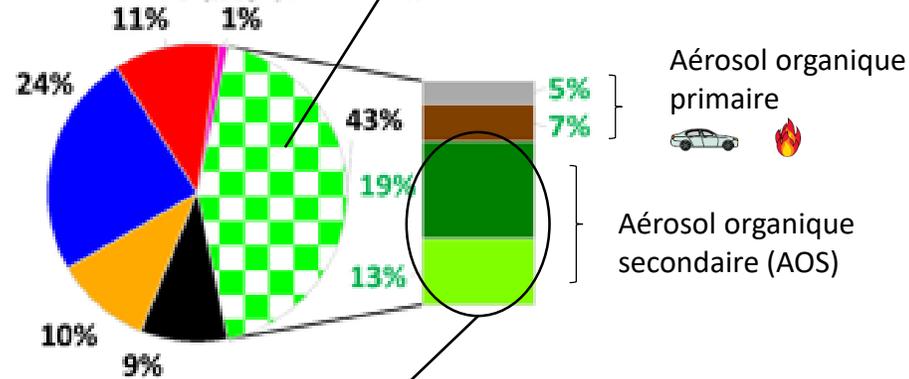


Caractérisation des Composés Organiques Volatils (COV) en 2020 et 2021 et étude des sources des COV et de l'Aérosol Organique (AO) en été 2020 au SIRTA

Leïla Simon^{1,2}, Valérie Gros¹, Jean Eudes Petit¹, Francesco Canonaco³, Jay Slowic⁴, François Truong¹, Carmen Kalalian¹, Caroline Marchand², Olivier Favez²

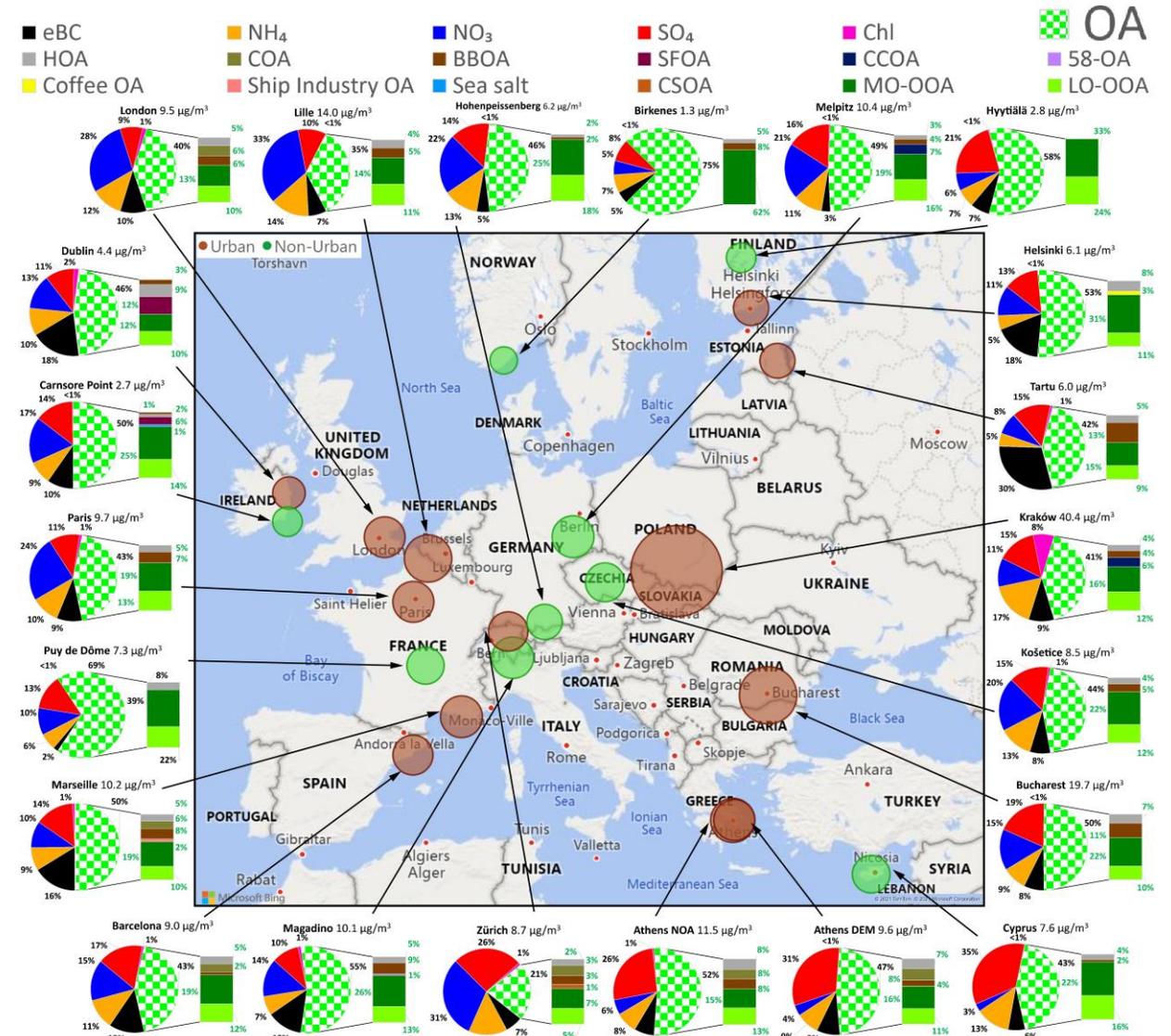
Contexte : aérosols organiques

Paris



AOS ~30% des PM1 totales : difficile de les relier à leurs sources

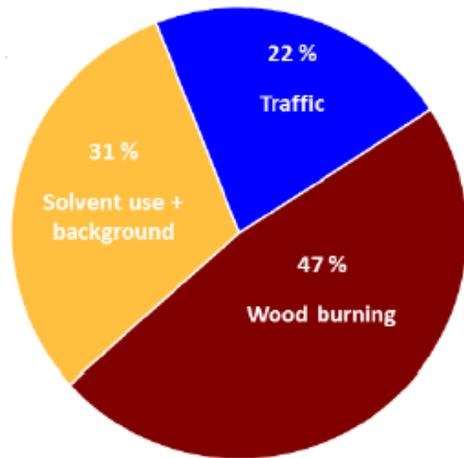
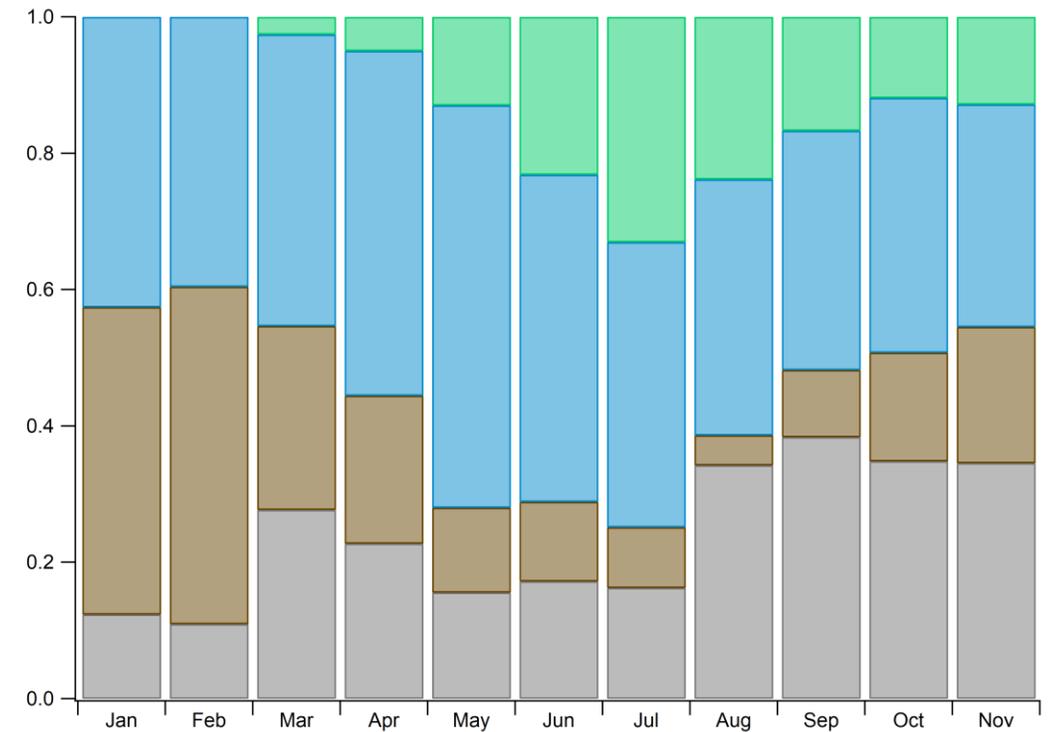
→ Etude de leurs **précurseurs gazeux** (composés organiques volatils)



