

Plan du cours

1. **Aérosols produits par processus mécaniques**
2. **Aérosols produits par processus chimiques**
3. **Processus de mélange**
4. **Techniques d'identification et de modélisation**

Composition chimique vs sources

Episodes de pollution aux particules communs en atmosphères urbaines

1952 London smog

Fortes [SO₂] et [particules] et présence d'un brouillard dense

Excès de mortalité associé au smog

Année	localisation	mortalité excédentaire
1930	Vallée de la Meuse	63
1948	Donora, Pennsylvanie	20
1952	Londres	4000
1962	Londres	700



Composition chimique vs sources

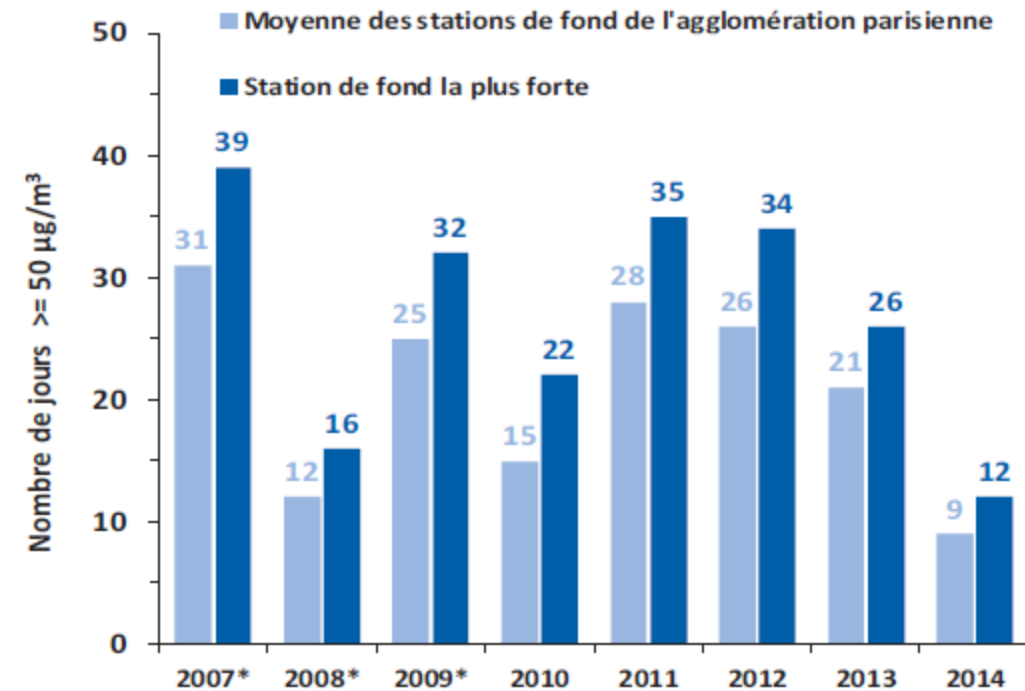
Episodes de pollution aux particules communs en atmosphères urbaines



Episode du 18-21 mars 2015, $[PM_{10}] = 99 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Seuil d'information fixé à $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne sur 24h

Seuil d'alerte fixé à $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne sur 24h



* dépassements calculés avec le seuil inclus

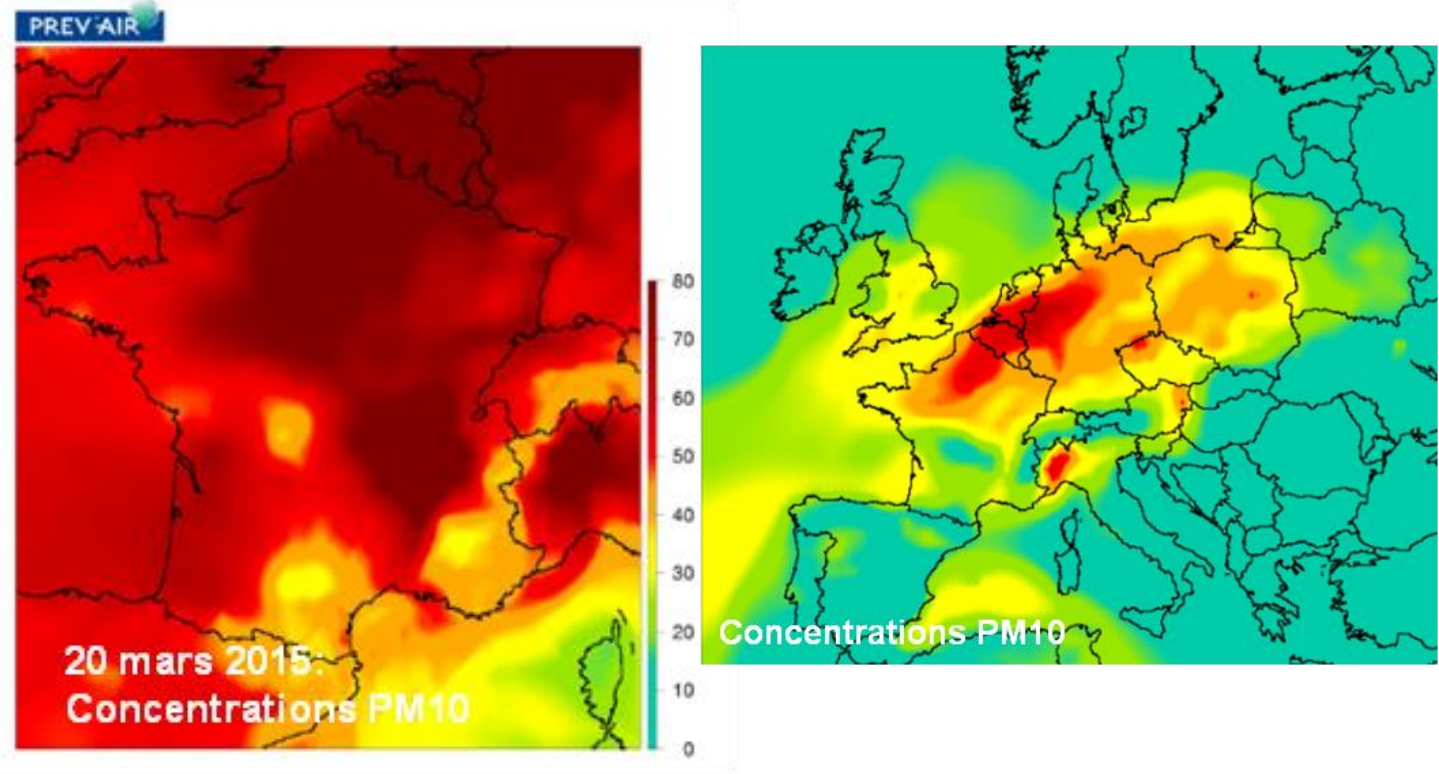
Données AirParif

Composition chimique vs sources

Episodes de pollution aux particules communs en atmosphères urbaines



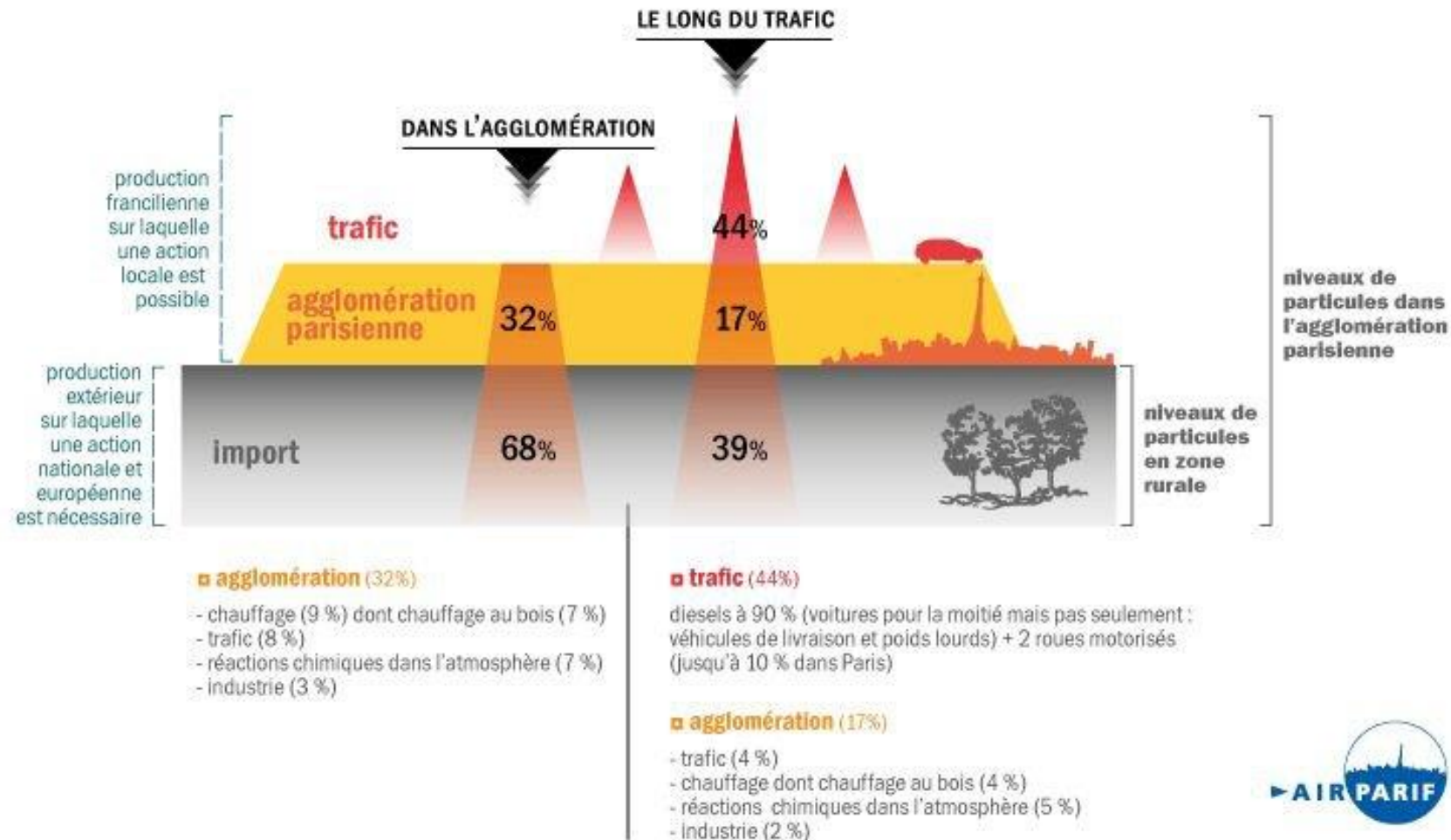
Episode du 18-21 mars 2015, $[PM_{10}] = 99 \mu g.m^{-3}$



