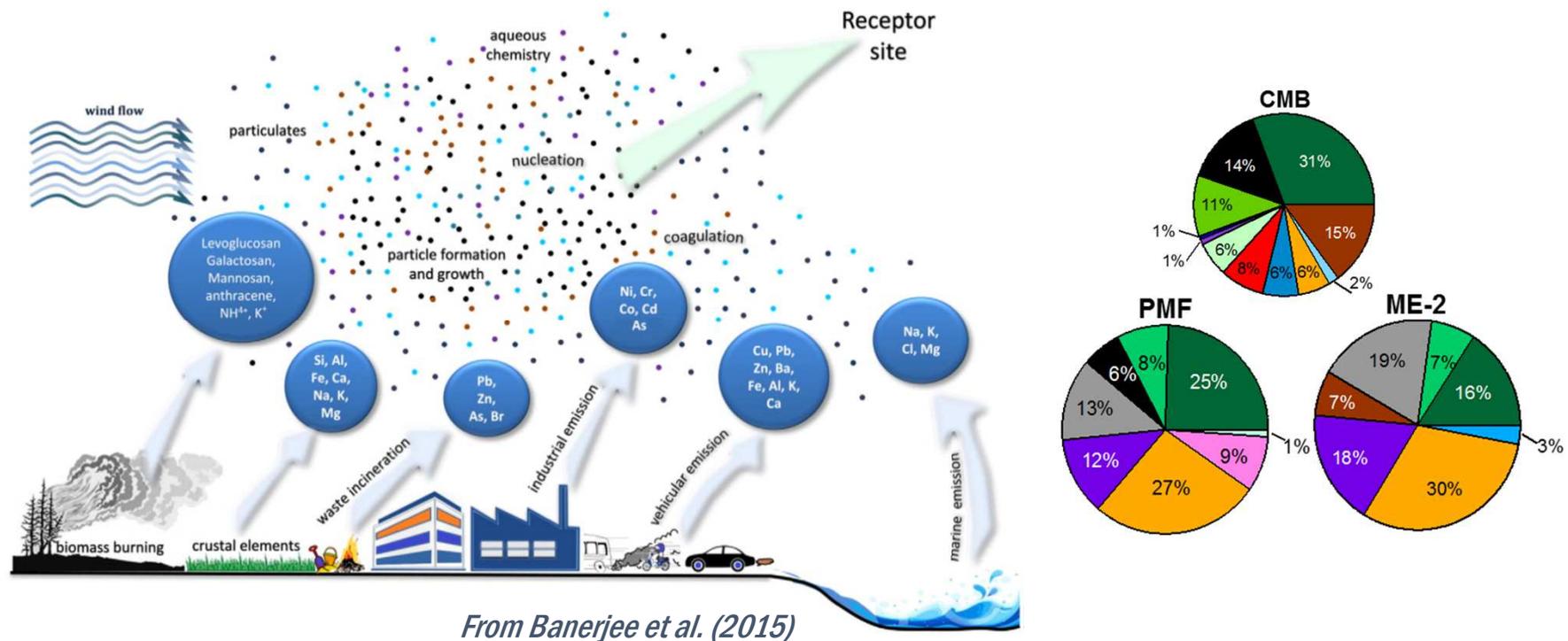


L'aérosol Marseillais : évolution et origines

Dalia SALAMEH (Post doctorante, LGGE)

dalia.salameh@univ-grenoble-alpes.fr



Journée des thèses, valorisation scientifique, AirPACA, le 9 décembre 2016

Impacts atmosphériques des activités portuaires et industrielles sur les particules fines (PM_{2.5}) à Marseille

« Comparaison des méthodes d'estimations des contributions des sources »

Dalia SALAMEH

Directeurs de thèse:

Nicolas Marchand et Henri Wortham

Soutenue publiquement le 21 Juillet 2015



Objectif 1

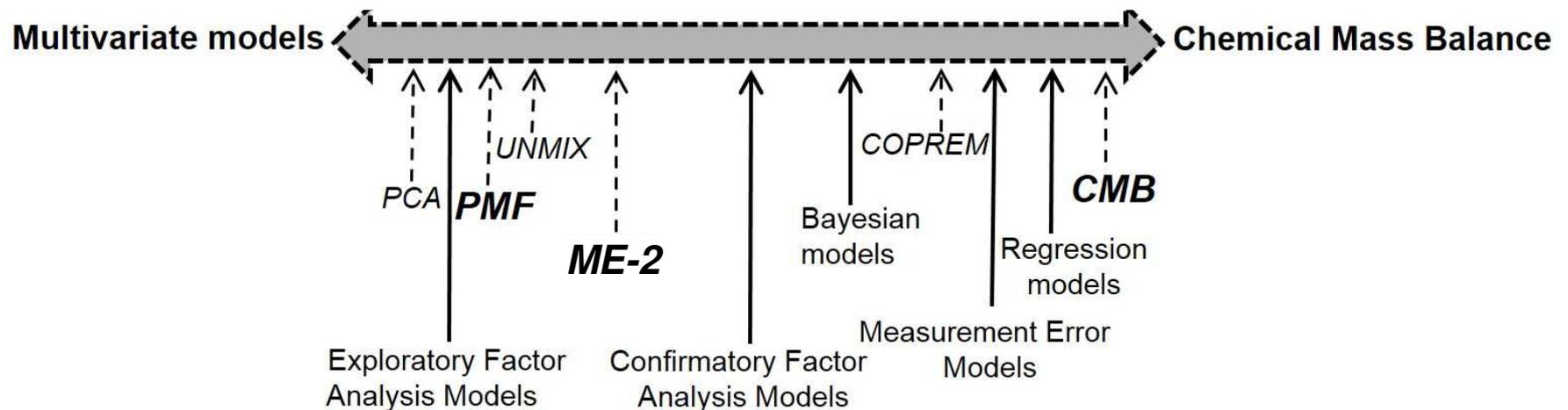
- Détermination de la composition chimique des $PM_{2.5}$ sur une période d'un an à Marseille
- Comparaison avec 4 grandes villes portuaires méditerranéennes (Projet APICE)



