

THESE DE DOCTORAT

Présentée à l'Université Lille 1 Sciences et Technologies

Par

Maxence MENDEZ

Pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences

Ecole Doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement
Spécialité : Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

Étude expérimentale de la réactivité hétérogène de particules ultrafines d'acides gras et modélisation de la composition chimique des aérosols à l'échelle régionale

Soutenue le 27 novembre 2012 devant la commission d'examen composée de :

Christian SEIGNEUR	Professeur, CEREAs, Ecole des Ponts ParisTech, Marne-la-Vallée	Rapporteur
Yuri BEDJANIAN	Chargé de recherche CNRS, ICARE, Orléans	Rapporteur
Nadine LOCOGE	Professeur, Ecole des Mines de Douai, Douai	Examinatrice
Christian GEORGE	Directeur de recherche CNRS, IRCELyon, Université Lyon 1, Lyon	Examineur
Valérie FEVRE-NOLLET	Maître de conférences, PC2A, Université Lille 1, Villeneuve d'ascq	Directrice
Denis PETITPREZ	Professeur, PC2A, Université Lille 1, Villeneuve d'ascq	Co-directeur

Numéro d'ordre : 40976

Vous ne possédez rien, en dehors des quelques centimètres cubes de votre crâne.

G. Orwell, 1984.

REMERCIEMENTS

Je remercie Messieurs Christian Seigneur et Yuri Bedjanian d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit de thèse et d'avoir fourni des remarques intéressantes sur mon travail.

Je remercie également Christian George de sa présence en tant qu'examineur et Nadine Locoge d'avoir présider le jury de thèse.

Merci également à mes directeurs et encadrants de thèse, j'ai nommé : Denis Petitprez, Valérie Nollet, Patrick Lebègue et Nicolas Visez. Ce travail est, finalement, un travail d'équipe. Merci Denis pour ta confiance et ta disponibilité durant ces trois années. Merci Valérie de m'avoir accompagné vers la recherche depuis près de 5 ans ! Merci Patrick pour ton aide, ta sympathie et ta patience lors des réunions « manips ». Merci Nicolas pour ton aide, pour le temps passé, pour les brainstormings que l'on a partagés, pour ta sympathie aussi et pour ton obstination.

Ce travail de thèse n'aurait pas été aussi fourni sans l'aide précieuse de Sylvie Gosselin. Merci Sylvie pour le temps passé à faire du soufflage de verre, préparer la méthode chromato, passer des échantillons, intégrer les pics chromato, participer à toutes nos réunions etc.

Merci à Jean-François Pauwels de m'avoir accueilli au laboratoire en 2007 et proposé ce sujet de thèse en 2009. Merci Jean-François pour vos cours de cinétique également.

Je remercie également Marion, Louise, Pauline, Nicolas, Guillaume pour toutes les discussions constructives et/ou stériles que l'on a pu avoir au labo ou en dehors, pour toutes les bizarreries qui ont pu se produire au 108, pour les apéros en sortant du labo, et pour tout un tas d'autres raisons qu'on n'évoquera pas là pour éviter les privées jokes. Merci à Raluca pour les pauses café/clope/chimie hétérogène.

Merci à tous ceux qui m'ont entouré au cours de la thèse, ceux qui s'y intéressaient (*ça fait chaud au cœur*) et ceux qui préféraient me parler d'autre chose (*c'est vraiment bien aussi*). Merci Juanca, Jean-Guy, Marion, Céline, Pierre, Martin, Les Choupix, Beufa, Docteur, Mélodie, Domitille, Benj, Judith & Mathieu, Anne-Fred & Renaud, John, Paul, George, Ringo et tous les autres que je n'ai pas le temps de citer, comme l'équipe *Bowling*, l'équipe *Bray-Dunes* ou l'équipe *Poker*. Merci à mes parents, à mon frère et à toute ma famille, à ceux qui sont présents autant qu'autres.

Merci Virginie, merci pour tout. Merci de m'avoir soutenu au début de la thèse, de m'avoir supporté à la fin. Merci pour tout ce que tu m'apporte tous les jours et tout ce que tu feras encore.

SOMMAIRE

Introduction1

1 Le contexte et les objectifs de la thèse.....5

1.1	Les généralités	7
1.1.1	Structure verticale de l'atmosphère.....	7
1.1.2	La Couche Limite Atmosphérique	9
1.2	Les particules d'aérosols dans l'atmosphère	11
1.2.1	Les sources.....	11
1.2.2	Les caractéristiques physicochimiques	12
1.2.2.1	Mode de formation	12
1.2.2.2	Caractérisation granulométrique.....	14
1.2.2.3	Représentation mathématique de la distribution en taille des aérosols	15
1.2.3	Les impacts	17
1.2.3.1	Les impacts météorologiques.....	17
1.2.3.2	Les impacts climatiques	17
1.2.3.3	Les impacts sanitaires	18
1.3	La matière organique particulaire.....	19
1.3.1	Les généralités.....	20
1.3.2	Les acides gras au sein des particules	21
1.3.2.1	Les sources biogéniques.....	22
1.3.2.2	Les sources anthropiques	22
1.4	Les polluants gazeux	23
1.4.1	Les polluants primaires.....	23
1.4.1.1	Les oxydes d'azote	23
1.4.1.2	Les Composés Organiques Volatils	24
1.4.2	Les polluants secondaires	25

1.4.2.1	L'ozone.....	25
1.4.2.2	Les radicaux hydroxyles.....	26
1.4.2.3	Le chlore radicalaire	26
1.5	La chimie atmosphérique hétérogène	27
1.5.1	La réactivité gaz-particule.....	28
1.5.2	Le modèle des résistances.....	29
1.5.3	Le coefficient de diffusion en phase gazeuse, Γ_{diff}	30
1.5.4	L'adsorption, S.....	31
1.5.5	Le coefficient d'accommodation massique, α	31
1.5.6	La solubilité de l'espèce gazeuse dans la phase condensée, Γ_{sol}	32
1.5.7	La réactivité hétérogène.....	32
1.5.7.1	A l'intérieur de la particule, Γ_{reac}	32
1.5.7.2	A la surface de la particule, Γ_s	33
1.5.8	La diffusion au sein de la particule, Γ_{diff-B}	33
1.5.9	Le coefficient de capture effectif, γ_{eff}	34
1.5.10	Le modèle de couches successives de Pöschl.....	35
1.6	La réactivité des acides gras sous forme particulaire: état de l'art.....	36
1.6.1	L'ozonolyse de l'acide oléique	36
1.6.1.1	Mécanisme réactionnel.....	38
1.6.1.2	Produits et rendements de réaction.....	40
1.6.2	Le système réactionnel hétérogène : acide palmitique et chlore.....	41
1.7	Les objectifs de la thèse.....	43
2	L'approche expérimentale en chimie hétérogène.....	47
2.1	Le réacteur à écoulement d'aérosols.....	49
2.1.1	Description du réacteur à écoulement d'aérosol.....	50
2.1.2	Le temps de séjour mesuré	53
2.1.2.1	Le temps de séjour en fonction de la position de l'injecteur mobile.....	54

2.1.2.2	Le temps de séjour en fonction du débit	55
2.2	Génération et caractérisation des réactifs.....	56
2.2.1	Génération d'aérosols d'acide gras par nébulisation d'une solution.....	56
2.2.1.1	Principe	56
2.2.1.2	Validation et résultats	58
2.2.2	Génération d'aérosols d'acide gras par nucléation homogène	62
2.2.2.1	Principe	62
2.2.2.2	Validation du dispositif et résultats.....	63
2.2.3	La génération d'ozone.....	65
2.2.3.1	Principe	65
2.2.3.2	Etalonnage des générateurs d'ozone	66
2.2.4	La génération de radicaux de chlore.....	67
2.3	Les méthodes mises en œuvre lors de cette étude	71
2.3.1	La détermination des paramètres cinétiques : mesure du coefficient de capture..	71
2.3.1.1	Suivi de l'espèce en phase gazeuse	72
2.3.1.2	Suivi de l'espèce en phase particulaire.....	73
2.3.2	La mesure granulométrique des particules	75
2.3.2.1	Le classificateur électrostatique	75
2.3.2.2	Le compteur de particules à condensation.....	77
2.3.2.3	Tests et calibration	78
2.4	Les analyses chimiques	81
2.4.1.1	L'analyse de la phase gazeuse	81
2.4.1.1.1	L'analyseur d'ozone.....	82
2.4.1.1.2	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	82
2.4.1.1.3	Le PTR-ToF-MS.....	83
2.4.1.2	L'analyse de la phase particulaire	83
2.4.1.2.1	La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM) 84	

2.4.1.2.2	La spectrométrie de masse aérosol (HR-ToF-AMS).....	86
2.5	Conclusion	87
3	Les résultats expérimentaux	90
3.1	Le système chimique : acide oléique – ozone.....	93
3.2	Le système chimique : acide palmitique – chlore radicalaire.....	116
4	La modélisation de la qualité de l'air.....	140
4.1	Généralités sur la modélisation de la physico-chimie de l'atmosphère.....	142
4.1.1	Définition d'un modèle déterministe eulérien.....	142
4.1.2	Les modèles développés pour l'étude de la qualité de l'air à échelle régionale....	143
4.1.3	Les applications	144
4.2	Les données d'entrée	145
4.2.1	Les données d'occupation des sols	145
4.2.2	Les données météorologiques	146
4.2.3	Les données d'émissions de polluants	147
4.3	Les inventaires spatialisés d'émissions de polluants	148
4.3.1	Définition.....	148
4.3.2	Les nomenclatures des activités polluantes	149
4.3.2.1	Selected Nomenclature for Air Pollution (SNAP).....	149
4.3.2.2	Source Classification Code SCC.....	150
4.3.3	Les inventaires d'émissions utilisés lors de cette étude.....	150
4.3.3.1	Le cadastre européen EMEP.....	150
4.3.3.2	Le cadastre régional.....	152
4.4	Les limitations.....	155
4.5	Mise en œuvre du système de modélisation	155
4.5.1	Méthodologie	155

4.5.1.1	Description du modèle Weather Research and Forecasting (WRF)	155
4.5.1.2	Le module WRF-Chem.....	156
4.5.1.3	Module de chimie phase gazeuse.....	157
4.5.1.4	Module de chimie hétérogène.....	157
4.5.2	Les domaines d'études.....	158
4.6	Conclusions	160

5 L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants.....162

5.1	Préparation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émission de polluants	164
5.1.1	Transposition du format européen au module WRF-Chem	164
5.1.2	L'interpolation spatiale.....	166
5.1.3	La répartition temporelle des données d'émission	168
5.1.3.1	Application des coefficients mensuels d'émission par SNAP et par pays	168
5.1.3.2	Application des coefficients horaires d'émission par SNAP et par jour	169
5.1.4	La conversion chimique des données d'émission.....	170
5.1.4.1	Spéciation	170
5.1.4.2	Agrégation.....	171
5.1.5	L'ajout de la spéciation chimique des aérosols.....	172
5.2	Application et validation du système	174
5.2.1	Paramétrisation choisie pour cette étude.....	174
5.2.1.1	Périodes modélisées	175
5.2.1.2	Paramétrisation choisie.....	176
5.2.2	La méthode statistique	177
5.3	La validation statistique.....	178
5.3.1	L'analyse de la simulation météorologique.....	178
5.3.2	La concentration des polluants réglementés.....	179

5.3.3	La composition chimique des particules ultrafines	181
5.4	Résultats	181
Conclusion.....		216
Bibliographie		222

Liste des figures

Figure 1 : Profil vertical de température de l'atmosphère.....	7
Figure 2 : Evolution temporelle de la couche limite atmosphérique (heure UTC en abscisse), [Stull, 1988]......	10
Figure 3 : Schéma des modes de formation des aérosols selon le diamètre. Adapté de Whitby [5]	14
Figure 4 : Représentation d'une distribution arbitraire d'aérosols.....	15
Figure 5 : Résumé des principales composantes du forçage radiatif sur le climat. Ces valeurs représentent les différences entre les forçages en 2005 et ceux en 1750 (date du départ de l'ère industrielle) [8]......	18
Figure 6 : Vue schématique de l'appareil respiratoire humain et des zones impactées par les différentes tailles de particules [12]	19
Figure 7 : Composition des PM _{2,5} en atmosphère urbaine (adapté de Rogge <i>et al.</i> 1993).....	20
Figure 8 : Concentrations massiques en acide gras de 14 à 32 carbones de particules prélevées en milieu marin et continental (adapté de Mochida <i>et al.</i> 2002)	22
Figure 9 : Concentration de NO ₂ sur l'Europe moyennée sur 18 mois mesuré par le satellite ENVISAT de l'ESA. L'échelle de couleur correspond à 10 ¹⁵ molécule/cm ²	24
Figure 10 : Schéma de la chimie de l'ozone troposphérique illustrant le couplage entre les cycles chimiques des NO _x , HO _x et de l'ozone. RO ₂ se réfère aux radicaux peroxy. [23]	25
Figure 11 : Processus amenant à la formation de Cl (Rubasinghege et Grassian, 2012)	27
Figure 12 : Schéma des phénomènes suite à un choc moléculaire sur une phase condensée. A est l'espèce en phase gazeuse et B l'espèce en phase particulaire.	28
Figure 13 : Modèle des résistances appliqué au processus de capture.....	29
Figure 14 : Modèle des couches successives de Pöschl.....	36
Figure 15: Formule topologique de l'acide oléique	37
Figure 16 : Première étape de l'ozonolyse de l'acide oléique.....	38
Figure 17 : Deuxième étape du mécanisme d'ozonolyse de l'acide oléique	39
Figure 18 : Troisième étape de l'oxydation de l'acide oléique	39
Figure 19 : Vue de coupe du réacteur à écoulement d'aérosol	51
Figure 20 : Vue de dessus de la flasque supérieure du réacteur à écoulement d'aérosol	52
Figure 21 : Temps de séjour de l'ozone dans le réacteur à écoulement pour un débit total de 4 l/min et l'injecteur en position haute.....	54
Figure 22 : Mesure du temps de séjour de l'ozone au sein du réacteur à écoulement en fonction de la position de l'injecteur mobile. 0 indique la position haute tandis que 900 est la position basse de l'injecteur.....	55

Figure 23: Comparaison des temps de séjour estimés et temps de séjour moyen mesurés	56
Figure 24 : Vue schématique en coupe d'un atomiseur adapté de Neil [Neil, 2010]	57
Figure 25 : Schéma de principe de génération d'aérosols par atomisation d'une solution.	58
Figure 26 : Distributions d'aérosols d'acide oléique en fonction du débit de solution mère, en pointillé sont signalées les erreurs de mesures du compteur de particules lors du changement de mode de comptage.....	59
Figure 27 : Distributions d'aérosols d'acide oléique en fonction de la pression à l'entrée de l'atomiseur.....	60
Figure 28 : Concentrations d'aérosols d'acide oléique en fonction de la fraction non filtrée du flux d'aérosols et de la concentration en acide oléique de la solution mère.....	60
Figure 29 : Mode de la distribution d'aérosols d'acide oléique en fonction de la fraction non filtrée d'aérosols et de la concentration en acide oléique.....	61
Figure 30 : Schéma de principe d'un montage de génération d'aérosols par nucléation homogène.	63
Figure 31 : Evolution de la densité surfacique d'aérosol en fonction de la température de chauffe du ballon d'acide oléique entrainé à 0,5 l/min.....	64
Figure 32 : Evolution du mode de la distribution d'aérosols d'acide oléique en fonction de la température consigne.....	65
Figure 33 : Concentration d'ozone en fonction du débit d'air pour la longueur d'exposition maximum (l = 5,1 cm).	66
Figure 34 : Concentration d'ozone en fonction de la longueur d'exposition de la lampe pour un débit d'air synthétique Q = 2,6l/min en bleu et Q=1,4 l/min en rouge.	67
Figure 35 : Spectre d'émission des lampes BLB UVP	68
Figure 36 : Spectre infrarouge de l'acétone en sortie de l'AFT entre 1160 et 1260 cm ⁻¹ . En rouge, l'acétone en présence de Cl ₂ ; en bleu, l'acétone en présence Cl	69
Figure 37 : Spectre infrarouge de l'acétone en sortie de de l'AFT. En rouge, l'acétone en présence de Cl ₂ ; en bleu, l'acétone en présence Cl et les produits de réaction formés au cours de la réaction.	70
Figure 38 : Exposition au chlore atomique en fonction de la concentration en Cl ₂ pour Qtot = 4l/min et 8 lampes allumées	71
Figure 39 : Exposition au chlore atomique en fonction du nombre de lampes UV allumées pour un débit total Qtot = 4l/min et [Cl ₂] = 17,5 ppm (4,31 10 ¹⁴ molecule.cm ⁻³).	71
Figure 40 : a/ Schéma de principe du classificateur électrostatique ; b/ Schéma de principe du differential mobility analyzer (DMA) source TSI 3080 et TSI 3081L.....	76

Figure 41 : Schéma de fonctionnement du compteur de particules à condensation. Source TSI 3775.....	78
Figure 42 : Mesure granulométrique des PSL50 comparée à un ajustement par une loi log-normale.....	79
Figure 43 : Mesure granulométrique des PSL100 comparée à un ajustement par une loi log-normale.....	79
Figure 44 : Mesure granulométrique des PSL200 comparée à un ajustement par une loi log-normale.....	80
Figure 45 : Mesure granulométrique des PSL350 comparée à un ajustement par une loi log-normale.....	80
Figure 46 : Schéma de principe de la réaction entre un hydrogène labile et le BSTFA (Sigma Aldrich).....	85
Figure 47 : Etalonnage du TMS-AO à partir de solutions étalons fabriquées au laboratoire (l'acide oléique est silylé directement en solution). La concentration est exprimée en fonction de la concentration en étalon interne (tétradécane).....	86
Figure 48 : Schéma de fonctionnement d'un HR-ToF-AMS montrant les deux modes de détection à temps de vol.....	87
Figure 49 : Schéma de principe du réacteur à écoulement d'aérosols	89
Figure 50 : Vue schématique des données d'entrée utilisées par un modèle de chimie-transport	145
Figure 51 : Domaine de couverture du cadastre EMEP - grille 50x50km.....	151
Figure 52 : Maillage EMEP sur le nord ouest de l'Europe	151
Figure 53 : Carte administrative de la région Nord-Pas de Calais.....	153
Figure 54 : Maillage des émissions de NO _x pour une résolution de 2x2 km	154
Figure 55 : Vue des 3 domaines WRF simulés	158
Figure 56 : Schéma de principe de la préparation des émissions.....	166
Figure 57 : Attribution des émissions aux mailles WRF.....	167
Figure 58 : Emissions anthropiques de toluène (mol.km ⁻² .h ⁻¹).....	168
Figure 59 : Répartition mensuelle des émissions de polluants de la SNAP 2 - Chauffage résidentiel en France.....	169
Figure 60 : Répartition horaire des émissions de polluants de la pour un jour ouvré	170
Figure 61 : Méthodologie d'attribution des profils de spéciation.....	173

Liste des tableaux

Tableau 1 : Résumé des différents processus limitants permettant la détermination du coefficient de capture	35
Tableau 2: Récapitulatif des études d'ozonolyses de l'acide oléique	38
Tableau 3 : Rendements carbone mesurés des produits de l'ozonolyse de l'acide oléique.....	41
Tableau 4: Récapitulatif des coefficients de capture mesurés lors d'études entre des aérosols organiques et des espèces radicalaires (OH ou Cl).....	42
Tableau 5 : Temps de séjour moyen et maximum de l'ozone mesurés pour les débits de 1,8, 2,4, 3,2 et 4,0 l/min.....	55
Tableau 6 : Récapitulatif des modes et déviations standard lors des mesures des particules certifiées.	81
Tableau 7 : Catégorie d'occupation des sols de l'USGS.....	146
Tableau 8 : Niveau 1 de la nomenclature SNAP	149
Tableau 9: Caractéristiques des 3 domaines WRF	159
Tableau 10 : Extrait du tableau de spéciation des espèces EMEP adapté de PORG3 - UK.....	171
Tableau 11 : Extrait du tableau d'agrégation des espèces réelles en espèces RADM2 adapté de Carter.	172
Tableau 12 : Caractéristiques des jeux de données en entrée et sortie d'EASYWRF.....	174
Tableau 13 : Périodes modélisées par WRF-Chem	175
Tableau 14 : Récapitulatif des principaux paramètres choisis pour WRF-Chem.....	177
Tableau 15 : Coordonnées et altitudes des stations météorologiques de référence	179
Tableau 16 : Coordonnées des stations du réseau ATMO	180

Liste des acronymes

AFT	Aerosol Flow Tube
AG	Acides Gras
AOS	Aérosols Organiques Secondaires
APHENA	Air Pollution and Health: A Combined European and North American Approach
ARW	Advanced Research WRF
BSTFA	O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacétamide
CAFE	Clean Air For Europe
CCN	Cloud Condensation Nuclei
CEIP	Centre on Emission Inventories and Projections
CEREA	Centre d'Enseignement et de Recherche en Environnement Atmosphérique
CITEPA	Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique
CLA	Couche Limite Atmosphérique
CMAQ	Community Multiscale Air Quality
COV	Composé Organique Volatil
CPC	Compteur de Particules par Condensation
CTM	Chemistry-Transport Model
CWF	Chemistry Weather Forecast
DMA	Differential Mobility Analyser
EDGAR	Emission Database for Global Atmospheric Research
EMEP	European Monitoring and Evaluation Programme
GC-MS	Gas Chromatography Mass Spectrometer
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HR-ToF-AMS	High Resolution – Time of Flight – Aerosol Mass Spectrometer
IGN	Institut Géographique National
INSEE	Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change

IPSL	Institut Pierre Simon Laplace
IRTF	InfraRouge à Transformée de Fourier
KPP	Kinetic PreProcessor
LISA	Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques
LMD	Laboratoire de Météorologie Dynamique
LRTAP	Long-range Transboundary Air Pollution
MADE	Modal Aerosol Dynamics for Europe
MEGAN	Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature
MF	Météo France
MOP	Matière Organique Particulaire
NCAR	National Center for Atmospheric Research
NCEP	National Centers for Environmental Prediction
NMVOG	Non-Methane Volatile Organic Compound
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
NPDC	Nord-Pas de Calais
PCB	PolyChloroBiphényle
PID	Proportionnel Intégral Dérivé
PM	Particulate Matter
PSL	PolyStyrène Latex
PTR-Tof-MS	Proton Transfer Reaction - Time of Flight - Mass Spectrometer
RADM2	Regional Acid Deposition Model
RDM	Régulateur de Débit Massique
RETRO	Reanalysis of the TROpospheric chemical composition over the past 40 years
SAPRC	Statewide Air Pollution Research Center
SCC	Source Classification Code
SMOKE	Sparse Matrix Operator Kernel Emission
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer

SNAP	Selected Nomenclature for Atmospheric Pollution
SORGAM	Secondary ORGanic Aerosol Model
TNO	The Netherlands Organisation for Applied Scientific Research
TSP	Total Suspended Particulate
UCM	Universidad Complutense de Madrid
UPM	Universidad Politecnica de Madrid
USEAP	United States Environmental Protection Agency
USGS	United States Geological Survey
WRF	Weather Research and Forecasting

Introduction

Introduction

Introduction

L'atmosphère est un milieu fragile et complexe. Bien que composé à plus de 99,9% d'espèces chimiques très stables (dioxygène, diazote, vapeur d'eau et gaz rares), les composés minoritaires sont d'une grande diversité chimique et proviennent de sources différentes. Issus des activités humaines, ceux-ci sont à l'origine de nombreux problèmes environnementaux. Que ce soit en matière de réchauffement climatique pour les gaz à effet de serre ou de santé publique pour la pollution à l'ozone, les activités industrielles et les transports sont, depuis la révolution industrielle, les secteurs qui nuisent principalement à l'atmosphère.

Parmi ces pollutions, la pollution particulaire est désormais une préoccupation majeure. En effet les conclusions du programme CAFE (Clean Air For Europe) montrent que l'exposition des populations aux particules en suspension serait responsable de 384 000 morts prématurées en Europe pour la seule année 2000. Les particules en suspension sont naturellement présentes dans l'atmosphère mais leur composition chimique et leur concentration sont fortement influencées par les activités anthropiques. Quelle que soit la région du globe, les particules d'origine anthropique ou d'un milieu sous influence anthropique présentent une composition chimique complexe [1].

Dans un communiqué de presse (IP 10/1420) du 28 octobre 2010, la commission Européenne demande instamment à la France de se conformer aux normes de l'Union Européenne en matière de qualité de l'air. Cette commission juge que la France n'a pas remédié de manière efficace au problème des émissions de particules en suspension. En effet, l'Union Européenne identifie 16 zones en France dans lesquelles les concentrations recommandées de $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne journalière sont dépassées plus de 35 fois par an. Parmi ces 16 zones, quatre concernent la région Nord-Pas de Calais. L'Union Européenne cible, en effet, les communautés urbaines de Lille, Valenciennes et Dunkerque ainsi que l'ensemble de la région Nord-Pas de Calais.

Dans le cadre du GIS IRENI (Groupement d'Intérêt Scientifique : Institut de Recherche en Environnement Industriel), de nombreuses équipes de recherche focalisent leurs activités de recherche sur la pollution particulaire de la région Nord-Pas de Calais. La région s'étend sur $12\,000 \text{ km}^2$ où vivent 4 millions d'habitants et représente ainsi une des régions les plus densément peuplées d'Europe. Avec 75% de sa surface cultivée, une urbanisation dense et une forte industrialisation, le Nord-Pas de Calais est un émetteur important de dioxyde d'azote (NO_x) et des particules en suspension. Selon le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique), en 2005, la région se classe au sixième rang national en matière d'émission de $\text{PM}_{2,5}$, PM_{10} et TSP (particules dont le diamètre aérodynamique est inférieur respectivement à 2,5 et $10\mu\text{m}$ et particules en suspension) et au cinquième rang pour ce qui est

Introduction

des oxydes d'azotes (CITEPA 2005). La très grande variété des sources et des processus de formation des particules se traduit par une composition chimique des particules complexe

La part de la fraction organique des particules d'aérosols peut varier entre 10 et 90% [2]. L'oxydation de ces composés organiques au cours de leur transport dans l'atmosphère peut modifier les propriétés physico-chimiques des particules avec des conséquences environnementales et sanitaires encore mal connues.

L'hétérogénéité de la composition chimique de la matière organique particulaire (MOP) et les nombreux mécanismes d'oxydation atmosphérique rendent très difficile la compréhension du vieillissement de la MOP. Or il est nécessaire de disposer de données expérimentales fiables pour alimenter les modèles de chimie atmosphérique. Il est donc nécessaire de développer des études de laboratoire permettant d'étudier les mécanismes élémentaires d'oxydation sur des systèmes modèles et dans des conditions maîtrisées permettant de faire varier les paramètres clés des réactions hétérogènes.

Le premier volet de cette thèse a été consacré à la mise au point d'un réacteur à écoulement d'aérosols. Puis des études portant sur l'oxydation de particules d'acide gras ont été entreprises. Le deuxième volet de cette thèse porte sur le développement d'un modèle de chimie transport dans lequel nos efforts ont surtout été focalisés sur la spéciation des particules d'aérosols. La modélisation de la composition chimique des PM_{10} et $PM_{2,5}$ a pu être intégrée au sein d'un modèle de qualité de l'air. Les données simulées ont pu être comparées statistiquement avec celles de mesures réalisées lors de campagnes de mesures par l'Ecole des Mines de Douai dans le dunkerquois et à Douai.

La première partie de ce manuscrit présente le contexte de ce travail en détaillant les processus physicochimiques atmosphériques. Ensuite, les concepts théoriques et les techniques expérimentales développés pour l'étude de la réactivité hétérogène entre les acides gras et des oxydants de l'atmosphère seront décrits. Les résultats expérimentaux seront ensuite présentés sous forme de deux articles qui seront prochainement soumis à des revues internationales.

Les chapitres suivants aborderont le deuxième volet de cette thèse. On y détaillera la méthodologie mise en place pour la représentation de la spéciation chimique aérosols dans le cadre de la modélisation de la qualité de l'air. Enfin on évaluera les performances du système de modélisation de la composition chimique des aérosols au sein d'un modèle de qualité de l'air. Les résultats de ce volet de thèse sont aussi présentés et commentés sous forme d'un article soumis à Atmospheric Environment.

1 Le contexte et les objectifs de la thèse

Le contexte et les objectifs de la thèse

1.1 Les généralités

Cette partie présente la stratification verticale de l'atmosphère. On se concentre par la suite sur la dynamique de la troposphère en détaillant le cycle journalier de la couche limite atmosphérique qui est la plus basse couche de l'atmosphère dans laquelle nous nous préoccupons de la qualité de l'air.

1.1.1 Structure verticale de l'atmosphère

Le profil vertical de température de l'atmosphère permet de la diviser en 4 couches : la troposphère, la stratosphère, la mésosphère et la thermosphère comme on peut le voir figure 1.

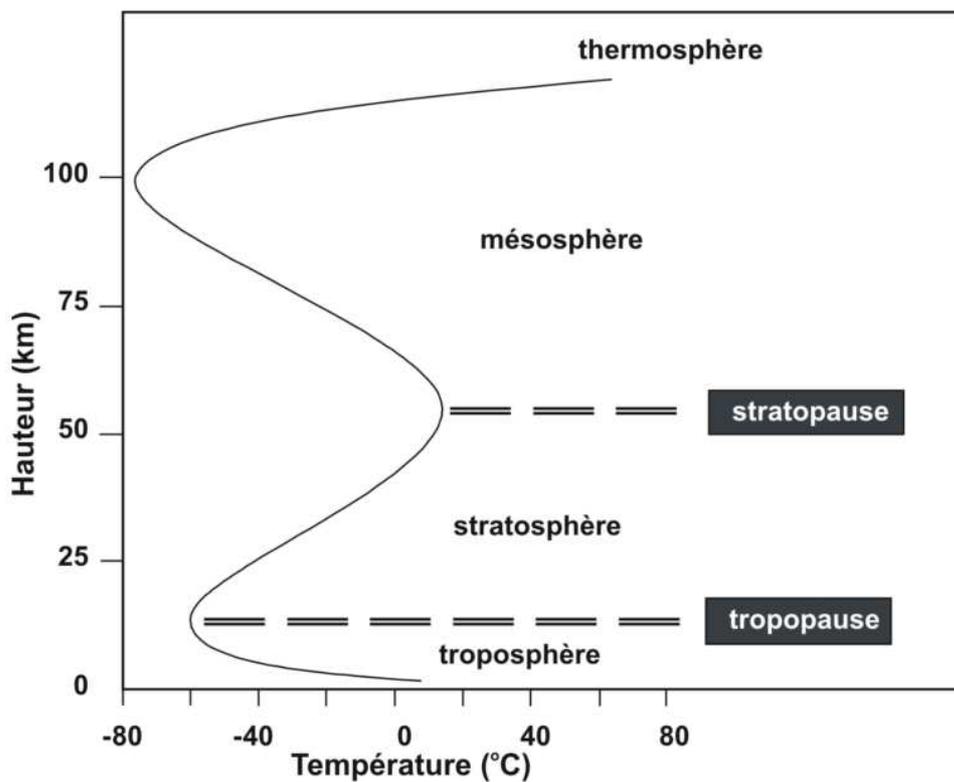


Figure 1 : Profil vertical de température de l'atmosphère.

La troposphère est la plus basse couche de l'atmosphère et comprend 90% de la masse totale atmosphérique. Dynamiquement très active, c'est dans cette couche que se déroule l'essentiel des phénomènes météorologiques. La troposphère est délimitée par la tropopause dont

Le contexte et les objectifs de la thèse

l'altitude varie de 7 à 8 km aux pôles terrestres jusque 16 à 18 km à l'équateur. Elle se caractérise par un gradient de température négatif ($\partial T/\partial Z = -6,5^\circ\text{C}/\text{km}$ en moyenne) et par de forts mouvements horizontaux et verticaux correspondant respectivement à l'advection et à la convection thermique des parcelles d'air.

La stratosphère s'étend de la tropopause à la stratopause (45 à 55 km) et contient 9,5% de la masse totale de l'atmosphère. Le gradient thermique $\partial T/\partial Z$ est nul au niveau de la tropopause puis devient positif avec l'altitude jusqu'à ce que la température atteigne 0°C . La stratosphère contient 90 % de l'ozone atmosphérique. Le gradient thermique positif est lié à l'ozone qui absorbe le rayonnement UV de longueur d'onde inférieure à 270 nm et réémet cette énergie sous forme de chaleur.

La mésosphère s'étend de la stratopause (50 km) à la mésopause (80 km) et présente un gradient négatif de température dû à la concentration d'ozone insuffisante pour réchauffer cette couche de l'atmosphère. La température peut atteindre -90°C au sommet de la mésosphère et constitue la température la plus basse de l'atmosphère.

Dans la thermosphère, la température croît à nouveau avec l'altitude jusqu'à son sommet la thermopause dont l'altitude varie entre 350 et 900 km. Il faut noter qu'entre 100 et 150 km d'altitude, l'oxygène moléculaire absorbe le rayonnement ultraviolet de longueur d'onde située entre 100 et 200 nm. On observe ainsi une augmentation de la température avec l'altitude qui oscille entre 300°C et 1600°C au sein de la couche. La variation de l'altitude de la thermopause et de la température entre 100 et 150 km est fonction de l'activité solaire.

Les phénomènes dynamiques se déroulant dans cette couche peuvent être divisés en plusieurs types d'échelles qu'il est important de définir afin de situer la dimension spatio-temporelle de nos études.

Cette subdivision est à la fois temporelle et spatiale. On distingue principalement 3 échelles spatiales. L'échelle synoptique ou macro-échelle (1000 km en moyenne) correspond à la dimension horizontale moyenne des systèmes dépressionnaires se développant aux moyennes latitudes. La méso-échelle (10-100 km) correspond à celles des cyclones, des fronts ou des orages. Enfin la micro-échelle (1-1000 m) regroupe des événements tel que la circulation dynamique urbaine, la formation des nuages ou encore le transport des panaches industriels. La durée de vie des phénomènes dynamiques est proportionnelle à la longueur caractéristique de l'échelle. Un régime anticyclonique est un phénomène de macro-échelle et peut s'installer durant un mois tandis qu'une brise de mer est un phénomène de méso-échelle et se produit sur une journée.

Les processus physico-chimiques gouvernant la formation et le transport des polluants étudiés ont lieu principalement dans les basses couches de la troposphère et plus spécifiquement au niveau de la Couche Limite Atmosphérique (CLA). Cette couche est le siège d'une grande activité à la fois dynamique et chimique. Il est donc important de décrire précisément les phénomènes mis en jeu.

1.1.2 La Couche Limite Atmosphérique

Cette couche correspond à la partie inférieure de l'atmosphère influencée directement par la surface terrestre. Au dessus de cette couche, on parle de troposphère libre.

Les brassages assurés par les processus mécaniques, dynamiques et thermiques au sein de la CLA sont rapides comparés à ceux opérés au sein de la troposphère libre. Ainsi, une parcelle d'air est en moyenne mélangée efficacement sur la verticale en une heure au sein de la CLA et en un mois dans la troposphère libre.

Les temps de mélange entre les différentes couches de l'atmosphère sont beaucoup plus lents. Ils sont d'environ deux années de la troposphère vers la stratosphère et d'un demi-siècle de la stratosphère vers la troposphère. Horizontalement, il est de l'ordre d'une année entre les deux hémisphères.

Ainsi, les processus de transport thermiques et dynamiques assurant le brassage des espèces chimiques au sein de la CLA régissent le temps de vie et la vitesse de dépôt des polluants.

La hauteur (h) de la CLA est un facteur déterminant dans l'étude de la dispersion de la pollution troposphérique. En micrométéorologie, h est défini comme un bilan statistique des échanges de quantité de mouvement et de chaleur ayant lieu entre le sol et l'atmosphère. Ces processus sont des flux turbulents. Les turbulences correspondent à la vorticité (exprime une vitesse angulaire) d'une parcelle d'air.

La turbulence dynamique est produite par des tourbillons générés par le cisaillement vertical ou horizontal du vent et par d'éventuels obstacles présents à la surface (rugosité).

La turbulence thermique résulte de la convection thermique naturelle correspondant à l'élévation d'une parcelle d'air sous l'effet du réchauffement du sol provoqué par le rayonnement solaire incident. Son amplitude dépend de la nature du sol. h évolue avec une périodicité diurne. Son amplitude dépend des caractéristiques dynamiques et thermiques du lieu où elle est observée. La CLA est composée de sous-couches qui évoluent au cours de la journée (Figure 2) :

La **couche de surface** est présente tout au long du cycle diurne. Son épaisseur correspond à environ 10 % de h ,

La **couche convective** se développe en fonction de la stabilité verticale sous l'action du rayonnement. Elle est le siège d'intenses activités turbulentes dynamiques et thermiques,

La **zone d'entraînement** est relativement fine (10-100 m) et correspond à l'interface entre la CLA et la troposphère libre,

La **couche résiduelle** s'observe en fin de journée. Elle peut être stable ou rester turbulente (milieu urbain),

En fin de journée, la température décroît entraînant la diminution de la hauteur h de la couche convective et donne lieu à la **sédimentation** et donne naissance à la couche nocturne stable,

La **couche nocturne stable** est nettement moins épaisse que la couche convective et peut être neutre voir instable en milieu urbain du fait du rayonnement anthropique nocturne.

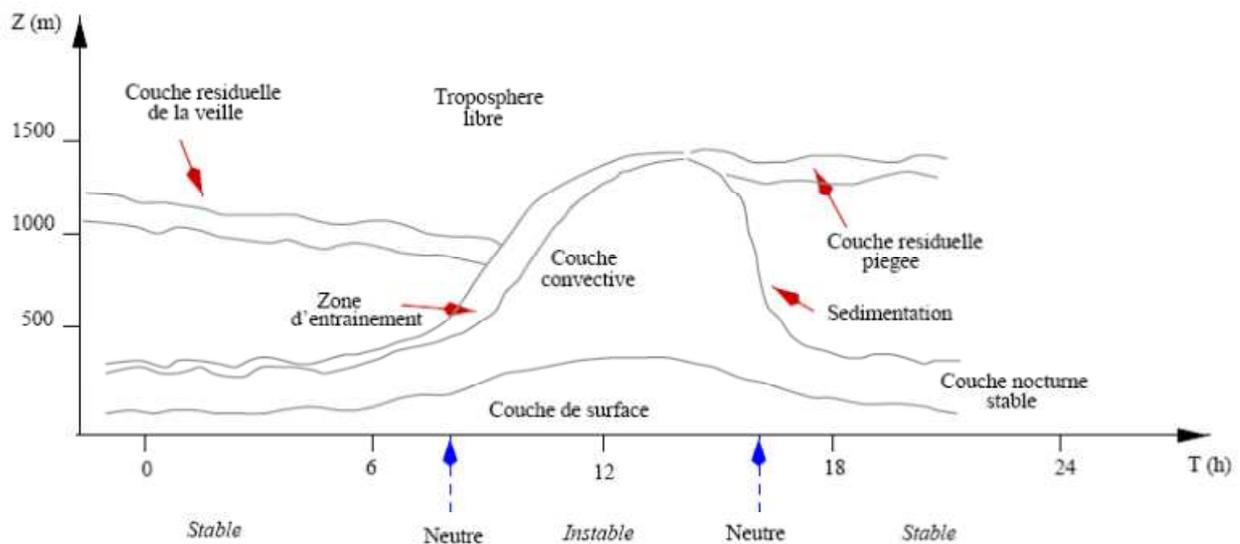


Figure 2 : Evolution temporelle de la couche limite atmosphérique (heure UTC en abscisse), [Stull, 1988].

L'évolution structurelle de la CLA se reproduit de manière similaire d'une journée à une autre. Toutefois, différentes perturbations d'ordre dynamique ou thermique peuvent avoir une influence sur le développement de la CLA:

- une advection d'air froid au dessus de la CLA convective renforce l'instabilité de la masse d'air et peut accélérer le développement de la CLA alors qu'une advection d'air chaud la ralentira,
- lors d'un fort ensoleillement, la convection provoquée par le réchauffement du sol renforcera les processus de mélanges au sein de la CLA,

- de forts gradients de pression en surface (système dépressionnaire) induisent de forts vents qui peuvent limiter voir inhiber le développement de la CLA,
- des vents faibles au niveau de la zone d'entraînement réduiront les transferts de mouvements verticaux entre la CLA et la troposphère libre.

Dans les modèles de chimie transport, il sera important de prendre en compte tous les phénomènes dynamiques qui vont contribuer à la dispersion et au transport à courte ou à longue distance des polluants gazeux et particulaires.

1.2 Les particules d'aérosols dans l'atmosphère

Un aérosol est une dispersion en particules très fines d'un liquide, d'une solution ou d'un solide dans un gaz. Leur présence dans l'air influence significativement les processus physico-chimiques de l'atmosphère [3] et peut avoir un impact sur la météorologie, le climat ou encore la santé humaine. On peut classer les aérosols en 2 catégories. Un aérosol est dit primaire lorsqu'il est émis directement dans l'atmosphère. On parle d'aérosol secondaire lorsqu'il résulte d'une transformation physico-chimique d'un aérosol primaire ou d'une conversion de gaz atmosphériques en particules par coagulation ou condensation. Les aérosols sont aussi classés selon leur source d'émission et peuvent aussi être caractérisés par leur distribution granulométrique et leur composition chimique. Le temps de séjour des aérosols dans l'atmosphère dépend des conditions météorologiques et de leur taille, ils sont principalement éliminés par dépôt sec ou humide.

1.2.1 Les sources

Les sources d'émission des aérosols atmosphériques peuvent être d'origines biogéniques ou anthropiques. Les aérosols d'origine naturelle proviennent de l'érosion éolienne, des embruns marins, de l'activité volcanique ou encore de la végétation et des organismes vivants. Ceux-ci représentent une part majoritaire des émissions d'aérosols atmosphériques, que l'on estime entre 2 000 et 23 000 10⁶ tonne/an [4]. Leur composition moyenne en masse [3] est la suivante :

- Sels marins: 57 %
- Poussière minérale : 38 %

Le contexte et les objectifs de la thèse

- Carbone organique : 2 %
- Cendre organique : 1,9 %
- Cendre volcanique : 0,6 %
- Sulfate volcanique : 0,4 %
- Nitrate : 0,1 %

Les aérosols d'origines anthropiques proviennent de la production d'énergie, des transports, du chauffage résidentiel, des activités industrielles ou encore de l'agriculture. Ils sont, en masse, en quantité moindre dans l'atmosphère, on estime les émissions d'aérosols anthropiques entre 250 et 700 10⁶ tonnes/an. Sa composition moyenne donnée par l'Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) [3] est la suivante :

- Sulfates : 36,5 %
- Carbone élémentaire : 34 %
- Carbone organique primaire : 25 %
- Nitrate : 4,5 %

Une fois émises, ces particules peuvent se transformer au cours de leur transport dans l'atmosphère. Cette transformation dépend des propriétés physico-chimiques des particules mais aussi des conditions météorologiques, notamment l'humidité et le rayonnement solaire incident, ainsi que des espèces gazeuses présentes dans l'atmosphère. Leur vitesse de sédimentation dépend de leur diamètre aérodynamique. Tandis que les particules les plus fines peuvent rester en suspension dans l'atmosphère plusieurs jours voire plus pour les poussières volcaniques qui sont propulsées dans des couches très stables de la stratosphère. Les plus grosses particules se déposent, quant à elles, très rapidement par sédimentation.

1.2.2 Les caractéristiques physicochimiques

1.2.2.1 Mode de formation

Grâce à l'étude des spectres de distributions granulométriques, trois modes principaux de répartition en taille des aérosols atmosphériques peuvent être identifiés (voir Figure 3) :

- le **mode nucléation** correspond aux particules issues de la nucléation homogène et hétérogène. La nucléation homogène est un processus physique qui permet, en l'absence de corps étranger comme support de nucléation, la conversion d'une espèce de faible pression partielle de vapeur en une particule. La nucléation hétérogène est la nucléation sur un corps ou une surface étrangère telle qu'un ion, une particule solide (poussières, pollen) ou des parois. Ces particules jeunes sont les plus nombreuses dans l'atmosphère mais leur contribution à la masse totale de particules reste faible. Les nucléations homogène et hétérogène impliquent des processus complexes et variés rendant leur modélisation délicate. Les particules les plus fines sont aussi appelées noyaux d'Aitken (diamètre < 0,1 nm), ceux-ci sont ensuite amenés à grossir par coagulation avec des particules plus grosses appartenant au mode accumulation.

- le **mode accumulation** regroupe les particules de diamètre compris entre 0,1 et 2 µm résultant de la coagulation de particules produites par nucléation ou par condensation de vapeur sur des particules existantes. Ce type de particules a une durée de vie relativement longue dans l'atmosphère et contribue significativement à la masse totale d'aérosol dans l'atmosphère. Les processus de dépôts sec et humide sont les principaux puits de ce mode.

- le **mode grossier** contient les aérosols dont le diamètre est supérieur à 2 µm. Il s'agit des aérosols primaires mis en suspension dans l'air principalement par l'action du vent. Ils ont une durée de vie maximale de quelques jours et sont efficacement éliminés par sédimentation. Ils sont peu nombreux mais correspondent à la plus grande partie du spectre de répartition en masse.

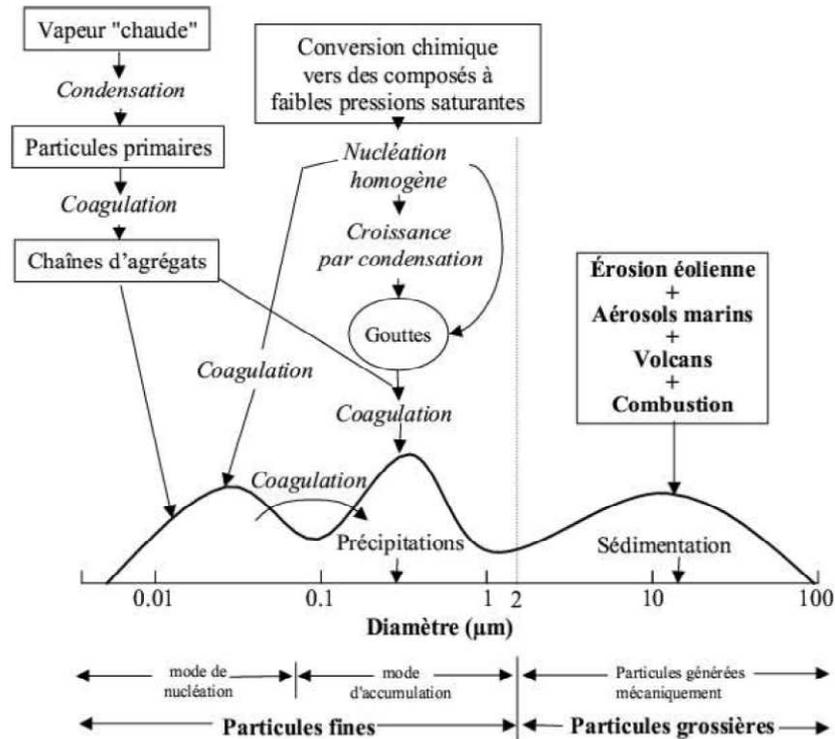


Figure 3 : Schéma des modes de formation des aérosols selon le diamètre. Adapté de Whitby [5]

1.2.2.2 Caractérisation granulométrique

Les particules de l'atmosphère pouvant avoir un impact sur la santé humaine (cf Impact Sanitaire), les taux de particules ont fait l'objet de réglementations. Celles-ci ont conduit à créer des classes de particules. Ainsi les PM_{10} (particulate matter) sont définies comme la fraction de particules dont le diamètre aérodynamique est inférieur à $10 \mu m$, elles sont appelées particules grossières. Le diamètre aérodynamique d'une particule est le diamètre équivalent correspondant d'une sphère de masse volumique égale à $1 g.cm^{-3}$ et dont la vitesse de chute est égale à celle de la particule considérée.

Cette notation est déclinée aux $PM_{2,5}$ appelées particules fines, PM_1 les particules ultrafines et $PM_{0,1}$ les nanoparticules. La Figure 4 est une représentation typique d'aérosols atmosphériques où l'on observe que les $PM_{0,1}$ correspondent au mode nucléation. Les $PM_{2,5}$ incluent ce mode ainsi que les modes coagulation et coagulation de gouttes. Les PM_{10} intègrent tous ces modes ainsi qu'une partie du mode grossier. Enfin, la totalité des particules en suspension est rassemblée sous le nom de TSP.

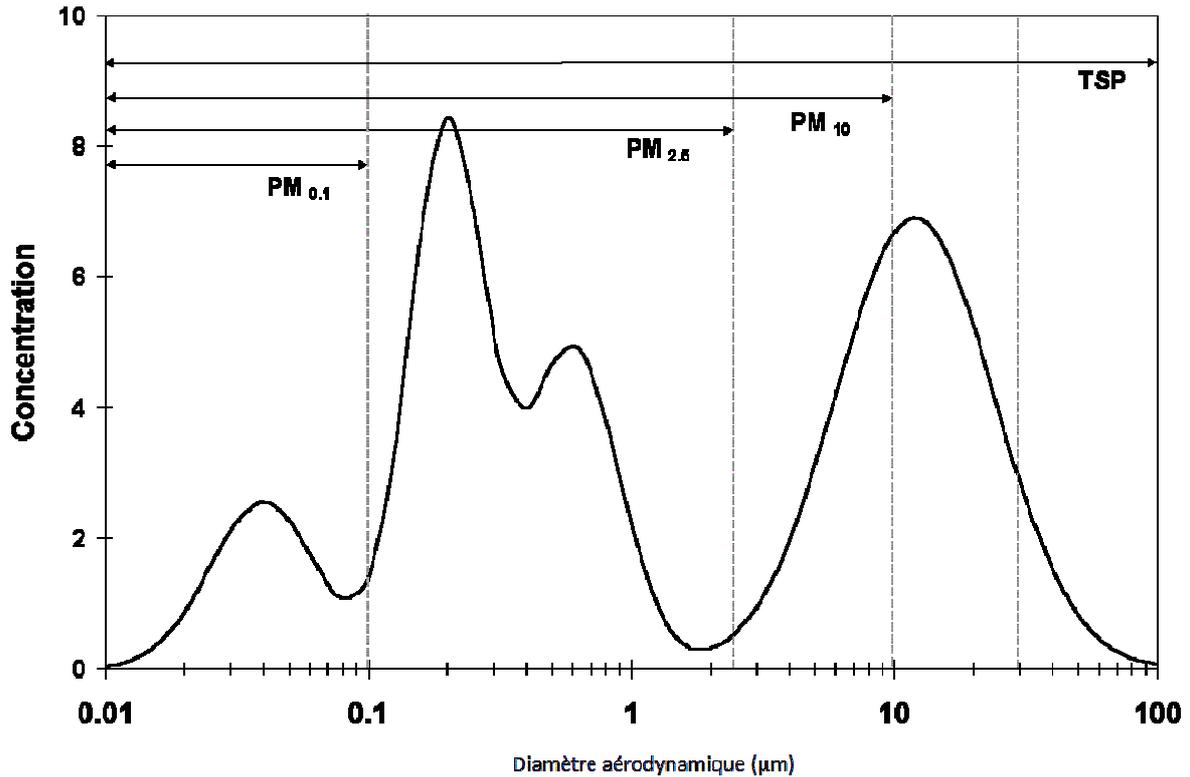


Figure 4 : Représentation d'une distribution arbitraire d'aérosols

1.2.2.3 Représentation mathématique de la distribution en taille des aérosols

Les aérosols mesurés dans l'atmosphère sont décrits en masse en fonction de leur diamètre. La distribution granulométrique de l'aérosol est, en général, caractérisé par un diamètre moyen autour duquel la distribution est répartie. La fonction mathématique qui reproduit le plus fidèlement la distribution granulométrique d'un mode est une fonction de type log-normale. Bien qu'empirique, la formulation (équation 1) est couramment utilisée par la communauté scientifique :

$$f(\log D_p) = \frac{1}{\sigma \times \sqrt{2\pi}} \times e^{-\frac{(\log D_p - \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad \text{Eq (1)}$$

- D_p : diamètre de la particule (nm),
- μ : mode de la distribution (diamètre où la concentration est maximale) (nm),
- σ : déviation géométrique standard.

La déviation géométrique standard σ correspond à la dispersion de la distribution et vaut :

$$\sigma = \frac{Dp_{50}}{Dp_{16}} \quad \text{Eq (2)}$$

- Dp_{50} : diamètre médian de la distribution,
- Dp_{16} est le diamètre qui sépare les 16% inférieurs de la distribution du reste de la série statistique.

σ est supérieur ou égal à 1, plus cette valeur est élevée, plus la dispersion est grande. En général, on considère qu'il s'agit d'un aérosol monodispersé lorsque $\sigma < 1,25$ et polydispersé lorsque $\sigma > 1,25$. Cette formule est représentative d'un aérosol unimodal (exemple : particules générées en laboratoire). A contrario, pour des particules atmosphériques provenant de différentes sources, il est nécessaire de sommer 2 voire 3 fonctions log-normales pour représenter correctement la réalité.

Il est possible de représenter la distribution en taille pour les quantités suivantes :

La concentration en nombre (particule.cm^{-3}) caractérise le nombre de particules par unité de volume pour chaque tranche granulométrique (intervalle entre deux diamètres de particules D_p ; distribué de façon logarithmique où $d \log(D_p)$ est donc constant) et est présentée sous la forme : $\frac{dN}{d \log(D_p)}$,

La densité surfacique ($\text{cm}^2.\text{cm}^{-3}$) caractérise la surface de particules par unité de volume pour chaque tranche granulométrique et est présentée sous la forme : $\frac{dS}{d \log(D_p)}$,

La densité volumique ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$) caractérise le volume de particules par unité de volume pour chaque tranche granulométrique et est présentée sous la forme : $\frac{dV}{d \log(D_p)}$,

La concentration massique ($\mu\text{g.cm}^{-3}$) est obtenue par le produit de la densité volumique et de la masse volumique du composé sous forme particulaire.

Selon les applications, il peut s'avérer plus avantageux l'une ou l'autre de ces représentations de la distribution granulométrique des particules. De plus, il est nécessaire de noter que le diamètre moyen d'une distribution statistique varie selon la variable choisie.

1.2.3 Les impacts

1.2.3.1 Les impacts météorologiques

En fonction de leurs propriétés physico-chimiques, les aérosols peuvent faire office de noyaux de condensation (CCN) [6] et ainsi favoriser la formation de nuages ou modifier la microphysique des nuages puisque la vapeur d'eau trouve ainsi beaucoup plus de noyaux de condensation sur lesquels elle peut se condenser [7]. Des nuages dont les gouttes seront plus fines peuvent être formés, cela implique qu'il y aura moins de précipitations et donc que la durée de vie des nuages sera plus longue.

1.2.3.2 Les impacts climatiques

Les aérosols ont un impact radiatif avéré [3]. L'impact des aérosols peut être direct ou indirect. Parmi les effets directs, on retrouve des phénomènes paradoxaux. Selon la nature chimique des particules, ces derniers peuvent réfléchir ou diffuser le rayonnement solaire incident, le forçage radiatif est alors négatif et tend à refroidir l'atmosphère. Au contraire, d'autres types d'aérosols exercent un forçage positif en absorbant le rayonnement terrestre causant un effet de serre qui a pour conséquence, un réchauffement de l'atmosphère. Les aérosols ont aussi des effets indirects, en effet, favoriser la formation de nuage, comme décrit en 1.2.3.1, et en allonger la durée de vie entraîne une augmentation de l'albedo. Cette augmentation de la réflexion du rayonnement incident a pour effet indirect une baisse des températures.

Comme on peut le constater, la présence d'aérosols dans l'atmosphère crée des forçages à la fois positifs et négatifs, néanmoins, leur impact radiatif net est considéré comme négatif par l'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (voir Figure 5). De part leur composition très hétérogène ainsi que leur propriétés physico-chimiques encore mal connues, il s'agit de la plus grande source d'incertitudes restante dans la détermination de l'impact des activités humaines sur le changement climatique.

Le contexte et les objectifs de la thèse

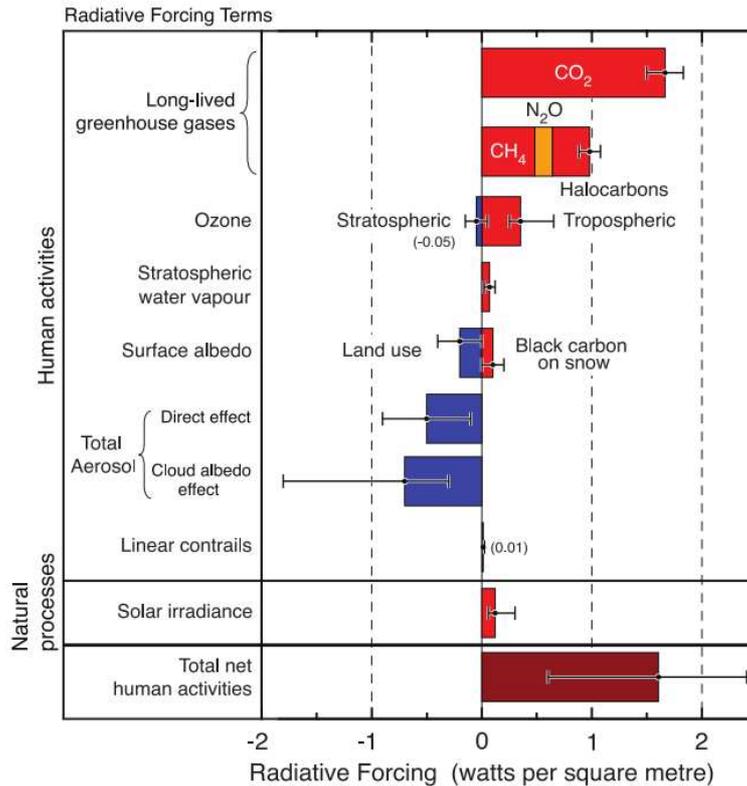


Figure 5 : Résumé des principales composantes du forçage radiatif sur le climat. Ces valeurs représentent les différences entre les forçages en 2005 et ceux en 1750 (date du départ de l'ère industrielle) [8]

1.2.3.3 Les impacts sanitaires

Les aérosols ont un effet néfaste sur la santé humaine. Des études épidémiologiques montrent un rapport de cause à effet entre l'exposition épisodique des populations aux aérosols et la mortalité journalière [9]. Depuis le smog de Londres de 1952, qui a ouvert la voie de la recherche sur la qualité de l'air, des études ont précisé la capacité de pénétration des aérosols dans les voies respiratoires. Celles-ci montrent que plus le diamètre des particules est faible, plus elles pénètrent profondément dans les voies respiratoires [10].

On voit sur la Figure 6 que les particules d'un diamètre supérieur à $10\ \mu\text{m}$ sont bloquées dans les voies supérieures de l'appareil respiratoire, ces dernières sont rapidement rejetées lors de l'expiration.

L'APHENA (Air Pollution and Health: A Combined European and North American Approach) affecte aux PM_{10} des effets sur la santé à court terme [11]. En effet, les particules d'un diamètre compris entre 2 et $10\ \mu\text{m}$ pénètrent jusque dans les bronches, elles sont évacuées par la toux ou la déglutition.

Enfin celles d'un diamètre inférieur à 2 μm peuvent se déposer jusque dans les alvéoles. Les plus fines seront assimilées par l'organisme par diffusion alvéolo-capillaire et transportées par le sang de la même façon que le dioxygène. Ainsi des particules ultrafines peuvent atteindre et affecter tous les organes du corps humains. Les particules sont un enjeu majeur des problématiques de qualité de l'air et l'OMS attribue aux particules polluantes la responsabilité d'au moins 1,4% des décès dans le monde. En Europe, le programme CAFE (Clean Air For Europe) a estimé le nombre de morts prématurées à 384 000 pour l'année 2000.

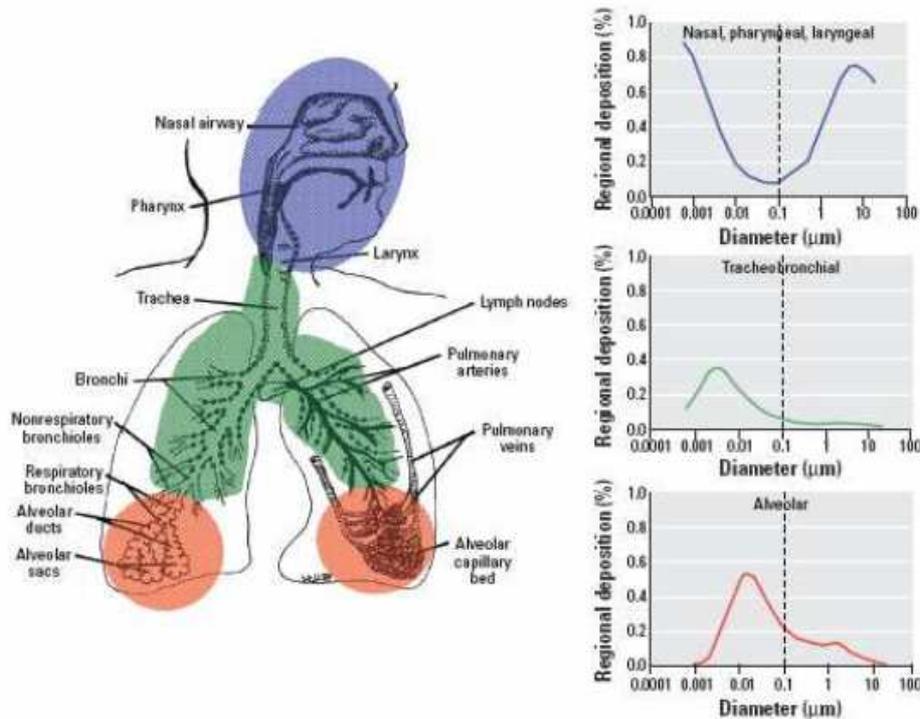


Figure 6 : Vue schématique de l'appareil respiratoire humain et des zones impactées par les différentes tailles de particules [12]

1.3 La matière organique particulaire

La composition chimique des aérosols atmosphériques est très variable selon le lieu et la période de prélèvement car ils proviennent de sources et des processus de formation différents. Il est donc difficile d'établir un profil chimique type. De plus, les concentrations étant faibles, il est difficile d'établir une spéciation chimique complète des particules en suspension et reste un challenge expérimental. Il est donc nécessaire de classer la matière particulaire par familles chimiques, on distingue par exemple les composés organiques des inorganiques ou des métaux, les composés solubles des non solubles. Il est d'autant plus difficile de spécifier la totalité de la matière particulaire que certaines espèces sont oxydées dans l'atmosphère. Parmi ces familles,

les campagnes de mesures montrent que les composés organiques sont omniprésents, il est important de les étudier car ils sont facilement oxydables et qu'ils peuvent être toxiques ou avoir des impacts sur la qualité de l'air.

1.3.1 Les généralités

La part de la fraction organique des particules d'aérosols peut varier entre 10 et 90% [2], on retrouve un grand nombre d'espèces dont des alcanes, des acides gras, des sucres, des HAP, des phtalates mais aussi beaucoup de composés non identifiés. Dans l'atmosphère, les particules peuvent présenter des compositions mixtes où l'on retrouve à la fois des espèces organiques et inorganiques. Les particules inorganiques peuvent aussi être recouvertes comme par exemple, les particules de sels marins se formant à l'interface air-eau qui sont recouvertes de matière organique issue de l'activité biologique océanique. Les aérosols organiques sont émis par des sources biogéniques et anthropiques. La combustion d'hydrocarbures fossiles étant une des principales sources d'émission de particules organiques puisque les véhicules diesel constituent une importante source de particules organiques [13]. En effet, ces travaux ont estimé que la contribution de la combustion de carburants dans les $PM_{2,5}$ était de plus de 21% (voir Figure 7). Dans ces $PM_{2,5}$, On retrouve plus de 100 composés organiques et acides n-alcanoïques (dont des acides gras saturés) différents. Pour les véhicules non-catalysés, Les HAP constituent 62% en masse de la masse organique alors que pour les véhicules équipés d'un catalyseur, les acides n-alcanoïques (dont des acides gras) sont les composés majoritaires (54%).

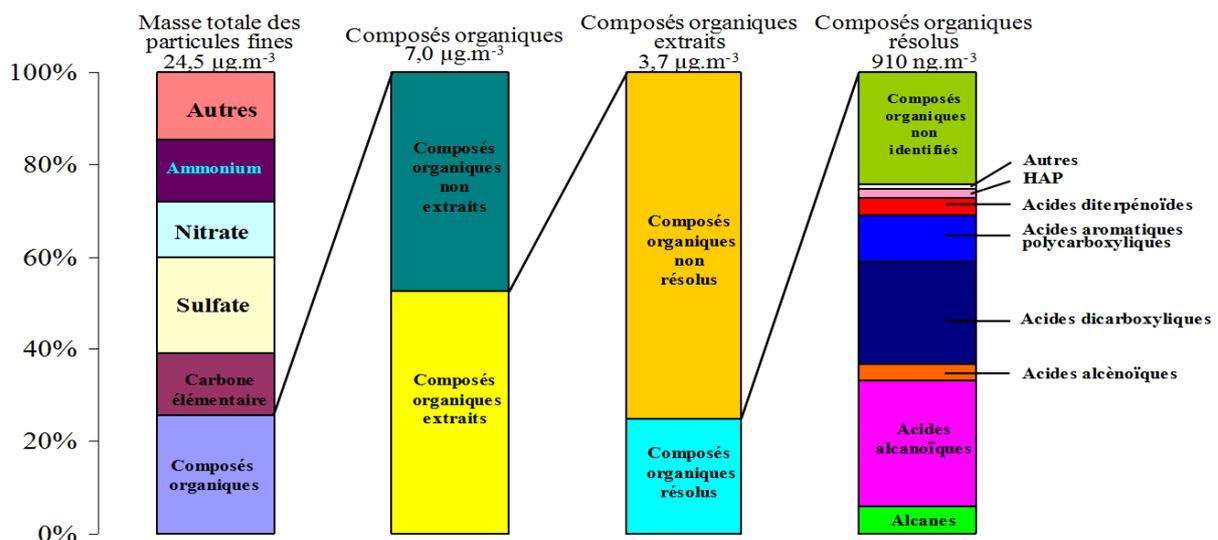


Figure 7 : Composition des $PM_{2,5}$ en atmosphère urbaine (adapté de Rogge *et al.* 1993)

L'oxydation de ces composés organiques au cours de leur transport dans l'atmosphère peut modifier les propriétés physico-chimiques des particules et, par exemple, transformer une particule hydrophobe en une particule hydrophile [14]. Le temps de vie des aérosols organiques varie en fonction de plusieurs paramètres. Ils peuvent être éliminés de différentes manières :

- Par sédimentation, les particules retombent à la surface par gravité,
- Par lessivage, les précipitations entraînent avec elles les particules présentes dans l'atmosphère,
- Par photochimie, les particules organiques peuvent se transformer sous l'action du rayonnement solaire et donner des espèces gazeuses,
- Par voie chimique, les particules organiques réagissent avec les espèces gazeuses oxydantes de l'atmosphère (O_3 , OH, NO_x ...) et se transforment en espèces plus volatiles.

La composition chimique de la matière organique particulaire (MOP) et les mécanismes d'oxydation atmosphérique sont complexes et une meilleure compréhension du vieillissement de la MOP passe par des études de laboratoire sur des systèmes modèles. Lors d'une précédente thèse [15], des études en laboratoire s'étaient focalisées sur les effets du recouvrement d'acides gras sur des surfaces modèles de sels vis-à-vis de la réactivité avec NO_2 . Dans la continuité de ces travaux, notre étude se portera sur la réactivité hétérogène impliquant des particules modèles d'acides gras purs.

1.3.2 Les acides gras au sein des particules

Les acides gras (acides mono et dicarboxyliques) peuvent représenter jusqu'à 90% de la masse organique particulaire dans la troposphère [16]. Selon le type de source, les acides gras émis auront une chaîne carbonée plus ou moins longue. Des campagnes de mesures ont établi que les molécules dont la chaîne compte 16 et 18 carbones (appelés ici C16 et C18) prédominent lorsque les aérosols prélevés proviennent principalement de l'océan [17]. A contrario lors d'épisodes de feux de biomasse, les auteurs observent principalement des C22. De la même façon, la Figure 8 issue des travaux de Mochida [18] montre que les acides gras à chaîne moyenne (C14 à C18) était majoritaire dans la couche limite marine tandis que les chaînes plus longues (C22 à C28) prédominent en milieu urbain.

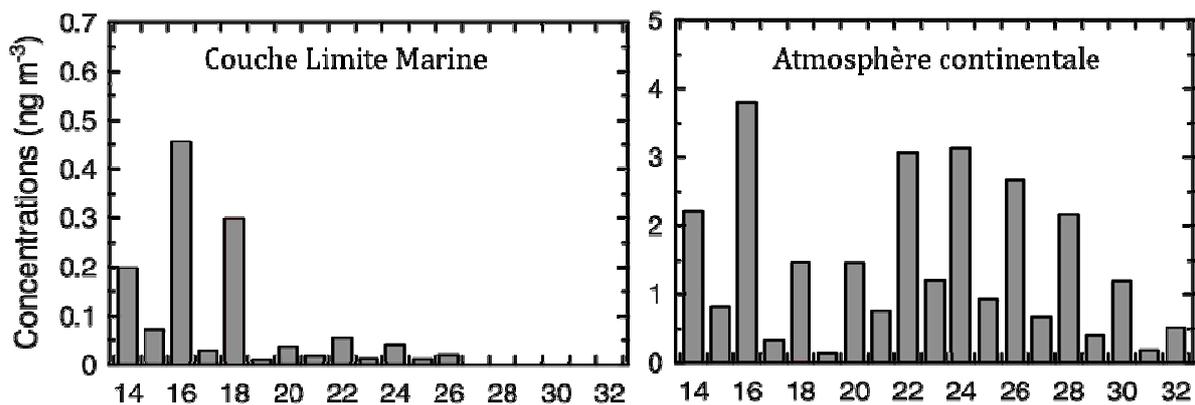


Figure 8 : Concentrations massiques en acide gras de 14 à 32 carbones de particules prélevées en milieu marin et continental (adapté de Mochida *et al.* 2002)

1.3.2.1 Les sources biogéniques

Les acides organiques sont omniprésents dans la troposphère, les acides gras en représentent une part non négligeable [13, 17]. Des composés organiques sont caractérisés dans les aérosols marins (entre 10 et 50% en masse selon l'activité biologique marine [19] [20]). Des concentrations de 3 à 200 10⁻⁶ g/l d'acide oléique sont mesurées dans l'eau de mer. Le rapport entre les concentrations de surface et celles des couches plus profondes de l'océan varie de 2 à 5 dans l'Atlantique nord.

Dans la couche limite marine, des acides gras compris entre C14 et C19 sont généralement observés, il y a une majorité d'acides gras saturés [18]. Les acides gras ont un rôle prépondérant dans le recouvrement des particules de sels marins. Les acides gras insaturés sont présents en plus faible quantité et leur présence semble être due à une activité biologique récente (lorsque les acides gras insaturés n'ont pas encore été oxydés). Mochida *et al.* montre que les acides gras saturés sont responsables du recouvrement de 0.3 à 14% de la surface des aérosols marins [18].

1.3.2.2 Les sources anthropiques

L'émission de particules lors de la cuisson des aliments est considérée comme une source importante d'acide gras dans les milieux urbains [19]. De nombreuses campagnes ont d'ailleurs eu lieu en Chine montrant des niveaux de concentrations en acides gras très élevés (moyenne annuelle 769 ng/m³). Des acides gras insaturés ont été détectés dans chaque échantillon, il en résulte une concentration moyenne en acide oléique et palmitoléique de 93,6 ng/m³. Le ratio

entre les concentrations de acides gras insaturés et les saturés est de 1,14 en hiver contre 0,43 en été, suggérant une dégradation des acides gras insaturés favorisée par la photochimie [21]. Les acides gras sont également émis par les processus de combustion dans des quantités variables.

1.4 Les polluants gazeux

La matière organique particulaire peut être rapidement oxydée dans l'atmosphère et participer aux mécanismes de réactivités impliquant l'ensemble des polluants gazeux. On peut distinguer les polluants de par leur origine. Les polluants gazeux sont dits primaires lorsqu'ils sont issus directement des sources tandis que le nomme polluants secondaires les polluants formés par voie chimique dans l'atmosphère.

1.4.1 Les polluants primaires

1.4.1.1 Les oxydes d'azote

Les oxydes d'azote anthropiques proviennent essentiellement de l'oxydation de l'azote de l'air dans des réactions de combustion à haute température des hydrocarbures fossiles ou de la biomasse. La forme majoritaire est le monoxyde d'azote que l'on retrouve à hauteur de 80 à 95% en fraction molaire. Les oxydes d'azote peuvent aussi être produits naturellement, notamment lors de décharges de foudre ou émis par les sols.

Suite à l'émission de NO_x , les réactions suivantes peuvent se produire :



Les nitrates ainsi formés alors sont très rapidement photolysés (temps de vie la journée de l'ordre de 5 secondes) [22].



Dans la troposphère, les NO_x sont principalement éliminés par oxydation pour obtenir l'acide nitrique HNO_3 . Ce dernier est, en général, éliminé par dépôt sec et humide. Le temps de vie des NO_x est de l'ordre d'une journée. Les NO_x ont une forte variabilité géographique et temporelle pouvant varier de quelques dizaines de ppt en milieu rural jusqu'à plusieurs centaines de ppb en milieu urbain. Comme le montre la mesure satellitaire des concentrations de NO_2 sur la Figure 9, les plus fortes concentrations européennes moyennes se situent dans le nord de l'Italie dans la vallée du Pô et autour de la Belgique et des Pays-Bas, ces 2 zones sont très industrialisées et fortement urbanisées.