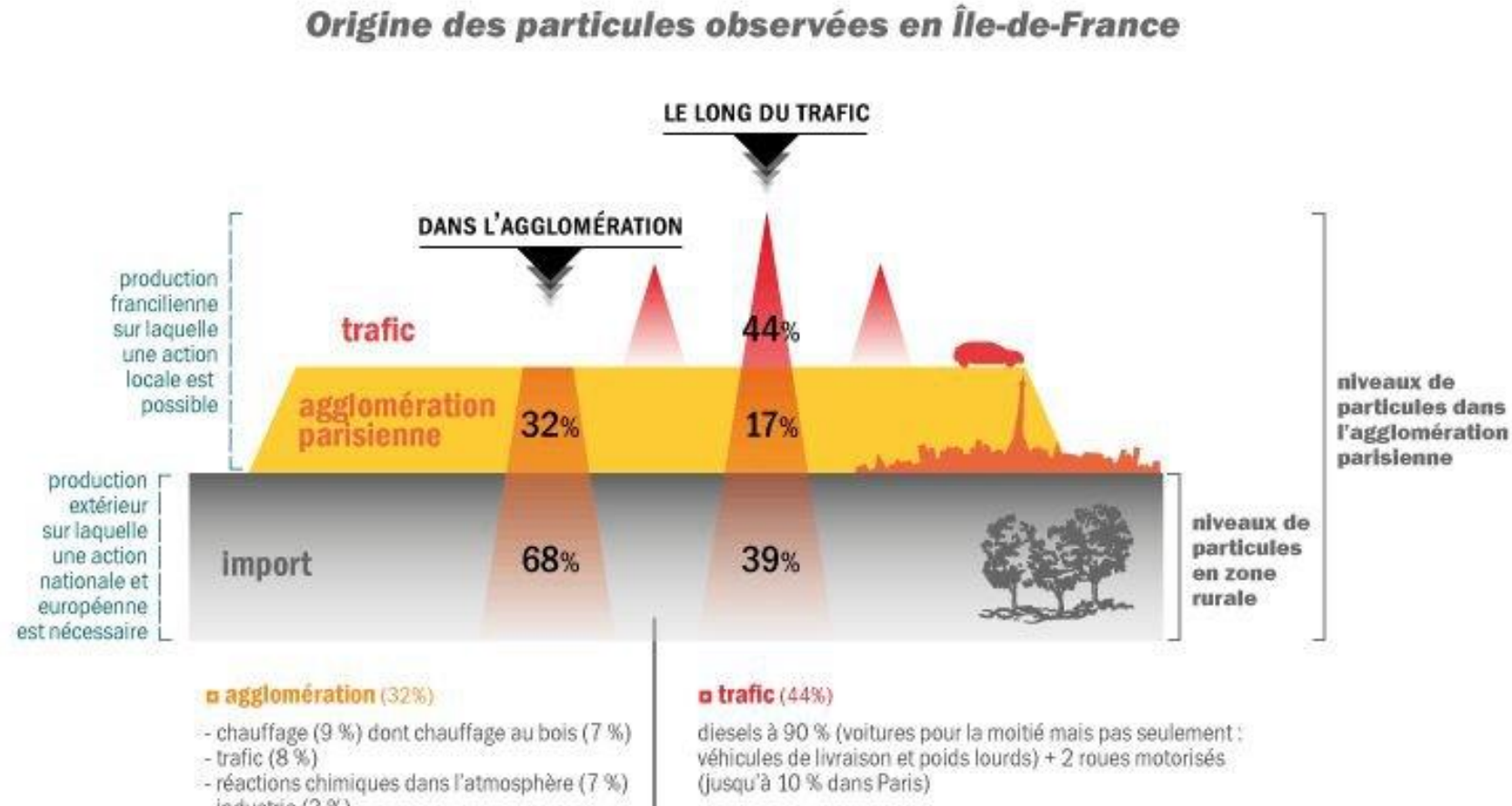
Sources identifiées: trafic routier, chauffage résidentiel, industrie mais aussi les activités agricoles intensifiées en Europe de l'Ouest à cette période de l'année (du fait de l'épandage des engrais azotés).

Composition chimique vs sources

Origine des particules observées en Île-de-France



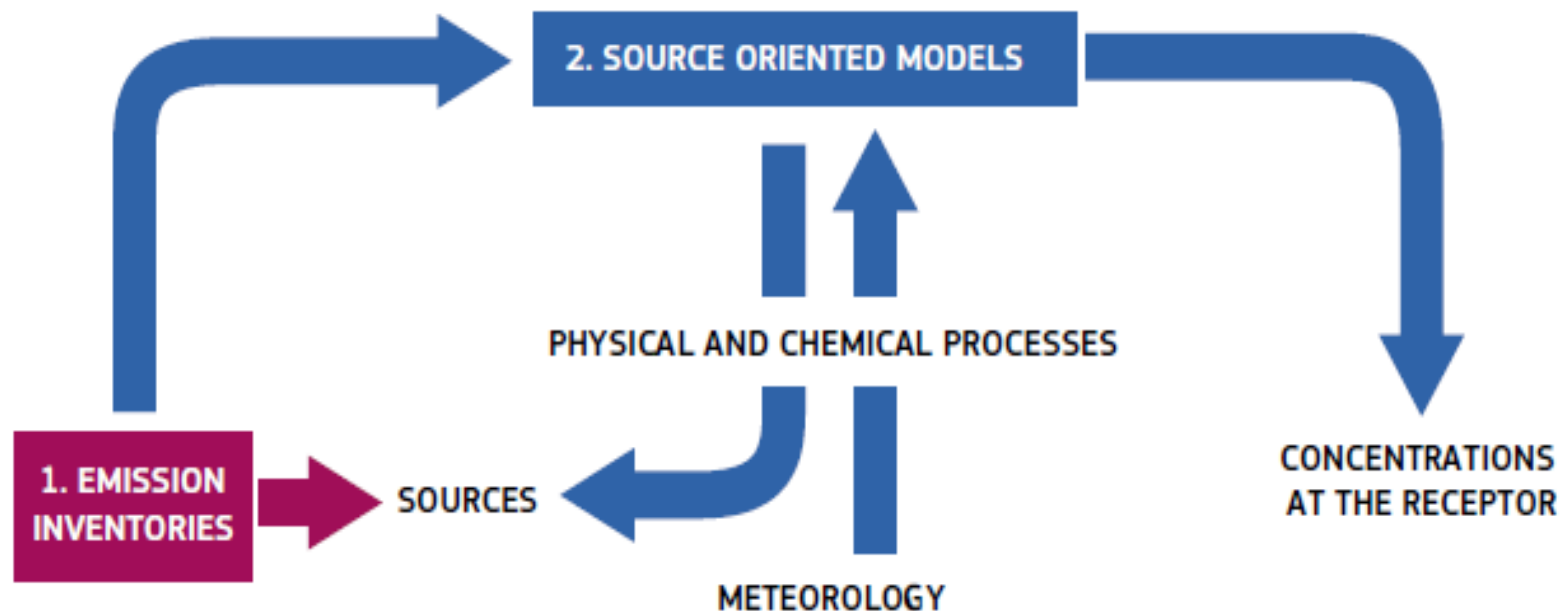
Composition chimique vs sources



➡ Nécessité de connaître les sources pour savoir où agir...

Méthodologie d'estimation de contributions des sources (*Source apportionment*)

- Méthodologie par modélisation déterministe à partir de cadastres d'émission
 - Nécessité d'avoir des bons cadastres d'émission
 - Nécessité d'avoir une bonne représentation de la chimie atmosphérique



Méthodologie d'estimation de contributions des sources (*Source apportionment*)

- Méthodologie par modélisation déterministe à partir de cadastres d'émission
- Nécessité d'avoir des bons cadastres d'émission
- Nécessité d'avoir une bonne représentation de la chimie atmosphérique