Objectif 2

Identification des principales sources d'émissions de $PM_{2.5}$ et quantification de leurs contributions (SA)

- Différents modèles-récepteurs sont proposés dans la littérature
- Application des modèles: **CMB, PMF, et ME-2 (contraintes simples)**



[Adapté de Viana et al., 2008]

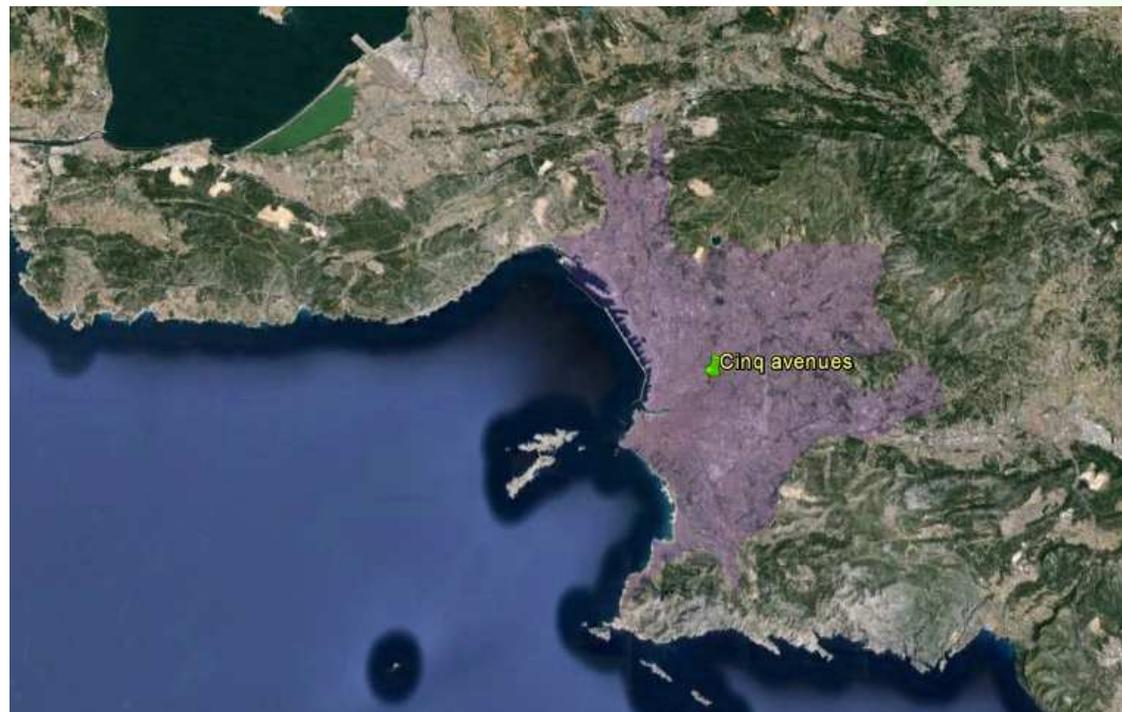
Objectif 3

Comparaison des différentes approches de quantification des contributions des sources (CMB, PMF, et ME-2)

- ↳ Améliorer nos connaissances actuelles
- ↳ Établir une vision critique de leurs lacunes et limites
- ↳ Fournir de meilleures estimations des contributions

i. Site d'étude et stratégie d'échantillonnage

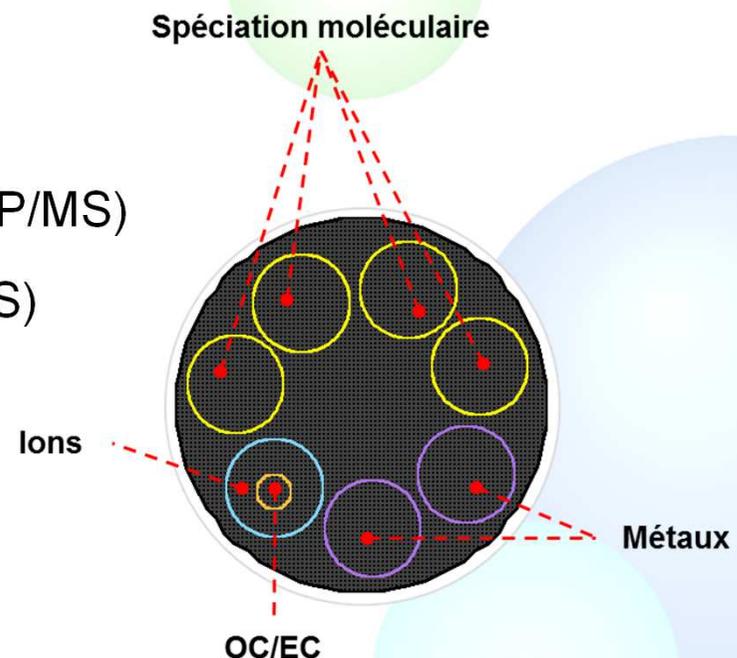
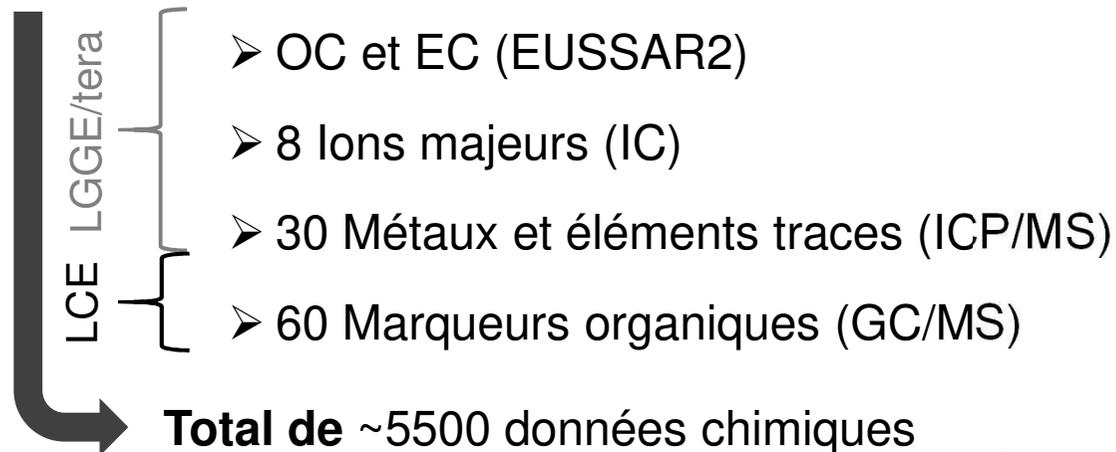
- Campagne de mesure s'est déroulée du **30 Juillet 2011 au 20 Juillet 2012** sur le site de fond urbain de « Cinq avenues » :
 - ✓ représentatif du niveau d'exposition moyen de la population
 - ✓ référence du réseau AirPACA (mesures en ligne des PM, NO_x, O₃, et SO₂)