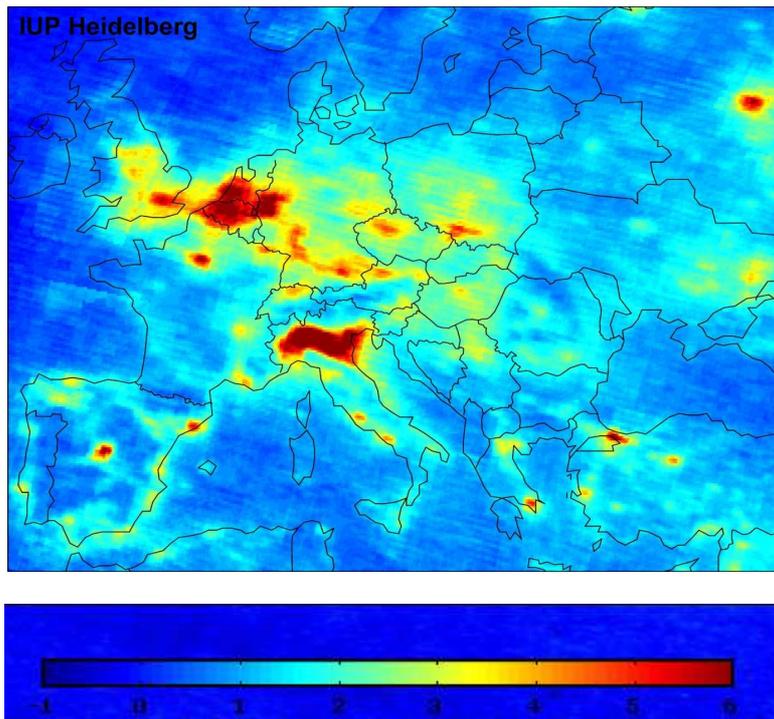


Figure 9 : Concentration de NO_2 sur l'Europe moyennée sur 18 mois mesurée par le satellite ENVISAT de l'ESA. L'échelle de couleur correspond à 10^{15} molécule/ cm^2

1.4.1.2 Les Composés Organiques Volatils

Cette famille regroupe une très grande diversité de composés classés en sous-groupes. Ce sont principalement des hydrocarbures d'origine primaire liés aux activités biogéniques et anthropiques. Les COV principalement présents dans la troposphère sont les alcanes, les aromatiques légers et les alcènes. Leurs concentrations mesurées sont généralement de l'ordre de quelques dizaines de ppbC (rapport de mélange en équivalent carbone) en milieu rural à plusieurs centaines de ppbC en zone urbaine. Les COV sont à l'origine de la production de radicaux peroxy (RO_2) formés lors de leur oxydation. Leur temps de vie varie selon leur

réactivité avec OH, allant de quelques heures pour les espèces les plus réactives (isoprène, limonène) à plusieurs années pour les moins réactives (méthane).

1.4.2 Les polluants secondaires

1.4.2.1 L'ozone

L'ozone troposphérique est un polluant secondaire gazeux. Il est produit dans la troposphère lors des cycles d'oxydation de composés hydrocarbonés et du monoxyde de carbone catalysée par les radicaux hydroxyles (HO_x) et les oxydes d'azotes. On retrouve de fortes concentrations d'ozone dans les régions polluées où sont émises de grandes quantités de NO_x et de composés hydrocarbonés. L'ozone est aussi une source de radicaux OH par photolyse.

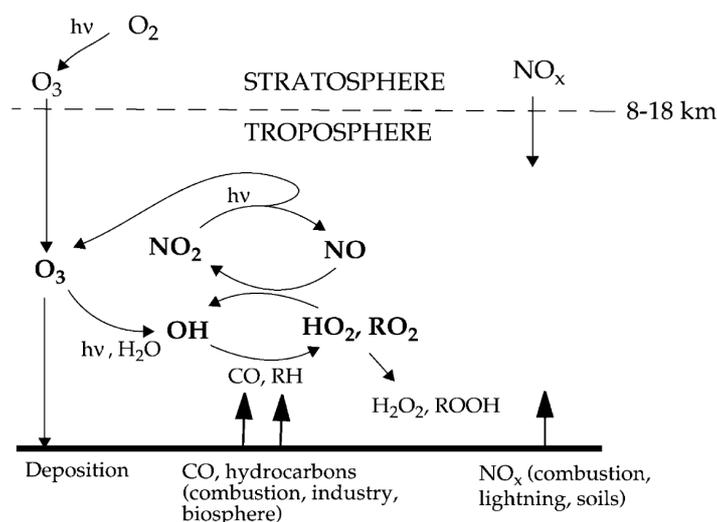


Figure 10 : Schéma de la chimie de l'ozone troposphérique illustrant le couplage entre les cycles chimiques des NO_x , HO_x et de l'ozone. RO_2 se réfère aux radicaux peroxy. [23]

Le mécanisme de formation est initié par la production de HO_x . La propagation se fait ensuite par le cycle chimique des HO_x entre ses formes OH et peroxy. L'exemple le plus simple est l'oxydation de CO. L'oxydation de composés hydrocarbonés (RH) est similaire et passe par l'intermédiaire réactionnel RO_2 . Les composés carbonyles $\text{R}'\text{CHO}$ formés peuvent à leur tour produire de l'ozone additionnel par réaction avec OH ou produire des radicaux HO_x additionnels par photolyse. La terminaison de la réaction se fait par la disparition des radicaux HO_x par recombinaison.

Le temps de vie de l'ozone troposphérique varie de l'ordre d'une semaine jusqu'à plusieurs mois selon la situation géographique [24].

1.4.2.2 Les radicaux hydroxyles

Le terme HO_x regroupe le radical hydroxyle (OH), hydroperoxyde (HO₂) ainsi que l'ensemble des radicaux peroxydes organiques (RO₂). Le radical OH est un oxydant très puissant de l'atmosphère. Il a un rôle très important dans la formation de l'ozone malgré sa concentration moyenne dans la troposphère qui est très faible (de l'ordre de 10⁶ molécule/cm³ le jour [22]). En milieu non pollué, la production des HO_x est essentiellement due à la photolyse de l'ozone suivie d'une réaction entre O(¹D) et H₂O.



En milieu urbain, la production des HO_x est également due aux photolyses du formaldéhyde (HCHO), de HONO ou encore de H₂O₂. [25]

1.4.2.3 Le chlore radicalaire

Le chlore atomique est un oxydant de la troposphère. Il est notamment formé par photolyse d'espèces chlorées telles que CH₃Cl ou CH₃CCl₃ directement émis par les océans dans la couche limite marine mais aussi par photolyse d'espèces secondaires telles que ClNO ou ClNO₂ comme le montre la Figure 11 issue des travaux de Rubasinghe et Grassian [26].

Bien que présent en faible quantité, autour de 10⁶ atome.cm⁻³, il n'en est pas moins un oxydant important dans la troposphère puisque l'on observe que les vitesses de réactions entre le Cl et des espèces d'intérêt atmosphérique sont beaucoup plus élevées que pour le radical hydroxyle. Par exemple, l'abstraction d'un hydrogène sur l'éthane est 200 fois plus rapide par le chlore que par le radical OH.

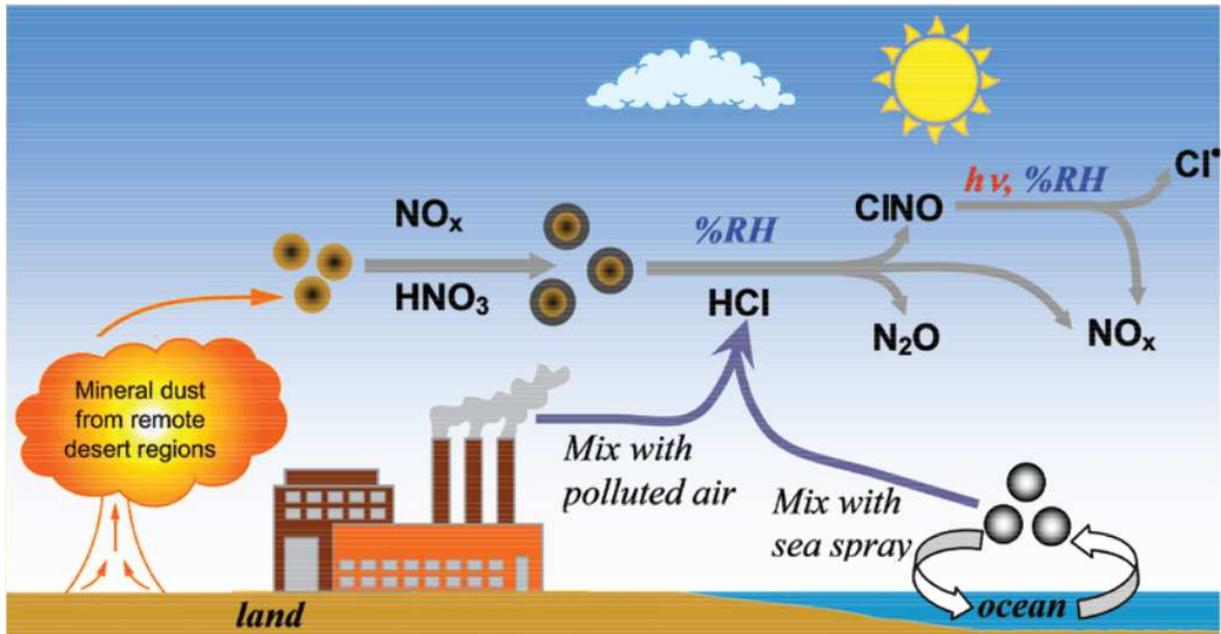


Figure 11 : Processus amenant à la formation de Cl⁻ (Rubasinghe et Grassian, 2012)

Afin de mieux quantifier le rôle des particules d'aérosol sur la chimie atmosphérique, il est nécessaire de décrire les processus élémentaires multiphasiques afin d'identifier les paramètres pertinents impliqués.

1.5 La chimie atmosphérique hétérogène

Les particules solides ou liquides d'aérosols peuvent réagir chimiquement avec certains composés en traces de la phase gazeuse et modifier la capacité oxydante de la troposphère. Cette modification de composition de la phase gazeuse et/ou particulaire peut résulter d'interactions complexes gaz/solide ou gaz/liquide, faisant jouer aux particules :

- un rôle de puits en adsorbant ou absorbant certaines espèces localement présentes en phase gazeuse, ou en transformant par réactions catalytiques ou photo catalytiques des molécules actives en molécules réservoirs,
- un rôle de sources de composés pouvant être dégradés par photolyse, capables d'initier des réactions d'oxydation par exemple en phase gazeuse.

Avec le développement des activités humaines et l'accroissement des émissions particulières le nombre de sites réactifs sur les particules est de plus en plus important et la probabilité d'interactions entre la phase gazeuse atmosphérique et la phase particulaire est de plus en plus

favorable. Les particules de l'atmosphère peuvent réagir notamment avec les principaux oxydants de l'atmosphère et avec des radicaux tels que OH ou Cl [27].

L'oxydation de la matière organique particulaire peut modifier les propriétés optiques et chimiques des particules atmosphériques induisant des effets sur le climat et la santé [28]. Afin d'étudier la chimie atmosphérique hétérogène, il est nécessaire d'appréhender les notions et lois qui régissent ce domaine et de l'adapter à notre système expérimental.

1.5.1 La réactivité gaz-particule

Quand un gaz est mis en contact avec une phase condensée, les molécules gazeuses diffusent vers la surface et certaines entrent en collision avec celle-ci. Plusieurs phénomènes physico-chimiques se produisent alors en surface et au sein de la particule comme l'illustre la Figure 12 dans le cas d'une particule liquide. On peut voir que de multiples phénomènes peuvent se produire en surface et au sein de la particule. On distingue les phénomènes d'adsorption et désorption des molécules gazeuses à la surface de la particule. Ces molécules adsorbées peuvent, d'une part, réagir en surface ou d'autre part, être incorporées dans la particule par solvation. Les molécules incorporées peuvent diffuser dans la particule et réagir dans la phase liquide.

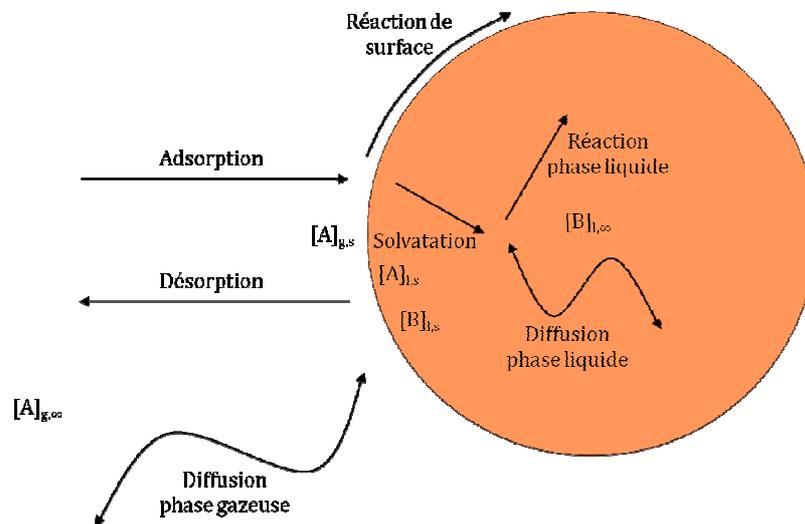


Figure 12 : Schéma des phénomènes suite à un choc moléculaire sur une phase condensée. A est l'espèce en phase gazeuse et B l'espèce en phase particulaire.

1.5.2 Le modèle des résistances

Chacun des processus reportés sur la Figure 12 peut être assimilé à un flux de molécules (exprimé en molécule.cm⁻².s⁻¹) dont l'importance pourra être exprimée en fonction de paramètres thermo-cinétiques. Afin de généraliser cette approche chaque flux est normalisé par le flux de collisions à l'interface (φ_{coll}). Ces processus peuvent s'enchaîner ou opérer simultanément. Par analogie avec le courant électrique (flux d'électrons), on pourra schématiser ces processus par une association de résistances et appliquer les lois d'additivité des conductances [29]. Les différents processus mis en évidence Figure 12 s'associent entre eux de différentes manières :

l'association en « série » où le processus le plus lent des deux devient le processus limitant,

l'association en « parallèle » où les phénomènes coexistent sans que l'un ne soit déterminant par rapport à l'autre.

Ce modèle des résistances, illustré Figure 13, montre ainsi clairement la façon dont interagissent chacun des processus dans le phénomène de capture d'une espèce gazeuse dans les particules.

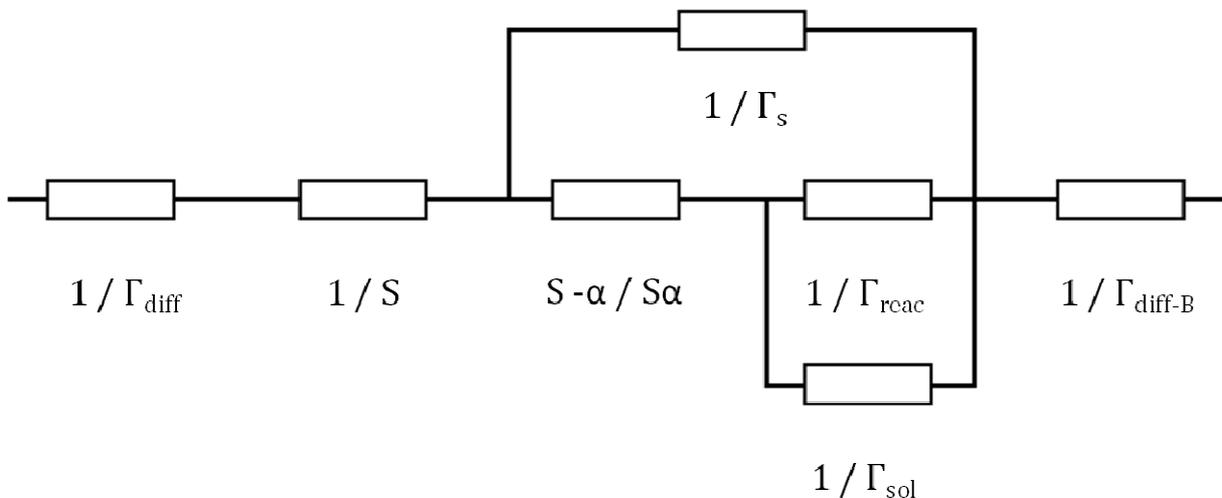


Figure 13 : Modèle des résistances appliqué au processus de capture

L'ensemble de ces processus peut donc s'exprimer ainsi :

$$\frac{1}{\Gamma_{diff}} + \frac{1}{S} + \frac{1}{\Gamma_s + \frac{S-\alpha}{S\alpha} \frac{1}{\frac{1}{S\alpha} + \frac{1}{\Gamma_{reac} + \Gamma_{sol}}}} + \frac{1}{\Gamma_{diff-B}} \quad \text{Eq (3)}$$

Γ_{diff} : paramètre relatif à la diffusion en phase gazeuse,

S : coefficient d'adsorption,

α : coefficient d'accommodation massique,

Γ_s : paramètre caractérisant la réaction de surface de l'espèce A en phase gazeuse.

Γ_{reac} : paramètre caractérisant la réaction chimique se produisant au sein de la particule,

Γ_{sol} : paramètre caractérisant la solubilité de l'espèce gazeuse dans la particule,

$\Gamma_{\text{diff-B}}$: paramètre caractérisant la diffusion de la molécule B dans la particule.

Chaque terme représente le flux de molécules de chaque processus normalisé par le flux de collision à la surface de la particule. D'après la théorie cinétique des gaz, ce flux de molécules entrant en collision avec une surface S, φ_{coll} , est donné par :

$$\varphi_{\text{coll}} = \frac{[A]_{g,s} \times \omega_A}{4} \quad \text{Eq (4)}$$

- $[A]_{g,s}$: concentration de l'espèce A en phase gazeuse près de la surface en molécule.cm⁻³,
- ω_A : vitesse moyenne de déplacement des molécules en phase gazeuse due à l'agitation thermique en cm.s⁻¹. ω_A est définie par l'équation suivante :

$$\omega_A = \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M_A}} \quad \text{Eq (5)}$$

- M_A : masse molaire de l'espèce A en kg.mol⁻¹,
- R : constante des gaz parfaits,
- T : température en K.

L'ensemble de ces processus combinés menant à γ_{eff} , il est nécessaire de décrire les processus indépendamment.

1.5.3 Le coefficient de diffusion en phase gazeuse, Γ_{diff}

Lorsque le coefficient de capture d'une espèce A gazeuse est élevée, la concentration à la proche surface de la particule $[A]_{g,s}$ peut être plus faible que celle « éloignée » de la particule $[A]_{g,\infty}$. Ce gradient de concentration dépend des propriétés de diffusion de A. Ce processus « ralentit » la capture de A dans la phase condensée et devient le processus limitant. Il est alors nécessaire de déterminer une conductance, Γ_{diff} , liée au transport par diffusion d'une espèce en phase gazeuse jusqu'à la surface d'une particule. Ces termes sont caractérisés par le nombre de Knudsen Kn_A qui dépend du libre parcours moyen de l'espèce A dans la phase gazeuse, λ_A , et du rayon de la particule r_p (diamètre particule = d_p).

$$Kn_A = \frac{\lambda_A}{r_p} = \frac{2 \times \lambda_A}{d_p} \quad \text{Eq (6)}$$

Le libre parcours moyen, λ_A , vaut :

$$\lambda_A = \frac{3 \times D_{g,A}}{\omega_A} \quad \text{Eq (7)}$$

- $D_{g,A}$: le coefficient de diffusion (m^2s^{-1}) de A dans la phase gazeuse.

Le nombre de Knudsen vaut donc :

$$Kn_A = \frac{6 \times D_{g,A}}{\omega_A \times d_p} \quad \text{Eq (8)}$$

Une loi empirique lie le nombre de Knudsen au flux lié à la diffusion en phase gazeuse:

$$\frac{1}{\Gamma_{diff}} = \frac{0,75 + 0,28 \times Kn_A}{Kn_A \times (1 + Kn_A)} \quad \text{Eq (9)}$$

On peut donc déterminer si la diffusion dans la phase gazeuse limite le processus de capture.

1.5.4 L'adsorption, S

L'adsorption de la molécule A sur la surface de la particule est un processus limitant de la capture de cette même molécule. En effet la probabilité de capture ne peut pas être supérieure à la probabilité d'adsorption. Le coefficient d'adsorption S étant inférieur ou égal à 1, cela implique que le coefficient de capture effectif γ_{eff} soit inférieur à 1.

1.5.5 Le coefficient d'accommodation massique, α

Chaque choc moléculaire n'entraîne pas une incorporation de la molécule A dans la phase condensée. Le rapport entre le flux maximum de molécules passant dans la phase condensée et le nombre total de collisions est appelé le coefficient d'accommodation massique α . Celui-ci est défini comme étant la probabilité maximale qu'une molécule A de la phase gazeuse traverse l'interface entre la phase gazeuse et la phase condensée à la suite d'un choc moléculaire.

$$\alpha = \frac{\varphi_{max}}{\varphi_{coll}} = \frac{\varphi_{max} \times 4}{[A]_{g,\infty} \times \omega_A} \quad \text{Eq (10)}$$

α dépend des coefficients d'adsorption S, de solvation k_{sol} et de désorption k_{des} . Le paramètre lié au coefficient d'accommodation massique s'exprime :

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{S} + \frac{k_{des}}{Sk_{sol}} \text{ ou } \frac{k_{des}}{Sk_{sol}} = \frac{S-\alpha}{S\alpha} \quad \text{Eq (11)}$$

1.5.6 La solubilité de l'espèce gazeuse dans la phase condensée, Γ_{sol}

Une fois la molécule A incorporée dans la particule, elle peut diffuser dans B ou réagir. Le paramètre lié à cette diffusion de l'espèce gazeuse incorporée dans la phase condensée s'exprime par la formule suivante qui provient de la loi de Fick :

$$\Gamma_{sol} = \frac{4HRT}{\omega_A} \sqrt{\frac{D_{A(p)}}{\pi t}} \quad \text{Eq (12)}$$

- $D_{A(p)}$: le coefficient de diffusion de A dans B,
- H : la constante de Henry,
- R : la constante des gaz parfaits,
- T : la température,
- t : le temps de contact entre les deux phases.

1.5.7 La réactivité hétérogène

1.5.7.1 A l'intérieur de la particule, Γ_{reac}

Dans le cas de la réactivité hétérogène entre une molécule gazeuse A et une molécule B en phase condensée, à l'intérieur de la particule, la vitesse de la réaction dépend de la solubilité et de la vitesse de diffusion de A dans B. Le paramètre lié à cette réactivité s'exprime de la façon suivante [30] :

$$\Gamma_{reac} = \frac{4HRT}{\bar{c}} \sqrt{D_{A(p)}k_2[B]_{l,\infty} \left[\coth\left(\frac{r_p}{l}\right) - \left(\frac{r_p}{l}\right) \right]} \quad \text{Eq (13)}$$

k_2 : la constante de vitesse de second ordre de la réaction entre A et B,

l : la longueur diffusio-réactive, elle s'exprime par le ratio entre le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$) et la vitesse de réaction (s^{-1}):

$$l = \sqrt{\frac{D_{A(p)}}{k_2[B]_{l,\infty}}} \quad \text{Eq (14)}$$

1.5.7.2 A la surface de la particule, Γ_s

Hanson *et al.* [29] proposent la formulation de Γ_s suivante :

$$\Gamma_s = \frac{4 k_s b'}{\omega_A} \quad \text{Eq (15)}$$

- k_s : la constante de vitesse de 1^{er} ordre de disparition de l'espèce A dans la phase condensée,
- b' : la constante d'équilibre d'adsorption à la surface de la particule.

b' est une constante de type Langmuir. En l'absence de réaction entre A et B, la concentration surfacique de A est proportionnelle au produit entre b' et $[A]$ en phase gazeuse. Afin de simplifier l'expression à des constantes connues et des concentrations observables, Worsnop [31] propose l'équation suivante :

$$\Gamma_s = \frac{4k_2^s H_s R T K_s [B]_{l,s}}{\omega_A} \quad \text{Eq (16)}$$

- K_s : la constante d'équilibre liant la concentration surfacique de B, noté $[B]_{l,s}$, à sa concentration dans la phase condensée $[B]$.
- H_s : la constante de Henry exprimée par unité de surface
- k_2^s : la constante de vitesse de second ordre de la réaction en A et B exprimée par unité de surface.

1.5.8 La diffusion au sein de la particule, $\Gamma_{\text{diff-B}}$

Le dernier processus intervenant dans la valeur observée du coefficient de capture est la vitesse de diffusion de B au sein de la particule. En effet, en supposant une réaction de surface entre A et B très rapide, on se rend compte que si la diffusion de B dans la particule n'est pas assez rapide, le renouvellement de la surface ne sera pas suffisant pour qu'il y ait incorporation de nouvelles molécules A et qu'elles réagissent avec de nouvelles molécules B. [31] définit la constante de diffusion de B $\Gamma_{\text{diff-B}}$:

$$\Gamma_{\text{diff-B}} = \frac{16D_B}{[A]_{g,s}\omega_A} \frac{[B]_{l,\infty}}{r_p} \quad \text{Eq (17)}$$

- D_B : la constante de diffusion de B dans la particule,

- $[A]_{g,s}$: la concentration de A dans la phase gazeuse,
- $[B]_{l,\infty}$: la concentration de B dans la particule.

1.5.9 Le coefficient de capture effectif, γ_{eff}

Expérimentalement, il n'est pas possible de dissocier les différents processus. En effet, la mesure macroscopique ne rend compte que des concentrations moyennes de A et B. Par exemple, il n'est pas possible de distinguer la concentration $[A]_{g,s}$ à la surface de la particule de la concentration $[A]_{g,\infty}$ éloignée de la particule. La mesure expérimentale permet d'accéder à un coefficient de capture global de A par une particule B que l'on nommera γ_{eff} et est défini par l'équation 18 :

$$\gamma_{eff} = \frac{\varphi_{eff}}{\varphi_{coll}} = \frac{\text{nombre de molécules A disparues par unité de temps et de surface}}{\text{nombre de chocs total par unité de temps et de surface}} \quad \text{Eq (18)}$$

γ_{eff} est un nombre sans dimension, il représente la probabilité pour une espèce gazeuse A d'être piégée par une surface. A titre d'exemple, le coefficient de capture moyen de l'ozone sur l'acide oléique est de l'ordre de $\gamma_{O_3-OL} = 8 \cdot 10^{-4}$ et signifie que 8 collisions sur 10 000 entraîneront la disparition d'une molécule d'ozone. Finalement, le coefficient de capture effectif est décrit par l'ensemble des processus (voir équation 23).

$$\frac{1}{\gamma_{eff}} = \frac{1}{\Gamma_{diff}} + \frac{1}{S} + \frac{1}{\Gamma_S + \frac{S-\alpha}{S\alpha + \Gamma_{reac} + \Gamma_{sol}}} + \frac{1}{\Gamma_{diff-B}} \quad \text{Eq (19)}$$

Contrairement au coefficient d'accommodation massique α , le coefficient de capture est un paramètre déterminable expérimentalement en mesurant φ_{eff} .

Ce nombre de molécules (A) disparues peut être mesuré en admettant que la disparition est liée à un processus de premier ordre. On obtient l'expression de la disparition de l'espèce A suivante :

$$\frac{dA}{dt} = -k A \quad \text{Eq (20)}$$

A est la quantité de matière de l'espèce A en phase gazeuse. On a donc l'expression suivante :

$$[A]_g = \frac{A}{V} \quad \text{Eq (21)}$$

Le flux de molécules disparues par unité de surface et de temps, φ_{eff} , s'exprime de la façon suivante :

$$\varphi_{eff} = \frac{1}{S} \frac{dA}{dt} = -\frac{1}{S} k A = -\frac{V}{S} k [A]_g \quad \text{Eq (22)}$$

On obtient donc :

$$\gamma_{eff} = \frac{\varphi_{eff}}{\varphi_{coll}} = \frac{4 \times k \times V}{\omega_A \times S} \quad \text{Eq (23)}$$

- S/V : densité surfacique de particule ($\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$),
- k : constante de vitesse de premier ordre (s^{-1}),
- ω_A : vitesse moyenne d'agitation thermique ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$).

On ne dispose généralement pas suffisamment de données expérimentales pour déterminer l'ensemble des paramètres de l'équation 19 à partir de la mesure de γ_{eff} . En choisissant des conditions expérimentales où certains processus sont non limitants, il sera possible de simplifier l'équation 19. On peut donc distinguer les cas présentés dans le Tableau 1 [32] :

Hypothèse simplificatrice	Coefficient de capture
Diffusion en phase gazeuse rapide, solubilité élevée et/ou réaction rapide	$\frac{1}{\gamma_{eff}} = \frac{1}{\alpha}$
Diffusion en phase gazeuse rapide, solubilité faible et réaction rapide	$\frac{1}{\gamma_{eff}} = \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\Gamma_{reac} + \Gamma_{sol}}$
Solubilité élevée et pas de réaction	$\frac{1}{\gamma_{eff}} = \frac{1}{\Gamma_{diff}} + \frac{1}{\alpha}$
Solubilité faible et pas de réaction	$\frac{1}{\gamma_{eff}} = \frac{1}{\Gamma_{diff}} + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\Gamma_{sol}}$
Diffusion en phase gazeuse rapide et coefficient d'accommodation massique élevé	$\frac{1}{\gamma_{eff}} = \frac{1}{\Gamma_{reac} + \Gamma_{sol}}$

Tableau 1 : Résumé des différents processus limitants permettant la détermination du coefficient de capture.

1.5.10 Le modèle de couches successives de Pöschl

Les travaux de Pöschl *et al.* [33] décrivent un modèle plus détaillé de la réactivité hétérogène en découplant les processus élémentaires menant à la capture d'une espèce A par une particule de B dans chacune des couches qu'il décrit. Il distingue ainsi 6 compartiments comme on peut le voir sur la Figure 14. Chacun de ces compartiments est divisé en plusieurs couches de la même épaisseur (de 1 à n couches).

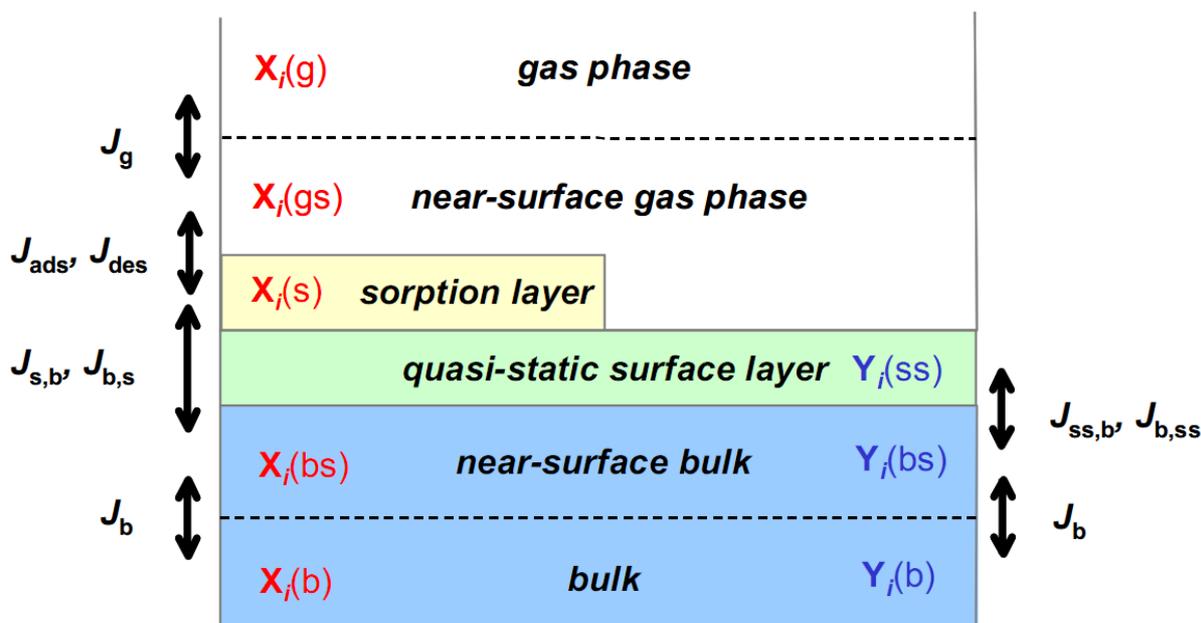


Figure 14 : Modèle des couches successives de Pöschl

Les concentrations des réactifs sont calculées dans une couche par l'expression des processus impliqués et des échanges entre chaque couche. Ce modèle considère les processus de diffusion en phase gazeuse, de transport gaz-surface, de réaction de surface, de diffusion dans la particule de chacune des espèces et de réaction dans la particule. Il a pour but d'unifier et de normaliser les différentes expressions des coefficients de capture afin de rendre les notations des différentes équipes de recherche comparables et est structuré de façon analogue au modèle des résistances présenté précédemment. Il présente l'avantage de ne pas nécessiter d'hypothèse simplificatrice comme c'est le cas dans le modèle des résistances par exemple. En revanche, l'exhaustivité de la description demande un grand nombre de variables qui ne sont pas toutes connues et implique des paramétrisations numériques du modèle.

1.6 La réactivité des acides gras sous forme particulaire: état de l'art

1.6.1 L'ozonolyse de l'acide oléique

L'acide oléique (OL) ou l'acide *cis*-9-octadécénoïque a pour formule brute $C_{18}H_{34}O_2$ comme le montre la Figure 15. Sa masse moléculaire est de 282,46 g/mol. C'est un acide carboxylique à chaîne aliphatique comprenant une double liaison en C9. Il s'agit d'un acide gras mono-insaturé.

Il est émis dans l'atmosphère par les mêmes sources que les autres acides gras et est utilisé comme marqueur d'aérosols de cuisson lors de campagnes de mesures parce qu'il est le composé majoritaire des huiles de cuisson. Aussi, l'étude de sa réactivité en laboratoire a été privilégiée car c'est l'un des acides gras les plus présents dans l'atmosphère [34].

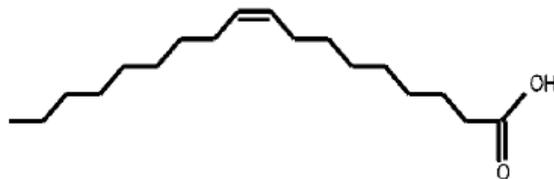


Figure 15: Formule topologique de l'acide oléique

De plus, il présente des avantages pour son étude en laboratoire, il est disponible commercialement à une pureté élevée, est liquide à température ambiante et présente une faible pression de vapeur saturante. Sa température de fusion est 13,4°C, sa température d'ébullition est de 360°C à pression atmosphérique. Il est insoluble dans l'eau mais soluble dans l'éthanol, le méthanol ou encore l'éthanoate d'éthyle. Sa masse volumique est de 0,898 g.cm⁻³.

Enfin, il s'agit d'une molécule modèle dans l'étude de la réactivité des aérosols organiques puisque l'acide oléique présente à la fois une fonction acide carboxylique et une insaturation dans sa chaîne carbonée.

L'acide oléique en phase particulaire peut être oxydé par l'ozone troposphérique, la cinétique de la réaction hétérogène est exprimée au moyen du coefficient de capture. De nombreuses études ont déterminé une valeur du coefficient de capture, le Tableau 2 reporte les principales valeurs obtenues et décrit le dispositif employé ainsi que les conditions expérimentales. En effet, l'ozonolyse de l'acide oléique a aussi bien été étudiée en réacteur à paroi recouvertes (CFT), en chambre de simulation environnementale (CSE) qu'en réacteur à écoulement d'aérosol (AFT). On peut voir que les concentrations d'ozone dans lesquelles les études ont été menées varient sur 4 ordres de grandeur. Le diamètre des aérosols ou des films est également très variable (de 200 nm à 1 mm). Enfin, on constate des écarts sur la valeur du coefficient de capture, la valeur moyenne de $8 \cdot 10^{-4}$ est, au fur et à mesure, devenue la valeur acceptée dans la littérature [35]. De nombreux processus secondaires se produisent, ceux-ci semblent varier selon les conditions expérimentales et empêche de déterminer les grandeurs caractéristiques de chaque processus élémentaire. L'étude de Poschl *et al.* décrit le système chimique OL-O₃ en s'appuyant sur le modèle de couches successives. L'application de son modèle s'appuie sur les données expérimentales issues sur l'étude de Ziemann [36] dans laquelle la concentration en ozone dans la chambre de simulation environnementale n'a pas pu être suivie puisque la concentration initiale est de 2,8 ppm et ne décroît pas significativement au cours de la réaction. Cette

simulation décrit ainsi les processus internes à la particule mais n'inclut pas les réactions secondaires faute de données expérimentales.

Article	[36]	[37]	[38]	[39]	[40]	[41]	[42]
Réacteur	CSE	AFT	AFT	CFT	AFT	AFT	CSE
Epaisseur film			50 - 1000 μm	0,6 mm			
Diamètre particule	20 - 500 nm	0,6 - 1 μm	0,34 - 1,22 μm		200 - 600 nm	1000 μm	360 nm
Réactif suivi	OL	OL	OL	O ₃	OL	O ₃	OL O ₃
[O ₃] (molécule/cm ³)	7 10 ¹³	2,5 10 ¹⁵	2,5 10 ¹⁵	-	2,5 10 ¹⁴	1,0 10 ¹⁴	3,0 10 ¹¹
Temps de contact	500 s	4 s	8 s	0,12 s	7s	0,1s	4 h
Exposition (atm.s)	1,4 10 ⁻³	4,0 10 ⁻⁴	1,2 10 ⁻³	-	1,0 10 ⁻⁵	1,0 10 ⁻⁴	6,5 10 ⁻⁵
Technique de détection	TDPBMS	CIMS	Single particle MS	MS	AMS	CIMS	Q-AMS
Stœchiométrie initiale [O ₃]/[OL]		> 50			>100	1,0E-06	0,12 - 0,8
Coefficient de capture	1,3 10 ⁻³	7,5 10 ⁻⁴	7,3 10 ⁻³	8 10 ⁻⁴	1,6 10 ⁻³	8 10 ⁻⁴	9 10 ⁻⁴

Tableau 2: Récapitulatif des études d'ozonolyses de l'acide oléique

1.6.1.1 Mécanisme réactionnel

Cette oxydation suit le mécanisme décrit dans la revue rédigée par Zahardis et al [35] et par Lee et Chan [43]. Cette réaction se déroule en 4 étapes successives. Dans un premier temps, la réaction entre l'acide oléique et l'ozone conduit à un ozonide comme le montre la Figure 16.

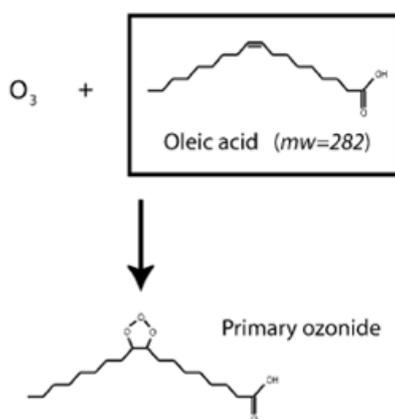


Figure 16 : Première étape de l'ozonolyse de l'acide oléique

Dans un deuxième temps, cet ozonide se décompose, entraînant la rupture de la liaison en C9 selon deux chemins réactionnels (cf Figure 17). Le chemin (A) implique la formation du 1-nonanal et d'un intermédiaire de Criegee (ICA), le chemin (B) forme l'acide 9-oxononanoïque et un second intermédiaire de Criegee (ICB).

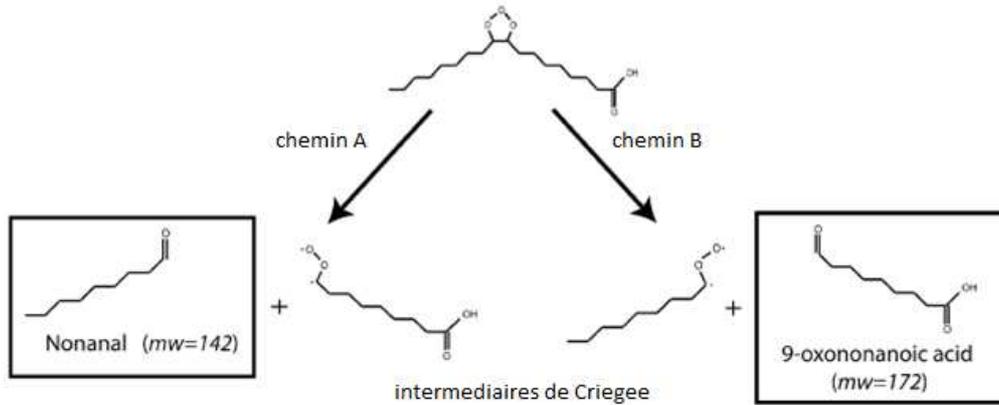


Figure 17 : Deuxième étape du mécanisme d'ozonolyse de l'acide oléique

L'ICA peut ensuite devenir un intermédiaire de Criegee stabilisé ou donner l'acide azélaïque qui est un diacide carboxylique. De la même façon l'ICB se transformera soit en intermédiaire de Criegee stabilisé soit en acide nonanoïque.

Enfin, il peut y avoir une recombinaison par cycloaddition entre l'intermédiaire de Criegee et l'aldéhyde formé pour donner un second ozonide. Ce second ozonide peut à son tour réagir avec une molécule d'acide oléique et conduit à une consommation supplémentaire qui peut atteindre près de 36% [35].

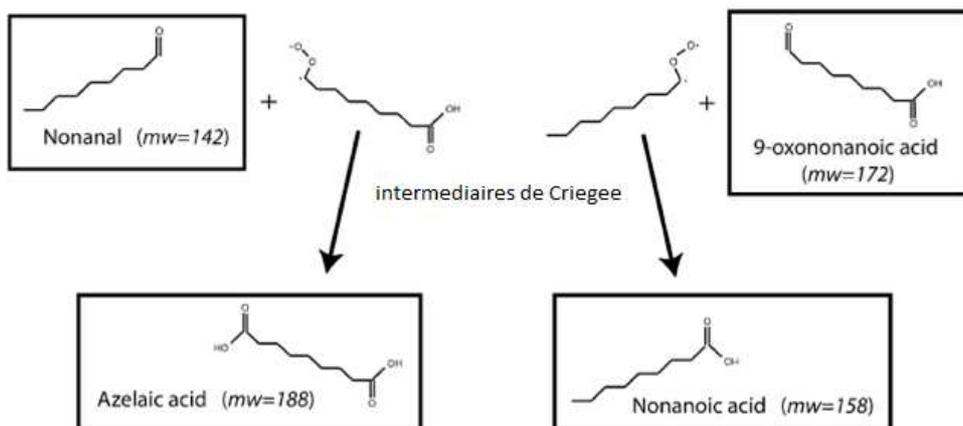


Figure 18 : Troisième étape de l'oxydation de l'acide oléique

1.6.1.2 Produits et rendements de réaction

Les 4 principaux composés formés par l'ozonolyse de l'acide oléique sont l'acide azélaïque, le nonanal, l'acide nonanoïque et l'acide 9-oxononanoïque [14, 38, 39, 41]. Le Tableau 3 présente les travaux de différentes équipes sur l'ozonolyse de l'acide oléique et illustre le fait que tous les produits de réactions ne sont pas systématiquement identifiés.

Les rendements par bilan carbone des produits de réaction ont été mesurés par Hearn et Smith [37] et par l'équipe de Hung [44]. Celui de l'acide azélaïque a été mesuré à 6% par ces deux équipes. La formation de cet acide semble provenir de la solvolysse des produits peroxydiques [45].

Le nonanal est un produit du chemin réactionnel (A) de la seconde étape du mécanisme d'ozonolyse de l'acide oléique, son rendement est mesuré à 42% lorsque la phase condensée et la phase gaz sont prises en compte [37] et à 30% lorsque seule la phase condensée est considérée [44]. Il est difficile de mesurer le rendement de ce composé car il est très volatil, de plus il est difficile de comparer les mesures entre elles car elles sont issues de techniques différentes (particules de tailles différentes, parfois recouvertes d'un film d'acide oléique). Les études en réacteur à paroi recouvertes est sa production avec un rendement carbone de 25% [39, 41]. Enfin le rendement semble varier avec la température. L'étude menée par Katrib [14] sur des particules inertes recouvertes d'acide oléique ne montre pas la présence de nonanal dans la phase particulaire tandis que la phase gazeuse n'a pas été analysée. L'étude de Vesna et al. [46] en réacteur à écoulement d'aérosol montre en effet que plus de 90 % du nonanal se trouve sous forme gazeuse.

Le rendement de l'acide nonanoïque a été mesuré à 7% pour des particules pures [44] et à 9% pour des particules recouvertes d'acide oléique [37]. L'acide nonanoïque semble se former par un réarrangement de l'intermédiaire de Criegee (ICB) [37] [44] mais cette hypothèse est contredite par l'équipe de Mochida [45] qui affirme que l'acide nonanoïque se forme par solvolysse des produits peroxydiques tout comme l'acide azélaïque.

L'acide 9-oxononanoïque est formé par le chemin réactionnel (B) de la deuxième étape de l'ozonolyse de l'acide oléique. Son rendement a été mesuré à 42% [37] et 14% [44] alors que les travaux de Vesna *et al.* [46] le présentent comme un produit plus minoritaire avec un rendement de 7%.

Malgré le consensus à propos des premières étapes du chemin réactionnel de l'ozonolyse de l'acide oléique, il reste néanmoins de nombreuses incertitudes puisque l'on voit que les

mécanismes de formation de certains produits ne sont pas totalement élucidés à ce jour. De plus, les rendements portent à controverse puisque les résultats diffèrent grandement selon les équipes. Cela peut être dû aux conditions expérimentales ou aux systèmes de détection employés.

Les travaux présentés par Vesna *et al.* [46] sont réalisés avec des particules ultrafines et dans des concentrations d'ozone allant de 200 à 1800 ppb. Bien qu'ils permettent d'estimer les rendements de la réaction, cette étude n'expose pas d'estimation du coefficient de capture.

L'unique mesure des concentrations des deux réactifs au cours de l'avancement de la réaction a été réalisée en chambre de simulation environnementale par Sage et al [42]. Néanmoins, cette étude n'a pas permis la détermination des rendements des différents produits de la réaction.

Article	[37]	[46]	[44]	[14]	[34]	[39]	[41]	[36]
Réacteur	AFT	AFT	CFT AFT	AFT	CSE	CFT	AFT	CSE
Y_{NN} - phase gazeuse	-	51,7	9	-	-	25	25	-
Y_{NN} - phase particulaire	42	3,3	21	0	0	-	-	0
Total Y_{NN}	42	55	30	0	0	25	25	0
Y_{NA}	9	2 - 3	7	2	3 - 5	-	Identifié	0
Y_{AA}	6	6	6	1 - 3	3 - 5	-	Identifié	4
Y_{OA}	42	7 - 14	14	20 - 35	30	-	0	28
Autres ou produits non identifiés	1	25 - 30	43	60 - 77	60 - 64	75	75	68% peroxydes

Tableau 3 : Rendements carbone mesurés des produits de l'ozonolyse de l'acide oléique.

1.6.2 Le système réactionnel hétérogène : acide palmitique et chlore

L'acide palmitique est l'acide gras le plus fréquemment identifié sur les aérosols marins. Il s'agit d'un acide gras saturé ($C_{16}H_{32}O_2$) et est solide à température ambiante. A l'heure actuelle, l'étude de la réactivité hétérogène entre des aérosols organiques et le chlore radicalaire est un axe de recherche nouveau et dont peu de systèmes chimiques ont été étudiés. Ainsi, comme le montre le tableau 4, les coefficients de capture mesurés entre des espèces organiques et des radicaux sont très élevés. On remarque d'ailleurs que la réactivité entre le squalane et le radical chlore est plus rapide qu'avec le radical hydroxyle. Les coefficients de capture mesurés au-delà de 1 montrent que pour la collision d'un radical sur la particule, plusieurs molécules du composé en phase particulaire sont oxydées. Cela montre qu'une chimie secondaire se met en place suite à la réaction entre le radical et l'espèce en phase condensée. Les travaux de Liu *et al.* [47] montrent que le coefficient de capture varie en fonction de la concentration en dioxygène. La réactivité de l'acide palmitique avec le radical OH a été étudiée par McNeill et al. [48] et montre que les vitesses

de capture sont élevées entre l'acide palmitique et l'espèce radicalaire mais les produits de réaction n'ont pas pu être mis en évidence. Des précédents travaux effectués dans l'équipe (Ciuraru, 2012 en préparation) ont permis d'étudier la réactivité du chlore atomique sur des surfaces d'acide palmitique en réacteur à écoulement d'aérosol. Cette étude a permis de mesurer le coefficient de capture du chlore par le film d'acide palmitique et montre que celui est très élevé (cf Tableau 4) mais l'étude n'a pas permis de caractériser la matière organique après exposition au chlore atomique.

Cependant, des systèmes modèles particuliers ont permis d'étudier la réactivité entre le chlore atomique et des espèces organiques. Le squalane est un alcane ramifié sous forme liquide à température ambiante, le coefficient de capture du squalane a été mesuré entre 0,6 et 3 et diminue selon la concentration en dioxygène dans le milieu. De même, le dioctyl sebacate est un ester dont le coefficient de capture avec le chlore a été déterminé égal à 1,7. Ces coefficients de capture ont été mesurés en suivant la décroissance du réactif particulaire en fonction de l'exposition au chlore. Ces coefficients de capture supérieurs à 1 montrent la présence d'une chimie secondaire qui entraîne une consommation supplémentaire de l'espèce particulaire.

D'un point de vue mécanistique, dans chacun de ces cas, la réactivité est initiée par l'arrachage d'un hydrogène par un atome de chlore. Ces études ont permis de mettre en évidence qu'un ou des atomes de chlore ou d'oxygène s'additionne sur le réactif pour former des produits terminaux.

Coefficient de capture	OH	Cl
Squalane (C ₃₀ H ₆₂)	$\gamma_{SQ} = 0,3$ [49]	$\gamma_{SQ} = 3$ dans N ₂ [47] $\gamma_{SQ} = 0,6$ dans N ₂ /O ₂ [47]
Acide Palmitique (C ₁₆ H ₃₂ O ₂)	$0,3 < \gamma_{AP} < 1$ [48]	$0,1 < \gamma_{Cl} < 1$ (Ciuraru, 2012 en préparation)
DOS (CH ₂) ₈ (COOC ₈ H ₁₇) ₂	$\gamma_{DOS} = 2,0$ [50]	$\gamma_{DOS} = 1,7$ [51]

Tableau 4: Récapitulatif des coefficients de capture mesurés lors d'études entre des aérosols organiques et des espèces radicalaires (OH ou Cl).

1.7 Les objectifs de la thèse

L'objectif principal de ce travail de thèse est de faire le lien entre deux domaines distincts qui sont, d'une part, l'étude expérimentale de la réactivité de la matière organique particulaire dans la troposphère et, d'autre part, la modélisation de la qualité de l'air. Pour parvenir à cet objectif, mon travail de thèse s'est articulé autour de ces deux thématiques.

L'étude expérimentale du vieillissement des particules d'aérosol étant un domaine très vaste, ce travail s'est concentré, dans un premier temps, sur la mise au point d'un réacteur à écoulement d'aérosols afin d'étudier, par la suite, les aspects cinétiques et mécanistiques de la réactivité de deux systèmes chimiques. Afin de comprendre les processus élémentaires, il est nécessaire de mener ces travaux avec des particules modèles de taille et concentration connues. Notre étude s'est portée sur les acides gras avec deux types d'oxydants différents qui sont l'ozone et le radical chlore. On développe donc dans ces travaux de thèse :

- la réaction entre l'acide oléique particulaire et l'ozone,
- la réaction entre l'acide palmitique particulaire et le chlore radicalaire.

Cet objectif a nécessité la mise au point d'un certain nombre de techniques expérimentales que j'expose par la suite. La grande diversité d'espèces chimiques présentes sous forme d'aérosols nous contraint à étudier des particules modèles. Afin de valider la construction du réacteur à écoulement d'aérosol, la première réaction hétérogène observée au sein de celui-ci est l'oxydation de l'acide oléique particulaire par l'ozone.

Bien que déjà étudiée, cette réaction a le plus souvent été observée à des concentrations très élevées d'ozone, jusqu'à plusieurs centaines de ppm [35, 36]. Dans notre cas, l'exposition de l'acide oléique s'étend de 25 ppb à 1200 ppb, ce qui permet de mettre en évidence la représentativité des concentrations d'ozone mise en contact avec les aérosols d'acide oléique au cours des différentes études menées. Ainsi, notre étude permettra aussi de déterminer si un simple facteur d'échelle est applicable entre les mesures expérimentales précédemment effectuées et la réactivité réelle dans la troposphère. En effet, de nombreux travaux évoquent l'ozonolyse des produits formés par la première réaction entre l'acide oléique et l'ozone. Puisque ces travaux ont été effectués en large excès d'ozone, on peut notamment se demander si ces réactions secondaires se produisent toujours dans des conditions plus proches de celles rencontrées dans la troposphère.

Afin de parvenir à ces objectifs, il est nécessaire de mettre en place des dispositifs expérimentaux pour générer les réactifs, de mettre au point les méthodes de mesures des produits et d'analyse des résultats expérimentaux.

Ensuite, la réaction hétérogène de l'acide palmitique et du chlore atomique sera étudiée. L'acide palmitique étant l'un des acides gras les plus fréquemment rencontrés dans la troposphère, il est intéressant d'étudier la réactivité entre cette espèce et le chlore puisque la réactivité hétérogène du chlore est encore peu connue et pourrait être une voie d'oxydation non négligeable des aérosols notamment avec particules organiques en couche limite marine.

De plus, afin d'exploiter les résultats obtenus expérimentalement, il serait intéressant d'ajouter ces paramètres cinétiques dans un modèle de chimie-transport. La modélisation de la qualité de l'air est un outil qui nous permet de simuler la formation, la dispersion et la disparition des principaux polluants de l'atmosphère. Dans l'état actuel, ces modèles nous permettent une bonne prévision des concentrations des espèces en phase gazeuse mais nécessitent des améliorations concernant le calcul des concentrations des espèces sous forme particulaire. En effet, la plupart des inventaires d'émissions de polluants ne contiennent aucune information relative à la composition chimique des aérosols émis. Par conséquent les concentrations en particules simulées sont soumises à une plus grande incertitude. De plus, la réactivité de ces aérosols n'est pas traitée par les modèles de chimie-transport.

Aussi, ce travail de modélisation a pour objectif principal d'ajouter aux données d'émissions d'aérosols, issues d'inventaires, une spéciation chimique à partir de données obtenues dans la littérature. Cet objectif est une étape déterminante dans la modélisation des processus impliquant les aérosols et leurs impacts sur la météorologie et le climat [52].

Cet objectif a conduit à la nécessité de la mise en place d'un module de génération des émissions anthropiques de polluants adapté au modèle utilisé dans cette thèse, à savoir WRF-Chem. Cette étape comprend notamment la création :

- la création d'une nouvelle spéciation chimique adaptée au module de chimie phase gazeuse RADM2,
- L'ajout d'une méthode de spatialisation des données des inventaires d'émission utilisées sur la matrice de WRF-Chem,
- L'emploi d'une méthode de répartition temporelle des émissions,
- La création d'une spéciation chimique des aérosols émis.

Le contexte et les objectifs de la thèse

Ce travail constituera la première analyse de simulations de qualité de l'air à haute résolution réalisée à partir d'un inventaire d'émissions dont la composition particulaire est spécifiée sur l'Europe.

Le contexte et les objectifs de la thèse

2 L'approche expérimentale en chimie hétérogène

Ce chapitre présente les différentes méthodes expérimentales mises au point au cours de la thèse pour l'étude cinétique de réactions chimiques hétérogènes.

Dans un premier temps, on décrira le réacteur à écoulement d'aérosols développé au laboratoire.

Ensuite, on présentera les méthodes utilisées pour la génération des différents réactifs gazeux et particulaires ainsi que les méthodes analytiques mises au point pour la quantification des réactifs et des produits formés.

Enfin on détaillera les méthodes développées pour la mesure des vitesses de réaction et des coefficients de capture des systèmes chimiques étudiés au cours de ces travaux de thèse.

2.1 Le réacteur à écoulement d'aérosols

L'étude de la chimie hétérogène atmosphérique en laboratoire se fait généralement au moyen de trois dispositifs différents :

- la chambre de simulation atmosphérique,
- le réacteur à paroi recouverte,
- le réacteur à écoulement d'aérosol.

Chacun de ces dispositifs permet de mettre en contact un réactif gazeux avec un composé en phase condensée dans des conditions expérimentales contrôlées. Les chambres de simulations permettent de reproduire le vieillissement d'aérosols en les mettant en contact avec un ou des oxydants de l'atmosphère pendant des temps généralement assez long (au moins plusieurs minutes) [53, 54].

Un réacteur à paroi recouverte permet de mettre en contact un oxydant gazeux avec un composé déposé sur les parois internes ou externes du réacteur. On peut déterminer les vitesses de réaction en mesurant la concentration restante d'oxydant gazeux en fonction de la surface disponible du composé déposé et/ou du temps de contact. Ces mesures sont, en général, adaptées aux mesures de vitesses de réaction élevées [39, 55, 56].

Les réacteurs à écoulement d'aérosols permettent la mise en contact d'aérosol avec des oxydants gazeux pendant un temps de contact variable de quelques secondes à plusieurs minutes [57, 58].

Les réacteurs à écoulement d'aérosols présentent plusieurs avantages :

- la phase gazeuse et la phase particulaire sont rapidement renouvelées permettant d'avoir accès aux premières étapes du mécanisme réactionnel,
- les particules sont en suspension limitant les artéfacts liés à la présence du support comme dans le cas du réacteur à paroi recouverte,
- il est possible de mesurer une large gamme de coefficients de capture.

Dans le but d'étudier la réactivité hétérogène entre des aérosols d'acides gras et des oxydants atmosphériques, nous avons décidé de construire un réacteur à écoulement d'aérosol.

2.1.1 Description du réacteur à écoulement d'aérosol

Notre réacteur à écoulement d'aérosols (AFT) est un réacteur cylindrique maintenu en position verticale dans lequel on peut introduire des réactifs gazeux et des aérosols par deux voies différentes en flux continu afin d'étudier leur transformation chimique.

L'AFT est principalement composé d'un tube en quartz de 1 mètre de long et 10 cm de diamètre interne et d'un injecteur mobile (voir Figure 19). Le quartz est transparent au rayonnement ultra-violet, ce qui nous permet d'étudier la photochimie des espèces présentes dans le réacteur grâce aux huit lampes UV placées autour du réacteur. Les aérosols sont introduits à l'entrée du tube et les gaz oxydants à l'aide d'un injecteur mobile ($\varnothing_{\text{int}} = 20 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{ext}} = 25 \text{ mm}$). Cet injecteur peut se déplacer sur toute la longueur du tube à l'aide d'un moteur pas à pas piloté sous Labview et nous permet de faire varier la distance de contact (et donc le temps de contact) entre les aérosols et les réactifs gazeux. L'AFT est composé de deux tubes en quartz concentriques entre lesquels la circulation d'un fluide calorifugé permet de réguler la température au sein du milieu réactionnel. Ces deux cylindres sont maintenus entre deux flasques dont l'étanchéité est assurée par un système de joints toriques. Dans la flasque supérieure (cf Figure 20) sont aménagées :

- quatre voies assurant l'entrée des aérosols $\varnothing_{\text{int}} = 5,84 \text{ mm}$,
- l'entrée centrale de l'injecteur mobile $\varnothing_{\text{ext}} = 25 \text{ mm}$,
- une voie permettant l'introduction d'une sonde de température et RH ($\varnothing_{\text{int}} = 8,76 \text{ mm}$).

La paroi externe de l'injecteur mobile en inox est électropoli afin de minimiser les pertes d'aérosol contre les parois.

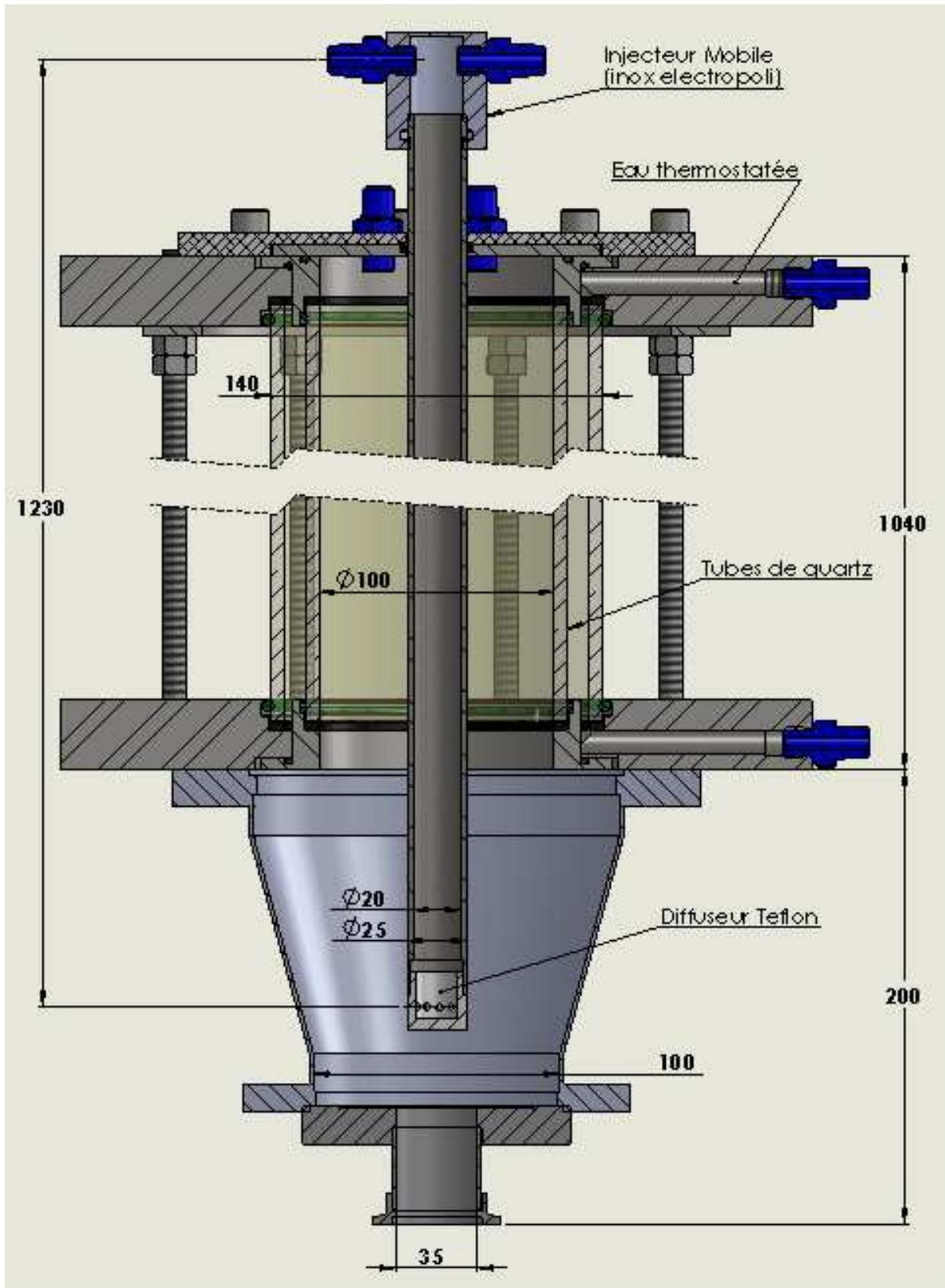


Figure 19 : Vue de coupe du réacteur à écoulement d'aérosol

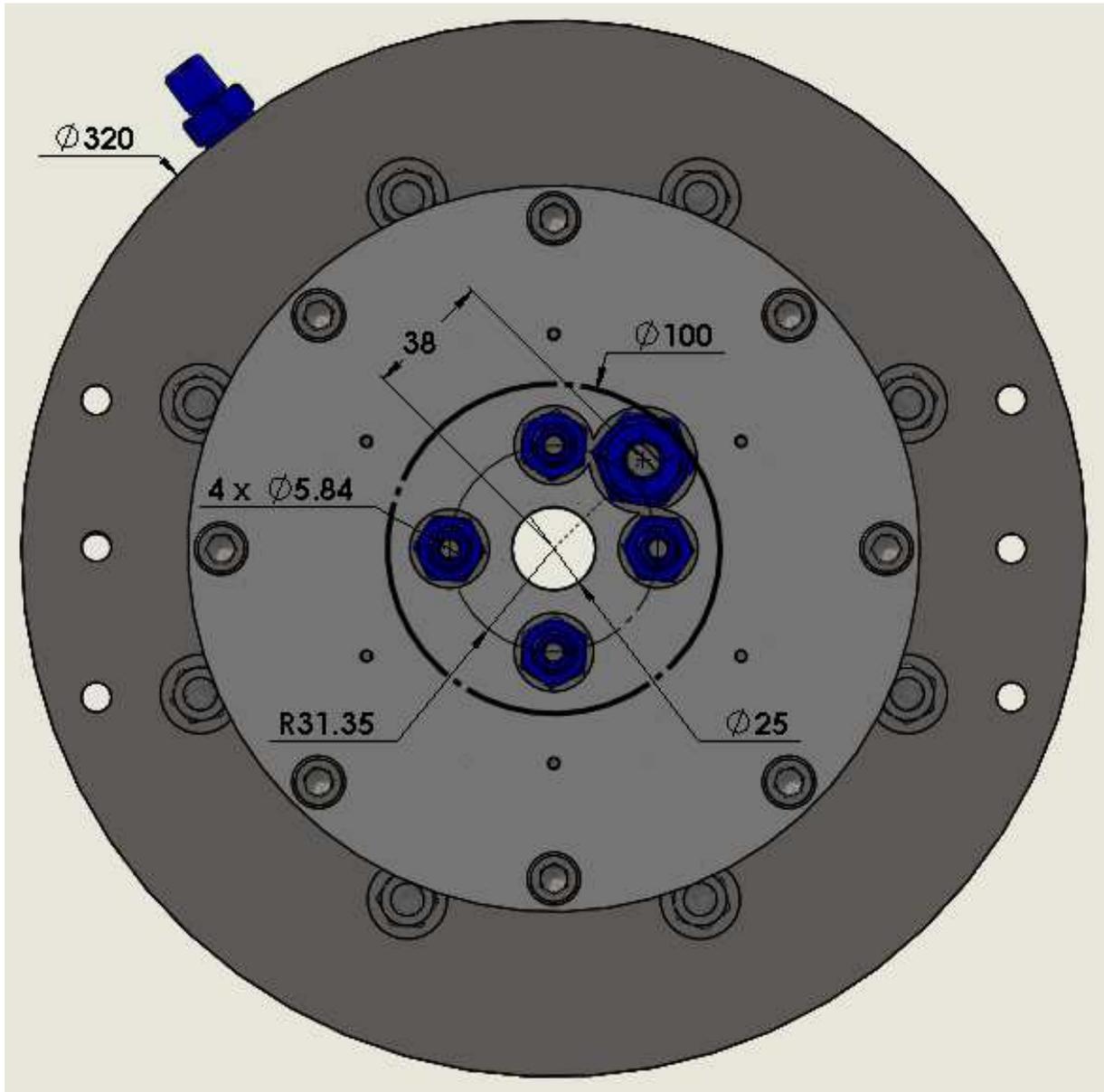


Figure 20 : Vue de dessus de la flasque supérieure du réacteur à écoulement d'aérosol

Dans cette étude, le débit total a été fixé entre 0,8 l/min et 4 l/min, les vitesses d'écoulement dans l'injecteur mobile et dans le réacteur sont identiques afin d'avoir un écoulement laminaire des gaz. Ainsi on obtient un nombre de Reynolds Re variant de 10,7 à 53,5, ce qui nous confirme que l'écoulement est supposé en régime laminaire. L'entrée des gaz se faisant au travers d'orifices de plus faibles diamètres ($\phi_{int} = 5,84$ mm), un régime turbulent peut s'y installer puisque les vitesses d'écoulement sont plus élevées qu'au sein du réacteur. Le nombre de Reynolds a été calculé pour caractériser le régime d'écoulement dans les orifices d'entrée, ces valeurs s'étendent de 45 (pour $Q=0,8$ l/min et l'utilisation de quatre orifices d'entrée) à 916

(pour $Q=4,01/\text{min}$ et un seul orifice d'entrée) et montrent que Re est bien inférieur à la valeur critique de 2000 qui caractérise le passage à un régime d'écoulement turbulent.

Afin d'avoir accès à l'aspect cinétique d'une réaction chimique, il est nécessaire de déterminer avec précision le temps de contact entre les réactifs mis en présence dans le réacteur. Dans une première approximation, il est admis que dans un écoulement laminaire, le temps de parcours des particules est égal à celui du gaz le transportant. Le temps de contact pourra, dans cette configuration, varier de quelques secondes à plus de 10 minutes.

Nous soupçonnons que le mélange des espèces gazeuses avec le flux de particules ne se fasse pas uniquement par diffusion mais que se produisent des phénomènes de turbulence au sein de l'AFT. Nous avons donc mesuré expérimentalement les temps de parcours des gaz et des aérosols dans le réacteur.

2.1.2 Le temps de séjour mesuré

Dans le cas d'un écoulement laminaire, la vitesse d'écoulement, v , est supposée égale à :

$$v = \frac{Q}{S} \quad \text{Eq (24)}$$

Où Q est le débit dans le réacteur et S , la surface de la section du cylindre. Le temps de séjour estimé dans le réacteur, t_{est} , se calcule simplement en fonction de la distance de parcours d comme étant :

$$t_{est} = \frac{d}{v} \quad \text{Eq (25)}$$

La mesure des temps de séjour des particules dans le réacteur se fait par envoi d'une quantité importante de particules durant un temps très court à un instant t_0 . A l'aide du compteur de particules (CPC), on mesure en sortie du réacteur, la quantité de particules en fonction du temps. De la même façon, le temps de parcours de l'ozone a été mesuré grâce à l'analyseur d'ozone. Nous montrons ici les résultats concernant l'ozone ; les résultats concernant les particules étant identiques, ceux-ci ne sont pas présentés.

2.1.2.1 Le temps de séjour en fonction de la position de l'injecteur mobile

La Figure 21 illustre la concentration d'ozone mesurée en sortie de l'AFT en fonction du temps après avoir généré une « bouffée » d'ozone pendant une durée de 10 secondes. On voit que le flux d'ozone est fortement dispersé dans le temps. En effet, alors que le temps de parcours théorique est de 117 s pour un débit de 4 l/min, l'ozone est détecté dès 90 s. L'instant où la concentration est maximale (T_{MAX}) est de 142 s et le temps moyen (T_{MOYEN}) est de 178 s.

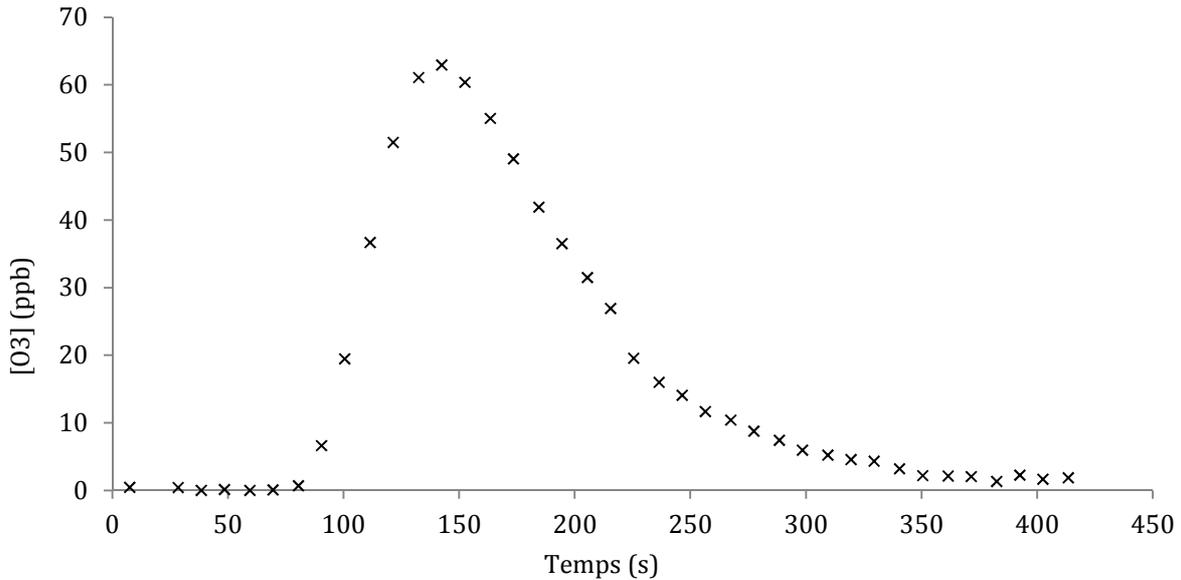


Figure 21 : Temps de séjour de l'ozone dans le réacteur à écoulement pour un débit total de 4 l/min et l'injecteur en position haute.

La Figure 22 illustre l'évolution du temps de parcours de l'ozone en fonction de la position de l'injecteur mobile. On remarque que le temps de parcours réel varie peu selon la position de l'injecteur. Dans le cas de l'injecteur en position basse, le temps de parcours réel moyen est proche du temps théorique.

Afin de faire varier le temps de contact, on préfère donc moduler le débit total dans le réacteur. Les résultats exposés dans cette étude ont été réalisés en maintenant l'injecteur mobile en position haute permettant de maximiser le temps de contact pour un débit donné. De plus les temps de parcours des particules et de la phase gaz sont identiques, ce qui nous permet de déterminer simplement le temps de contact entre les 2 espèces.