Chen et al, 2022

Contexte : composés organiques volatils (COV) en Ile-de-France

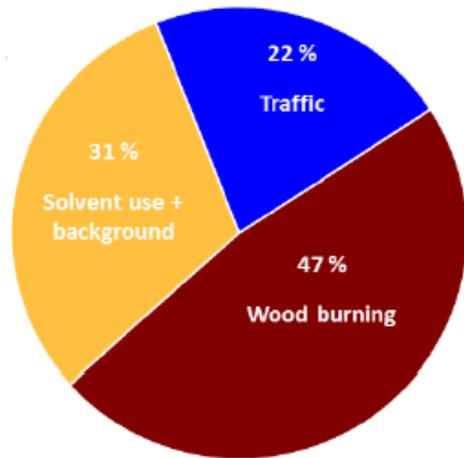
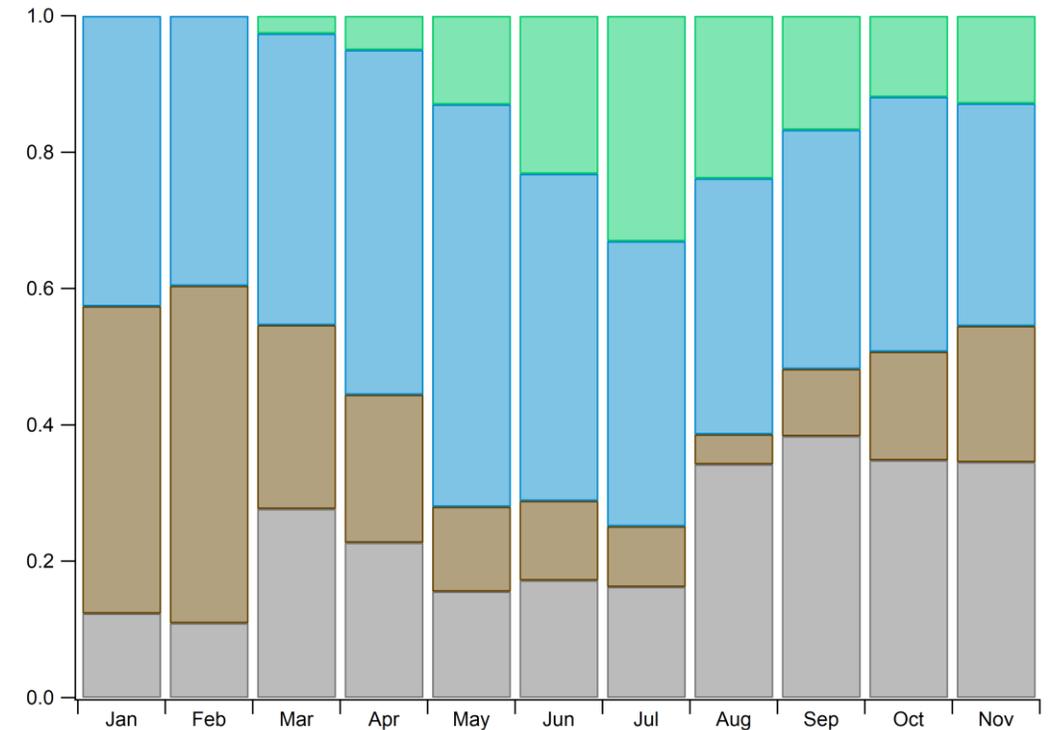
Campagne d'un an à Paris (*Baudic et al, 2016*)
 Augmentation du chauffage au bois l'hiver (40-50%) et augmentation de la source biogénique l'été (jusqu'à 30%)



Campagne d'hiver au SIRTA (*Languille et al, 2020*)
 Sources principales : chauffage au bois, trafic, utilisation de solvants + bruit de fond

Contexte : composés organiques volatils (COV) en Ile-de-France

Campagne d'un an à Paris (*Baudic et al, 2016*)
 Augmentation du chauffage au bois l'hiver (40-50%) et augmentation de la source biogénique l'été (jusqu'à 30%)



Campagne d'hiver au SIRTA (*Languille et al, 2020*)
 Sources principales : chauffage au bois, trafic, utilisation de solvants + bruit de fond

- Mise en place mesures long-terme COV au SIRTA
- Etude des COV pour mieux documenter et comprendre leur variabilité et celle de leurs sources
- Utilisation des données COV pour mieux comprendre l'aérosol organique

Station de mesures SIRTA z5



Credit: JE Petit



Mesures de gaz réactifs (NO_x , O_3) et des aérosols (composition chimique, concentration, distribution par taille)



Credit: JC Dupont



ACSM

Spectromètre de masse quadripôle, ionisation par impact électronique

- Mesures en continu depuis 2012
- Mesure la **composition chimique des NR-PM₁**
- Matière organique, NO_3 , SO_4 , NH_4 , Cl
- Résolution temporelle ~30min

Mise en place mesures COV

PTR-Quad-MS

Spectromètre de masse quadripôle, ionisation par transfert de proton



- Mesures long terme démarrées en janvier 2020
- 31 m/z mesurées correspondant à des **composés organiques volatils d'intérêt** → **soumission à ACTRIS-Ebas**
- Résolution temporelle ~5min
- Blancs, calibrations réguliers
- Contrôle qualité des données



mass	compound(s)	mass	compound(s)	mass	compound(s)
31	Formaldehyde (proxy)	63	DMS	97	Furfural
33	Methanol	69	Isoprene+Furan	99	Furandione
42	Acetonitrile	71	MVK+MACR	107	C8-Aromatics
45	Acetaldehyde	73	MEK	111	Benzenediol
46	Ethylamine+NO ₂ ⁺	75	Methylacetate	121	C9-Aromatics
47	Ethanol+Formic acid	79	Benzene	137	MonoTerpenes
57	Propenal+	81	MTs' fragments	139	Nopinone
58	Allylamine	83	Methylfuran	147	Dichlorobenzene
59	Acetone	85	Methylbutenone	151	Pinonaldehyde
60	Trimethylamine	87	Butanedione		
61	Acetic acid	93	Toluene		