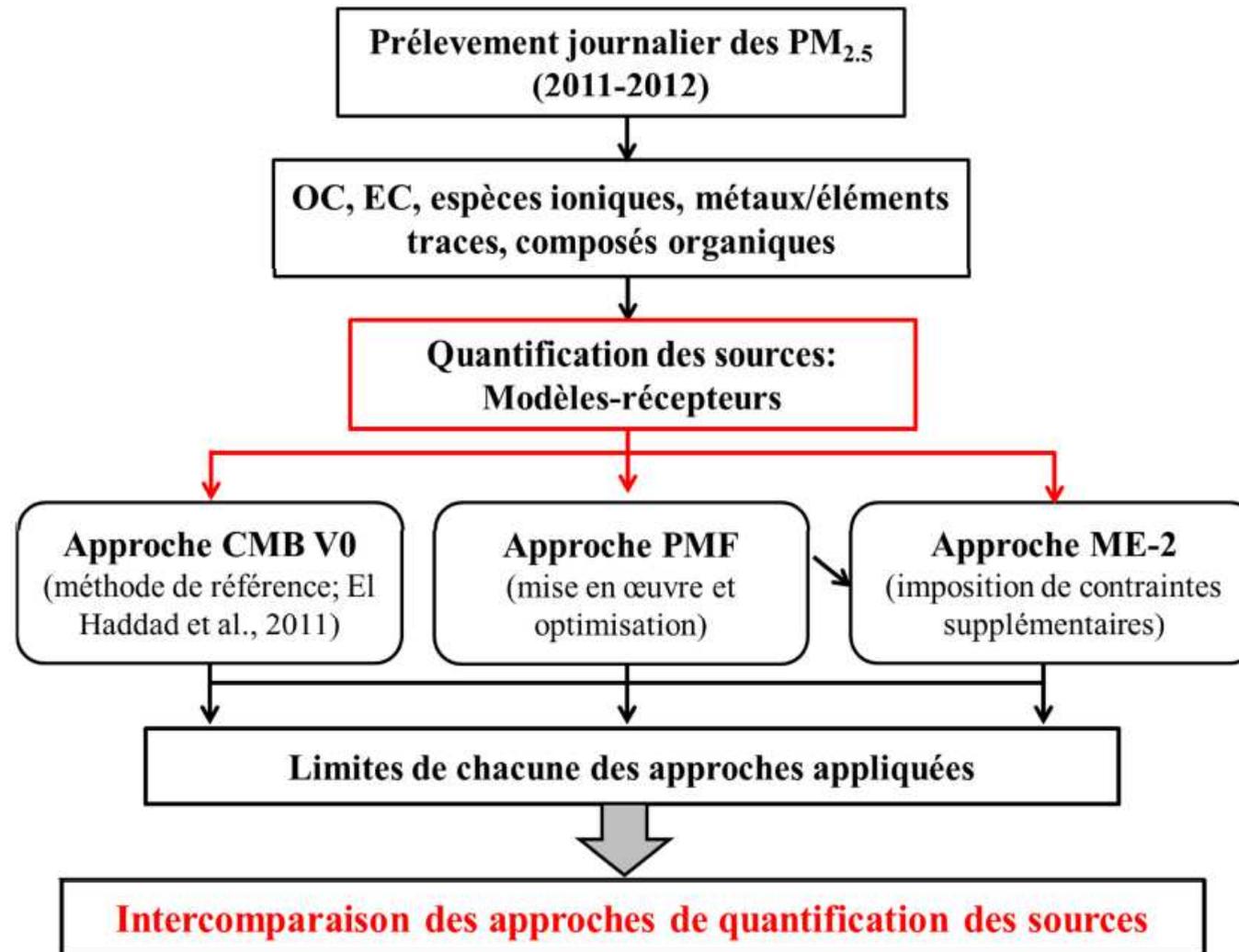
i. Site d'étude et stratégie d'échantillonnage

- Campagne de mesure s'est déroulée du **30 Juillet 2011 au 20 Juillet 2012** sur le site de fond urbain de « Cinq avenues »
- Prélèvements journaliers (24h) des $PM_{2.5}$ assurés par le DA-80 ($30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$), sur des filtres en fibre de quartz (150 mm) ----> **216 échantillons** (62%)