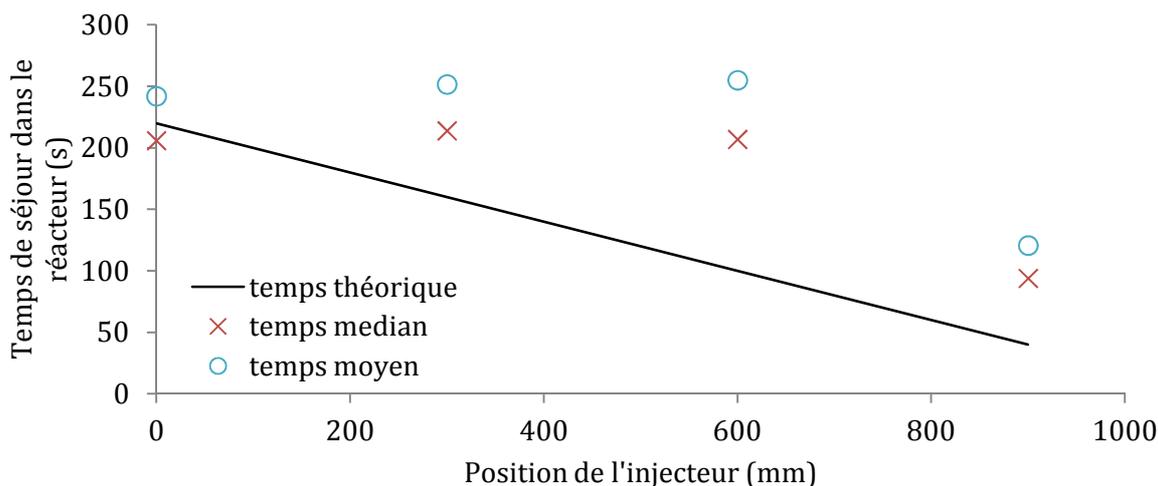


Figure 22 : Mesure du temps de séjour de l'ozone au sein du réacteur à écoulement en fonction de la position de l'injecteur mobile. 0 indique la position haute tandis que 900 est la position basse de l'injecteur.

2.1.2.2 Le temps de séjour en fonction du débit

Les mesures de cinétiques ont donc été faites en maintenant l'injecteur mobile en position haute. Les temps de séjour réels ont été mesurés pour les particules et l'ozone pour 4 débits totaux différents (Q_{TOT}). Le tableau 2 indique les temps de séjour minimum, moyen et maximum de l'ozone mesurés pour les débits de 1,8, 2,4, 3,2 et 4,0 l/min.

	Q_{TOT} (l/min)	t_{est} (s)	t_{max} (s)	t_{moyen} (s)
1	1,8	260	198	490
2	2,4	195	145	290
3	3,2	146	123	214
4	4,0	117	142	178

Tableau 5 : Temps de séjour moyen et maximum de l'ozone mesurés pour les débits de 1,8, 2,4, 3,2 et 4,0 l/min

On voit dans le tableau 2 qu'il est possible de faire varier significativement le temps de parcours des espèces dans l'AFT. Cela nous permettra d'étudier le système réactionnel au cours du temps et de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction. Pour chaque débit, il est nécessaire de

s'assurer que les concentrations de chaque espèce restent identiques.

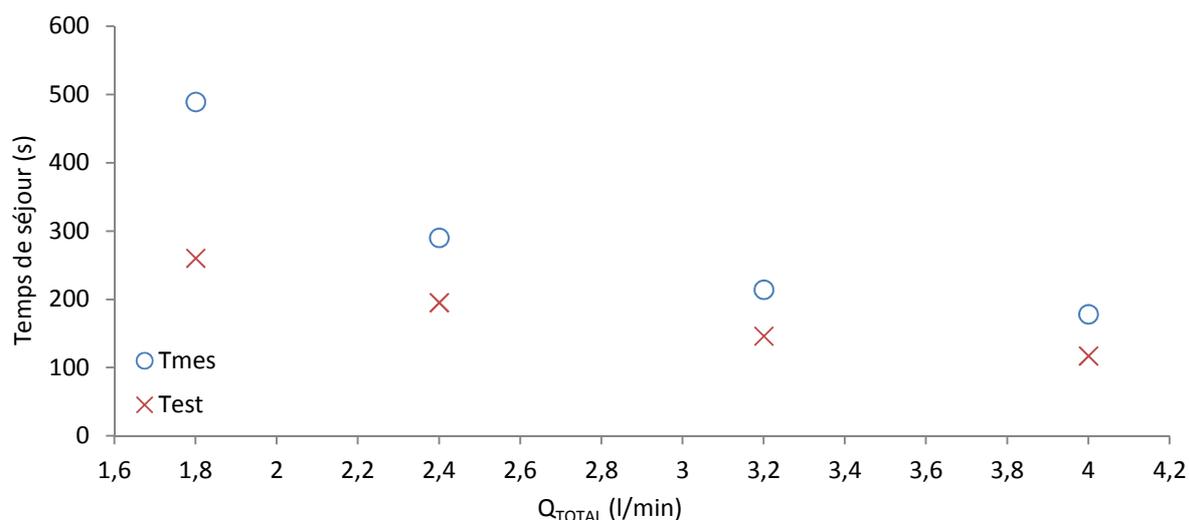


Figure 23: Comparaison des temps de séjour estimés et temps de séjour moyen mesurés

La Figure 23 nous indique que le temps de séjour mesuré dans le réacteur tend vers la valeur théorique à mesure que le débit augmente. Lors de ces travaux, nous nous sommes basés sur le temps de contact moyen mesuré pour les études de réactivité hétérogène au sein de l'AFT.

2.2 Génération et caractérisation des réactifs

Afin d'étudier la réactivité hétérogène entre des particules et des espèces gazeuses, il est nécessaire de maîtriser la production des réactifs. Il existe plusieurs techniques permettant de générer des aérosols de manière contrôlée en laboratoire. Le but de ce travail étant d'étudier la réactivité des particules ultrafines, nous avons privilégié deux méthodes en particulier : la nébulisation d'une solution et la génération par condensation homogène.

2.2.1 Génération d'aérosols d'acide gras par nébulisation d'une solution

2.2.1.1 Principe

Pour générer des aérosols, il est courant de procéder à la nébulisation d'une solution par un gaz sous pression. Cette technique est particulièrement adaptée pour générer des particules à partir d'un composé solide dissout dans un solvant.

Pour cela, on pressurise une bouteille (P=1 bar) contenant la solution mère. Cette solution est envoyée à un débit variant entre 20 et 40 g/h au moyen d'un régulateur de débit massique (RDM) liquide, dans l'atomiseur TSI 3076 (cf Figure 24). La solution est nébulisée par un flux d'air synthétique contrôlé par un RDM gaz réglé à 3,0 l/min. Ce flux de gaz porteur passe au travers d'un orifice de 1,59 mm de diamètre (1/16") et nébulise la solution en particules. Les plus fines sont acheminées par le flux porteur tandis que les autres sont impactées sur la paroi face à l'orifice par inertie et sont ensuite collectées dans un réservoir fermé. Ce flux d'aérosol passe ensuite au travers d'un dénudeur afin d'adsorber les vapeurs de solvant (cf Figure 25).

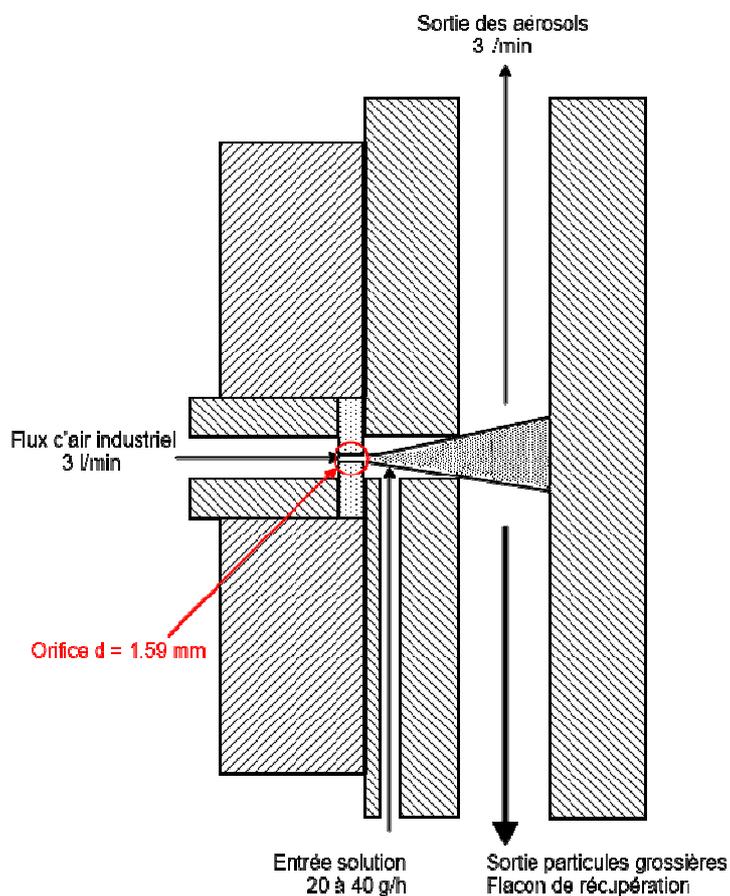


Figure 24 : Vue schématique en coupe d'un atomiseur adapté de Neil [Neil, 2010]

Afin de générer des particules d'acide oléique, on dissout ce dernier dans l'éthanol, un dénudeur au sulfate de calcium est utilisé pour adsorber les vapeurs d'éthanol. Les premiers essais, réalisés à l'aide d'une solution d'acide oléique diluée à 1% en masse, montrant une grande

quantité d'aérosols d'éthanol, une nouvelle méthode a du être élaborée afin de générer des particules pour lesquelles la quantité d'éthanol était minimisée.

Des tests ont été réalisés en changeant la concentration d'acide oléique en solution afin que le ratio entre le nombre de particules d'acide oléique et le nombre de particules d'éthanol soit le plus grand possible. Le nombre de particules total est proportionnel à la quantité d'acide oléique en solution mais les essais sont limités car au delà d'une concentration de 2%, la concentration en particules est supérieure à la limite supérieure de détection du SMPS. Afin de contourner cela, une double voie séparant le flux d'aérosols en deux a été mise en place en sortie d'atomiseur afin de diluer les aérosols. Dans la voie 1, on a placé un filtre à particules et un débitmètre. Dans la seconde, une vanne micrométrique permet de choisir le débit. Ce dispositif permet de contrôler le flux d'aérosols qui sera filtré ou non et ainsi générer une quantité mesurable d'aérosols à partir d'une solution d'acide oléique à 10%. On obtient un flux d'aérosols dont le ratio entre le nombre de particules d'acide oléique et le nombre de particules d'éthanol est plus important tout en restant dans la gamme de détection du SMPS.

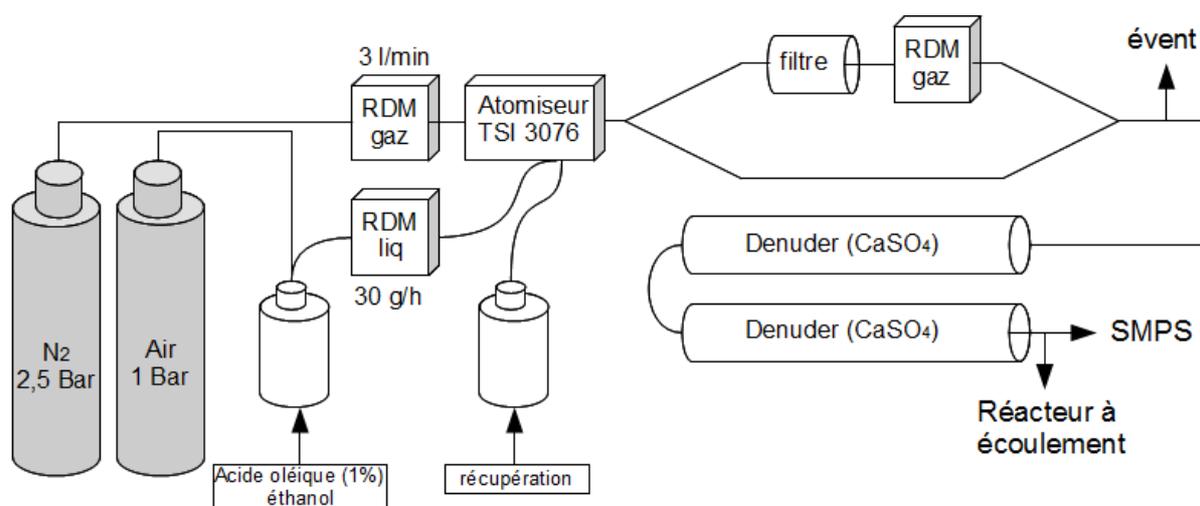


Figure 25 : Schéma de principe de génération d'aérosols par atomisation d'une solution.

2.2.1.2 Validation et résultats

Afin de contrôler la concentration et la distribution des aérosols générés, ceux-ci ont été envoyés dans le SMPS. Des essais ont été réalisés permettant de vérifier les effets de plusieurs paramètres :

- le débit de solution mère vers l'atomiseur,

L'approche expérimentale en chimie hétérogène

- la pression en entrée de l'atomiseur,
- la concentration d'acide oléique en solution,
- le pourcentage d'aérosols filtrés.

Ainsi on a pu voir que la quantité d'aérosols totale était proportionnelle au débit de la solution mais n'implique pas de variation du mode de la distribution comme l'illustre la Figure 26.

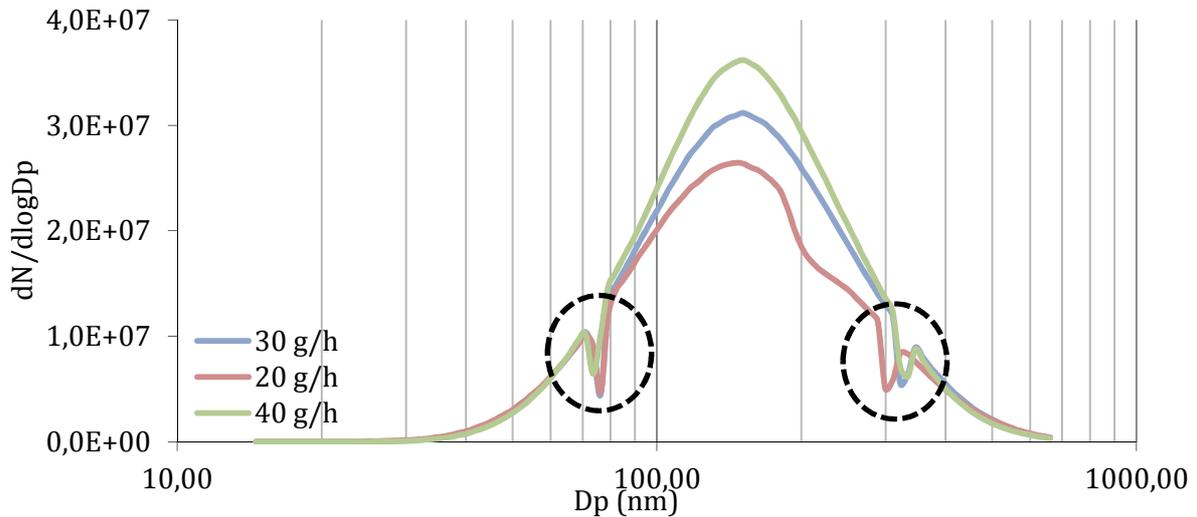


Figure 26 : Distributions d'aérosols d'acide oléique en fonction du débit de solution mère, en pointillé sont signalées les erreurs de mesures du compteur de particules lors du changement de mode de comptage.

La Figure 27 nous révèle qu'augmenter la pression au delà de la valeur préconisée par le constructeur (2,5 bar) réduit la concentration de particules et augmente la dispersion mais ne fait pas varier le mode.

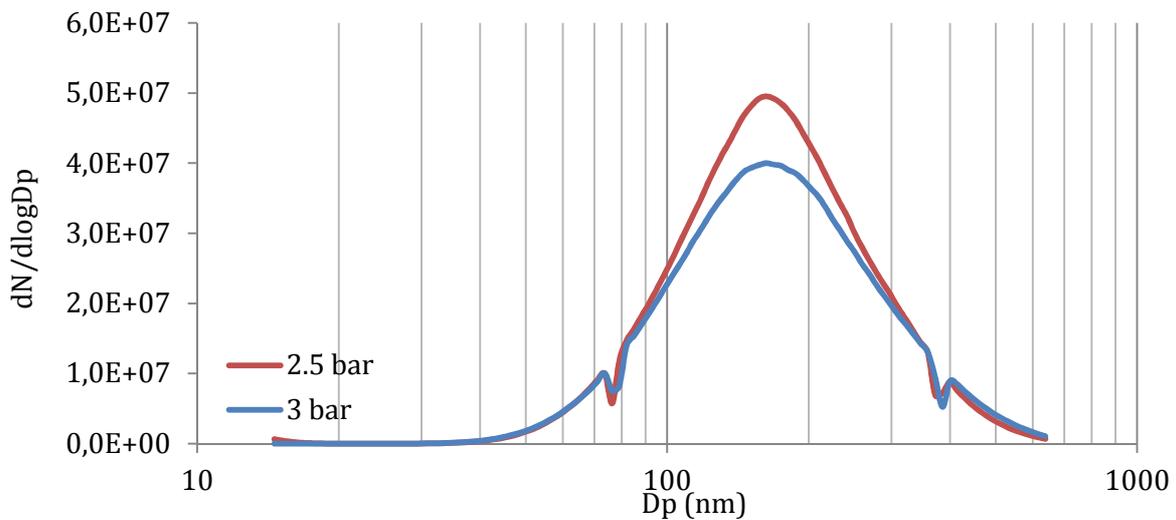


Figure 27 : Distributions d'aérosols d'acide oléique en fonction de la pression à l'entrée de l'atomiseur.

La Figure 28 nous renseigne sur la quantité d'aérosols en fonction de la fraction d'aérosols non filtrés et de la concentration d'acide oléique dans la solution mère. Premièrement, on voit que la concentration d'aérosols est directement proportionnelle à la fraction non filtrée du flux d'aérosols.

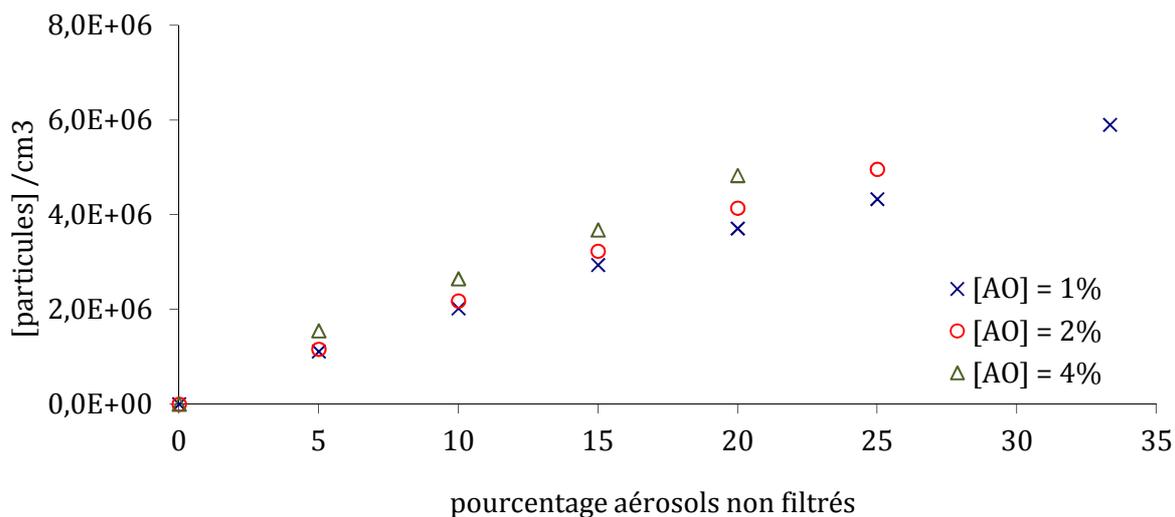


Figure 28 : Concentrations d'aérosols d'acide oléique en fonction de la fraction non filtrée du flux d'aérosols et de la concentration en acide oléique de la solution mère.

Deuxièmement, la quantité d'aérosols augmente avec la concentration initiale d'acide oléique en solution. Enfin, sur la Figure 29, on peut voir que le mode ne dépend pas de la concentration d'acide oléique en solution et n'entraîne pas un grossissement notable des particules. De même, la filtration d'une partie du flux d'aérosols n'affecte pas non plus le mode.

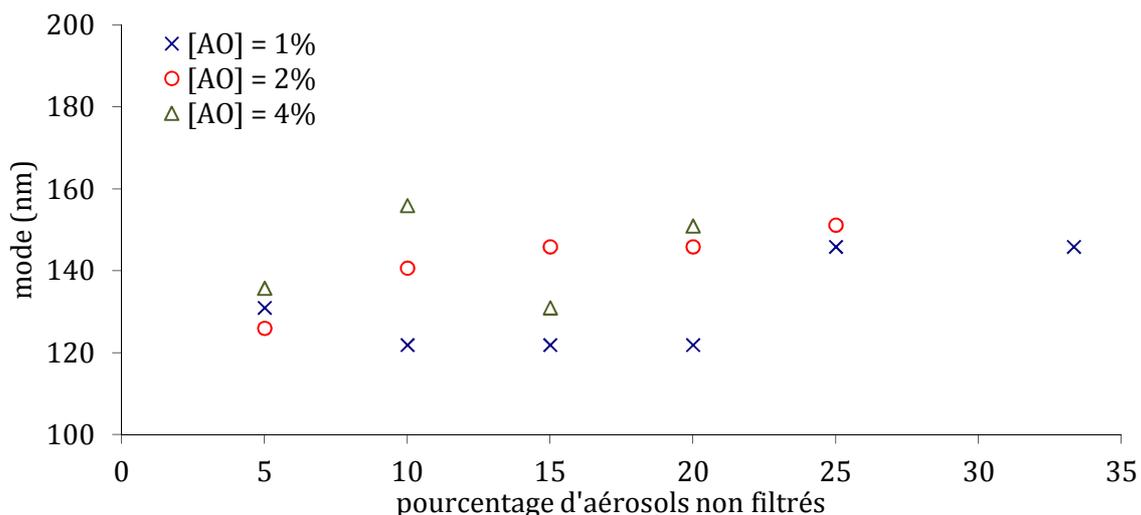


Figure 29 : Mode de la distribution d'aérosols d'acide oléique en fonction de la fraction non filtrée d'aérosols et de la concentration en acide oléique.

En conclusion, on peut remarquer qu'il est possible de générer des aérosols d'acide oléique dans une gamme de 10^5 à 10^7 particules/cm³. Les distributions sont centrées sur un mode variant peu (de 120 à 140 nm de diamètre) et dont la déviation standard est comprise entre 1,45 et 1,55.

Cependant, il n'est pas aisé de suivre en continu la concentration d'éthanol pour connaître l'efficacité du dénudeur et son évolution au cours des différentes expériences. Morris et al. montre que près de 2% de solvant peuvent subsister au sein de la particule [40]. Bien que l'éthanol, dans le cas de l'acide oléique, ne semble pas intervenir dans la réactivité hétérogène avec l'ozone, celui-ci peut amener une augmentation du diamètre des particules et amener un artefact dans le calcul de la densité surfacique et la concentration massique d'aérosol.

De plus, le dispositif d'atomisation requiert une consommation importante d'acide oléique (environ 30 ml/h de solution d'acide oléique à 10%) et implique un coût élevé (environ 250€ par jour d'utilisation).

Afin de ne pas mettre en solution l'acide oléique, nous avons mis au point un dispositif de génération d'aérosols d'acide gras par nucléation homogène.

2.2.2 Génération d'aérosols d'acide gras par nucléation homogène

2.2.2.1 Principe

La génération d'aérosols par nucléation est réalisée en passant une solution ou un solide sous sa forme gazeuse qui se condense ensuite sur elle-même grâce à un gradient de température. Cette méthode a l'avantage de ne pas utiliser de solvant mais nécessite que les composés soient suffisamment volatils pour être mis en phase vapeur sans être dégradés thermiquement.

Pour générer des particules, un ballon contenant de l'acide oléique (environ 5 g) est chauffé jusqu'à une température fixée entre 110 et 130°C et permet de vaporiser une partie de la solution, voir Figure 30. La température est régulée par un PID (proportionnel intégral dérivé) qui nous permet d'obtenir la consigne demandée avec une précision de 0,5°C. Ces vapeurs sont entraînées par un gaz vecteur (N₂ ou air synthétique) jusqu'à un condenseur refroidi à 10°C, leur temps de séjour y est de 10 secondes. Le gradient de température entre les vapeurs et le condenseur entraîne le refroidissement de l'acide oléique en phase gazeuse qui se condense. L'acide oléique ne se condensant sur aucun support, les particules se forment par nucléation homogène.

Afin que l'équilibre liquide/vapeur soit atteint et stabilisé, le flux de particules est acheminé vers une chambre de conditionnement qui est à la même température que l'AFT. Le temps de séjour dans cette chambre est de 60 secondes.

Cette méthode permet également de créer des particules mixtes et/ou des particules solides recouvertes. En effet, si le gaz vecteur contient des particules, les vapeurs de la solution ne sont condenseront plus sur elles-mêmes mais sur les particules déjà présentes, il s'agit là de nucléation hétérogène.

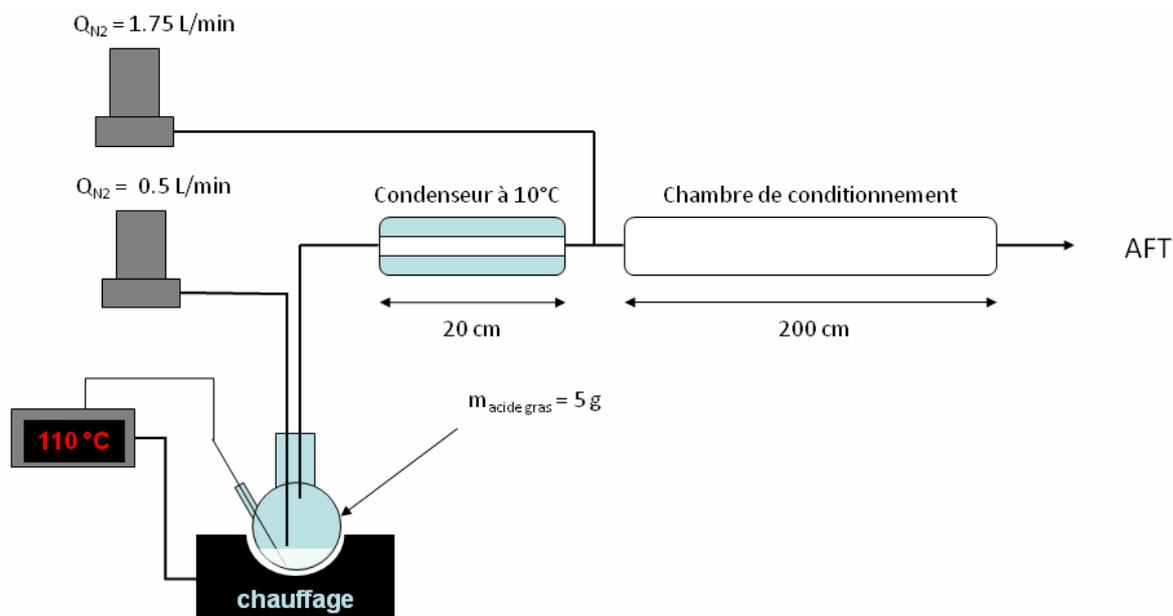


Figure 30 : Schéma de principe d'un montage de génération d'aérosols par nucléation homogène.

2.2.2.2 Validation du dispositif et résultats

Des mesures SMPS ont été réalisées pour valider le dispositif et mettre en évidence l'influence de chaque paramètre de notre système. On a donc observé l'influence de la température sur la quantité, le diamètre moyen et la dispersion de la distribution des particules. En moyenne, chaque température a été étudiée pendant 2 heures à raison d'une mesure de granulométrie SMPS toutes les 5 minutes. On a donc collecté en moyenne 24 mesures pour chaque température de consigne. Les figures suivantes montrent les valeurs mesurées moyennes avec une incertitude équivalente à trois écart-types.

La densité surfacique de particules est un paramètre important en réactivité hétérogène puisque le coefficient de capture en dépend (cf 1.5.9). La Figure 31 présente la densité surfacique moyenne d'aérosols mesurée par le SMPS en sortie du banc de génération d'aérosols en fonction de la température de consigne. On voit donc que la surface d'aérosol suit un comportement exponentiel vis-à-vis de la température. Il en découle que l'on pourra maîtriser la quantité d'aérosols souhaitée par simple modification de la température de consigne.

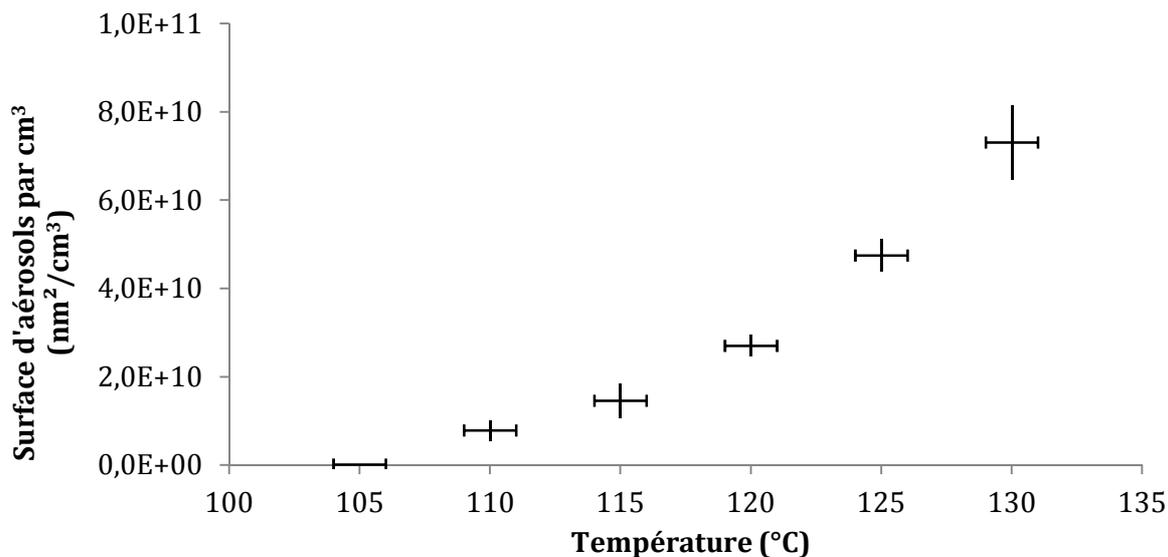


Figure 31 : Evolution de la densité surfacique d'aérosol en fonction de la température de chauffe du ballon d'acide oléique entraîné à 0,5 l/min.

On remarque que le mode de la distribution de particules d'aérosols d'acide oléique varie lui aussi en fonction de la température de consigne du PID (voir Figure 32). Cette méthode nous permet d'envisager de sélectionner la taille des particules lors de différentes mesures afin d'observer si le diamètre des particules est un facteur influant sur la cinétique d'oxydation de l'acide oléique. A noter que les valeurs mesurées pour la température de 105°C paraissent aberrantes.

Néanmoins, l'inconvénient majeur de cette technique est que la quantité et le mode de la distribution de particules dépendent également de la quantité d'acide oléique liquide présente dans le ballon. L'impossibilité de maintenir une quantité constante d'acide oléique dans le ballon implique donc une difficulté pour générer une concentration constante d'aérosol sur plusieurs jours et donc une faible répétabilité des mesures présentées. Pour autant, la mise en évidence des relations entre température de chauffe et quantité de particules nous permettra de réajuster la température de consigne jusqu'à la quantité souhaitée de particules.

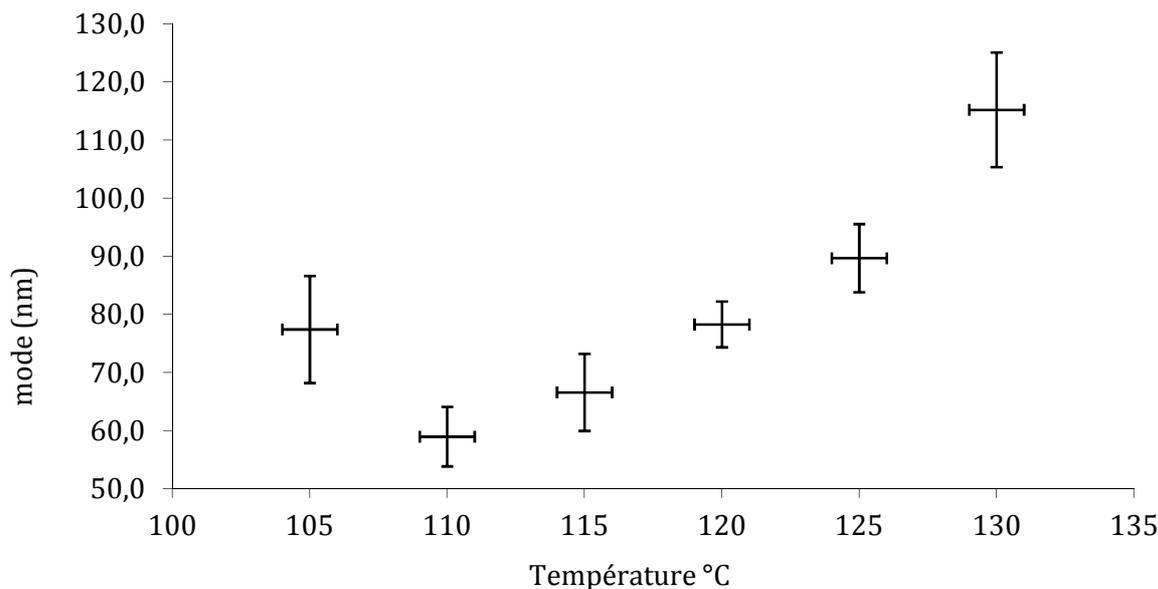


Figure 32 : Evolution du mode de la distribution d'aérosols d'acide oléique en fonction de la température consigne.

Finalement, ce dispositif se révèle être le plus adapté à notre étude et permet de générer des aérosols d'acide gras purs contrôlés en taille et en nombre.

2.2.3 La génération d'ozone

2.2.3.1 Principe

La génération de l'ozone se fait par photolyse du dioxygène sous l'action d'une lampe UV émettant à la longueur d'onde de 185 nm. Le rayonnement UV est généré par une lampe à mercure parallèle à un tube en quartz dans lequel circule un flux d'air synthétique.

Pour faire varier la quantité d'ozone générée, il est possible de changer la distance d'exposition aux UV (en cachant en partie la lampe) ou modifier le débit d'air synthétique. Plus le débit est grand, plus le temps d'exposition aux UV est faible et moins on génère d'ozone. Enfin, la quantité de dioxygène dans le mélange gazeux est un facteur influant la quantité d'ozone produite, il est donc suggéré par le constructeur d'utiliser du dioxygène pur pour obtenir de grandes concentrations d'ozone.

2.2.3.2 Etalonnage des générateurs d'ozone

Pour cette étude, nous disposons des générateurs d'ozone UVP SOG-1 et SOG-2 dont la raie d'émission se situe à une longueur d'onde de 185 nm. Pour l'étalonnage, le flux d'air synthétique après photolyse est envoyé dans un analyseur d'ozone Megatec 49i dont la limite de détection est de 1 ppb. On a pu étalonner les générateurs d'ozone en fonction du débit d'air synthétique et de la distance d'exposition aux lampes UV. Pour chacune des conditions, le flux d'air synthétique est amené au travers du réacteur jusqu'à l'analyseur d'ozone. Chaque point de mesure est la moyenne sur 20 points (200 secondes de mesure) relevés lorsque la concentration d'ozone mesurée est stabilisée. Seuls les résultats de l'étalonnage du générateur d'ozone SOG-1 seront présentés.

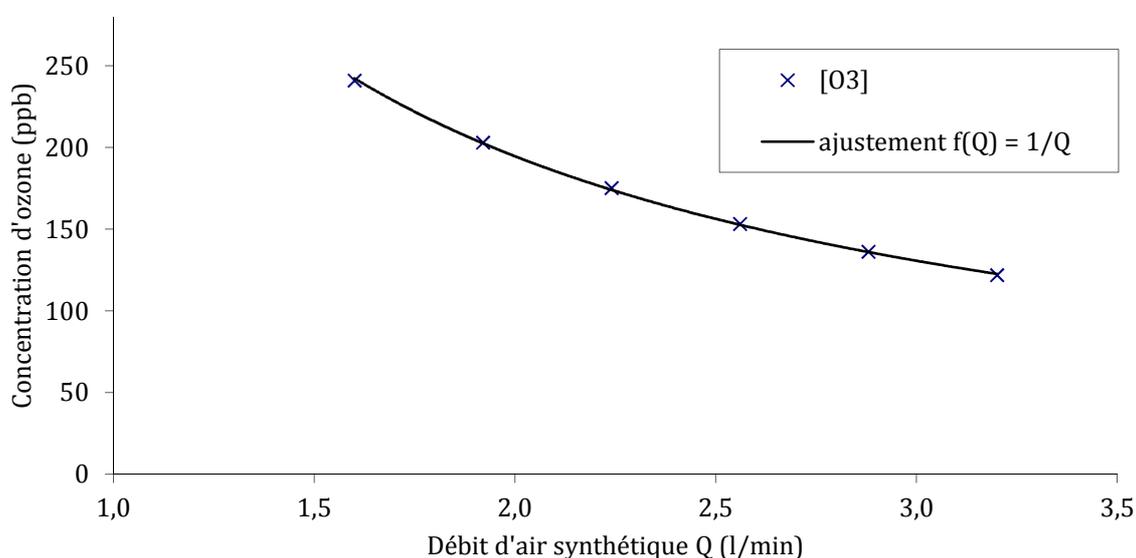


Figure 33 : Concentration d'ozone en fonction du débit d'air pour la longueur d'exposition maximum (l = 5,1 cm).

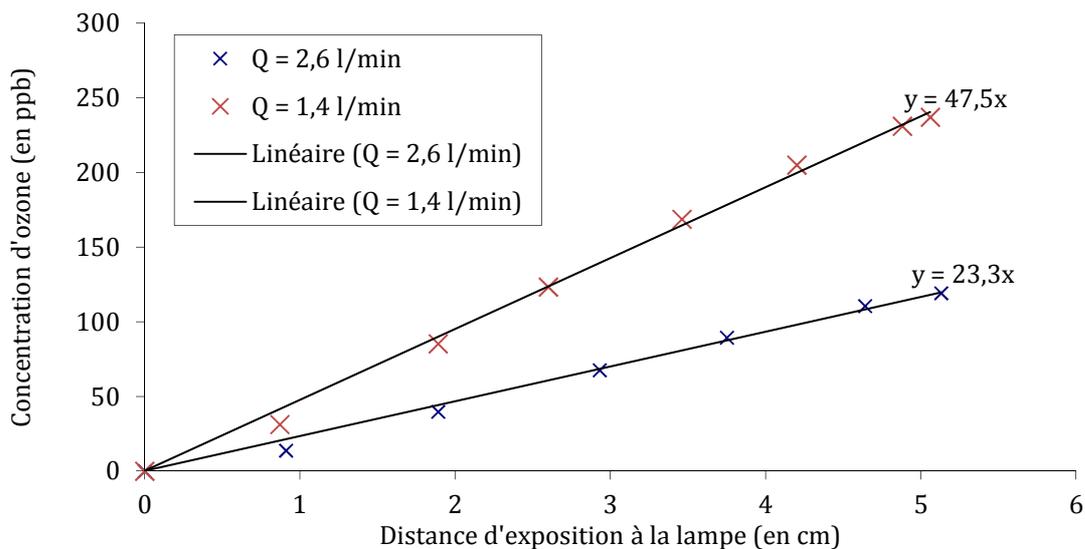


Figure 34 : Concentration d'ozone en fonction de la longueur d'exposition de la lampe pour un débit d'air synthétique $Q = 2,6$ l/min en bleu et $Q = 1,4$ l/min en rouge.

On voit que la concentration d'ozone générée est inversement proportionnelle au débit. L'expérience a été répétée plusieurs fois et donne des résultats identiques qui permettront de se référer à ces courbes d'étalonnage. De même le temps de chauffe de la lampe UV influe sur le rayonnement émis et donc sur la quantité d'ozone produite. Il est nécessaire de patienter 20 minutes afin d'obtenir un flux stable d'ozone.

2.2.4 La génération de radicaux de chlore

Lors de cette étude, le chlore atomique est généré par photolyse du chlore moléculaire. En effet, Cl_2 est photolysé au moyen de lampes UV (UVP BLB, $\lambda_{\text{moy}} = 365$ nm) dont le spectre d'émission est présenté en Figure 35.

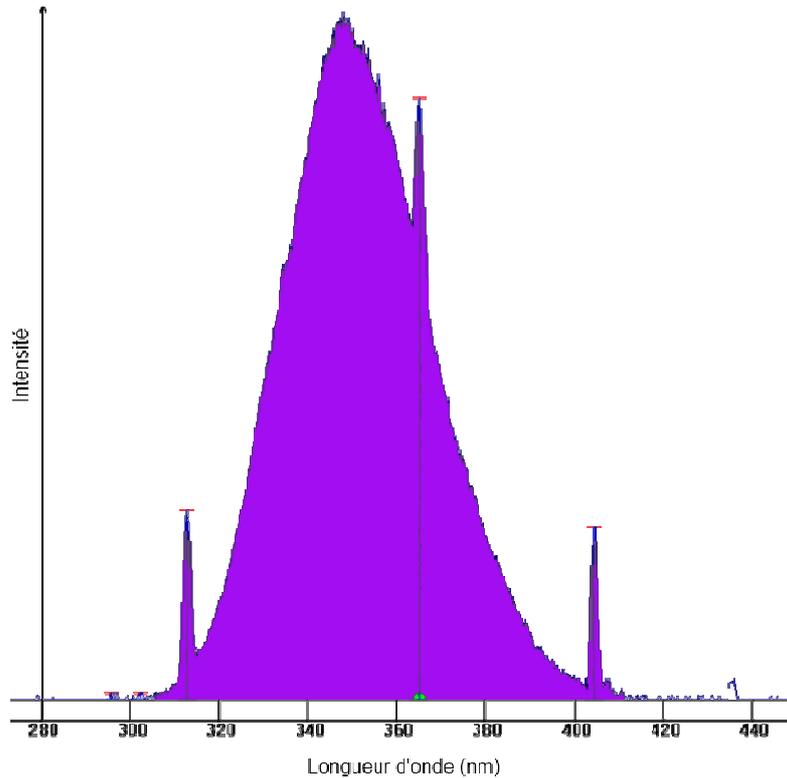


Figure 35 : Spectre d'émission des lampes BLB UVP

Le chlore atomique étant une espèce très réactive, on ne peut pas mesurer la concentration en sortie du réacteur par une méthode classique dans nos conditions. Une mesure indirecte a été mise en place par le biais d'une cinétique de référence. En effet, la vitesse de réaction entre le chlore et l'acétone (C_3H_6O) étant connue [50], il est possible de déduire la quantité de chlore à laquelle a été exposée l'acétone en mesurant la quantité d'acétone avant et après réaction avec le chlore [49]. Ainsi, on exprime la concentration en chlore par l'intégration de la loi de vitesse suivante :

$$v = - \frac{d[Acet]}{dt} = k_{ref} \times [Acet] \times [Cl] \quad \text{Eq (26)}$$

k_{ref} vaut $2,09 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cela nous permet d'accéder à une exposition au chlore qui est l'intégration du produit de la concentration en chlore et du temps de contact.

$$\frac{\ln \frac{[Acet]_t}{[Acet]_0}}{-k_{ref}} = \int_0^t [Cl] dt = \langle Cl \rangle_t \cdot t \quad \text{Eq (27)}$$

La concentration d'acétone est mesurée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Des concentrations connues de Cl_2 et C_3H_6O ont été mises en contact dans le réacteur à écoulement et le suivi de la concentration d'acétone s'est fait par intégration entre 1160 et 1260 cm^{-1} de la bande de vibration C-C centrée à 1217 cm^{-1} [59]. En variant la concentration de Cl_2 et

le nombre de lampes allumées, on peut ainsi faire varier la quantité moyenne de [Cl] dans le réacteur. On a donc mis en contact 30 ppm d'acétone avec des concentrations de Cl₂ comprises entre 0 et 20 ppm. Le chlore moléculaire a été photolysé par 2, 4, 6 ou 8 lampes UV.

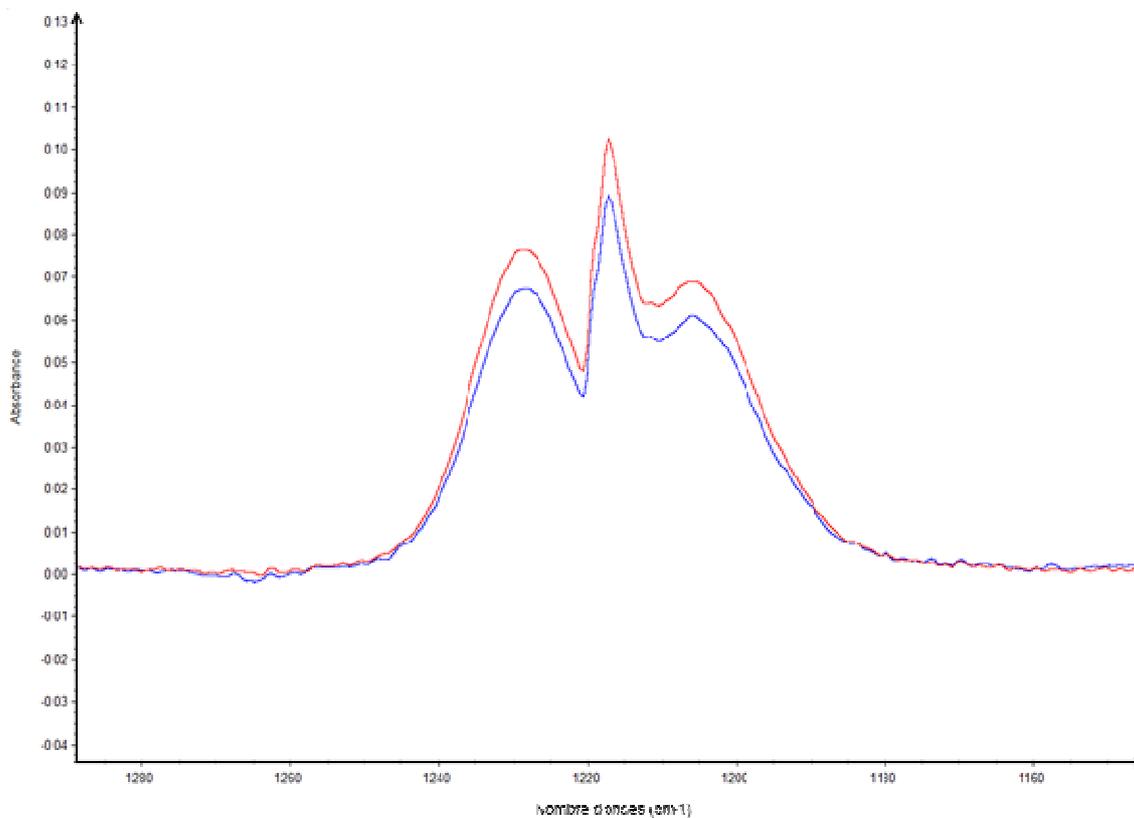


Figure 36 : Spectre infrarouge de l'acétone en sortie de l'AFT entre 1160 et 1260 cm⁻¹. En rouge, l'acétone en présence de Cl₂; en bleu, l'acétone en présence Cl

Des produits de réactions ont pu être identifiés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. On a pu détecter la formation de HCl, CO et de CH₃-CO-Cl.

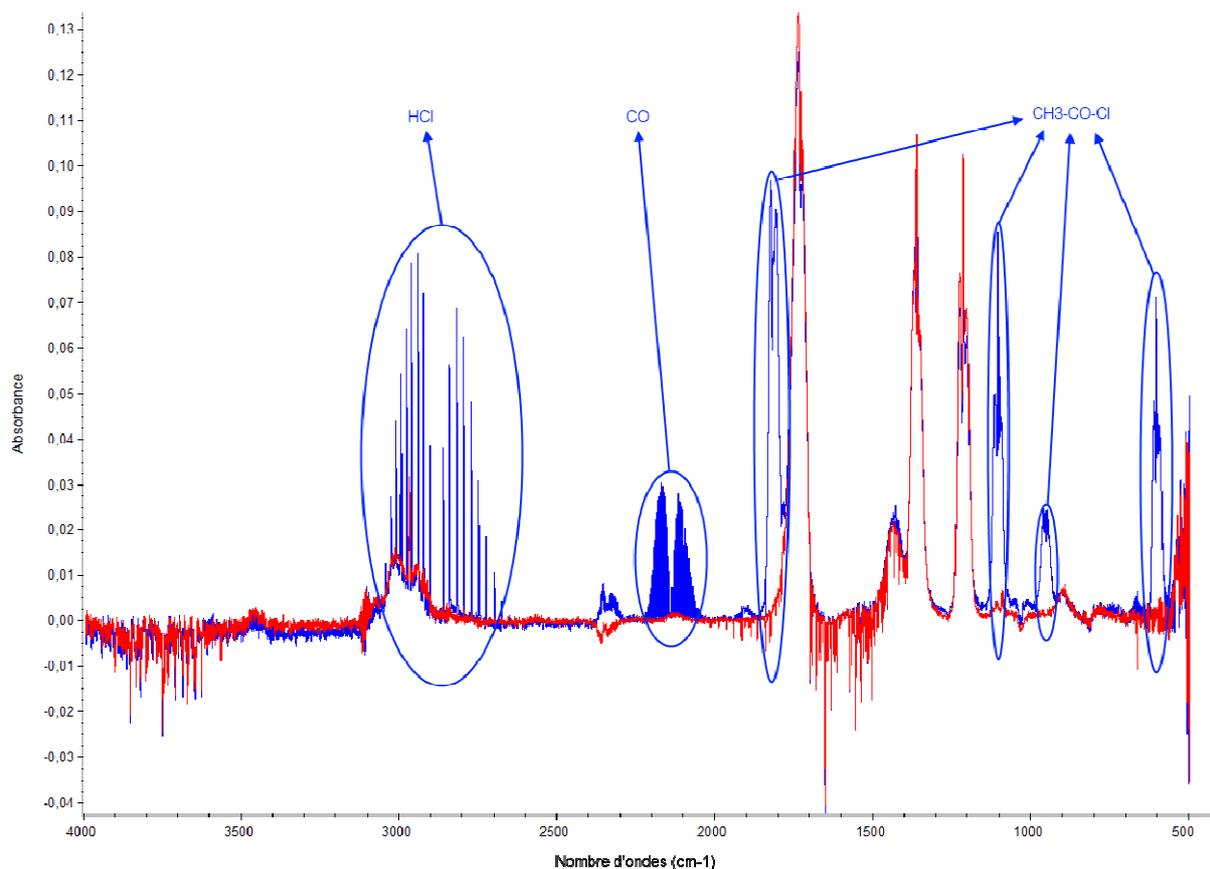


Figure 37 : Spectre infrarouge de l'acétone en sortie de de l'AFT. En rouge, l'acétone en présence de Cl_2 ; en bleu, l'acétone en présence Cl et les produits de réaction formés au cours de la réaction.

On peut voir sur la Figure 38 l'évolution de l'exposition au chlore en fonction de la concentration de Cl_2 pour un débit de 4l/min et 8 lampes allumées. Ce débit de 4l/min correspond à un temps de contact moyen de 180s. On remarque que la concentration de chlore atomique générée est proportionnelle à celle de Cl_2 introduite dans le réacteur et, de la même façon, aux nombres de lampes UV (cf Figure 39). On peut donc contrôler l'exposition au chlore dans le réacteur par ces deux moyens. Cela nous permettra d'exposer les particules d'acide palmitique à différentes concentrations de chlore afin d'évaluer la vitesse de réaction entre ces deux composés.

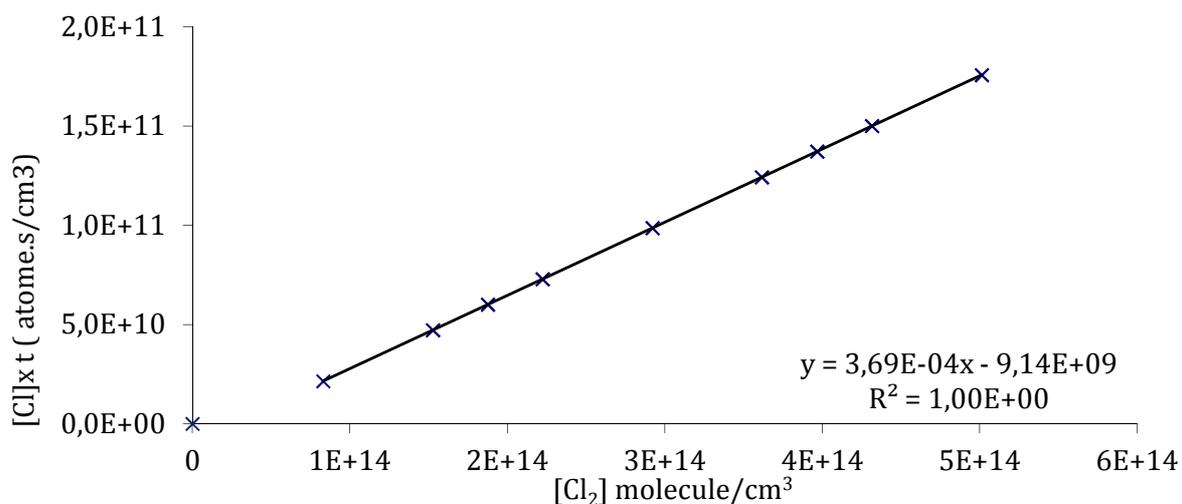


Figure 38 : Exposition au chlore atomique en fonction de la concentration en Cl₂ pour Q_{tot} = 4l/min et 8 lampes allumées

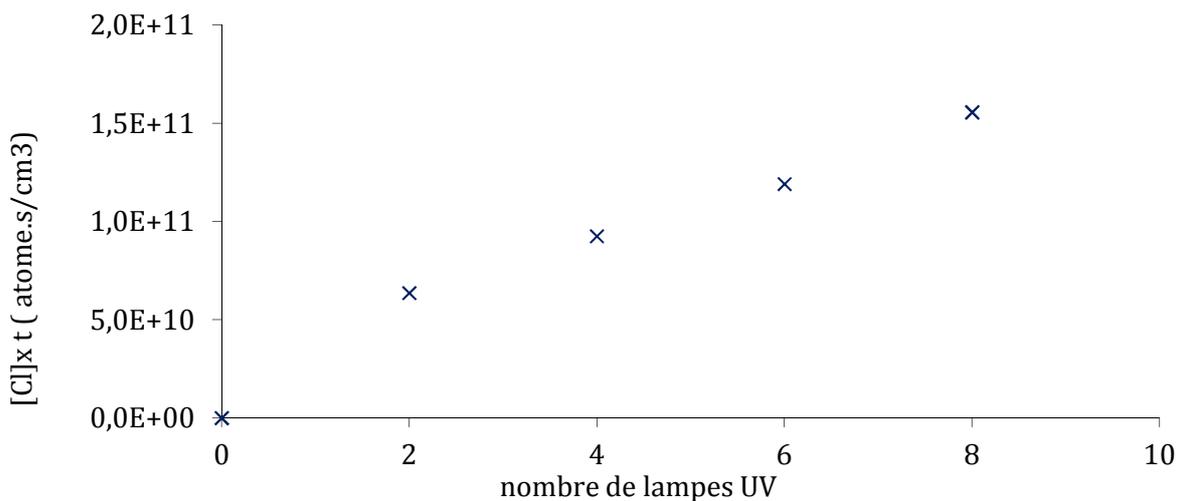


Figure 39 : Exposition au chlore atomique en fonction du nombre de lampes UV allumées pour un débit total Q_{tot} = 4l/min et [Cl₂] = 17,5 ppm (4,31 10¹⁴ molecule.cm⁻³).

2.3 Les méthodes mises en œuvre lors de cette étude

2.3.1 La détermination des paramètres cinétiques : mesure du coefficient de capture

Lors de cette étude, le coefficient de capture a été estimé par deux approches selon que l'on mesure la vitesse de disparition de l'espèce en phase gazeuse ou de l'espèce en phase condensée:

- la première en mesurant la disparition de l'espèce en phase gazeuse en fonction de la quantité de particules et du temps de contact,
- la seconde en mesurant la disparition de l'espèce en phase particulaire en fonction de l'exposition des particules à l'espèce gazeuse.

2.3.1.1 Suivi de l'espèce en phase gazeuse

Dans le cas d'une réactivité hétérogène entre une espèce A gazeuse et une espèce B en phase condensée, on sait que le coefficient de capture est inversement proportionnel à S/V qui est la densité surfacique des particules.

$$\gamma_A = 4 \times \frac{V \times k}{S \times \omega_A} \quad \text{Eq (28)}$$

De plus, en admettant que la réaction entre la molécule A en phase gazeuse et la particule suive une loi de vitesse d'ordre 1, on sait que :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k [A] \quad \text{Eq (29)}$$

En intégrant l'expression précédente, et en connaissant le temps de contact, on peut évaluer un coefficient de capture en ne faisant varier que la concentration d'un des réactifs [60]. Ainsi, il est possible de réaliser des mesures cinétiques et d'estimer le coefficient de capture sans faire varier le temps de contact entre les espèces.

$$\left(\frac{S}{V}\right)_t \times \frac{\gamma_A \times t \times \omega_A}{4} = \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} \quad \text{Eq (30)}$$

Dans le cas d'une réactivité hétérogène entre :

- une espèce gazeuse A dont la vitesse d'agitation thermique serait proche de celle de l'ozone, autour de 36 000 cm/s à température ambiante,
- une espèce particulaire B dont la densité surfacique dans le réacteur approcherait $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^3$, ce qui constitue une valeur réaliste des différentes expériences menées lors de ces travaux.

Cette réaction, supposée d'ordre 1, entre ces deux espèces caractérisée par un coefficient de capture $\gamma=10^{-5}$ mène à la disparition de 43% de l'espèce A pour un temps de contact de 630 s. La disparition de l'espèce en phase gazeuse est significative et son suivi en fonction du temps de contact ou de la densité surfacique d'aérosol permettra de déterminer les paramètres thermocinétiques de la réaction.

2.3.1.2 Suivi de l'espèce en phase particulaire

Plusieurs raisons peuvent amener à suivre l'évolution de la concentration de l'espèce B en phase particulaire plutôt que l'espèce gazeuse pour réaliser des cinétiques de capture :

Lorsque l'espèce gazeuse impliquée dans le processus hétérogène étudié est en large excès dans le système. Il ne sera alors pas possible de détecter une variation de la concentration de l'espèce A.

Lorsque l'espèce A n'est pas mesurable en sortie du réacteur. En effet, les espèces radicalaires se recombinant très rapidement, il peut s'avérer impossible de suivre leur concentration ex-situ.

Lorsque des réactions secondaires et/ou catalytiques amènent à la reformation du composé en phase gazeuse. La disparition de l'espèce A introduite initialement n'est donc pas détectée.

Ainsi, le coefficient de capture est évalué en mesurant la variation de concentration de l'espèce B en fonction de l'exposition à l'espèce A. L'exposition est le produit de la concentration de l'espèce A et du temps de contact et s'exprime en atm.s ou molec.cm⁻³.s.

Dans ce cas, le coefficient de capture γ_B exprime la disparition de la molécule B au sein de la particule en fonction du nombre de collisions de A sur la surface de la particule. En admettant que la disparition de l'espèce B particulaire ne soit causée uniquement par la réaction hétérogène entre une molécule de B et une molécule de A, le coefficient s'exprime de la manière suivante :

$$\gamma_B = \frac{4 \times k_{A-B} \times [B]_0}{\frac{S}{V} \times \omega_A} \quad \text{Eq (31)}$$

Ici, S/V représente la densité surfacique de particules de B (cm².cm⁻³), $[B]_0$ est la concentration initiale de B et ω_A est la vitesse d'agitation de A. k_{A-B} est la constante de vitesse d'ordre 2 de la réaction entre A et B. De plus, $[B]_0$ peut être remplacé dans l'expression du coefficient de capture par la formule suivante :

$$[B]_0 = \frac{\frac{V_P}{V} \times \rho_B \times N_A}{M_B} \quad \text{Eq (32)}$$

M_B est la masse molaire de B (g.mol⁻¹), ρ_B est la densité de B, V_P/V est la densité volumique de particules et N_A est le nombre d'Avogadro. On obtient l'expression suivante :

$$\gamma_B = \frac{4 \times k_{A-B} \times V_P \times \rho_B \times N_A}{S \times M_B \times \omega_A} \quad \text{Eq (33)}$$

Finalement les travaux de Smith [Smith *et al.* 2009] montrent que le rapport entre la densité volumique et la densité surfacique de particules V_p/S est équivalent à $D_{moy}/6$, où D_{moy} est le diamètre moyen surfacique de la distribution granulométrique des aérosols. L'expression du coefficient de capture prend alors la forme suivante :

$$\gamma_B = \frac{4 \times D_{moy} \times k_{A-B} \times \rho_B \times N_A}{6 \times M_B \times \omega_A} \quad \text{Eq (34)}$$

Dans le cas général où la réaction suit une loi de vitesse d'ordre 2 :

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_{A-B} [A] [B] \quad \text{Eq (35)}$$

En supposant que $[A]$ varie peu au cours de la réaction, on peut exprimer k_{A-B} comme étant :

$$k_{A-B} = \frac{\ln \frac{[B]_0}{[B]_t}}{[A] \times t} \quad \text{Eq (36)}$$

Ainsi, en réalisant des mesures de $[B]$ en fonction de l'exposition ($[A].t$), on peut atteindre la constante de vitesse k exprimée ici en $\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

On voit qu'il est possible de suivre l'évolution d'une réaction hétérogène en mesurant la concentration finale du composé en phase particulaire ou en phase gazeuse. Néanmoins, dans chacun des cas, certaines hypothèses sont émises et il est nécessaire d'en vérifier la validité ou d'en tenir compte pour la compréhension des résultats expérimentaux.

En effet, dans le cas d'une réaction hétérogène observée par la mesure de la concentration de l'espèce gazeuse :

- l'expression d'une loi de vitesse d'une réaction d'ordre 1 nécessite que le processus de capture ne dépende pas de la concentration de l'espèce particulaire.
- l'expression d'une loi de vitesse d'une réaction de pseudo ordre 1 nécessite que la concentration de l'espèce particulaire n'évolue pas au cours de la réaction.

De plus, le coefficient de capture γ_A exprime la disparition de A et ce quelque soit le processus entraînant la disparition de A. L'espèce A peut, par exemple, réagir avec les produits de la réaction hétérogène entre A et B ou entre être absorbée dans la phase particulaire sans réagir avec B.

De même, dans l'expression de γ_B , on suppose que la concentration de $[A]$ ne varie pas significativement au cours de la réaction, cela nécessite d'être vérifié. On pose également l'hypothèse que le diamètre moyen des particules est constant au cours de la réaction. En effet, D_{moy} est mesuré par un SMPS (cf 2.3.2), celui-ci détermine la taille des particules en fonction de la densité des particules. En supposant que la réaction hétérogène entre A et B produise des

composés de masses volumiques plus élevées, la densité globale de la particule change à mesure que la réaction avance. La densité de la particule n'étant pas mesurable, on la suppose comme étant égale à celle du composé B. Ainsi, le diamètre final des particules n'est pas déterminé avec certitude par le SMPS, on le suppose donc comme étant égal au diamètre moyen initial des particules. Enfin, lorsque l'on observe la disparition de l'espèce B en phase particulaire, nous émettons l'hypothèse que toute disparition de B est produite par la réaction hétérogène entre A et B. Dans ce cas, et si A ne réagit qu'avec B, on a alors $\gamma_A = \gamma_B$. En revanche, la réaction entre B et un produit d'une première réaction hétérogène A-B est alors confondue et entraîne une surestimation du coefficient de capture γ_B .

Dans ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à la détermination simultanée des coefficients de capture γ_A et γ_B . On pourra ainsi dissocier les différents processus menant à la disparition de A ou B et mettre en évidence des processus de chimie secondaire.

2.3.2 La mesure granulométrique des particules

Un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) est un système qui permet de mesurer concentration en particules et d'obtenir des informations sur la distribution granulométrique du flux d'aérosol. En effet, la surface totale de particules étant un paramètre déterminant dans le calcul d'un coefficient de capture, il est important de contrôler la taille des particules générées ou de vérifier si le diamètre varie après réaction. Le SMPS se compose de deux appareils, un classificateur électrostatique et un CPC (Compteur de Particules par Condensation) décrits ci-après. La mesure de la granulométrie des aérosols peut se faire en amont ou en aval de l'AFT grâce à la vanne trois voies VT1. La vanne VT2 permet d'obtenir un flux sans particules qui est utilisé entre une mesure en amont et une mesure en aval du réacteur (cf Figure 49 page 89).

2.3.2.1 Le classificateur électrostatique

Un classificateur électrostatique est un appareil permettant de sélectionner une tranche granulométrique d'un flux de particules polydispersées. Pour se faire, le classificateur électrostatique utilise les principes de mobilité électrique des particules pour les classer [Knutson, Whitby, 1975].

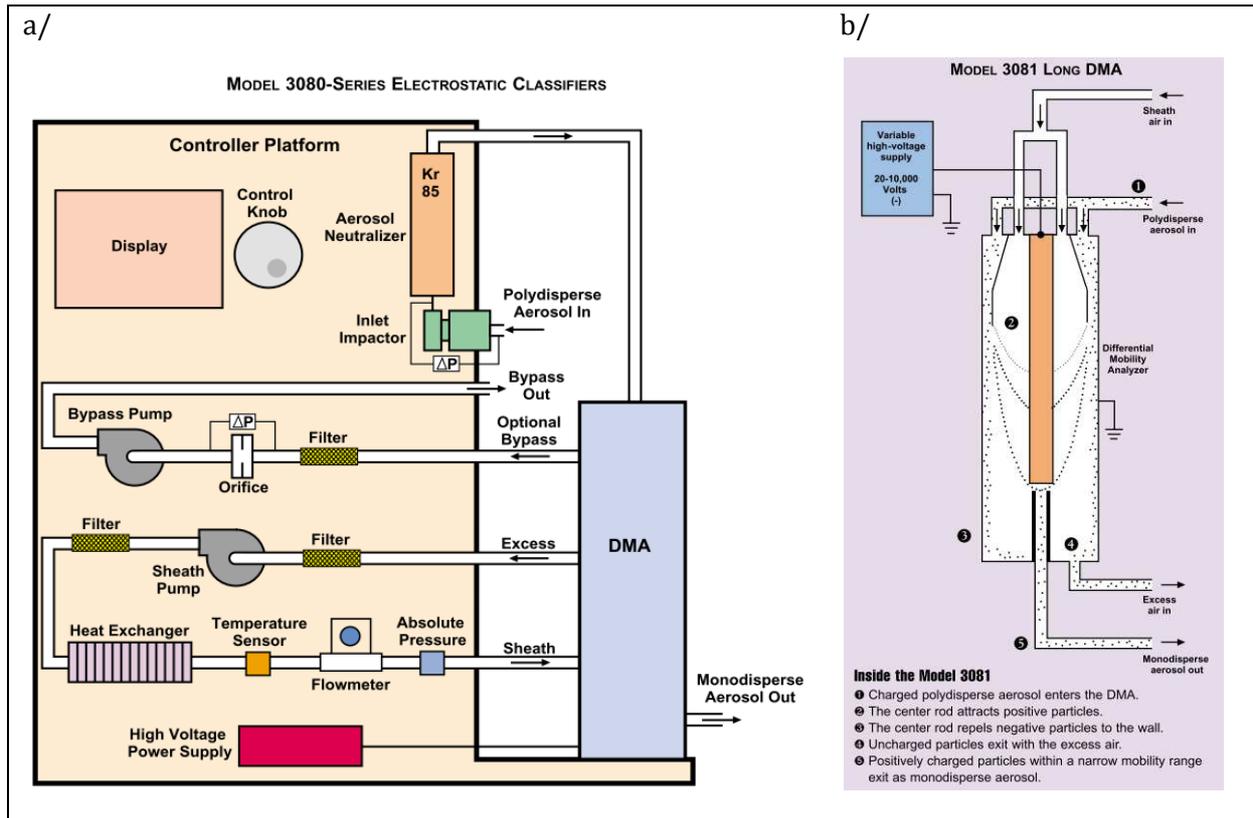


Figure 40 : a/ Schéma de principe du classificateur électrostatique ; b/ Schéma de principe du differential mobility analyzer (DMA) source TSI 3080 et TSI 3081L

La mobilité électrique est la capacité qu'a une particule chargée à se déplacer dans un champ électrique. Une particule a une vitesse de dérive qui est définie selon la formule :

$$v_d = \mu \times E \quad \text{Eq (37)}$$

v_d est la vitesse de dérive (m/s), μ est la mobilité électrique (m^2/Vs), E est l'amplitude du champ électrique appliqué (V/m).

De plus, μ est définie selon l'expression suivante :

$$\mu = \frac{q}{m \times v_m} \quad \text{Eq (38)}$$

q est la charge totale électrique portée par la particule, v_m est la fréquence de collision et m est la masse.

On obtient donc la formule suivante :

$$v_d = \frac{1}{m} \times \frac{E \times q}{v_m} \quad \text{Eq (39)}$$

On voit donc que la vitesse de déplacement est inversement proportionnelle à la masse de la particule et par conséquent au diamètre de la particule. On assimile dans cette étude le diamètre de mobilité électrique au diamètre aérodynamique de la particule [61].

A l'entrée de l'appareil, un impacteur permet de filtrer les particules dont le diamètre est supérieur à 1 μm et qui sont hors de la gamme de détection. Dans un premier temps le flux d'aérosols est neutralisé électriquement grâce à une source radioactive de Krypton ^{85}Kr . Lors de leur passage à proximité de cette source, les aérosols sont neutralisés afin que leur distribution de charge soit connue. Le flux d'aérosol est ensuite acheminé dans un DMA (Differential Mobility Analyser) au sein d'un flux de garde (sheath flow) filtré dont le débit est dix fois supérieur au flux d'aérosol. Le DMA est un cylindre dans lequel une tension est appliquée entre les parois de la colonne et l'électrode centrale, créant un champ électrostatique. La trajectoire des particules est déviée en fonction de l'intensité du champ électrostatique présent et de leur diamètre de mobilité électrique. Selon la tension appliquée dans le DMA, les particules d'une certaine tranche granulométrique seront extraites du DMA tandis que les autres seront emmenées dans le flux de garde puis filtrées. Ainsi en utilisant le classificateur TSI 3080L, on peut effectuer un balayage de cette tension entre 0 et 10kV et sélectionner des particules de 10 à 650 nm de diamètre.

Il existe deux débits de fonctionnement pour le classificateur TSI 3080L, 0,3 et 1,5 l/min. Le premier débit nous permet de trier des particules allant de 14,6 à 650 nm alors que le second nous permet de trier sur une gamme de 10 à 400nm. L'appareil dispose de 64 canaux par décade, ces 64 tranches granulométriques sont réparties de façon logarithmique.

Afin de comptabiliser les particules, on couple le classificateur électrostatique à un compteur de particules. La sortie du DMA est alors connectée au compteur et on effectue un balayage progressif de la tension pour toutes les tranches granulométriques. On aura ainsi une information sur le nombre de particules pour chaque tranche.

2.3.2.2 Le compteur de particules à condensation

Cet appareil fonctionne sur la base de deux principes physiques propres aux particules. Premièrement, le flux d'aérosols entrant est mélangé à du butanol gazeux dans un saturateur porté à 39°C. Ce flux est ensuite refroidi à 14°C et permet la condensation du butanol sur les particules afin d'augmenter la taille des particules et de les rendre détectables optiquement. Deuxièmement, ces particules sont amenées dans le trajet optique d'une diode laser. Un photodétecteur mesure les impulsions de lumière diffusée par les particules et permet d'accéder au nombre de particules présentes. Enfin, les particules sont filtrées et le gaz est pompé vers l'extraction d'air à un débit de 0,3 l/min.

Pour cette étude, nous disposons d'un CPC TSI 3775 qui détecte des particules d'un diamètre supérieur à 4nm et permet, en théorie, de compter jusqu'à 10^7 particule/cm³ pour des particules de 10nm de diamètre. Dans nos conditions, l'appareil sature à partir de $5 \cdot 10^6$ particule/cm³.