Marqueurs chauffage au bois

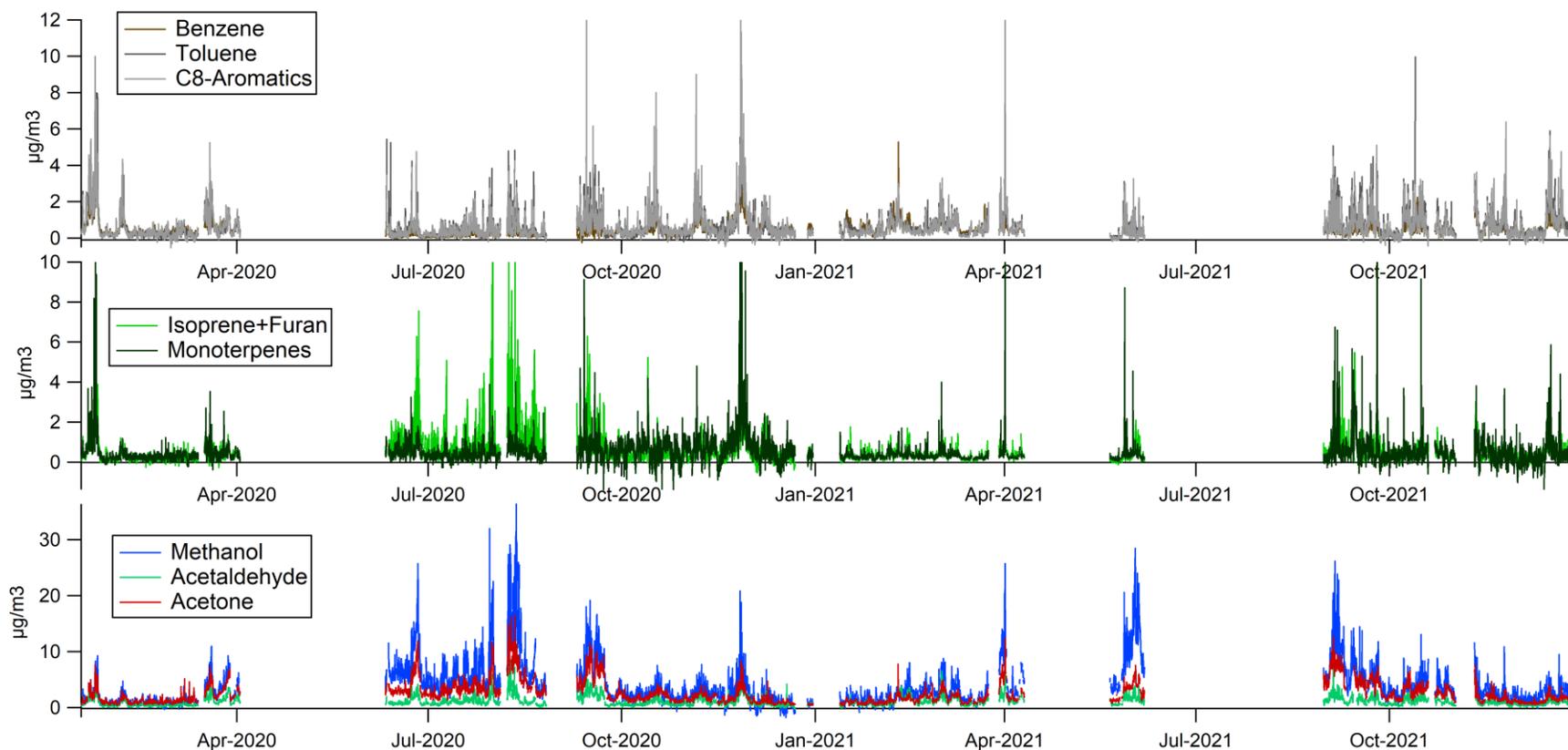
Marqueurs trafic



Marqueurs biogéniques



Variabilité temporelle des COV



Aromatiques –
primaires
anthropiques



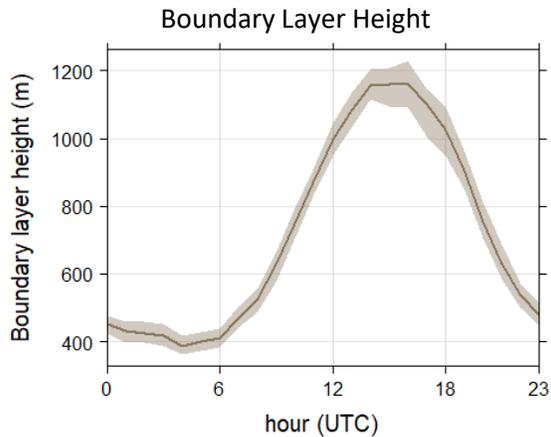
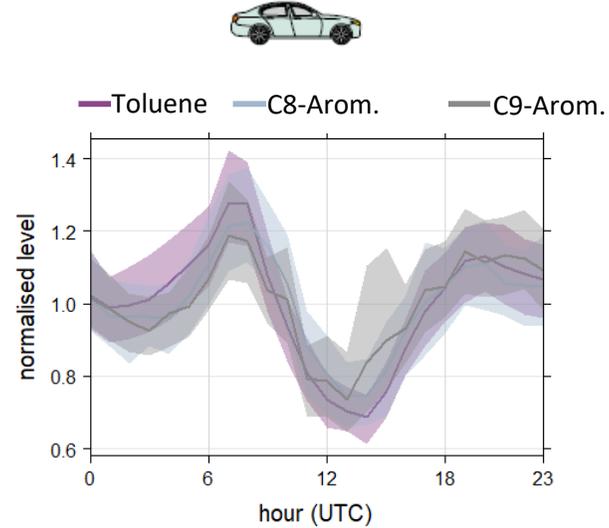
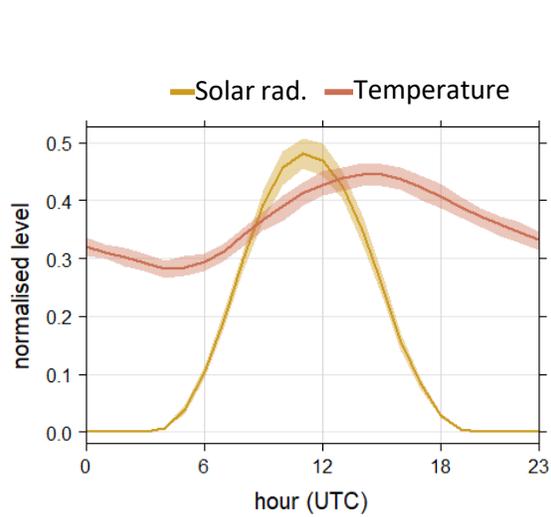
Biogéniques et
anthropiques
– primaires



Oxygénés – primaires
& secondaires +
sources mixtes

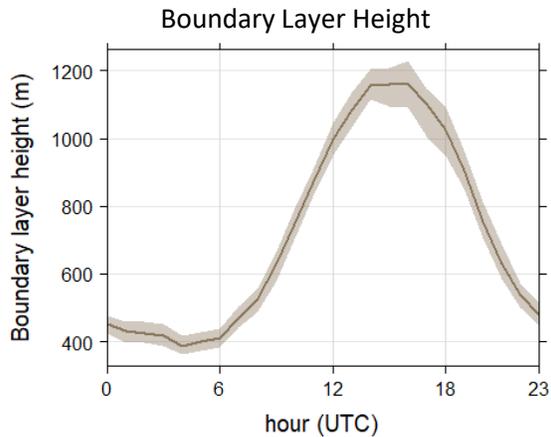
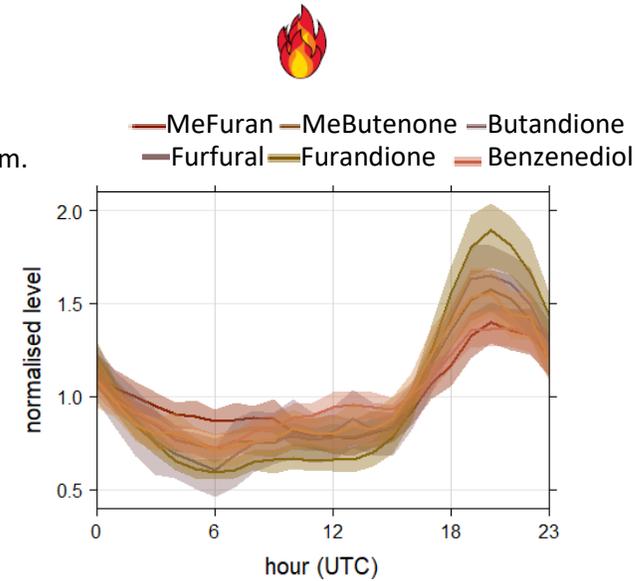
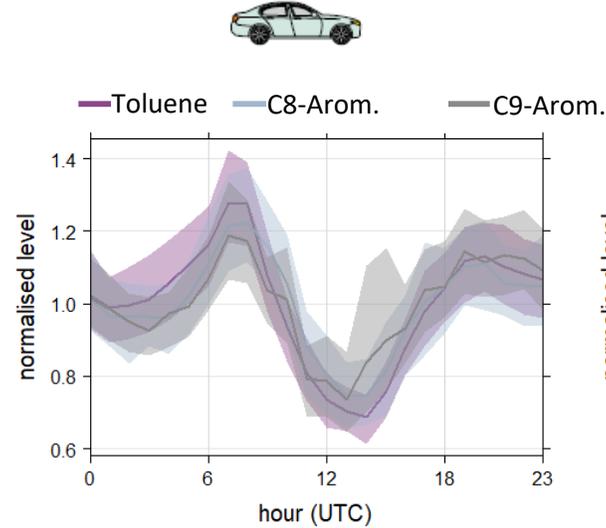
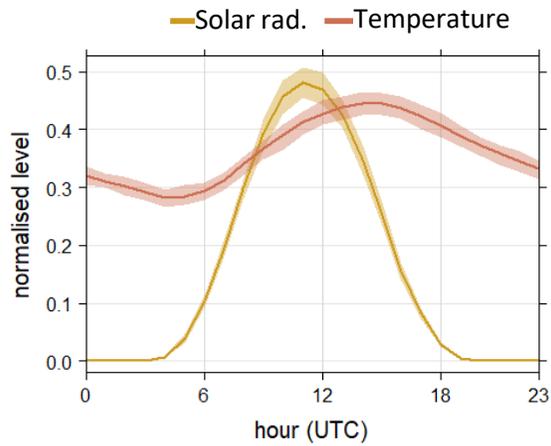
En hiver: composés aromatiques élevés car sources actives (chauffage au bois, trafic) et couche limite basse
En été: oxygénés et biogéniques élevés car source biogénique importante (température et rayonnement augmentent)