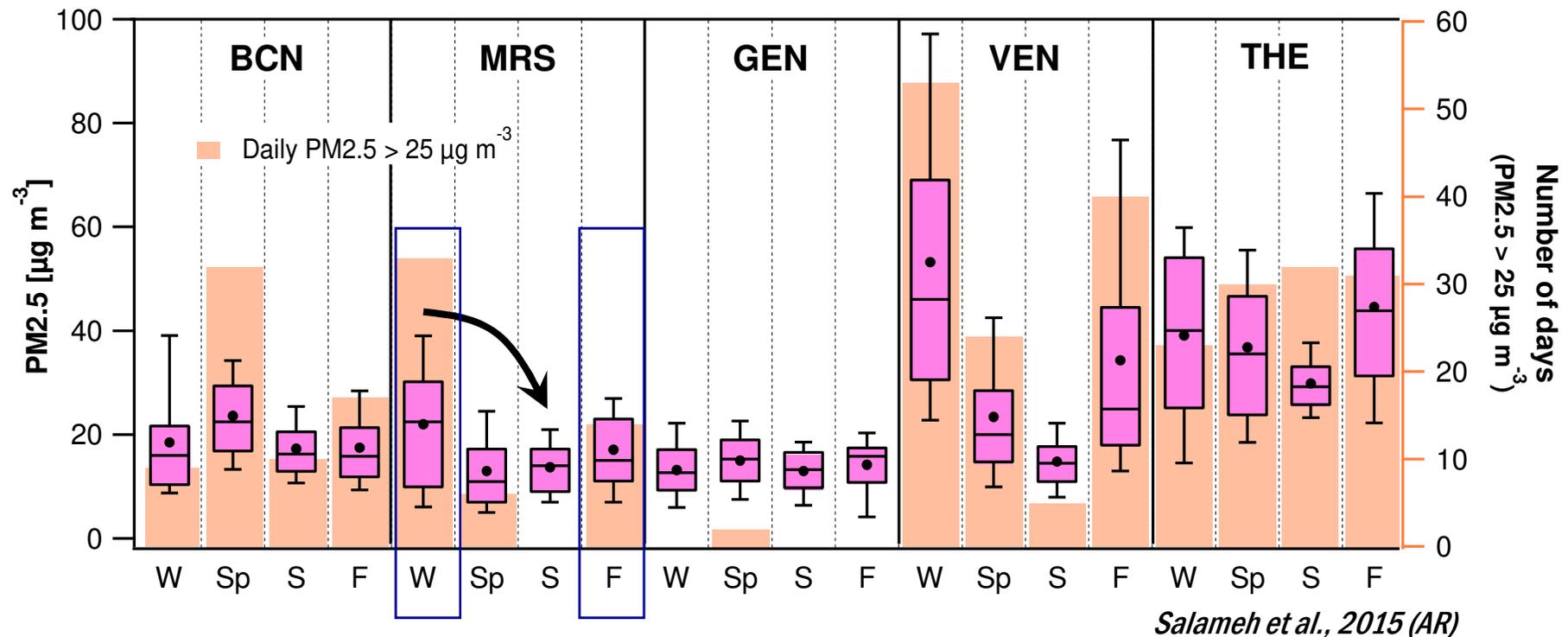
ii. Spéciation chimique détaillée des échantillons $PM_{2.5}$ collectés



B. Quantification des sources

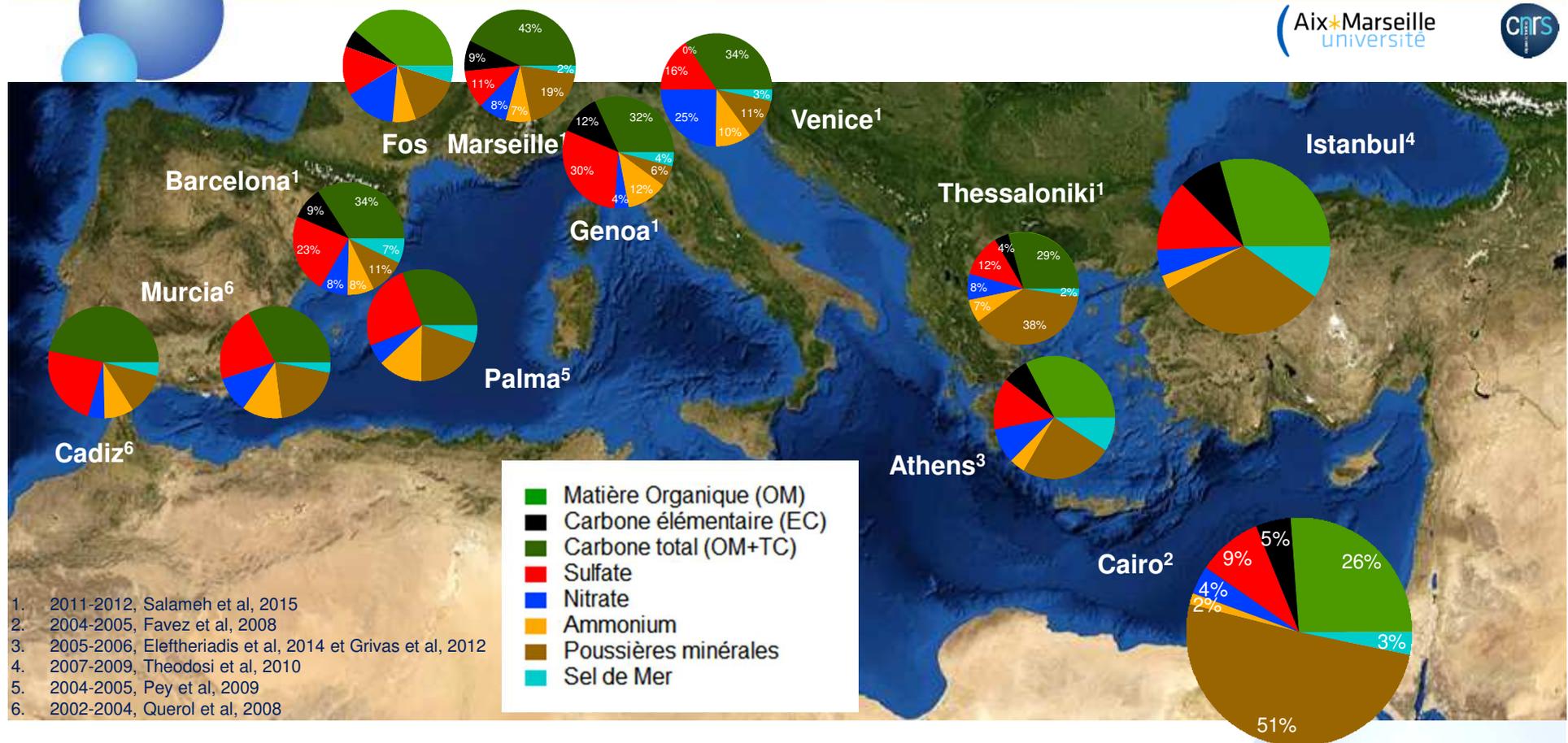


Variabilités saisonnières



- MRS: [PM_{2.5}] + élevées en hiver (24 $\mu\text{g m}^{-3}$) par rapport à l'été (14 $\mu\text{g m}^{-3}$)
- Dépassements de la valeur journalière guide de l'OMS (25 $\mu\text{g m}^{-3}$):
 - MRS, en **hiver** (35%) et en **automne** (16%)