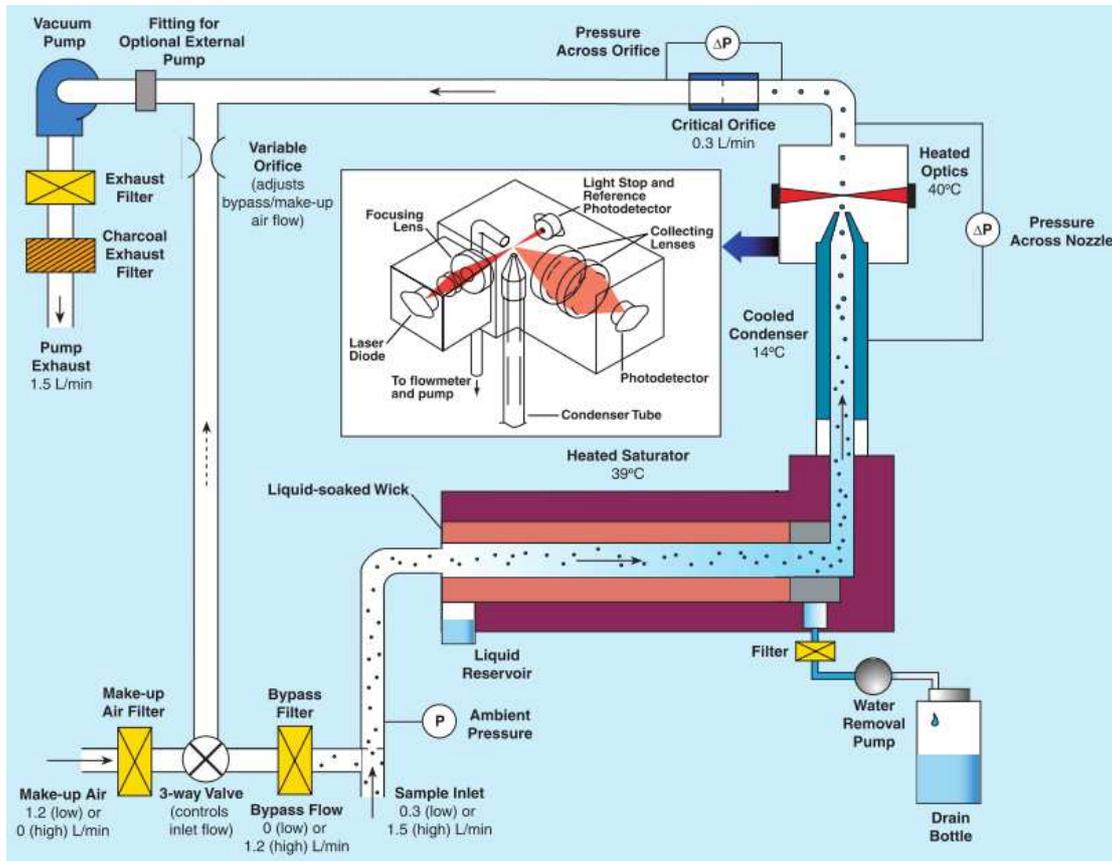


Figure 41 : Schéma de fonctionnement du compteur de particules à condensation. Source TSI 3775

2.3.2.3 Tests et calibration

Pour vérifier le bon fonctionnement du système et optimiser les différents réglages, il est nécessaire de procéder à un étalonnage. Pour se faire, des particules en PSL (polystyrène-latex) Thermo Scientific 3000 series en solution et dont le diamètre est certifié ont été utilisées. Il s'agit d'effectuer un étalonnage qualitatif de l'appareil. En effet le nombre de particules n'étant pas directement contrôlable, on souhaite néanmoins vérifier que les diamètres de mobilité électrique mesurés correspondent aux diamètres aérodynamiques théoriques. Les billes PSL sont diluées dans un surfactant les empêchant de coaguler. Afin d'obtenir un nombre de particules mesurable, on dilue quelques gouttes de la solution dans de l'eau distillée. Cette solution a été nébulisée (cf génération d'aérosols) afin de mettre en suspension les particules PSL et de les analyser par le SMPS. Quatre diamètres différents ont pu être testés, 50, 100, 200 et

350 nm. Ces expériences ont été répétées en variant le temps de balayage du DMA et le débit à l'entrée du SMPS afin d'en optimiser le fonctionnement.

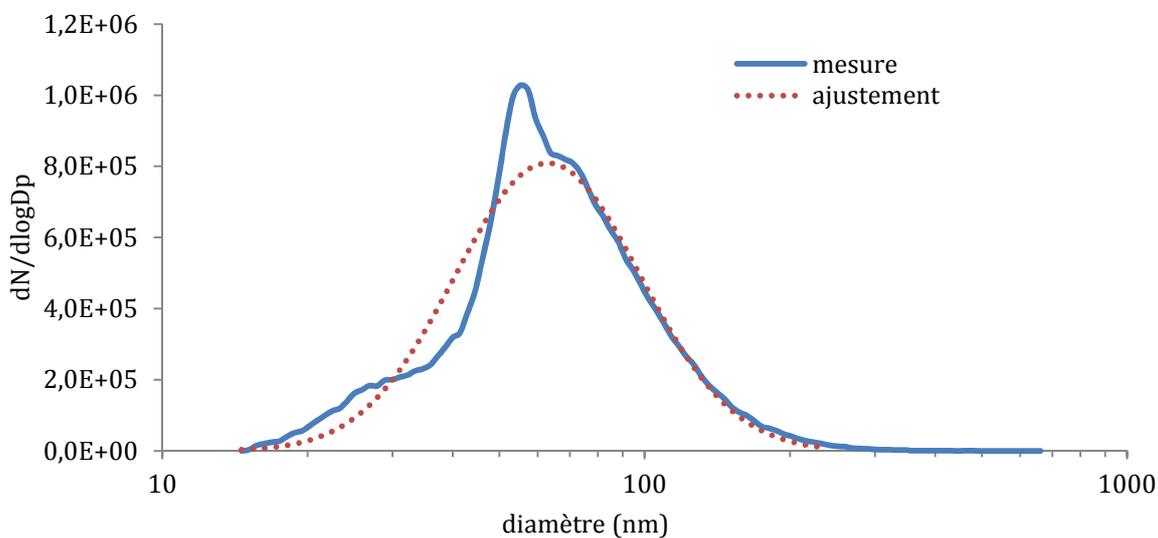


Figure 42 : Mesure granulométrique des PSL50 comparée à un ajustement par une loi log-normale

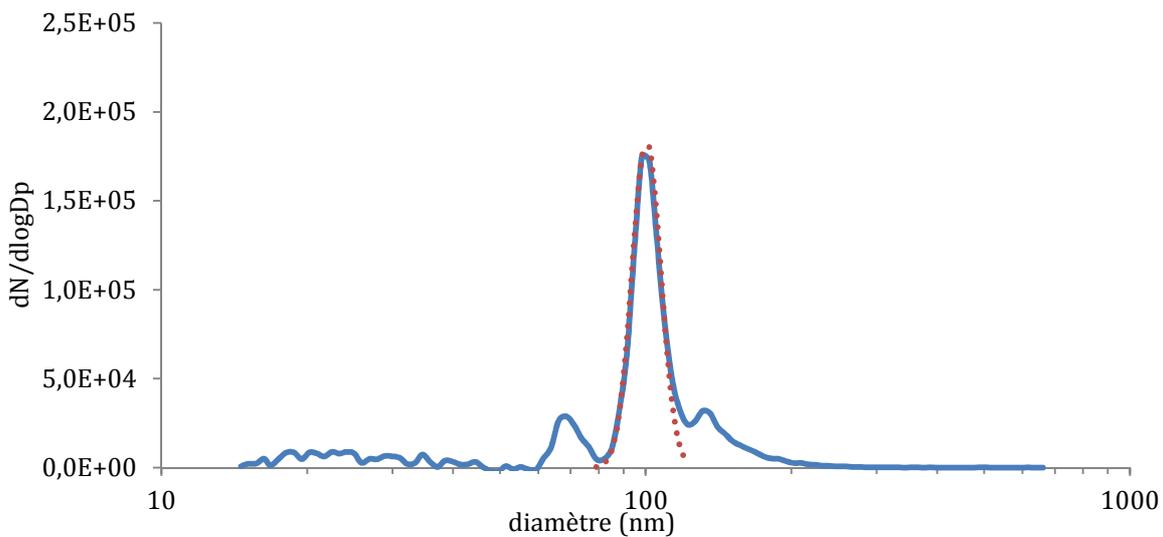


Figure 43 : Mesure granulométrique des PSL100 comparée à un ajustement par une loi log-normale

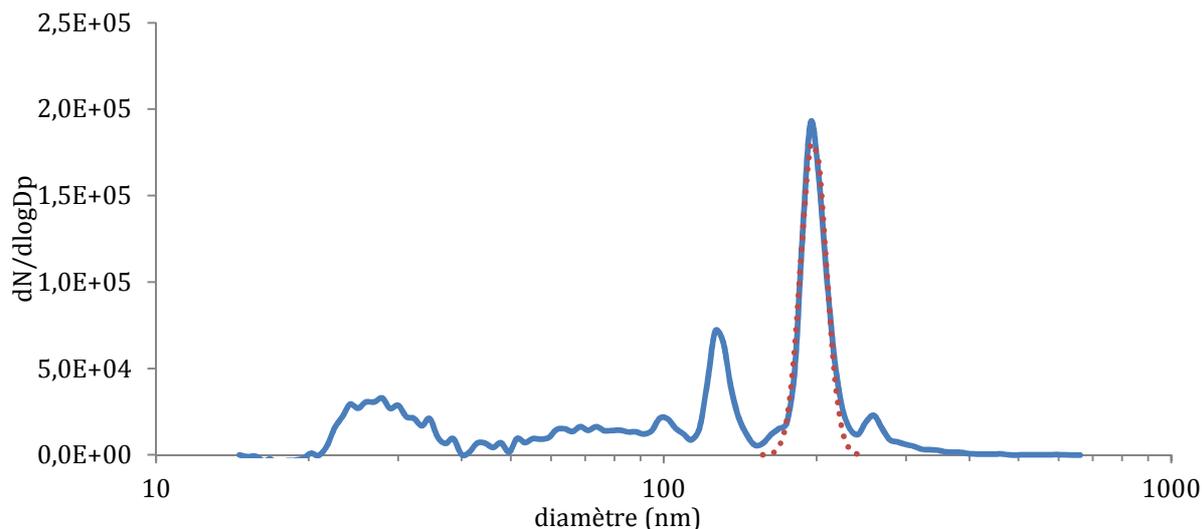


Figure 44 : Mesure granulométrique des PSL200 comparée à un ajustement par une loi log-normale

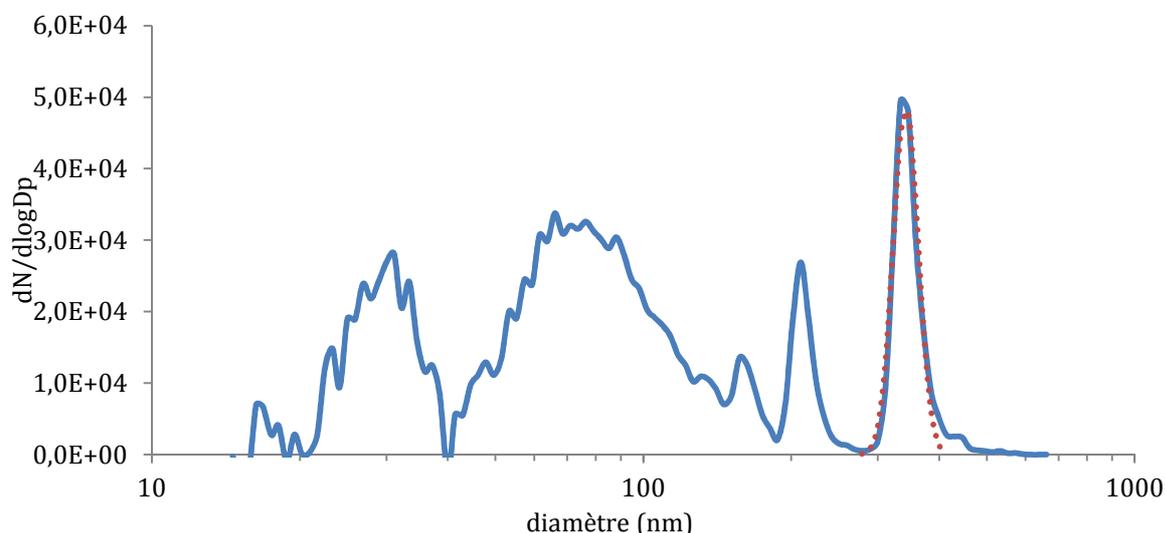


Figure 45 : Mesure granulométrique des PSL350 comparée à un ajustement par une loi log-normale

Les Figure 42 à Figure 45 représentent les spectres granulométriques (en bleu) et les fonctions log-normales reconstruites par ajustement (en rouge) respectivement associés aux billes PSL 50, 100, 200 et 350 nm. On peut remarquer que les mesures montrent, pour chaque essai, la présence de particules dont les diamètres ne correspondent pas à ceux des billes mises en suspensions. Cela se caractérise par l'apparition de modes supplémentaires dans le spectre mesuré. Ceux-ci sont attribués à des particules provenant du surfactant de la solution mère qui sert à empêcher la coagulation des particules, d'eau, ou d'impuretés dans les solutions préparées comme le suggère la note technique du fabricant.

Les Figure 42 à Figure 45 indiquent que le mode propre aux billes PSL est bien séparé des autres alors que la Figure 42 révèle un épaulement sur le pic attribué aux PSL 50. Afin de connaître la dispersion des billes PSL, on trace la fonction log-normale la plus proche de la mesure en minimisant l'écart entre la mesure et la courbe construite par méthode des moindres carrés. Les résultats sont compilés dans le Tableau 6 ci-dessous.

Ce tableau montre que la mesure des PSL 100, 200 et 350 est conforme aux indications du fabricant. Les courbes sont centrées sur la valeur théorique et la dispersion est faible. En revanche, les PSL 50 sont mal représentées par une fonction log-normale, il faut ajuster 2 fonctions afin de représenter les 2 modes qui apparaissent, les modes étant trop proches, il est difficile de déterminer exactement la part de chaque mode à cette distribution. De ce fait, la dispersion est beaucoup plus grande, la déviation standard vaut 1,55. Cette seconde distribution provient des particules formées par le surfactant de la solution.

Diamètre fournisseur (nm)	50	100	200	350
Mode (nm)	62,9	100,3	197,2	342,1
Déviati on standard	1,55	1,07	1,06	1,06

Tableau 6 : Récapitulatif des modes et déviati ons standard lors des mesures des particules certifiées.

En conclusion, on peut dire que le SMPS mesure correctement les diamètres des particules analysées même si il est difficile de vérifier si la dispersion de la distribution granulométrique des particules est correcte puisque cette donnée n'est pas fournie par le fabricant des billes PSL.

2.4 Les analyses chimiques

2.4.1.1 L'analyse de la phase gazeuse

Les analyses de la phase gazeuse se font exclusivement "en ligne" en sortie du réacteur à écoulement d'aérosol après filtration du flux d'aérosol. On a à notre disposition un analyseur d'ozone, un Proton Transfer Reaction – Time of Flight – Mass Spectrometer (PTR-ToF-MS) et un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

2.4.1.1.1 L'analyseur d'ozone

La mesure de la concentration d'ozone se fait à l'aide d'un analyseur d'ozone Megatec 49i. La mesure est faite par différence d'absorption UV entre deux cellules UV. En effet, le flux pompé par l'analyseur d'ozone est séparé en deux. Le premier est directement envoyé dans une cellule UV tandis que le second passe au travers d'une chambre de réduction catalytique. L'ozone entrant dans cette chambre est réduit en O_2 par réaction sur un catalyseur avant de passer au travers de la seconde cellule UV. Ainsi on peut mesurer l'absorbance de l'ozone à 353 nm par différence entre les deux cellules. La loi de Beer-Lambert permet ensuite de calculer la concentration d'ozone. Cette méthode présente l'avantage d'éviter les interférences avec d'autres espèces gazeuses qui absorbent dans les mêmes gammes de longueur d'onde. De plus, un système de vannes automatiques permet d'alterner le rôle joué par les deux cellules. Ainsi, toute différence dans le trajet des flux avec ou sans ozone (comme par exemple, la différence de sensibilité entre les deux détecteurs) n'est pas problématique, cette méthode empêche d'entraîner un biais systématique dans la mesure de la concentration d'ozone. En revanche, une bonne filtration est nécessaire car un signal (et par conséquent, une concentration d'ozone) est observé lorsque des particules traversent les cellules UV. Ce phénomène de diffusion de la lumière par les particules perturbe la mesure et fausse les résultats. Enfin, afin de mesurer des concentrations très faibles d'ozone (de l'ordre du ppb), le signal de chaque cellule est accumulé pendant un temps de 10 secondes.

2.4.1.1.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par la matière. Elle permet l'analyse qualitative et quantitative des espèces présentes dans le passage du rayonnement infrarouge par détection des vibrations et des rotations des liaisons chimiques. La spectroscopie IRTF permet de suivre les espèces en phase gazeuse et particulaire.

Les analyses IRTF menées lors de ce travail ont été réalisées avec un spectromètre IRTF modèle Avatar - Thermo équipé d'une cellule multipassage de 10 m. Cette cellule permet d'allonger le parcours du rayonnement infrarouge et d'améliorer la sensibilité. L'acquisition se fait entre 400 et 4000 cm^{-1} et chaque mesure a été réalisée par addition de 100 scans pour une résolution de

1cm⁻¹. L'excès de flux de l'AFT est pompé directement au travers du spectromètre IR-TF via la vanne VT3 (cf Figure 49 page 89).

2.4.1.1.3 Le PTR-ToF-MS

En partenariat avec l'équipe chimie atmosphérique du laboratoire PC2A, nous avons eu à notre disposition un PTR-ToF-MS Kore (Proton Transfer Reaction - Time of Flight - Mass Spectrometry). Celui-ci permet d'analyser les produits de réaction en phase gazeuse. Cette technique consiste à transférer un proton sur les espèces en phase gazeuses pompées dans l'appareil. Le proton provenant de l'ion H₃O⁺, il est nécessaire que l'espèce que l'on souhaite détecter ait une affinité protonique plus élevée que celle de l'eau. Une fois protoné, le flux traverse une cavité à temps de vol qui est portée à un vide poussé. Ce flux gazeux est projeté vers une cathode. Par répulsion de charge, les trajectoires des molécules change et celles-ci atteignent le détecteur chargé négativement.

A chaque mesure, les molécules sont introduites dans la cavité à temps de vol « ToF » au même instant, le temps mis pour atteindre le détecteur ne dépend que de leur masse. Grâce à un étalonnage de l'appareil réalisé avec des standards dont la masse moléculaire est connue, il est possible de connaître la masse moléculaire des espèces détectées. C'est une méthode d'ionisation douce, elle permet donc de peu fractionner les espèces analysées. Dans la plupart des cas, pour une espèce présente ne correspond qu'un seul temps de vol. Il est possible de quantifier des espèces lorsque celles-ci sont disponibles commercialement et suffisamment volatiles pour réaliser des étalonnages.

2.4.1.2 L'analyse de la phase particulaire

En sortie du réacteur, l'analyse chimique de la phase particulaire est réalisée, online, au moyen de l'HR-ToF-AMS et offline, par GC-MS. Le filtre 2 permet la collecte des aérosols qui servent à mener les analyses par chromatographie en phase gazeuse. Afin d'éviter toute réactivité sur le filtre 2 et d'allonger le temps de contact entre l'ozone et les aérosols lors du trajet vers l'HR-ToF-AMS, le flux traverse un dénudeur d'ozone. Pour cela, on met en contact la surface interne d'un tube en cuivre ($\varnothing_{\text{int}} = 4,6$ mm) avec une solution saturée de KI ([KI] > 1430 g/L) [62]. Après réaction, la surface est séchée par un flux de diazote. Cette surface a pour effet de réduire l'ozone

en dioxygène et stoppe ainsi la réaction entre l'acide oléique et l'ozone. De plus, des essais ont permis de montrer que les pertes d'aérosol aux parois étaient négligeables.

2.4.1.2.1 La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM)

L'analyse des composés en phase particulaire a été faite par chromatographie en phase gazeuse. Les particules sont collectées à la sortie du réacteur sur des filtres. Lors de ces travaux, plusieurs modèles de filtres ont été testés et notre choix s'est porté sur des filtres Millipore Ø=47mm de type FALP en PTFE (polytétrafluoroéthylène) 1,0 µm. Des tests effectués avec des particules d'acide oléique ont montrés que leur efficacité de filtration s'élève à 99,9 % dans nos conditions. De plus, la faible épaisseur (0,2 mm) et la nature du matériau permettent l'extraction au dichlorométhane des aérosols organiques.

Pour chaque analyse, la collecte se fait en ouvrant deux vannes (VA2 et VA4 cf Figure 49 page 89) afin de diriger le flux sortant vers un filtre neuf pour une durée de 10 min.

Ensuite, il est nécessaire d'extraire les composés organiques du filtre FALP. Les acides carboxyliques à chaîne longue sont difficilement quantifiables en chromatographie en phase gazeuse pour des raisons de réactivité et/ou d'adsorption des acides dans l'injecteur et la colonne [46].

La silylation par le BSTFA (N,O-Bis(triméthylsilyl)trifluoroacetamide, C₈H₁₈F₃NOSi₂) est communément utilisée dans le domaine de la chimie atmosphérique pour le dosage des acides carboxyliques dans des échantillons de particules atmosphériques prélevées sur filtres [63-66].

Le BSTFA substitue un hydrogène labile par un groupement TMS (Triméthylsilyl : -Si(CH₃)₃) sur un grand nombre de groupements fonctionnels organiques (alcools, alcoïdes, amines et amines biogéniques, acides carboxyliques, phénols et stéroïdes) (voir Figure 46). Cette réaction de silylation permet d'obtenir des dérivés plus volatils, moins polaires et thermiquement plus stables que les composés de départ. Le BSTFA et les sous-produits de la réaction sont volatils et élués rapidement en CPG (typiquement pendant le délai de solvant). Les produits de la silylation sont quant à eux volatils et stables.

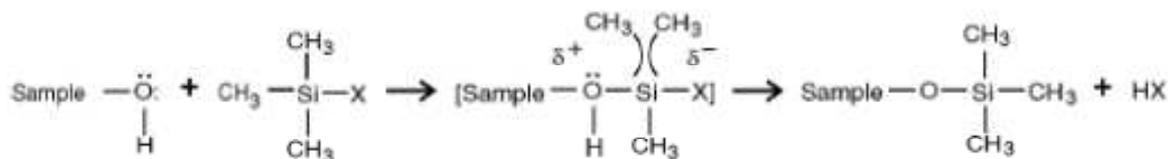


Figure 46 : Schéma de principe de la réaction entre un hydrogène labile et le BSTFA (Sigma Aldrich)

Un volume de 50 μL de mélange BSTFA et 1 % TMCS et un volume de 50 μL de pyridine sont directement déposés sur le filtre. Le TMCS, trimethylchlorosilane, et la pyridine agissent en tant que catalyseurs de la réaction de silylation. Le filtre est ensuite plongé dans 2 mL de dichlorométhane, on ajoute 20 μL de solution tétradécane-hexadécane (étalons internes) et on laisse 5 min sous ultrasonification. L'analyse chromatographique est effectuée rapidement après le mélange pour palier à la faible stabilité dans le temps des produits de la silylation.

Un protocole avec du BSTFA pur avait tout d'abord été testé (référence : Alex L. Sessions www.gps.altech.edu). Il nécessitait l'ajout de 25 μL de pyridine et un chauffage de la solution à 60°C pendant 20 min. Ce protocole a été abandonné au profit de l'utilisation du mélange BSTFA/TMCS qui permet d'obtenir une répétabilité identique sans l'étape contraignante de chauffage de la solution.

Les analyses ont été effectuées sur un chromatographe en phase gazeuse Clarus 680 couplé à un spectromètre de masse Clarus 600C (Perkin-Elmer). Le chromatographe est équipé d'une colonne Elite-5MS de longueur 30 m, de diamètre 250 μm et d'épaisseur de film 0,5 μm . Le débit dans la colonne est maintenu constant à 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le spectromètre de masse fonctionne en mode ionisation électronique avec une tension d'ionisation fixée à 70 eV.

Une analyse est effectuée en injectant à l'aide d'un passeur automatique un volume de 1 μL de solution dans un injecteur à 250°C avec un débit de split de 5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La programmation en température du four est la suivante : 50 °C (isotherme 0,5 min), rampe de +20 °C $\cdot\text{min}^{-1}$ jusque 310 °C. La ligne de transfert chromatographe / spectromètre de masse est chauffée à 200 °C.

Les acides carboxyliques triméthylsilylés sont suivis en spectrométrie de masse par le fragment ayant un rapport m/z de 73 ; il s'agit du pic le plus intense de son spectre de masse. Cette valeur de $m/z=73$ correspond à l'ion $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$. La droite d'étalonnage, Figure 47, a été obtenue en injectant des solutions étalons en TMS-AO (Acide Oléique - triméthylsilylé) sur une gamme de concentrations allant de 2,8 à 20,4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. L'ajout de deux étalons internes (1 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ d'héxadécane $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ et de tétradécane $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$) permet la quantification de l'acide oléique à partir des rapports des aires des pics du chromatogramme. Cela a permis d'estimer la répétabilité de la réaction de silylation et de l'analyse d'une solution étalon d'acide oléique à moins de 1% sur une dizaine d'essais. Le mode opératoire a également permis d'étalonner la concentration d'acide palmitique particulière.

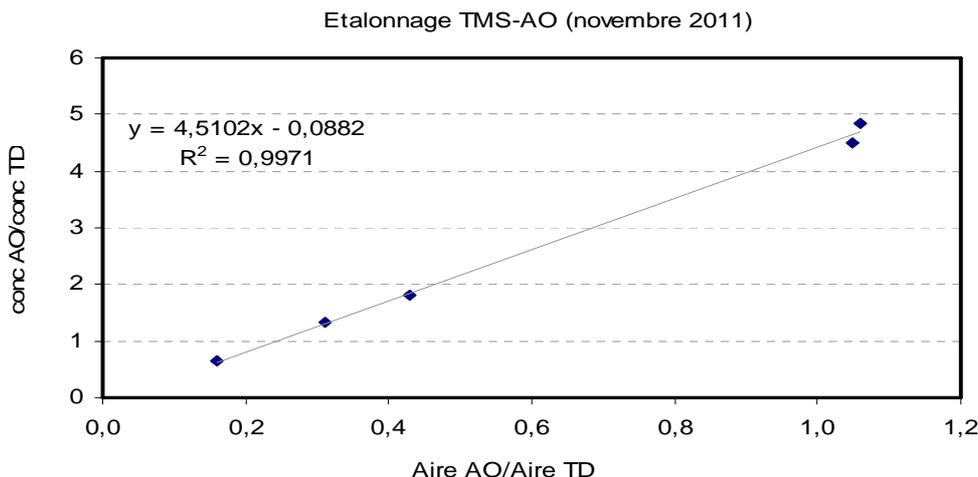


Figure 47 : Etalonnage du TMS-AO à partir de solutions étalons fabriquées au laboratoire (l'acide oléique est silylé directement en solution). La concentration est exprimée en fonction de la concentration en étalon interne (tétradécane).

2.4.1.2.2 La spectrométrie de masse aérosol (HR-ToF-AMS)

En complément du SMPS qui nous fournit une information sur la distribution granulométrique des aérosols, un HR-ToF-AMS (High Resolution – Time of Flight - Aerosol Mass Spectrometer) de la marque Aerodyne Research [67] a été couplé au réacteur à écoulement grâce à un partenariat réalisé avec le laboratoire Chimie Environnement de l'Ecole des Mines de Douai dans le cadre du GIS IRENI. Cet instrument permet le prélèvement et l'analyse physico-chimique d'aérosols d'un diamètre inférieur à 1 μ m.

Les aérosols prélevés sont « focalisés » par des lentilles aérodynamiques et envoyés dans la cavité à temps de vol des particules PTOF (Voir Figure 48). Le flux de particules est pulsé à l'aide d'un hacheur (chopper) et permet la séparation en taille des particules en fonction de leur diamètre aérodynamique. Chaque classe de particule est ensuite vaporisée et ionisée par impact électronique (à 70 eV). Ce flux d'ion est détecté par un spectromètre de masse à temps de vol fonctionnant alternativement en modes basse et haute résolution, respectivement nommés modes V et W.

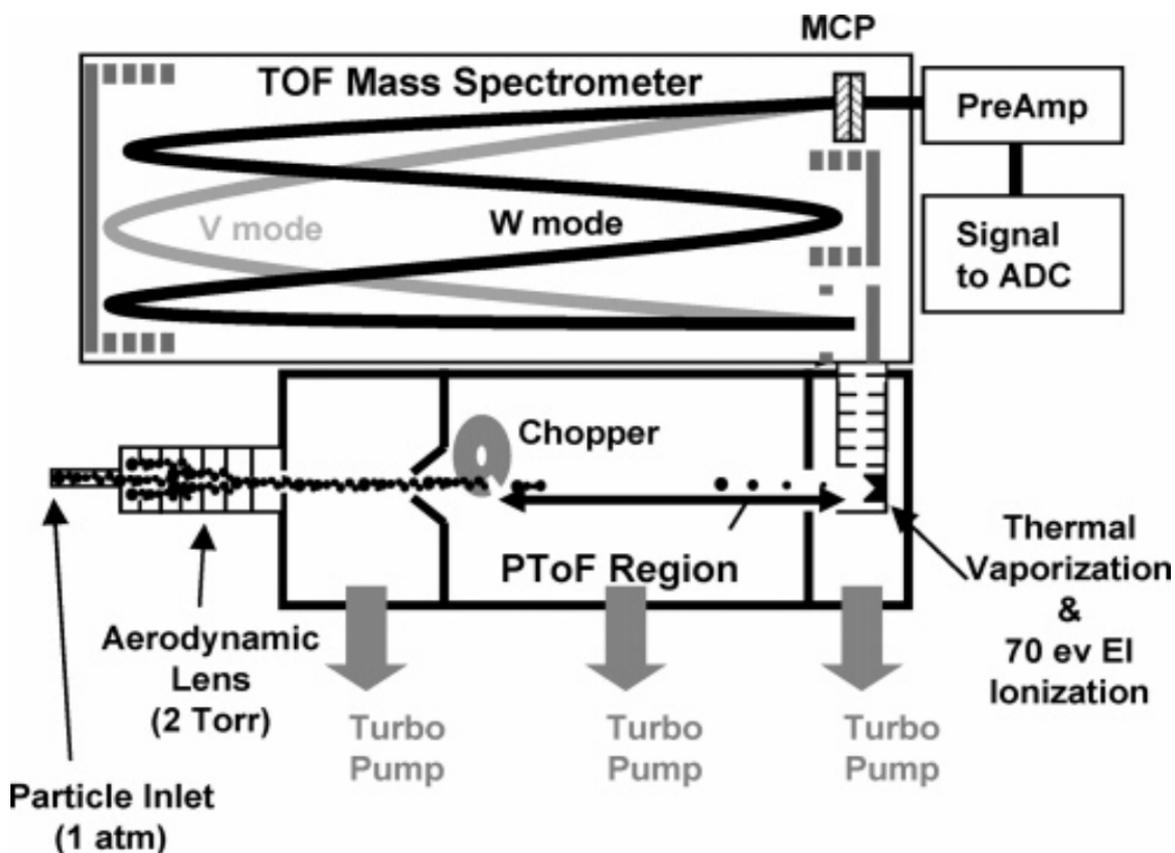


Figure 48 : Schéma de fonctionnement d'un HR-ToF-AMS montrant les deux modes de détection à temps de vol

Celui-ci permet de connaître la composition chimique des aérosols. L'ionisation électronique est réalisée à 70eV et entraîne une grande fragmentation des molécules. L'analyse se révèle peu aisée pour des composés organiques puisqu'il n'y a aucune séparation des composés avant détection en spectrométrie de masse. En effet les réactifs et produits d'oxydation d'acides gras ayant des fragments de masses équivalentes, il est très difficile d'attribuer les contributions respectives de chacune des molécules présentes.

2.5 Conclusion

En conclusion, le développement de ces différentes méthodes nous a permis de construire un système expérimental complet (cf Figure 49) permettant l'étude des paramètres thermocinétiques et des produits de réactions en chimie hétérogène. La conception et la construction du réacteur à écoulement d'aérosols ont été réalisées pendant la thèse. De même, nous avons mis au point des dispositifs de génération d'aérosol par deux méthodes distinctes

L'approche expérimentale en chimie hétérogène

(condensation homogène et atomisation) nous permettant de générer des aérosols d'acide gras en quantité contrôlée et dont le diamètre varie entre 100 et 500 nm. Nous sommes également en mesure de générer de façon stable et répétable des concentrations d'ozone variant entre 0 et 1200 ppb.

Il est possible d'introduire des précurseurs de radicaux tels Cl_2 et de les photolyser au sein de l'AFT et générer des radicaux de chlore dont la concentration moyenne varie entre 0 et 10^{10} atome. cm^{-3} .

Les techniques de caractérisation des phases gazeuse et particulaire ont également été développées au cours de la thèse. Elles nous permettent de suivre l'évolution des concentrations des réactifs et produits au cours de l'avancement des réactions hétérogènes.

Il s'agit de la première étude menée au laboratoire PC2A sur la réactivité de particules sous formes d'aérosol.

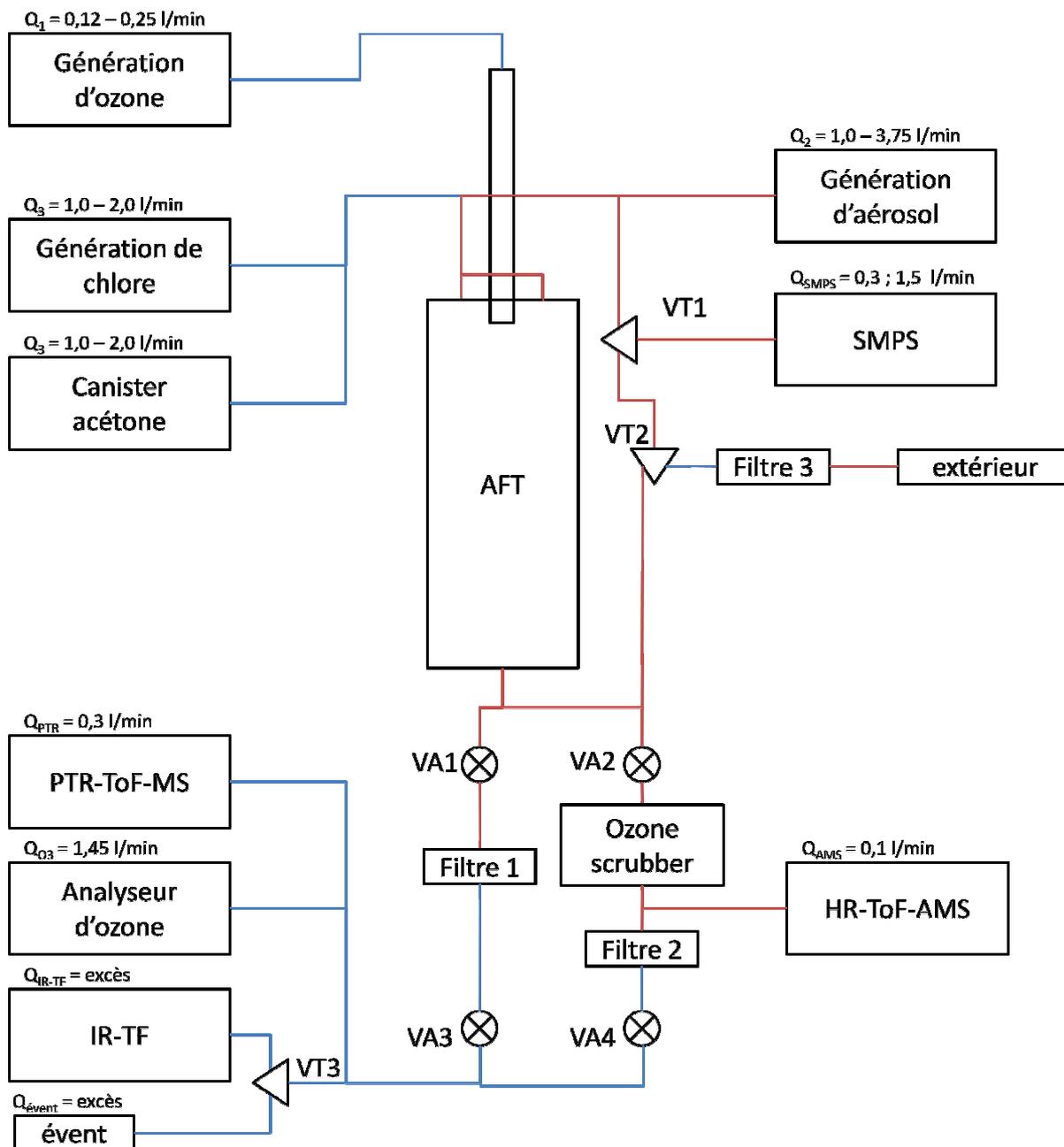


Figure 49 : Schéma de principe du réacteur à écoulement d'aérosols

3 Les résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux

Ce chapitre rassemble les résultats expérimentaux obtenus au cours des travaux de thèse réalisés à partir des dispositifs et méthodes présentées dans le chapitre 2.

Dans un premier temps, nous avons réalisé l'étude de la réactivité hétérogène entre des particules d'acide oléique et l'ozone. Ce travail se décompose en deux parties :

La première traite de l'étude cinétique de la capture de l'ozone par les particules d'acide oléique. Nous nous sommes attachés à observer simultanément la disparition de l'ozone de la phase gazeuse ainsi que celle de l'acide oléique de la phase particulaire.

Dans la seconde partie, nous avons analysé chimiquement le flux sortant de l'AFT afin de détecter et identifier les produits de la réaction en phase gazeuse et en phase condensée. Lorsque cela a été possible, nous avons quantifié les produits et déterminé leurs rendements.

Les résultats de ces travaux sont présentés dans l'article : **Ozonolysis of oleic acid particles: kinetics, products and reaction stoichiometry**. Celui-ci sera soumis prochainement pour publication au journal Atmospheric Environment.

Dans un second temps, nous avons étudié la réactivité hétérogène entre l'acide palmitique et le chlore radicalaire. Comme précédemment, nous avons distingué l'étude des vitesses de réaction de l'analyse des produits de réactions. De plus, les expériences ont été menées, tout d'abord, en absence de dioxygène, puis en présence de 20% de dioxygène afin de distinguer les mécanismes élémentaires de la réaction.

Les résultats de ces travaux sont présentés dans l'article : **Reactivity of chlorine radical on palmitic acid particles: kinetics and products measurements**. Celui-ci sera soumis prochainement pour publication au journal Atmospheric Chemistry and Physics.

3.1 Le système chimique : acide oléique – ozone

Ozonolysis of oleic acid particles: kinetics, products and reaction stoichiometry.

M. Mendez¹, S. Gosselin¹, N. Visez¹, D. Petitprez¹, V. Riffault², V. Cretn²

¹Laboratoire Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère PC2A, UMR CNRS
8522 Université Lille 1, Villeneuve d'ascq, F-59655, France

²Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai, Douai, F-59508, France

Corresponding author: maxence.mendez@gmail.com

Introduction

Fatty acids are commonly observed in marine and continental aerosol [1] because they have both anthropogenic and biogenic sources. They make a significant contribution to the mass of marine aerosol or their coatings [2, 3] due to plankton blooms and other high biological marine activity especially during springtime [1]. In urban influenced measurements, n-alkanoic acids are a major chemical class of the fine particulate matter. Unsaturated fatty acids have also been identified and oleic acid appeared to be the most prevalent of them [4]. The organic aerosol aging investigation is important because of the uncertainties about the role of aerosol on climate change. The hygroscopic properties change according to the oxidation state of organic aerosol and it may lead to the change in the cloud condensation nuclei (CCN) activity of particles [5]. Among these fatty acids, oleic acid (OL) (cis-9-octadecenoic acid, a C18 monounsaturated carboxylic acid) is a molecular marker for biomass burning [6] and other combustions processes[4, 7, 8]. In the aim of studying the aging processes of organic aerosol, ozonolysis of oleic acid is a model system for heterogeneous reactivity of organic matter in the atmosphere [9-23] and a benchmark to future experiments.

The previous studies have shown that ozonolysis of oleic acid occurs via the addition of O₃ on the double bond and the formation of a primary ozonide (POZ). The POZ is decomposed by two different ways. The first one forms nonanal (NN) and a Criegee intermediate compound (CI 1). The CI 1 has been shown to recombine into azelaic acid (AA); react with oleic acid to form C27 compounds; or react with water to form peroxides. The second ozonide decomposition forms 9-oxononanoic acid (OA) and the second Criegee intermediate (CI 2). The CI 2 can recombine into nonanoic acid (NA) or react with water or oleic acid as well as the CI 1 does.

Such mechanism seems to differ depending on the experimental conditions. The Coated-Wall Flow Tube (CWFT) studies are generally realized in excess of oleic acid and kinetics measurements are done by monitoring the loss of ozone and the mechanism are purposed through the gas-phase products detection [10, 13], Thornberry et al. [10] were able to quantify the nonanal with 25% carbon yield. Moise et al. [13] did the same observations and identified the nonanoic acid and the azelaic acid in the gas phase by chemical ionization mass spectrometry (CIMS). On the other hand, Aerosol Flow Tube (AFT) studies are mostly realized by monitoring the oleic acid loss and the particle-phase products formation. In those experimental conditions, the ozone concentration is much higher than the oleic acid one ranging up to 8000 ppmv [5].

The analysis of kinetics studies are rarely combined to the products quantification in the same experimental conditions. In most cases, kinetic and products observations are performed during separate experiments and may leads to discrepancies in the products quantification because it appeared that the relative carbon yields differ according to the ozone exposure.

This current study has several objectives:

- Evaluate the difference between gas-phase and particle-phase monitoring for the uptake coefficient determination in the heterogeneous reaction systems, by realizing simultaneous kinetic measurements via the ozone and oleic acid concentrations monitoring,
- Identify and quantify the relative carbon yields of both gas-phase and particle-phase products,
- Determine the difference of reactants loss as function of the initial stoichiometry.

1. Experimental Section

1.1. Aerosol Flow Tube

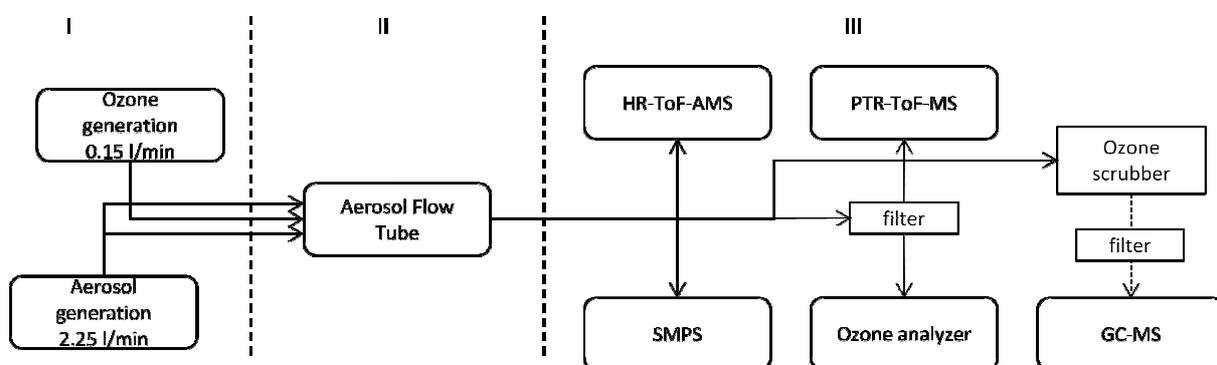


Figure 1: Experimental setup

The experimental setup is presented on the figure 1 and is divided in three parts: (1) the reactant generation; (2) the reactor; (3) the analytical instruments. An aerosol flow tube (AFT) is used to investigate the heterogeneous reactivity of oleic acid particles with ozone. The AFT is a 1 meter long and 10 cm inner diameter quartz tube. The flows are monitored by mass flowmeters; total flows of 1.8, 2.4, 3.2 and 4.0 l/min are used. The mean path times are measured by monitoring the outflow concentrations of ozone and particles when pulsed flows of reactants are introduced in the AFT and are considered as the reaction times. By matching the flow speeds of aerosol and ozone flows entering the AFT, both reactants are isokinetically injected in the aerosol flow tube. Upon exiting the AFT, a part of the flow is sent to a scanning mobility particle sizer (SMPS) and a High Resolution Mass – Time of Flight – Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS) [24]. The remaining fraction of the flow is filtered in order to: (1) Analyze the collected particle composition by Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC-MS); (2) Analyze the gas phase composition with an ozone analyzer and a Proton Transfer Reaction – Time of Flight – Mass Spectrometry (PTR-ToF-MS). (cf 2.3 Analytical procedure for details).

1.2. Reactants

Chemicals purchased from Sigma-Aldrich are: dichloromethane (99.8%), azelaic acid ($\geq 98\%$), nonanal ($\geq 95\%$). Chemicals from Fluka are: tetradecane ($\geq 98\%$), hexadecane ($\geq 98\%$), oleic acid ($\geq 99\%$). BSTFA-TMCS (99%-1%) solution is purchased from supelco. Gases purchased from Praxair are: Synthetic air 3.0, Nitrogen 4.6.

1.2.1. Oleic Acid particles generation

Pure oleic acid particles are formed by homogeneous nucleation in a stream of 1 l/min N_2 or N_2/O_2 flowing through a glass vessel containing 5 grams of oleic acid heated to 120 °C. The flow is diluted with 1 L/min of N_2 or N_2/O_2 and sent to a condensation tube of 1.5L volume at room temperature. This setup produces a log-normal particle size distribution with a geometric standard deviation of 1.5 and a mean surface-weighted diameter of 150 nm. The particles are sampled by a SMPS (model TSI 3080L) equipped with a Krypton neutralizer for recording the size distribution of aerosol between 14 and 670 nm every 3 minutes. The value of the particle density is fixed to the liquid oleic acid density, $\rho=0.895 \text{ g.cm}^{-3}$. At 120°C, the setup generates

about $750 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ of oleic acid particles. The aerosol loss in the AFT has been quantified by measuring the aerosol concentration at the inlet and outlet of the flow tube and is less than 10%.

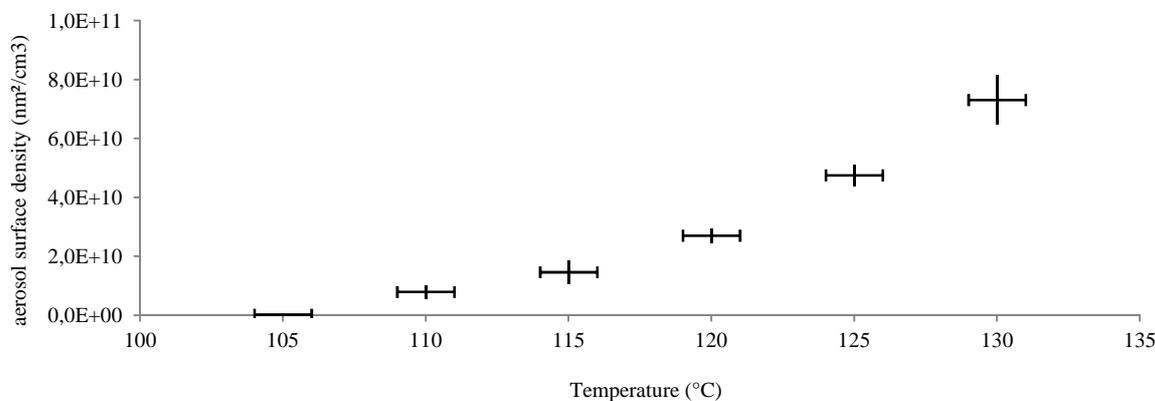


Figure 2 : Aerosol surface density measured as a function of the oleic acid temperature measured in the glass vessel.

1.2.2. Ozone generation

Ozone is generated with UVP Stable Ozone Generators SOG-1 and SOG-2. A pen-ray lamp photolyses O_2 at a 185 nm wavelength. Ozone concentrations from 25 to 1100 ppbv are used in this study.

1.3. Analytical procedure

1.3.1. Gas Chromatography

The particle phase chemical composition is analyzed by Gas Chromatography – Mass Spectrometry. At the reactor outlet, the particles are sampled on a PTFE filter (Millipore FALP, $1.0 \mu\text{m}$, diameter 47 mm) during 10 minutes. The filtration efficiency has been measured to 99.9 % with a SMPS for 150 nm diameter oleic acid particles.

Analysis of carboxylic acids by gas chromatography requires derivatization of the $-\text{COOH}$ function [25]. Silylation by BSTFA (N, O-Bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{F}_3\text{NOSi}_2$) has been previously used for the determination of mono- and dicarboxylic acids in samples of atmospheric particles collected on filters [25-29]. Trimethylchlorosilane (TMCS) acts as a catalyst by increasing the silyl donor strength of the BSTFA.

After collection, the filter is placed in a 1.5 mL vial and $10 \mu\text{L}$ of a solution containing two internal standards (tetradecane and hexadecane). $25 \mu\text{L}$ of a commercial mixture 99% BSTFA / 1% TMCS are deposited directly on the membrane. After finally adding a volume of 1 mL of dichloromethane, the filter is subjected to 10 minutes of sonification to extract the oleic acid and particle-phase products from the filter to the solvent.

Les résultats expérimentaux

After the extraction and silylation steps, 1 μL of the solution is injected in a Gas Chromatograph Mass Spectrometer (Perkin-Elmer GC Clarus 680). Chromatographic conditions are as follow: inlet 250°C, split mode 5 mL.min⁻¹, constant column flow 1 mL.min⁻¹, oven temperature: 50°C for 0.5 min, ramp +20°C.min⁻¹ to the final temperature 310°C. Separation is provided by a Elite-5MS 30 meter long column (diameter 250 μm and film thickness 0.5 μm). Identification and quantification were performed on a Clarus 600C mass spectrometer in 70 eV electron impact mode with a source temperature of 180°C.

Quantification of oleic acid is performed by injecting standard solution of known concentration. The ion fragment corresponding to the silyl group Si(CH₃)₃ ($m/z=73$ amu) is the most intense peak in TMS-fatty acids spectra so it is chosen for the quantification of silylated oleic acid. All samples are injected in triplicates in SIM mode for the quantification and once in scan mode for identification.

1.3.2.HR-ToF-AMS

An Aerodyne Research High Resolution – Time of Flight – Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS) has been used to measure the chemical composition of the particulate matter [De Carlo 2006]. The incoming aerosol flow is selected as a function of the aerodynamic diameter. The particles are vaporized and, then, ionized at 70 eV. The stream is finally brought to a Time of Flight cell in order to detect the ionized fragment as function of their respective m/z ratio. Each scan is recorded during two minutes in the low resolution mode (V mode) and two minutes in the high resolution mode (W mode). The oleic acid concentration is monitored with the fragments at $m/z=264$ and $m/z=282$ amu.

1.3.3.Ozone analyser

The gas phase monitoring instruments are connected at the outlet of the aerosol flow tube, the incoming flows are filtered by FALP Millipore filters. In this study, we use a Thermo Scientific ozone analyzer 49i. This UV absorption technique allows the ozone concentration measurement every 10 seconds in a 1.45 L/min flow. Measurements of ozone concentration were performed with filtered aerosol flow to be sure that the reactivity with the gas-phase fraction of oleic acid with ozone can be neglected.

1.3.4.PTR-ToF-MS

The gas phase has been also analyzed with a Proton Transfer Reaction – Time of Flight – Mass Spectrometer (PTR-ToF-MS) product by Kore Technology. The proton transfer on the gas phase products reduce the number of fragments in the mass spectra. The filtered outlet flow is sampled at 300 mL/min; each sample analysis is averaged over 100 scans of 35 μs .

1.3.5. Ozone scrubber

The online instruments and the sampling filters for GC-MS analyses are connected after an ozone scrubber to avoid supplementary reaction time between oleic acid and ozone. The ozone scrubber is a two meter long copper tube treated with a saturated solution of KI [30]. The aerosol loss in the ozone scrubber has been evaluated and is neglected.

1.4. Uptake coefficient determination methods

In this study, the uptake coefficient is estimated with two approaches according to the monitored loss rate: in the first case, we measure the gas phase reactant loss (ozone) as a function of the particle concentration and the contact time; in the second one, we follow the particle phase reactant loss as a function of the exposure which is defined as the product of the contact time with the initial ozone concentration (atm.s). The reactive uptake coefficient, γ_{O_3} , is defined as the fraction of O_3 collisions with the particles leading to the loss of O_3 in the gas-phase. Contrariwise, γ_{OL} , is defined as the oleic acid loss in the particle per ozone molecule collisions with the particle.

1.4.1. Ozone uptake coefficient measurement, γ_{O_3}

As we know that the uptake coefficient, γ_{O_3} , is defined as the ratio between the flow of the loss rate of ozone φ_{coll} against the flow of collision rate of ozone over the particle surface φ_{eff} in the equation 1.

$$\gamma_{O_3} = \frac{\varphi_{eff}}{\varphi_{coll}} \quad \text{Eq (1)}$$

Moreover, we can express the loss rate of ozone as following:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k [O_3] \quad \text{Eq (2)}$$

O_3 is number of mole of ozone and $[O_3]$ (mol.cm⁻³) is the ozone concentration, k is the pseudo-first order reaction rate (s⁻¹). The flow of ozone loss rate is defined in equation 3 considering that the ozone loss on the surface follows a first-order process as shown in equation 2.

$$\varphi_{eff} = -\frac{1}{S_p} \frac{d[O_3]}{dt} = \frac{V}{S_p} k [O_3] \quad \text{Eq (3)}$$

S_p/V is the particle surface density (cm².cm⁻³), ω_{O_3} is the mean thermal velocity of ozone of the gas-phase ozone molecule (cm.s⁻¹). φ_{coll} is defined as the number collisions occurring on the particle surface per second and is expressed in the equation 4.

$$\varphi_{coll} = \frac{[O_3] \times \omega_{O_3}}{4} \quad \text{Eq (4)}$$

Finally, γ_{O_3} is the ratio between the ozone loss flow and the total collision flow (cf Eq (5)).

$$\gamma_{O_3} = \frac{\varphi_{eff}}{\varphi_{coll}} = 4 \times \frac{V \times k}{S_p \times \omega_{O_3}} \quad \text{Eq (5)}$$

The equation 5 means that $k = \frac{1}{t} \ln \frac{[O_3]_0}{[O_3]_t}$. As the reaction times have been measured, we can evaluate the uptake coefficient γ_{O_3} by measuring the ozone loss as a function of the surface density [31].

$$\left(\frac{S_p}{V}\right)_t \times \frac{\gamma_{O_3} \times t \times \omega_{O_3}}{4} = \ln \frac{[O_3]_0}{[O_3]_t} \quad \text{Eq (6)}$$

1.4.2.OL uptake coefficient measurement

The most common way to determine the uptake coefficient of the heterogeneous reactivity of oleic acid with ozone is the determination of γ_{OL} which expresses the oleic acid loss rate against the collision rate of ozone over the particles. In this experiment, kinetic parameters are obtained by measuring the loss of oleic acid as function of the ozone exposure. It can be expressed with the following expression.

$$\gamma_{OL} = \frac{4 \times V \times k_{OL} \times [OL]_0}{S_p \times \omega_{O_3}} \quad \text{Eq (7)}$$

Where $[OL]_0$ is the initial concentration of particle-phase oleic acid (molecule.cm^{-3}), and k_{OL} is the second order rate constant of OL with ozone ($\text{cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$). The loss of particle-phase OL as function of reaction time is expressed as,

$$\frac{d[OL]}{dt} = -k_{OL} [O_3] [OL] \quad \text{Eq (8)}$$

$[O_3]$ and $[OL]$ are the concentrations of the reactants (molec.cm^{-3}). The rate constant for oleic acid is expressed as a function of the loss of OL and the ozone initial exposure as shown in equation 9. It is admitted that, experimentally, k_{OL} is determined with the measurements done for oleic acid loss lower than 50%. For this reason, we define the measured uptake coefficient as the initial uptake coefficient γ_{OL-0} via the measurement of the initial reaction rate k_{OL-0} .

$$k_{OL-0} = \frac{\ln \frac{[OL]_0}{[OL]_t}}{[O_3] \times t} \quad \text{Eq (9)}$$

$[OL]_0$ and $[OL]_t$ are the initial and final concentrations of particle-phase oleic acid respectively and measured by GC-MS (molec.cm^{-3}). Moreover, $[OL]_0$ can be replaced in the uptake coefficient expression with the equation 10.

$$[OL]_0 = \frac{V_p \times \rho_{OL} \times N_A}{V \times M_{OL}} \quad \text{Eq (10)}$$

Les résultats expérimentaux

Where V_p/V is the particle volume density ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$), M_{OL} is the molar mass of oleic acid ($M_{OA} = 282 \text{ g/mol}$), ρ_{OL} is the oleic acid density $\rho_{OL} = 0.895 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ and N_A is the Avogadro's number. Finally, the uptake coefficient can be expressed as:

$$\gamma_{OL-0} = \frac{4 \times k_{OL-0} \times \rho_{OL} \times N_A}{\omega_{O_3} \times M_{OL}} \times \frac{V_p}{S_p} = \frac{4 \times k_{OL-0} \times D_{mean} \times \rho_{OL} \times N_A}{\omega_{O_3} \times 6 \times M_{OL}} \quad \text{Eq (11)}$$

Where D_{mean} is the mean surface-weighted diameter of the particle distribution and comes from $V_p/S_p = D_{mean} / 6$ [32]. The mean particle diameter is determined by SMPS measurements and HR-ToF-AMS.

All the measured uptake coefficients have been corrected from the gas-phase diffusion coefficient according to the resistor model [33] defined in equation 12.

$$\frac{1}{\gamma_{meas}} = \frac{1}{\Gamma_{diff}} + \frac{1}{\gamma} \quad \text{Eq (12)}$$

The diffusion uptake is empirically defined as a function of the number of Knudsen as reported in equation 13.

$$\frac{1}{\Gamma_{diff}} = \frac{0.75 + 0.28 \times Kn_{O_3}}{Kn_{O_3} \times (1 + Kn_{O_3})} \quad \text{Eq (13)}$$

The number of Knudsen is defined as function of the diffusion constant of ozone in air ($D_{g,O_3} = 0.14 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), the thermal collision speed of ozone over the particles surface ($\omega_{O_3} = 36260 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ at 298 K) and the mean diameter of the particles ($d_{mean} = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$).

$$Kn_{O_3} = \frac{6 \times D_{g,O_3}}{\omega_{O_3} \times d_{mean}} = 1.54 \quad \text{Eq (14)}$$

2. Results

In this section, we expose the results obtained using different ways to assess the kinetic parameters and the products yields.

2.1. Kinetic measurements

2.1.1. Ozone uptake coefficient

In previous aerosol flow tube studies, the ozonolysis of oleic acid is generally monitored through the decay of oleic acid versus time reaction or exposure to ozone. In those studies, the measured uptake coefficient γ_{OL} is assumed to be equal to the uptake coefficient of ozone with the oleic acid particle and equal to the reactive uptake coefficient between the two reactants. In this part of the current study, we evaluate the uptake coefficient γ_{O_3} from the decay of ozone concentration as a function of oleic acid particle surface density. It will permit us to compare the two uptake coefficient γ_{O_3} and γ_{OL} . Without monitoring the ozone concentration, secondary

Les résultats expérimentaux

chemistry involving ozone and/or non reactive uptake of ozone cannot be highlighted. To carry out those measurements, a stable ozone concentration is sent to the AFT while the flow coming from the aerosol generation system is introduced through another inlet.

The experiment starts without heating the liquid oleic acid and, then, we apply slow increasing temperature variation in the oleic acid tank from 50° to 115°C and let the temperature decrease back to the initial temperature as shown in the figure 3. It implies aerosol surface density variations. The aerosol distribution is measured between 40 and 400 nm to increase the scanning frequency, the aerosol surface density is measured every 90 seconds.

At the outlet of the AFT, the ozone concentration is monitored and we can see on the figure 3 that the ozone concentration decreases when oleic acid particles are introduced in the AFT.

The kinetic parameters are obtained by evaluating the ozone loss as a function of the aerosol surface density as shown in the figure 4. Each kinetic experiment lasts about 45 minutes and it allows us to collect about 30 values to measure the ozone uptake experiment.

Les résultats expérimentaux

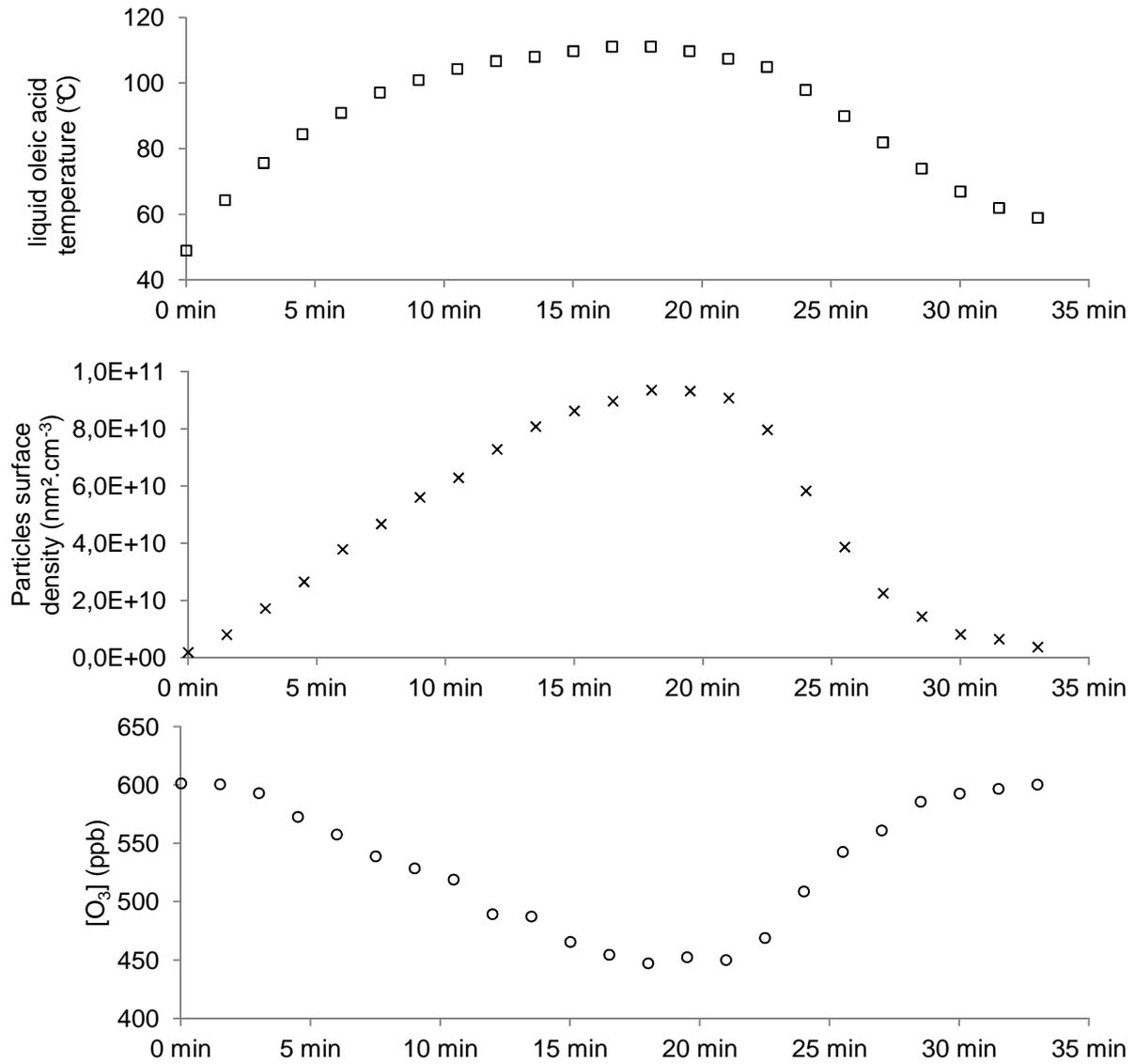


Figure 3 : Simultaneous measurements of the heating temperature of oleic acid (square); of surface density (cross) and remaining ozone concentration at the outlet of the AFT (circle)

The figure 4 shows an example of kinetic measurements with an initial concentration of ozone $[O_3]_0 = 600$ ppb and a total flow $Q_{tot} = 2.4$ l/min which corresponds to a reaction time of 240 s. We can see that the ozone loss ratio is proportional to the aerosol surface density.

Les résultats expérimentaux

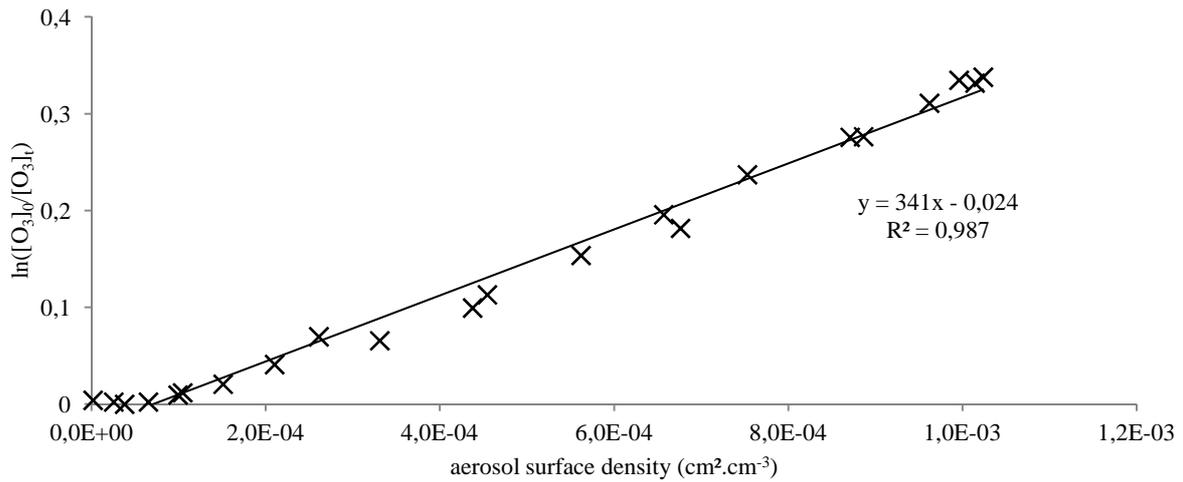


Figure 4 : Experimental measurement of ozone loss as a function of the aerosol surface density (cm².cm⁻³) (cross); linear fit of experimental values (line) for an ozone concentration of 600 ppb and Qtot = 2.4 l/min.

From the slope of the linear fit, p , we can estimate γ_{O_3} thanks to the equation 6 with $[O_3]_0 = 600$ ppb, $t = 240$ s and $\omega_{O_3} = 36260$ cm.s⁻¹. In this example, $\gamma_{O_3} = 1.55 \cdot 10^{-4}$. The same methodology has been applied to different ozone initial concentrations and reaction times. The initial ozone concentration and the reaction time respectively range from 60 to 1100 ppb and from 180 to 490 s. We observe in the figure 5 that the ozone uptake coefficient decreases as a function of the ozone exposure. Those results show a similar behaviour with coated wall flow studies where the most common way to estimate the uptake coefficient is done by monitoring the gas-phase reactants [34]. With high exposure levels, the uptake coefficient γ_{O_3} decreases down to $2.5 \cdot 10^{-5}$. A surface saturation of the particle with products of ozonolysis may cause this minimum value of γ_{O_3} . The initial ozone uptake γ_{O_3-0} is defined as the ozone uptake coefficient when ozone exposure tends to zero and is equal $1.5 \cdot 10^{-3}$.

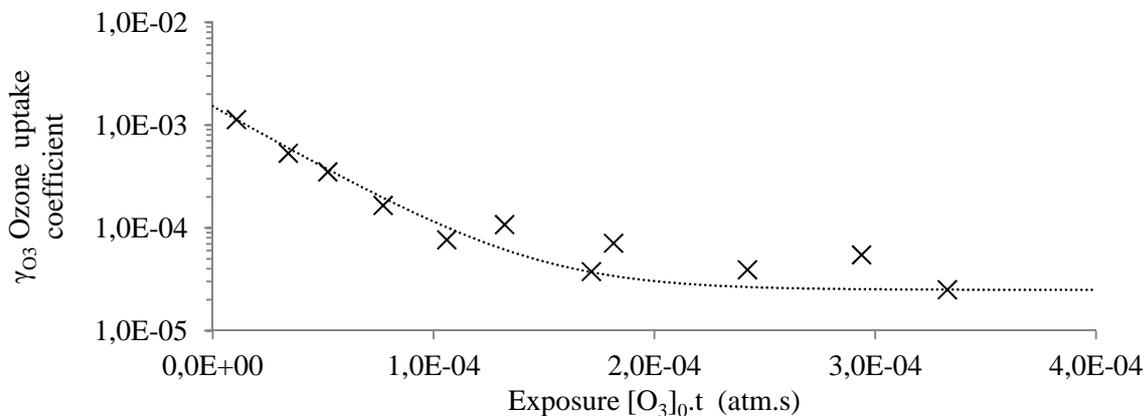


Figure 5: Effective ozone uptake coefficient measured as a function of ozone exposure, experimental values are represented with cross and the exponential fit is represented with the solid line.

2.1.2. Oleic acid uptake coefficient

In order to estimate the oleic acid uptake coefficient, a constant oleic acid aerosol concentration is generated and exposed to ozone concentrations from 25 to 780 ppb with a total flow of 2.4 l/min which involves a reaction time $t=240$ s. It corresponds to an exposure ranging from 0 to $2.0 \cdot 10^{-4}$ atm.s. The oleic acid concentration is monitored by GC-MS and HR-ToF-AMS as a function of the ozone exposure. The GC-MS analyses are performed by collecting the aerosol out flow during 10 minutes for each exposure; the HR-ToF-AMS analyses are realized online. The aerosol size distribution is measured at both sides of the AFT by both SMPS and HR-ToF-AMS measurements, it reveals that the aerosol size distribution does not vary as a function of ozone exposure. The GC-MS and HR-ToF-AMS analyses are reported in the figure 6.

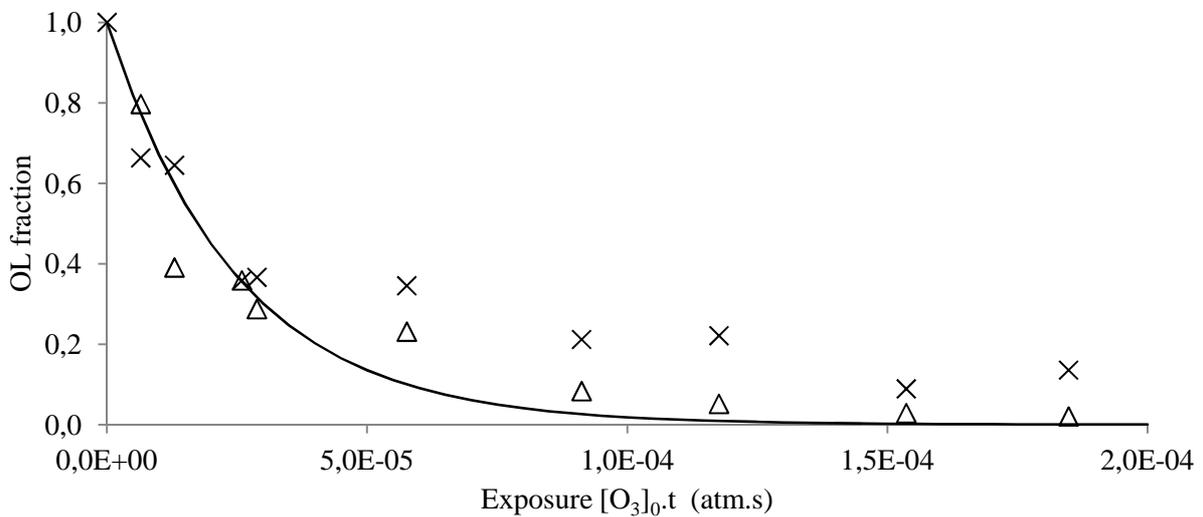


Figure 6: Remaining oleic acid fraction as a function of the ozone exposure measure by GC-MS (cross), HR-ToF-AMS (triangle) and the exponential fit of the five first experimental values (line).

By fitting the five first experimental values of oleic acid as a function ozone exposure (molecule.cm⁻³.s) with an exponential function, we obtain an estimation of the second order rate constant $k_{OL-0} = 1.57 \cdot 10^{-15}$ cm³.molecule⁻¹.s⁻¹. The resulting calculation for the experimental uptake coefficient is $\gamma_{OL-0} = 7.2 \cdot 10^{-4}$. The diffusion uptake coefficient of ozone in the gas-phase Γ_{diff} is not limiting the measured uptake coefficient because $\Gamma_{diff} = 3$ in our case (equation 12). This uptake coefficient is in a good agreement with the accepted literature value of $8 \cdot 10^{-4}$ [9]. Both SMPS and HR-ToF-AMS analyses confirm that the size distribution of particles does not vary as function of ozone exposure. Finally, we can see that there can be large difference between two values of the uptake coefficient of ozone with oleic acid. The initial ozone uptake coefficient γ_{O3-0} is two times larger than the oleic acid uptake coefficient γ_{OL-0} .

2.2. Products formation

Thanks to the analysis of the outlet flow, we are able to validate the chemical mechanism. As expected, oleic acid decreases with increasing ozone exposure time while the concentrations of particle-phase ozonolysis products increase. The collected particles analysed to determine the oleic acid were also useful to identify and quantify the particle-phase products as function of the ozone exposure as shown in figure 7. Nonanoic acid, 9-oxononanoic acid, nonanal and azelaic acid were identified by the GC-MS analyses of the particles sampled on the filters. Those products have not been highlighted in the HR-ToF-AMS analyses. The 70 eV electronic ionization causes a high number of ion fragments. As a consequence, their mass spectra are very close to each other and to the oleic acid mass spectra. Moreover, we are not able to evaluate the respective contribution of each product. The ozonolysis of hydrocarbon molecules should be investigated with soft ionization techniques to avoid fragmentation and identify the product parent ion peaks. The GC-MS technique proves to be a good offline technique for these analyses since all the known particle-phase products have been identified. Although the 10 minutes of collection can modify the measured carbon yields of volatile products like nonanal, sensitivity tests were performed and shows that the particle phase concentration of nonanal is not modified as function of the time collection. In the gas-phase, PTR-ToF-MS analyses are realized online with the filtered fraction of the outlet flow. Thanks to these analyses, nonanal has been identified in the gas-phase. Nonanal has been calibrated by sending gas-phase nonanal standard flows (vapour pressure $P_v=0,26$ mmHg).