Variabilité diurne des COV



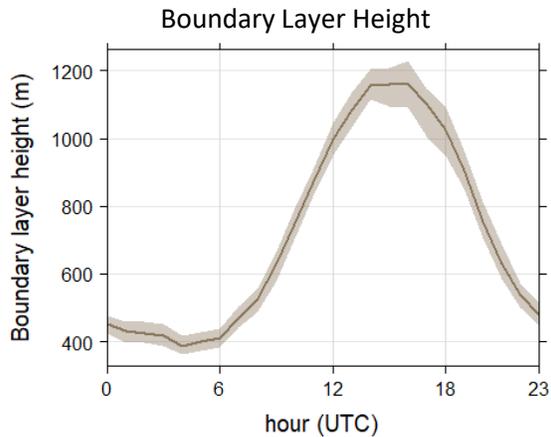
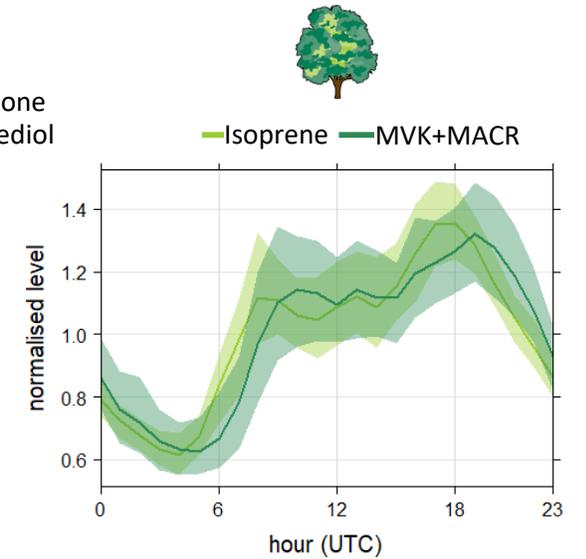
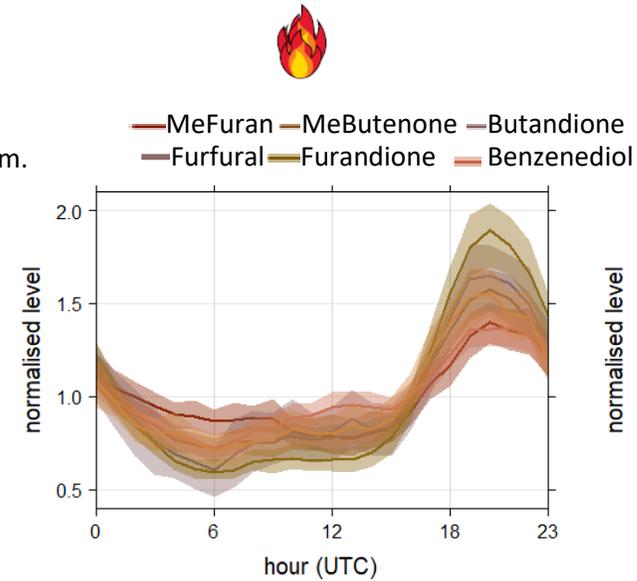
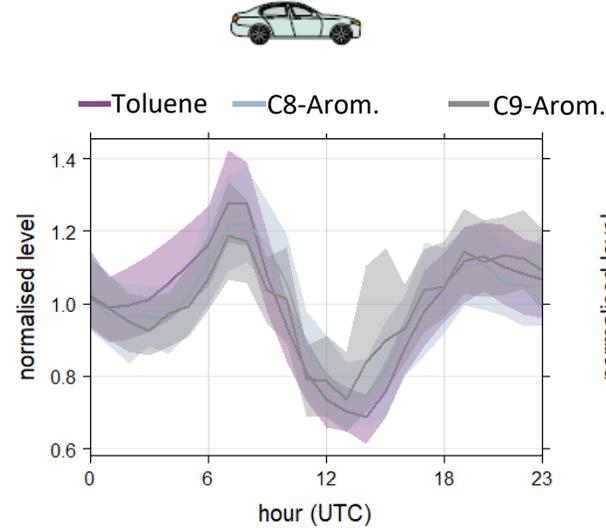
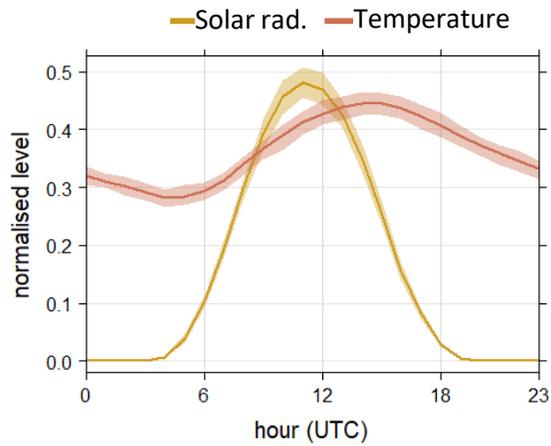
Cycles diurnes du toluène et des C8- et C9-Aromatiques: liés aux émissions du **trafic**, importantes aux heures de pointe (matin et soir)

Variabilité diurne des COV



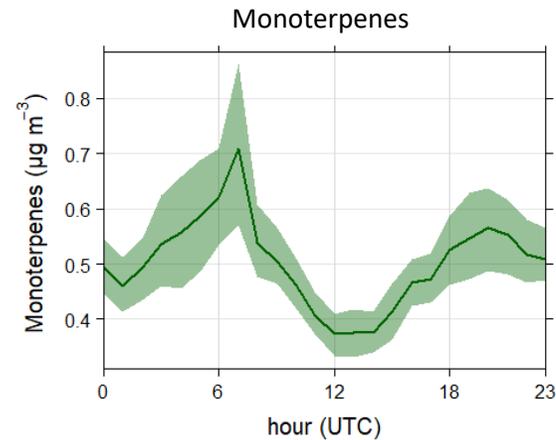
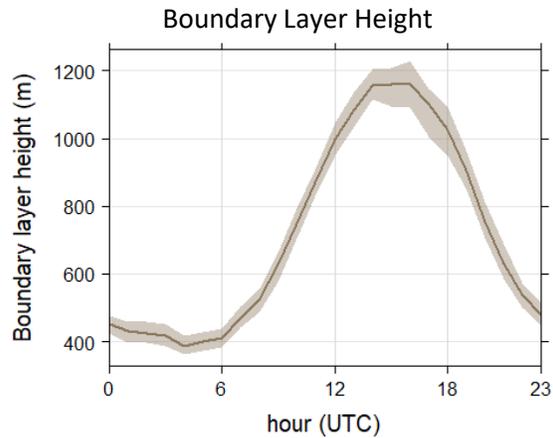
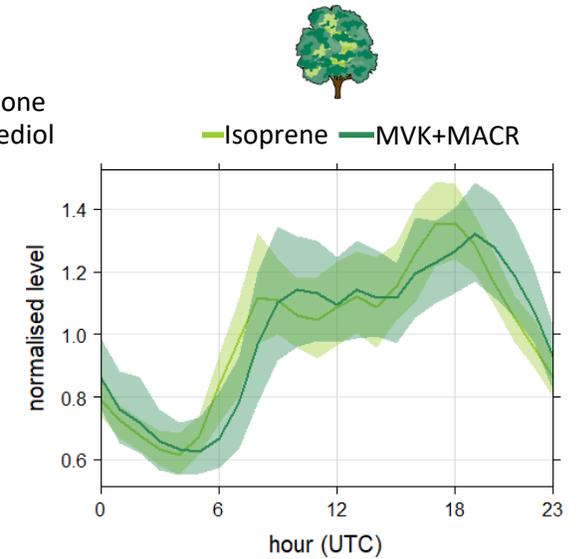
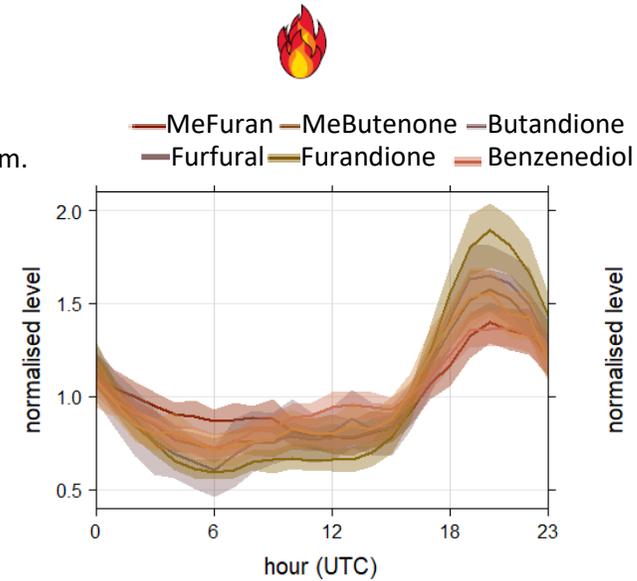
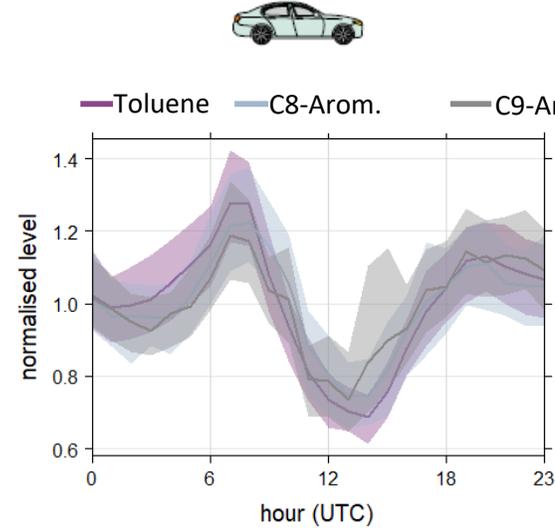
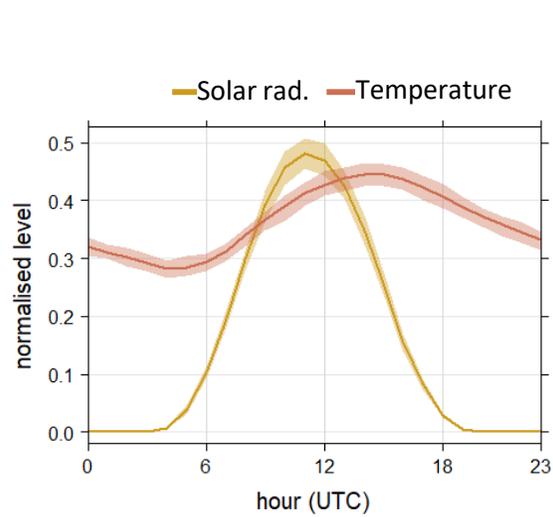
Cycles diurnes de marqueurs spécifiques de la source **combustion de biomasse** (Languille et al, 2020): pic le soir dû au chauffage au bois résidentiel

