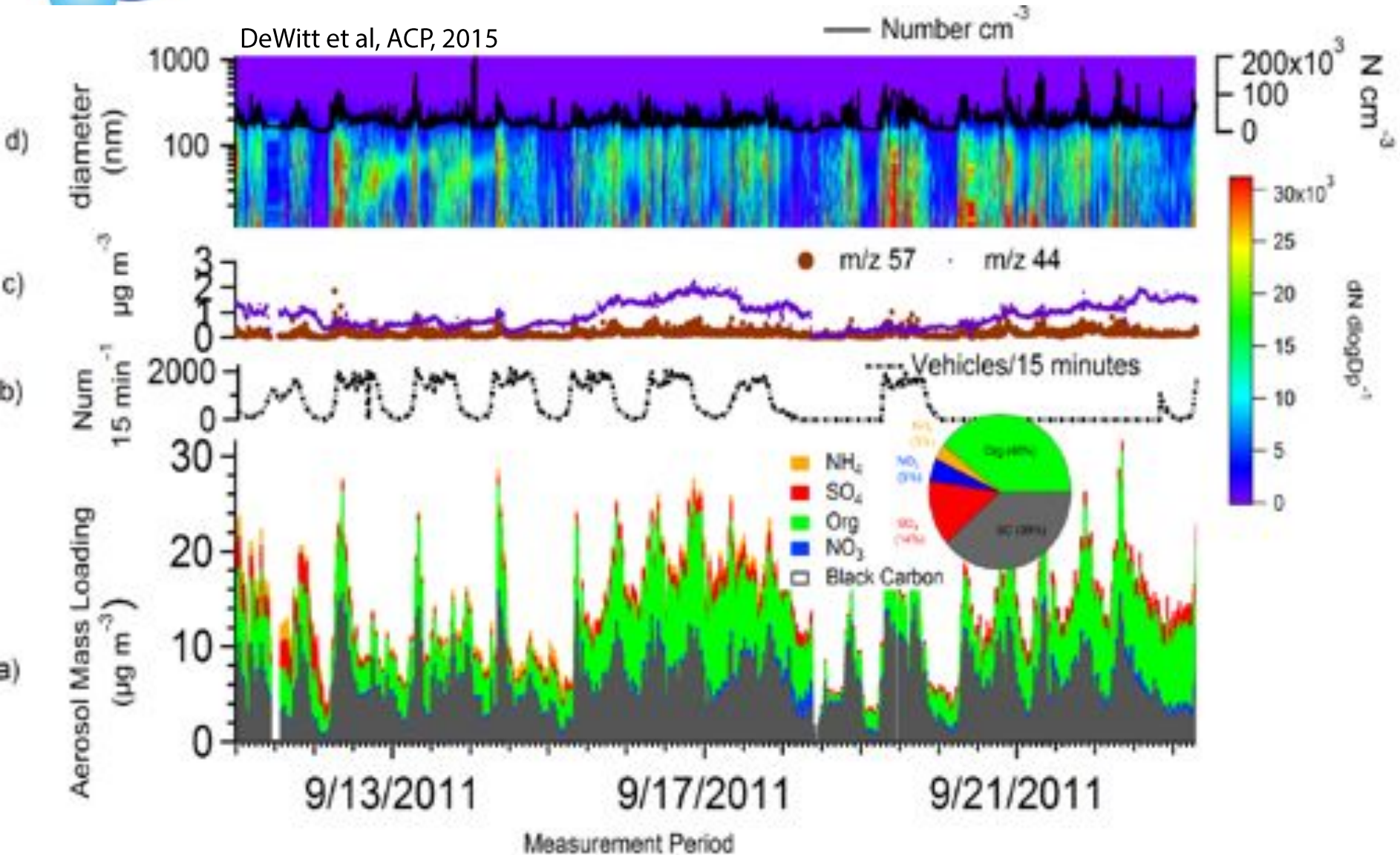
~ 8 000 veh/hr (avg daytime)

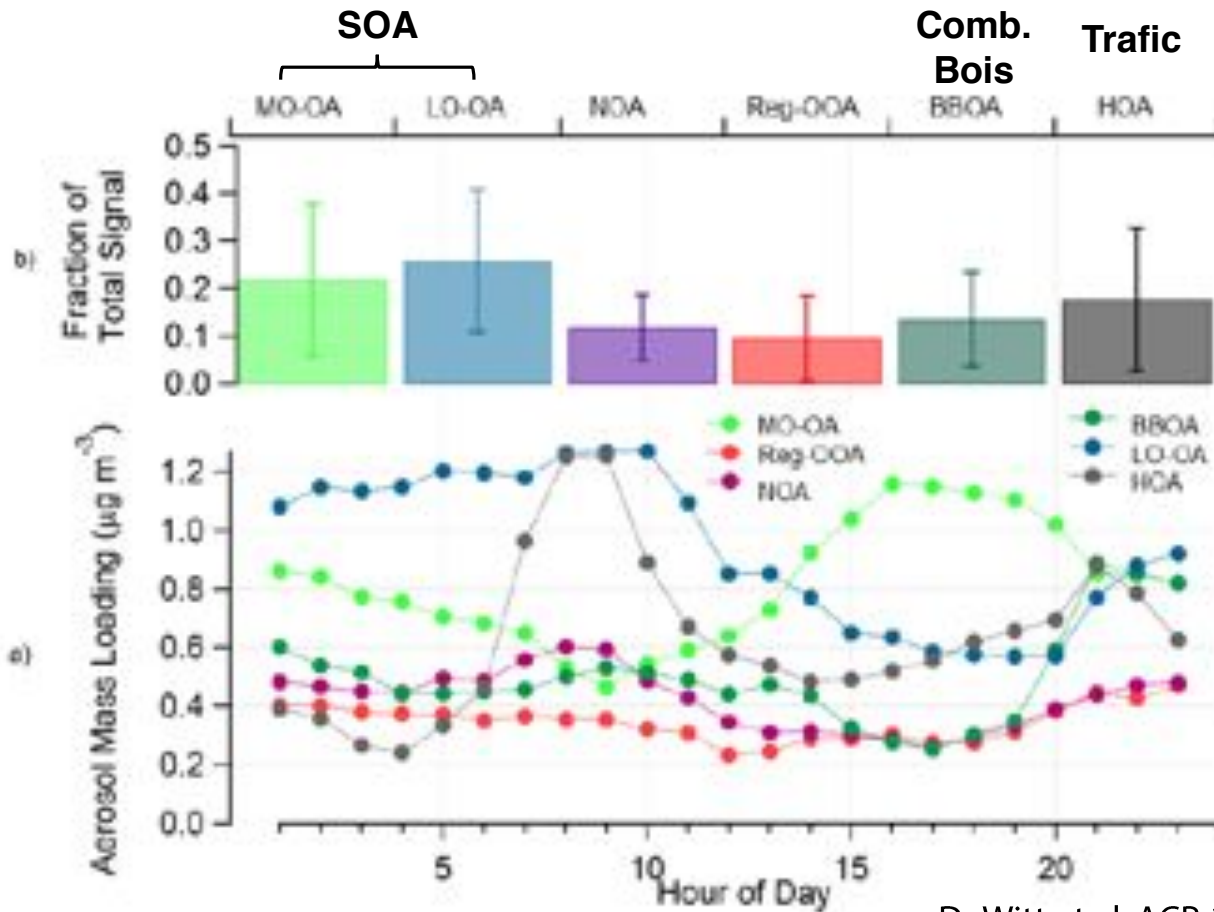
Instrumentation