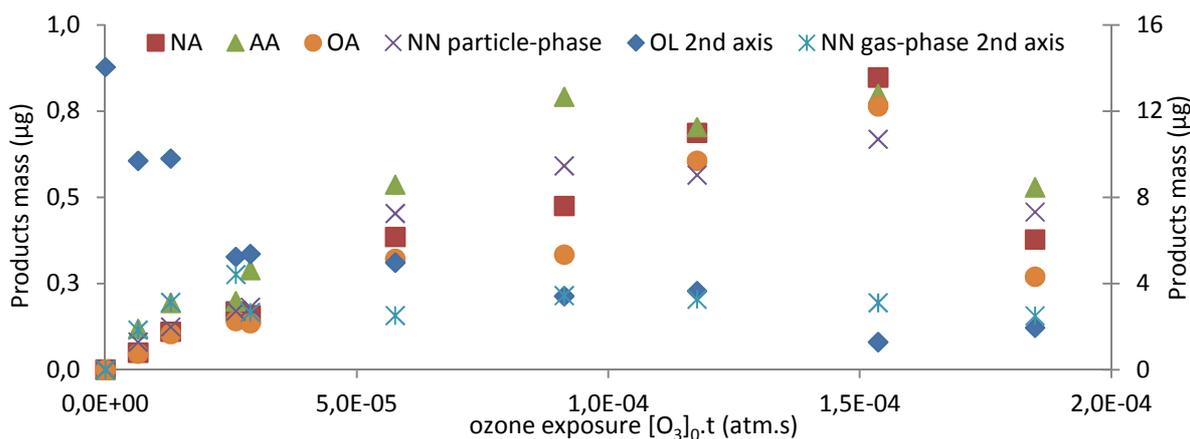


Figure 7: Oleic acid and products mass measured by GC-MS and HR-ToF-MS analyses as a function of ozone exposure. The oleic acid and gas-phase nonanal concentrations are represented with the second axis.

Les résultats expérimentaux

We have been able to quantify the products and the relative carbon yields have been estimated with the equation 15.

$$Y_P = 100 \times \frac{[P] \times C_P}{[OL]_{\text{lost}} \times C_{OL}} \quad \text{Eq (15)}$$

The product concentration [P] is measured from the filter by GC-MS analysis, [OL]_{lost} is the oleic acid concentration that reacted, C_P and C_{OL} are respectively the number of carbon atoms in the molecular structure of the product P and the oleic acid.

We can see in the table 1 that the four main observed products observed in the literature are detected by the GC-MS and PTR-ToF-MS analyses. Nonanal, azelaic acid and nonanoic acid have been calibrated with standards solutions. 9-oxononanoic acid is not commercially available, the Hung *et al.* study assumed the ionization efficiency of 9-oxononanoic acid as the average value of the calibrated products. Contrariwise, in our study, the ionization efficiency of 9-oxononanoic acid has been evaluated assuming that the ionization efficiency of all the identified products are proportionnal to their respective molecular masses. Despite the number of products studies of the oleic acid ozonolysis, it remains discrepancies in the relative carbon yields. Moreover, the product speciation seems to vary as function of the reaction time [25].

	This study	Hearn & Smith [35]	Vesna <i>et al.</i> [25]	Hung <i>et al.</i> [18]	Katrib <i>et al.</i> [15]	Shilling <i>et al.</i> [5]	Thornberry Abbatt [10]	Moise Rudich [13]	Ziemann [23]
Y _{NN} - gas phase	21.8	-	51.7	9	-	-	25	25	-
Y _{NN} - particle phase	2.4	42	3.3	21	0	0	-	-	0
Total Y _{NN}	24.3	42	55	30	0	0	25	25	0
Y _{NA}	2.8	9	2 - 3	7	2	3 - 5	-	identifie d	0
Y _{AA}	3.3	6	3 - 8	6	1 - 3	3 - 5	-	identifie d	4
Y _{OA}	1.8	42	7 - 14	14	20 - 35	30	-	0	28
other	67.8	1	20 - 33 peroxide	43	60 - 77	60 - 64	75	75	68 peroxide

Table 1 : Carbon yields of observed products in the ozonolysis of oleic acid in Aerosol Flow Tube and Coated-Wall Flow Tube studies

Nonanal carbon yield has been estimated to be 25% regarding to the chemical mechanism purposed in the literature [9] and the observations [10, 13]. In the current study, nonanal has been observed with a 24.3 % carbon yield which is in a good agreement with the accepted value. The phase partitionning in this experiment shows that 90% of the nonanal is observed in the gas-phase while only 10% remains in the condensend-phase. Katrib *et al.* [15] did not observed nonanal in the condensed-phase assuming that nonanal is volatile and completely transfered in

the gas-phase which was not analysed. Contrariwise, the Thornberry *et al.* and Moise *et al.* studies report coated-wall flow tube experiments, the condensed phase have not been analysed. In the Hearn *et al.* study [35] is reported the highest particle phase nonanal carbon yield and can be due to the secondary chemistry involving the Criegee intermediates recombination into nonanal.

Nonanoic acid and azelaic acid are formed by the rearrangement of a Criegee intermediates. The carbon yield of nonanoic acid and azelaic acid respectively of 2.8% and 3.3% measured in the current study are in a good agreement with most of the published values [5, 15, 25] using different online as well as offline detection techniques. The low carbon yields of nonanoic acid and azelaic acid are in a good agreement with the observed values in the literature.

In the Vesna *et al.* study, the 9-oxononanoic acid carbon yield is reported to be between 7 and 14% although Hearn *et al.* study reports a higher carbon yield equal to 42%. The fact that 9-oxononanoic acid is not commercially available and not calibrated forces to make assumptions in the ionization efficiencies in the mass spectrometry. Moreover, Hearn *et al.* analyzes the vaporized aerosol flow by CIMS while Vesna *et al.* realizes GC-MS analyses with aerosols dissolved into acetonitrile/dichloromethane solution. This current study reports a carbon yield equal to 1.8%. This very low carbon yield suggests analytics problems with OA. Our GCMS procedure was indeed optimized for the analysis of -COOH groups. The oxo (CO) group requires specific derivatization for a better yield determination.

9-oxooctadecanoic acid has been observed with a very low relative carbon yield (1%) [36]. No evidence of this product is observed in our study but its formation may occur with a very low carbon yield and could be below our detection limits. The mass spectrometry detection has been realized up to 500 amu but it did not highlight the presence of acyloxyalkyl hydroperoxides or polymers with higher molecular mass.

2.3. Decay stoichiometry

During the oleic acid monitoring kinetic experiments, ozone was also monitored. The figure 8 reports the oleic acid and ozone consumption during the 10 minutes particle phase collection and the molar ratio of reactant losses ($R_D = [O_3]_{lost}/[OL]_{lost}$). It appears that for the low exposures, initial ozone concentration is lower than the oleic acid initial one. Ozone and oleic acid are almost equally consumed ($R_D = 0.85$). Contrariwise, when oleic acid particles are exposed to larger exposures, up to 4 ozone molecules are lost from the gas phase when one oleic acid molecule is lost in the particle phase, $R_D = 4$. Even if there is no evidence of second ozonolysis of the identified products in the gas chromatography analyses, several hypotheses reported in the literature can explain this observation. In the Hung *et al.* [18] and the Gonzalez *et*

al. [16] studies, it seems that ozone can be consumed through the ozonolysis of n-alkanoic acids at lower reaction rates than the ozonolysis of alkenes. In high exposure conditions, the fraction of remaining oleic acid in the particle is low and the mass accommodation coefficient is certainly larger than the reactive uptake coefficient, ozone molecules can be incorporated in the particle without chemical reaction.

Sage *et al.* study reports $R_D = 0.27$ decay stoichiometry in an aerosol simulation chamber. In their work, oleic acid aerosol is introduced with low ozone initial concentrations ($[O_3]_0 = 12$ ppb) during 4 hours of time reaction with an initial stoichiometry ($R_I = [O_3]_0/[OL]_0$) equal to 0.125, the decay stoichiometry increases at each ozone introduction in the simulation chamber. In those conditions, ozone is the limiting reactant. Their experimental values are reported with ours in the figure 9. In the current study, the lowest initial stoichiometry is equal to 0.42. In these conditions, the initial the decay stoichiometry is 1. The initial stoichiometry vary up to 12 while the decay stoichiometry R_D varies from 1 to 4

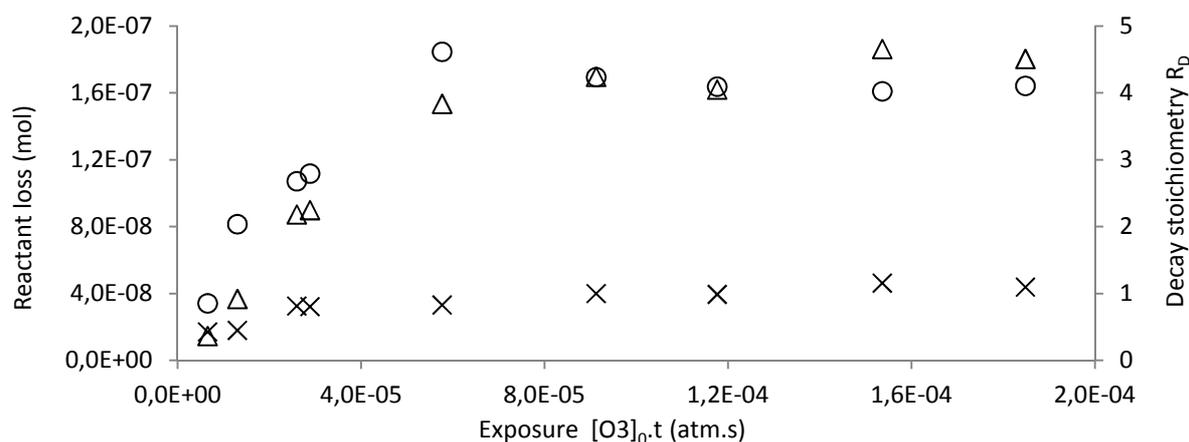


Figure 8: Reactant loss of ozone (triangle) and OL (cross) as a function of of the ozone exposure on the first axis. $[O_3]_{lost}/[OL]_{lost}$ ratio R_D (circle) is represented on the second axis.

On the figure 9 is reported the decay stoichiometry (R_D) as function of the initial stoichiometry of reactants for this study and the Sage *et al.* study [42]. We can see that the decay stoichiometry varies as function of the initial stoichiometry. When the initial stoichiometry is $R_I < 1$, the concentration of oleic acid is larger than the concentration of ozone. In this case, more oleic acid is consumed than ozone. Secondary chemistry involving the reaction of Criegee intermediates with oleic acid is leading the consumption of oleic acid. Contrariwise, when the initial stoichiometry $R_I > 1$, the loss of ozone is larger than the loss of oleic acid. Secondary chemistry of oleic acid with Criegee intermediates may still occur but this supplementary consumption of oleic acid cannot be revealed through the R_D because more ozone molecules are lost than oleic

acid molecules. The R_D ratio tends to the upper limit of 4 and shows that, at least, 75% of ozone is definitely lost from the gas-phase without reacting with oleic acid.

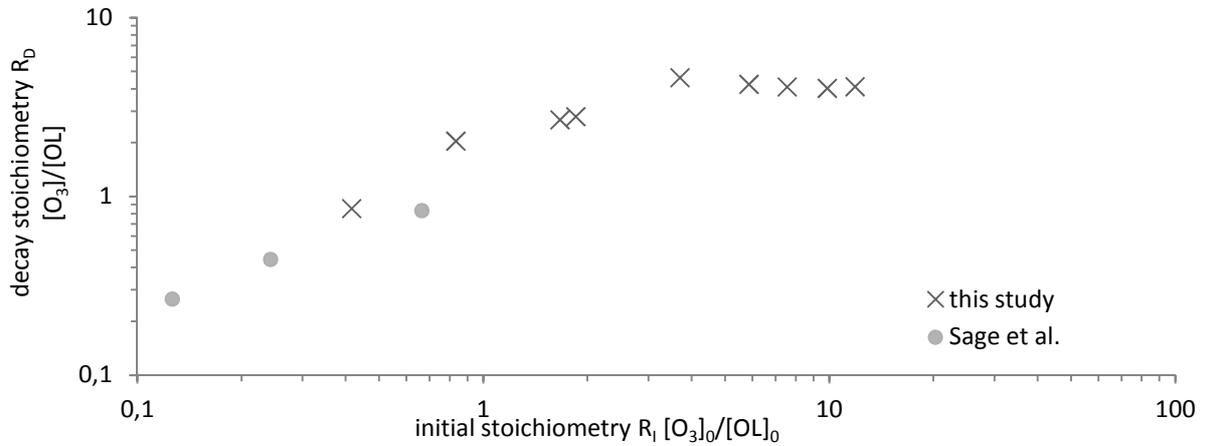


Figure 9: Decay stoichiometry as function of the initial stoichiometry. Data from sage *et al.* study are reported with dots; Experimental values of the current study are reported with crosses.

The difference of reactant consumptions have also been investigated regarding to the uptake coefficients measurements. The uptake coefficients measured in the study are reported on the Table . γ_{O_3-0} is the ozone monitored uptake coefficient when the ozone exposure tends to zero, contrariwise $\gamma_{O_3-\infty}$ is the uptake coefficient measured through the decay of ozone for the highest exposures realized in this study.

Uptake coefficient	
γ_{O_3-0}	$1.5 \cdot 10^{-3}$
$\gamma_{O_3-\infty}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$
γ_{OL-0}	$7.2 \cdot 10^{-4}$

Table 2: Measured uptake coefficients

γ_{O_3} decreases as function of ozone exposure certainly because the oleic acid in surface is oxidised and ozone cannot be more integrated into the particle. Moreover, we can see on figure 8 that:

- the loss of ozone from the gas-phase does not increase as function of the initial ozone concentration after $6 \cdot 10^{-5}$ atm.s,
- it still remains a fraction of oleic acid in the particles. We can assume that, if there is no reactivity between products and ozone, $\gamma_{O_3-\infty}$ is limited by the internal diffusion of oleic acid in the particle.

The liquid phase diffusion can limit the renewal of the oleic acid at the surface of the particles and explains why it remains oleic acid in the particle with high ozone exposure levels. For high ozone exposure, R_D is equal to about 4 and shows that there is a non reactive path of loss of ozone from the gas-phase or that ozone reacts with the products of the ozonolysis of oleic acid. Saturated chain compounds may also react with ozone but the rate constants are evaluated to be 1000 times lower than the rate constants of ozone with unsaturated hydrocarbon compounds.

Conclusion

In the past, many studies reported the kinetics or products experiments about the ozonolysis of oleic acid particles. However, these studies rarely combined the analyses of kinetics studies with products quantification in the same experimental conditions. In most cases, kinetic and product observations are performed during separate experiments.

In this study, the uptake coefficient measured through the oleic acid consumption is measured about $7.2 \cdot 10^{-4}$ and shows an excellent agreement with the value accepted in the literature.

The four major C9 products have been quantified in both gas-phase and particle-phase in the same experiments than the kinetic measurement experiments. The new relative carbon yields measured are in a good agreement with the literature values except for 9-oxononanoic acid.

The particle size distribution has been measured by a SMPS and a HR-ToF-AMS which measure respectively the electrical mobility diameter and the aerodynamic diameter. Both measurements have proven that the oleic acid aerosol mean diameter does not increase significantly as a function of the ozone exposure.

The heterogeneous reaction system has been monitored through the measurement of both reactants consumption. This work provides us with information about the reaction stoichiometry and completes the stoichiometry study initiated by Sage *et al.* [21]. It shows that the reactant loss varies according to the initial stoichiometry. Sage *et al.* shows that secondary chemistry involving an overconsumption of oleic acid leads the reaction when the ozone is the initial limiting reactant. Our study confirms this observation and highlights that the system consumes more ozone than oleic acid when oleic acid is the initial limiting reactant. The decay stoichiometry increases as a function of the initial stoichiometry and tends to about 4 but does not prove that the oleic acid reaction with the Criegee intermediates does not occur.

The current study provides an analysis of the difference in the uptake coefficient determination according to the monitored reactant. γ_{OL-O} appears to be twice smaller than γ_{O3-O} . It reveals that the respective assumptions lead to discrepancies between the two measured uptake coefficients. The uptake coefficient measured through ozone concentration monitoring varies according to

the experimental conditions. It shows that future ozone uptake measurements should be done with atmospherically relevant ozone concentrations.

Finally, this study proves that the kinetic description of heterogeneous reaction systems must be done by measuring both reactant concentrations. The secondary chemical reactions involving one of the reactants and the elementary processes occurring in the heterogeneous chemistry can be more easily highlighted.

Acknowledgments

The laboratory is part of in the IRENI Institute (Institut de Recherche en ENvironnement Industriel) which is financed by the Nord-Pas de Calais regional council and the European Regional Development Fund (FEDER).

Bibliography

1. Mochida, M., et al., Fatty acids in the marine atmosphere: Factors governing their concentrations and evaluation of organic films on sea-salt particles. *J. Geophys. Res.*, 2002. 107(D17): p. 4325.
2. Tervahattu, H., et al., New evidence of an organic layer on marine aerosols. *J. Geophys. Res.*, 2002. 107(D7): p. 4053.
3. Tervahattu, H., J. Juhanaja, and K. Kupiainen, Identification of an organic coating on marine aerosol particles by TOF-SIMS. *J. Geophys. Res.*, 2002. 107(D16): p. 4319.
4. Rogge, W.F., et al., Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental Science & Technology*, 1993. 27(4): p. 636-651.
5. Shilling, J.E., et al., Mass Spectral Evidence That Small Changes in Composition Caused by Oxidative Aging Processes Alter Aerosol CCN Properties. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007. 111(17): p. 3358-3368.
6. Tervahattu, H., et al., Fatty acids on continental sulfate aerosol particles. *J. Geophys. Res.*, 2005. 110(D6): p. D06207.
7. Robinson, A.L., N.M. Donahue, and W.F. Rogge, Photochemical oxidation and changes in molecular composition of organic aerosol in the regional context. *J. Geophys. Res.*, 2006. 111(D3): p. D03302.
8. Robinson, A.L., et al., Source Apportionment of Molecular Markers and Organic Aerosol. 3. Food Cooking Emissions. *Environmental Science & Technology*, 2006. 40(24): p. 7820-7827.

Les résultats expérimentaux

9. Zahardis, J. and G.A. Petrucci, The oleic acid-ozone heterogeneous reaction system: products, kinetics, secondary chemistry, and atmospheric implications of a model system – a review. *Atmos. Chem. Phys.*, 2007. 7(5): p. 1237-1274.
10. Thornberry, T. and J.P.D. Abbatt, Heterogeneous reaction of ozone with liquid unsaturated fatty acids: detailed kinetics and gas-phase product studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004. 6(1): p. 84-93.
11. Nash, D.G., M.P. Tolocka, and T. Baer, The uptake of O₃ by myristic acid-oleic acid mixed particles: evidence for solid surface layers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006. 8(38): p. 4468-4475.
12. Knopf, D.A., L.M. Anthony, and A.K. Bertram, Reactive Uptake of O₃ by Multicomponent and Multiphase Mixtures Containing Oleic Acid. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005. 109(25): p. 5579-5589.
13. Moise, T. and Y. Rudich, Reactive Uptake of Ozone by Aerosol-Associated Unsaturated Fatty Acids: Kinetics, Mechanism, and Products. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002. 106(27): p. 6469-6476.
14. Katrib, Y., et al., Ozonolysis of Mixed Oleic-Acid/Stearic-Acid Particles: Reaction Kinetics and Chemical Morphology. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005. 109(48): p. 10910-10919.
15. Katrib, Y., et al., Products and Mechanisms of Ozone Reactions with Oleic Acid for Aerosol Particles Having Core-Shell Morphologies. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004. 108(32): p. 6686-6695.
16. Gonzalez-Labrada, E., R. Schmidt, and C.E. DeWolf, Kinetic analysis of the ozone processing of an unsaturated organic monolayer as a model of an aerosol surface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007. 9(43): p. 5814-5821.
17. Hung, H.-M. and P. Ariya, Oxidation of Oleic Acid and Oleic Acid/Sodium Chloride(aq) Mixture Droplets with Ozone: Changes of Hygroscopicity and Role of Secondary Reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007. 111(4): p. 620-632.
18. Hung, H.-M., Y. Katrib, and S.T. Martin, Products and Mechanisms of the Reaction of Oleic Acid with Ozone and Nitrate Radical. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005. 109(20): p. 4517-4530.

19. Hung, H.-M. and C.-W. Tang, Effects of Temperature and Physical State on Heterogeneous Oxidation of Oleic Acid Droplets with Ozone. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010: p. null-null.
20. Morris, J.W., et al., Kinetics of submicron oleic acid aerosols with ozone: A novel aerosol mass spectrometric technique. *Geophys. Res. Lett.*, 2002. 29(9): p. 1357.
21. Sage, A.M., et al., Reactivity of oleic acid in organic particles: changes in oxidant uptake and reaction stoichiometry with particle oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009. 11(36): p. 7951-7962.
22. Shiraiwa, M., C. Pfrang, and U. Pöschl, Kinetic multi-layer model of aerosol surface and bulk chemistry (KM-SUB): the influence of interfacial transport and bulk diffusion on the oxidation of oleic acid by ozone. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010. 10(8): p. 3673-3691.
23. Ziemann, P.J., Aerosol products, mechanisms, and kinetics of heterogeneous reactions of ozone with oleic acid in pure and mixed particles. *The Royal Society of Chemistry*, 2005. 130: p. 469 - 490.
24. DeCarlo, P.F., et al., Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer. *Analytical Chemistry*, 2006. 78(24): p. 8281-8289.
25. Vesna, O., et al., Product study of oleic acid ozonolysis as function of humidity. *Atmospheric Environment*, 2009. 43(24): p. 3662-3669.
26. Docherty, K.S. and P.J. Ziemann, On-line, inlet-based trimethylsilyl derivatization for gas chromatography of mono- and dicarboxylic acids. *Journal of Chromatography A*, 2001. 921(2): p. 265-275.
27. Wang, X., et al., One-step extraction and derivatization liquid-phase microextraction for the determination of chlorophenols by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2009. 1216(35): p. 6267-6273.
28. Zuo, Y., K. Zhang, and Y. Lin, Microwave-accelerated derivatization for the simultaneous gas chromatographic-mass spectrometric analysis of natural and synthetic estrogenic steroids. *Journal of Chromatography A*, 2007. 1148(2): p. 211-218.
29. Yu, J., R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld, Identification of Products Containing -COOH, -OH, and -CO in Atmospheric Oxidation of Hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 1998. 32(16): p. 2357-2370.
30. Helmig, D., Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases. *Atmospheric Environment*, 1997. 31(21): p. 3635-3651.

31. Li, Y., et al., Heterogeneous Uptake of 8-2 Fluorotelomer Alcohol on Liquid Water and 1-Octanol Droplets†. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006. 110(21): p. 6814-6820.
32. Smith, J.D., et al., The heterogeneous reaction of hydroxyl radicals with sub-micron squalane particles: a model system for understanding the oxidative aging of ambient aerosols. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2009. 9(1): p. 3945-3981.
33. Hanson, D.R., Surface-Specific Reactions on Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997. 101(25): p. 4998-5001.
34. McNeill, V.F., G.M. Wolfe, and J.A. Thornton, The Oxidation of Oleate in Submicron Aqueous Salt Aerosols: Evidence of a Surface Process. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007. 111(6): p. 1073-1083.
35. Hearn, J.D. and G.D. Smith, Kinetics and Product Studies for Ozonolysis Reactions of Organic Particles Using Aerosol CIMS†. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004. 108(45): p. 10019-10029.
36. Hearn, J.D., A.J. Lovett, and G.D. Smith, Ozonolysis of oleic acid particles: evidence for a surface reaction and secondary reactions involving Criegee intermediates. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005. 7(3): p. 501-511.

Les résultats expérimentaux

3.2 Le système chimique : acide palmitique – chlore radicalaire

Reactivity of chlorine radical on palmitic acid particles: kinetics and products measurements

M. Mendez, R. Ciuraru, S. Gosselin, S. Batut, N. Visez, D. Petitprez

Laboratoire Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) UMR CNRS
8522 Université Lille 1, F-59655, Villeneuve d'Ascq, France

Introduction

Recent studies carried out over the oceans have revealed that the concentration of organic matter exhibits a seasonal behaviour, dominating the chemical composition of ultrafine particulate matter (PM₁) during periods of high biological activity [1-4]. Cells of living organisms in the oceans decompose after their death and the hydrophobic cellular constituents accumulate on the ocean's surface forming a sea-surface micro-layer of 1 to 1000 µm thickness [5].

Chemical analyses of organic compounds sampled from this interfacial layer have identified mostly fatty acid (C12-C18) compounds [6]. When sea-salt aerosols are generated by the mechanical ejection of droplets from waves, these organic compounds are also ejected, thus becoming a component of the newly formed particles [2, 7-10].

Fatty acids (FAs) are also released from biomass burning, especially from deciduous and coniferous trees [11], coal burning [12] and cooking activities [13]. Molecular characterization of sea-salt aerosol collected in marine air masses show that FAs consist of relatively short carbon chains (C14 to C18) [14-17]. However longer chains (C19-C32) are found in continental air masses or air masses originating from large scale field and forest fires [10]. Regardless of the location of where sea-salt aerosol is sampled, subsequent bulk analyses always identify the presence of FAs and they can represent up to 10% in mass of the total organic component of the particles [17].

Due to the hydrophobic properties of surfactants, the fatty acids are thought to form an organic coating around the inorganic core of the particles [18, 19]. When considering a monolayer coating, the surface coverage by FAs is estimated to be in the order of 0.3 to 14%. Several experiments, based on surface analyses, have been able to confirm this trend [10, 16].

A number of recent reviews deal with the physical and chemical processes which occur at the interface of airborne organic particles [19, 20]. Many heterogeneous reactions of atmospheric particles involve the principle oxidants of the atmosphere (*e.g.* the hydroxyl radical, OH) which chemically alter their surfaces thus ageing them. The intensity of this ageing depends on various parameters such as meteorological conditions, size of the particle, and the chemical composition of the particle surface and bulk. Consequently, the variability of these parameters leads to the observed spatial and temporal variability of the physical and chemical properties of atmospheric aerosols. These heterogeneous processes affect the optical, hygroscopic and reactive properties of airborne particles thereby making uncertain the prediction of their global and regional atmospheric impact. What is more, heterogeneous chemistry involving particulate matter is mainly initiated by surface reactions with gas-phase radicals thus playing a significant role in the chemical evolution of such species. Therefore heterogeneous reactions of this kind should also be considered along with radical reactions in the homogeneous gas-phase, in order to gain an accurate description of the key chemical pathways of the atmosphere and the global oxidant budget [21]. Although the OH radical is the primary daytime oxidant, halogen atoms (Cl, Br and I) may also significantly participate in oxidation processes, especially in the marine boundary layer (MBL). Halogen species are emitted from anthropogenic sources, but important sources are also represented by the halogen-release from sea-salt aerosols and associated heterogeneous reactions. Cl atoms are mainly generated from the photolysis of active chlorine species and their concentrations can be up to $10^6 \text{ atom.cm}^{-3}$ [22, 23].

Recent atmospheric measurements [24] have shown that nitryl chloride (ClNO_2) is produced by heterogeneous reactions on sea-salt particles and accumulates during the night. At dawn, the photolysis of nitryl chloride produces a peak of Cl^\cdot with an estimated rate of formation of $1 \times 10^6 \text{ atom.s}^{-1}$.

This Cl atom source seems modest relative to other oxidants. However, it has been reported that Cl^\cdot reacts faster than OH radicals with hydrocarbon compounds [22] and may represent the major oxidant of the troposphere at dawn when concentrations of OH radicals are low. While sources of reactive halogen species and halogen chemistry in the troposphere are relatively well studied, detailed chemical processes are still unknown [21].

Given the high reactivity of Cl^\cdot atoms with organic compounds and the ubiquity of Cl^\cdot and fatty acids in the troposphere, especially in the MBL, it is obvious that this heterogeneous reactivity must be considered. However, only a few experimental studies between gas-phase radicals (Cl^\cdot or OH) with condensed-phase organic compounds, including model organic surfaces, are reported.

Uptake coefficients of OH on pure palmitic acid (PA) particles between 0.8 and 1 have been reported by McNeill *et al.* [25]. The authors also measured uptake coefficients for thin PA film coatings on solid and liquid NaCl particles, obtaining lower values than for the pure PA experiments (solid, $\gamma^{\text{OH}} \approx 0.3$ and liquid, $\gamma^{\text{OH}} \approx 0.05$). The reactive uptake of Cl atoms on self-assembled organic monolayers was studied by Moise and Rudich [26] using a flow reactor coupled to a chemical ionization mass spectrometer. The uptake coefficient was estimated to be in the range ($0.1 < \gamma < 1$), close to the diffusion-limited loss rate.

Reactions of Cl radicals in the presence of O₂ have been studied using an aerosol flow tube as a model of the radical-initiated oxidation of organic aerosols. In this case, the uptake coefficient measured from the loss rate of DOS [27] exhibits a value greater than unity indicating radical chain chemistry. Products were mainly identified in the particles, showing an inefficient volatilization process.

More recently, heterogeneous reactions between Cl atoms and submicron squalane particles have been investigated in a photochemical aerosol flow tube [28]. Secondary chain chemistry occurring in the liquid phase has also been demonstrated during these studies and the measured uptake coefficient decreases from a value of ~ 3 for experiments performed without O₂ to a value of 0.65 for experiments in the presence of O₂. The product distribution in the condensed phase is controlled by competitive reaction rates of O₂ and Cl₂ with alkyl radicals.

All of these studies involve model organic compounds and clearly emphasises the role of Cl[•] in initiating oxidation processes *via* an H-abstraction pathway. This is followed by a chain reaction which can accelerate the overall rate of particle transformation. Except for HCl, most of the reaction products are found in the condensed phase of the particulate. Chemical mechanisms adapted from the homogeneous phase have been proposed to interpret these observations but reaction pathways still remain unclear due to the specificity of the condensed phase (microscopic arrangement of the molecules, diffusion process in liquid/solid phase, for example).

In an attempt to better understand the heterogeneous oxidation of particulate organic compounds, reactions between Cl atoms and palmitic acid have been performed in our laboratory. Measurements done within a coated wall flow tube (Ciuraru *et al.*, submitted to *Atm. Env.*) lead to the first determination of the uptake coefficient of Cl[•] on PA film ($\gamma_{\text{Cl}^\bullet} \approx 0.1$). Rapid aging of the surface have been highlighted but no reaction products could be clearly identified. We present here new results coming from the study of heterogeneous reactivity between Cl[•] and PA but now within an AFT where fine particles generated by homogeneous condensation of PA vapours are introduced with Cl₂ as an oxidant precursor. Cl[•] atoms are generated by photolysis

of the molecular chlorine using UV lamps surrounding the reactor. Uptake coefficient has been determined by monitoring the decay of PA by GC/MS analysis. Experiments have been conducted with and without O₂. Identification of the reaction products in the condensed phase have been performed by GC/MS analyses.

1. Experimental section

The experimental system used to study the heterogeneous oxidation of palmitic acid particles is shown in figure 1.

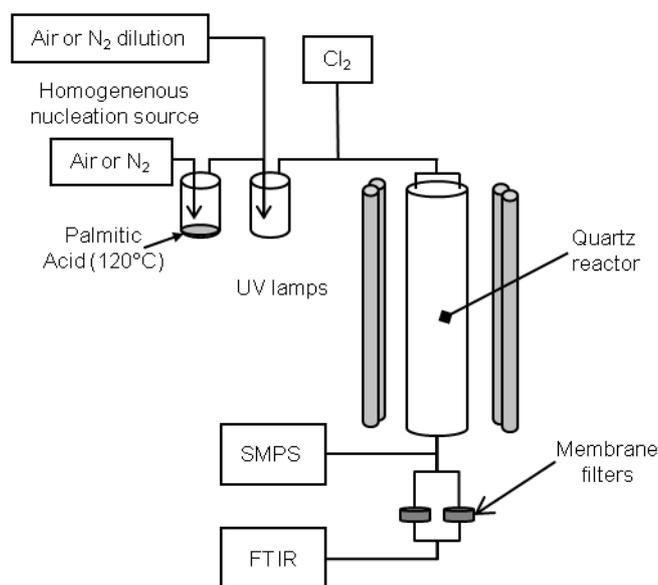


Figure 1: Experimental set-up

1.1. Aerosol flow tube

An atmospheric pressure aerosol flow tube (AFT) is used to investigate the heterogeneous reactivity of palmitic acid particles with chlorine atoms. The AFT, detailed in figure 1, is a 1 m long and 10 cm inner diameter quartz tube. The flow tube is enlightened by 8 UV lamps (UVP, 365 BLB, $\lambda_{\text{mean}} = 365 \text{ nm}$) surrounding the AFT. The flow of particles is introduced into the upper side of the reactor through two ¼" stainless connectors. Gas phase containing oxidant is injected in the center of the upper flange. The total flow is fixed at 4 L/min which correspond to a mean path time of 180 s.

The flows are monitored by mass flowmeters. Upon exiting the AFT, a part of the flow is sent into a scanning mobility particle sizer (SMPS). The remaining fraction of the flow is filtered in order to analyze the gas phase composition with an FTIR spectrometer. (cf Analytic Procedure for details).

1.2. Reactant generation

Palmitic acid ($\geq 98\%$) is purchased from Roth. Chemicals purchased from Aldrich are; dichloromethane (99.8%). Chemicals from Fluka are: tetradecane ($\geq 98\%$), hexadecane ($\geq 98\%$). BSTFA-TMCS (99%-1%) solution is purchased from supelco. Gases are purchased from Praxair : Synthetic air 3.0, Nitrogen 4.6. Cl_2 (1% in Helium) is purchased from Air Liquide (99,6 %)

1.2.1. Particles generation

Palmitic acid particles are generated by homogeneous nucleation in a stream of 1 L/min N_2 or N_2/O_2 flowing through a glass vessel containing 5 grams of palmitic acid. An heating wire is wrapping around the glass vessel and the temperature measured inside by a thermocouple is maintained constant ($\pm 1^\circ\text{C}$) using a temperature controller. The flow is diluted with 1 L/min of N_2 or N_2/O_2 and sent to a condensation tube of 1.5L volume at room temperature. For temperature around 120°C , the setup produces a log-normal particle size distribution with a mean surface-weighted diameter of ~ 500 nm and a geometric standard deviation of ~ 1.5 . The size distribution of the particles are continuously recorded by a SMPS (model TSI 3080L) every 2 minutes. Palmitic acid particle density was set to the liquid phase density ($d=0.853$). Mass concentrations between 500 and $1,000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ of PA particles are generated. Measuring the aerosol concentration before and after the AFT reveals that the mean diameter is not modified and 10% percent of losses are observed while passing through the AFT.

1.2.2. Atomic chlorine production

Chlorine radicals are generated along the length of the AFT using 2 to 8 UV lamps surrounding the reactor. The Cl concentration is also controlled by adjusting the Cl_2 initial concentration in the AFT. Experiments are realized with 3 to 20 ppmv of molecular chlorine concentration. Chlorine radical concentration was measured by performing reference kinetic experiments with acetone. Acetone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) reacts with Cl with a second order rate constant $k_{\text{ref}} = 2.09 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\cdot\text{molec}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Cl_2 and 50 ppm of acetone are introduced in the reactor. The loss of acetone due to reaction with atomic chlorine is monitored by FTIR spectroscopy. The FTIR is equipped with a 10 m long-path cell; resulting spectra are obtained by summing 100 scans at 1 cm^{-1} resolution and integrating the C-C stretching absorption band at 1217 cm^{-1} between 1160 and 1260 cm^{-1} [29]. The chlorine radical exposure ($\text{molec}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}$) is obtained from the expression below [30]:

$$v = \frac{d[\text{Acet}]}{dt} = -k_{\text{ref}} [\text{Acet}] [\text{Cl}] \quad \text{Eq (1)}$$

It leads to the chlorine exposure which is the product of the reaction time t with the time averaged chlorine radical concentration along the reactor $\langle Cl \rangle_t$.

$$\frac{\ln \frac{[Acet]_t}{[Acet]_0}}{-k_{ref}} = \int_0^t [Cl] dt = \langle Cl \rangle_t \cdot t \quad \text{Eq (2)}$$

Where $[Acet]_0$ and $[Acet]_t$ are respectively the initial and final concentrations of acetone measured by FTIR spectroscopy. As shown in fig 2, the chlorine exposure is linearly proportional to $[Cl_2]$ and permits to generate a time averaged chlorine concentration up to $2.25 \cdot 10^9 \text{ atom.cm}^{-3}$. The ratio $[Cl_2]/[Cl]$ expresses the photodissociation efficiency and is superior to 3000 and means that on average one Cl_2 over 6000 is dissociated by photolysis and product 2 Cl radicals. Keeping fixed the initial concentration of Cl_2 , the amount of Cl radicals in the reactor can also be changed by varying the number of UV lamps (cf Fig 3).

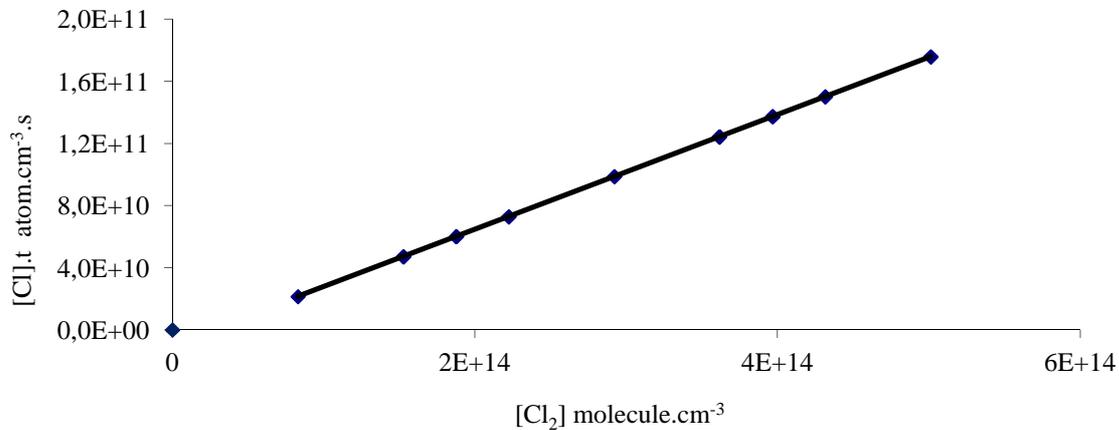


Figure 2: Chlorine exposure as function of the initial Cl_2 concentration in the reactor; $Q_{tot} = 4.0$ L/min and 8 UV lamps

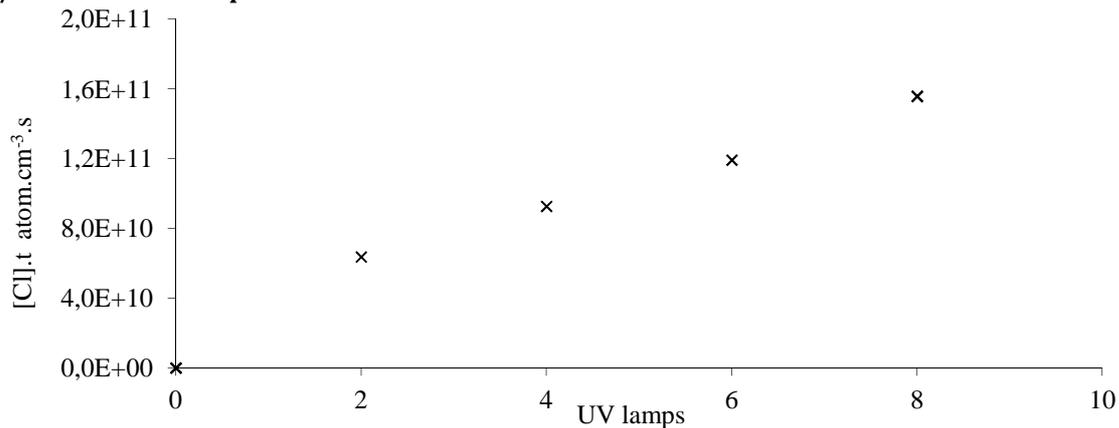


Figure 3: chlorine exposure as function of the number of UV lamps enlightening the reactor; $Q_{tot} = 4.0$ L/min and $[Cl_2] = 17.5$ ppmv

1.3. Analytical procedure

◆ Particle sampling and GC/MS analysis.

At the reactor outlet, the particles are sampled on a PTFE filter (Millipore FALP, 1.0 μm , diameter 47 mm) during 10 minutes in order to collect about 20 μg of PA. The filter is then placed in a 1.5 mL vial and 10 μL of a solution containing two internal standards (tetradecane and hexadecane) and 25 μL of a commercial mixture 99% BSTFA / 1% TMCS are deposited directly on the membrane. After finally adding a volume of 1 mL of dichloromethane, the filter is subjected to 10 minutes of sonification.

Analysis of carboxylic acids by gas chromatography requires derivatization of the $-\text{COOH}$ function. Silylation by BSTFA (N, O-Bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{F}_3\text{NOSi}_2$) has been previously used for the determination of mono- and dicarboxylic acids in samples of atmospheric particles collected on filters [31-34]. Trimethylchlorosilane (TMCS) acts as a catalyst by increasing the silyl donor strength of the BSTFA.

After the extraction and silylation steps, 1 μL of the solution is injected in a Gas Chromatograph Mass Spectrometer (Perkin-Elmer GC Clarus 680). Chromatographic conditions were as follow: inlet 250°C, split mode 5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, constant column flow 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, oven temperature: 50°C for 0.5 min, ramp +20°C $\cdot\text{min}^{-1}$ to the final temperature 310°C. Separation is provided by a Elite-5MS 30 meter long column (diameter 250 μm and film thickness 0.5 μm). Identification and quantification were performed on a Clarus 600C mass spectrometer in 70 eV electron impact mode with a source temperature of 180°C.

Quantification of palmitic acid was performed by injecting standard solution of known concentration. The ion fragment corresponding to the silyl group $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($m/z=73$) was chosen for the quantification of silylated palmitic acid for a retention time ($t_r = 11.65$ min) to which its mass spectrum is identified. All samples were injected in triplicates in SIM mode for the quantification and once in scan mode for identification.

◆ Comparison of particle mass by GCMS and SMPS techniques

Mass concentrations of collected PA particles have been compared using GCMS quantification and the mass concentration given by the SMPS by filter sampling. In this aim, a continuous flow of unreacted PA particles is collected on a filter during 3 to 10 minutes. Then, the whole mass of palmitic acid deposited on the filter is determined from GC/MS quantification and compared to the mass concentration calculated from the sampling time, the flow rate through the filter and the AP particle mass concentration given by SMPS analysis. A typical mass of AP deposited on filter is about 12 μg for the following experimental conditions: sampling time 3 min, flow 4 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ and aerosol mass concentration 1,000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

◆ FTIR analysis.

Gas phase analyses were performed by Fourier transform infrared spectroscopy. The FTIR spectra are recorded with an Avatar-Thermo Scientific spectrometer equipped with 10 m length multipath cell. Each spectrum is obtained while averaging 100 scans in the 400 – 4000 cm⁻¹ spectral range with a spectral resolution of 1 cm⁻¹. Background spectra are realized before and after reactivity experiments to make sure that measured products are not stuck on the mirrors of the cell.

2. Results and discussion

2.1. Chlorine reactivity in N₂

2.1.1. Kinetic measurements

First, we studied the heterogeneous oxidation of palmitic acid particles by Cl radicals in an O₂-free environment. The reaction rate is obtained with a GCMS by monitoring the palmitic acid concentration in the collected particles exiting the reactor as explained in section 2.5.

In this experiment, kinetic parameters are obtained by observing the loss of palmitic acid as function of the chlorine atom exposure ranging from 0 to 4 10¹¹ molec.cm⁻³.s. The reactive uptake coefficient, γ_{Cl} , is defined as the fraction of Cl collisions with the particle leading to the loss of Cl in the gas-phase. Since the loss of Cl cannot be measured in this experiment, the reaction is monitored through the reactive loss of palmitic acid in the particle phase to obtain γ_{PA} . If the loss of palmitic acid is only due to Cl reaction, then $\gamma_{Cl} = \gamma_{PA}$. In a first assumption, it is defined that the reactive loss rate of particle-phase PA is equal to the rate of Cl reaction with PA. The validity of this assumption needs to be discussed later because: (1) Cl radicals can react with reaction products and increase the decay of Cl; (2) products or radical intermediates from first or second oxidation processes can also react with PA and increase the loss of PA in the particle-phase. These secondary oxidation processes both leads to difference between γ_{Cl} and γ_{PA} . The palmitic acid loss rate can be expressed with the equation 3.

$$\frac{dPA}{dt} = -k_{PA} PA Cl \quad \text{Eq (3)}$$

k_{PA} is the second order rate constant of PA with Cl (cm³.molec⁻¹.s⁻¹). The flow of palmitic loss φ_{eff} is defined in the equation 4.

$$\varphi_{eff} = - \frac{1}{S_p} \frac{dPA}{dt} = \frac{1}{S} k_{PA} PA Cl = \frac{V}{S_p} k_{PA} [PA] [Cl] \quad \text{Eq (4)}$$

S_p is the particle surface density (cm².cm⁻³). φ_{coll} is defined as the number collisions occurring on the particle surface per second and is expressed in the equation 5.

$$\varphi_{\text{coll}} = \frac{[Cl] \times \omega_{Cl}}{4} \quad \text{Eq (5)}$$

ω_{Cl} is the mean speed of gas-phase Cl ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$). The loss of particle-phase PA as function of reaction time is expressed as,

$$\frac{d[PA]}{dt} = -k_{PA} [Cl] [PA] \quad \text{Eq (6)}$$

[Cl] and [PA] are the time dependent concentrations of the reactants ($\text{molec}\cdot\text{cm}^{-3}$). The integration of the equation 6 leads to the rate constant for palmitic acid expressed as function of the loss of PA and the chlorine exposure:

$$k_{PA} = \frac{\ln \frac{[PA]_0}{[PA]_t}}{\langle Cl \rangle_t \times t} \quad \text{Eq (7)}$$

[PA]₀ and [PA]_t are the initial and final concentrations of particle-phase palmitic acid respectively and measured by GCMS ($\text{molec}\cdot\text{cm}^{-3}$). $\langle Cl \rangle_t \cdot t$ is the exposure measured by the reference kinetics measurements ($\text{atom}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}$). Experimentally, k_{PA} is determined by fitting the slope of the decay of palmitic acid as a function of the exposure till 50 per cent of palmitic acid has reacted. Moreover, [PA]₀ can be replaced in the uptake coefficient expression with

$$[PA]_0 = \frac{V_P \times \rho_{PA} \times N_A}{M_{PA}} \quad \text{Eq (8)}$$

Where V_P is the particle volume density ($\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$), M_{PA} is the molar mass of palmitic acid ($M_{PA} = 256 \text{ g/mol}$), ρ_{PA} is the palmitic acid density $\rho_{PA} = 0.853 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and N_A is the Avogadro's number. Finally, the uptake coefficient γ_{PA} is the ratio between the palmitic acid loss flow and the total collision flow and can be expressed as:

$$\gamma_{PA} = \frac{4 \times k_{PA} \times D_{\text{mean}} \times \rho_{PA} \times N_A}{\omega_{Cl} \times 6 \times M_{PA}} \quad \text{Eq (9)}$$

D_{mean} is the mean surface-weighted diameter of the particle distribution and comes from $V_P/S_P = D_{\text{mean}}/6$ [30]. The mean particle diameter is determined by SMPS measurements and is assumed as a constant and equal to the initial mean particle diameter.

The decay of palmitic acid as function of chlorine exposure has been measured collecting particle during 10 minutes at the reactor outlet (cf figure 5). The decay of the ion fragment $m/z = 73$ amu, corresponding to the Si-(CH₃)₃ fragment at the retention time t_r of the the silylated palmitic acid.

Les résultats expérimentaux

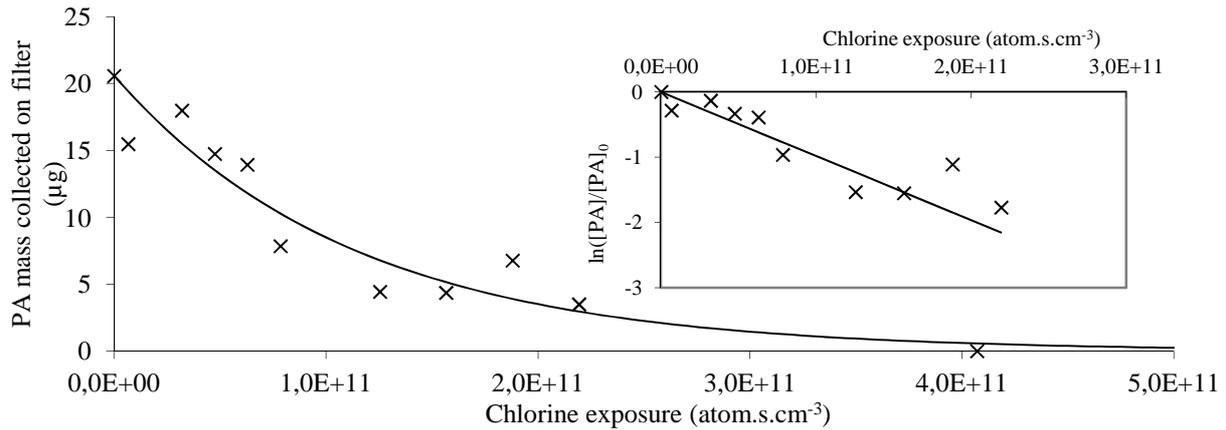


Figure 4: Mass of PA measured in the particles collected on filter during 10 minutes as a function of the chlorine exposure. The data have been fitted by an exponential function (solid line). The inset shows the same data normalized on a log scale. Experimental values are reported with crosses and the line represents the exponential fit.

Using the rate constant k_{PA} obtained from the slope of the linear fit of kinetic data on the figure 4 Figure , the initial uptake coefficient γ_{PA} has been determined to be equal to 12 in an oxygen-free environment. These results mean that: (1) the heterogeneous reaction of palmitic acid with Cl radical is very efficient; (2) the secondary chemistry is leading the overall reaction. These results are similar to Liu *et al.* results [35] who measured an uptake coefficient equal to 3 between chlorine and squalane particles. It confirms that the effective uptake coefficient is enhanced by secondary chemistry. Liu *et al.* proposed a catalytic mechanism which can be adapted to our oxidation process.



Cl'_g is defined as Cl' produced from the Cl_2 photolysis and Cl'_p is produced from the Cl_2 addition on R' radical. The initiation reaction [R1] is the heterogeneous reaction between Cl_g and particle-phase palmitic acid at the surface of the particle. The reaction rate is determined by gas-phase Cl diffusion and the uptake coefficient of chlorine on particle surface γ_{Cl} . The hydrogen abstraction

by Cl_g produces HCl and the first radical R. The chain propagation occurs with the two propagation reactions [R2] and [R3]. In the reaction [R2], the R radical reacts with Cl_2 and produces the chlorinated compound RCl and regenerates chlorine radical Cl_p . This source of Cl allows the chlorine concentration to be stable; moreover the $[\text{Cl}_2]$ concentration is in large excess against [Cl] ($[\text{Cl}_2]/[\text{Cl}] > 3000$). RCl has a higher molar mass than PA and it is assumed that it remains in the condensed phase. Cl_p is a chlorine atom released at the surface of the particle and can easily react with another hydrocarbon. Reaction [R3] is the second hydrogen abstraction and occurs from the Cl_p produced from reaction [R2]. Cl_p reacts with another RH to produce R and HCl. The termination reactions are reactions [R4], [R5] and [R6]. The catalytic cycle is stopped by producing a chlorinated hydrocarbon at the reactions [R4] and [R5] by Cl addition on a hydrocarbon radical coming from Cl_2 photolysis [R1] and propagation reaction [R2] respectively. In the reaction [R6], Cl_2 is produced by heterogeneous recombination of chlorine atoms coming from both sources on the surface of the particle.

In this study, the rate loss of palmitic acid is measured as a function of the exposure to Cl_g , the chlorine radical produced from Cl_2 photodissociation. In the absence of O_2 , the hydrocarbon radical R only reacts with Cl_2 and regenerates Cl radical. By definition, the initial uptake coefficient, when derived from the measurement of the rate loss of the gas phase oxidant Cl_g , cannot be superior to 1, $\gamma_{\text{Cl}} < 1$. Here the uptake coefficient, determined from the rate loss of the condensed phase (γ_{PA}) is largely greater than one ($\gamma_{\text{PA}} = 12$), indicating an efficient secondary heterogeneous chemistry leading the whole reaction. The chain propagation length is the ratio between the number of palmitic acid molecules removed and Cl_g atoms that react. It corresponds to the ratio between γ_{PA} and γ_{Cl} . The chain propagation length is equal to 12 or more.

The SMPS data indicate that the initial log-normal particle distribution mean diameter drifts from 500 to 400 nm after an exposure of $1.25 \cdot 10^{11} \text{ molec.cm}^{-3}\cdot\text{s}$ (Figure 5). In this case, the aerosol mass measured by SMPS decreases by 40 percent whereas the GCMS analysis show that 80 percent of the particle-phase palmitic acid is lost. The SMPS mean particle diameter is obtained from the electrical mobility of particle and depends on density. Because the oxidized particle density may have changed, the oxidized particle diameters cannot be determined. For those reasons, the initial mean surface-weighted particle diameter is considered in the whole kinetic study.

Les résultats expérimentaux

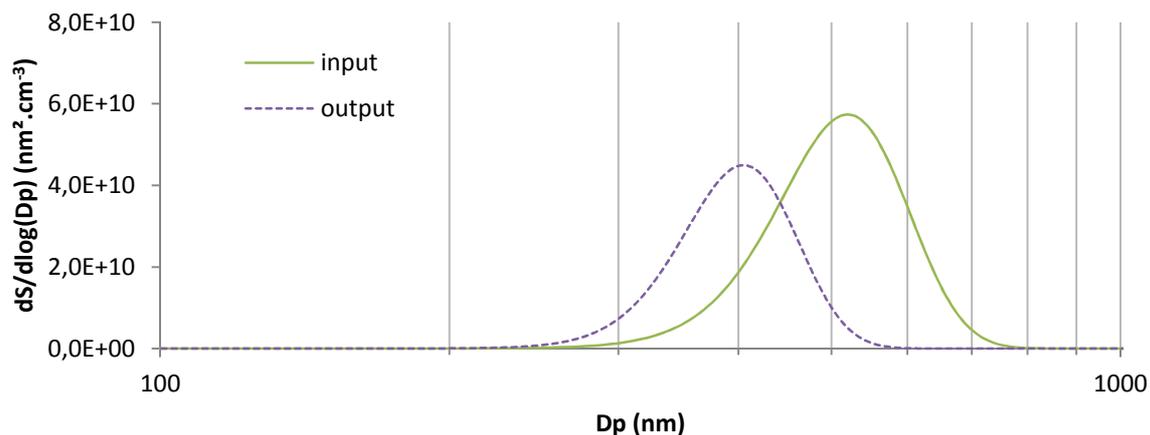


Figure 5: surface-weighted particle log-normal distribution of palmitic acid before and after a chlorine exposure of $1.25 \cdot 10^{11} \text{ atom}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}$

2.1.2. Products

GCMS analyses reveal that many products are formed during the heterogeneous oxidation of pure palmitic acid particle. The products retention times are higher than the palmitic acid one, and suggest that the products molar weights are higher. Evidences of the presence of monochlorinated palmitic acid are found in the mass spectra. Fragments with $m/z = 362$ and 364 are detected and correspond to the parent peaks of the silylated monochlorinated palmitic acid ($\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{Cl-COO-Si-(CH}_3)_3$) with the 35 and 37 isotopic relative abundances of chlorine. In those mass spectra, the pure palmitic acid parent peak is missing but the peak $m/z=117$ (corresponding to $-\text{COO-Si-(CH}_3)_3$) is present. It confirms that the monochlorinated compound has been silylated by the BSTFA. This is evidence that the carboxylic acid function has not been modified and the chlorine atom has not been added on the oxygen atom. The chlorine fragment is hardly ionized and/or detected and involves that the $m/z = 35$ and 37 signals are low. Because the hydrogen abstraction by chlorine can occur at 17 different sites, several monochlorinated products are detected instead of one main product.

Bichlorinated palmitic acid molecules are also detected in the chromatograms, the multiplication of different constitutional isomers involves that the detected quantities are lower than the monochlorinated palmitic acid molecules. Moreover, those species are formed by the second oxidation of palmitic acid and, therefore, are dependent on monochlorinated palmitic acids concentrations. The mass spectra of those species shows the $m/z = 396, 398$ and 400 amu indicating the presence of the parent peak of $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{-COO-Si-(CH}_3)_3$ with the natural abundance of chlorine atoms. The mass spectra of those species indicates the presence of the silylated monochlorinated palmitic acid fragment ($m/z = 362$ and 364) and also the silylated carboxylic acid function. Polychlorinated palmitic acid molecules as trichlorinated palmitic acid

molecules and more are suspected but the signal/noise ratios are too low to get certitudes in the mass spectra. All those new species are not referenced in the NIST spectra database used (NIST2008 V2.2) to identify the products and are not commercially available. For those reasons, it has been impossible to quantify the products and estimate the reaction rate of the secondary chemistry.

ToF-SIMS analyses have also been realized on collected particles for non exposed PA particles and for aerosol exposed from $7.85 \cdot 10^{10}$ to $3.15 \cdot 10^{11}$ atom.s.cm⁻³. Bi₃⁺ ions are impacted on the surface of the aggregate of aerosol [Ciuraru, 2012]. Mass spectra were obtained in positive and negative modes on 1 μm² surfaces. It reveals that pure palmitic acid parent peak is detected in both modes on the non exposed PA particles. On the contrary, whatever the chlorine exposure, palmitic acid parent peak is not anymore detected and suggests that the entire surface is chlorinated with a very high efficiency. $7.85 \cdot 10^{10}$ to $3.15 \cdot 10^{11}$ atom.s.cm⁻³ Chlorine fragments are detected on the 35 and 37 amu in the negative mode.

2.2. Chlorine reactivity in the presence of O₂

2.2.1. Kinetic measurements

The effect of oxygen on the heterogeneous reactivity between Cl[·] atoms and PA particles has been explored by using a N₂/O₂ mixture (80%/20%) as a carrier gas for the aerosol flow. The uptake coefficient has been measured as a function of chlorine exposure by measuring the palmitic acid mass collected on filters at the outlet of the AFT. We can see in the figure 6 that the palmitic acid decay is slower when oxygen is added in the chemical system compared to the measurements done without O₂. The uptake coefficient, γ_{PA} , has been measured to 2.5 and shows that the catalytic secondary reactions still govern the decay of palmitic acid but the propagation length of the catalytic reactions is reduced. The decrease of the uptake coefficient as function of the oxygen concentration has been previously observed by Liu *et al.* [35] in the heterogeneous oxidation of squalane by chlorine radicals. The secondary chemistry involving Cl₂ is considered as insignificant because the ratio between O₂ and Cl₂ concentrations is greater than 1000. In the presence of O₂, a new reaction (R[·] + O₂) competes with R₂, leading to the formation of an alkyl peroxy radical instead of a chlorinated radical.

Les résultats expérimentaux

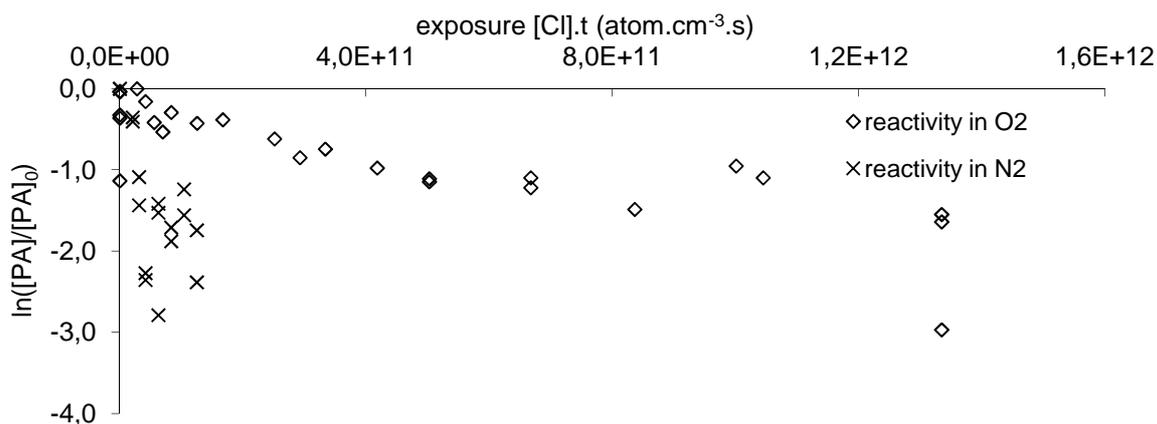


Figure 6: Palmitic acid mass decay in the particle phase as function of the chlorine exposure in an oxygen-free environment (cross) and with oxygen (squares)

2.2.2. Products and chemical mechanism

The product identification has been realized by collecting the particles at the AFT outlet during 30 minutes. The particles were extracted with 200 μ l of dichloromethane to maximize the product concentration. When samples were not derivatized by BSTFA, any products have been identified under these conditions. Contrariwise, in the derivatized samples, we have been able to identify products by comparing the GCMS spectra to the NIST spectra database (V2.2). It means that each identified products has been silylated and includes at least one labile hydrogen atom on an alcohol or carboxylic acid function where the $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ has been added ($m/z = 73$ amu).

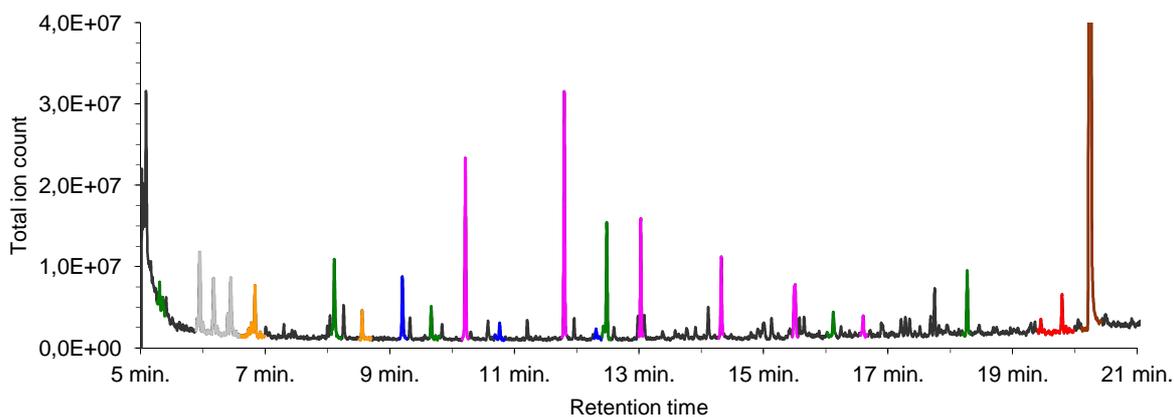


Figure 7: Chromatogram of the products from the Cl-initiated oxidation of palmitic acid. green peaks are monocarboxylic acids, blue peaks are oxocarboxylic acids, pink peaks are dicarboxylic acids, yellow peaks are the alcohols, red peaks are unidentified non silylated compounds, grey peaks are impurities present in every filter, the brown peak is the remaining palmitic acid.

The main identified products are dicarboxylic acids and oxocarboxylic acids. We assume that the detection efficiency of all products is equal to the palmitic acid detection efficiency for the

same fragment. Oxocarboxylic acids detected are oxopentanoic, oxohexanoic and oxoheptanoic acid. The C=O function position could not have been determined in the mass spectra. Moreover, we suppose that several isomers of oxocarboxylic acids can be produced and they may have not been separated with the gas chromatography conditions. Dicarboxylic acids have been detected from the propanedioic acid (C3) to octanedioic acid (C8). The presence of minor products with alcohol functions is suspected: hydroxyethanoic acid, hydroxypropanoic acid and hexanediol. Monocarboxylic acids have also been detected. The relative carbon yields of the detected dicarboxylic acids decrease as a function of the chain carbon length. For that reason, oxalic acid is suspected but its retention time is too low to be analyzed in our chromatographic conditions.

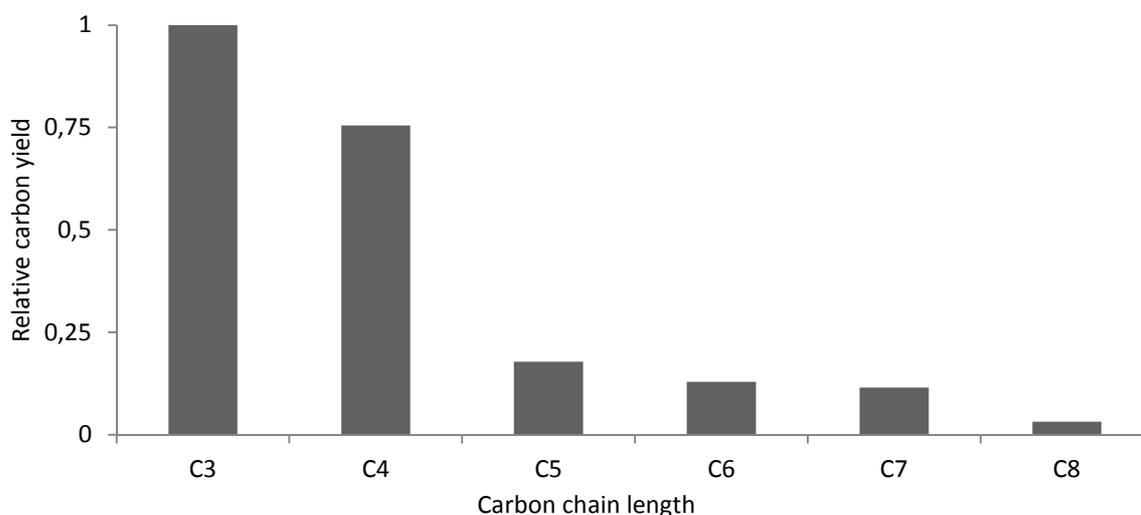


Figure 8: Relative carbon yield of the detected dicarboxylic acids as function of the carbon chain length

For kinetic experiments performed with O₂, the gas phase products: HCl, CO₂ and CO have been clearly identified by IRTF spectroscopy by means of their characteristic fundamental bands. Spectra have been recorded as a function of chlorine exposure (Figure 8) and their intensity have been integrated for each band as a function of $\langle Cl \rangle \cdot t$ and are reported in Figure 9. The rate of formation of the gas-phase products follows the same trend of the products formed in the particles.

Les résultats expérimentaux

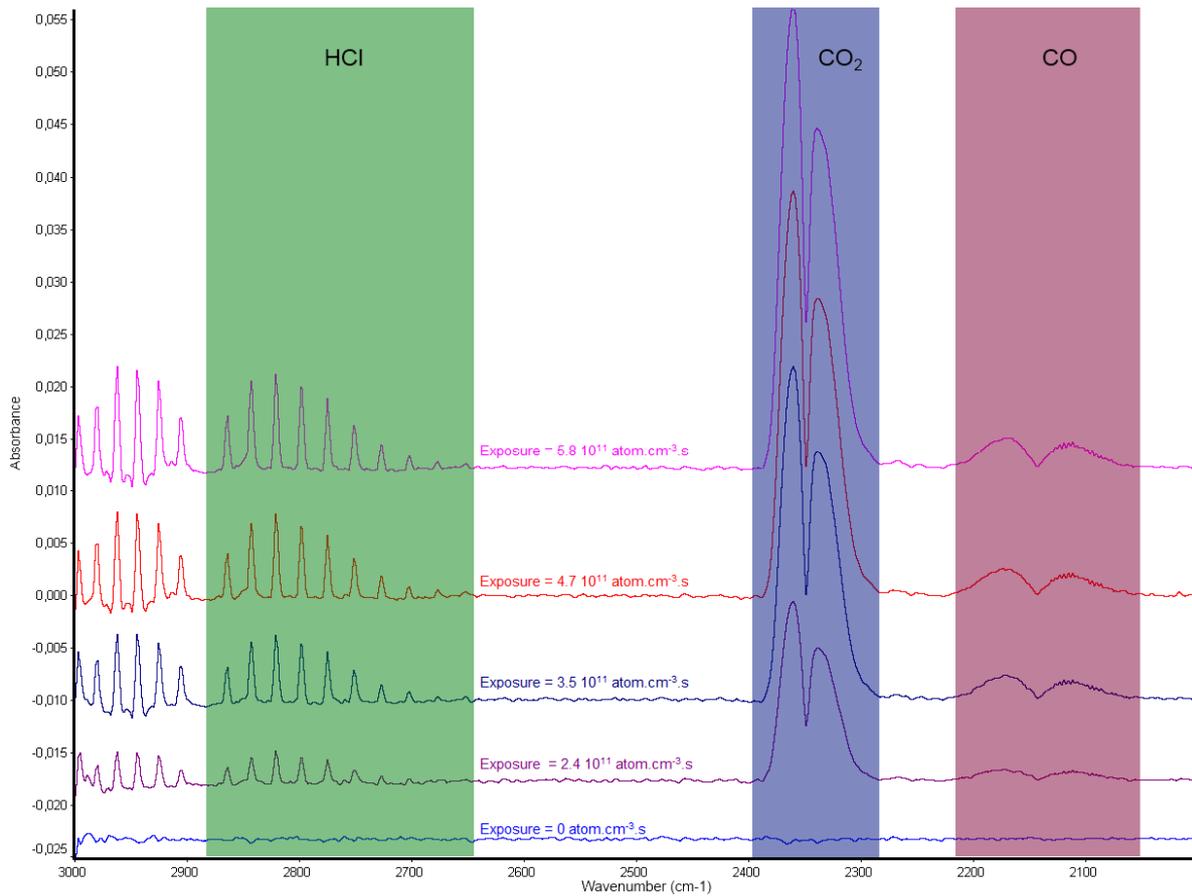


Figure 9: Part of IRTF spectra showing the fundamental band of HCl, CO₂ and CO. Colored areas correspond to the frequency range use for measuring the integrated intensity of the IR band (HCl : 2657-2881 cm⁻¹, CO₂ : 2230-2420 cm⁻¹, CO : 2230-2046 cm⁻¹). 200 co-added spectra with a 4 cm⁻¹ resolution.

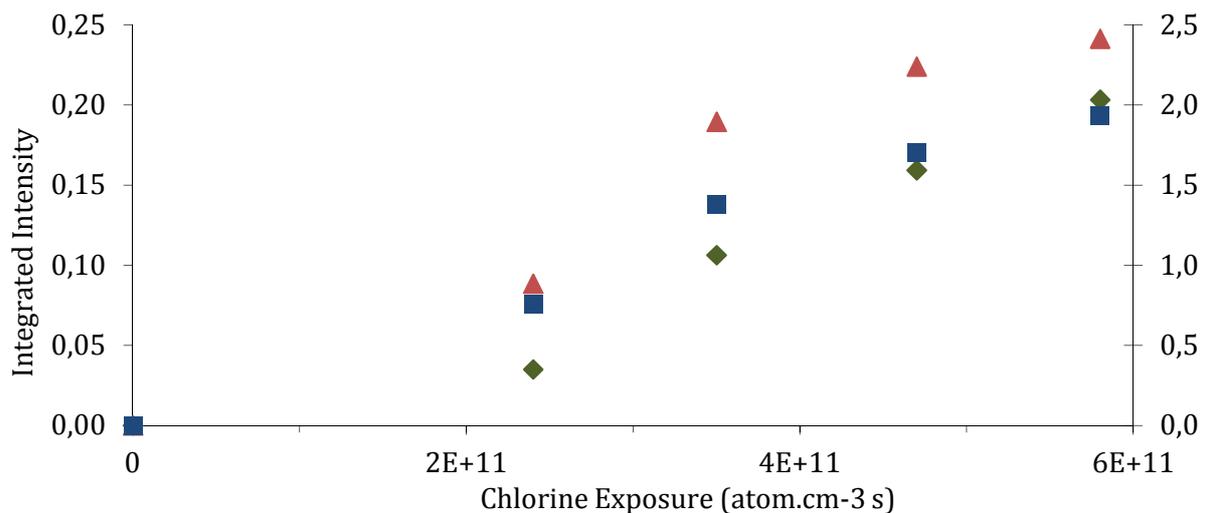


Figure 10: Integrated intensity of IR band for HCl (green), CO (red) and CO₂ (blue, 2nd axis) as a function of Cl exposure.

Finally, we suggest a reaction mechanism for the radical initiated oxidation of palmitic acid particles adapted from the mechanism presented in the George and Abbatt study [21]. We have intentionally reduced the reaction mechanism to the observed paths thanks to the identified products. Because no relative carbon yields are suggested in our study, we are not able to know which reaction path prevails. Nevertheless, this reaction mechanism summarizes the observed reaction paths and products of the radical initiated oxidation of palmitic acid in the atmosphere.