Variabilité diurne des COV



Cycle diurne de l'isoprène (globalement majoritaire par rapport au furan) et de ses produits d'oxydation (MVK + MACR) : émissions **biogéniques** liées à la température et au rayonnement

Variabilité diurne des COV

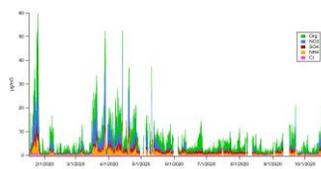


Monoterpènes: composés classiquement biogéniques, on s'attend donc à un cycle diurne typique « biogénique » mais il semble plutôt « trafic »

Méthodologie détermination des sources



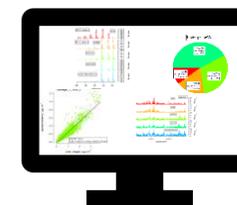
1. Echantillonnage en station
= observations en air ambiant



2. Traitement et
validation des données



3. Analyse statistique : modèle PMF
(Positive Matrix Factorization)



4. Evaluation du modèle &
interprétation des résultats



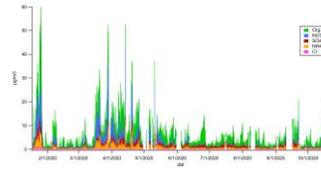
5. Identification des sources
et de leurs contributions

Détermination des sources Composés Organiques Volatils



PTRMS

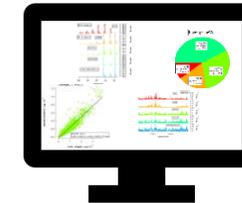
1. Echantillonnage en station
= observations en air ambiant



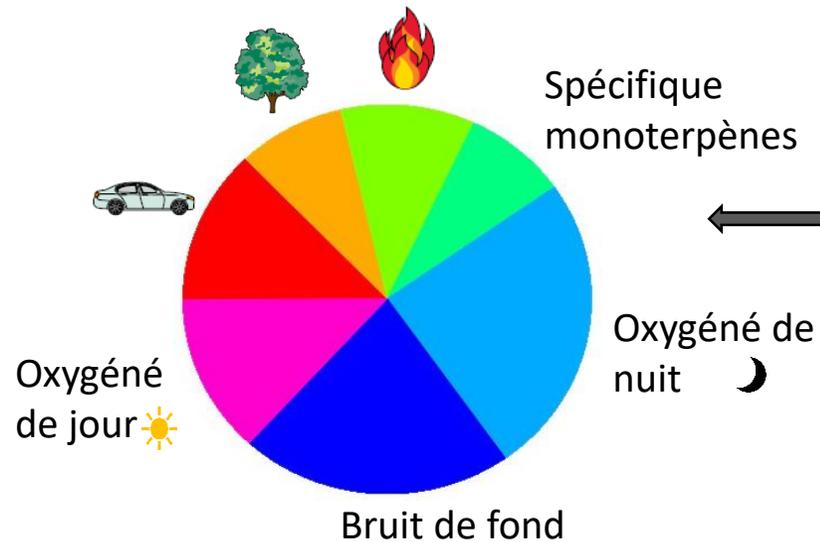
2. Traitement et
validation des données



3. Analyse statistique : modèle PMF
(Positive Matrix Factorization)



4. Evaluation du modèle &
interprétation des résultats



5. Identification des sources et de leurs contributions

Détermination des sources Aérosols Organiques

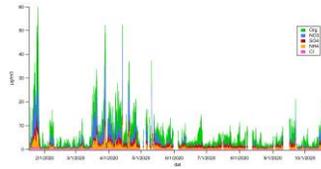


ACSM



1. Echantillonnage en station
= observations en air ambiant

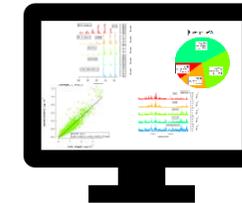
été 2020



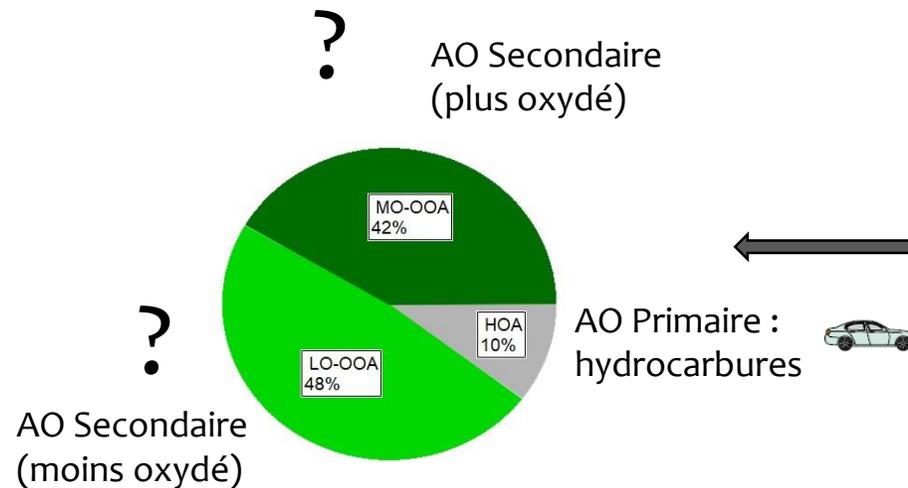
2. Traitement et
validation des données



3. Analyse statistique : modèle PMF
(Positive Matrix Factorization)



4. Evaluation du modèle &
interprétation des résultats



5. Identification des sources et de leurs contributions

Peu d'information sur l'aérosol organique secondaire

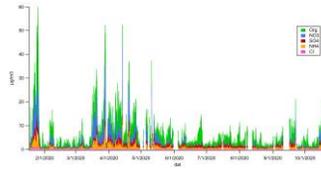
Détermination des sources COV + AO



PTRMS

ACSM

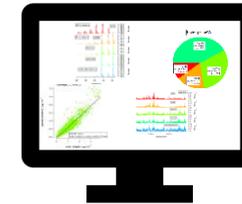
1. Echantillonnage en station
= observations en air ambiant



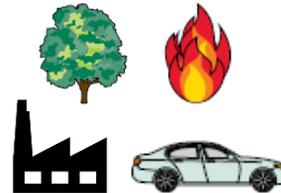
2. Traitement et
validation des données



3. Analyse statistique : modèle PMF
(Positive Matrix Factorization)



4. Evaluation du modèle &
interprétation des résultats



5. Identification des sources
et de leurs contributions

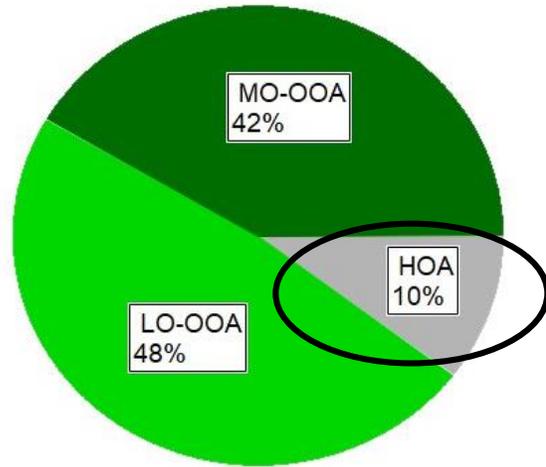
Challenging method!