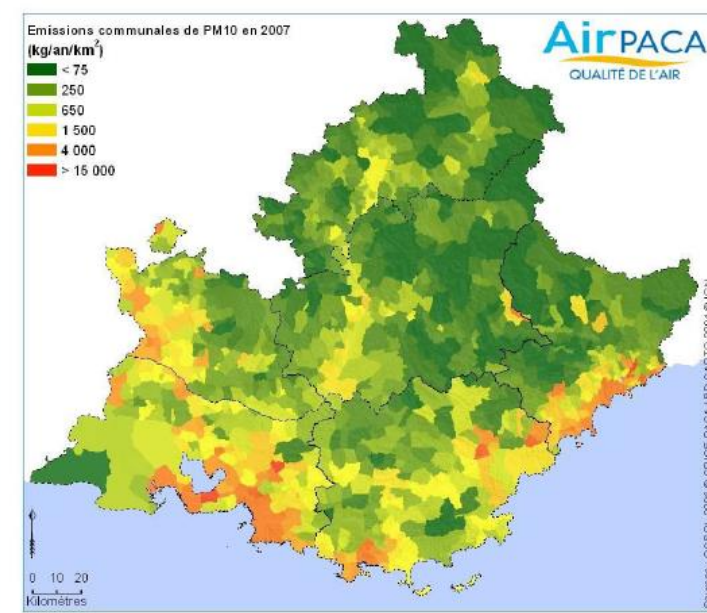
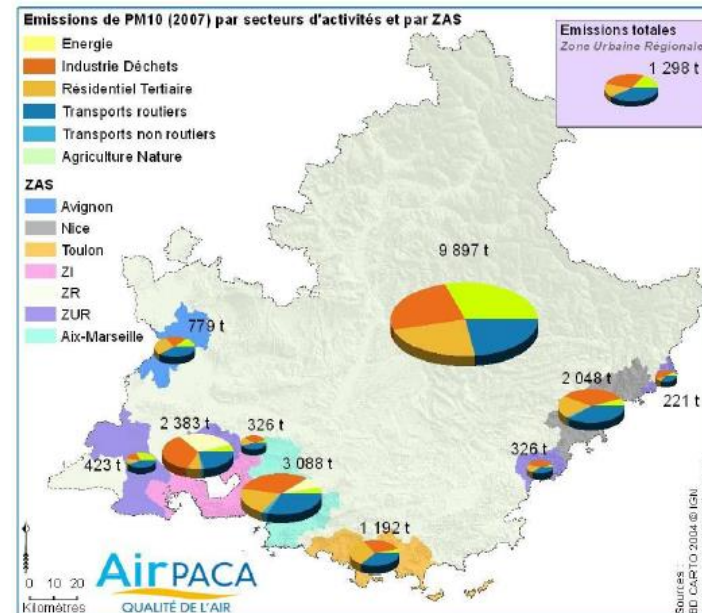
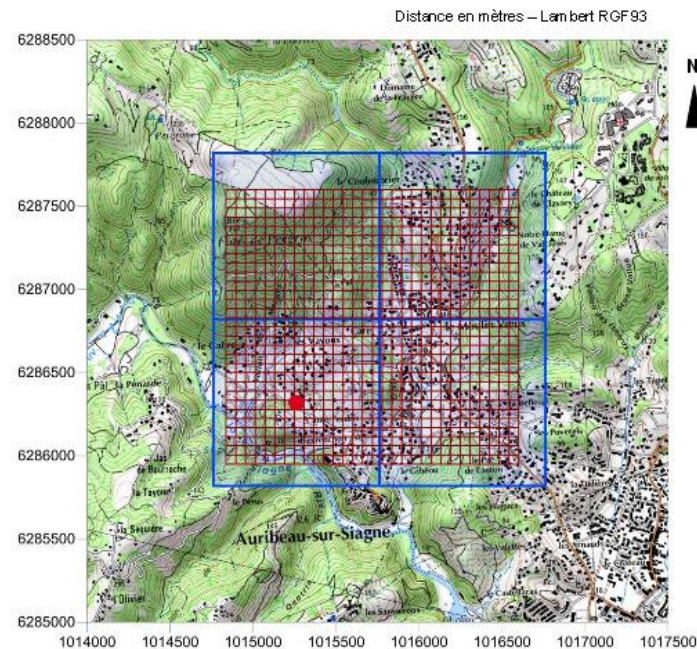
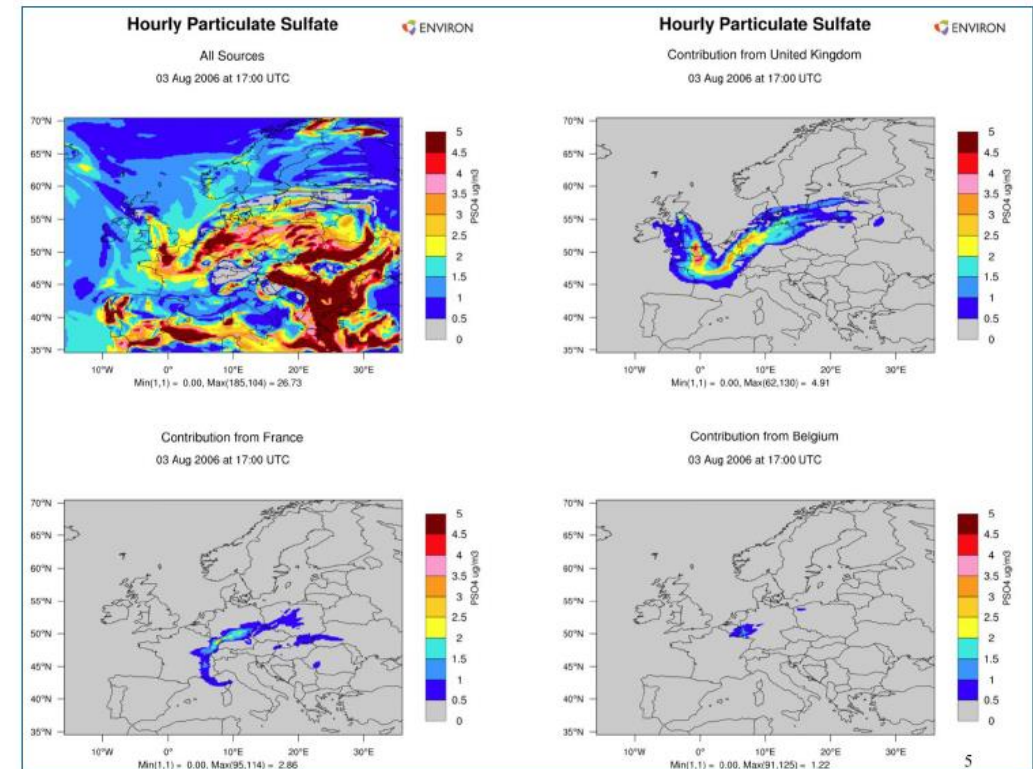
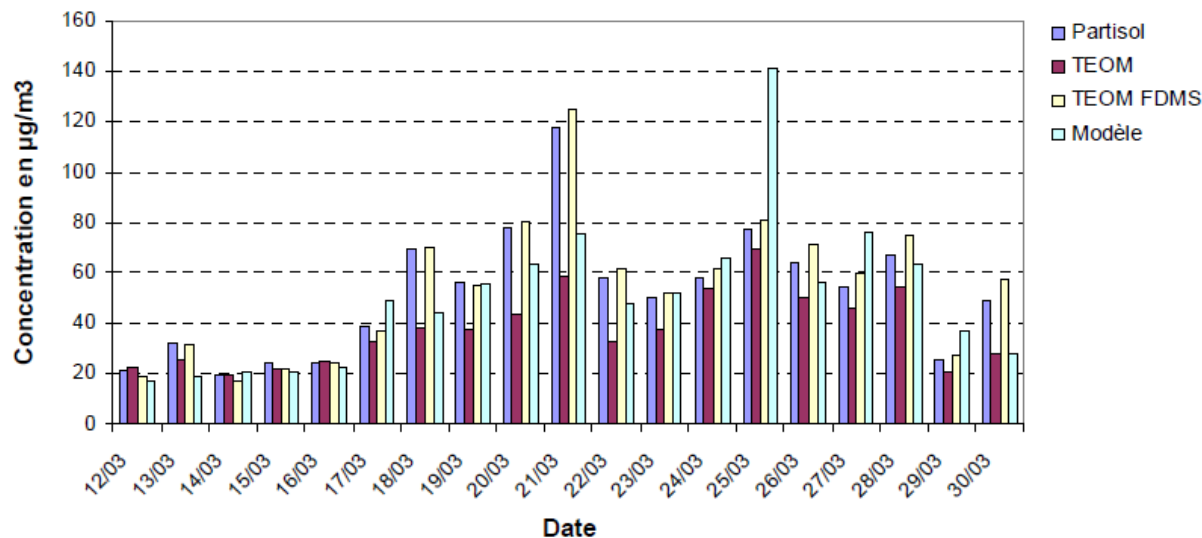


Figure 3 : Cartes des émissions en particules fines PM 10 de la région PACA, inventaire PACA 2007

Méthodologie d'estimation de contributions des sources (*Source apportionment*)

- Méthodologie par modélisation déterministe à partir de cadastres d'émission
- Possibilité de distinguer les différentes contributions extérieures
- Possibilité de faire des scénarios futurs

Validation du modèle par comparaison aux mesures



Méthodologie d'estimation de contributions des sources (*Source apportionment*)

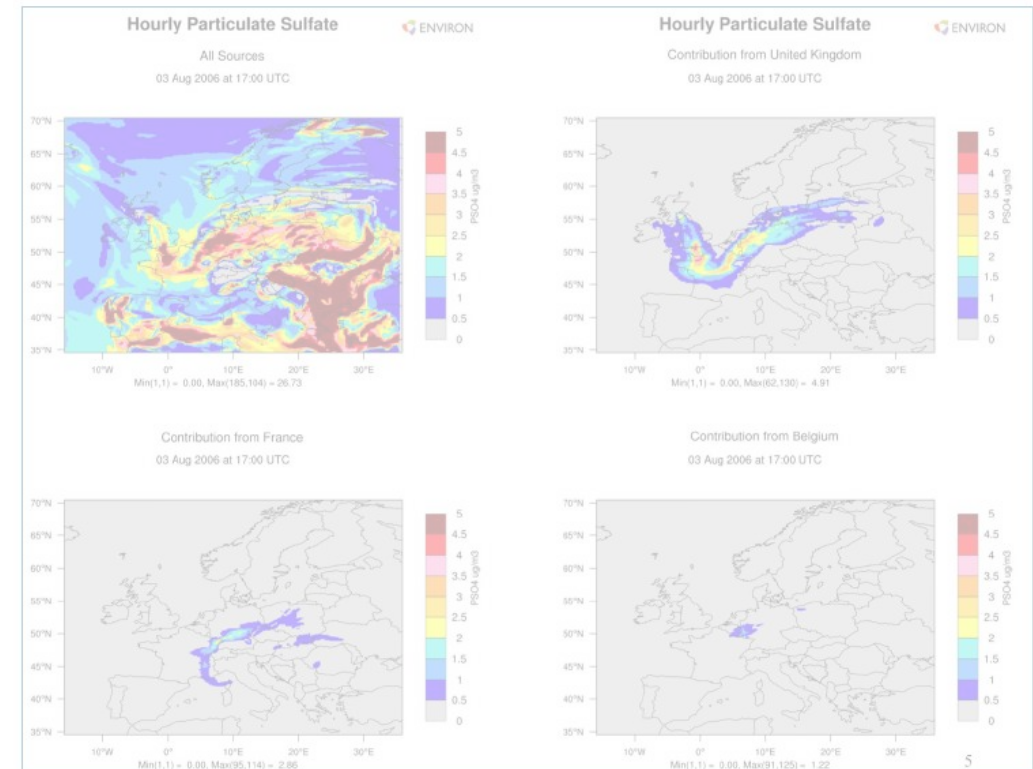
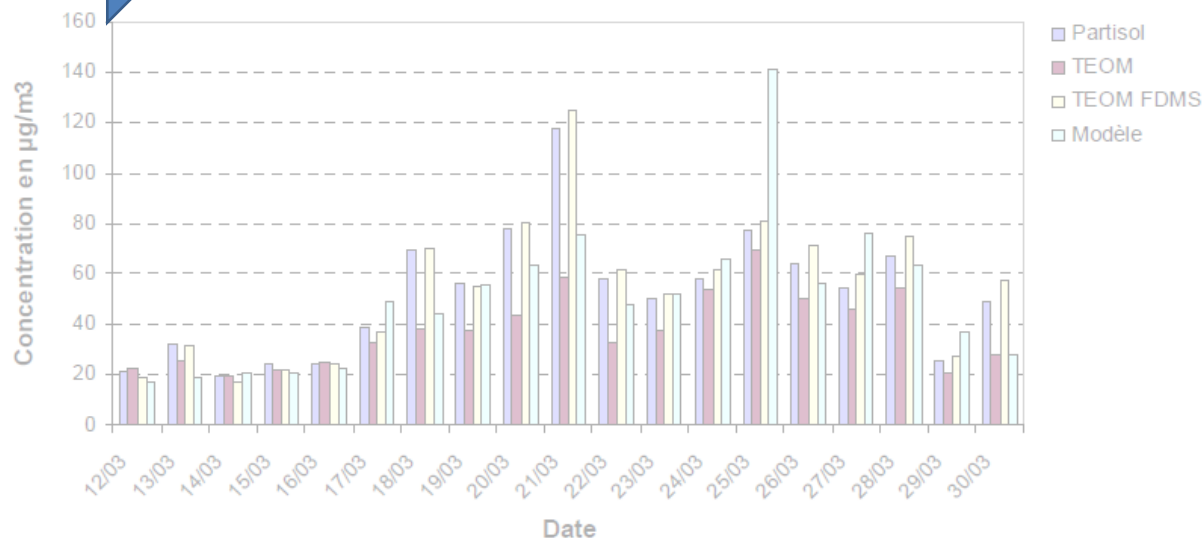
→ Méthodologie par modélisation déterministe à partir de cadastres d'émission