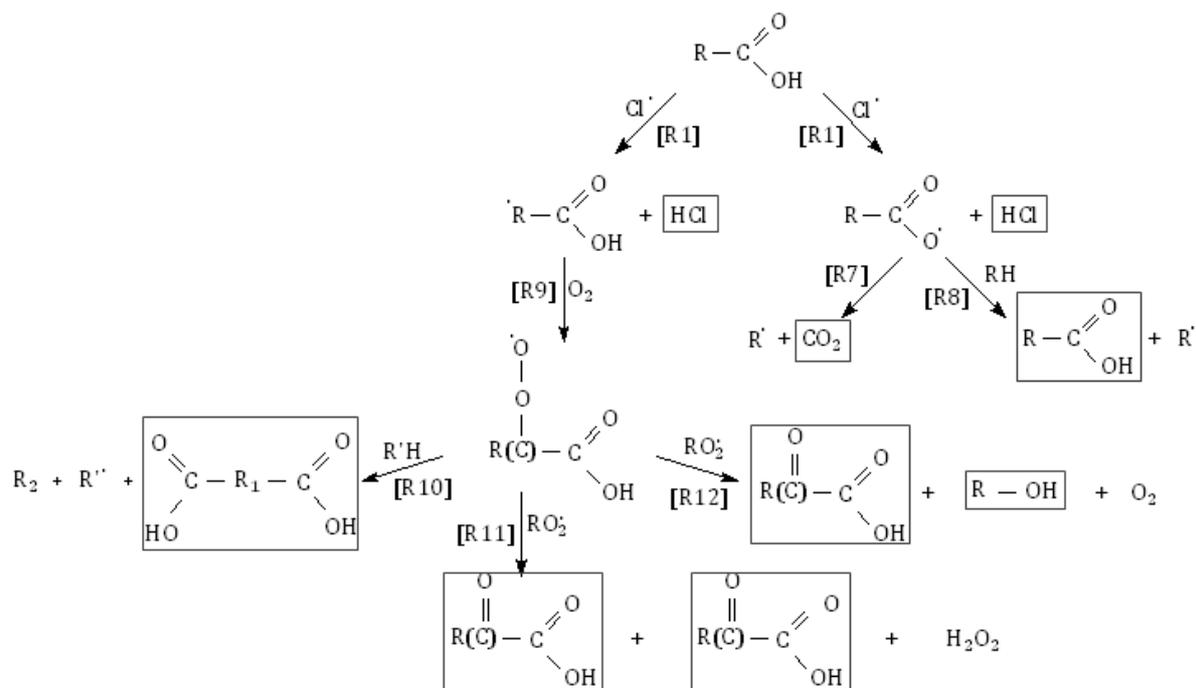


Figure 11: Reaction mechanism for the chlorine radical initiated oxidation of palmitic acid. Observed products are highlighted.

As in the case of the experiments without O_2 , the reaction [R1] leads to the abstraction of a hydrogen atom by a $Cl\cdot$ radical from aliphatic chain or from the carboxylic acid group [36, 37]. The reaction [R7] is the internal recombination of $RCOO\cdot$ to form CO_2 and the $R\cdot$ radical. The [R8] reaction leads to the formation of monocarboxylic acids in the case of internal recombination. In the case where $RCOO\cdot$ reacts with another RH molecule, the products formed are the $R\cdot$ radical and the palmitic acid. The $R\cdot$ radicals react with O_2 to form $RO_2\cdot$ radicals. On the other hand, if an internal recombination occurs, it leads to the formation of a monocarboxylic acid with a carbon chain length smaller than the palmitic acid and the $R\cdot$ radical including the remaining carbon chain. This latter will also react with O_2 to form new products as well as the $R\cdot$ radical formed in the R7 reaction.

The reaction [R10] shows the recombination of $RO_2\cdot$ with $R'H$ to form a dicarboxylic acid, an alkane and a hydrocarbon radical. This reaction may also occur by internal recombination and

lead to the formation of a dicarboxylic acid and a hydrocarbon radical. The reaction [R11] leads to the formation of oxo-carboxylic acids by recombination of two RO_2^{\cdot} radicals. This recombination can also produce an oxo-carboxylic acid and an alcohol as shown in the reaction [R12].

Dicarboxylic and oxocarboxylic acids have been recently measured in the particulate matter by Mkoma and Kawamura [38]. The latter study reports that they may be produced by biomass combustion and also by photooxidation of organic compounds. The current study suggests that they can also be measured because of the radical-initiated oxidation of any carboxylic acids. Moreover, the same compounds should be whatever the radical (OH^{\cdot} or Cl^{\cdot}) involved in the H abstraction of the carboxylic acid.

Conclusions and atmospheric implications

Kinetic studies have been performed to measure the uptake coefficient as function of the exposure to chlorine atoms formed by photolysis of Cl_2 . The uptake coefficient has been derived from two experimental conditions by measuring the palmitic acid lost from the particle phase as a function the chlorine exposure. First, we have realized the experiments in an oxygen free environment. In this case, the uptake coefficient γ_{PA} is largely superior to 1 and is equal to 12. Secondly, we determined the uptake coefficient in a N_2/O_2 mixture (80/20). It appears that palmitic acid loss rate as function of the chlorine exposure is lower and $\gamma_{PA} = 2.5$. It must be considered that the chlorine exposure has been defined as the exposure to the chlorine atom form by photolysis of Cl_2 only and measured during separated experiments. Contrariwise, in the work of Hearn *et al.* and Liu *et al.*, the reference kinetic study were performed simultaneously with the particle oxidation and considered all the Cl atoms formed during the experiments. The uptake coefficient determined in those studies cannot be compared directly with the uptake coefficients measured in this work. In the condition of this study, their uptake coefficient would have been greater. However, the general behaviours can be appreciated namely: (1) the uptake coefficient variation as function of O_2 concentration; (2) the uptake coefficient greater than 1 explained by a secondary chemistry involving radicals R^{\cdot} .

The heterogeneous reactivity experiments performed without O_2 reveal that: (1) an important secondary chemistry involves Cl_2 ; (2) monochlorinated and polychlorinated compounds are formed (from $PACl_1$ to $PACl_4$ detected). Although, the palmitic acid particles are solid, the whole palmitic acid matter can notwithstanding be consumed.

Les résultats expérimentaux

In the presence of oxygen, the reaction is still led by secondary chemistry but the propagation chain length is smaller than in absence of O₂ because there is no regeneration of Cl[·]. Those results confirm the observation made by Liu *et al.* (Table 1) but are in disagreement with the Hearn and Smith study which reports that the rate of DOS loss is faster in the presence of oxygen than in its absence.

Uptake coefficient	OH	Cl
Squalane (C ₃₀ H ₆₂)	$\gamma_{\text{SQ}} = 0.3$ [30]	$\gamma_{\text{SQ}} = 3$ in N ₂ [35]
		$\gamma_{\text{SQ}} = 0.6$ in N ₂ /O ₂ [35]
DOS ((CH ₂) ₈ (COOC ₈ H ₁₇) ₂)	$\gamma_{\text{DOS}} = 2.0$ [39]	$\gamma_{\text{DOS}} = 1.7$ [27]
Palmitic acid (C ₁₆ H ₃₂ O ₂)	$\gamma_{\text{PA}} = 0.3$ [25]	$0.1 < \gamma_{\text{Cl}} < 1$ (Ciuraru, 2012)
		$\gamma_{\text{PA}} = 12$ in N ₂ (This study)
		$\gamma_{\text{PA}} = 2.5$ in N ₂ /O ₂ (This study)

Table 1: Summary of measured uptake coefficients for heterogeneous reaction systems involving organic aerosol with the radical species OH[·] and Cl[·]

Results coming from experiments realized with O₂ allow us to observe products more relevant with the detected compounds in the tropospheric particulate matter. We have observed the formation of HCl, CO and CO₂ in the gas-phase, while, in the particle-phase, oxocarboxylic acids and dicarboxylic acids are detected. Alcohols and monocarboxylic acids are also suspected.

Finally, we have highlighted that the oxidation of fatty acids in the atmosphere by radicals form oxygenated compounds and low-molecular weight products. Such detected compounds are relevant with recent field-campaign measurements [38, 40-42].

Acknowledgements

The laboratory is part of in the IRENI Institute (Institut de Recherche en ENvironnement Industriel) which is financed by the Nord-Pas de Calais regional council and the European Regional Development Fund (FEDER).

Bibliography

1. Cavalli, F., et al., Advances in characterization of size-resolved organic matter in marine aerosol over the North Atlantic. *J. Geophys. Res.*, 2004. 109(D24): p. D24215.
2. O'Dowd, C.D., et al., Biogenically driven organic contribution to marine aerosol. *Nature*, 2004. 431(7009): p. 676-680.
3. Yoon, Y.J., et al., Seasonal characteristics of the physicochemical properties of North Atlantic marine atmospheric aerosols. *J. Geophys. Res.*, 2007. 112(D4): p. D04206.
4. Sciare, J., et al., Long-term measurements of carbonaceous aerosols in the Eastern Mediterranean: evidence of long-range transport of biomass burning. *Atmos. Chem. Phys.*, 2008. 8(18): p. 5551-5563.
5. Hardy, J.T., The sea surface microlayer: Biology, chemistry and anthropogenic enrichment. *Progress in Oceanography*, 1982. 11(4): p. 307-328.
6. Marty, J.C., et al., Relationship Between the Lipid Compositions of Marine Aerosols, the Sea Surface Microlayer, and Subsurface Water. *J. Geophys. Res.*, 1979. 84(C9): p. 5707-5716.
7. Barger, W.R. and W.D. Garrett, Surface Active Organic Material in Air Over the Mediterranean and Over the Eastern Equatorial Pacific. *J. Geophys. Res.*, 1976. 81(18): p. 3151-3157.
8. Gogou, A.I., M. Apostolaki, and E.G. Stephanou, Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A*, 1998. 799(1-2): p. 215-231.
9. Kawamura, K. and R.B. Gagosian, Mid-chain ketocarboxylic acids in the remote marine atmosphere: Distribution patterns and possible formation mechanisms. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1990. 11(1): p. 107-122.
10. Tervahattu, H., et al., Fatty acids on continental sulfate aerosol particles. *J. Geophys. Res.*, 2005. 110(D6): p. D06207.
11. Oros, D.R. and B.R.T. Simoneit, Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 2. Deciduous trees. *Applied Geochemistry*, 2001. 16(13): p. 1545-1565.

Les résultats expérimentaux

12. Oros, D.R., et al., Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses. *Applied Geochemistry*, 2006. 21(6): p. 919-940.
13. Schauer, J.J., et al., Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C1–C29 Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood. *Environmental Science & Technology*, 2001. 35(9): p. 1716-1728.
14. Tervahattu, H., J. Juhanaja, and K. Kupiainen, Identification of an organic coating on marine aerosol particles by TOF-SIMS. *J. Geophys. Res.*, 2002. 107(D16): p. 4319.
15. Tervahattu, H., et al., New evidence of an organic layer on marine aerosols. *J. Geophys. Res.*, 2002. 107(D7): p. 4053.
16. Mochida, M., et al., Fatty acids in the marine atmosphere: Factors governing their concentrations and evaluation of organic films on sea-salt particles. *J. Geophys. Res.*, 2002. 107(D17): p. 4325.
17. Fu, X. and P.-c. Hsu, Extended-range ensemble forecasting of tropical cyclogenesis in the northern Indian Ocean: Modulation of Madden-Julian Oscillation. *Geophys. Res. Lett.*, 2011. 38(15): p. L15803.
18. Ellison, G.B., A.F. Tuck, and V. Vaida, Atmospheric processing of organic aerosols. *J. Geophys. Res.*, 1999. 104(D9): p. 11633-11641.
19. Rudich, Y., Laboratory Perspectives on the Chemical Transformations of Organic Matter in Atmospheric Particles. *Chemical Reviews*, 2003. 103(12): p. 5097-5124.
20. Donaldson, D.J. and V. Vaida, The Influence of Organic Films at the Air–Aqueous Boundary on Atmospheric Processes. *Chemical Reviews*, 2006. 106(4): p. 1445-1461.
21. George, I.J. and J.P.D. Abbatt, Heterogeneous oxidation of atmospheric aerosol particles by gas-phase radicals. *Nat Chem*, 2010. 2(9): p. 713-722.
22. Spicer, C.W., et al., Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air. *Nature*, 1998. 394(6691): p. 353-356.
23. Pechtl, S. and R. von Glasow, Reactive chlorine in the marine boundary layer in the outflow of polluted continental air: A model study. *Geophys. Res. Lett.*, 2007. 34(11): p. L11813.
24. Osthoff, H.D., et al., High levels of nitryl chloride in the polluted subtropical marine boundary layer. *Nature Geosci*, 2008. 1(5): p. 324-328.

25. McNeill, V.F., et al., Heterogeneous OH oxidation of palmitic acid in single component and internally mixed aerosol particles: vaporization and the role of particle phase. *Atmos. Chem. Phys.*, 2008. 8(17): p. 5465-5476.
26. Moise, T. and Y. Rudich, Uptake of Cl and Br by organic surfaces—A perspective on organic aerosols processing by tropospheric oxidants. *Geophys. Res. Lett.*, 2001. 28(21): p. 4083-4086.
27. Hearn, J.D., et al., Kinetics and products from reaction of Cl radicals with dioctyl sebacate (DOS) particles in O₂: a model for radical-initiated oxidation of organic aerosols. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007. 9(34).
28. Liu, S., et al., Ozone-driven daytime formation of secondary organic aerosol containing carboxylic acid groups and alkane groups. *Atmos. Chem. Phys.*, 2011. 11(16): p. 8321-8341.
29. Perelygin, I.S. and M.A. Klimchuk, Infrared spectra of coordinated acetone. *Journal of Applied Spectroscopy*, 1974. 20(5): p. 687-688.
30. Smith, J.D., et al., The heterogeneous reaction of hydroxyl radicals with sub-micron squalane particles: a model system for understanding the oxidative aging of ambient aerosols. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2009. 9(1): p. 3945-3981.
31. Docherty, K.S. and P.J. Ziemann, On-line, inlet-based trimethylsilyl derivatization for gas chromatography of mono- and dicarboxylic acids. *Journal of Chromatography A*, 2001. 921(2): p. 265-275.
32. Wang, X., et al., One-step extraction and derivatization liquid-phase microextraction for the determination of chlorophenols by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2009. 1216(35): p. 6267-6273.
33. Zuo, Y., K. Zhang, and Y. Lin, Microwave-accelerated derivatization for the simultaneous gas chromatographic–mass spectrometric analysis of natural and synthetic estrogenic steroids. *Journal of Chromatography A*, 2007. 1148(2): p. 211-218.
34. Yu, J., R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld, Identification of Products Containing –COOH, –OH, and –CO in Atmospheric Oxidation of Hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 1998. 32(16): p. 2357-2370.
35. Liu, C.-L., et al., The direct observation of secondary radical chain chemistry in the heterogeneous reaction of chlorine atoms with submicron squalane droplets. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011. 13(19).

36. Smith, I.W.M. and A.R. Ravishankara, Role of Hydrogen-Bonded Intermediates in the Bimolecular Reactions of the Hydroxyl Radical. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002. 106(19): p. 4798-4807.
37. Singleton, D.L., G. Paraskevopoulos, and R.S. Irwin, Rates and mechanism of the reactions of hydroxyl radicals with acetic, deuterated acetic, and propionic acids in the gas phase. *Journal of the American Chemical Society*, 1989. 111(14): p. 5248-5251.
38. Mkoma, S.L. and K. Kawamura, Size distributions of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, α-dicarbonyls and fatty acids in atmospheric aerosols from Tanzania, East Africa during wet and dry seasons. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2012. 12(9): p. 25657-25701.
39. Hearn, J.D. and G.D. Smith, A mixed-phase relative rates technique for measuring aerosol reaction kinetics. *Geophys. Res. Lett.*, 2006. 33(17): p. L17805.
40. V. Cretn , et al., Seasonal variation and characterization of fine and ultrafine particles sampled at an urban background site and at an industrialized coastal site (Northern France). *Atmos. Chem. Phys* in preparation, 2012.
41. Zhang, Y.Y., et al., Seasonal cycle and temperature dependence of pinene oxidation products, dicarboxylic acids and nitrophenols in fine and coarse air particulate matter. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010. 10(16): p. 7859-7873.
42. Kawamura, K. and O. Yasui, Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo atmosphere. *Atmospheric Environment*, 2005. 39(10): p. 1945-1960.

Les résultats expérimentaux

4 La modélisation de la qualité de l'air

4.1 Généralités sur la modélisation de la physico-chimie de l'atmosphère

Un système de modélisation de la chimie atmosphérique permet de quantifier les concentrations des polluants présentes dans l'atmosphère. Pour les espèces chimiques considérées, ce modèle prend en compte :

- l'émission et/ou la formation,
- la diffusion et le transport,
- les processus de transformation chimiques et photochimiques,
- les processus d'élimination comme les dépôts secs ou humides.

Ce chapitre présente, dans un premier temps, le fonctionnement des principaux modèles de chimie-transport utilisés en Europe ainsi que leurs applications potentielles.

Nous détaillons par la suite les différents jeux de données nécessaires aux simulations.

Parmi ces ensembles, nous nous sommes particulièrement intéressés aux inventaires spatialisés d'émissions de polluants. En effet, ces inventaires renseignent les modèles sur les émissions anthropiques de gaz trace et de particules dans l'atmosphère. Nous détaillons les méthodologies européenne et américaine ainsi que les inventaires utilisés lors de ces travaux.

Enfin, nous nous attacherons à décrire le modèle WRF-Chem ainsi que les modules de chimie en phase gazeuse et de physicochimie des aérosols implémentés.

4.1.1 Définition d'un modèle déterministe eulérien

En dynamique des fluides, la description Eulérienne est une technique qui permet de caractériser un écoulement. Cette méthode consiste à déterminer les champs de vitesse d'un fluide en mouvement, dans notre cas les masses d'air atmosphériques, par rapport à un repère fixe et à un instant donné.

Par extension, la modélisation Eulérienne fait appel aux équations de continuité et de conservation qui caractérisent la dynamique des fluides. Ces équations sont résolues :

- avec un pas de temps faible vis-à-vis de l'échelle de temps modélisée,
- en tout point du repère cartésien à 1, 2 ou 3 dimensions définissant le domaine d'étude.

Ce type de modélisation est également développé pour des champs d'applications en lien avec cette dynamique tels que la météorologie, la climatologie et la chimie atmosphérique.

4.1.2 Les modèles développés pour l'étude de la qualité de l'air à échelle régionale

Il existe de nombreux modèles de chimie-transport (CTM). Chacun d'entre eux a ses spécificités et il est important de construire le système de modélisation autour d'un modèle de chimie transport qui convient au cahier des charges établi. Ainsi, notre étude portant initialement sur l'ajout de la spéciation chimique des aérosols et, ensuite, sur l'étude de l'impact des réactions hétérogènes dans les modèles de chimie transport, une étude bibliographique des modèles CTM a été réalisée afin de déterminer le modèle répondant à notre cahier des charges.

Le modèle Chimere [72] est un modèle développé par l'Institut Pierre Simon Laplace (IPSL), le LMD (Laboratoire de Météorologie Dynamique), le LISA (Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques) et l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des risques). Il intègre le mécanisme chimique MELCHIOR qui est une adaptation du mécanisme EMEP. Il est adapté à des domaines allant de l'échelle urbaine à l'échelle continentale avec des résolutions allant de 1 à 100 km. En revanche, la spéciation des aérosols anthropiques primaires n'est pas prise en compte. Cela n'en fait donc pas un outil de choix pour notre étude. Il en est de même pour la plateforme Polyphemus [73], développé par le CEREAS, qui traite le transport des aérosols primaires et la formation d'AOS mais ne permet pas de prendre en compte le vieillissement des aérosols.

Le modèle CMAQ, développé par l'US-EPA [74], est un modèle de chimie-transport qui traite désormais le vieillissement de la matière organique particulaire. Couplé au système américain de génération d'émissions Sparse Matrix Operating Kernel Emission (SMOKE) [75], CMAQ permet d'intégrer la spéciation d'aérosols anthropiques. Ce modèle répond aux critères requis pour cette étude.

Toutefois, notre choix s'est porté sur le modèle WRF-Chem. Développé par le NCAR (National Center for Atmospheric Research), le NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), et le NCEP (National Centers for Environmental Prediction), ce modèle se veut être un code unifié permettant l'utilisation de nombreux mécanismes chimiques (RADM2, RACM, CB05 ...) et paramétrisations différents. A l'instar de CMAQ, il est possible d'y ajouter des émissions spéciées d'aérosols anthropiques. De plus, il intègre le module KPP (Kinetic PreProcessor) qui offre un moyen simple d'ajouter ou de modifier des réactions chimiques aux modules de chimie intégrés

à WRF-Chem. Puisqu'il est intéressant de pouvoir ajouter des mécanismes chimiques sans modifier le code source (souvent codé en Fortran ou en C++), et que ce modèle répond à tous les critères établis pour cette étude, WRF-Chem est donc l'outil que nous avons retenu pour atteindre nos objectifs.

4.1.3 Les applications

Un modèle de chimie-transport peut avoir plusieurs applications. La première est l'intégration du CTM au sein d'un système de prévision opérationnel. Les systèmes combinant la prévision météorologique et la chimie atmosphérique sont nommés CWF (Chemistry Weather Forecast). Il en existe plus de 20 en Europe [52]. Ces CWF permettent la prédiction des concentrations de polluants gazeux et de particules dans l'atmosphère à court terme (inférieur à 15 jours). On distingue les modèles dit « offline » des modèles « online ». Dans les modèles « offline », la prévision du modèle de chimie-transport est forcée par une prévision météorologique réalisée au préalable. On parle de modèle « online » lorsque le système de modélisation intègre à la fois les prévisions de météorologie et de chimie-transport [76]. Ces CWF européens sont généralement exécutés à l'échelle nationale ou continentale. Toutefois quelques CWF dédiés à la prévision de la qualité de l'air dans les grandes villes utilisent des inventaires d'émissions à haute résolution (maillage de 5x5 km).

Une seconde application possible des modèles de chimie-transport est l'étude d'épisodes de pollutions particuliers. En effet, dans le cas de campagne de mesures de polluants, il peut être intéressant de disposer d'un modèle de chimie-transport afin de confronter les concentrations mesurées à celles modélisées. Cette comparaison peut avoir 2 objectifs :

- valider le système de modélisation ou identifier les sources d'erreur afin d'améliorer le modèle de chimie-transport,
- étendre la zone d'intérêt d'une campagne de mesure. On peut par exemple identifier les activités émettrices et la provenance des polluants mesurés.

Il ne s'agit donc pas de prédire des concentrations de polluants mais de reproduire un événement particulier sur lequel des mesures ont été réalisées. Lors de cette étude, nous utiliserons des mesures obtenues dans le cadre d'une thèse réalisée au département chimie environnement de l'école des Mines de Douai ainsi que les mesures routinières effectuées dans les stations du réseau ATMO-Nord-Pas de Calais afin de valider les améliorations apportées au modèle de chimie-transport.

4.2 Les données d'entrée

Pour permettre la prédiction des concentrations des espèces, de nombreux jeux de données d'entrée sont essentiels à un modèle de chimie-transport (CTM). Comme le montre la Figure 50, un CTM nécessite :

- des informations sur la situation météorologique en chaque point de maille dans les 3 dimensions de l'espace,
- des données d'émissions biogéniques et anthropiques spatialisées et résolues en temps,
- des renseignements sur le relief et l'occupation des surfaces du domaine d'étude.

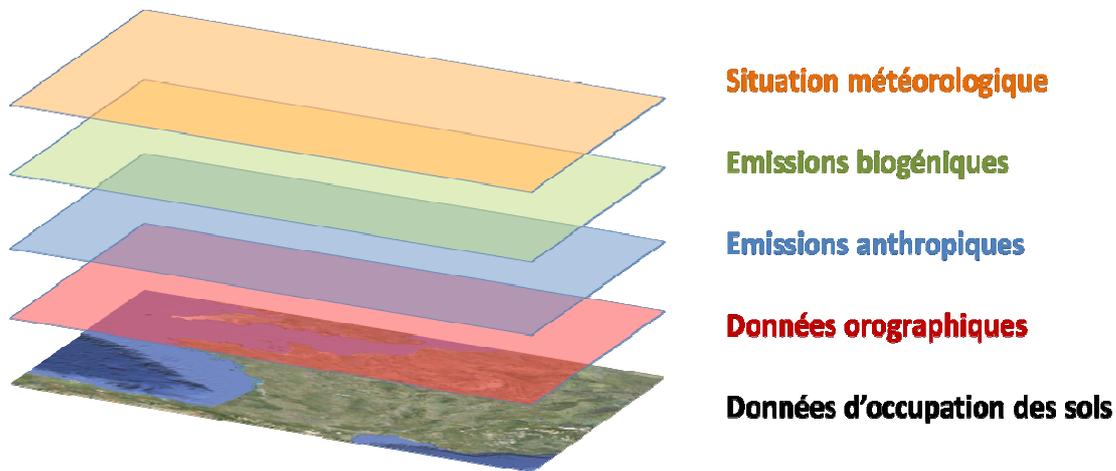


Figure 50 : Vue schématique des données d'entrée utilisées par un modèle de chimie-transport

4.2.1 Les données d'occupation des sols

L'occupation des sols est une information nécessaire à la modélisation de la météorologie. Des informations telles que l'albedo, l'évapotranspiration ou encore l'altitude ont un impact sur la météorologie et le climat [77]. Lors de notre étude, on se servira des données fournies par l'USGS (United States Geological Survey). Il s'agit de données mises à jour mensuellement et spatialisées avec une résolution de 30'', 1', 2', 5', 10', 1° et 2° et qui contiennent des données réparties en 24 catégories d'occupation des sols (Tableau 7 : Catégorie d'occupation des sols de l'USGS)

Catégorie d'occupation des sols	Description
1	Zone urbaine ou construite
2	Culture ou pâture sèche
3	Culture ou pâture irriguée
4	Mélange de cultures et pâtures sèches et irriguées
5	Mélange de prairies et de terres cultivées
6	Mélange de culture et de bois
7	Prairies
8	Maquis
9	Mélange de maquis et de prairie
10	Savane
11	Forêt de feuillus
12	Forêt de conifères à feuilles caduques
13	Forêt de feuillus à feuilles persistantes
14	Forêt de conifères
15	Forêt mixte
16	Plans d'eau
17	Zone d'herbacées humide
18	Zone humide boisée
19	Végétation clairsemée
20	Toundra d'herbacées
21	Toundra boisée
22	Toundra mixte
23	Toundra nue
24	Neige ou glace

Tableau 7 : Catégorie d'occupation des sols de l'USGS

4.2.2 Les données météorologiques

Pour cette étude, on a utilisé les données météorologiques provenant du NCEP (National Center for Environmental Prediction). Cet institut nous fournit des données météorologiques globales résolues à une échelle de $1^\circ \times 1^\circ$ toutes les 6 heures. Ces données proviennent de simulations réalisées à partir de données satellitaires.

Ce jeu de données GFS 083.2 contient notamment les températures, vitesses et directions de vent, pressions, humidité relative sur 26 niveaux verticaux. Il est directement opérationnel avec le logiciel WRF et est recommandé comme jeu de données d'initialisation du système pour la prévision météorologique [78, 79].

4.2.3 Les données d'émissions de polluants

Afin de modéliser les concentrations de polluants dans l'atmosphère, il est nécessaire d'implanter des données relatives à l'émission des espèces gazeuses et des particules dans l'atmosphère au sein du modèle de chimie-transport. Différents modèles d'émissions permettent de fournir ces données, ceux-ci se distinguent selon le type d'émissions générées et l'échelle spatio-temporelle à laquelle ces données sont fournies. Les émissions peuvent être grossièrement réparties en 2 classes, les émissions biogéniques et les émissions anthropiques.

Les émissions biogéniques proviennent de sources comme la végétation, les sols, la faune, les océans (émetteur d'aérosols), les déserts, les feux de biomasse, l'activité volcanique. Ce terme assez général inclus une grande quantité de composés différents tels que des NO_x, SO_x, des particules, des COV. Plusieurs jeux de données d'émissions biogéniques sont disponibles. Ils sont calculés à partir des données d'occupation des sols et de paramètres physiques. En effet, certains paramètres tels que la température et l'humidité relative influent directement l'émission de COV par les plantes. Lors de cette étude la paramétrisation de Guenther et Simpson a été utilisée [80, 81]. Elle est directement implémentée dans WRF-Chem et ne nécessite aucune donnée supplémentaire.

Les émissions anthropiques sont des données importantes pour évaluer l'impact des activités humaines sur la qualité de l'air. Toutefois, elle reste une des principales sources d'incertitudes dans la prédiction des concentrations des polluants de l'atmosphère [52]. Elles sont calculées à partir d'inventaire d'émissions ou par réanalyses des concentrations mesurées. Des jeux de données sont disponibles afin de réaliser des simulations de chimie atmosphériques. Le modèle EDGAR (Emission Database for Global Atmospheric Research) fournit des données annuelles d'émissions à l'échelle globale (résolution : 1°). De même, le modèle RETRO (Reanalysis of the Tropospheric chemical composition over the past 40 years) produit, à partir de réanalyses de concentrations de polluants mesurées, des données d'émissions à l'échelle globale à une résolution de 0,5°. Aucun de ces jeux de données ne convient pour notre étude puisque leur résolution spatiale n'est pas suffisante pour l'étude de la qualité de l'air à l'échelle régionale (quelques km de résolution). De plus, dans le but d'apporter de nouvelles informations à l'inventaire d'émissions avant son intégration au modèle, il est nécessaire d'utiliser un inventaire d'émissions de polluant davantage détaillé spatialement.

4.3 Les inventaires spatialisés d'émissions de polluants

4.3.1 Définition

Un inventaire d'émissions de polluants est une évaluation de quantités de polluants émis dans l'atmosphère pour une zone géographique et une période donnée. Afin d'établir un inventaire d'émissions des polluants d'origines anthropiques, on doit collecter des informations relatives à l'ensemble des secteurs polluants comme par exemple le transport, le chauffage ou le secteur industriel. L'estimation des émissions est généralement calculée par la somme des produits entre des quantités d'activité et leurs facteurs d'émission correspondants et s'exprime par la formule suivante :

$$E_X(k, t) = \sum_A P_{X,A}(k, t) \times F_{X,A} \quad \text{Eq (40)}$$

$E_{X,A}$ est l'émission d'une espèce X produite par une activité A pour une surface k géoréférencée sur une période t, $P_{X,A}(k,t)$ est la quantité d'activité pour une surface k sur une période t, $F_{X,A}$ est le facteur d'émission relatif à l'espèce X et à l'activité A.

$P_{X,A}$, la quantité d'activité, s'exprime dans l'unité pertinente à l'activité dont il est question. Il peut s'agir de Watt lorsque l'on étudie la production d'électricité d'une centrale par exemple. Ainsi, le facteur d'émission peut s'exprimer en gramme émis de l'espèce X par Watt consommé par l'activité A.

L'ensemble des émissions d'une même zone géographique est additionné et spatialisé grâce à un SIG (Système d'Information Géographique) qui permet d'affecter les coordonnées correspondantes aux données.

On voit qu'il est primordial d'établir une liste exhaustive des activités humaines et des facteurs d'émissions correspondants. Du fait du très grand nombre et de la diversité des activités humaines, il a été nécessaire de mettre en place des nomenclatures permettant de décrire l'ensemble des activités anthropiques polluantes. Plusieurs nomenclatures existent dans le monde. Dans cette étude, on ne détaille que les nomenclatures SNAP et SCC puisque ce sont celles qui ont servi à la mise en œuvre de notre système de modélisation.

4.3.2 Les nomenclatures des activités polluantes

4.3.2.1 Selected Nomenclature for Air Pollution (SNAP)

Afin de référencer l'ensemble des activités anthropiques polluantes en Europe, la méthodologie CORINAIR a mis en place la nomenclature européenne SNAP (Selected Nomenclature for Air Pollution). C'est une nomenclature unifiée sur l'ensemble de la zone européenne. Le code SNAP est organisé en trois niveaux de hiérarchie qui permettent une classification précise de chaque source de pollution. Le Tableau 8 nous indique les 11 catégories principales des sources recensées par la nomenclature SNAP (Niveau 1). Chacune de ces catégories de niveau 1 est ensuite divisée en catégories de niveau 2 et éventuellement de niveau 3. Ces seconds et troisièmes sous-ensembles peuvent ne pas être détaillés le cas échéant.

La méthodologie CORINAIR nous permet ensuite d'attribuer des profils temporels et de spéciation spécifiques aux groupes SNAP.

SNAP niveau 1	Activité émettrice
Groupe 1	Combustion dans les industries de l'énergie et de la transformation de l'énergie
Groupe 2	Combustion hors industrie
Groupe 3	Combustion dans l'industrie manufacturière
Groupe 4	Procédés de production
Groupe 5	Extraction et distribution de combustibles fossiles/énergie Géothermique
Groupe 6	Utilisation de solvants et autres produits
Groupe 7	Transport routier
Groupe 8	Autres sources mobiles et machines
Groupe 9	Traitement et élimination des déchets
Groupe 10	Agriculture et sylviculture
Groupe 11	Autres sources et puits

Tableau 8 : Niveau 1 de la nomenclature SNAP

4.3.2 Source Classification Code SCC

De la même façon, l'USEPA a construit une méthode d'inventaire similaire. Celle-ci est basée sur la classification SCC (Source Classification Code). Cette classification se structure sur quatre niveaux de hiérarchie afin de décrire de plus en plus finement les types d'activités émettrices de polluants.

Ce code SCC est composé de 8 chiffres pour les sources ponctuelles (une centrale de production d'électricité par exemple) et de 10 chiffres pour les sources mobiles (telles que le trafic routier) et surfaciques (telles qu'une zone résidentielle). A chaque code SCC, la base de données SPECIATE (développé par l'USEPA) associe un ou plusieurs profils d'émissions de polluants gazeux et d'émission de pollution particulaire. La spéciation chimique peut se faire à différents niveaux de précisions puisque SPECIATE4.2 contient 2 865 profils de spéciation particulaire, 1 215 profils de spéciation en phase gazeuse détaillées à hauteur de 1 900 espèces chimiques différentes.

4.3.3 Les inventaires d'émissions utilisés lors de cette étude

4.3.3.1 Le cadastre européen EMEP

L'inventaire spatialisé d'émissions de polluants EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) est développé par le CEIP (Centre on Emission Inventories and Projections). Ce programme est né de la convention LRTAP (Convention on Long-range Transboundary Air Pollution) de 1979. Cette convention vise à établir un protocole international de mesure des polluants atmosphériques et de fournir aux instances gouvernantes des informations scientifiques pour aider à la prise de décision en matière de réductions des émissions.

Cet inventaire est une mise en commun des différents inventaires nationaux qui ont été établis sur des critères communs. On a ainsi une information sur les émissions de polluants à l'échelle continentale. Le maillage EMEP est basé sur une projection polaire stéréographique. La surface est respectée à la latitude 60° Nord. En revanche, la distorsion s'accroît progressivement à mesure que l'on quitte cette latitude et s'accroît considérablement au pôle Nord (voir Figure 51).

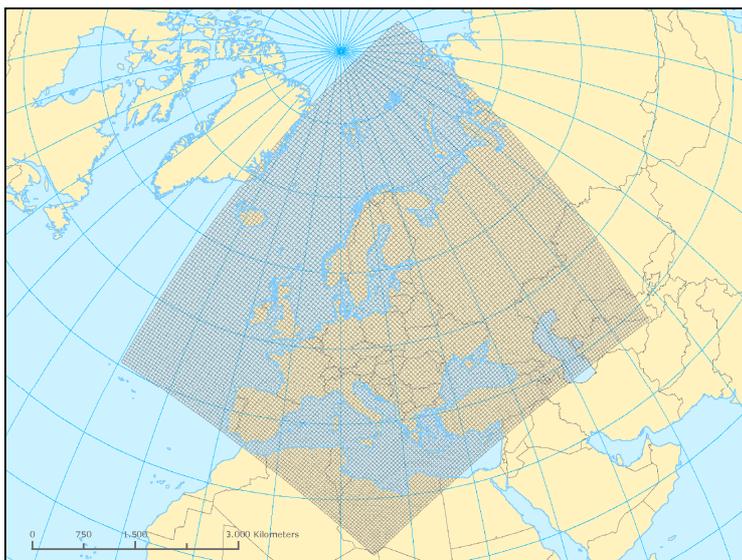


Figure 51 : Domaine de couverture du cadastre EMEP - grille 50x50km

Cette projection convient aux domaines situés au voisinage de la latitude 60° N. Elle est valide jusqu'au pôle Nord mais n'est pas recommandée pour des régions proches de l'équateur car les distorsions augmentent d'une manière importante dès qu'on s'en approche. La résolution choisie pour cet inventaire est de 50x50 km (Figure 52).

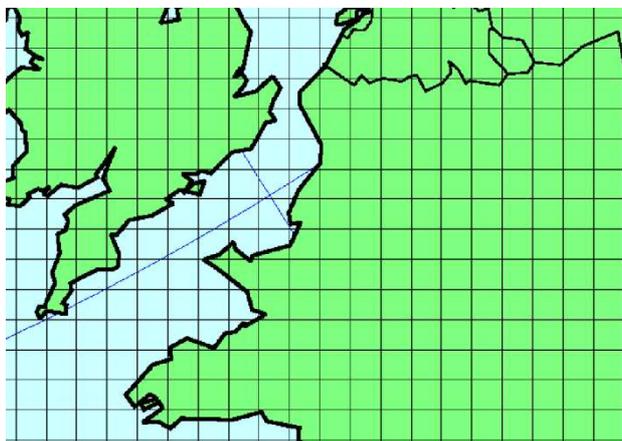


Figure 52 : Maillage EMEP sur le nord ouest de l'Europe

Le cadastre de polluants européens répertorie les émissions des principaux polluants gazeux par familles et la masse de particules totales en suspensions (TSP) et PM_{2,5}. On retrouve :

- les oxydes d'azote (NO_x),
- les oxydes de soufre (SO_x),

- le monoxyde de carbone CO,
- le méthane CH₄,
- les composés organiques volatils non méthaniques (NMVOC)
- l'ammoniac (NH₃),
- les TSP.

L'inventaire EMEP n'évalue pas les émissions de CO₂ ou d'autres gaz à effet de serre inertes. En revanche, il permet d'estimer les émissions en métaux lourds (Cd, Hg, Pb) et polluants organiques persistants (HAP, dioxine, PCB).

Sa résolution de 50x50 km n'en fait pas un outil de choix pour une modélisation de la chimie de l'atmosphère à l'échelle de la région Nord-Pas de Calais. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser un inventaire d'émission régional dont le niveau de détail des activités et la précision géographique des émissions sont plus élevés.

En revanche, l'inventaire EMEP est utile afin de compléter le jeu de données issu d'un inventaire régional et nous permettra d'évaluer les émissions provenant des zones frontalières à la région Nord-Pas de Calais.

4.3.3.2 Le cadastre régional

La région Nord-Pas de Calais s'étend sur une superficie de 12 414 km² répartie en 1 547 communes. Cette région compte plus de 4 millions d'habitants et fait partie des régions les plus densément peuplées d'Europe avec 326 hab/km². Le réseau d'infrastructures liées au transport y est très développé comme on peut le voir sur la Figure 53. On dénombre en effet 550 km d'autoroutes connectées avec Bruxelles, Londres et Paris, 1 100 km de voies ferrées, 700 km de voies navigables, 3 sites portuaires et 1 aéroport international. De plus, il s'agit d'une zone fortement industrialisée puisqu'elle constitue la troisième région industrialisée de France.



Figure 53 : Carte administrative de la région Nord-Pas de Calais

L'inventaire régional d'émissions a été réalisé par le PC2A et l'Ecole des Mines de Douai dans le cadre d'une thèse [82] et est maintenu à jour par ATMO-Nord-Pas de Calais. Celui-ci est réalisé à partir des données socio-économiques de l'INSEE (SIRENE, AGRESTE), de données industrielles DREAL, et des déclarations d'émissions des grandes sources ponctuelles.

Celles-ci sont détaillées à l'échelle d'une commune et permet donc de réaliser une spatialisation beaucoup plus fine des émissions que l'inventaire EMEP. Ainsi, il est possible de générer un cadastre des émissions de 2x2km de résolution comme le montre la Figure 54 illustrant les émissions annuelles d'oxydes d'azote en tonnes pour l'année 2006. On peut remarquer que les zones où les émissions sont les plus fortes correspondent au tracé des autoroutes du Nord-Pas de Calais et que l'on distingue aussi très bien les zones fortement urbanisées.

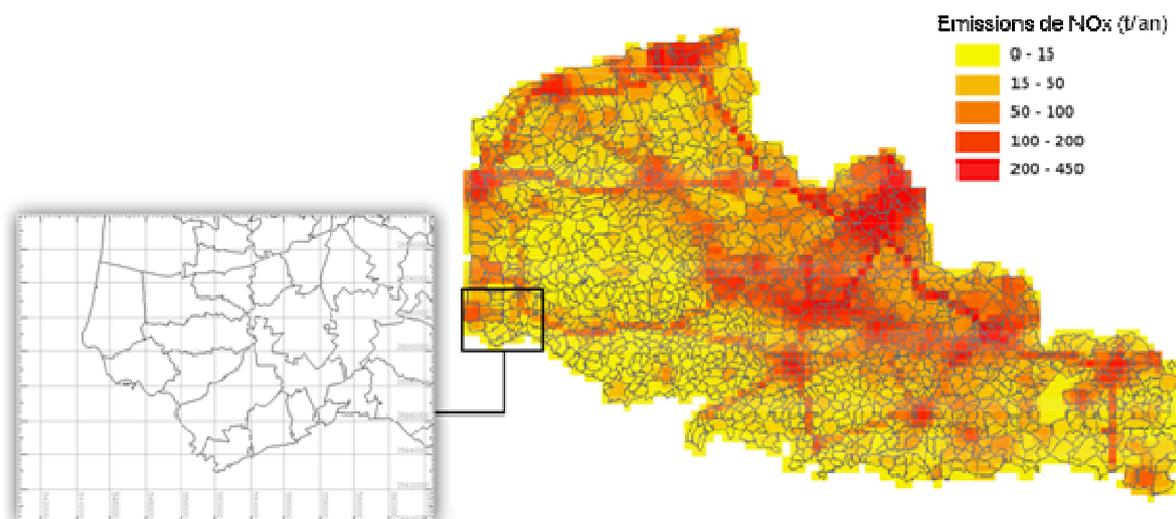


Figure 54 : Maillage des émissions de NO_x pour une résolution de 2x2 km

Ce cadastre est maillé sous une projection Lambert conforme grâce aux données provenant de l'IGN (Institut Géographie National) qui fournit la base de données BDCarto. Cette base de données géoréférence l'ensemble des communes du Nord-Pas de Calais. Cet inventaire répertorie les familles chimiques suivantes :

- le dioxyde de soufre SO₂,
- les oxydes d'azotes NO_x,
- l'ammoniac NH₃,
- le monoxyde de carbone CO,
- le méthane CH₄,
- les composés organiques volatils non méthaniques notés NMVOC,
- les particules totales en suspension notées TSP,
- les métaux lourds tels que l'arsenic As, le cadmium Cd, le chrome Cr, le cuivre Cu, le mercure Hg, le plomb Pb et le zinc Zn,
- les polluants organiques persistants tels que les dioxines,
- les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques notés HAP,
- les gaz à effet de serre tels que le CO₂ et N₂O,
- l'acide chlorhydrique HCl
- l'acide fluorhydrique HF.

Seuls SO₂, les NO_x, NH₃, CO, CH₄, NMVOC et les TSP sont pris en compte dans cette étude car les autres espèces ne sont pas traitées par le modèle ou sont considérées comme non réactives.

4.4 Les limitations

Le manque d'informations relatives à la réactivité hétérogène dans l'atmosphère ne permet pas d'utiliser dans des modèles de chimie-transport les profils détaillés relatifs aux codes SCC. Cependant, il peut être intéressant de développer une spéciation chimique des aérosols (par familles chimiques de composés) dans les modèles. La grande quantité d'informations fournie par l'USEPA en matière de spéciation chimique et la compatibilité entre WRF-Chem et l'inventaire américain rendent intéressant une adaptation de codes SNAP et SCC.

Malheureusement, les différences de classification posent la difficulté de faire une transposition complète entre les codes européens et américains [83]. Il existe deux moyens de bénéficier des données de spéciations de la base de données SPECIATE :

- Construire l'inventaire d'émission autour de la méthodologie SMOKE comme le propose l'étude de Borge *et al.* [84],
- Adapter les profils de spéciation destinés aux SCC pour les codes SNAP.

Cette étude propose d'adopter la seconde méthodologie qui permet d'ajouter, aux données obtenues de la méthodologie CORINAIR, des profils de spéciation chimique des aérosols extraits du modèle de spatialisation des émissions SMOKE développé par l'USEPA.

Ces profils de spéciation seront adaptés aux inventaires d'émissions disponibles pour notre domaine d'étude. On s'intéressera notamment au cadastre européen EMEP et au cadastre régional afin de les intégrer à un système de modélisation de la chimie atmosphérique.

4.5 Mise en œuvre du système de modélisation

4.5.1 Méthodologie

4.5.1.1 Description du modèle *Weather Research and Forecasting (WRF)*

Le modèle WRF est un système numérique de prévision météorologique à méso-échelle, il est disponible dans sa version 3 depuis avril 2008. Ce modèle météorologique résout des équations de mécanique des fluides et de thermodynamique appliquées à l'atmosphère. Les principaux principes pris en compte par ce modèle sont :

- La loi de Navier-Stokes,
- La loi de conservation de l'énergie,
- La loi de conservation de la masse (équation de continuité).

De plus, il permet désormais le couplage au module WRF-Chem qui est un modèle de Chimie-Transport. Ce dernier nous permet de simuler les concentrations atmosphériques des principaux polluants de l'atmosphère.

4.5.1.2 Le module WRF-Chem

WRF-Chem est un modèle de chimie transport de type Eulérien. A chaque pas de temps de calcul, il résout l'équation de conservation de la masse présentée ci-dessous :

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} + u_x \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial x} + v_y \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial y} + w_z \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} (K_h \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (K_h \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z} (K_v \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial z}) + R(\bar{C}_1, \dots, \bar{C}_N, T) + S(x, y, z, t) - L(x, y, z, t) \quad \text{Eq (41)}$$

- C_i : la concentration moyenne de l'espèce i dans le volume de la maille,
- T : la température,
- u_x, v_y et w_z : les composantes spatiales de la vitesse du vent,
- K_h et K_v : les composantes horizontales et verticales du tenseur de diffusivité turbulente,
- R : le terme réactivité qui dépend des espèces réactives avec C_i et de la température,
- S : le terme source,
- L : le terme définissant les pertes par dépôt, lessivage etc.

Cette équation décrit les phénomènes pouvant modifier la concentration d'une espèce chimique au cours du temps. Le modèle WRF-Chem résout cette équation différentielle à chaque pas de temps, dans chaque maille et pour chaque espèce du modèle [85].

Il est impératif de calculer la situation météorologique à l'aide de WRF. Les émissions biogéniques sont calculées et implémentées dans le modèle ou automatiquement estimées par le module d'émissions biogéniques de WRF-Chem, ce dernier évalue les émissions en fonction des paramètres météorologiques et de l'occupation des sols. Cette étude portant sur un domaine

extérieur à l'Amérique du Nord, il est nécessaire d'y ajouter un inventaire spatialisé des émissions.

4.5.1.3 Module de chimie phase gazeuse

Le mécanisme de chimie atmosphérique en phase gazeuse a été développé par [86] pour le modèle RADM version 2 (Regional Acid Deposition Model). Ce mécanisme est utilisé par de nombreux modèles de chimie-transport car il présente un bon compromis entre détail des espèces chimiques, précision des prédictions de concentrations et ressources de calcul nécessaire [87]. En effet, ces travaux montrent que l'estimation des concentrations de polluants est satisfaisante tandis que l'architecture du modèle basée sur des familles d'espèces chimiques plutôt que sur une liste exhaustive d'espèces permet de réduire le temps de calcul.

Ce mécanisme inclut 14 espèces inorganiques stables, 4 intermédiaires réactionnels et 3 espèces stables en large excès (dioxygène, diazote et eau).

La réactivité impliquant des composés organiques est décrite par 26 espèces stables et 16 radicaux peroxy. Ces espèces organiques ne sont pas des espèces réelles mais des espèces modèles regroupées par structure moléculaire et réactivité. Chaque espèce réelle est affectée à une ou plusieurs espèces modèles en y affectant un "poids" relatif à leur réactivité avec le radical OH [86]. Au total, RADM2 traite 63 espèces et contient 21 réactions de photolyse et 136 réactions chimiques.

Les concentrations de chaque espèce sont calculées à chaque pas de temps de la simulation. Ce calcul s'effectue par la méthode d'approximation de l'état quasi-stationnaire pour toutes les réactions gazeuses du modèle.

4.5.1.4 Module de chimie hétérogène

Le mécanisme de chimie hétérogène est composé de deux modules d'aérosols :

- Le module MADE (Modal Aerosol Dynamics for Europe) gère la dynamique de formation des aérosols impliquant les processus de nucléation, coagulation et condensation [88].
- Le module SORGAM (Secondary Organic Aerosol Model) représente les processus de formation et de transformation des aérosols secondaires [89].

Le mécanisme MADE-SORGAM assimile la distribution granulométrique des aérosols submicroniques par 2 fonctions log-normales. Ces deux modes sont caractérisés par un diamètre médian, la déviation standard de la distribution et la masse totale d'aérosols.

Le module SORGAM gère les processus de nucléation, condensation et coagulation des aérosols. Le processus prépondérant dans la formation des aérosols secondaires est la nucléation homogène du couple eau-acide sulfurique. La condensation est représentée à partir des travaux de Binkowski *et al.* [90]. De même, les processus de coagulation implémentés sont développés à partir de formules développées dans les travaux de Binkowski *et al.* [90] et Whitby *et al.* [91].

4.5.2 Les domaines d'études

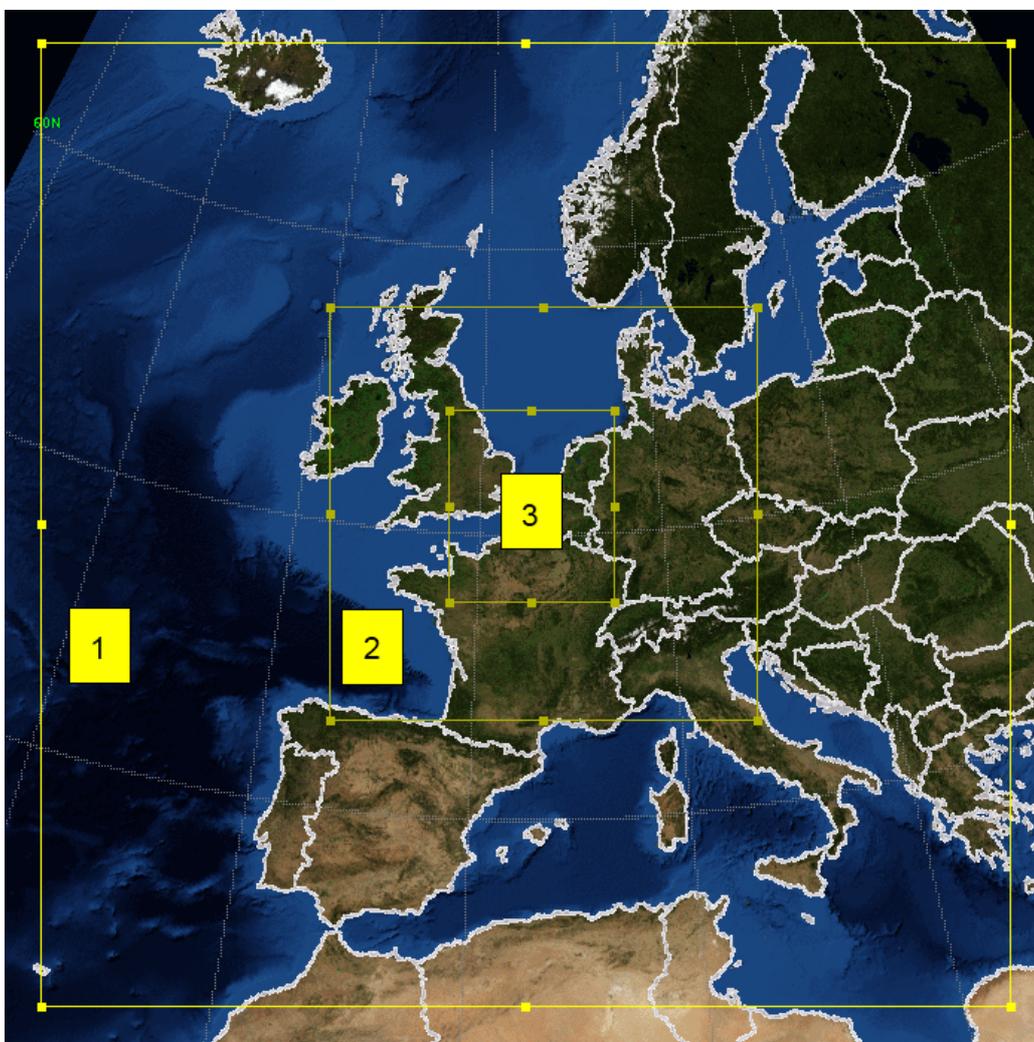


Figure 55 : Vue des 3 domaines WRF simulés

Les domaines de cette étude sont représentés dans un système de projection lambert conforme, elle permet d'éviter une distorsion trop importante sous nos latitudes car cette projection conserve les angles entre les méridiens. Trois domaines ont été définis par la technique d'imbrication des domaines (nesting). Le plus grand (maille de 45 km) englobe des pays d'Europe de l'est comme l'Ukraine, la Russie et l'Europe jusqu'à l'Atlantique Nord, il s'étend du nord des pays du Maghreb jusqu'à l'Islande. Ce domaine permet de modéliser la circulation générale à l'échelle synoptique. Celle-ci est importante pour la modélisation de la qualité dans le Nord-Pas de Calais puisque la faible orographie de la région la rend sensible à la situation météorologique à échelle continentale. Le domaine 2 est imbriqué au sein du premier.

D'un maillage de 15km, le domaine 2 comprend l'Europe de l'ouest et notamment la France, le Royaume Uni, l'Allemagne et le Nord de l'Italie. Des données d'émissions de polluants seront affectées sur ce domaine afin de connaître les apports extérieurs à la région Nord-Pas de Calais puisque ce domaine comprend les principales mégapoles (Paris, Londres, Bruxelles) à proximité de la région.

Le domaine 3, à son tour imbriqué dans le domaine 2, est un domaine à échelle régionale. D'une résolution de 5 km (cf Tableau 9), il permettra de modéliser à haute-résolution, le transport des polluants sur le Nord-Pas de Calais [92].

Par cette méthode d'imbrication des domaines, toutes les données météorologiques calculées pour le domaine 1 sont utilisées comme conditions aux limites du domaine 2. De la même façon, le domaine 3 est forcé par le domaine 2. Cela a pour effet d'améliorer la précision de la modélisation car il évite l'omission d'une source importante de pollution qui serait extérieure au domaine d'étude mais est coûteux en temps de calcul [92].

Domaine n°	Résolution (km x km)	Nombre de mailles dans la direction ouest - est	Nombre de mailles dans la direction Sud - Nord	Pas de temps (s)
1	45x45	85	85	360
2	15x15	112	109	120
3	5x5	151	145	40

Tableau 9: Caractéristiques des 3 domaines WRF

4.6 Conclusions

Au regard des contraintes inhérentes au système de modélisation choisi et à la volonté d'ajouter une spéciation des aérosols à la modélisation de la chimie-transport, on voit qu'il est nécessaire de bâtir notre propre système de génération d'émissions de polluant. En effet, une revue récente [52] met en avant le fait que l'amélioration des inventaires d'émissions est une étape critique dans le développement des modèles de prévisions de la qualité de l'air (CWF : Chemical Weather Forecast). De plus, cette étude relate la nécessité de disposer d'informations concernant la spéciation des COV et des particules primaires. L'étude détaillée dans le chapitre 5 a pour objectif de répondre à une partie de ces améliorations à apporter. En effet, l'étude portant sur l'implémentation d'une spéciation chimique des aérosols primaires constitue la première méthode proposée à ce jour en Europe en utilisant les outils de modélisation employés par l'ensemble de la communauté scientifique.

5 L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

Dans la mise en œuvre d'un système de modélisation de la qualité de l'air, l'implémentation de données d'émissions de polluants résolues spatialement et temporellement est une étape critique. Ce chapitre présente, dans un premier temps, les données choisies pour la réalisation de ce préprocesseur d'émissions. Ensuite, nous détaillerons la méthodologie développée pour la transformation des inventaires d'émissions. Enfin, afin de valider le système de modélisation, des simulations sont réalisées sur 4 mois et nous nous attacherons à présenter :

- Les dispositifs servant aux mesures réalisées sur la région Nord-Pas de Calais par les réseaux Météo France, ATMO ainsi que les campagnes de mesure de la composition chimique des aérosols par un HR-ToF-AMS (Crenn et al., 2012),
- les outils statistiques permettant une comparaison objective entre les simulations et les mesures,
- Les résultats de ces simulations sont comparés à des mesures. L'article joint au manuscrit met en avant ces résultats ainsi qu'une analyse des performances du système de modélisation.

5.1 Préparation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émission de polluants

5.1.1 Transposition du format européen au module WRF-Chem

Les cadastres ATMO et EMEP sont des cadastres d'émissions basés sur la méthodologie CORINAIR, leur implémentation au sein de modèles de qualité de l'air européens (EMEP, Chimere) a déjà été validée [93].

Le modèle WRF-Chem présente, quant à lui, de nombreux avantages tels que la possibilité d'implémenter de nouvelles réactions aux différents modules de chimie. WRF-Chem est un modèle développé par le NCAR, au sein du modèle les modules de préparation des émissions anthropiques sont prévus pour l'inventaire d'émissions américain NEI-05 que l'agence américaine de protection de l'environnement (US-EPA) fournit à tout utilisateur de WRF-Chem.

L'EPA fournit un cadastre d'émission résolu temporellement. Le NEI-05 contient les données d'émissions des espèces traitées par le module de chimie RADM2 implanté dans WRF-Chem. La

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

seule étape restante au module de préparation des émissions est la projection des données sur le maillage WRF-Chem choisi.

Dans notre cas, nous disposons d'un cadastre EMEP annuel, contenant les données d'émissions de 7 familles chimiques réparties sur un maillage de 50x50km. Le cadastre ATMO est référencé par commune du Nord-Pas de Calais. Il est donc nécessaire d'adapter les données européennes au format requis par WRF-Chem en conservant l'intégrité des informations. Ce travail d'adaptation a été entrepris par l'UPM (Universidad Politecnica de Madrid) et l'UCM (Universidad Complutense de Madrid) au travers des travaux de Rafael Borge [84] et San José [94].

L'étude de Borge *et al.* présente l'adaptation du système SMOKE [75] à l'inventaire d'émission espagnol basé sur la méthodologie CORINAIR, ces travaux mettent en avant toutes les difficultés à réaffecter les informations européennes au système SMOKE et adaptent les données de spéciation chimique fournies par l'EPA. L'équipe de Roberto San José n'utilise pas les données de spéciation chimique de l'EPA mais celles issues de la littérature européenne.

Le but de notre étude est de mettre au point une interface d'implémentation des données d'émissions européennes au format WRF-Chem qui serait utilisable dans l'ensemble de l'Union Européenne. L'essentiel des données exploitées sont issues de la méthodologie CORINAIR. Cependant, dans le but d'apporter de nouvelles informations sur la composition chimique des aérosols, les profils de spéciation des aérosols issus de l'US-EPA et implantés au sein du système SMOKE seront adaptés à notre système.

Afin de simuler la qualité de l'air sur la région Nord-Pas de Calais, il est donc nécessaire de procéder en 3 étapes comme le montre le diagramme de la Figure 56 :

- Repartir les données d'émissions temporellement sur la période déterminée,
- Convertir les familles chimiques des inventaires d'émissions en espèces chimiques RADM2,
- Spatialiser les émissions chimiques sur le maillage WRF-Chem choisi.

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

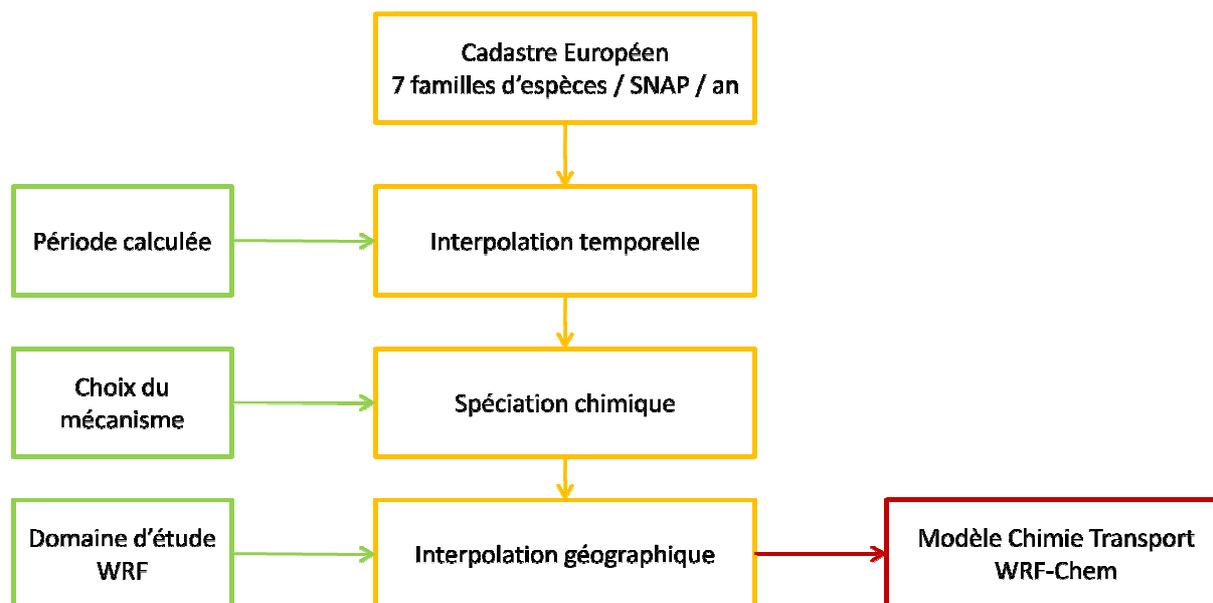


Figure 56 : Schéma de principe de la préparation des émissions

Le programme EASYWRF créé lors de cette étude permet la conversion des données de l'inventaire régional et de l'inventaire EMEP (détaillés au chapitre IV) aux spécificités de WRF-Chem. EASYWRF, qui est destiné à être mis à disposition en ligne, peut donc faciliter la mise en œuvre de WRF-Chem pour la communauté scientifique européenne qui souhaite disposer d'un nouvel outil. Il représente aussi la première mise en place d'une spéciation des aérosols primaires à partir d'inventaires basés sur la méthodologie CORINAIR et nécessite donc d'être validé.

5.1.2 L'interpolation spatiale

Afin d'implémenter les données d'émissions dans le modèle WRF-Chem, il est nécessaire d'attribuer les données d'émissions aux mailles de la matrice du modèle. Pour cela, un module d'EASYWRF recalcule les coordonnées et surface de chacune des mailles de l'inventaire d'émissions à partir des paramètres et fonctions mathématiques qui définissent leurs projections respectives.

Ensuite, EASYWRF calcule, pour chacune des mailles du modèle, la surface commune entre les mailles du cadastre et celle du modèle. A une maille du modèle, on attribue une émission équivalente à la somme des émissions des mailles du cadastre pondérées par leur fraction surfacique commune.

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

$$E_{G-WRF} = \sum_{G-INV} \frac{E_{INV} \times S_{COMMUN}(G-WRF;G-INV)}{S_{INV}} \quad \text{Eq (42)}$$

E_{G-WRF} est l'émission attribuée à une grille G du modèle WRF, E_{INV} est l'émission de l'inventaire utilisé localisé sur la maille WRF, S_{COMMUN} est la surface commune entre une maille G-WRF et une maille de l'inventaire et S_{INV} est la surface de la maille EMEP ou de la commune concernée. Cette méthodologie permet également de diviser une maille WRF afin d'affiner l'attribution des émissions. Ainsi en subdivisant une maille WRF en 25 « pixels » (5x5), il est possible d'attribuer les émissions des différentes villes de la région Nord-Pas de Calais situées dans cette maille WRF.

EASYWRF-Chem a été programmé en langage python et fait appel aux codes de calcul numpy et au système d'information géographique (GIS) PostGIS. La base de données BDCarto contient les informations géographiques nécessaires au référencement des communes du Nord-Pas de Calais. Cette base de données est implantée au sein du système de gestion de base de données PostgreSQL et couplé à PostGIS. Pour être le plus précis possible, on utilise prioritairement des données de l'inventaire régionales là où elles sont disponibles et on ajoute les données EMEP autour de celles-ci afin de compléter le jeu de données sur l'ensemble du domaine 3 (cf Figure 57). Pour chaque « pixel » du domaine, EASYWRF interroge la base de données spatialisée BDCarto afin de déterminer si ce pixel se situe dans le Nord-Pas de Calais et dans ce cas, EASYWRF charge les émissions correspondantes à la commune dans laquelle se situe le pixel. Dans le cas contraire il calcule dans quelle maille du domaine EMEP le pixel se situe afin de charger les émissions correspondantes ainsi que le ou les codes pays situés dans la maille EMEP correspondante.

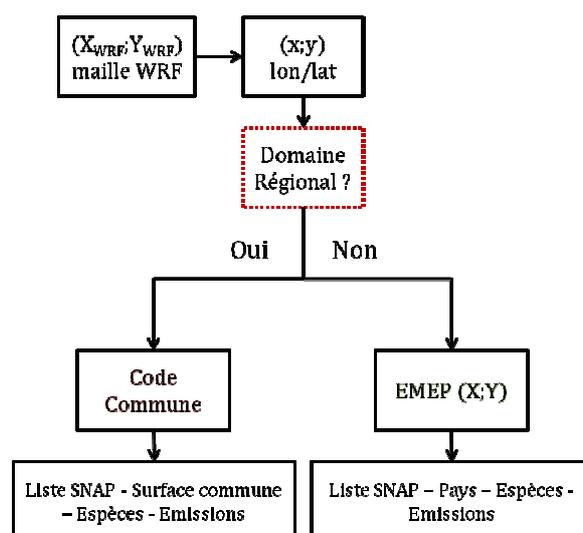


Figure 57 : Attribution des émissions aux mailles WRF

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

On peut remarquer la différence de précision notable entre les données régionales et les données européennes sur la Figure 58 qui illustre la quantité de toluène émis par km² et par heure le 1^{er} décembre 2010 à 20h sur notre domaine d'étude 3.

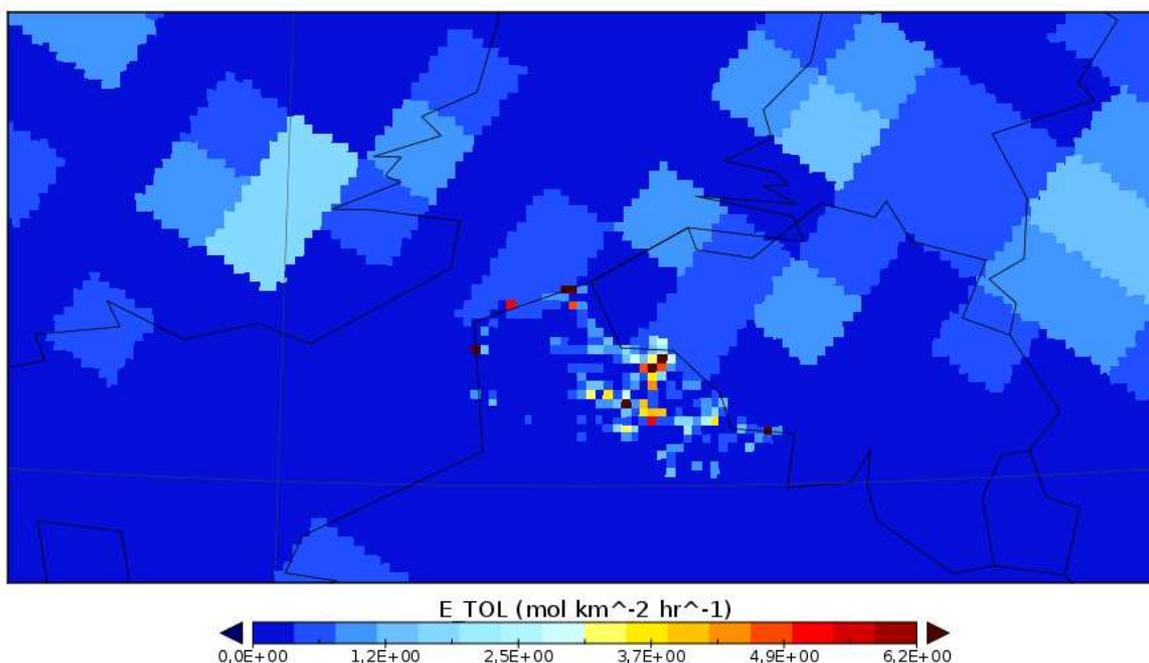


Figure 58 : Emissions anthropiques de toluène (mol.km⁻².h⁻¹)

5.1.3 La répartition temporelle des données d'émission

Les données d'inventaire d'émissions sont annuelles. Il est nécessaire d'appliquer des profils temporels pour l'implémentation dans le modèle de chimie transport.

5.1.3.1 Application des coefficients mensuels d'émission par SNAP et par pays

La première répartition temporelle permet d'obtenir un profil mensuel d'émissions. Issus de l'Emissions Inventory Guidebook CORINAIR [95], ces profils sont spécifiques au premier niveau de SNAP (voir Figure 59) et au pays émetteur. L'exemple donné sur la Figure 59 décrit la répartition mensuelle des émissions de polluants par le chauffage résidentiel (SNAP 2). On observe bien que l'essentiel des émissions issues du chauffage résidentiel sont réparties sur les mois d'hiver.

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

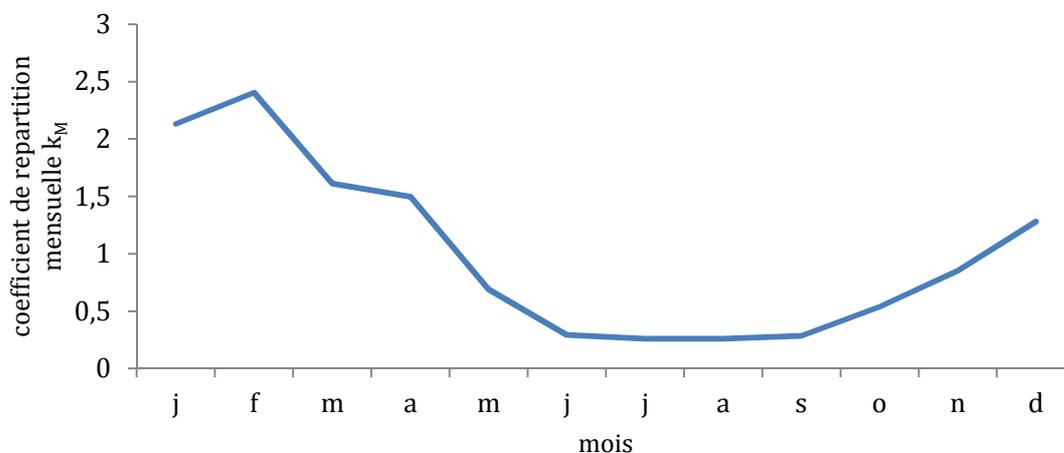


Figure 59 : Répartition mensuelle des émissions de polluants de la SNAP 2 - Chauffage résidentiel en France

5.1.3.2 Application des coefficients horaires d'émission par SNAP et par jour

Il s'agit ensuite d'appliquer des profils horaires. Les profils sont spécifiques au type de jour et à la SNAP. On distingue 3 types de jours :

- les jours ouvrés (du lundi au vendredi),
- le samedi,
- le dimanche et les jours fériés.

La formule suivante permet de calculer la valeur de l'émission :

$$E_{H-EMEP-SNAP} = \left(\frac{k_M}{\sum_1^{12} k_M} \right)_{SNAP} \times \left(\frac{k_H}{\sum_M k_H} \right)_{M-SNAP} \times E_{ANNEE} \quad \text{Eq (43)}$$

$E_{H-EMEP-SNAP}$ est l'émission d'une espèce EMEP pour une SNAP et une heure donnée, k_M est le coefficient mensuel de la SNAP, k_H est le coefficient horaire de la SNAP pour un type de jour donné, E_{ANNEE} est l'émission annuelle.

On obtient finalement une valeur d'émission horaire par polluant et par SNAP. La même méthodologie est appliquée à l'inventaire régional. De la même façon, on observe sur la Figure 60, les pics d'émissions en début et fin de journée et une baisse importante des émissions la nuit. Il est désormais nécessaire d'appliquer la spéciation chimique afin de transformer les données vers des espèces compatibles avec WRF-Chem.