→ analyse statistique sur **un jeu de données combiné ACSM-PTRMS sur l'été 2020**
6/10/2020-8/26/2020

Résultats – comparaison avec PMF ACSM seul

Résultats pour l'aérosol organique seulement

PMF ACSM

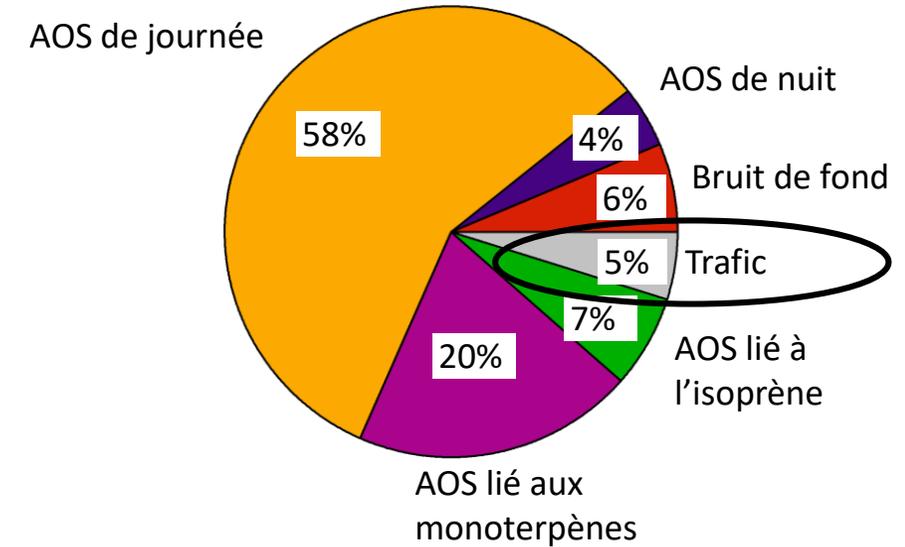


HOA → Aérosol Organique (AO) primaire de type hydrocarboné (lié au trafic)

LO-OOA → AO oxygéné moins oxydé

MO-OOA → AO oxygéné plus oxydé

PMF combinée



HOA 10% vs AO trafic primaire OA 5% → meilleure spécification du facteur

Nouveaux facteurs obtenus : précurseurs- et processus-spécifiques
→ montre l'intérêt d'ajouter des traceurs gazeux dans la PMF

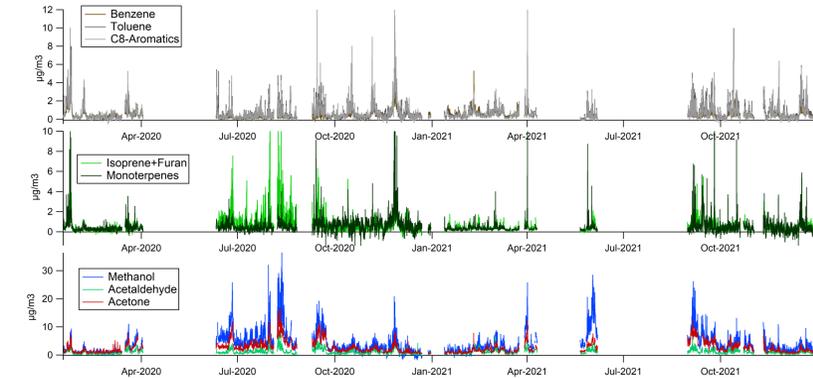
Conclusions

- Mise en place mesures long-terme COV par PTR-MS au SIRTA
- Caractérisation de la variabilité temporelle des COVs en Ile-de-France
- Première analyse PMF combinée ACSM & PTR-MS
- Ajout des données PTR-MS permet d'obtenir des facteurs spécifiques de COVs traceurs (isoprène, monoterpènes)
- Séparation de l'AOS entre processus de jour et de nuit :
 - journée : photo-oxydation des COV → formation de particules
 - nuit : conditions favorisant la partition vers la phase particulaire
- Obtention d'un facteur plus spécifique du trafic primaire

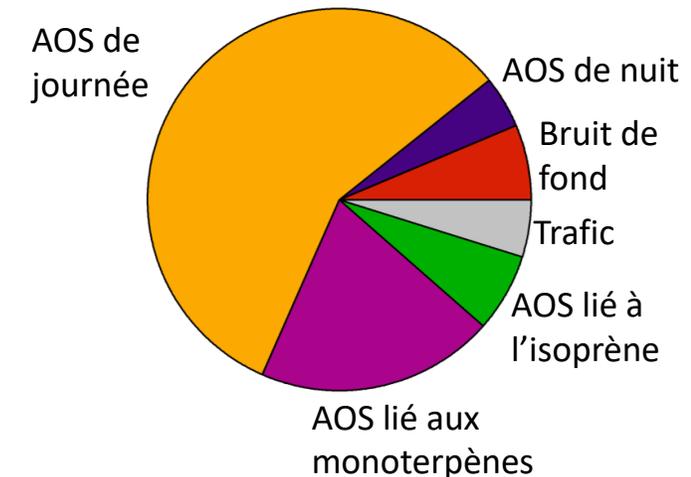
Perspectives

- Papier sur les premières mesures long-terme de COV en préparation
- Etude PMF combinée à finaliser (tests de sensibilité, incertitudes du modèle, ...)
- Application de cette méthodologie en hiver, sur des périodes plus longues et sur d'autres sites