→ Possibilité de distinguer les différentes contributions extérieures

→ Possibilité de faire des scénarios futurs

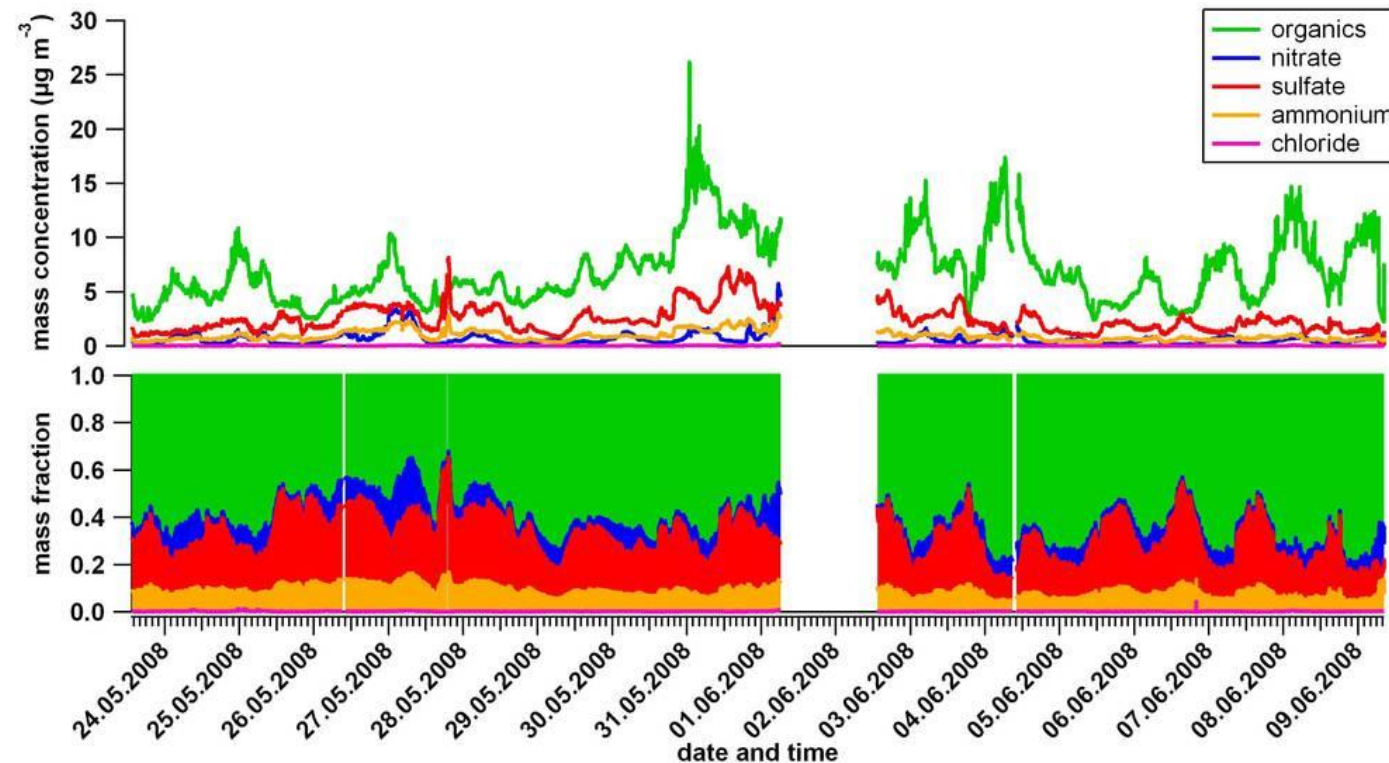
Validation du modèle par comparaison aux mesures

Voir cours de Modélisation



Méthodologie d'estimation de contributions des sources (*Source apportionment*)

→ Méthodologie source-récepteur à partir de mesures chimiques d'aérosols



→ 1. Utilisation de marqueurs de sources

→ 2. Utilisation de modèles mathématiques empiriques (excepté méthodologie isotopique)

Modèles source-récepteur (*Receptor Modeling*)

Méthodes basées sur l'utilisation:

1. D'espèces traceurs de sources: issues d'une source, identique quelque soit la situation géographique et temporelle
2. D'espèces indicatrices de sources: dont la présence dans un échantillon est témoin de la contribution d'une ou plusieurs sources
3. De la combinaison caractéristiques d'espèces chimiques = profils chimiques types.

Modèles source-récepteur (*Receptor Modeling*)

- Méthodes d'estimations des traceurs ou des profils:



Emission par la cuisine



Emission industrielle



Modèles source-récepteur (*Receptor Modeling*)

1. Les traceurs spécifiques connus:

- Aérosols marins: Na

- En rapport molaire $\rightarrow$ [sels marins] = 2.54 [Na⁺]
- En prenant en compte les autres constituants des sels de mer et la perte de Cl au cours du transport:

$$[\text{sels marins}] = [\text{Cl}^-] + [\text{Na}^+](1 + (\text{K}^+/\text{Na}^+)_{\text{edm}} + (\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+)_{\text{edm}} + (\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+)_{\text{edm}} + (\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+)_{\text{edm}})$$

$$\Leftrightarrow [\text{sels marins}] = [\text{Cl}^-] + 1.47 [\text{Na}^+]$$

- Poussières terrigènes: Al

- En rapport massique $\rightarrow$ [dust] = [Al]/0.07
- En prenant en compte les autres constituants sous forme d'oxydes:

$$[\text{dust}] = 2.20 [\text{Al}] + 2.49 [\text{Si}] + 2.42 [\text{Fe}] + 1.63 [\text{Ca}] + 1.94 [\text{Ti}]$$

Modèles source-récepteur (*Receptor Modeling*)

1. Les traceurs spécifiques connus:

- Cas du carbone:

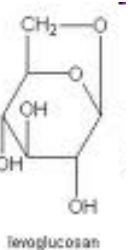
carbonaceous	organic/elemental	primary/secondary	fossil, biomass, burning, biogenic	how is it estimated?
Total carbon (TC)	Elemental carbon (EC)	(only primary)	Fossil fuel (EC_{FF})	by subtracting EC_{BB} from measured EC
			Biomass burning (EC_{BB})	from OC_{BB} and the OC/EC emission ratio for wood burning
	Organic carbon (OC)	Primary organic carbon (POC)	Fossil fuel (OC_{FF})	from EC_{FF} and the OC/EC ratio for fossil-fuel combustion
			Biomass burning (OC_{BB})	from levoglucosan and the OC/levoglucosan ratio for wood burning
			Biogenic (OC_{Bio})	derived from cellulose and the OC/cellulose emission ratio
			Fossil fuel (SOC_{FF})	using the radiocarbon measurement of TC
		Secondary organic carbon (SOC)	Biomass burning (SOC_{BB})	

2. $OC_{BB}/EC_{BB} = 10$ (gamme de 4-25)

3. $OC_{FF}/EC_{FF} = 1.2$ (moyenne entre essence et diesel)

1a. Produit de la combustion de la cellulose $\rightarrow$ ratio $OC_{BB} / \text{Levo} = 7.35$ (gamme de 1.9-23.5)

1b. Constituant des membranes des bioaérosols $\rightarrow$ ratio cellulose/ $OC_{Bio} = 0.5$



Modèles source-récepteur (*Receptor Modeling*)

1. Les traceurs spécifiques connus:

- Cas du carbone:

carbonaceous	organic/elemental	primary/secondary	fossil, biomass, burning, biogenic	how is it estimated?
Total carbon (TC)	Elemental carbon (EC)	(only primary)	Fossil fuel (EC_{FF})	by subtracting EC_{BB} from measured EC
			Biomass burning (EC_{BB})	from OC_{BB} and the OC/EC emission ratio for wood burning
	Organic carbon (OC)	Primary organic carbon (POC)	Fossil fuel (OC_{FF})	from EC_{FF} and the OC/EC ratio for fossil-fuel combustion
			Biomass burning (OC_{BB})	from levoglucosan and the OC/levoglucosan ratio for wood burning
			Biogenic (OC_{Bio})	derived from cellulose and the OC/cellulose emission ratio
		Secondary organic carbon (SOC)	Fossil fuel (SOC_{FF})	using the radiocarbon measurement of TC
			Biomass burning (SOC_{BB})	

2. $OC_{BB}/EC_{BB} = 10$ (gamme de 4-25)

3. $OC_{FF}/EC_{FF} = 1.2$ (moyenne entre essence et diesel)