- 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

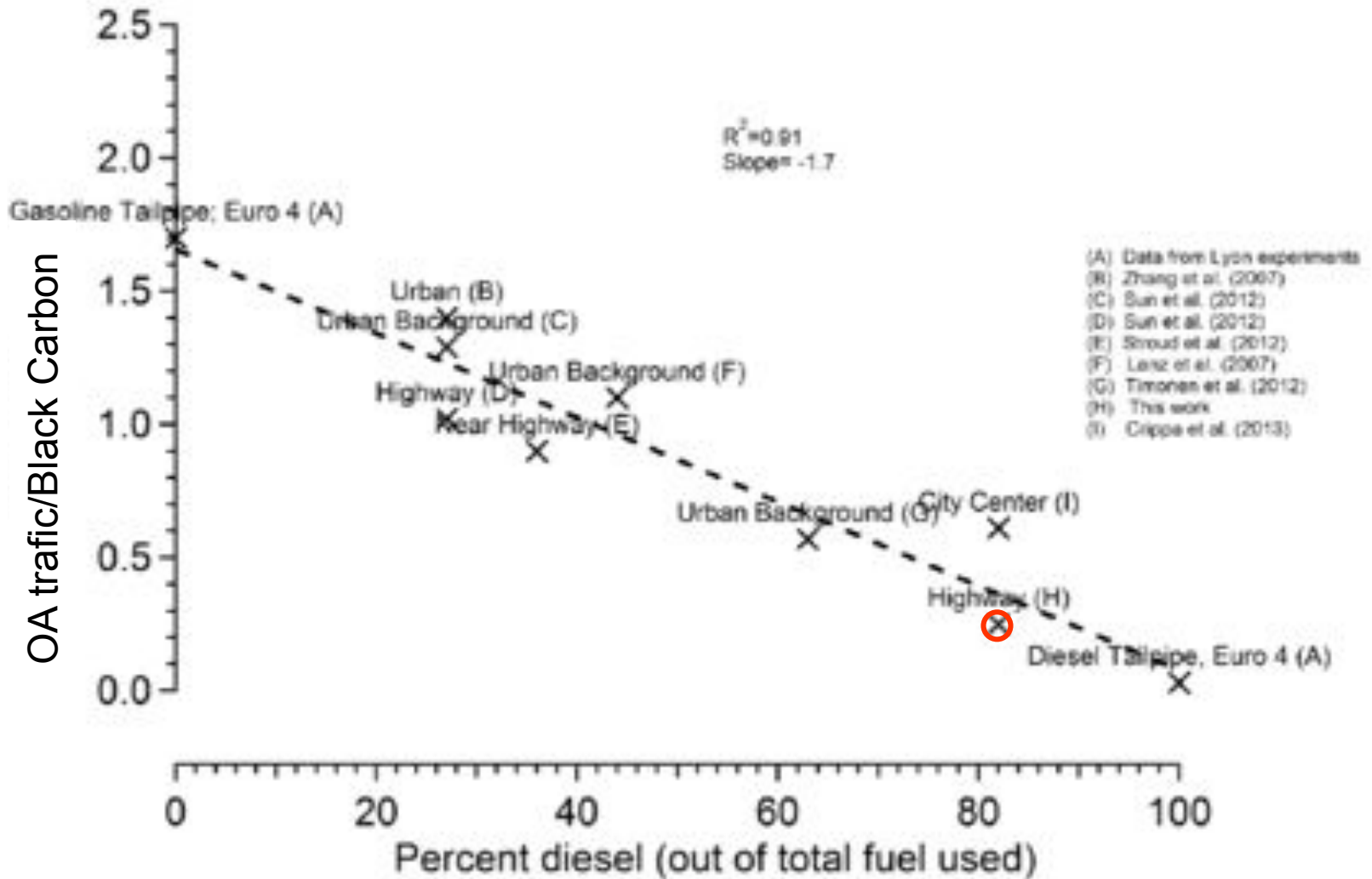
DeWitt et al, ACP, 2015