Mesures long-terme COV



PMF combinée



PMF input preparation

ACSM

Original time
res: ~30 min

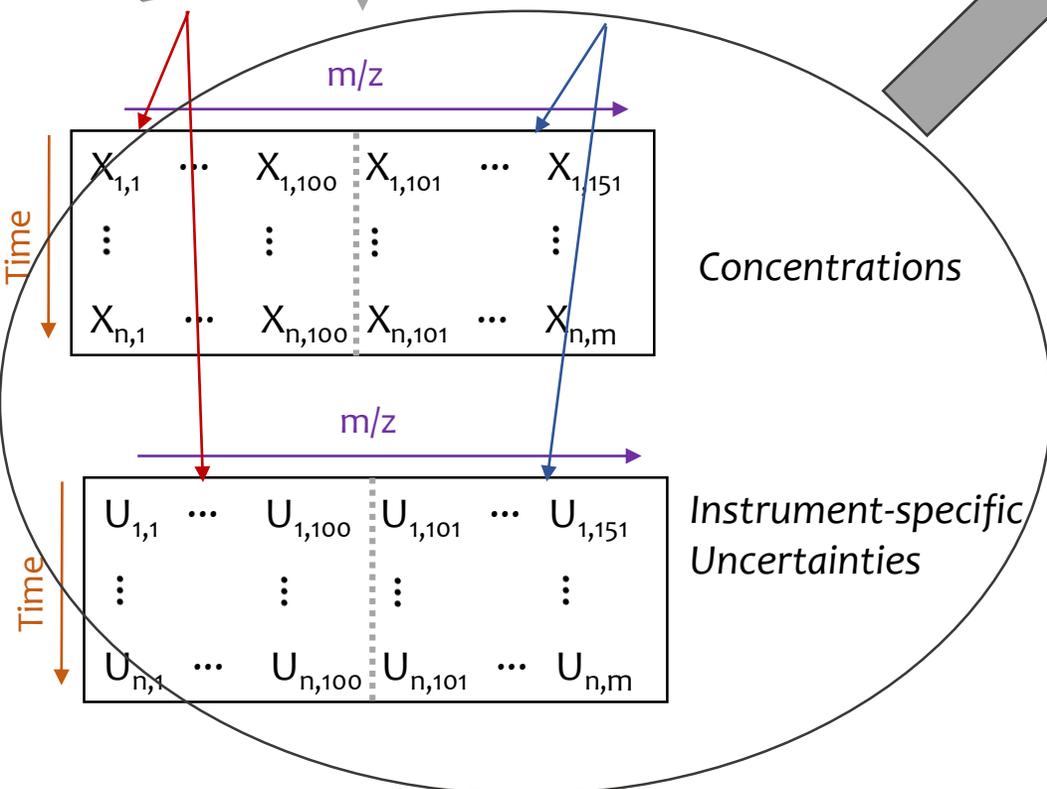


PTR-MS

Original time
res: ~5 min

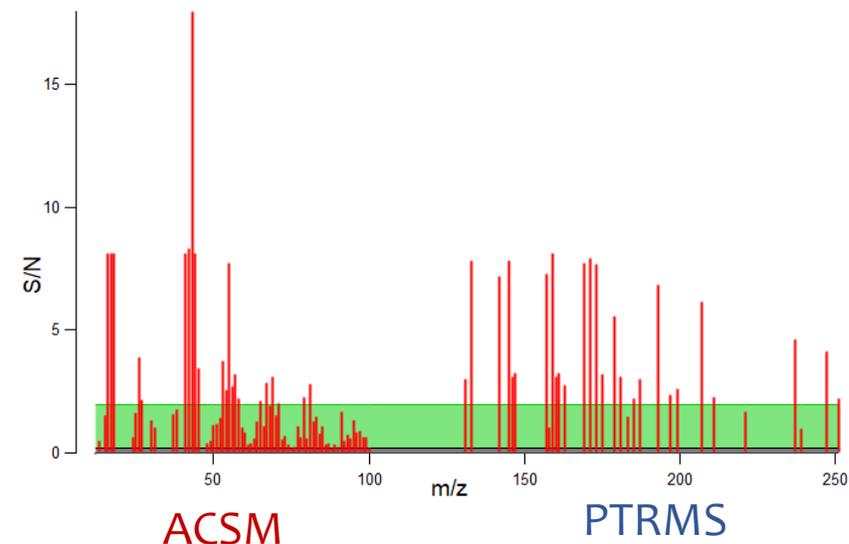


Averaged
to 1h



PMF Software (SoFi Pro)

1. Verify signal-to-noise ratios

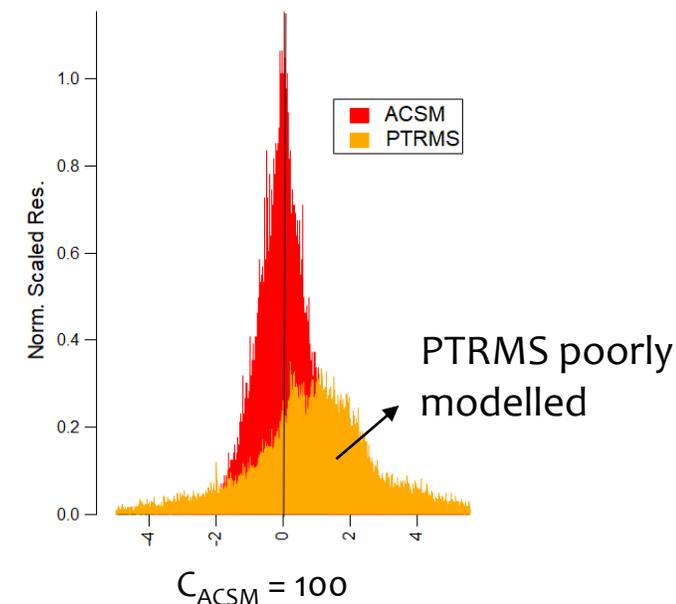
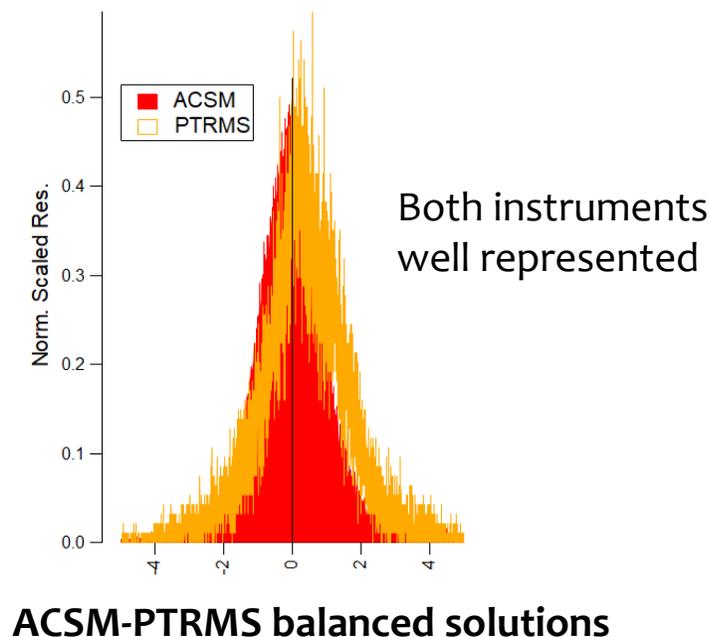
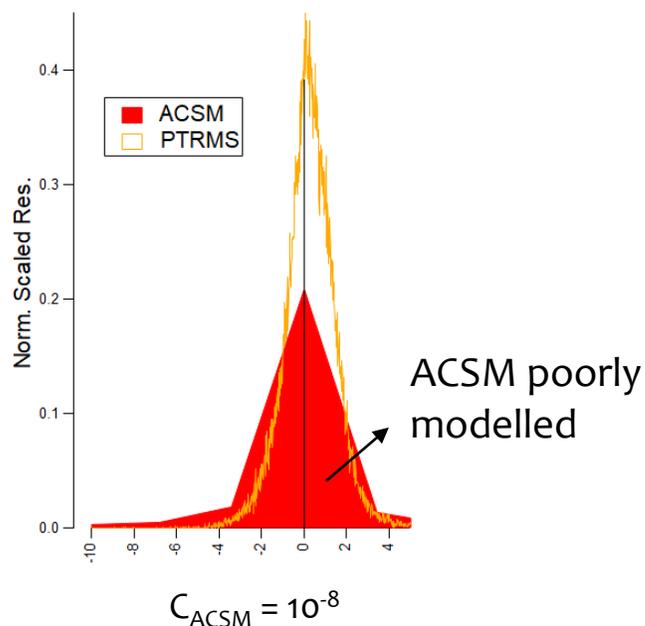


Slowik et al, 2010
Tong et al, 2022

2. Inspect residuals of both instruments

Inspect scaled residuals histograms of both instruments to ensure their representativity in the PMF

Monitor **uncertainties weighing factor** (C_{ACSM})