1. $Levo/OC_{BB} = 7.35$
 $cellulose/OC_{Bio} = 0.5$

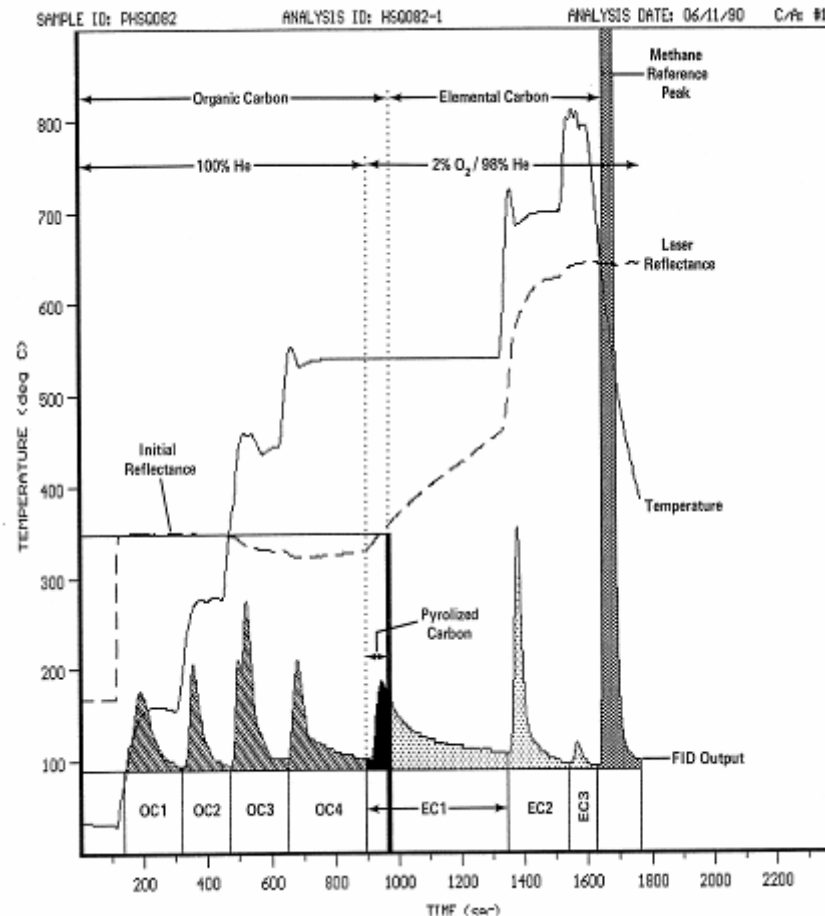
4. Ratio $^{14}C/^{12}C$: estimation de l'âge du carbone
 $f_{actuel} = (^{14}C / ^{12}C)_{actuel} = 1.1$

Modèles source-récepteur (*Receptor Modeling*)

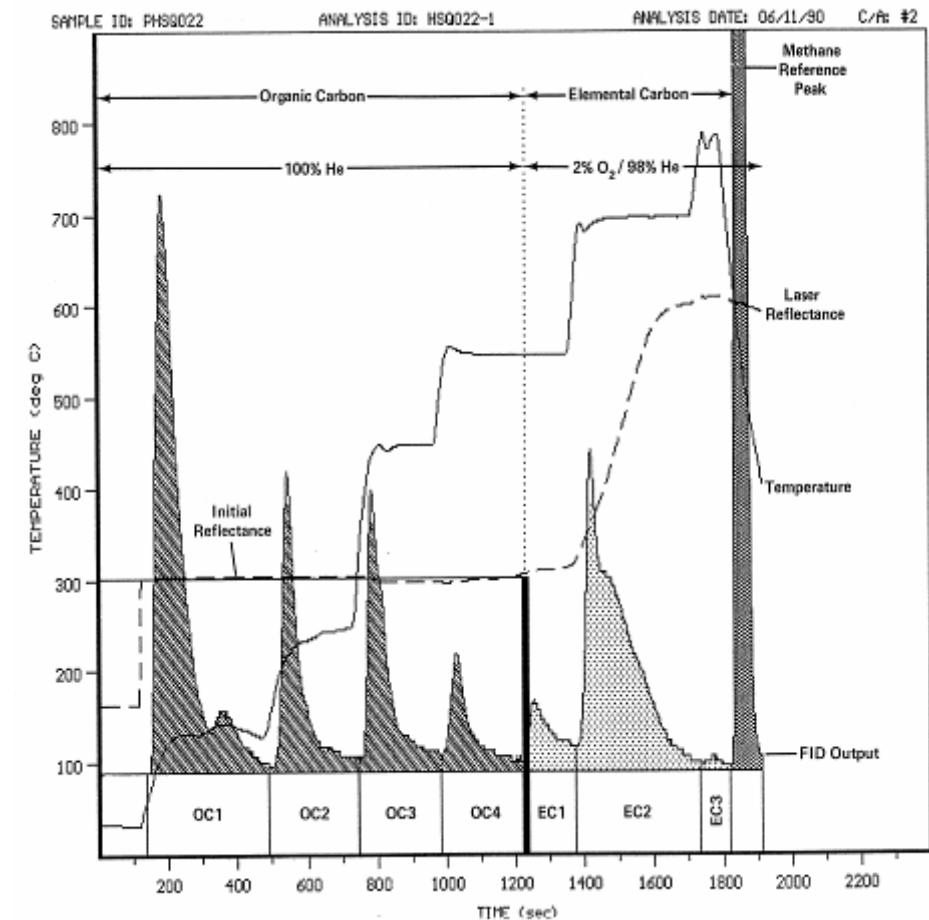
3. Les Profils de sources:

- Cas du carbone :

Véhicules essence

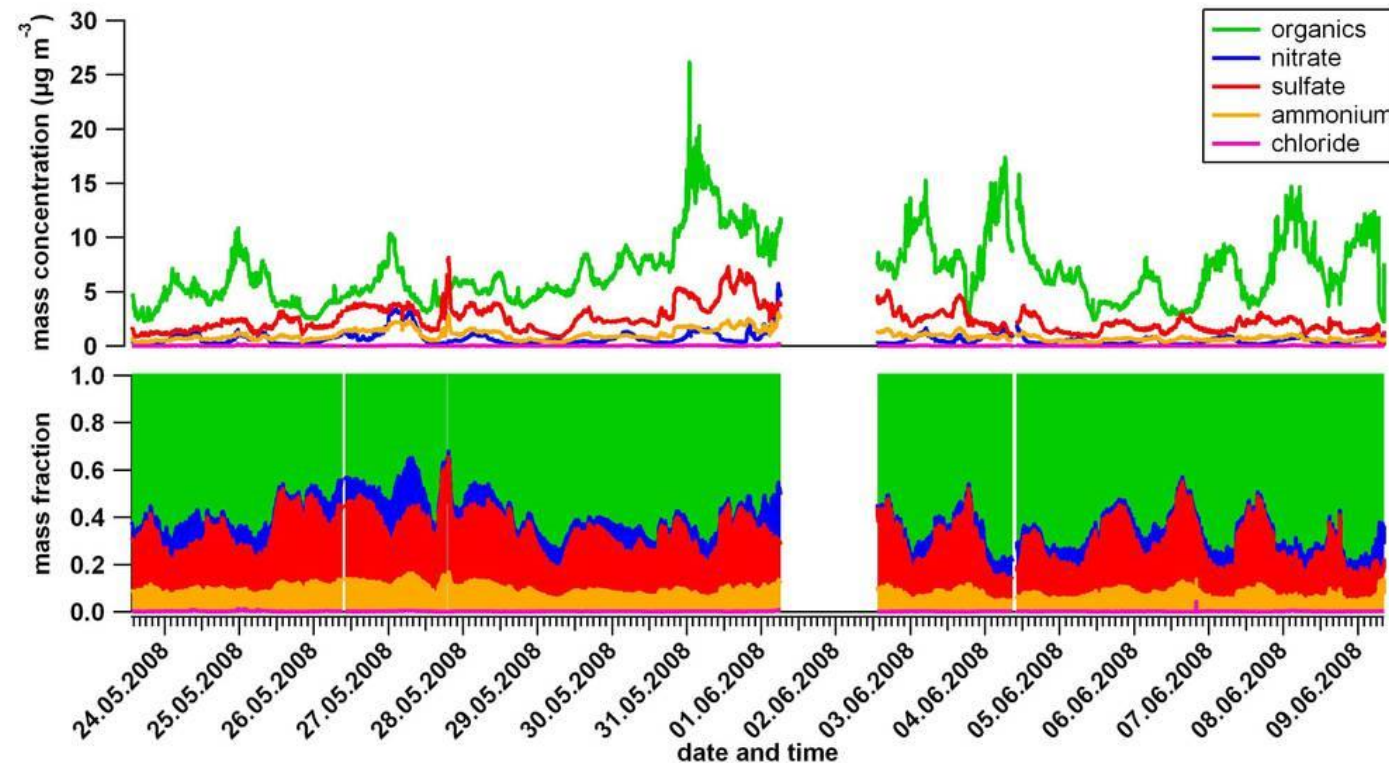


Véhicules diesel



Méthodologie d'estimation de contributions des sources (*Source apportionment*)