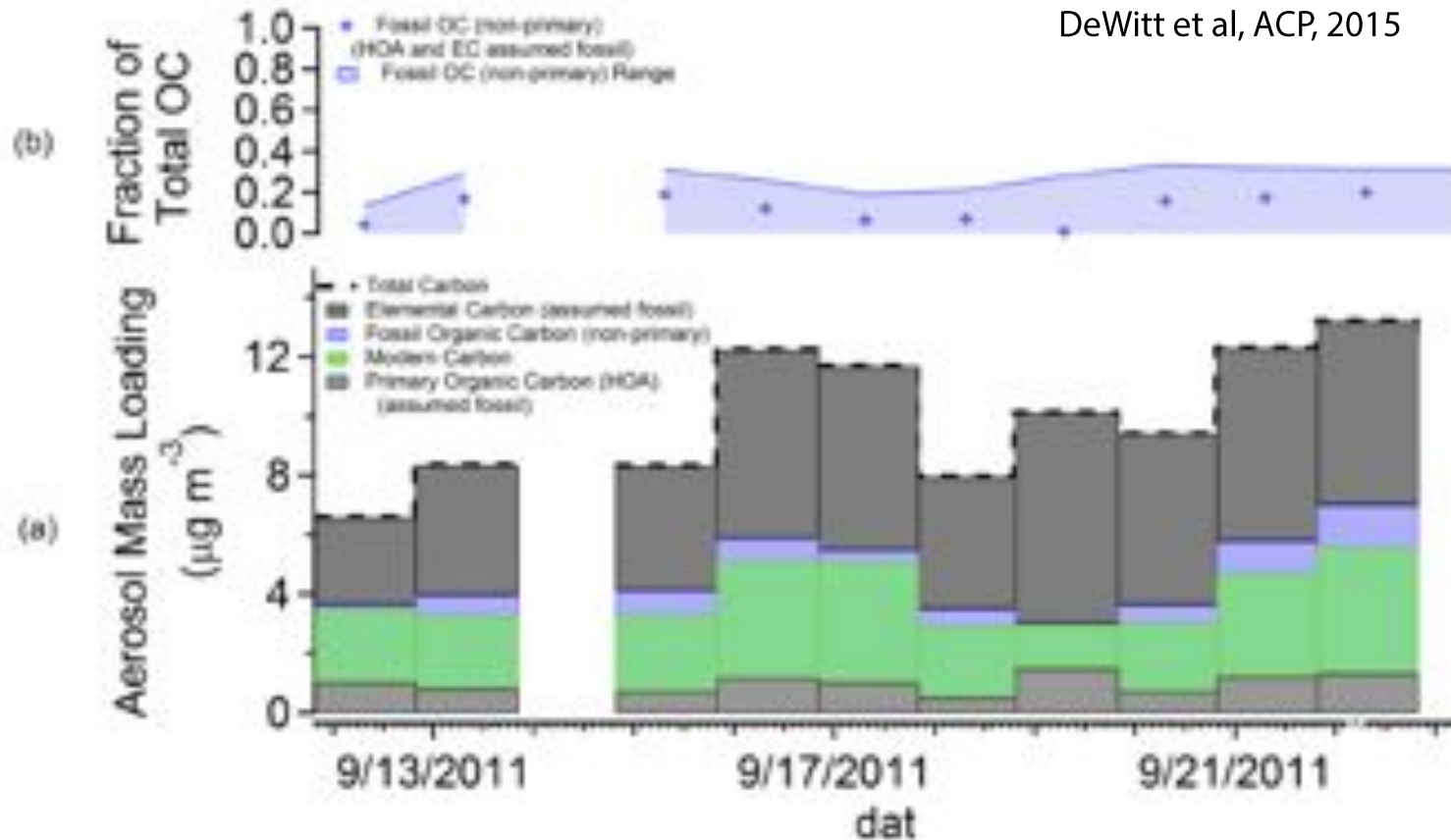


DeWitt et al, ACP, 2015

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}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}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