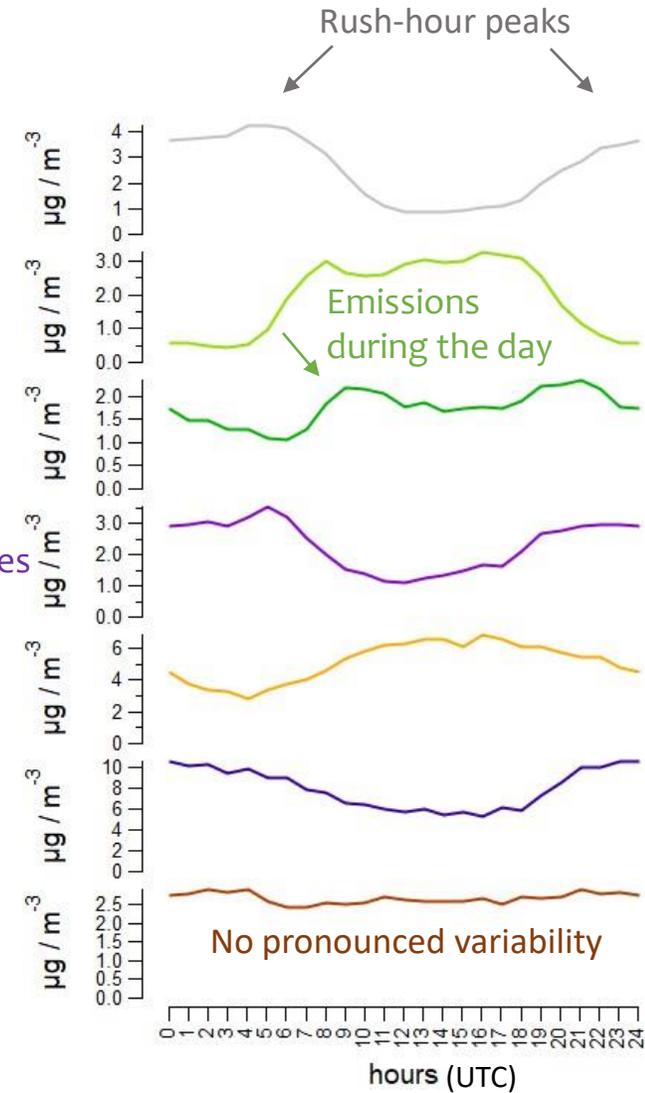
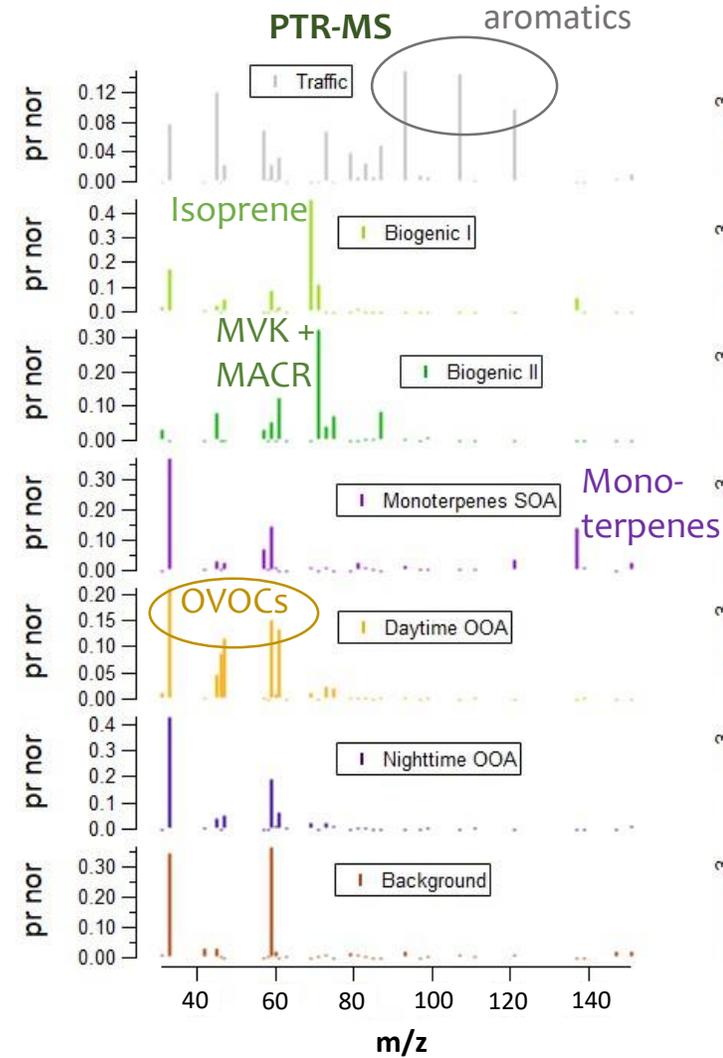
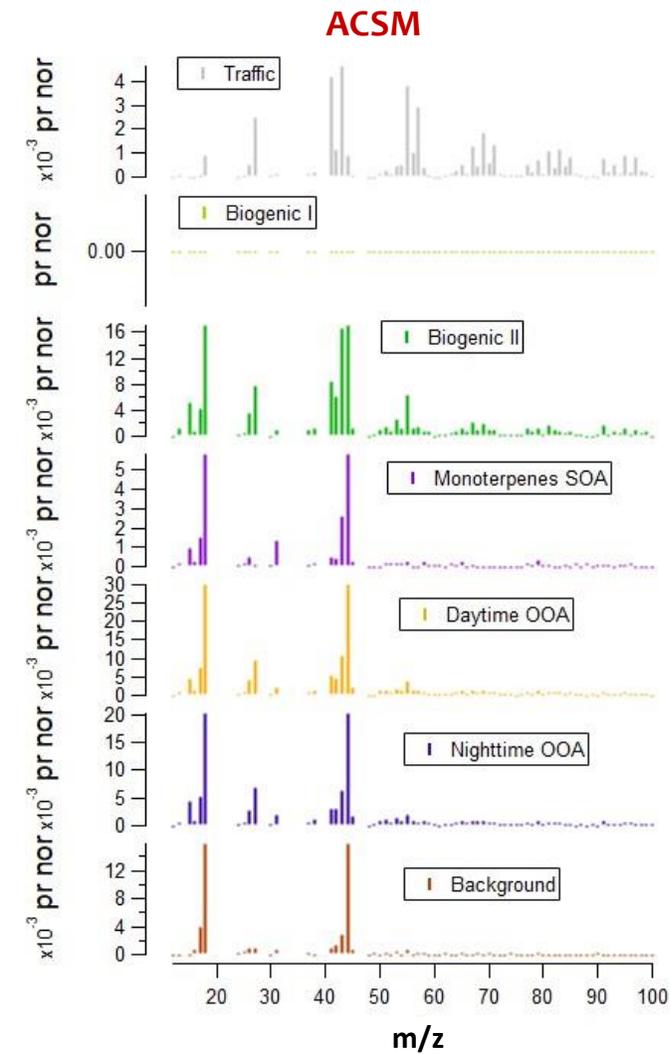


3. Tests for an environmentally reasonable solution

- constrain primary factors
- define criteria on factors and residuals for acceptance/rejections
- explore & define the number of factors needed
- interpret obtained factors based on previous knowledge

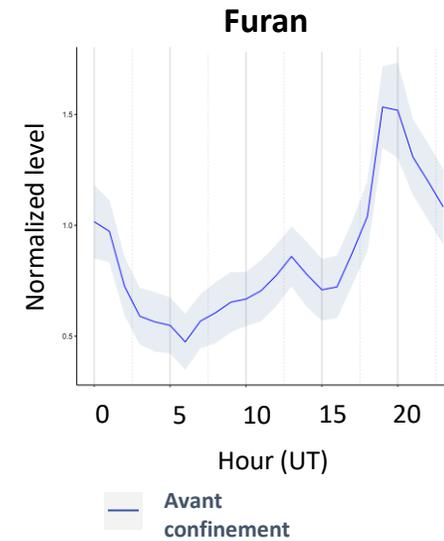
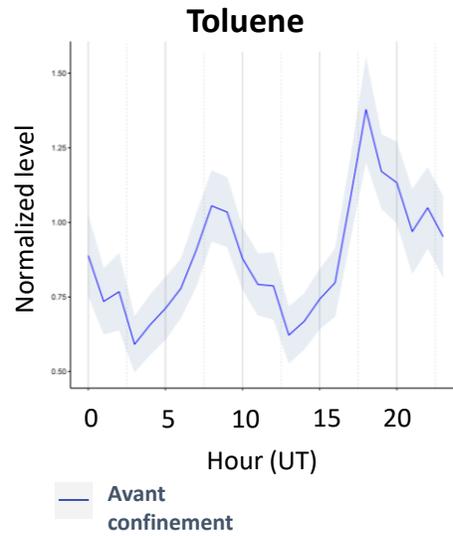
Slowik et al, 2010
Tong et al, 2022

Preliminary results – investigation of obtained factors



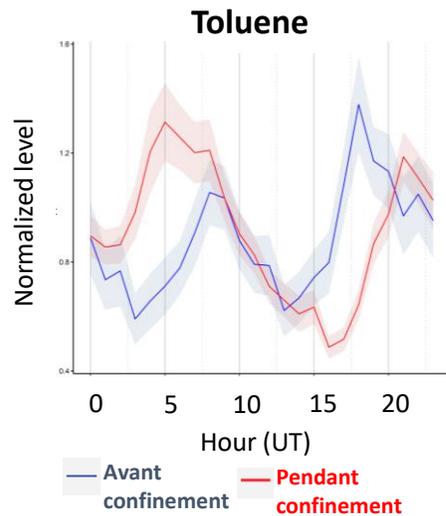
Impacts des confinements sur les COV

Avant confinement = 1-13 Mars
1^{er} confinement = 17-31 Mars

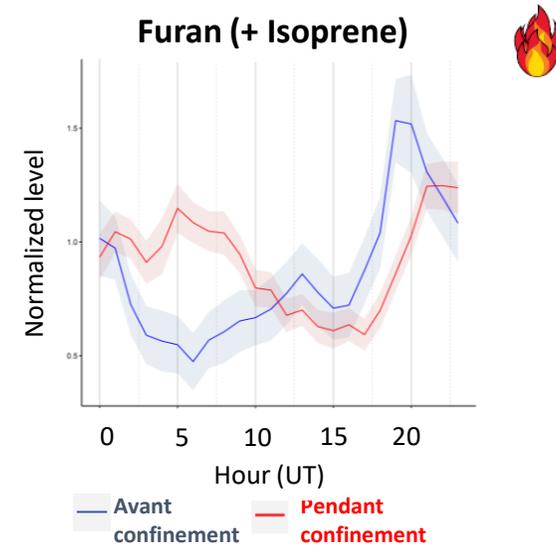


Cycles diurnes normalisés par la moyenne: ne pas tenir compte des niveaux mais de la forme

Impacts des confinements sur les COV



Avant confinement = 1-13 Mars
1^{er} confinement = 17-31 Mars



Changement dans le cycle diurne pendant le premier confinement: décalage des pics d'heures de pointe du matin et du soir

→ Potentiel impact sur la formation de particules secondaires

Changement dans le cycle diurne dû au changement dans les activités humaines: pic additionnel le matin