→ Méthodologie source-récepteur à partir de mesures chimiques d'aérosols



→ 1. Utilisation de marqueurs de sources

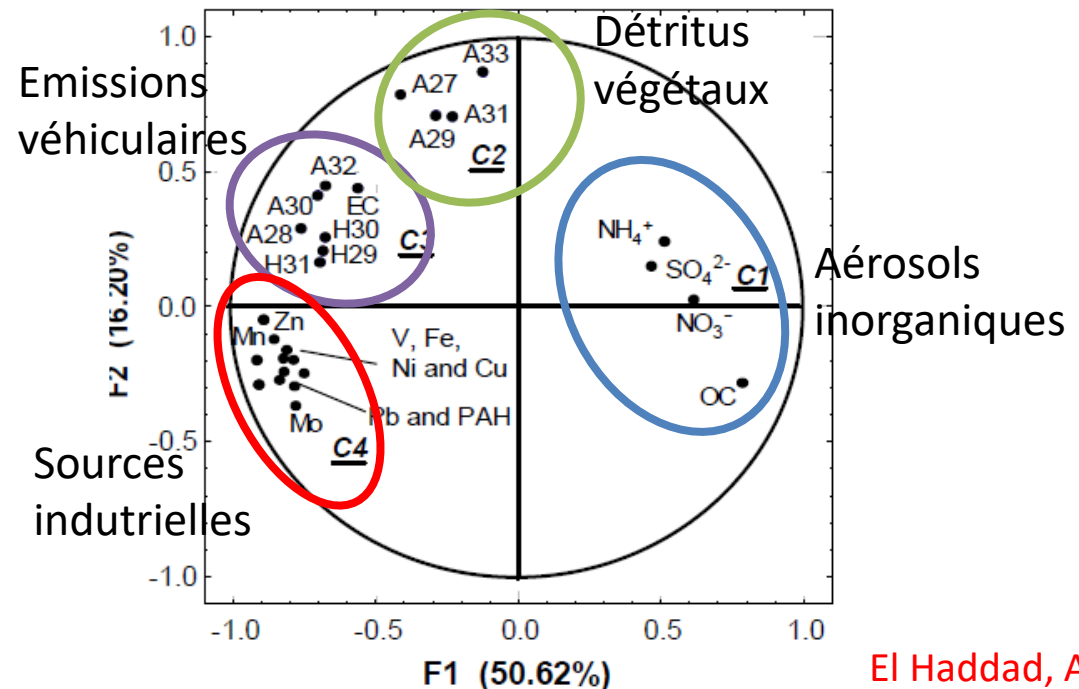
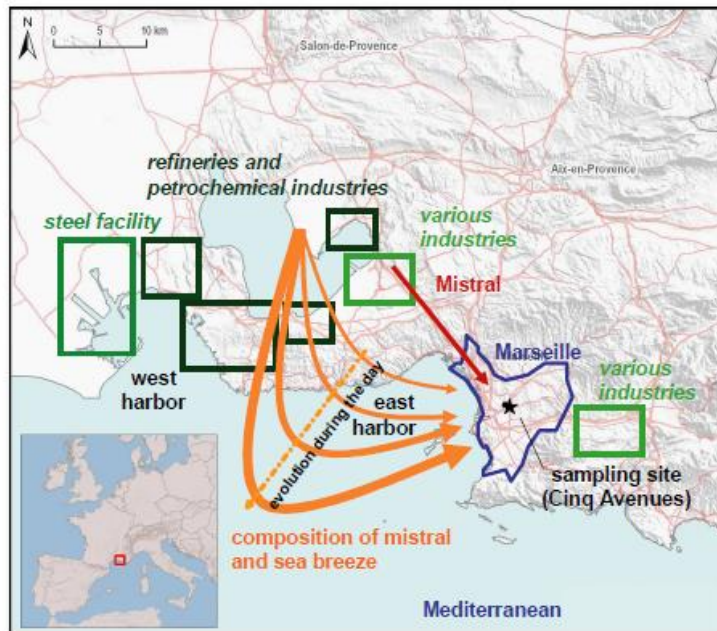
→ 2. Utilisation de modèles mathématiques empiriques (excepté méthodologie isotopique)

Modèles source-récepteur (*Receptor Modeling*)

Les Profils de sources:

→ Méthode ACP: Analyse en Composantes Principales

- composantes principales = des combinaisons linéaires des variables de départ correspondant aux directions de plus grande variance → logiciel statistique
- Pas besoin de connaître les sources



Modèles source-récepteur (*Receptor Modeling*)

1. Le modèle CMB (Chemical Mass Balance):

→ La concentration d'un constituant = combinaison linéaire des compositions d'une espèce chimique i aux sources j sur un site récepteur (logiciel EPA-CMB)

$$C_i = \sum_{j=1}^J F_{ij} S_j \quad \text{for } i = 1 \text{ to } N$$

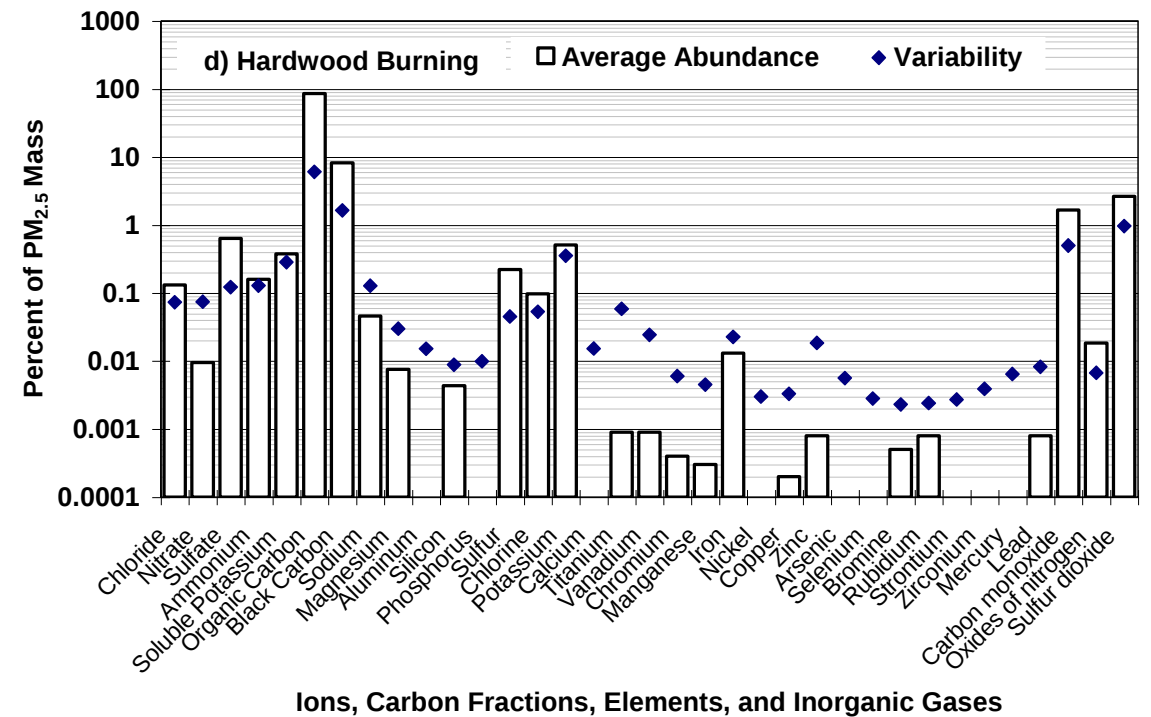
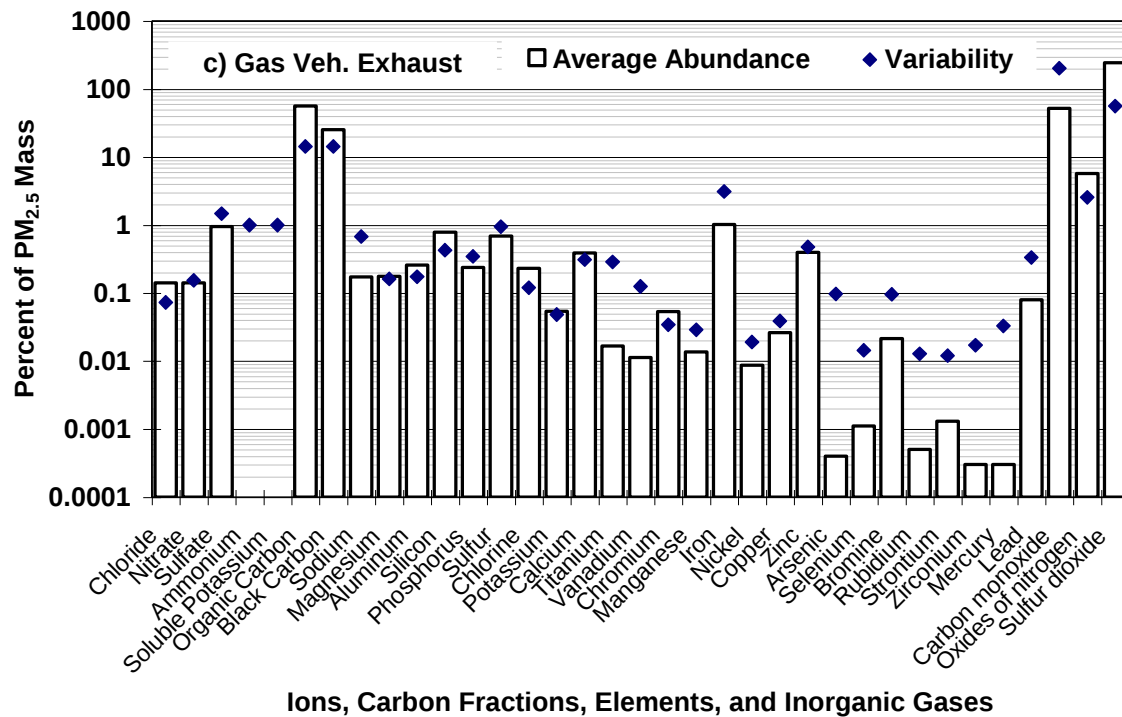
Avec F_{ij} : profil de i sur les différentes sources et S_j = contribution inconnue de la source j

→ Nécessité d'une identification *a priori* des profils chimiques et des traceurs spécifiques de sources.

→ Il faut que l'espèce soit présente à la source pour être identifiée sur le site récepteur donc méthode adaptée exclusivement aux aérosols primaires

Modèles source-récepteur (*Receptor Modeling*)