Composition chimique des PM2.5



- ✓ MRS: matière organique (OM) une fraction substantielle (43%)
- ✓ Est (Sud) du bassin : poussières minérales prépondérantes
- ✓ Nord Ouest : **(OM)** + **BC** et sulfate sont majoritaires

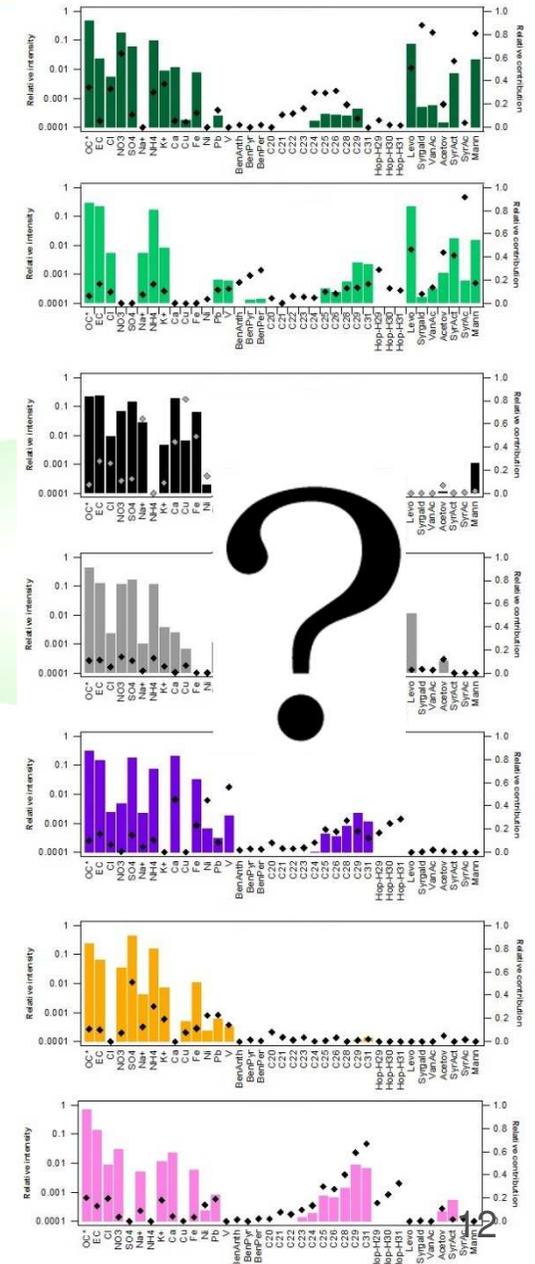
1. **OM majoritaire (43%)**
2. **Dépassements observés en hiver et en automne**
3. **Activité photochimique intense**
4. **Grand nombre de sources encore mal caractérisées**



Marseille Smog
[B. Jourdain]

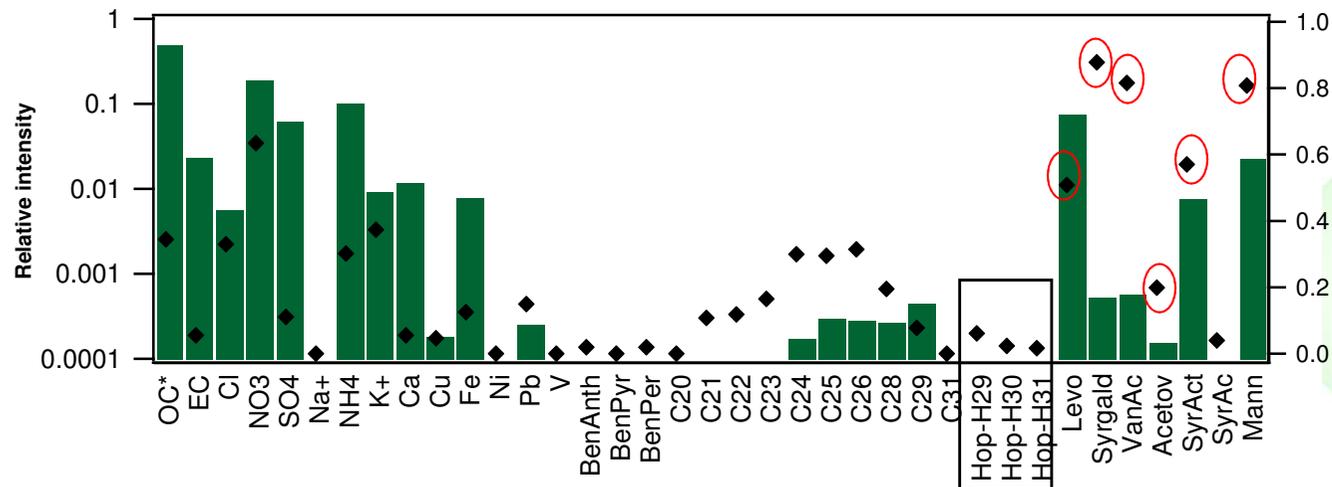
Mise en œuvre et optimisation

- ✓ **Choix des variables**
 - Rapport S/N
 - % des valeurs > LD
 - **Jeu de données varié (OC/EC/ions/organiques)**
- ✓ **Nombre de facteurs optimum**
 - $p=2-12$ ($seed=20$)
 - Optimum=7 (Q/Q_{expected} , IM et IS)
- ✓ **Évaluation de l'ambiguïté rotationnelle**
 - Paramètre F_{peak} (-1 et +1, pas de 0.1)
- ✓ **Qualité des simulations**
 - Distribution des résidus pondérés
 - Rapport entre les [calculées] et les [mesurées]
 - R^2 entre les [calculées] et les [mesurées]
- ✓ **Identification des facteurs extraits**
 - ➔ **étape critique et complexe**