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

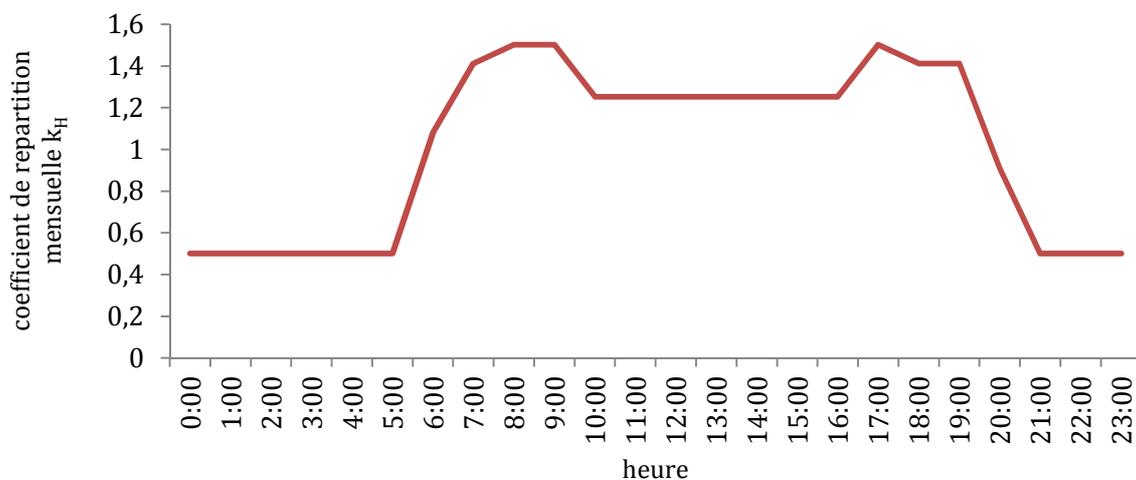


Figure 60 : Répartition horaire des émissions de polluants de la pour un jour ouvré

5.1.4 La conversion chimique des données d'émission

5.1.4.1 Spéciation

Le cadastre EMEP nous fournit des données d'émissions pour 7 familles chimiques que sont : SO_x , NO_x , CO, CH_4 , NMCOV, TSP, NH_3 . Issus du rapport PORG3 – UK [96] et exploités par Passant [97], il est possible d'appliquer des coefficients de spéciation des COV spécifiques au niveau 1 de SNAP qui nous permet de répartir les 6 familles d'espèces gazeuses en plus de 270 espèces réelles (voir Tableau 10). Les NO_x sont répartis en 90,8 % de NO et 9,2% de NO_2 . La méthode est similaire pour la spéciation du cadastre régional à l'exception du fait que les TSP sont répartis en $PM_{2,5}$ et PM_{10} à partir de répartitions fournies par le TNO.

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

Espèces EMEP	SNAP										Espèces SAPRC
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
NMVOC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	BENZALD
NMVOC	1.6	6.8	12.7	0.8	0.4	0.0	4.4	3.0	0.3	0.0	BENZENE
NMVOC	0.0	0.0	0.6	0.2	0.2	0.0	0.6	0.4	0.0	0.0	1-BUTENE
NMVOC	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1-HEPTEN
NMVOC	0.4	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1-HEXENE
...

Tableau 10 : Extrait du tableau de spéciation des espèces EMEP adapté de PORG3 - UK

5.1.4.2 Agrégation

Ensuite il est nécessaire d'agréger les différentes espèces chimiques en «espèces simulées». Les espèces simulées décrivent les espèces utilisées par le modèle de chimie transport WRF-Chem. Cette agrégation chimique a été réalisée grâce à la méthodologie SAPRC [98].

La méthodologie SAPRC est basée sur l'association structure-réactivité. Elle nous permet de réunir les différentes espèces chimiques par famille. Pour les composés organiques volatils (COV), ce tri est effectué en fonction de leurs réactivités mesurées avec le radical OH. L'approximation structure-réactivité nous permet de classer les espèces dont la réactivité avec OH n'a pas été mesurée. Grâce à la base de données du SAPRC-10, on convertit les 270 espèces réelles en 40 espèces simulées auxquelles on applique un facteur de réactivité. L'agrégation a été faite pour plusieurs modules de chimie phase gazeuse (RACM2, RADM, RADM2 ...) mais on ne se concentre dans cette étude qu'à RADM2 dont on peut voir un extrait des résultats dans le Tableau 11.

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

Espèces SAPRC	Espèces RADM2									
	CH4	ETH	HC3	NR	NVOL	OL2	OLT	OLI	TOL	...
BENZALD	0	0	0	1	0	0	0	0	0	...
BENZENE	0	0	0	0,707	0	0	0	0	0,29	...
1-BUTENE	0	0	0	0	0	0	1	0	0	...
1-HEPTEN	0	0	0	0	0	0	1	0	0	...
1-HEXENE	0	0	0	0	0	0	1	0	0	...
...

Tableau 11 : Extrait du tableau d'agrégation des espèces réelles en espèces RADM2 adapté de Carter.

On obtient donc la formule finale suivante :

$$E_{\text{RADM}} = \sum_{\text{SNAP}=1}^{10} \left(\sum_{\text{EMEP-REEL-RADM}} \left(\frac{k_{\text{spe}} \times k_{\text{agr}} \times k_{\text{reac}}}{M_{\text{reel}}} \right) \times E_{\text{EMEP}} \right) \quad \text{Eq (44)}$$

E_{RADM} est l'émission en mol/an d'une espèce RADM2, k_{spe} est le coefficient de spéciation relatif à la conversion d'une espèce EMEP en une espèce REELLE pour une SNAP, k_{agr} est le coefficient d'agrégation d'une espèce réelle en une espèce RADM2, k_{reac} est un coefficient attribué à l'espèce réelle en fonction de sa réactivité. M_{reel} est la masse molaire de l'espèce réelle en g/mol et E_{EMEP} est l'émission en g/an d'une espèce EMEP pour une SNAP. Le même travail de spéciation chimique a été réalisé pour l'inventaire régional afin d'utiliser une table d'agrégation commune.

5.1.5 L'ajout de la spéciation chimique des aérosols

Les travaux de Borge *et al.* 2008 [84] ont permis d'établir des correspondances entre la classification SNAP et 62 profils de spéciations issus de SPECIATE 4.2 [75]. Chaque profil de spéciation permet de connaître la composition des $\text{PM}_{2,5}$. On distingue, dans ces profils, les fractions massiques de 5 familles chimiques :

- les nitrates (NO_3),
- les sulfates notés (SO_4),

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

- les aérosols organiques primaires notés (ORGA),
- le carbone élémentaire noté (EC),
- les PM_{2,5} non résolus.

Ces profils sont liés à 220 codes SNAP. Afin d'attribuer le profil de spéciation le plus précis possible à chaque activité, on a différencié les 220 codes SNAP selon leur niveau de hiérarchie Figure 61. On a donc, 193 SNAP de niveau 3 (AA-BB-CC), 16 SNAP de niveau 2 (AA-BB-00) et 11 SNAP de niveau 1 (AA-00-00). Ainsi, pour chaque émission de PM_{2,5} relié à un code SNAP (XX-YY-ZZ) issue de l'inventaire d'émission, EASYWRF cherche le profil correspondant au niveau le plus élevé de SNAP (niveau 3). Si aucun profil ne correspond, EASYWRF attribue le profil correspondant au niveau 2 (XX-YY-00) et procède de la même façon que précédemment si seul le niveau 1 (XX-00-00) permet d'attribuer un profil de spéciation à cette émission.

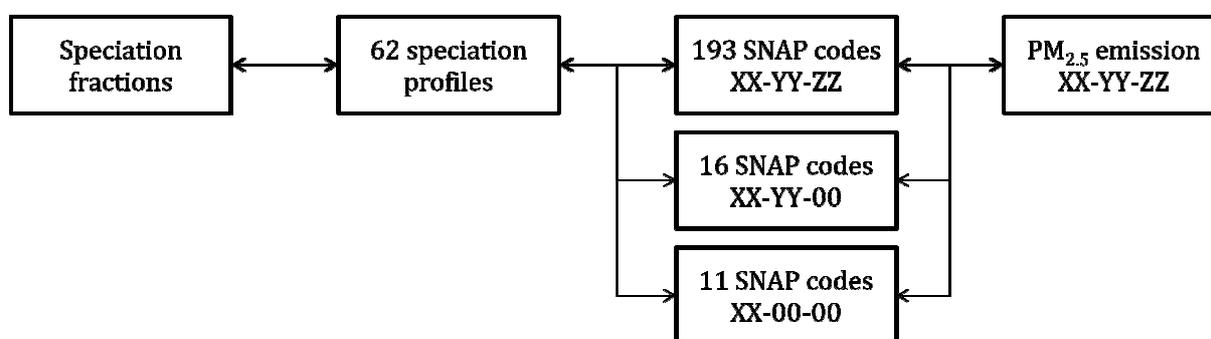


Figure 61 : Méthodologie d'attribution des profils de spéciation

Cette méthodologie, bien que coûteuse en temps de calcul, permet d'affecter des profils d'émissions à toutes les émissions issues des inventaires basée sur la méthodologie CORINAIR quelque soit le degré de précision de l'information.

En conclusion, on peut désormais utiliser le modèle WRF-Chem afin de réaliser des simulations de chimie-transport puisque EASYWRF permet la transformation de nos données d'inventaire en fichier d'entrée répondant aux critères de WRF-Chem comme le résume le Tableau 12. Il est également possible de créer des fichiers de sortie contenant des données quotidiennes ou à 6 heures selon les besoins.

Jusqu'à maintenant, ces profils n'ont jamais été confrontés en Europe à des mesures. Afin de valider notre spéciation chimique des aérosols, on réalise une étude statistique comparative entre les valeurs simulées et celles mesurées lors de campagnes. Des campagnes de mesures réalisées avec un Aerosol Mass Spectrometer ont eu lieu sur les sites de Grande-Synthe et Douai. De ces campagnes, on peut obtenir la composition chimique horaire des PM_{2,5} prélevés sur

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

chaque site. Ces données ont un niveau d'information similaire aux données simulées par WRF-Chem, il est donc possible de connaître la précision à laquelle WRF-Chem modélise la composition chimique des aérosols dans l'état des connaissances actuels des inventaires spatialisés d'émissions.

Données	Entrée 1 : EMEP	Entrée 2 : Inventaire régional	Sortie : WRF-Chem
Résolution temporelle	Annuelle	Annuelle	Horaire
Résolution spatiale	50x50 km ² Projection polaire stéréographique	Référencement par commune Lambert 93	A partir de 1x1 km
Espèces chimiques	NMVOC, CO, NO _x , SO _x , PM _{2,5} , PM _{COARSE} , NH ₃	VOC, CO, C ₆ H ₆ , CH ₄ , NH ₃ , NO _x , SO _x , TSP	42 espèces RADM2 5 espèces MADE/SORGAM
Niveau de SNAP	1 ^{er} niveau XX-00-00	3 ^{ème} niveau XX-YY-ZZ	-
Unités	Tonne/an	Tonne/an	espèces gazeuses : mol km ⁻² h ⁻¹ aérosol : µg m ⁻² s ⁻¹

Tableau 12 : Caractéristiques des jeux de données en entrée et sortie d'EASYWRF

5.2 Application et validation du système

5.2.1 Paramétrisation choisie pour cette étude

Dans le but d'obtenir une modélisation de la qualité de l'air, la modélisation de la météorologie est une étape déterminante. Il est nécessaire de modéliser correctement la météorologie car de nombreux paramètres météorologiques influent sur l'émission, le transport ou encore le vieillissement des polluants de l'atmosphère. Par exemple, la température joue un rôle dans les processus d'émissions biogéniques et est un paramètre clé des vitesses de réactions chimiques. Les vitesses de vent et la hauteur de couche limite régissent la dispersion des polluants. La couverture nuageuse influant sur le rayonnement solaire incident va nécessairement modifier la photochimie.

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

Il est donc impératif de modéliser correctement la météorologie de notre domaine d'étude en choisissant les domaines, jeux de données et les paramètres appropriés pour décrire au mieux les rayonnements UV et IR, la formation de nuage, les flux convectifs etc. La validation de ce système est faite par analyse statistique comparative entre les données calculées et celles mesurées par des stations météorologiques.

5.2.1.1 Périodes modélisées

Les campagnes de mesures ont été réalisées par le Département Chimie Environnement de l'Ecole des Mines de Douai à différentes périodes afin de décrire des situations météorologiques différentes et également de rendre compte de concentrations de particules différentes dues à des émissions distinctes. Ces mesures sont séparées en :

- une période estivale : Situation d'ensoleillement et de température moyennes (autour de 20°C en journée).
- une période hivernale : Couverture nuageuse importante, des températures plus basses et des épisodes de pluie.

Chaque période de mesure comprend une campagne sur le site de Grande-Synthe et une sur le site de Douai. Au-delà de la différence de saison, on pourra distinguer la composition chimique des aérosols en fonction du site de prélèvement. En effet, le site de Douai est considéré comme un site dominé par des émissions urbaines. Le site de Grande-Synthe est, quand à lui, un site urbain sous influence industrielle du fait de sa proximité du port industriel de Dunkerque.

Afin de valider la modélisation de la chimie-transport et la spéciation des aérosols, plusieurs périodes de modélisation ont été choisies :

<i>Campagne</i>	<i>Début</i>	<i>Fin</i>
1	15/11/2010	13/12/2010
2	30/05/2011	22/06/2011
3	04/07/2011	05/08/2011
4	04/01/2012	16/02/2012

Tableau 13 : Périodes modélisées par WRF-Chem

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

Les périodes modélisées commencent 3 jours avant le démarrage de la campagne de mesure. Ces 72 heures servent à initialiser le modèle et ne seront pas pris en compte dans les résultats. Les mesures terrains serviront à valider les calculs effectués par WRF-Chem.

5.2.1.2 Paramétrisation choisie

Cette étude se base sur le modèle de qualité de l'air WRF-Chem dans sa version 3.3. Il est couplé *online* au modèle météorologie non-hydrostatique à meso-échelle ARW. Ce modèle inclut plusieurs paramétrisations physiques pour décrire la couche limite atmosphérique, la physique des nuages, les interactions avec la surface. Une description complète du modèle est faite par Grell et Fast [99, 100].

Le Tableau 14 résume les principaux paramètres utilisés lors de cette étude. La microphysique est décrite par le paramètre de Lin *et al.* [101]. Le rayonnement ultraviolet est décrit par la structure RRTM [102], le rayonnement infrarouge par la structure Dudhia [103]. La couche limite atmosphérique suit la paramétrisation Mellor-Yamada-Janjic [104] [105]. La physique des nuages est décrit par Skamarock [106]. Concernant WRF-Chem, les fréquences de photolyse sont calculées par Madronich [107], le mécanisme chimique utilisé est RADM2 [86]. La physique des aérosols est décrite par MADE [88] tandis que la chimie des aérosols organiques secondaire est modélisée par SORGAM [89].

Processus physique	Option WRF
Pas de temps d'intégration	Domaine 1 : 360 s Domaine 2 : 120 s Domaine 3 : 30s
Microphysique	Lin <i>et al.</i> scheme
Radiation UV	RRTM scheme
Radiation IR	RRTMG scheme
Couche de surface	Monin-Obukhov (Janjic Eta) scheme
Modèle de physique de surface	Unified Noah Land-Surface model
Modèle de CLA	Mellor-Yamada-Janjic TKE scheme
Paramètre de la couche nuageuse	New Grell scheme (G3)

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

Paramètre photolyse	Madronich photolysis (TUV)
Modèle chimie phase gazeuse	RADM2
Modèle d'aérosols	MADE/SORGAM

Tableau 14 : Récapitulatif des principaux paramètres choisis pour WRF-Chem

5.2.2 La méthode statistique

La validation des différents paramètres modélisés par WRF-Chem se fait par comparaison statistiques avec des données mesurées. Les indices statistiques utilisés dans cette étude sont listés ci-dessous.

Le coefficient de corrélation de Pearson :

$$r = \frac{1}{S} \sum_{s=1}^S \left(\frac{1}{N_{mes}^s - 1} \sum_{t=1}^{N_{mes}^s} V_t^s(\text{Mes}) \times V_t^s(\text{Mod}) \right) \quad \text{Eq (45)}$$

Où S est le nombre de stations de mesures, N_{mes}^s est le nombre de mesures et V est la valeur standardisée qui équivaut au rapport entre l'écart à la moyenne d'une valeur et l'écart type de la série statistique :

$$V(X) = \frac{X - \bar{X}}{\sigma_X} \quad \text{Eq (46)}$$

Le Biais Moyen exprime l'écart moyen entre la mesure et la modélisation :

$$MB = \frac{1}{S} \sum_{s=1}^S \left(\frac{1}{N_{mes}^s} \sum_{t=1}^{N_{mes}^s} \text{Mod}_t^s - \text{Mes}_t^s \right) \quad \text{Eq (47)}$$

Le Biais Moyen Normalisé exprime le pourcentage moyen d'écart entre la mesure et la modélisation :

$$MNBE = \frac{100}{S} \sum_{s=1}^S \left(\frac{1}{N_{mes}^s} \sum_{t=1}^{N_{mes}^s} \frac{\text{Mod}_t^s - \text{Mes}_t^s}{\text{Mes}_t^s} \right) \quad \text{Eq (48)}$$

Le Biais Absolu Moyen Normalisé exprime le pourcentage moyen d'écart absolu entre la mesure et la modélisation :

$$MNGE = \frac{100}{S} \sum_{s=1}^S \left(\frac{1}{N_{mes}^s} \sum_{t=1}^{N_{mes}^s} \frac{|\text{Mod}_t^s - \text{Mes}_t^s|}{\text{Mes}_t^s} \right) \quad \text{Eq (49)}$$

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

5.3 La validation statistique

5.3.1 L'analyse de la simulation météorologique

Afin de valider un modèle de chimie-transport couplé à un modèle de prévision météorologique, il est important de faire une validation statistique de la modélisation de la météorologie. En effet, la physique des nuages est très complexe et la couverture nuageuse est un paramètre important puisqu'il va modifier l'humidité relative, la température et le rayonnement incident. Il est donc important de vérifier que ce type d'épisode est correctement reproduit. Cette validation est décrite ci-après.

La performance et la précision des modèles météorologiques sont, en général, évaluées à l'aide d'outils statistiques [108, 109]. Ainsi, sur chacune des périodes de mesures, nous comparons les résultats obtenus par simulation avec ceux d'un réseau de mesure.

Pour cette étude, 16 sites de mesures du réseau de stations Météo France ont été sélectionnés. Les stations choisies sont décrites dans le Tableau 15. Il est particulièrement intéressant de vérifier la prédiction des paramètres météorologiques qui peuvent influencer la chimie atmosphérique. Cette étude porte sur l'évaluation statistique des paramètres suivants :

- la température à 2 mètres T,
- l'humidité relative à 2 mètres RH,
- les précipitations RF,
- les vitesses et directions des vents à 10 mètres WS et WD.

Tous ces paramètres sont mesurés continuellement et moyennés sur une heure par les stations du réseau Météo-France. On pourra donc comparer les résultats de modélisation aux mesures pour une résolution horaire.

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

Station	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Altitude (m)
Dunkerque	51,05	2,33	11
Lesquin	50,57	3,1	47
Saint-Hilaire-Sur-Helpe	50,15	3,92	185
Steenvoorde	50,83	2,57	42
Valenciennes	50,33	3,45	52
Bainghen	50,75	1,9	117
Boulogne-Sur-Mer	50,73	1,6	73
Epinoy	50,22	3,15	77
Humieres	50,38	2,22	127
Lillers	50,58	2,5	19
Marck	50,97	1,95	2
Nielles-Les-Blequin	50,67	2,07	148
Radinghem	50,55	2,12	115
Saulty	50,22	2,53	160
Le-Touquet-Paris-Plage	50,52	1,62	5
Wancourt	50,27	2,87	100

Tableau 15 : Coordonnées et altitudes des stations météorologiques de référence

5.3.2 La concentration des polluants réglementés

Le réseau de mesure ATMO-NPDC mesure continuellement les concentrations en NO₂, O₃, PM_{2,5} et PM₁₀. Ces mesures sont réalisées sur l'ensemble de la région Nord-Pas de Calais par 22 stations listées Tableau 16. L'ensemble de celles-ci mesurent continuellement la teneur en ozone et le dioxyde d'azote. Dix d'entre elles mesurent la concentration en PM₁₀ et sept la concentration en PM_{2,5}.

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

Station	Typologie	Latitude (°N)	Longitude (°E)
Armentières	urbain	50,69	2,89
Béthune Stade	urbain	50,53	2,63
Boulogne-sur-Mer	trafic	50,71	1,61
Calais Place d'Armes	trafic	50,96	1,85
Cambrai	urbain	50,17	3,24
Denain	urbain	50,32	3,40
Douai Theuriet	urbain	50,38	3,07
Grande-Synthe	urbain	51,01	2,29
Halluin	périurbain	50,77	3,14
Harnes	périurbain	50,45	2,91
Lesquin	périurbain	50,59	3,11
Mardyck	industriel	51,02	2,25
Maubeuge	urbain	50,28	3,98
Noeux-les-Mines	périurbain	50,48	2,66
Outreau	périurbain	50,69	1,58
Roubaix Serres	trafic	50,71	3,18
Salomé	périurbain	50,53	2,84
Sangatte	périurbain	50,95	1,77
St Pol-sur-Mer	météo	51,03	2,35
Tourcoing	urbain	50,72	3,16
Valenciennes Acacias	urbain	50,36	3,51
Valenciennes Wallon	trafic	50,36	3,52

Tableau 16 : Coordonnées des stations du réseau ATMO

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

5.3.3 La composition chimique des particules ultrafines

La composition chimique des aérosols a été déterminée à l'aide d'un aethalomètre et d'un HR-ToF-AMS. L'aerosol mass spectrometer déployé à Grande-Synthe et à Douai mesure les concentrations de différentes familles chimiques à raison d'une valeur toutes les 5 minutes. Afin de comparer ces valeurs avec les données horaires issues de WRF-Chem, il a été choisi de réaliser une moyenne glissante sur une heure. Ainsi on pourra comparer les concentrations d'ammonium NH_4 , de nitrate NO_3 , de sulfate SO_4 et de matière organique OC et la concentration totale de PM_{10} . L'instrument de mesure est calibré à partir de distributions granulométriques d'aérosol de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) contrôlé par un SMPS. Les concentrations mesurées sont donc des concentrations en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ équivalentes en nitrates. De plus, il est admis de faire l'hypothèse que le coefficient de réponse global de l'appareil est de 0,50. Ce coefficient est appliqué à toutes les concentrations mesurées.

Un aethalomètre a été utilisé en aval d'un tête de prélèvement de $\text{PM}_{2,5}$. Celui-ci mesure la concentration de black carbon (BC) au sein des $\text{PM}_{2,5}$ à raison d'une mesure toutes les 10 minutes. Ces valeurs ont également été moyennées sur une heure afin de permettre la comparaison avec les valeurs obtenues par simulations avec WRF-Chem

5.4 Résultats

Les résultats de cette étude sont présentés dans l'article **Modelling the chemically speciated $\text{PM}_{2.5}$ over the French Northern region using the WRF-Chem system coupled with EMEP and regional emission inventories** soumis pour publication au journal Atmospheric Environment.

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

Modelling the chemically speciated PM_{2.5} over the French Northern region using the WRF-Chem system coupled with EMEP and regional emission inventories

M. Mendez¹, D. Petitprez¹, P. Lebègue¹, V. Fèvre-Nollet¹, R. Borge³, N. Visez¹, V. Creann², V. Riffault²

¹ Laboratoire de PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, PC2A, UMR 8522 CNRS/Lille 1, Université Lille1, Villeneuve d'Ascq, F-59655, France

² Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai, Douai, F-59508, France

³ Department of Chemical and Environmental Engineering, Technical University of Madrid (UPM), c/ Jose Gutierrez Abascal 2, 28006 Madrid, Spain

Presenting author email: maxence.mendez@gmail.com

Abstract

A data processing system, the European Emission Adaptation SYstem for WRF-Chem model (EASYWRF-Chem) has been developed to generate chemical information compatible with the WRF-Chem requirements from any emission inventory based on CORINAIR. Using the RADM2 mechanism, we converted "emission species" into "model species" using the SAPRC methodology. An aerosol chemical speciation profile processing completes EASYWRF-Chem. Coming from the adaptation of US EPA PM_{2.5} profiles (Lumbreras *et al.*, 2008), those data separate the unspiciated PM_{2.5} emission into five chemical families: sulphate, nitrate, elemental carbon, organic aerosol and unspiciated aerosol. The same chemical families have been quantified during four measurement campaigns on two sites in the French northern region. It included winter and summer measurements using a High Resolution – Time of Flight – Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS). This instrument provides hourly resolved PM₁ concentrations over the same chemical families. It permitted to assess the modelling system efficiency and performance by statistical comparison with the simulated aerosol concentrations. Finally, it reveals that EASYWRF-Chem simulations respectively overestimate the PM₁₀ concentrations of +30% and +4% for summer and winter periods. The statistical analysis of PM_{2.5} concentrations shows that, in the summer, WRF-Chem overestimates them by +1% while, in the winter, the concentrations are underestimated by -14%. Particulate organic matter concentrations in PM_{2.5} are underestimated but hourly variations of concentrations are well simulated. Sulphates concentrations are not correlated to the observed concentrations, the average concentration is underestimated. Nitrate concentrations are overestimated by a factor of two but variations are fairly well represented. Ammonium particulate matter is well

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

represented. Black carbon (BC) measurements reveal that EASYWRF-Chem forecast performance is higher in winter than during summer when BC concentrations are very low.

Keywords: Air quality; Atmospheric emissions ; Emission preparation for modelling ; Europe

Introduction

In a press release, the European Union is urging France to comply with EU air quality standards (IP/10/1420). The European commission judges that France has so far failed to effectively tackle excess emissions of tiny airborne particles known as PM10. France is alerted because, in 16 areas in the country, the 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ daily concentrations limit is exceeded for more than 35 days per year. From those 16 areas, the European commission reports three metropolitan built-up areas in the French northern region and, equally, the rest of the French northern region. It represents 12.000 km^2 populated by 4 million inhabitants. The heavy industrialization of the region contributes to a large amount of the NOX and particulate matter emissions. In this context, air quality modelling is necessary to analyse the origin and the future of pollutants. Air Quality Models are very important to help enforce an emission reduction policy. So it is necessary to evaluate their performance to reproduce past pollution episodes in order to make sure that the emission scenario derived from reduction policies are relevant to help decision-making. Moreover, air quality models are useful for atmospheric research. Sensitivity studies highlight the lack of knowledge to describe some atmospheric processes. The lack of information about aerosol chemical and physical properties in modelling systems is one of the future research challenges to improve the accuracy and quality of chemical weather forecasting (Kukkonen, Olsson et al. 2012). Furthermore, it is a critical step to enhance the emission reduction policies and the knowledge about aerosol impacts over radiative forcing, cloud interaction and health.

Simultaneously, we would like to add a chemical speciation to the air quality forecasts. This aim is reached while building an anthropogenic spatialized emissions inventory made to suit with the WRF-Chem model requirements. For a decade, field measurements and laboratory experiments have led to a better description of the particle chemical composition and the atmospheric heterogeneous reactivity. Such new information should be implemented in the air quality models. Those air quality simulations can be useful to determine how important the heterogeneous processes are in the chemical balance of the main tropospheric oxidants or the evolution of the chemical composition of aerosols. To achieve this goal, WRF-Chem has been

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

chosen as the most suitable model because of the KPP module (Kinetic PreProcessor) which permits to simulate the reactivity of new chemical families. To develop an Air Quality Modelling system able to simulate the aging of particulate matter will be useful to determine the missing key chemical reactions.

First, this study presents the methodology used to develop a European Emission Adaptation SYstem for WRF-Chem (EASWRF-Chem) in order to adapt European data to WRF-Chem while maintaining the integrity of information. Secondly, we present the implementation of aerosol chemical information coming from the work initiated by the UPM (Universidad Politecnica de Madrid) and the UCM (Universidad Complutense de Madrid) through the Rafael Borge (Lumbreras, Borge et al. 2008) and Roberto San José (San José, Pérez et al. 2010) previous studies. Borge et al. presented the Sparse Matrix Operating Kernel Emissions model (SMOKE) (Houyoux 2004) system adaptation to enable the use of the Spanish emissions inventory based on CORINAIR methodology without implementing it into an air quality model. Those works highlight all the difficulties in transferring European data to the US Environment Protection Agency (EPA) database and chemical speciation system without corrupting the data's integrity. On the other hand, San José et al. use the European chemical speciation data. Our work combines both architectures. We use European gaseous chemical speciation and US EPA particles chemical speciation. Finally, the simulation results will be statistically compared to atmospheric measurements. The weather forecast is validated with ground-based measurements from the Météo France network. The controlled pollutants concentration simulation is validated with the ATMO network which measures the concentrations of ozone, nitrogen dioxide and particulate matter. Moreover, field campaigns were carried out with a High Resolution – Time of Flight – Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS) measuring the chemical composition of the ultrafine particulate matter (diameter < 1 μ m) and with an aethalometer measuring the black carbon concentration in the PM_{2.5}. With those measurements, the EASYWRF-Chem system will be validated. The EASYWRF-Chem performance is characterized according to the season.

1. Methodology

1.1. WRF-Chem model

This study is based on the air quality model WRF-Chem . WRF-Chem 3.4 has been implemented and is coupled with the ARW meteorological model (Advanced Research WRF) (Grell, Peckham et al. 2005), (Fast, Gustafson et al. 2006). The main parameterizations chosen for this study are

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

detailed in table 1. We chose the RADM2 chemical mechanism. The aerosol physics is described by MADE while SORGAM details the AOS formation.

Process	WRF – WRF-Chem option
Microphysics	Lin <i>et al.</i> Scheme (Lin, Farley et al. 1983)
UV radiation	RRTM scheme (Mlawer, Taubman et al. 1997)
IR radiation	RRTMG scheme (Mlawer, Taubman et al. 1997)
Surface layer	Monin-Obukhov (Janjic Eta) scheme
Land-surface model	Unified Noah Land-Surface model
PBL model	Mellor-Yamada-Janjic TKE scheme (Janjić 2001) (Nakanishi and Niino 2006)
Cumulus parametrization	New Grell scheme (G3)
Photolysis	Madronich photolysis (TUV) (Madronich 1987)
Chemical mechanism	RADM2 (Stockwell, Middleton et al. 1990)
Aerosol model	MADE/SORGAM (Ingmar J. Ackermann 1998) (Schell, Ackermann et al. 2001)

Table 1 : ARW – WRF-Chem parameters

In this study, meteorological input data come from NCEP (National Center for Environmental Prediction). We used 6-hour resolved global data. Those reanalyses are delivered with a horizontal resolution of 1° (DS 083.2) on 26 vertical levels. They are recommended for WRF modelling at meso-scale (Zinin, Teptin et al. 2007; Ying, Tie et al. 2009). Finally, the Guenther biogenic emissions scheme has been used (Guenther, Zimmerman et al. 1994; Simpson 1995).

1.2. Gas phase reactivity

The gas phase chemical mechanism RADM2 (Regional Acid Deposition Model 2) has been developed by Stockwell (Stockwell, Middleton et al. 1990). This model provides a reduced mechanism allowing an acceptable compromise between accuracy and necessary resources (Stockwell and Gross 2003). It includes 14 inorganic species, nitrogen, oxygen and water and 42 organic species. The organic chemistry is described with 26 organic species and 16 peroxy radicals. Those species are lumped species sorted by molecular structure and reactivity. RADM2

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

treats 63 species, 21 photolysis reactions and 136 chemical reactions. The concentrations species are resolved at the same time step as the physical parameters.

1.3. Aerosol properties

The heterogeneous chemistry mechanism consists of two aerosol modules. MADE (Modal Aerosol Dynamics for Europe) treats the aerosol dynamics (Ingmar J. Ackermann 1998). SORGAM (Secondary Organic Aerosol Model) model the secondary organic aerosol (SOA) formation and evolution (Schell, Ackermann et al. 2001). The MADE-SORGAM mechanism represents the size distribution of the fine particle ($d < 1 \mu\text{m}$) with 2 log-normal functions. Those modes are defined by their mean diameter, standard deviation and total mass. SORGAM treats the nucleation, condensation and coagulation of aerosol processes. The condensation scheme comes from the Binkowski work (Binkowski and Shankar 1995). Coagulation processes come from Binkowski and Whitby studies (Whitby 1977; Binkowski and Shankar 1995). The most important process leading to secondary aerosol formation in SORGAM is the homogeneous nucleation of the sulphuric acid/water mix (Zhang, Hu et al. 2005).

1.4. Domains

Our simulations are running 3 nested domains (Table 2). The first domain is created to cover western and central Europe and a part of the Atlantic Ocean with a 45x45 km resolution as shown in figure 1. This domain provides information about the synoptic and general circulation over Europe. It is very important because the French northern region weather is mostly influenced by the general circulation due to its orographic situation but increases the computing time (Schürmann, Algieri et al. 2009). The second domain is an intermediate domain and covers most of the European western countries with a 15x15 km resolution. This third domain is our regional study domain. It covers the North of France, the south western part of England and the Benelux countries. With a 5x5 km, this domain permits us to accurately model the chemical and weather situation over the French northern region while considering London, Paris and Benelux Emissions (Schürmann, Algieri et al. 2009).

Domain	Horizontal resolution (km)	X - Grids	Y - Grids	Time step (s)
1	45	85	85	360
2	15	112	109	120
3	5	151	145	40

Table 2: Resolution, numbers of grids and time step of the WRF domains used in this study

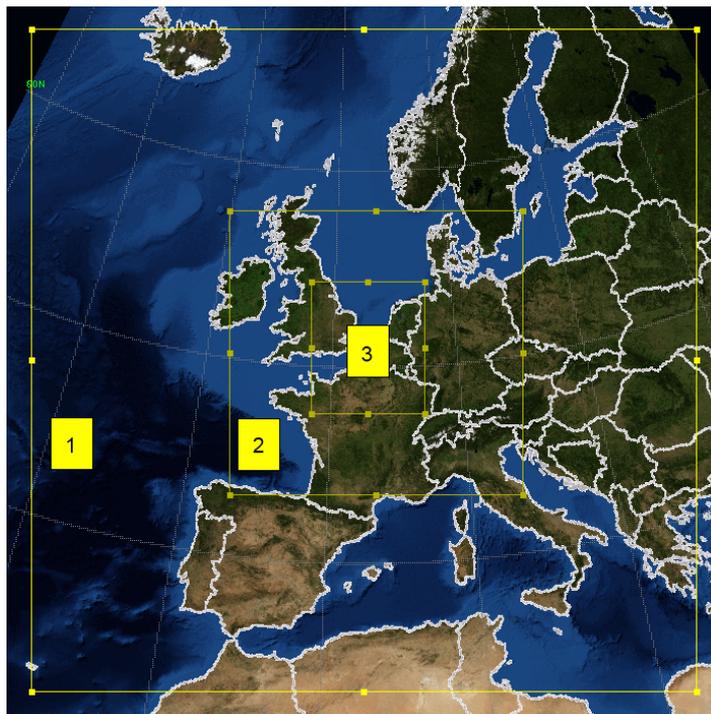


Figure 1: View of the 3 simulated WRF domains

2. Emissions

The EMEP (European Monitoring and Evaluation Program) emission inventory has been developed by the CEIP (Center on Emission Inventories and Projections). This emission inventory provides spatially resolved pollutants emissions for the European continent. The data are also sorted by SNAP code level-1 (Selected Nomenclature for Air Pollution organized in three levels) and countries. In the study, we used 50x50 km grid spacing data. The EMEP emission inventory lists the mass of the particulate matter $PM_{2.5}$ and the coarse PM (PM_{COARSE} corresponding to the mass of particles between 2.5 and 10 μm diameter) emitted. It also provides the quantities of gaseous pollutants such as nitrogen oxides (NO_x), sulphur oxides (SO_x), carbon monoxide (CO), non methane volatile organic compounds (NMVOC), ammonia (NH_3). Its low resolution does not allow us to model the air quality with a good agreement on a regional scale. However the EMEP inventory generates pollutant emission information for the surrounding areas of French Northern region. The EMEP 2010 inventory (revised in 2012) has been used in this study since the 2012 inventory is not yet available.

The regional Nord-Pas de Calais emission inventory has been carried out by the PC2A laboratory and the CE - EMD (Chemistry Environment – Ecole des Mines de Douai) laboratory (Martinet 2004). It has been built according to the CORINAIR methodology (EEA-EMEP 2003) from socio-economical data provided by the INSEE (National Institute of Statistics and Economical Studies)

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

and activity specific emissions factors. Those data produce emissions for each town in the French Northern region detailed up to the third SNAP level. They permit to obtain emissions with a higher spatial resolution than the EMEP ones. The regional emission inventory describes 1,400,000 emissions data distributed over 1,546 townships and 113 SNAP categories. The regional emission inventory treats the particulate matter as total suspended particles (TSP), persistent organic pollutants (POP) and the main gaseous pollutants such as nitrous oxides (NO, NO₂), sulphur oxides (SO₂), methane (CH₄), volatile organic compounds (VOC) and benzene (C₆H₆).

Thus, we can generate gridded emissions data with any resolution or projection thanks to the cartographic database BDCarto. It provides the township coordinates under a Lambert conformal projection.

3. Dataset generation

The objectives of EASYWRF-Chem are to create emission dataset suitable to WRF-Chem requirements from the EMEP and the regional inventories. As shown in table 3, EASYWRF-Chem makes a temporal allocation of the annual inventories, a chemical speciation to fit with the chemical mechanisms RADM2 and MADE/SORGAM and finally interpolates the emissions data over the WRF-Chem gridding system.

DATA	Input 1 : EMEP	Input 2 : Regional inventory	Output : WRF-Chem
Temporal resolution	Annual	Annual	Hourly
Spatial resolution	50x50 km Polar stereographic projection	Township referenced Lambert 93	From 1x1 km
Species	NMVOC, CO, NO _x , SO _x , PM _{2.5} , PM _{COARSE} , NH ₃	VOC, CO, C ₆ H ₆ , CH ₄ , NH ₃ , NO _x , SO _x , TSP	42 RADM2 species 5 MADE/SORGAM species
SNAP level	1 st XX-00-00	3 rd XX-YY-ZZ	-
Units	ton/year	kg/year	Gas : mol km ⁻² h ⁻¹ aerosol : µg m ⁻² s ⁻¹

Table 3: Input and output data processed in EASYWRF-Chem

3.1. Temporal allocation

First, we apply monthly distributed profiles. Those profiles come from the Emissions Inventory Guidebook CORINAIR. They are specific to the activity (SNAP level-1) and the emitting country. Then, hourly resolved emissions are created using hourly profiles. Those are specific to the

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

activity (SNAP level-1) and the weekday. Three weekdays are differentiated: business days (from Monday to Friday), Saturdays and finally Sundays and Holidays. Emissions are calculated from equation 1.

$$E_{H-EMEP-SNAP} = \left(\frac{k_M}{\sum_1^{12} k_M} \right)_{EMEP} \times \left(\frac{k_H}{\sum_M k_H} \right)_{M-SNAP} \times E_{INV} \quad \text{Eq (1)}$$

$E_{H-EMEP-SNAP}$ is the emission of an EMEP species emitted from the SNAP activity during the H hour of M month, k_M is the monthly coefficient corresponding with the SNAP-country duet, k_H is the hourly coefficient corresponding with SNAP-weekday duet, E_{INV} is the total annual emission of an inventory species. Finally, we obtain hourly resolved SNAP specific emissions of EMEP species. Then, it is necessary to apply the chemical speciation to convert the "EMEP" species into "model" species. The same treatment is also processed to the regional emission inventory using the French country codes.

3.2. Chemical speciation

All the atmospheric chemistry mechanisms do not use the same species and reactions to simulate the atmospheric reactivity. By crossing different sources, we built conversion matrices to enable the use of CORINAIR emissions inventories with mechanisms used in WRF-Chem.

The gas phase speciation is done in 2 steps. First, the EMEP emission inventory provides us annual emissions quantities for 7 chemical classes (SO_x, NO_x, CO, NMVOC, PM_{2.5}, PM_{COARSE}, and NH₃) while the regional inventory is divided into 8 chemical classes (SO_x, NO_x, CO, CH₄, VOC, C₆H₆, TSP, and NH₃). Those classes are chemically speciated into real species for each SNAP (level-1) thanks to the PORG3 – UK Report coefficients (PORG 1993) reported in the Passant *et al.* study (Passant 2002). The inventory species (INV) are converted into 270 real species (REAL). Each "INV-REAL" species couple has got as many coefficients (k_{spe}) as existing SNAP level-1 codes. Then, the SAPRC methodology (Carter 2010) allows us to convert "real" species into "model" species for the most used chemical mechanisms (RADM2, RACM2 ...).

This structure-reactivity association based methodology provides aggregation coefficients (k_{agr}) and reactivity coefficients (k_{reac}) weighted depending on the reactivity with OH radical when it is known. EASYWRF-CHEM 1.0 converts the 270 "real" species into 42 "RADM2" species. Each INV/REAL/RADM2 species triplet has got SNAP specifics coefficients. The model species emission is evaluated with the equation (2) where M_{real} is the molar mass of the real species.

$$E_{RADM} = \sum_{SNAP=1}^{10} \left(\sum_{EMEP} \left(\frac{k_{spe} \times k_{agr} \times k_{reac}}{M_{real}} \right)_{INV-REAL-RADM} \times E_{INV} \right) \quad \text{Eq (2)}$$

3.3. PM_{2.5} speciation

Previous works (Lumbreras, Borge et al. 2008) established analogies between the European activities classification (SNAP) and the American one (SCC : Source Classification Code). Those analogies have permitted to use the speciation profiles from the SPECIATE 4.2 database (US-EPA 2008) and, finally, to link 62 different profiles to the SNAP activities (level-3). Each profile separates the PM_{2.5} into 5 chemical classes: nitrates (NO₃⁻), primary organic particles (POA), elementary carbon (EC), sulphates (SO₄²⁻) and non speciated aerosol (*remaining* PM_{2.5}).

A similar method to the gas phase speciation is applied to convert the TSP emissions to PM₁₀ and PM_{2.5}. Then the PM_{2.5} is separated into the 5 chemical classes according to the profiles attributed to the emitting activity (SNAP level-3). If no agreement is found between the SNAP level-3 code (XX-YY-ZZ) and profiles codes, EASYWRF-CHEM attributes the SNAP level-2 code (XX-YY-00) corresponding profile. Likewise, SNAP level-1 (XX-00-00) profile is chosen if none matches with the SNAP level-2 code. This method permits to attribute the most precise possible profile for each SNAP category.

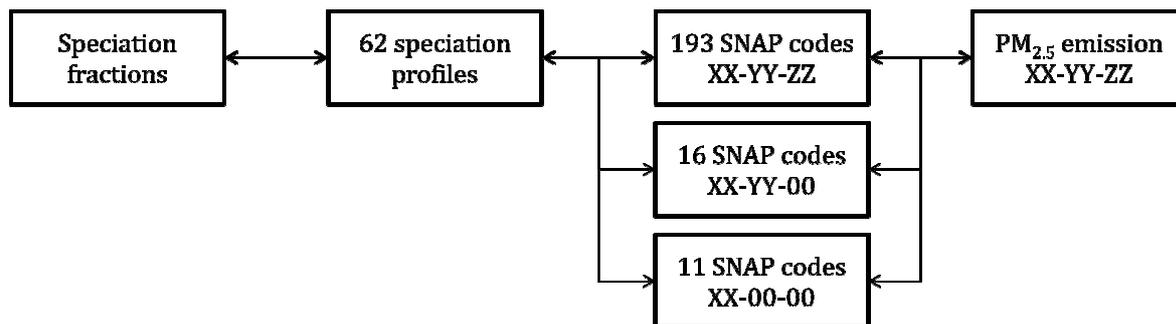


Figure 2: Speciation fractions attribution according to the SNAP code emission

3.4. Spatial distribution

To assign the emissions data to the WRF-Chem matrix system, an algorithm calculates the coordinates and the surface of each mesh of the WRF-Chem grid. We assume that the amount of the attributed emissions coming from emission inventories surfaces is proportional to the shared ratio surface. The total emission in a mesh is calculated while summing all the contributions. The emissions are calculated using equation 3.

$$E_{G-WRF} = \sum_{G-INV} \frac{E_{INV} \times S_{SHARE}(G-WRF;G-INV)}{S_{INV}} \quad \text{Eq (3)}$$

E_{G-WRF} is the attributed surface coming from a WRF-Chem domain grid G-WRF, E_{INV} is the calculated emission for the inventory grid G-INV or the corresponding town, S_{SHARE} is the shared surface between the WRF and the inventory grid, S_{INV} is the EMEP mesh surface or the town

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

surface for the regional inventory. The same method is applied on the regional inventory to attribute a town emission to WRF grid emission as function of the shared area between them.

3.5. Measurements

EASYWRF-WRF-Chem simulations are compared to ground-based measurements. Meteorology modelling has been statistically evaluated by comparing the results to Météo France hourly resolved measurements. Temperature at 2 m (T), relative humidity (RH), rain fall (RF), wind speed (WS) and wind directions at 10 m (WD) have been used to evaluate the agreement between modelling and measurements coming from 16 stations across the French northern region.

NO₂, O₃, PM_{2.5} and PM₁₀ simulated concentrations have been compared to the ATMO-Npdc measurement stations network. It includes 22 stations over the French northern region providing hourly resolved data.

Aerosol composition measurements have been realized by the Chemistry Environment Department of the Douai engineering school [Crenn, 2012 in preparation]. An Aerodyne HR-ToF-AMS (DeCarlo, Kimmel et al. 2006) was deployed on 2 sites: Douai and Grande-Synthe. The HR-ToF-AMS quantify the sulphate, nitrate, ammonium, chlorides and organic matter in the PM₁ fraction as function of the size distribution of particulate matter (Aiken, Salcedo et al. 2009). The Grande-Synthe station is an industrially influenced urban site close to the North Sea and makes the air quality modelling difficult. We can see in the figure 3 that the station is located to the west of an urban area (in blue). An industrial harbour, with petroleum processing and iron production industries, is situated from the North to the North-West of the station (in red). Agricultural zones are located around those areas (in green). Douai is considered as an urban site and is surrounded by agricultural area as shown in figure 4.

HR-ToF-AMS measurements have been performed on both sites in winter and summer seasons during about 30-day periods. The HR-ToF-AMS measures the chemical composition of particles with an aerodynamic diameter under 1 µm every 5 min. Those data are averaged over one hour. Black Carbon concentrations in the PM_{2.5} fraction are measured every 10 minutes by an aethalometer and are also averaged over one hour to be compared with hourly resolved WRF-Chem output data. EASYWRF-CHEM is evaluated by comparing WRF-Chem simulations to measurements. Then, observations and simulated concentrations of the PM_{2.5} chemical families are statistically compared with the standard statistical tools presented in appendix A. In this study, we use the Mean Bias (MB), the Mean Normalized Bias Error (MNBE), the Mean Normalized Gross Error (MNGE) and the Pearson's correlation factor (r).

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

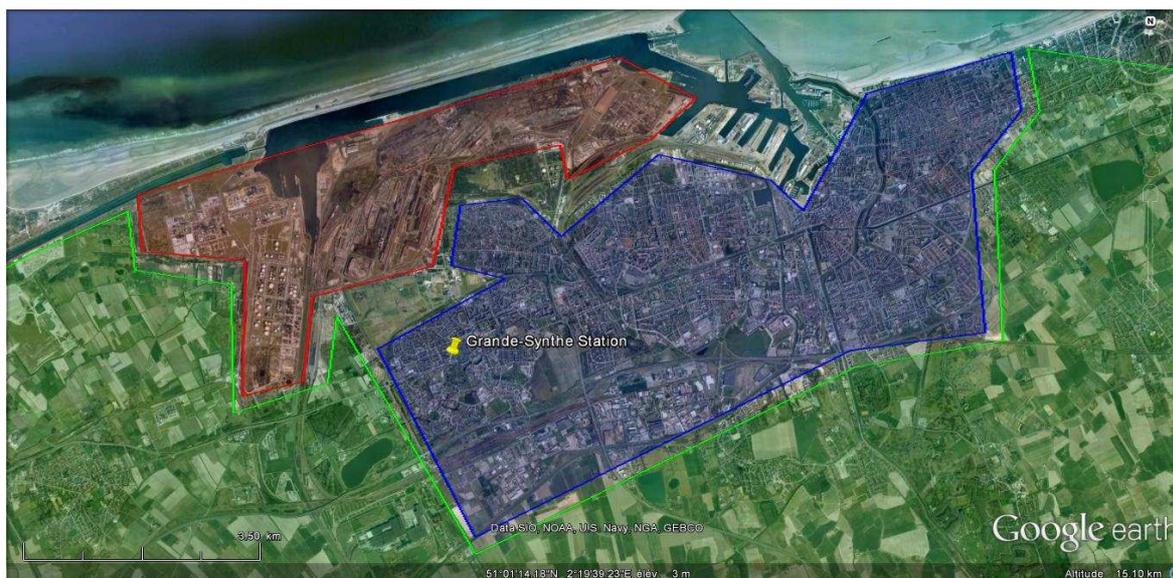


Figure 3: Grande-Synthe measurements site. Red, blue and green areas respectively represent industrial, urban and agricultural areas.



Figure 4: Douai measurements site. Blue and green areas respectively represent urban and agricultural areas.

4. Results

The EASYWRF-Chem system simulated the chemical weather forecasts over 4 measurement periods. It corresponds to the four field-measurements campaign when the HR-ToF-AMS and the aethalometer were deployed. The simulations of the meteorology and controlled pollutants concentrations are validated over the same four periods.

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

<i>Campaign</i>	<i>Start date</i>	<i>End date</i>
1 – Douai	15/11/2010	13/12/2010
2 – Grande-Synthe	30/05/2011	22/06/2011
3 – Douai	04/07/2011	05/08/2011
4 – Grande-Synthe	04/01/2012	16/02/2012

Table 4: Simulated periods corresponding to the HR-ToF-AMS measurements

4.1. Validation of input data integrity

The EASYWRF-Chem code has been developed using the Python programming language version 2.7. Algorithms defining the EMEP, regional inventory and WRF-Chem projection maps and grids have been coded to adapt the program to any European domain and resolution. EASYWRF-CHEM has been used to generate emission over the three WRF domains. The high-resolution domain (domain 3) is centred on the French Northern region and includes Belgium, the Netherlands and parts of France and England. The biggest cities surrounding the Northern French region such as Paris, London, Brussels and Amsterdam are included in the domain. This domain is divided into 151x145 meshes with a 5x5 km resolution. Each mesh is divided into small finite surfaces, named here pixels, a mesh emission is obtained by summing the individual emissions of the pixels contained in it. EASYWRF-CHEM checks if the pixels are located in the French Northern region. If so, EASYWRF-CHEM uses PostGIS requests. PostGIS is an open source geographic information system (GIS) working with PostgreSQL linking the township name and code corresponding to the pixel's coordinates. Thanks to this, EASYWRF-Chem can easily load the corresponding emissions. If the pixel is not located over the French Northern region, EASYWRF-Chem attributes the EMEP grid corresponding emissions. The amount of pixel can be changed from one to several hundreds. The emission surface is assumed to be the emission of the pixel center. Since the EMEP grid surface (2500 km²) is a hundred times bigger than our WRF-Chem domain grid surface (25 km²), it is not necessary to choose a high-level discretization because the computation time is proportional to the amount of pixels. Contrariwise, some townships can be smaller than the surface pixel and may be ignored, so a treatment with a high number of pixels is preferred to ensure the data integrity over the regional inventory. With 25 pixels, each mesh is defined while summing the emissions of 1km² surfaces. In this case, all emissions townships are considered. On the contrary, with a 5x5km resolution (1 pixel/mesh) emissions of 4 townships over 1425 are ignored by the system and replaced by the emissions of the surrounding townships but EASYWRF-Chem runs 20 times

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

faster. An alternative solution would be to upgrade the resolution over the Northern French region and downscale it over European areas where EASYWRF-Chem uses EMEP emissions data. It permits to increase the precision without impacting the computation time. The domains 1 and 2 are spatially resolved at respectively 15x15 km and 45x45 km which is larger than most of the township of the French northern region. Moreover, they are used to bring boundary condition information on the domain 3. For those reasons, EASYWRF-Chem only uses the EMEP inventory to generate their respective emissions datasets.

4.2. Regional emissions

The total NO_x emissions over the French northern region are estimated to be 85,056 tons/year. It shows that main activities are located in the Dunkerque/Grande-Synthe area. Moreover the main NO_x producing activities are SNAP 01.01.00 (Public power plants); SNAP 03.03.02 (Steel and Iron production); SNAP 08.02.00 (Railway traffic (channel between UK and France)); SNAP 04.01.01 (Petroleum products processing); SNAP 03.03.11 (cement production); SNAP 03.03.14 and 03.03.15 (Glass production). The most emitting 1st level SNAP categories in the French northern region for NO_x are SNAP 7 (35%) and SNAP 3 (25%).

The total annual emission of TSP (Total Suspended Particulate) is estimated to be 27,685 ton/year. The most emitting categories in the French northern region are SNAP 2 (38%), SNAP 10 (29%) and SNAP 3 (18%). Because SNAP 2 and 10 respectively describe the residential heating and the agriculture and forestry activities, the spatial repartition of TSP emissions is relatively well distributed over the region except for 3 industries. The thermal power stations located in the French northern region and the steel and iron production plants of the Dunkerque area respectively contribute to 10.6 and 7.3 % of the total annual emissions.

The total VOC emission is estimated to be 85,123 ton/year essentially distributed on the SNAP categories 6 (41%) and 7 (21%). There is no main punctual emitting activity but it appears that 3 of the 9 most emitting categories are located in Dunkerque and contributes to 4% of the total annual emissions of VOC (SNAP 04.05.27; 06.01.06; 04.01.01). The SNAP category 06.01.00 describes the car and boat painting industry and represents 6 of the 9 most emitting activities of VOC in the region.

SO_x emissions are estimated to 61,954 ton/year and are mainly assigned to the SNAP categories 3 (31%), 4 (28%) and 1 (24%). Industrial plants in the Dunkerque area (Oil refinery, aluminium, steel and iron production) and public thermal power plants are the principal punctual emitters. Finally, more than 25% of the SO_x are emitted in the Dunkerque/Grande-Synthe area by 3 of the 7 main emitters (SNAP 04.01.01; 03.03.02).

4.3. Meteorology validation

This part reports the statistical analysis of weather forecast performance of the EASYWRF-Chem system over the French northern region. Mean observations and mean simulations are averaged over the 4 times series of the meteorological parameters and are displayed on table 5. The statistical analysis has also been split according to the seasons. The results are reported in appendix B and typical time series corresponding to the Douai station are reported in appendix C.

In the winter, the temperature is simulated with a correlation of 0.90 and a negative bias of -0.34°C. In the summer, the negative bias is accentuated to -1.98°C and the correlation factor decreases to 0.83. The temperature underestimation is due to daily minima underestimations.

Relative Humidity is always high whatever the season, RH is overestimated by WRF-Chem with a MNBE of 11%. It is reproduced with correlations of 0.63 and 0.67 respectively in winter and summer with mean normalized bias errors of 4 and 8%.

Wind speeds are correctly modelled with a correlation of 0.74 but overestimation of 1.22 m/s. It appears that the lowest observed wind speeds are overestimated. Wind direction is generally well reproduced with a mean bias equal to 21°. This behaviour has previously been observed in other WRF-Chem studies (Zhang, Wen et al. 2010). There is no major difference in wind speed and wind direction modelling according to the season.

Rainfall measurements show that WRF is able to model the rain quantities but the low correlation factor ($r = 0.20$) indicates that the beginning of rain fall episodes are generally wrongly predicted. Finally, meteorological parameters are generally well simulated over all the simulated periods.

	T (K)	RH (%)	WS (m.s ⁻¹)	WD (°)	RF (mm)
Mean Obs	284.10	80.26	4.02	191.15	0.07
Mean Mod	282.68	86.85	5.09	205.50	0.09
r	0.85	0.65	0.74	0.57	0.20
MB	-1.41	6.40	1.22	21.03	0.01
MNBE	-0.49	11.27	46.40	32.23	-1.64
MNGE	0.61	11.74	36.13	66.19	7.67

Table 5: Comparison of WRF-Chem simulations with 16 Meteo France stations over all simulated periods.

4.4. Gas-phase pollutants validation

Measurements of the ozone and nitrogen dioxide concentrations have been provided from the ground-based ATMO stations network and are used to validate the gas-phase chemistry modelling over the regional domain. The observed and modelled average daily cycles for each season are displayed on figure 5, typical times series are reported in appendix D. In the winter, ozone production is overestimated. While the daily cycle is fairly well respected, the modelled concentrations are twice higher than observed concentrations. On the other hand, NO₂ concentrations are correctly simulated suggesting that NO and VOC concentrations modelling could be wrongly assessed and enhanced the ozone formation. In the summer, night-time NO_x emission is overestimated while the daily mean concentrations are well represented. Ozone production is generally underestimated by WRF-Chem in summer periods. Moreover, the daily cycle is understated and implies that the amplitude's cycle is minimized and the maximum concentration is not well reproduced. That seasonal difference in the ozone concentration simulation alerts us on the accuracy of the VOC speciation and the temporal allocation of the annual emissions.

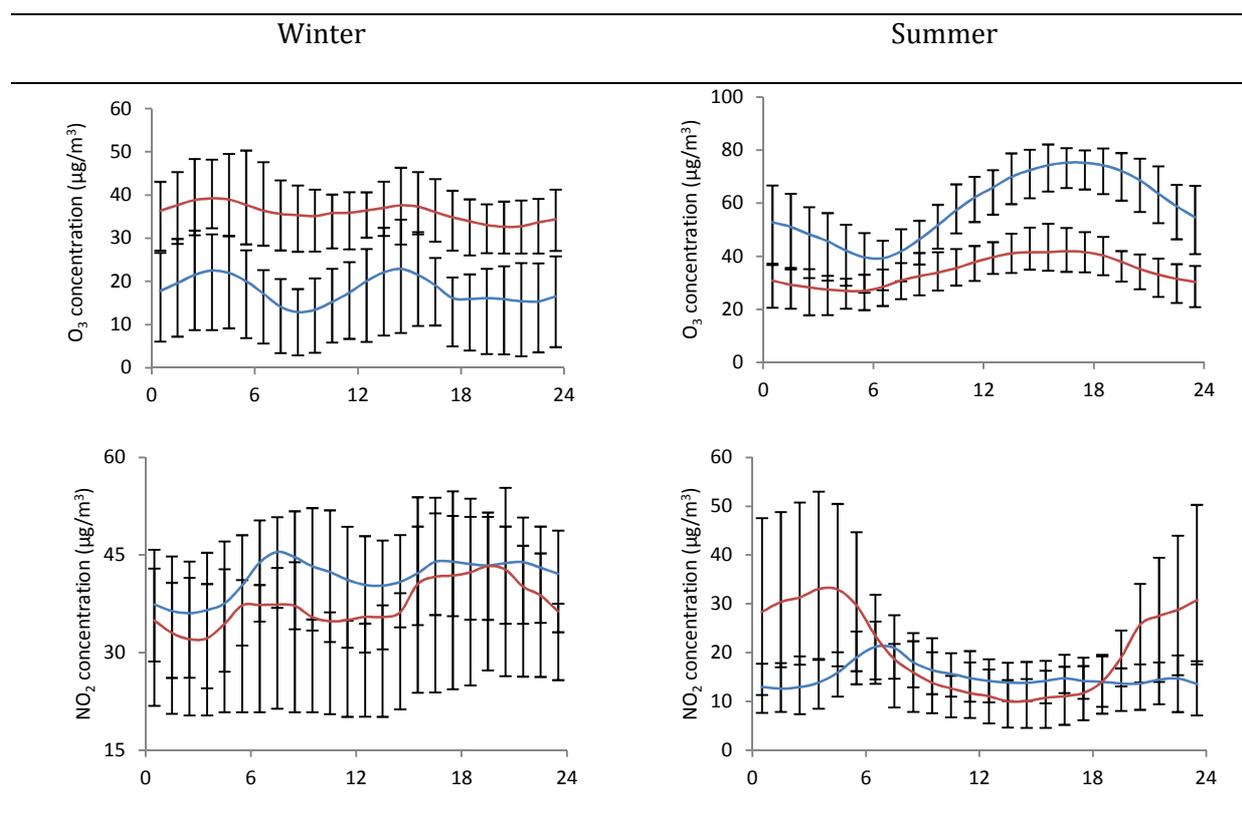


Figure 5: Comparison of nitrogen dioxide and ozone daily measurements (blue) at ATMO stations (22 stations) with EASYWRF-Chem simulations (red) according to the season. Bars represent 25% and 75% percentiles.

4.5. Particulate matter validation

This part presents measurements and simulations of aerosol concentrations. The results are presented according to the seasons. For each season, a detailed analysis of the aerosol concentrations, the chemical composition of PM_{10} and the black carbon concentration of $PM_{2.5}$ is presented with a statistical analysis comparing the observed and simulated concentrations. The time series are reported in appendix E. It should be noticed that, in this study, PM_{10} observations are compared to simulated $PM_{2.5}$. This comparison could not be relevant in term of mass but can provide us with information about daily variations. However, the PM_{10} contribution to the $PM_{2.5}$ has been assessed for each measurement campaign to estimate the accuracy of the comparison.

4.5.1. Summer campaigns

The $PM_{2.5}$ and PM_{10} concentrations are respectively monitored in 7 and 20 stations in summer. The chemical composition of PM_{10} and the black carbon concentration are measured in a single location during each field campaign. The statistical analysis of the summer season results are reported in table 6.

Grande-Synthe

During this period, PM_{10} concentrations are well represented ($r=0.69$) with a mean modelled concentration equal to $17.4 \mu\text{g.m}^{-3}$ compared to the observed concentration of $17.5 \mu\text{g.m}^{-3}$. PM_{10} concentrations are largely overestimated when wind brings air mass from the South-West indicating that the air mass coming from the French northern region and southern areas brings high concentration levels of pollutants. The total aerosol concentration of measured PM_{10} is very low, $2.65 \mu\text{g.m}^{-3}$. The Grande-Synthe measurements site is situated close to several main emissions sources with residential areas to the East; industrial metal production to the North; an oil refinery to the West and Agricultural areas to the South. The grid dimension is 5×5 km; the emissions from all the mentioned sources and the pollutants concentrations are considered to be homogeneous over the surface grid. Local effects cannot be well represented in the grid considering that wind direction is leading the particulate matter origin. The correlation factor highlights the EASYWRF-Chem ability to simulate the temporal variation of aerosol concentrations. The total particulate matter concentration is simulated with a correlation factor of 0.37. There is a poor correlation especially when the main wind direction is to the South West. Moreover, the $PM_{10}/PM_{2.5}$ ratio is not known because of the lack of $PM_{2.5}$ measurements during the HR-ToF-AMS measurement campaign. Thus, it is not relevant to compare the modelled and measured concentrations and this ratio must explain the overall overestimation. Nevertheless, the organics and sulphates concentration are underestimated and suggest that their respective

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

fractions of anthropogenic primary aerosols might be underestimated or that the leading physicochemical process leading to the SOA formation is not considered. Black carbon concentrations are also underestimated, the mean bias is $-0.47 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and there is no correlation between observed and simulated concentrations.

Douai

PM_{10} concentrations measured by the ATMO network are reasonably well represented with a mean normalized bias error of -8.7% . $\text{PM}_{2.5}$ concentrations are underestimated over the campaign, the normalized mean bias error is equal to -45% and the mean observed concentration is $19.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Moreover, we observe that particulate pollution episodes of the 28 and 29 of July are not simulated due to wind direction discrepancy: Meteo France measurements show prevailing southerly wind while an easterly wind is modelled. PM_1 concentrations measured with the AMS instrument are very low, the mean concentration is $3.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. The mean $\text{PM}_1/\text{PM}_{2.5}$ ratio is equal to 6% and suggests that the size distribution of 94% of the total mass of $\text{PM}_{2.5}$ is found between 1 and $2.5 \mu\text{m}$. For those reasons, comparing modelled $\text{PM}_{2.5}$ with observed PM_1 concentrations is not relevant although correlation factors could inform about the model's performance to reproduces trends in concentration changes according to the time.

Reasonably good correlations were found for organics, nitrates and ammonium concentrations modelling with respectively $r = 0.58, 0.53$ and 0.41 . It indicates that the processes involved in the formation of aerosol for those species are well described. A general behaviour like that observed in the Grande-Synthe summer campaign is highlighted here. Concentrations are underestimated for organics, black carbon and sulphates and reveal similar results to the summer – Grande-Synthe campaign.

Summer results summary

Finally, we can see that in the summer, it is not recommended to compare the concentrations of PM_1 monitored with an aerosol mass spectrometer with simulated $\text{PM}_{2.5}$. However, we can conclude that organics and sulphates are underestimated by the EASYWRF-Chem system. Moreover, the time profiles are fairly well represented for organics, nitrates and ammonium while there is a poor correlation between observation and modelling for sulphates and black carbon.

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

	OM	SO ₄	NO ₃	NH ₄	BC	Total (PM ₁ BC)	PM _{2.5}	PM ₁₀
Number of stations	1	1	1	1	1	1	7	20
Mean obs (µg.m ⁻³)	0.96	1.19	0.54	0.59	0.68	3.94	12.9	18.8
Mean mod (µg.m ⁻³)	0.24	0.40	2.46	1.63	0.27	14.54	10.6	19.4
r	0.50	-0.19	0.48	0.42	0.23	0.25	0.32	0.24
MB (µg.m ⁻³)	-0.72	-0.79	1.92	1.03	-0.42	10.60	-2.24	1.38
MNBE (%)	-54.1	303.2	271.4	433.3	-45.5	617.2	19.6	21.8
MNGE (%)	49.4	367.5	296.9	448.9	65.8	620.2	80.5	61.3

Table 6: Statistical analysis results of chemical composition and concentration of particulate matter in summer

4.5.2. Winter campaigns

The PM_{2.5} and PM₁₀ concentrations are respectively monitored in 7 and 21 stations in winter. The chemical composition of PM₁ and the black carbon concentration are measured in a single location during each field campaign. The statistical analysis of the summer season results are reported in table 6.

Douai

During the winter measurements period in Douai, the mean total concentration measured by the AMS is 22.92 µg.m⁻³ and is reproduced with a good agreement by EASYWRF-Chem (Mean mod = 22.49 µg.m⁻³) although the HR-ToF-AMS measures PM₁ while WRF-Chem output data are PM_{2.5}. The PM₁/PM_{2.5} ratio (comparing HR-ToF-AMS aerosol mass to the ATMO PM_{2.5} monitoring of the Douai station) indicates the mass contribution of PM₁ into the PM_{2.5} mass and is equal to 96%. Except for the sulphates concentrations, all the chemical species have correlation factors greater than 0.4 and show that the hourly profiles are reasonably well represented. Organic matter and sulphates concentrations are largely underestimated by WRF-Chem while nitrates and ammonium concentrations are fairly well simulated. The nitrates correlation factor $r = 0.4$ attests that the temporal variation of nitrates concentrations are generally well simulated but the MNBE is equal to -91% and means that the calculated concentrations are, on average, about twice lower than the observed values. Ammonium concentrations are well described, the MNBE is equal to -5.76%. Aerosol concentrations are generally well estimated except for periods when we observe discrepancies between observed and simulated wind directions. North-westerly wind directions are predicted while easterly winds are observed. It implies wrong predictions of

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

aerosol concentrations. The aerosol concentrations are underestimated at this period because observed aerosol concentrations in Douai result from transport and are not directly emitted at this location. The comparison between observed organic matter concentrations and the sum of simulated organics and unspiciated $PM_{2.5}$ concentrations shows that the correlation factor increases to 0.49 and the MNBE decreases to -2.40%. These results suggest that a large part of the unspiciated aerosol emitted by the EASYWRF model could be organic matter but this assumption needs to be confirmed throughout the measurement campaign.

Grande-Synthe

During the winter measurements period in Grande-Synthe, the overall concentration of $PM_{2.5}$ is overestimated by a factor 2. As in the Grande-Synthe Summer campaign, local effects override the behaviour of measured aerosol. The punctual measurements in a complex location don not highlight a general situation. However, we can see that south-westerly winds imply higher correlation than during the Grande-Synthe – summer campaign. Except for sulphates concentrations, the correlation factors are greater than 0.40. The general behaviour highlighted in the previous measurements campaigns is observed here. Modelled nitrates concentrations are largely overestimated and contribute to 45% of the $PM_{2.5}$ mass while the observation shows us that nitrates contribute to 10% of the measured aerosol concentrations.

Organics, Nitrates and Black Carbon are underestimated. As black carbon comes from combustion processes like residential heating, in the winter, black carbon emissions are higher than during the summer and account for the higher concentrations observed. Moreover, since Black Carbon is not chemically transformed in the atmosphere, this species can be seen as a marker for combustion processes. Observed concentrations are still underestimated with a mean normalized bias error equal to -60% but the correlation factor is equal to 0.51 and means the time profiles are well represented. The underestimation of concentrations shows that the Black Carbon fraction in the emitted particles should be increased.

Winter results summary

Finally, we have seen that EASYWRF-Chem overestimates the nitrates, ammonium and total concentration of particulate matter but the time profiles are presented in a quite a good agreement. Organics, Sulphates and Black Carbon concentrations are underestimated but black carbon and organics concentrations changes are well represented as reported in table 7.

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

	OM	SO ₄	NO ₃	NH ₄	BC	Total (PM ₁ BC)	PM _{2.5}	PM ₁₀
Number of stations	1	1	1	1	1	1	7	21
Mean obs (µg.m ⁻³)	5.15	2.92	4.75	2.69	1.35	16.22	28.87	29.85
Mean mod (µg.m ⁻³)	0.79	0.41	9.31	2.90	0.24	21.69	19.40	24.77
R	0.42	0.19	0.41	0.47	0.51	0.42	0.39	0.34
MB (µg.m ⁻³)	-4.35	-2.51	4.56	0.21	-1.12	5.47	-9.52	-5.12
MNBE (%)	14.6	49.4	527.6	319.2	-61.3	-62.6	-13,1	4,1
MNGE (%)	75.9	121.9	645.6	357.7	76.4	80.8	51.3	50.0

Table 7: Statistical analysis results of chemical composition and concentration of particulate matter in winter

4.5.3.General results

PM₁₀ and PM_{2.5} have been measured by the ATMO network at respectively, 21 and 7 stations over the French northern region. About PM₁₀, the normalized mean bias errors are equal by +30% and +4% respectively for summer and winter periods. The statistical analysis of PM_{2.5} concentrations shows that, in the summer, WRF-Chem overestimates them by +1% while, in winter, the concentrations are underestimated by -14%. The monthly distribution of emissions used in EASYWRF-Chem should probably be revised.

We observe that there is a good agreement in winter season while WRF-Chem overestimates total concentrations during summer periods. PM_{2.5} concentrations are in good agreement in winter with a mean bias equal to 4.6 µg.m⁻³ but in summer the overestimation is more pronounced with a mean bias of 10.5 µg.m⁻³.

Particulate organic matter is underestimated by the emission inventory and the SORGAM mechanism is outdated and produces very low SOA concentrations.

The first winter campaign results suggest that the unspciated aerosol from the emission inventory could explain the missing organic aerosol but this assumption is not verified in the other measurements periods and cannot be confirmed.

Sulphates concentrations are underestimated over both periods and there is no agreement on the time variation. This can be attributable to the aerosol speciation profiles underestimating the sulphates or the SORGAM model not considering each secondary aerosol process involving gas phase SO₂. Since SO₂ measurements are not realized over the French northern region, it is

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

impossible, in this study, to determine if SO₂ concentrations are correctly modelled; an SO₂ measurement network would be helpful in the understanding of sulphate aerosol formations. Tuccella *et al.* study (Tuccella, Curci et al. 2012) modified the gas-phase speciation of SO₂ to convert 5% of the SO₂ emission into SO₄ particulate matter. This “phase conversion bypass” highlights the SORGAM's low ability to reproduce the SO₄ production from the gas-phase SO₂ transformation.

Nitrate concentrations are overestimated by a factor 2 but the correlation factor is higher than 0.4 and shows that the processes involved in sulphates particles generation are well described. two explanations can be put forward:

- The speciation fraction of NO₃ in the anthropogenic emission process can be overestimated.
- The excess NO₃ comes from HNO₃ partitioning between particle and gas-phase. NH₄NO₃ particle phase is encouraged by the underestimation of ammonium sulphate (NH₄)₂SO₄ formation.

Ammonium concentrations are well modelled in the winter, concentrations are well represented (Obs mean = 2.69 µg.m⁻³ / Mod mean = 2.90 µg.m⁻³), are the correlation factor is equal to 0.47. In the summer the modelled mean concentration overestimates the observed one (1.63 µg.m⁻³ against 0.59 µg.m⁻³) but this can be due to difference in the size distributions of measured and modelled particles.

Chlorides were also measured with the HR-ToF-AMS but no correlation has been brought out. Modelled concentrations only result from a sea salt aerosol formation scheme and chlorides aerosols are not included in the anthropogenic emission inventory. Therefore, the chloride variations are not correlated and the concentrations are not relevant either.

Black Carbon concentrations are underestimated with a mean bias of 0.75 µg.m⁻³. The temporal variation is better represented in the winter than in the summer when the measured concentrations are very low.

Previous results obtained in Tuccella *et al.* (Tuccella, Curci et al. 2012) confirm the WRF-Chem performance observed here namely:

- the MADE/SORGAM's poor ability to simulate SOA formation,
- the underestimation of the (NH₄)₂SO₄ formation favouring the NH₄NO₃ overestimation in the particle composition.

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

Though this previous study used different WRF-Chem parameters, domains, grid size and input data, it appears that the same conclusions can be drawn here. The RADM2/SORGAM reduced mechanism proves to be outdated and a more complex chemical mechanism would be preferable. Moreover, the SORGAM model is known to have shortcomings in terms of SOA formation coming from anthropogenic gas-phase species. Detailed chemical mechanisms will permit the use of a detailed VOC speciation as Kukkonen *et al.* recommend it in a recent review (Kukkonen, Olsson et al. 2012). The time profiles of all measurements periods are in good agreement as shown by the correlation factor ($r=0.46$).

Another lack in Air Quality Modelling is the offline emission generation. In terms of anthropogenic emission generation, emission from sources like residential houses should be generated online with the air quality model or, at least, the weather forecast model, because it is known that power or fuel consumption is directly correlated with the outside temperature (Fels and Stram 1986). Generating emission from two different emission datasets (with different resolutions and information levels) can also cause problems at their border regions of them.