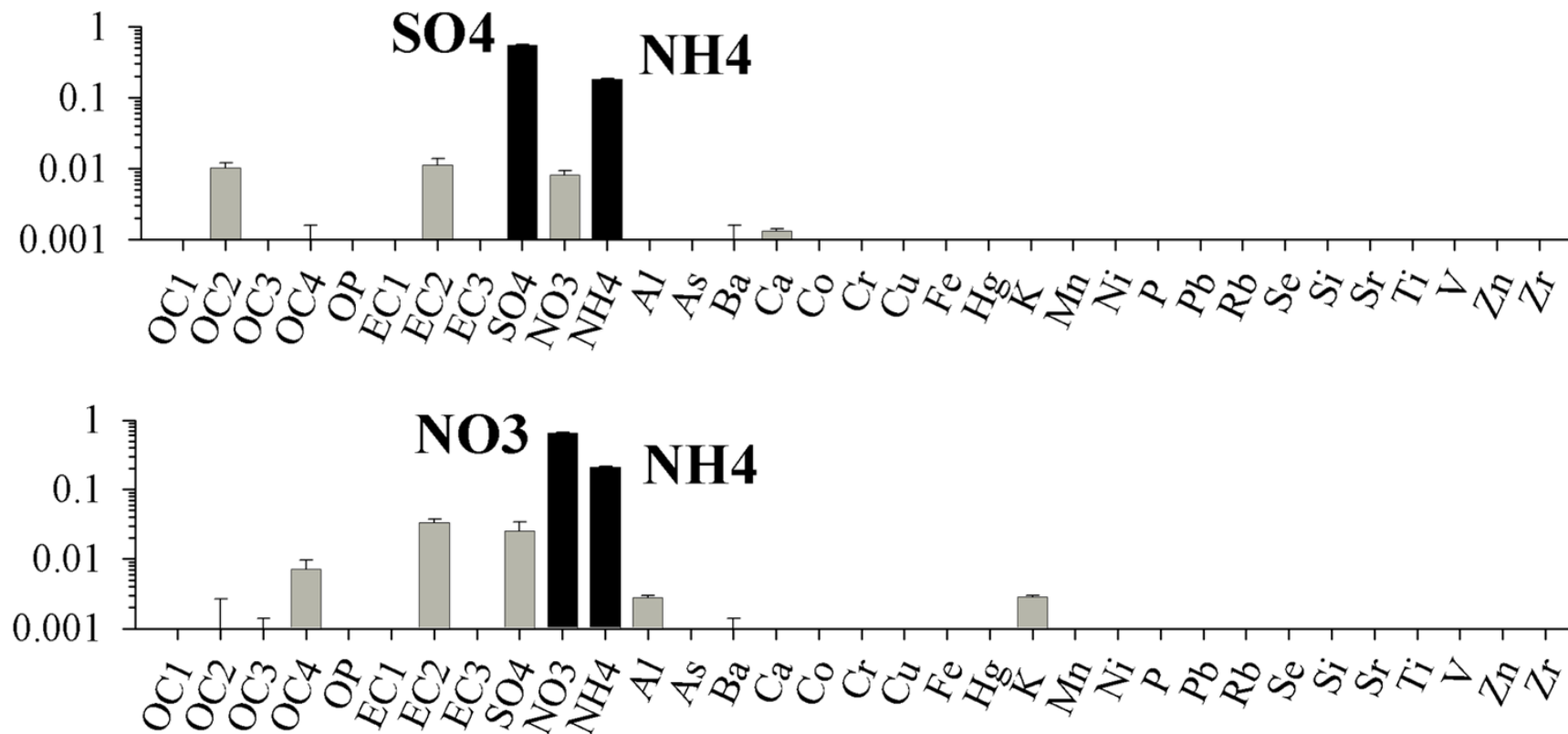
Les Profils de sources:



Modèles source-récepteur (*Receptor Modeling*)

3. Les Profils de sources:

Cas des espèces secondaires



Modèles source-récepteur (*Receptor Modeling*)

1. Le modèle CMB (Chemical Mass Balance):

→ Solution CMB: minimiser la variance des données

$$\chi^2 = \min \sum_i [(C_i - \mathbf{C}_i)^2 / \sigma_{C_i}^2] + \sum_i \sum_j [(F_{ij} - \mathbf{F}_{ij})^2 / \sigma_{F_{ij}}^2]$$

Britt and Luecke, (1973)

$$\chi^2 = \min \sum_i [(C_i - \sum_j F_{ij} S_j)^2 / (\sigma_{C_i}^2 + \sum_j \sigma_{F_{ij}}^2 S_j^2)]$$

Effective Variance, Watson et al., (1984)

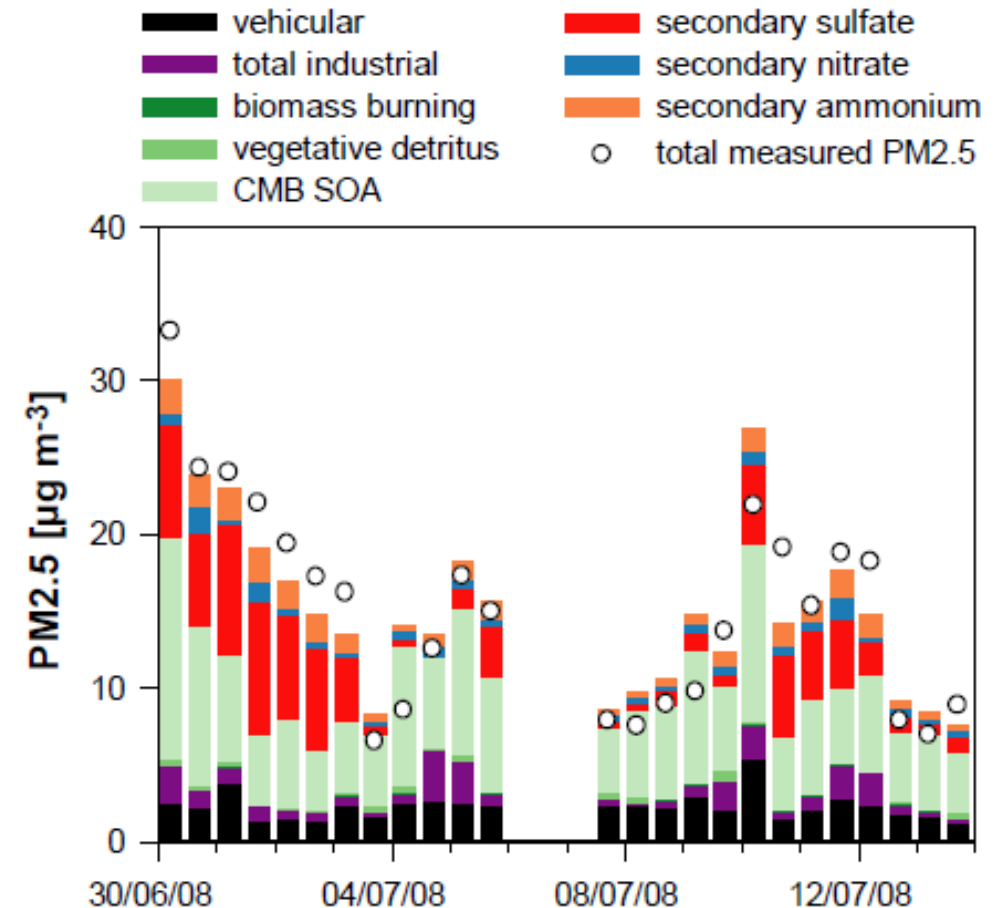
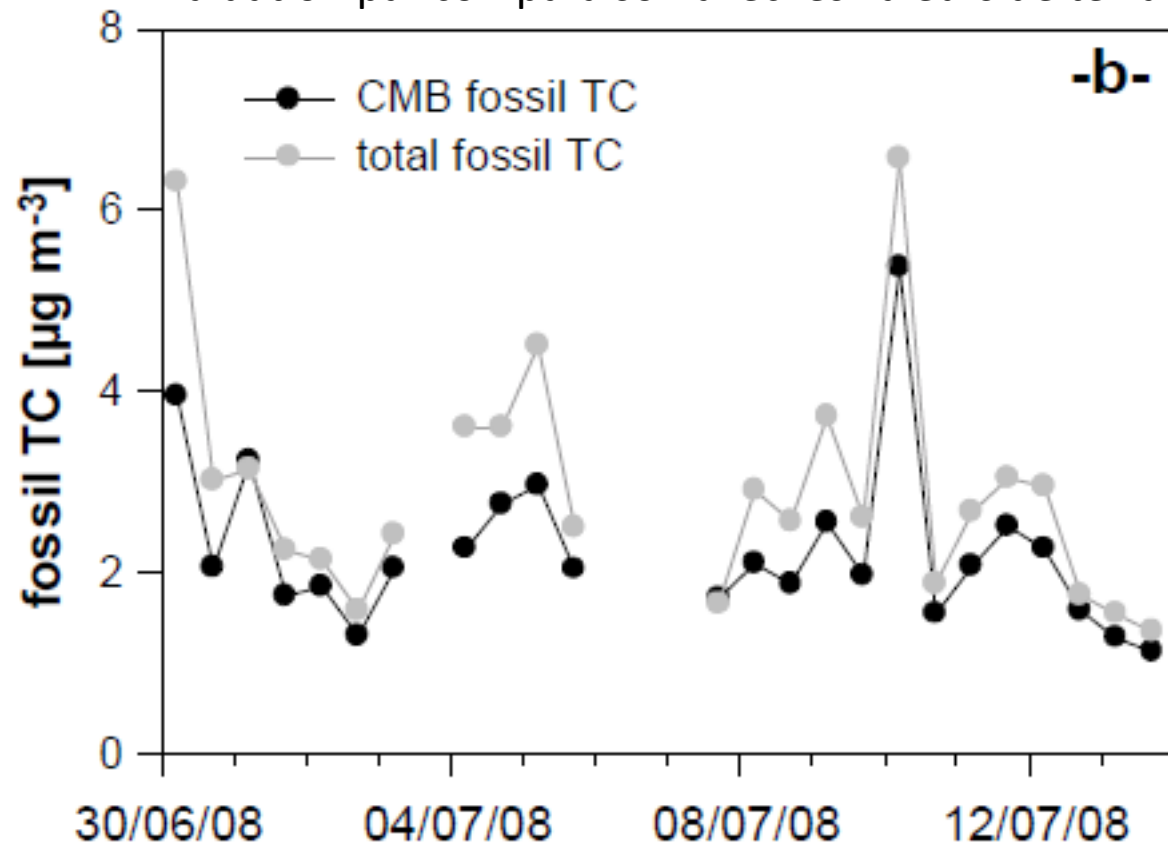
$$\chi^2 = \min \sum_i [(C_i - \sum_j F_{ij} S_j)^2 / \sigma_{C_i}^2]$$

Ordinary Weighted Least Squares, Friedlander (1973)

Modèles source-récepteur (*Receptor Modeling*)

1. Le modèle CMB (Chemical Mass Balance):

Evaluation par comparaison avec les valeurs de terrain



Modèles source-récepteur (*Receptor Modeling*)

2. Le modèle PMF (Positive Matrix Factorization)

Principe: analyse factorielle des données (logiciel EPA-PMF)