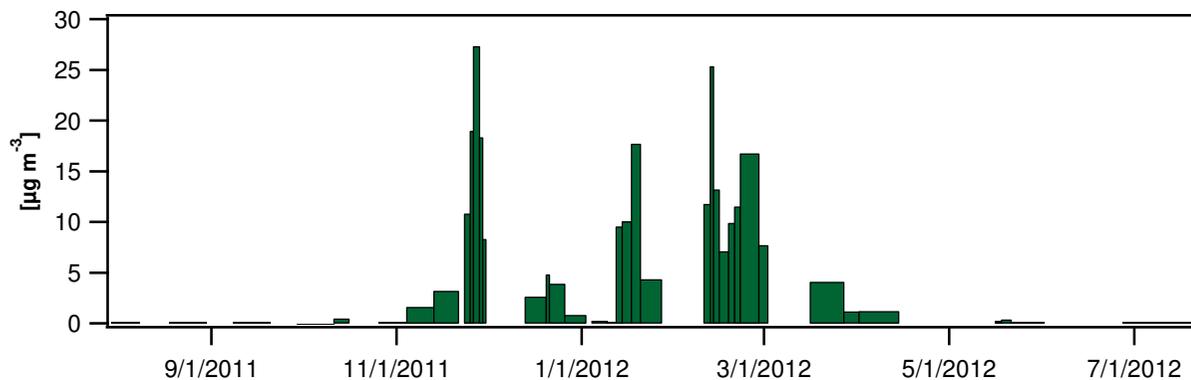


Identification des facteurs (attribution des sources ou catégories de sources)

Facteur 1?



- ✓ Syringaldéhyde (88%)
- ✓ Acide vanilique (82%)
- ✓ Mannosan (80%)
- ✓ Syringyl acétone (57%)
- ✓ Levoglucosan (51%)
- ✓ Acétovanillone (20%)



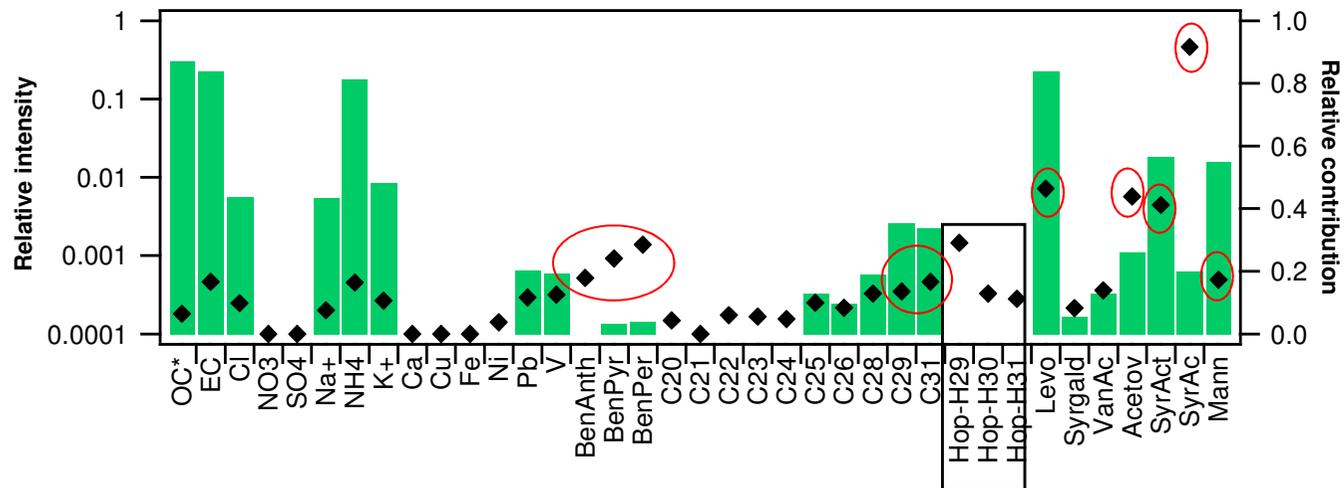
- ✓ Fortes concentrations en **automne** et en **hiver**



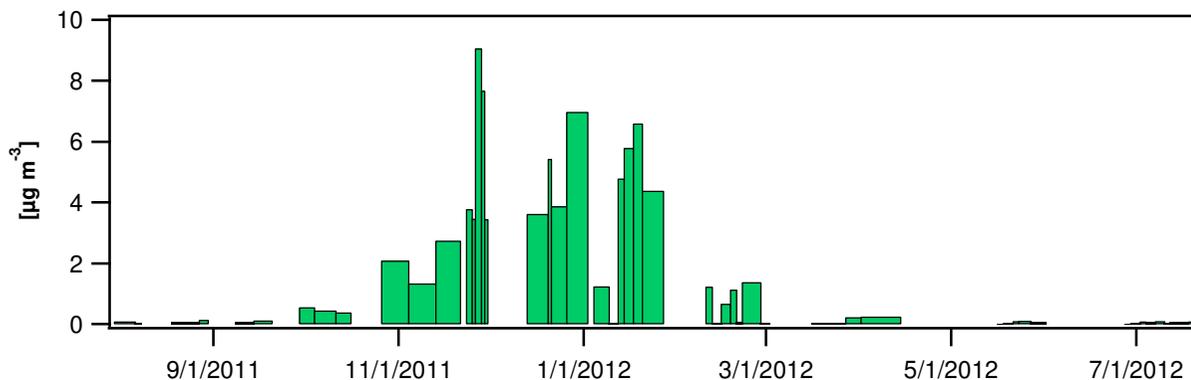
Combustion de biomasse

Identification des facteurs (attribution des sources ou catégories de sources)

Facteur 2?