Conclusion

EASYWRF-Chem 1.0 has been created mixing SMOKE data and CORINAIR methodologies. The emission generation system created allows the use of low (EMEP) and highly (Regional) detailed emission inventories and has been tested on the WRF-Chem model. The WRF-Chem has also been implemented on a European area with high resolution domains in order to evaluate the general performance of the modelling system by comparing with measurements networks. Meteorology, gas phase chemistry and particle phase composition have been evaluated simultaneously. Since $PM_{2.5}$ speciation modelling has never been evaluated over Europe with detailed emission inventories and with a high resolution modelling system, we statistically compared the simulated values with the measured ones in order to validate the chemical speciation of anthropogenic particles on a regional scale. The results presented above highlight the difficulty to model correctly all the processes involved in particulate matter formation, aging and loss. During the measurement periods we observed that, in winter, $PM_{2.5}$ were essentially constituted by ultrafine particles (diameter $< 1 \mu m$), and contrariwise, in summer the PM_1 fraction represented less than 10% of the $PM_{2.5}$ mass and do not allow us to conclude over concentrations differences. Those size distribution observations have not been generalized but must be considered in the analysis of our results.

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

Further studies should be done using the TNO-MACC emission inventory which has a higher resolution than the EMEP one or adding detailed emissions inventories of border regions like Belgium and the Netherlands because those regions are similar in terms of NO_x and particulate matter high concentrations problems.

Acknowledgments

The laboratory is part of in the IRENI Institute (Institut de Recherche en ENvironnement Industriel) which is financed by the Nord-Pas de Calais regional council and the European Regional Development Fund (FEDER). We would like to thank the UPM (Universidad Politécnica de Madrid) and particularly Rafael Borge for his help and the provided data. The numerical results presented in this paper were produced using the regional computational cluster supported by Université Lille 1, CPER Nord-Pas-de-Calais/FEDER, France Grille and CNRS. We thank the technical staff of the CRI-Lille 1 centre for their support.

Bibliography

- Aiken, A. C., D. Salcedo, et al. (2009). "Mexico City aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) – Part 1: Fine particle composition and organic source apportionment." *Atmos. Chem. Phys.* 9(17): 6633-6653.
- Binkowski, F. S. and U. Shankar (1995). "The Regional Particulate Matter Model 1. Model description and preliminary results." *J. Geophys. Res.* 100(D12): 26191-26209.
- DeCarlo, P. F., J. R. Kimmel, et al. (2006). "Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer." *Analytical Chemistry* 78(24): 8281-8289.
- EEA-EMEP (2003). CORINAIR Emission Inventory Guidebook. EEA technical report n. 30.
- Fast, J. D., W. I. Gustafson, Jr., et al. (2006). "Evolution of ozone, particulates, and aerosol direct radiative forcing in the vicinity of Houston using a fully coupled meteorology-chemistry-aerosol model." *J. Geophys. Res.* 111(D21): D21305.
- Fels, M. F. and D. O. Stram (1986). "Does PRISM distort the energy signature of heat-pump houses?" *Energy and Buildings* 9(1-2): 111-118.
- Grell, G. A., S. E. Peckham, et al. (2005). "Fully coupled "online" chemistry within the WRF model." *Atmospheric Environment* 39(37): 6957-6975.

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

Guenther, A., P. Zimmerman, et al. (1994). "Natural volatile organic compound emission rate estimates for U.S. woodland landscapes." *Atmospheric Environment* 28(6): 1197-1210.

Houyoux, M. R., Vukovich, J.M., Brandmeyer, J.E., Seppanen, C., Holland, A., (2004). *Sparse Matrix Operator Kernel Emissions Modeling System (SMOKE): User Manual, Version 2.1.*

Ingmar J. Ackermann, H. H., M Memmesheimer, A. Ebel (1998). "Modal Aerosols Dynamics Model For Europe : Development and First Applications." *Atmospheric Environment* 32(17): 2981 - 2999.

Janjić, Z. I. (2001). *Nonsingular Implementation of the Mellor-Yamada Level 2.5 Scheme in the NCEP Meso model*, National Centers for Environmental Prediction.

Kukkonen, J., T. Olsson, et al. (2012). "A review of operational, regional-scale, chemical weather forecasting models in Europe." *Atmos. Chem. Phys* 12: 1-87.

Lin, Y.-L., R. D. Farley, et al. (1983). *Bulk parameterization of the snow field in a cloud model*. Boston, MA, ETATS-UNIS, American Meteorological Society.

Lumbreras, J., R. Borge, et al. (2008). "A model to calculate consistent atmospheric emission projections and its application to Spain." *Atmospheric Environment* 42(21): 5251-5266.

Madronich, S. (1987). "Photodissociation in the Atmosphere 1. Actinic Flux and the Effects of Ground Reflections and Clouds." *J. Geophys. Res.* 92(D8): 9740-9752.

Martinet, Y. (2004). *Martinet Y., 2004. Conception, validation et exploitation d'un cadastre d'émission des polluants atmosphériques sur la région Nord Pas de Calais., Lille 1 University.*

Mlawer, E. J., S. J. Taubman, et al. (1997). "Radiative transfer for inhomogeneous atmospheres: RRTM, a validated correlated-k model for the longwave." *J. Geophys. Res.* 102(D14): 16663-16682.

Nakanishi, M. and H. Niino (2006). "An Improved Mellor–Yamada Level-3 Model: Its Numerical Stability and Application to a Regional Prediction of Advection Fog." *Boundary-Layer Meteorology* 119(2): 397-407.

Passant, N. R. (2002). *Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds*. A. T. R. ENV-0545. Culham, Abingdon, United Kingdom.

PORG (1993). *Ozone in the United Kingdom*. London, United Kingdom Photochemical Oxidants Review Group, Department of Environment.

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

- San José, R., J. Pérez, et al. (2010). Advanced Results of the PM10 and PM2.5 Winter 2003 Episode by Using MM5-CMAQ and WRF/CHEM Models. Large-Scale Scientific Computing. I. Lirkov, S. Margenov and J. Wasniewski, Springer Berlin / Heidelberg. 5910: 206-213.
- Schell, B., I. J. Ackermann, et al. (2001). "Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system." J. Geophys. Res. 106(D22): 28275-28293.
- Schürmann, G. J., A. Algieri, et al. (2009). "Modelling local and synoptic scale influences on ozone concentrations in a topographically complex region of Southern Italy." Atmospheric Environment 43(29): 4424-4434.
- Simpson, D. (1995). "Biogenic emissions in Europe 2. Implications for ozone control strategies." J. Geophys. Res. 100(D11): 22891-22906.
- Stockwell, W. R. and A. Gross (2003). "Comparison of the EMEP, RADM2 and RACM Mechanisms." Journal of Atmospheric Chemistry 44: 151 - 170.
- Stockwell, W. R., P. Middleton, et al. (1990). "The Second Generation Regional Acid Deposition Model Chemical Mechanism for Regional Air Quality Modeling." J. Geophys. Res. 95(D10): 16343-16367.
- Tuccella, P., G. Curci, et al. (2012). "Modeling of gas and aerosol with WRF/Chem over Europe: Evaluation and sensitivity study." J. Geophys. Res. 117(D3): D03303.
- US-EPA. (2008). "SPECIATE 4.2." from <http://www.epa.gov/ttn/chief/software/speciate/>.
- Whitby, K. T. (1977). "The physical characteristics of sulfur aerosols." Atmospheric Environment 41: 135 - 159.
- William P.L, C. (2010). "Development of the SAPRC-07 chemical mechanism." Atmospheric Environment 44(40): 5324-5335.
- Zhang, Y., X.-M. Hu, et al. (2005). Modeling Atmospheric Aerosols in WRF/Chem.
- Zhang, Y., X. Y. Wen, et al. (2010). "Simulating chemistry-aerosol-cloud-radiation-climate feedbacks over the continental U.S. using the online-coupled Weather Research Forecasting Model with chemistry (WRF/Chem)." Atmospheric Environment 44(29): 3568-3582.

Appendix A: Statistical tools

The Pearson's correlation (r) coefficient is defined in the equation A.1 :

$$r = \frac{1}{S} \sum_{s=1}^S \frac{1}{N_{mes}^s - 1} \sum_{t=1}^{N_{mes}^s} V_t^s(Obs) \times V_t^s(Mod) \quad \text{Eq (A.1)}$$

S is the number of measurement stations, N_{mes}^s is the measurements amount and V standard value. The standard value is defined in the equation 5 where X_t is a value at t . \bar{X} and σ_X are respectively the mean value and the standard deviation of the time series.

$$V(X) = \frac{X_t - \bar{X}}{\sigma_X} \quad \text{Eq (A.2)}$$

The Mean Bias (MB) expresses the mean difference between observed and simulated values. Mod_t^s and Obs_t^s are respectively the modelled and observed values at time t and a station s .

$$MB = \frac{1}{S} \sum_{s=1}^S \left(\frac{1}{N_{mes}^s} \sum_{t=1}^{N_{mes}^s} Mod_t^s - Obs_t^s \right) \quad \text{Eq (A.3)}$$

The Mean Normalized Bias Error (MNBE):

$$MNBE = \frac{100}{S} \sum_{s=1}^S \left(\frac{1}{N_{mes}^s} \sum_{t=1}^{N_{mes}^s} \frac{Mod_t^s - Obs_t^s}{Obs_t^s} \right) \quad \text{Eq (A.4)}$$

The Mean Normalized Gross Error (MNGE):

$$MNGE = \frac{100}{S} \sum_{s=1}^S \left(\frac{1}{N_{mes}^s} \sum_{t=1}^{N_{mes}^s} \frac{|Mod_t^s - Obs_t^s|}{Obs_t^s} \right) \quad \text{Eq (A.5)}$$

Appendix B: Winter and Summer statistical comparison of meteorological parameters

	T (K)	RH (%)	WS (m.s ⁻¹)	WD (°)	RF (mm)
Mean obs	288.69	77.13	3.93	198.19	0.09
Mean Mod	286.72	85.73	4.90	220.68	0.09
r	0.83	0.67	0.75	0.56	0.17
MB	-1.98	7.98	0.90	15.67	0.00
FB	-0.01	0.12	0.19	0.04	-0.15
MNBE	-0.68	14.87	44.47	32.00	-1.51
MNGE	0.81	18.62	43.85	114.85	15.89

Table B.1: Comparison of WRF-Chem simulations with 16 Meteo France stations during summer period.

	T (K)	RH (%)	WS (m.s ⁻¹)	WD (°)	RF (mm)
Mean obs	275.35	84.94	4.15	180.61	0.04
Mean Mod	275.01	88.98	5.47	176.61	0.07
R	0.90	0.63	0.72	0.57	0.25
MB	-0.34	4.03	1.70	29.03	0.03
FB	0.00	0.05	0.26	-0.17	-0.07
MNBE	-0.12	5.89	49.28	32.56	-1.88
MNGE	0.63	9.95	41.80	70.11	7.26

Table B.2: Comparison of WRF-Chem simulations with 16 Meteo France stations during winter period.

Appendix C: Typical time series of meteorological parameters in winter and summer seasons. Douai station has been taken as an example.

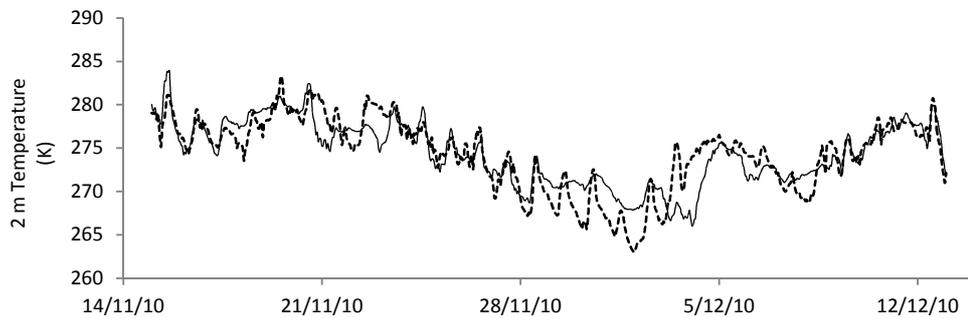


Figure C.1: time series of temperature at 2 m in Douai during the winter measurement period. Observations are presented with lines. Simulated values are presented with dotted lines.

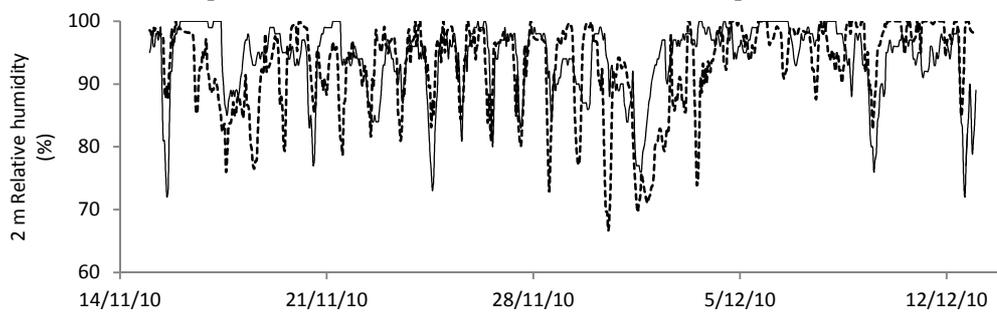


Figure C.2: time series of relative humidity in Douai during the winter measurement period. Observations are presented with lines. Simulated values are presented with dotted lines.

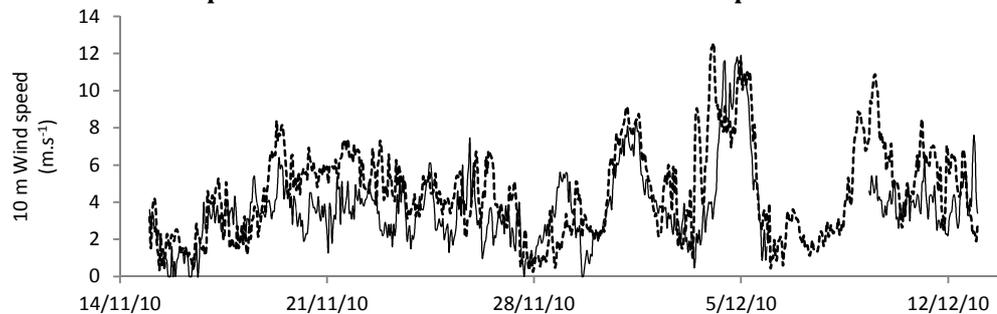


Figure C.3: time series of wind speed at 10 m in Douai during the winter measurement period. Observations are presented with lines. Simulated values are presented with dotted lines.

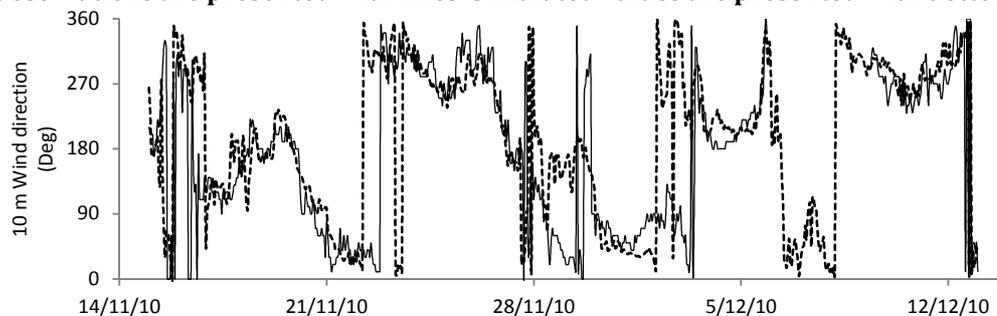


Figure C.4: time series of wind direction at 10 m in Douai during the winter measurement period. Observations are presented with lines. Simulated values are presented with dotted lines.

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

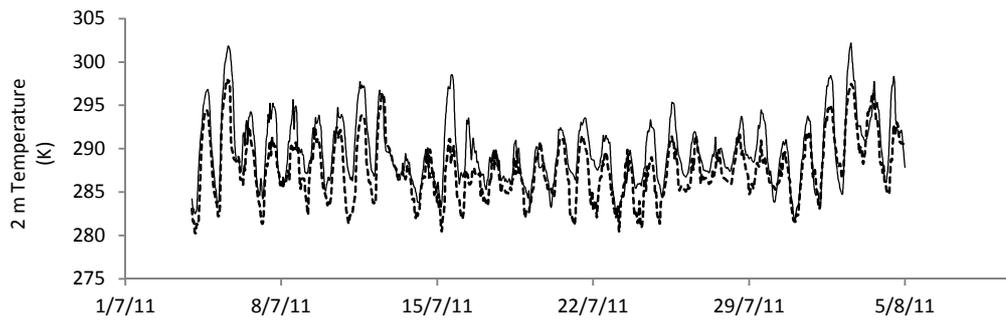


Figure C.5: time series of temperature at 2 m in Douai during the summer measurement period. Observations are presented with lines. Simulated values are presented with dotted lines.

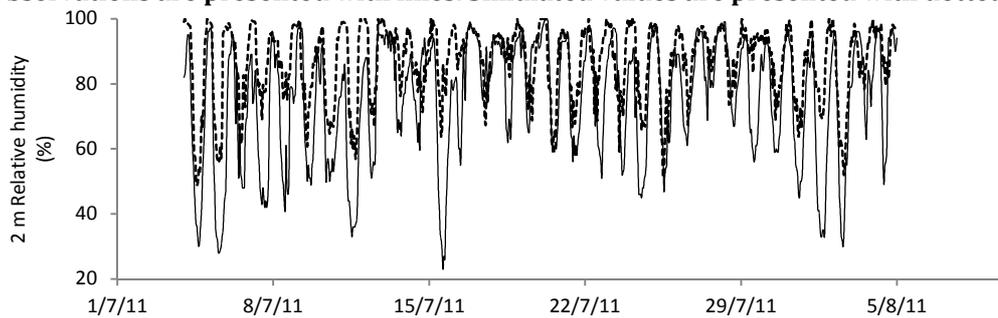


Figure C.6: time series of relative humidity in Douai during the summer measurement period. Observations are presented with lines. Simulated values are presented with dotted lines.

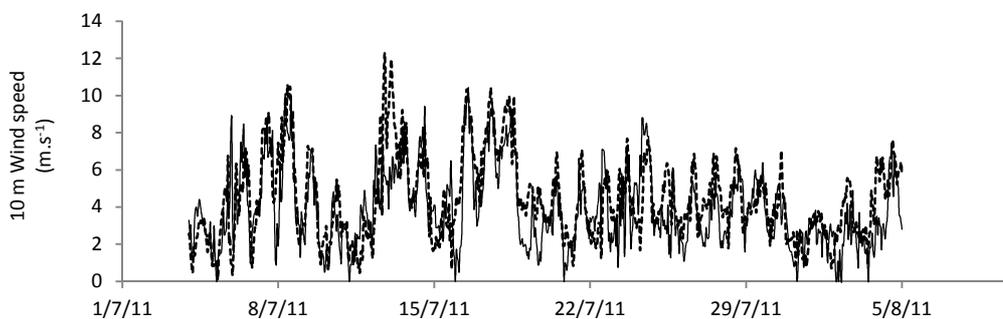


Figure C.7: time series of wind speed at 10 m in Douai during the summer measurement period. Observations are presented with lines. Simulated values are presented with dotted lines.

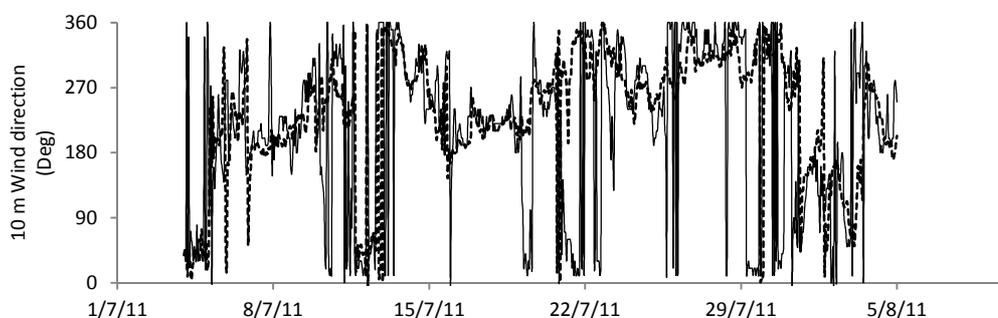


Figure C.8: time series of wind direction at 10 m in Douai during the summer measurement period. Observations are presented with lines. Simulated values are presented with dotted lines.

Appendix D: Typical time series of NO₂ and O₃ concentrations in winter and summer seasons. Douai station has been taken as an example.

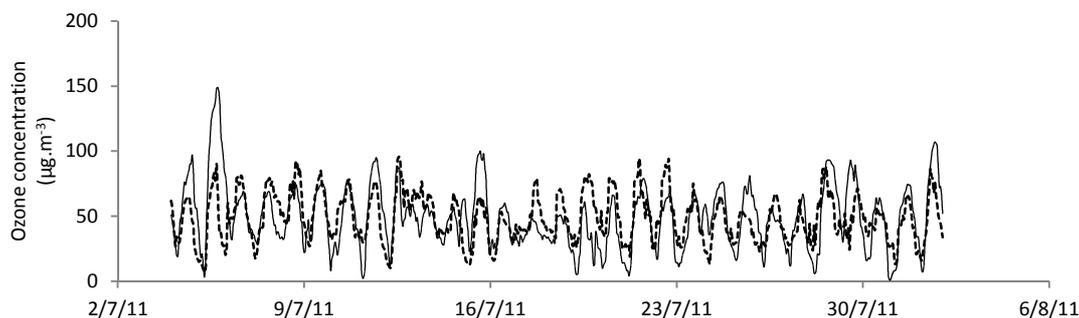


Figure D.1: time series of O₃ concentration in Douai during the summer measurement period. Observations are presented with lines. simulated values are presented with dotted lines.

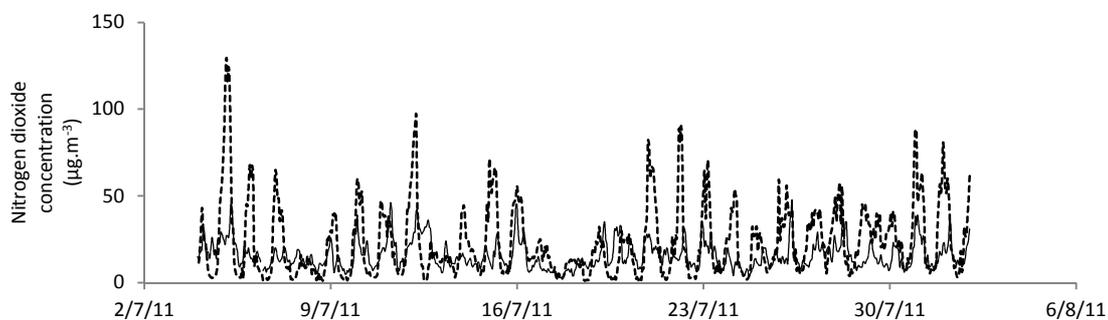


Figure D.2: time series of NO₂ concentration in Douai during the summer measurement period. Observations are presented with lines. simulated values are presented with dotted lines.

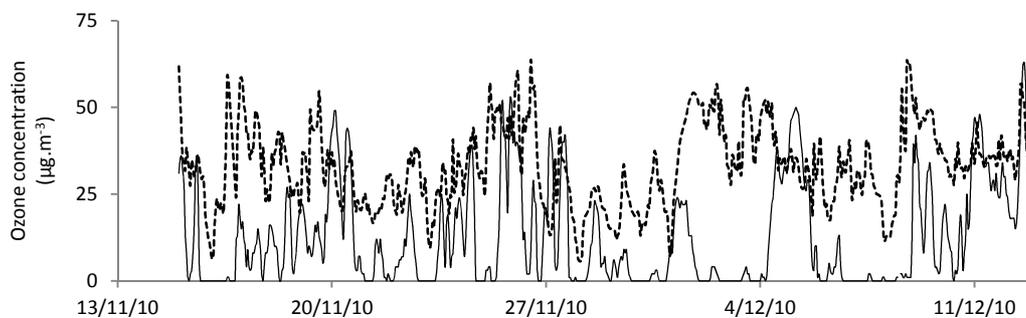


Figure D.3: time series of O₃ concentration in Douai during the winter measurement period. Observations are presented with lines. simulated values are presented with dotted lines.

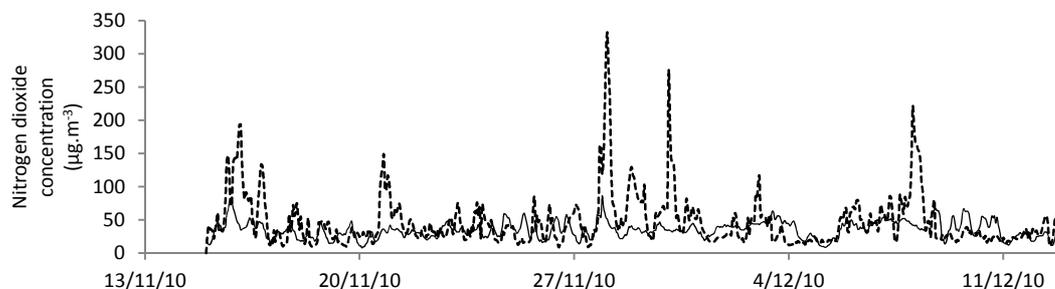


Figure D.4: time series of NO₂ concentration in Douai during the winter measurement period. Observations are presented with lines. simulated values are presented with dotted lines.

Appendix E: Typical time series of particulate matter concentrations and chemical composition in winter and summer seasons. Douai station has been taken as an example.

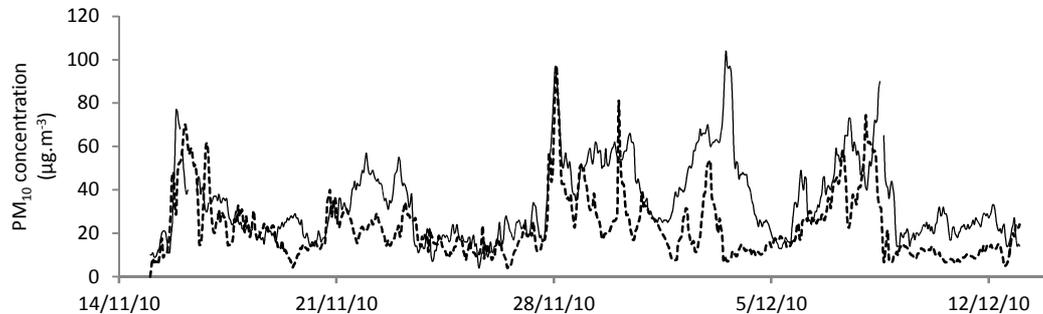


Figure E.1: time series of PM10 concentrations in Douai during the winter measurement period. Observations of the ATMO station are presented with lines. simulated values are presented with dotted lines.

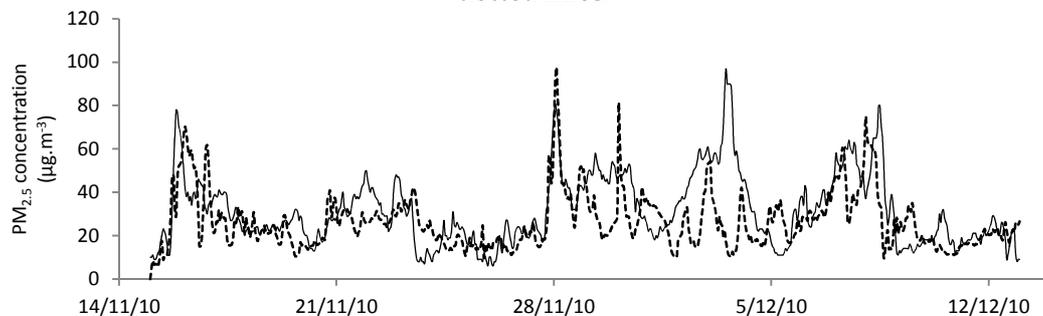


Figure E.2: time series of PM2.5 concentrations in Douai during the winter measurement period. Observations of the ATMO station are presented with lines. simulated values are presented with dotted lines.

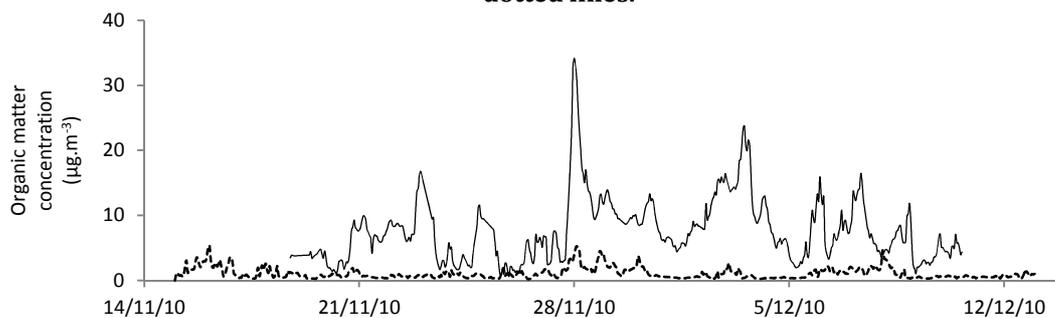


Figure E.3: time series of organic matter concentrations in Douai during the winter measurement period. Observations of the HR-ToF-AMS are presented with lines. simulated values are presented with dotted lines.

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

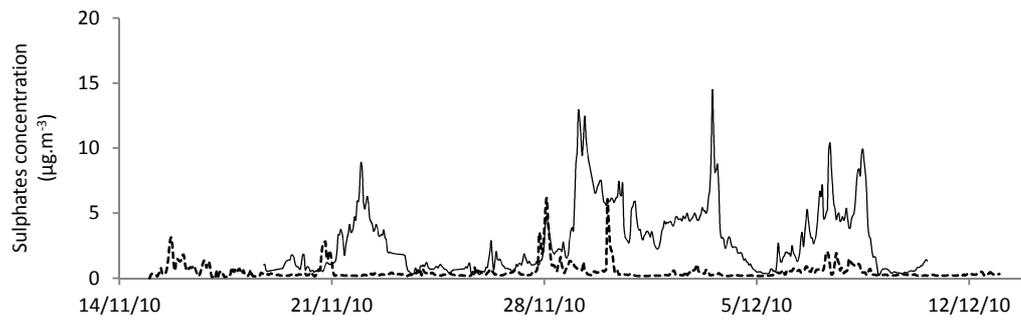


Figure E.4: time series of sulphates concentrations in Douai during the winter measurement period. Observations of the HR-ToF-AMS are presented with lines. simulated values are presented with dotted lines.

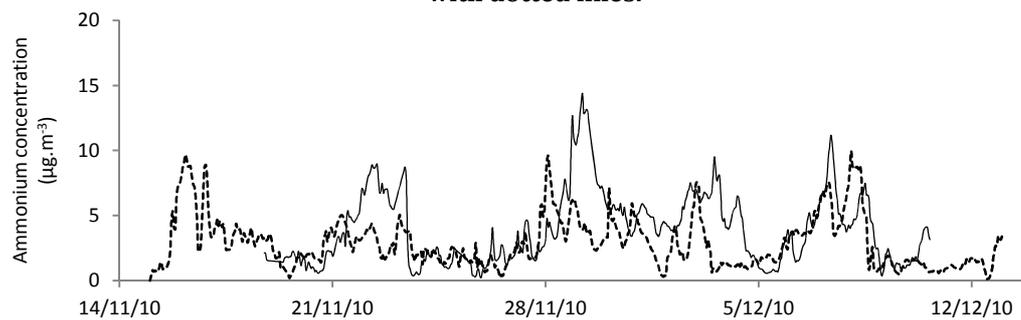


Figure E.5: time series of ammonium concentrations in Douai during the winter measurement period. Observations of the HR-ToF-AMS are presented with lines. simulated values are presented with dotted lines.

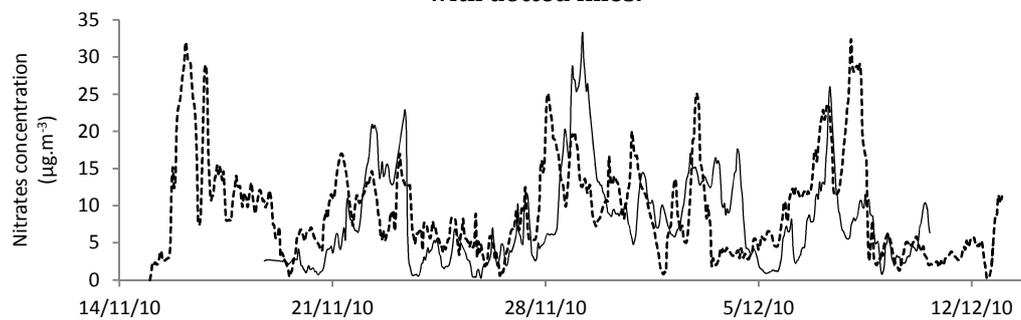


Figure E.6: time series of nitrates concentrations in Douai during the winter measurement period. Observations of the HR-ToF-AMS are presented with lines. simulated values are presented with dotted lines.

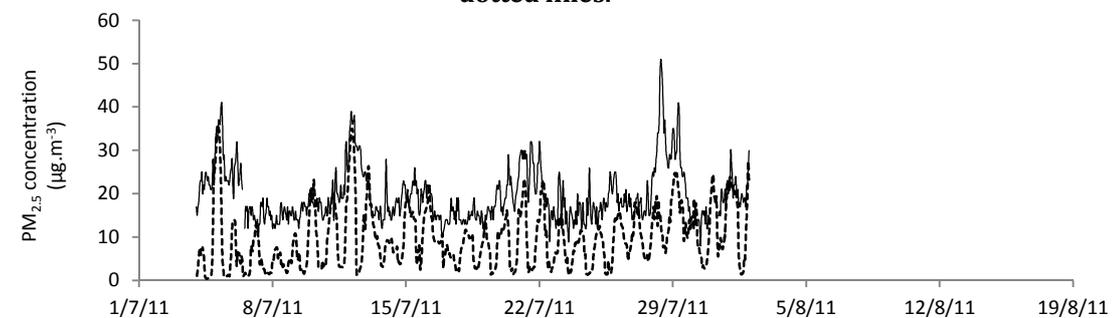


Figure E.7: time series of PM_{2.5} concentrations in Douai during the winter measurement period. Observations of the ATMO station are presented with lines. simulated values are presented with dotted lines.

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

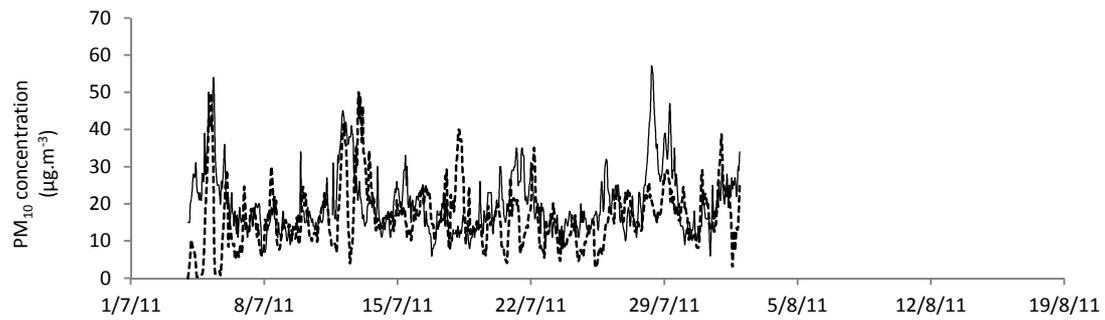


Figure E.8: time series of PM10 concentrations in Douai during the winter measurement period. Observations of the ATMO station are presented with lines. simulated values are presented with dotted lines.

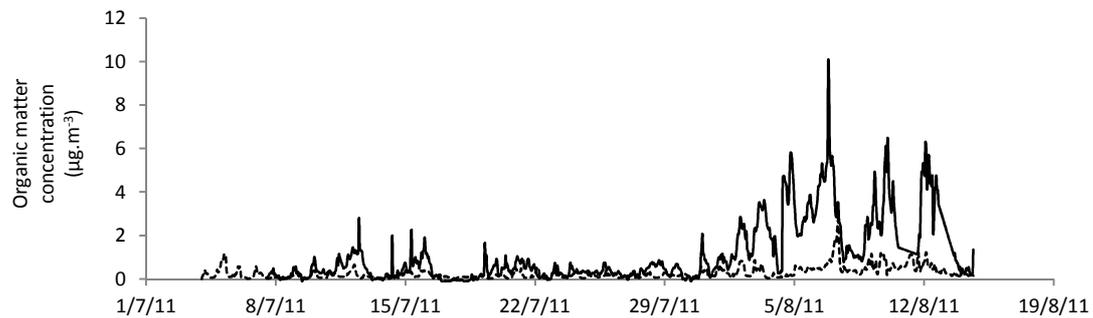


Figure E.9: time series of OM concentrations in Douai during the winter measurement period. Observations of the HR-ToF-AMS are presented with lines. simulated values are presented with dotted lines.

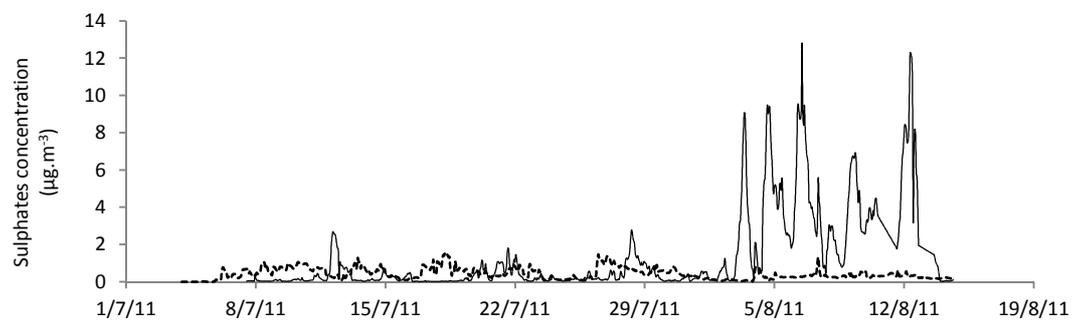


Figure E.10: time series of sulphates concentrations in Douai during the winter measurement period. Observations of the HR-ToF-AMS are presented with lines. simulated values are presented with dotted lines.

L'implémentation d'une spéciation des aérosols au sein d'un inventaire spatialisé d'émissions de polluants

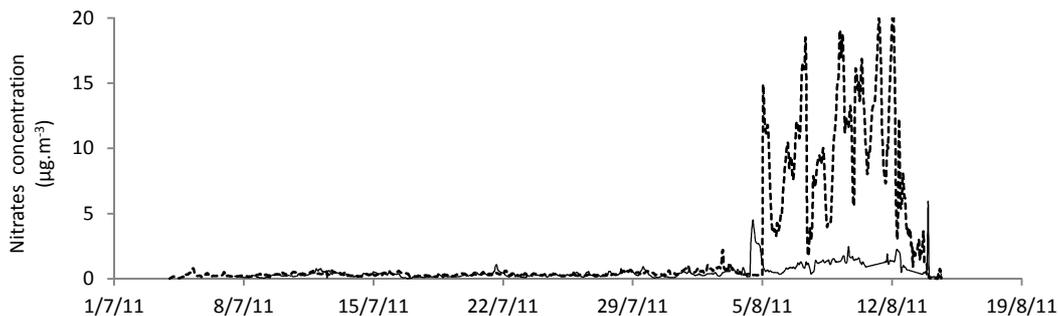


Figure E.11: time series of nitrates concentrations in Douai during the winter measurement period. Observations of the HR-ToF-AMS are presented with lines. simulated values are presented with dotted lines.

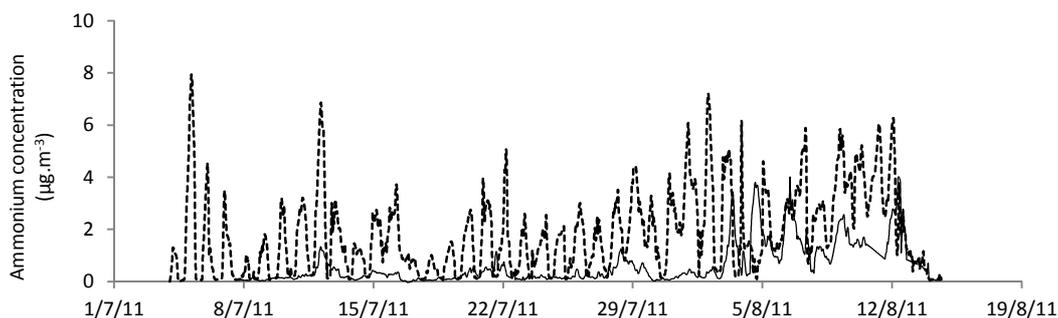


Figure E.12: time series of ammonium concentrations in Douai during the winter measurement period. Observations of the HR-ToF-AMS are presented with lines. simulated values are presented with dotted lines.

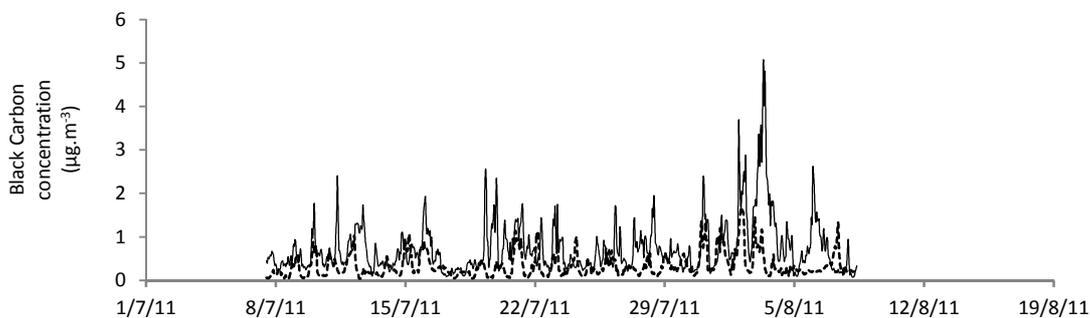


Figure E.13: time series of black carbon concentrations in Douai during the winter measurement period. Observations of the aethalometer are presented with lines. simulated values are presented with dotted lines.

Conclusion

Conclusion

Conclusion

Cette thèse a constitué un cadre pour l'étude des particules atmosphériques. Autour de cet axe, deux approches ont été suivies afin d'accroître le niveau de connaissance de l'aérosol dans la troposphère.

Ces travaux de thèse ont permis la mise en place de nombreux outils et méthodologies. Au niveau expérimental, l'étude de la réactivité hétérogène de l'acide oléique avec l'ozone a permis la validation du réacteur à écoulement d'aérosol, du dispositif de génération des réactifs et des techniques d'analyses chimiques. Bien que la littérature autour de ce système chimique soit abondante, nous avons pu mettre en évidence que les définitions du coefficient de capture ne sont pas toutes équivalentes selon les hypothèses établies. Les différentes valeurs mesurées de coefficient de capture doivent ainsi être interprétées selon la définition adoptée. On a donc pu constater que la valeur du coefficient de capture d'un système chimique hétérogène pouvait varier selon le réactif suivi.

Par ailleurs, l'analyse de la littérature montre que, malgré un nombre important d'études autour de cette réaction, peu d'entre elles permettaient de mettre en évidence et quantifier les produits en phase gazeuse et condensée. Nos travaux ont permis de déterminer les rendements de réactions de principaux produits de l'ozonolyse de l'acide oléique tout en réalisant des mesures cinétiques de la réaction. On peut toutefois noter que plus de 50% des produits de réactions ne sont pas encore identifiés et que l'apparition de produits issus d'une chimie secondaire semble être gouvernée par les conditions expérimentales, notamment la stœchiométrie initiale de la réaction.

L'étude d'un second système chimique (l'acide palmitique et le chlore) a permis de valider un dispositif de génération de particules à partir d'un composé solide à température ambiante et d'étudier leur réactivité avec une espèce radicalaire. Cette étude a permis de développer des méthodes de mesure indirecte des réactifs par cinétique de référence. Il s'agit d'ailleurs des premières mesures de réactivité entre des radicaux de chlore et un acide gras sous forme particulaire. On a constaté qu'en absence de dioxygène, une chimie radicalaire prend place. Le chlore radicalaire est régénéré et entraîne une consommation de l'acide palmitique plus élevée que le nombre de collisions du chlore radicalaire sur les aérosols d'acide palmitique. En présence de dioxygène dans le milieu, l'acide palmitique est consommé moins rapidement mais cette réaction entraîne également une chimie radicalaire secondaire. On a montré que l'attaque d'un radical de chlore entraîne l'addition de dioxygène sur l'acide gras particulaire. Ce dernier peut alors suivre plusieurs chemins réactionnels et former des composés carbonylés tels que des acides oxocarboxyliques et des diacides carboxyliques et entraîner la formation de nouveaux

Conclusion

radicaux hydrocarbonés. Des composés tels que HCl, CO₂ et CO ont également été détectés en phase gazeuse.

Il serait intéressant de poursuivre cette étude en quantifiant les espèces identifiées dans les deux phases. De même, l'étude de la réactivité entre l'acide palmitique et le radical hydroxyle permettrait de déterminer si les vitesses de réaction et les produits de réaction sont différents selon l'espèce radicalaire employée.

Ces particules modèles permettent l'étude mécanistique dans des atmosphères contrôlées mais il sera nécessaire de tendre vers des systèmes de plus en plus représentatifs. On pourra notamment ajouter des oxydes d'azote qui entrent en jeu dans la réactivité des espèces radicalaires hydrocarbonées. De même, les acides gras particuliers sont généralement détectés au sein de matrices organiques ou en recouvrement de particules de sel. L'agencement des acides gras à la surface des sels marins peut modifier leur réactivité avec des oxydants. L'étude de l'oxydation de ces particules permettra d'obtenir des expériences de laboratoire plus représentatives de leur réactivité atmosphérique.

Ces études expérimentales permettent ainsi de fournir des données cinétiques et mécanistiques sur la chimie hétérogène se produisant dans la troposphère.

La seconde partie de ces travaux de thèse avait pour but la mise en place d'un système de modélisation de la qualité de l'air permettant l'introduction de réactions hétérogènes. Ainsi, suite à une étude bibliographique, j'ai décidé de la mise en place d'un système de modélisation basé autour du modèle WRF-Chem. Ce choix m'a donc amené à créer un logiciel, EASYWRF-Chem, permettant l'ajout de données issues d'inventaires d'émissions basés sur la méthodologie européenne CORINAIR.

De plus, la création de ce logiciel a été l'occasion d'apporter des améliorations à l'état actuel des connaissances sur la composition chimique des aérosols. En effet, nous avons ajouté, aux inventaires d'émissions européens classiques, des informations sur la composition chimique des aérosols. Bien que parcellaire, il s'agit là de la première application d'une méthodologie permettant d'avoir une connaissance des concentrations des différentes familles chimiques dans les aérosols en utilisant les cadastres européens tels que EMEP ou TNO-MACC sans qu'il soit nécessaire de créer d'autres jeux de données.

Finalement, cette méthodologie a pu être validée par des simulations à haute résolution spatiale grâce à une comparaison statistique avec des mesures effectuées dans la région Nord-Pas de Calais. Il sera désormais nécessaire d'étendre la validité du modèle en le comparant, par exemple, avec des mesures issues du réseau européen EMEP.

Conclusion

De plus, cette première étude met en avant les lacunes et les mises à jour nécessaires aux données utilisées dans la création de jeux de données d'émissions pour la qualité de l'air :

Les répartitions temporelles d'émissions par activité devraient être réévaluées. Il serait, par exemple, intéressant de coupler le modèle de génération d'émission au modèle de qualité de l'air. En effet, il deviendrait alors possible d'ajuster les émissions dues aux activités de chauffage en fonction de l'écart de température entre la température à un instant donné et la température moyenne relevée à cette période de l'année.

La spéciation chimique des COV date de 1993 et n'est définie qu'au premier niveau de classification des activités et devrait être mise à jour en fonction des évolutions technologiques actuelles.

La spéciation chimique des aérosols est issue de données provenant de l'US-EPA et peut être imprécise de par la correspondance imparfaite entre les deux nomenclatures utilisées pour la classification des activités anthropiques.

Les mécanismes chimiques employés dans cette étude, bien que couramment utilisés, se sont avérés dépassés lorsqu'il s'agissait de décrire les processus de formation d'aérosols secondaires.

Finalement, ajouter des données thermocinétiques relatives à des systèmes chimiques hétérogènes dans les modèles de qualité serait un pas supplémentaire dans la compréhension des impacts des aérosols sur le climat et la météorologie. On pourrait notamment effectuer des tests de sensibilité en comparant des simulations de qualité de l'air incluant ou non la chimie hétérogène pour mesurer leur effets sur les concentrations en polluants atmosphériques. Enfin il serait intéressant d'inclure les propriétés physicochimiques (optiques, radiatives, hygroscopiques, etc) de chaque famille particulière aux modèles de qualité de l'air pour évaluer leurs impacts respectifs sur la météorologie et le climat.

Bibliographie

1. Zhang, Q., et al., *Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes*. *Geophys. Res. Lett.*, 2007. **34**(13): p. L13801.
2. M. Kanakidou, J.H.S., S. N. Pandis, I. Barnes, F.J. Dentener, M. C. Facchini, R. van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C. J. Nielsen, E. Swietlicki, J. P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G. K. Moortgat, R. Winterhalter, C. E.L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E. G. Stephanou, and J. Wilson, *Organic aerosol and global climate modelling: a review*. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2004. **4**: p. 5855 - 6024.
3. M. Andreae, H.A., L. Barrie, J. Feichter, D. Hegg, A. Jayaraman, R. Leaitch, D. Murphy, J. Nganga, G. Pitari, *IPCC Report - Aerosols, their Direct and Indirect Effects*. 2007.
4. Crutzen, M.O.A.a.P.J., *Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry*. *Science*, 1997. **276**(5315): p. 1052 - 1058.
5. Whitby, K.T., *The physical characteristics of sulfur aerosols*. *Atmospheric Environment*, 1977. **41**: p. 135 - 159.
6. King, S.M., et al., *Increased cloud activation potential of secondary organic aerosol for atmospheric mass loadings*. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009. **9**(9): p. 2959-2971.
7. Broekhuizen, K., P.P. Kumar, and J.P.D. Abbatt, *Partially soluble organics as cloud condensation nuclei: Role of trace soluble and surface active species*. *Geophys. Res. Lett.*, 2004. **31**(1): p. L01107.
8. Paulo Artaxo (Brazil), T.B.N., Richard Betts (UK), David W. Fahey (USA), James Haywood (UK), Judith Lean (USA), David C. Lowe (New Zealand), Gunnar Myhre (Norway), John Nganga (Kenya), Ronald Prinn (USA, New Zealand), Graciela Raga (Mexico, Argentina), Michael Schulz (France, Germany), Robert Van Dorland (Netherlands) *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing*. 2007, IPCC.
9. van Zelm, R., et al., *European characterization factors for human health damage of PM10 and ozone in life cycle impact assessment*. *Atmospheric Environment*, 2008. **42**(3): p. 441-453.
10. Berico, M., A. Luciani, and M. Formignani, *Atmospheric aerosol in an urban area - Measurements of TSP and PM10 standards and pulmonary deposition assessments*. *Atmospheric Environment*, 1997. **31**(21): p. 3659-3665.
11. Samoli, E., et al., *Acute Effects of Ambient Particulate Matter on Mortality in Europe and North America: Results from the APHENA Study*. *Environ Health Perspect*, 2008. **116**(11).
12. Oberdörster, G., E. Oberdörster, and J. Oberdörster, *Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles*. *Environ Health Perspect*, 2005. **113**(7).

13. Rogge, W.F., et al., *Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation*. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1993. **27**(8): p. 1309-1330.
14. Katrib, Y., et al., *Products and Mechanisms of Ozone Reactions with Oleic Acid for Aerosol Particles Having Core–Shell Morphologies*. The Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(32): p. 6686-6695.
15. SCOLARO, S., *Effects of humidity and fatty acid surfactants on the uptake of NO₂ to NaCl. Combined study of kinetics and surface analysis*, in *Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement*. 2009, Université de Lille1-Sciences et Technologies: Lille. p. 200.
16. He, L.-Y., et al., *Measurement of emissions of fine particulate organic matter from Chinese cooking*. Atmospheric Environment, 2004. **38**(38): p. 6557-6564.
17. Tervahattu, H., et al., *Fatty acids on continental sulfate aerosol particles*. J. Geophys. Res., 2005. **110**(D6): p. D06207.
18. Mochida, M., et al., *Fatty acids in the marine atmosphere: Factors governing their concentrations and evaluation of organic films on sea-salt particles*. J. Geophys. Res., 2002. **107**(D17): p. 4325.
19. Maßling, A., et al., *Hygroscopic properties of different aerosol types over the Atlantic and Indian Oceans*. Atmos. Chem. Phys. Discuss., 2003. **3**(1): p. 135-185.
20. Putaud, J.P., et al., *Chemical mass closure and assessment of the origin of the submicron aerosol in the marine boundary layer and the free troposphere at Tenerife during ACE-2*. Tellus B, 2000. **52**(2): p. 141-168.
21. Wang, G., et al., *Molecular, Seasonal, and Spatial Distributions of Organic Aerosols from Fourteen Chinese Cities*. Environmental Science & Technology, 2006. **40**(15): p. 4619-4625.
22. Atkinson, R., *Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x*. Atmospheric Environment, 2000. **34**(12-14): p. 2063-2101.
23. Jacob, D.J., *Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone*. Atmospheric Environment, 2000. **34**(12-14): p. 2131-2159.
24. Wang, Y., J.A. Logan, and D.J. Jacob, *Global simulation of tropospheric O₃-NO_x - hydrocarbon chemistry 2. Model evaluation and global ozone budget*. J. Geophys. Res., 1998. **103**(D9): p. 10727-10755.
25. George, L.A., T.M. Hard, and R.J. O'Brien, *Measurement of free radicals OH and HO₂ in Los Angeles smog*. J. Geophys. Res., 1999. **104**(D9): p. 11643-11655.
26. Rubasinghege, G. and V.H. Grassian, *Surface-Catalyzed Chlorine and Nitrogen Activation: Mechanisms for the Heterogeneous Formation of ClNO, NO, NO₂, HONO, and N₂O from HNO₃ and HCl on Aluminum Oxide Particle Surfaces*. The Journal of Physical Chemistry A, 2012. **116**(21): p. 5180-5192.

27. George, I.J. and J.P.D. Abbatt, *Heterogeneous oxidation of atmospheric aerosol particles by gas-phase radicals*. Nat Chem, 2010. **2**(9): p. 713-722.
28. Grassian, V.H., *Chemical Reactions of Nitrogen Oxides on the Surface of Oxide, Carbonate, Soot, and Mineral Dust Particles: Implications for the Chemical Balance of the Troposphere*. The Journal of Physical Chemistry A, 2002. **106**(6): p. 860-877.
29. Hanson, D.R., *Surface-Specific Reactions on Liquids*. The Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(25): p. 4998-5001.
30. Hanson, D.R. and E.R. Lovejoy, *The Reaction of ClONO₂ with Submicrometer Sulfuric Acid Aerosol*. Science, 1995. **267**(5202): p. 1326-1328.
31. Worsnop, D.R., et al., *A chemical kinetic model for reactive transformations of aerosol particles*. Geophys. Res. Lett., 2002. **29**(20): p. 1996.
32. Neil, L.J., *Development of a New Technique to Study the Kinetics of Hydroxyl Radical Uptake on Micron-Sized Organic Aerosols*, in *Earth Sciences*. 2010, University of Waterloo: Waterloo. p. 152.
33. Pöschl, U., Y. Rudich, and M. Ammann, *Kinetic model framework for aerosol and cloud surface chemistry and gas-particle interactions – Part 1: General equations, parameters, and terminology*. Atmos. Chem. Phys., 2007. **7**(23): p. 5989-6023.
34. Shilling, J.E., et al., *Mass Spectral Evidence That Small Changes in Composition Caused by Oxidative Aging Processes Alter Aerosol CCN Properties*. The Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111**(17): p. 3358-3368.
35. Zahardis, J. and G.A. Petrucci, *The oleic acid-ozone heterogeneous reaction system: products, kinetics, secondary chemistry, and atmospheric implications of a model system – a review*. Atmos. Chem. Phys., 2007. **7**(5): p. 1237-1274.
36. Ziemann, P.J., *Aerosol products, mechanisms, and kinetics of heterogeneous reactions of ozone with oleic acid in pure and mixed particles*. The Royal Society of Chemistry, 2005. **130**: p. 469 - 490.
37. Hearn, J.D. and G.D. Smith, *Kinetics and Product Studies for Ozonolysis Reactions of Organic Particles Using Aerosol CIMS†*. The Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(45): p. 10019-10029.
38. Smith, G.D., et al., *Reactive Uptake of Ozone by Oleic Acid Aerosol Particles: Application of Single-Particle Mass Spectrometry to Heterogeneous Reaction Kinetics*. The Journal of Physical Chemistry A, 2002. **106**(35): p. 8085-8095.
39. Thornberry, T. and J.P.D. Abbatt, *Heterogeneous reaction of ozone with liquid unsaturated fatty acids: detailed kinetics and gas-phase product studies*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2004. **6**(1): p. 84-93.

40. Morris, J.W., et al., *Kinetics of submicron oleic acid aerosols with ozone: A novel aerosol mass spectrometric technique*. Geophys. Res. Lett., 2002. **29**(9): p. 1357.
41. Moise, T. and Y. Rudich, *Reactive Uptake of Ozone by Aerosol-Associated Unsaturated Fatty Acids: Kinetics, Mechanism, and Products*. The Journal of Physical Chemistry A, 2002. **106**(27): p. 6469-6476.
42. Sage, A.M., et al., *Reactivity of oleic acid in organic particles: changes in oxidant uptake and reaction stoichiometry with particle oxidation*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**(36): p. 7951-7962.
43. Lee, A.K.Y., et al., *Source identification analysis for the airborne bacteria and fungi using a biomarker approach*. Atmospheric Environment, 2007. **41**(13): p. 2831-2843.
44. Hung, H.-M., Y. Katrib, and S.T. Martin, *Products and Mechanisms of the Reaction of Oleic Acid with Ozone and Nitrate Radical*. The Journal of Physical Chemistry A, 2005. **109**(20): p. 4517-4530.
45. Mochida, M., et al., *The relative importance of competing pathways for the formation of high-molecular-weight peroxides in the ozonolysis of organic aerosol particles*. Atmos. Chem. Phys., 2006. **6**(12): p. 4851-4866.
46. Vesna, O., et al., *Product study of oleic acid ozonolysis as function of humidity*. Atmospheric Environment, 2009. **43**(24): p. 3662-3669.
47. Liu, C.-L., et al., *The direct observation of secondary radical chain chemistry in the heterogeneous reaction of chlorine atoms with submicron squalane droplets*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(19).
48. McNeill, V.F., et al., *Heterogeneous OH oxidation of palmitic acid in single component and internally mixed aerosol particles: vaporization and the role of particle phase*. Atmos. Chem. Phys., 2008. **8**(17): p. 5465-5476.
49. Smith, J.D., et al., *The heterogeneous reaction of hydroxyl radicals with sub-micron squalane particles: a model system for understanding the oxidative aging of ambient aerosols*. Atmos. Chem. Phys. Discuss., 2009. **9**(1): p. 3945-3981.
50. Hearn, J.D. and G.D. Smith, *A mixed-phase relative rates technique for measuring aerosol reaction kinetics*. Geophys. Res. Lett., 2006. **33**(17): p. L17805.
51. Hearn, J.D., et al., *Kinetics and products from reaction of Cl radicals with dioctyl sebacate (DOS) particles in O₂: a model for radical-initiated oxidation of organic aerosols*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. **9**(34).
52. Kukkonen, J., et al., *A review of operational, regional-scale, chemical weather forecasting models in Europe*. Atmos. Chem. Phys., 2012. **12**(1): p. 1-87.
53. Muñoz, A., et al., *Studies on atmospheric degradation of diazinon in the EUPHORE simulation chamber*. Chemosphere, 2011. **85**(5): p. 724-730.

54. Bernard, F., et al., *Kinetics and Products of Gas-Phase Reactions of Ozone with Methyl Methacrylate, Methyl Acrylate, and Ethyl Acrylate*. The Journal of Physical Chemistry A, 2010. **114**(32): p. 8376-8383.
55. Ciuraru, R., et al., *Heterogeneous reactivity of chlorine atoms with sodium chloride and synthetic sea salt particles*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(43): p. 19460-19470.
56. Ciuraru, R., et al., *Heterogeneous reactivity of chlorine atoms with ammonium sulfate and ammonium nitrate particles*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012. **14**(13): p. 4527-4537.
57. Clifford, D., et al., *Reactive Uptake of Ozone by Chlorophyll at Aqueous Surfaces*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(4): p. 1138-1143.
58. Khalizov, A.F., et al., *Development and characterization of a laminar aerosol flow tube*. Review of Scientific Instruments, 2006. **77**(3): p. 033102-9.
59. Perelygin, I.S. and M.A. Klimchuk, *Infrared spectra of coordinated acetone*. Journal of Applied Spectroscopy, 1974. **20**(5): p. 687-688.
60. Li, Y., et al., *Heterogeneous Uptake of 8-2 Fluorotelomer Alcohol on Liquid Water and 1-Octanol Droplets†*. The Journal of Physical Chemistry A, 2006. **110**(21): p. 6814-6820.
61. Chen, D.R., et al., *Design and evaluation of a nanometer aerosol differential mobility analyzer (Nano-DMA)*. Journal of Aerosol Science, 1998. **29**(5-6): p. 497-509.
62. Helmig, D., *Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases*. Atmospheric Environment, 1997. **31**(21): p. 3635-3651.
63. Yu, J., R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld, *Identification of Products Containing –COOH, –OH, and –CO in Atmospheric Oxidation of Hydrocarbons*. Environmental Science & Technology, 1998. **32**(16): p. 2357-2370.
64. Zuo, Y., K. Zhang, and Y. Lin, *Microwave-accelerated derivatization for the simultaneous gas chromatographic–mass spectrometric analysis of natural and synthetic estrogenic steroids*. Journal of Chromatography A, 2007. **1148**(2): p. 211-218.
65. Wang, X., et al., *One-step extraction and derivatization liquid-phase microextraction for the determination of chlorophenols by gas chromatography–mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 2009. **1216**(35): p. 6267-6273.
66. Docherty, K.S. and P.J. Ziemann, *On-line, inlet-based trimethylsilyl derivatization for gas chromatography of mono- and dicarboxylic acids*. Journal of Chromatography A, 2001. **921**(2): p. 265-275.
67. DeCarlo, P.F., et al., *Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer*. Analytical Chemistry, 2006. **78**(24): p. 8281-8289.

68. Mkoma, S.L. and K. Kawamura, *Size distributions of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, α-dicarbonyls and fatty acids in atmospheric aerosols from Tanzania, East Africa during wet and dry seasons*. Atmos. Chem. Phys. Discuss., 2012. **12**(9): p. 25657-25701.
69. V. Crenn, et al., *Seasonal variation and characterization of fine and ultrafine particles sampled at an urban background site and at an industrialized coastal site (Northern France)*. Atmos. Chem. Phys. in preparation, 2012.
70. Zhang, Y.Y., et al., *Seasonal cycle and temperature dependence of pinene oxidation products, dicarboxylic acids and nitrophenols in fine and coarse air particulate matter*. Atmos. Chem. Phys., 2010. **10**(16): p. 7859-7873.
71. Kawamura, K. and O. Yasui, *Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo atmosphere*. Atmospheric Environment, 2005. **39**(10): p. 1945-1960.
72. R. Vautard, M.B., B. Bessagnet, L. Menut, *Chimere Un simulateur numerique de la qualite de l'air*. 2007: Paris, France.
73. Mallet, V., et al., *Technical Note: The air quality modeling system Polyphemus*. Atmos. Chem. Phys., 2007. **7**(20): p. 5479-5487.
74. Byun, D., Young, J., Gipson, J., Godowitch, J., Binkowski, F., Roselle, S., Benjey, B., Pleim, J., Ching, J., Novak, J., Coats, C., Odman, T., Hanna, A., Alapaty, K., Mathur, R., McHenry, J., Sankar, U., Fine, S., Xiu, A., Jang, C. *Description of the Models-3 community multiscale air quality (CMAQ) model*. in *the American Meteorological Society 78th Annual Meeting*. 1998. Phoenix, AZ.
75. Houyoux, M.R., Vukovich, J.M., Brandmeyer, J.E., Seppanen, C., Holland, A., , *Sparse Matrix Operator Kernel Emissions Modeling System (SMOKE): User Manual, Version 2.1*. 2004.
76. Baklanov, A., *Integrated Meteorological and Atmospheric Chemical Transport Modeling: Perspectives and Strategy for HIRLAM/HARMONIE*. HIRLAM Newsletter, 53: 68, 2008. **78**.
77. Fall, S., et al., *Impacts of land use land cover on temperature trends over the continental United States: assessment using the North American Regional Reanalysis*. International Journal of Climatology, 2010. **30**(13): p. 1980-1993.
78. Zinin, D., et al., *Modeling the dynamics of the refraction coefficient field for radiowaves of the centimeter range in the lower atmospheric layer*. Doklady Earth Sciences, 2007. **416**(1): p. 1062-1065.
79. Ying, Z., X. Tie, and G. Li, *Sensitivity of ozone concentrations to diurnal variations of surface emissions in Mexico City: A WRF/Chem modeling study*. Atmospheric Environment, 2009. **43**(4): p. 851-859.

80. Simpson, D., *Biogenic emissions in Europe 2. Implications for ozone control strategies*. J. Geophys. Res., 1995. **100**(D11): p. 22891-22906.
81. Guenther, A., P. Zimmerman, and M. Wildermuth, *Natural volatile organic compound emission rate estimates for U.S. woodland landscapes*. Atmospheric Environment, 1994. **28**(6): p. 1197-1210.
82. Martinet, Y., *Martinet Y., 2004. Conception, validation et exploitation d'un cadastre d'émission des polluants atmosphériques sur la région Nord Pas de Calais*. 2004, Lille 1 University.
83. Bieser, J., et al., *SMOKE for Europe – adaptation, modification and evaluation of a comprehensive emission model for Europe*. Geosci. Model Dev., 2011. **4**(1): p. 47-68.
84. Borge, R., J. Lumbreras, and E. Rodríguez, *Development of a high-resolution emission inventory for Spain using the SMOKE modelling system: A case study for the years 2000 and 2010*. Environmental Modelling & Software, 2008. **23**(8): p. 1026-1044.
85. Zhang, Y., et al., *Modeling Atmospheric Aerosols in WRF/Chem*. 2005. Medium: X.
86. Stockwell, W.R., et al., *The Second Generation Regional Acid Deposition Model Chemical Mechanism for Regional Air Quality Modeling*. J. Geophys. Res., 1990. **95**(D10): p. 16343-16367.
87. Stockwell, W.R. and A. Gross, *Comparison of the EMEP, RADM2 and RACM Mechanisms*. Journal of Atmospheric Chemistry, 2003. **44**: p. 151 - 170.
88. Ingmar J. Ackermann, H.H., M Memmesheimer, A. Ebel, *Modal Aerosols Dynamics Model For Europe : Development and First Applications*. Atmospheric Environment, 1998. **32**(17): p. 2981 - 2999.
89. Benedikt Schell, I.J.A., and Heinz Hass, *Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system*. 106, 2001: p. 28275 - 28293.
90. Binkowski, F.S. and U. Shankar, *The Regional Particulate Matter Model 1. Model description and preliminary results*. J. Geophys. Res., 1995. **100**(D12): p. 26191-26209.
91. Whitby, E.R., et al., *Modal aerosol dynamics modeling*, in *Other Information: See also PB--86-212685*. 1991. p. Medium: X; Size: Pages: (281 p).
92. Schürmann, G.J., et al., *Modelling local and synoptic scale influences on ozone concentrations in a topographically complex region of Southern Italy*. Atmospheric Environment, 2009. **43**(29): p. 4424-4434.
93. B. Bessagnet, A.H., R. Vautard, M. Beekmann, S. Cheinet, C. Honoré, C. Liousse, L. Rouil, *Aerosol modeling with CHIMERE—preliminary evaluation at the continental scale*. Atmospheric Environment, 2004. **38**: p. 2803 - 2817.

94. Roberto San José, J.L.P., Jose Luis Morant, Rosa M. González-Barras *simulations with mm5-cmaq and wrf/chem models of a high elevated pm10 and pm2.5 episode in germany during winter, 2003* in *8th Annual CMAQ Conference*. 2009: Chapel Hill, NC.
95. EEA-EMEP, *CORINAIR Emission Inventory Guidebook*. 2003.
96. PORG, *Ozone in the United Kingdom*. 1993, United Kingdom Photochemical Oxidants Review Group, Department of Environment: London.
97. Passant, N.R., *Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds*, A.T.R. ENV-0545, Editor. 2002: Culham, Abingdon, United Kingdom.
98. Carter, W.P.L., *Development of the SAPRC-07 chemical mechanism*. *Atmospheric Environment*, 2010. **44**(40): p. 5324-5335.
99. Grell, G.A., et al., *Fully coupled "online" chemistry within the WRF model*. *Atmospheric Environment*, 2005. **39**(37): p. 6957-6975.
100. Fast, J.D., et al., *Evolution of ozone, particulates, and aerosol direct radiative forcing in the vicinity of Houston using a fully coupled meteorology-chemistry-aerosol model*. *J. Geophys. Res.*, 2006. **111**(D21): p. D21305.
101. Lin, Y.-L., R.D. Farley, and H.D. Orville, *Bulk parameterization of the snow field in a cloud model*. Vol. 22. 1983, Boston, MA, ETATS-UNIS: American Meteorological Society.
102. Mlawer, E.J., et al., *Radiative transfer for inhomogeneous atmospheres: RRTM, a validated correlated-k model for the longwave*. *J. Geophys. Res.*, 1997. **102**(D14): p. 16663-16682.
103. Dudhia, J., *Numerical Study of Convection Observed during the Winter Monsoon Experiment Using a Mesoscale Two-Dimensional Model*. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 1989. **46**(20): p. 3077-3107.
104. Janjić, Z.I., *Nonsingular Implementation of the Mellor-Yamada Level 2.5 Scheme in the NCEP Meso model*. 2001, National Centers for Environmental Prediction.
105. Nakanishi, M. and H. Niino, *An Improved Mellor-Yamada Level-3 Model: Its Numerical Stability and Application to a Regional Prediction of Advection Fog*. *Boundary-Layer Meteorology*, 2006. **119**(2): p. 397-407.
106. W.C. Skamarock, J.B.K., J. Dudhia, D.O. Gill, D.M. Barker, M.G. Duda, X.-Y. Huang, W. Wang, J.G. Powers, *A Description of the Advanced Research WRF, Version 3*. 2008, NCAR/TN475+STR National Center for Atmospheric Research Technical Note: Boulder, Colorado.
107. Madronich, S., *Photodissociation in the Atmosphere 1. Actinic Flux and the Effects of Ground Reflections and Clouds*. *J. Geophys. Res.*, 1987. **92**(D8): p. 9740-9752.
108. San José, R., et al., *Advanced Results of the PM10 and PM2.5 Winter 2003 Episode by Using MM5-CMAQ and WRF/CHEM Models*, in *Large-Scale Scientific Computing*, I. Lirkov, S. Margenov, and J. Wasniewski, Editors. 2010, Springer Berlin / Heidelberg. p. 206-213.

109. R. Vautard, M.B., B. Bessagnet, N. Blond, A. Hodzic, C. Honoré, L. Malherbe, L. Menut, L. Rouil, J. Roux, *The use of MM5 for operational ozone/NOx/aerosols prediction in Europe: strengths and weaknesses of MM5.*

Résumé :

La nature et l'intensité des impacts environnementaux et sanitaires des particules d'aérosols atmosphériques sont fortement dépendantes de leur composition chimique. Cette composition est corrélée avec la nature des sources d'émission et du temps de transport dans l'atmosphère où les particules peuvent subir de nombreuses transformations physico-chimiques, appelées vieillissement.

Les objectifs de la thèse sont d'une part d'étudier en laboratoire les premières étapes du vieillissement atmosphérique de particules organiques et, d'autre part, d'affiner la modélisation de la composition chimique des aérosols atmosphériques.

Le premier volet de ce travail a été consacré à l'étude de la réactivité de particules organiques modèles au sein d'un réacteur à écoulement d'aérosols pour deux systèmes chimiques : acide oléique + ozone et acide palmitique + radical chlore. Des analyses chimiques en phase gazeuse et particulaire nous ont permis de quantifier les produits de réaction et de déterminer les mécanismes de réaction.

Dans la seconde partie de la thèse, nous avons mis au point un modèle de génération d'émission de polluants anthropiques pour la modélisation de la qualité de l'air par le modèle de chimie-transport WRF-Chem. La spéciation chimique des aérosols primaires nous a permis de modéliser la composition chimique des aérosols sur la région Nord-Pas de Calais. Les sorties du modèle ont été validées par comparaison statistique avec des données issues des réseaux de mesures (ATMO Nord-Pas de Calais) ainsi que des mesures réalisées par un spectromètre de masse pour aérosols lors de campagnes de terrain.

Abstract:

The intensity of environmental and health impacts of atmospheric aerosol depend on their chemical composition. This composition varies as function of their emission source and transport time in the atmosphere where many chemical and physical transformations occur.

The objectives of this thesis are, firstly, to study the initial steps of the atmospheric aging of organic aerosol in laboratory and, secondly, to provide with information on the modelling of the chemical composition of atmospheric aerosol.

The first part of this work has been dedicated to the study of the reactivity of model organic aerosol in an aerosol flow tube for two heterogeneous chemical systems: oleic acid + ozone; palmitic acid + chlorine radical. Chemical analyses in both gas phase and particle phase were performed to quantify the products and determine the chemical mechanisms.

In the second part of the thesis, we have built a model to generate anthropogenic pollutant emission data for the chemistry weather forecast with the WRF-Chem model. The chemical speciation of primary aerosol permits us to model the chemical composition of aerosol over the French northern region. The model results have been validated by statistical comparison with data coming from measurements network (ATMO Nord-Pas de Calais) and also measurement campaigns performed with an Aerosol Mass Spectrometer.