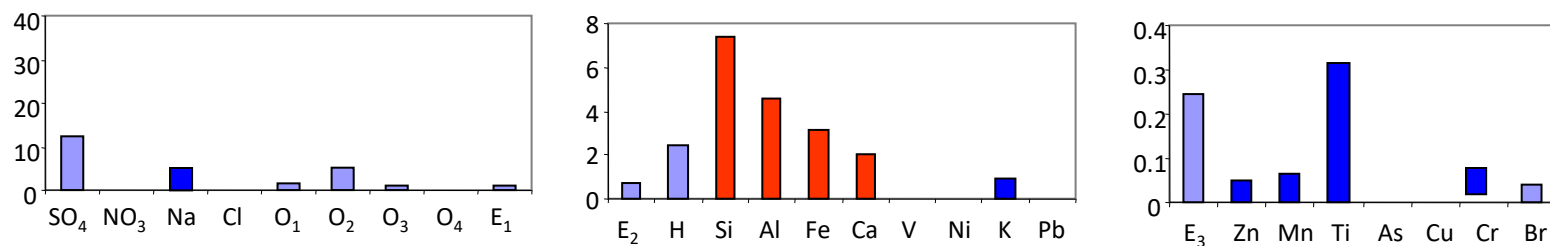
$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij}$$

Avec x: la matrice de données, f matrice des profil de sources, g matrice des évolutions temporelles, e matrice résiduelle

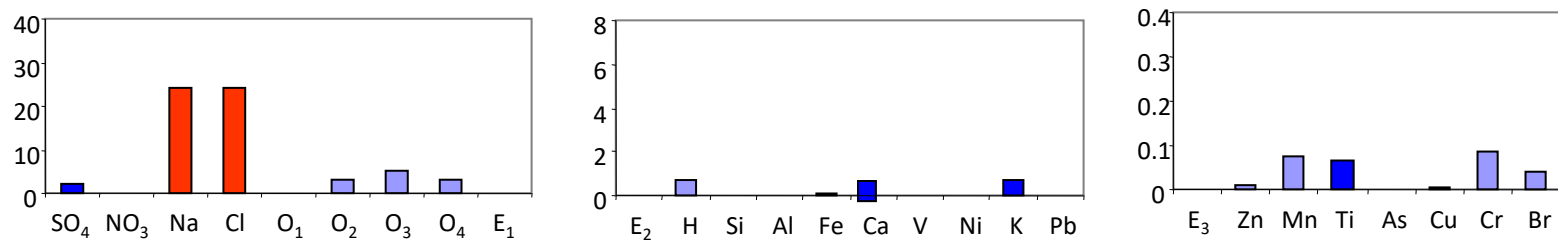
- Prise en compte des données sous limites de détection et des valeurs manquantes
- Pas besoin de profil *a priori*

Source Profiles from PMF (Mass %)

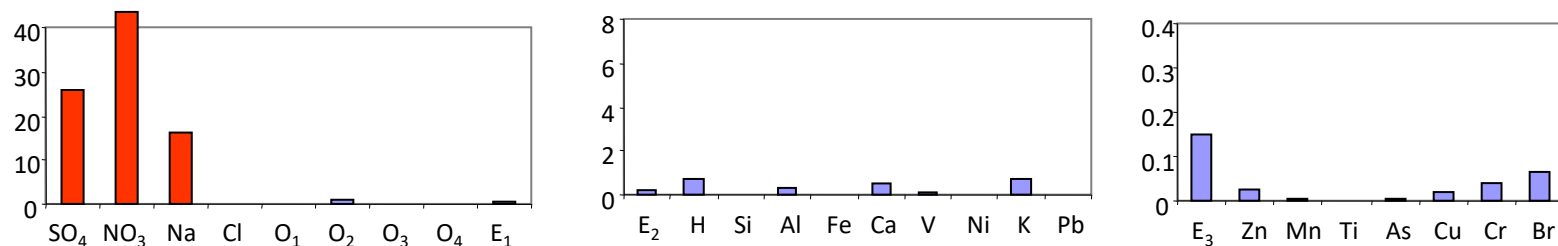
Road Dust



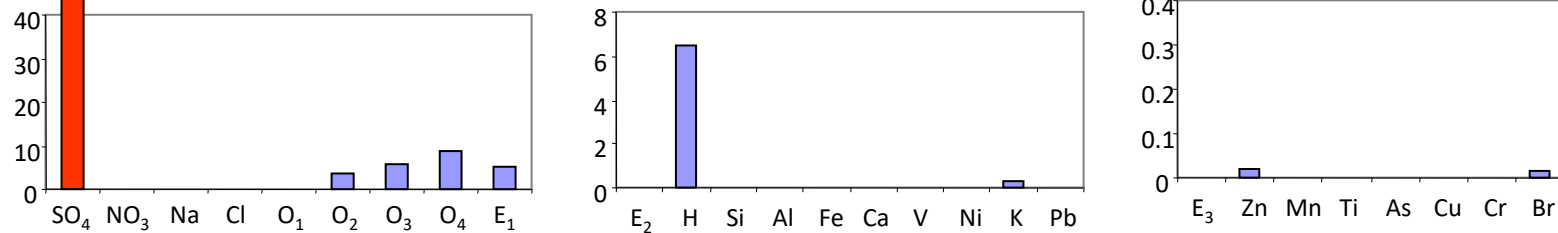
Marine



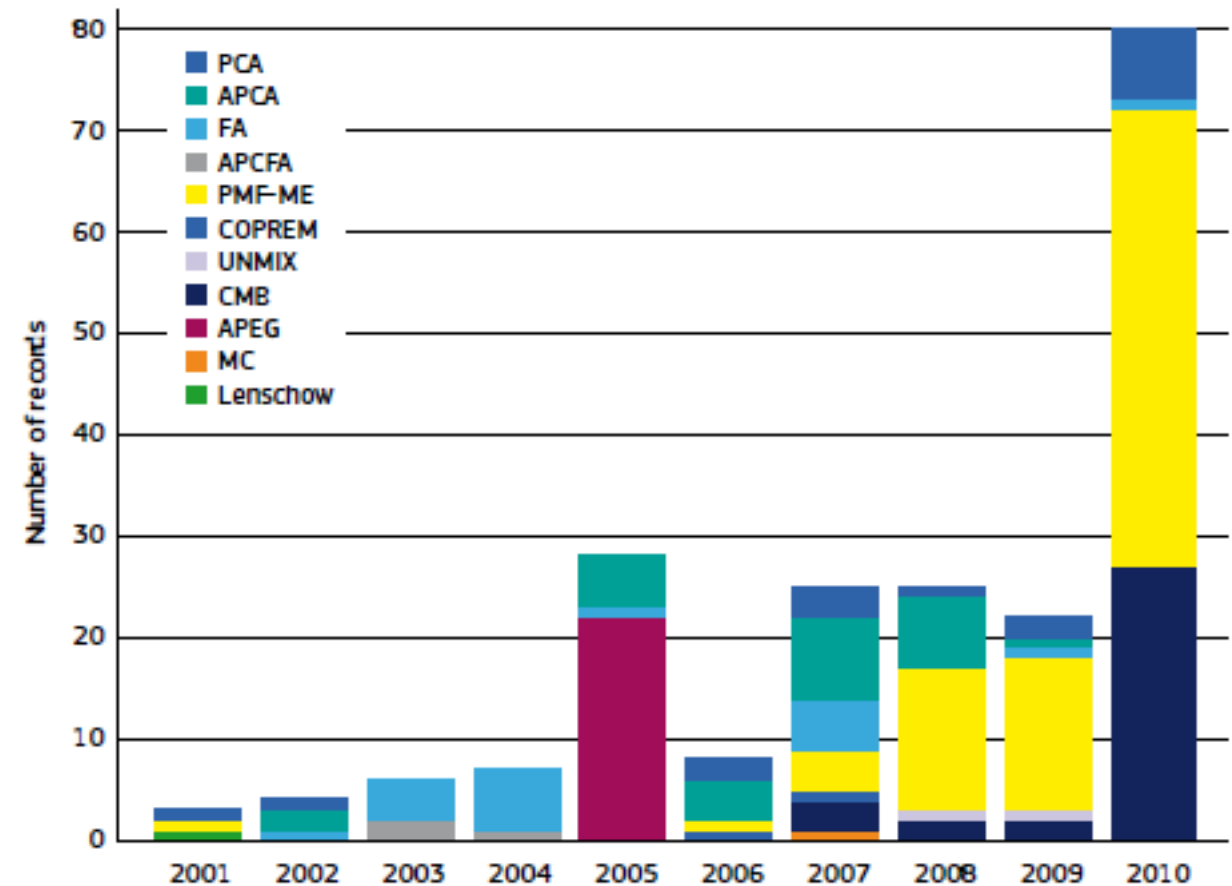
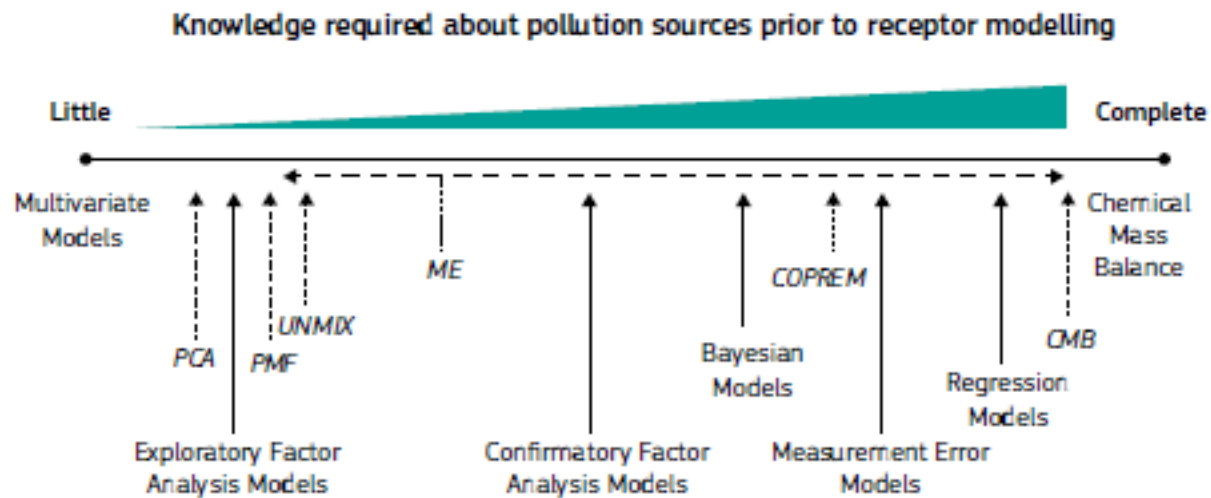
Marine/Secondary/Pulp Mill



Secondary



Modèles source-récepteur (*Receptor Modeling*)



Evolution des modèles récepteurs en Europe depuis 2001