- ✓ Acide syringique (92%)
- ✓ Levoglucosan (47%)
- ✓ Acétovanillone (44%)
- ✓ Syringyl acétone (41%)
- ✓ Mannosan (17%)
- ✓ HAPs (18-29%)
- ✓ C31 (17%), C29 (14%)



- ✓ Fortes concentrations en **automne** et en **hiver**

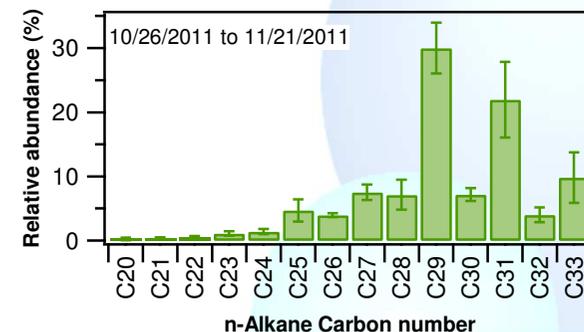


Combustion de biomasse 2

Combustion de biomasse à Marseille?!

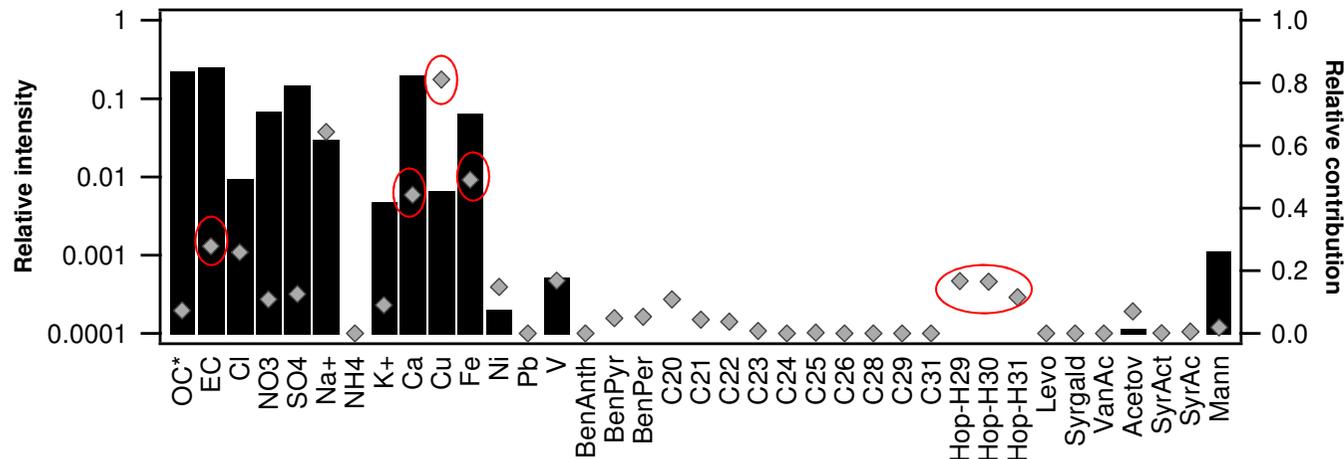
- **2 signatures chimiques distinctes** pour la combustion de la biomasse
 - Facteur 1: fortes concentrations en automne et en hiver ($25 \mu\text{g m}^{-3}$)
 - Facteur 2: apparaît dès le 1^{er} du mois de Novembre ($9 \mu\text{g m}^{-3}$)
- De telles proportions sont globalement inattendues dans une ville comme Marseille (climat méditerranéen et doux)
- **Online et offline-AMS (collaboration PSI):** augmentation des ratios levoglucosan/BBOA et cellulose/lignine vers fin automne et en Mars ↔ combustion de la biomasse riche en cellulose, éventuellement liée aux activités agricoles (*Bozzetti et al., in prep*)
- **Profils chimiques des n-alcane: prédominance des n-alcane à nombre de carbone impair (n-C27; n-C29; n-C31)**

 Influence très probable des processus de **combustion de végétaux verts** (agricoles, naturels, déchets des jardins)

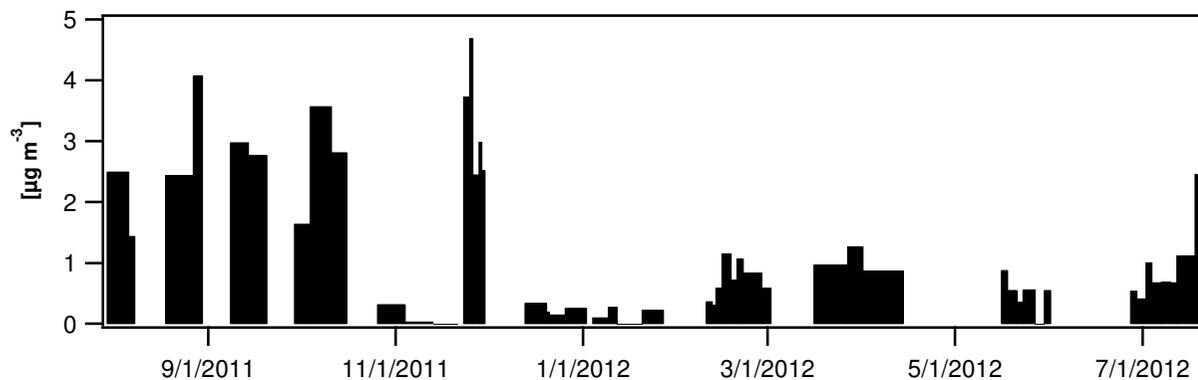


Identification des facteurs (attribution des sources ou catégories de sources)

Facteur 3?



- ✓ Cu (81%)
- ✓ Fe (49%)
- ✓ Ca (44%)
- ✓ EC (28%)
- ✓ Hopanes (12-17%)
- ✓ OC*/EC (0.88)



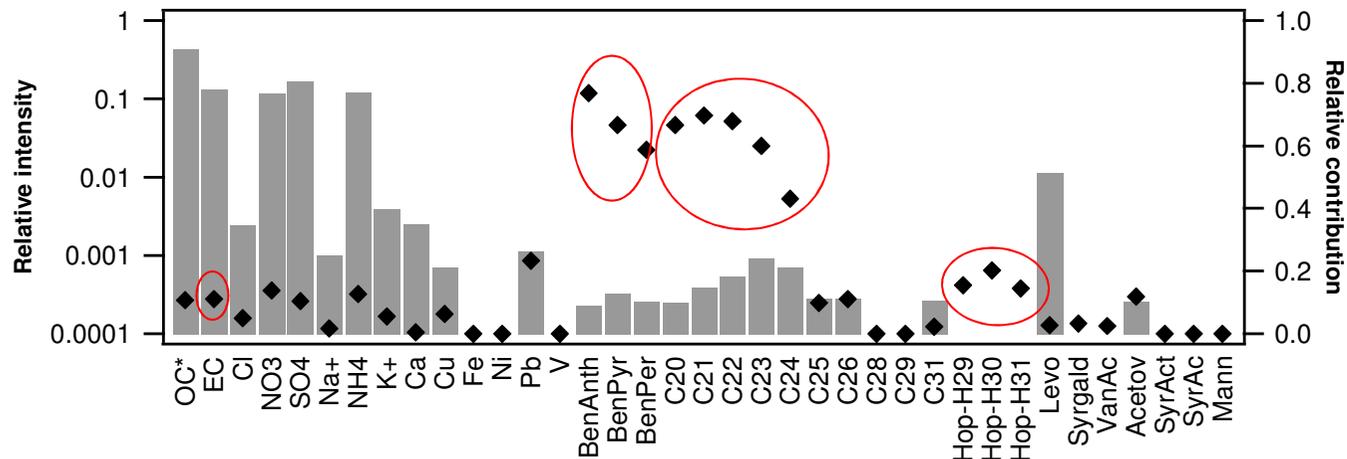
- ✓ Concentrations importantes en **automne** et en **été**



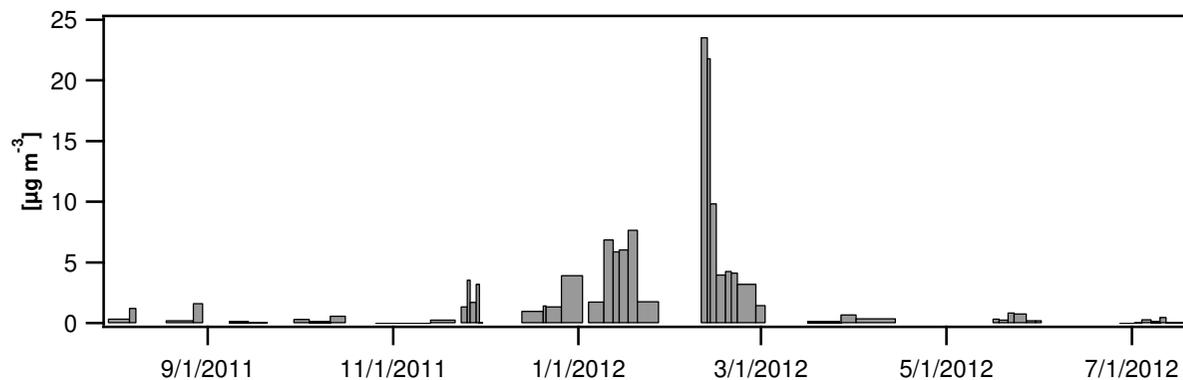
**Emissions véhiculaires
(directes et indirectes)**

Identification des facteurs (attribution des sources ou catégories de sources)

Facteur 4?



- ✓ HAPs (59-77%)
- ✓ n-alcanes (43-70%)
- ✓ Hopanes (15-20%)
- ✓ EC (11%)

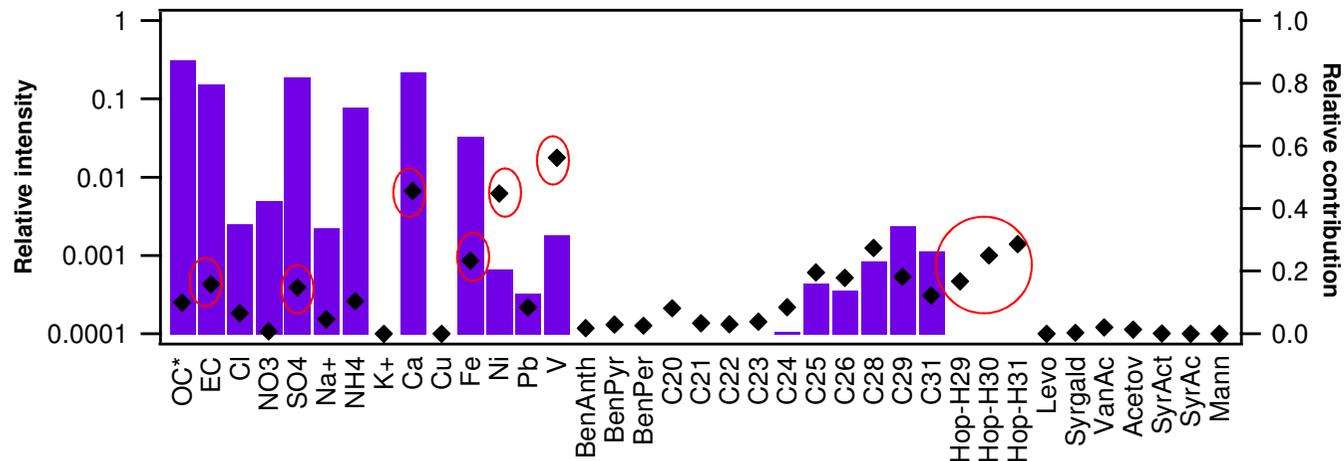


- ✓ Contributions maximales au cours de la période la + **froide** (10/02 au 13/02/12)

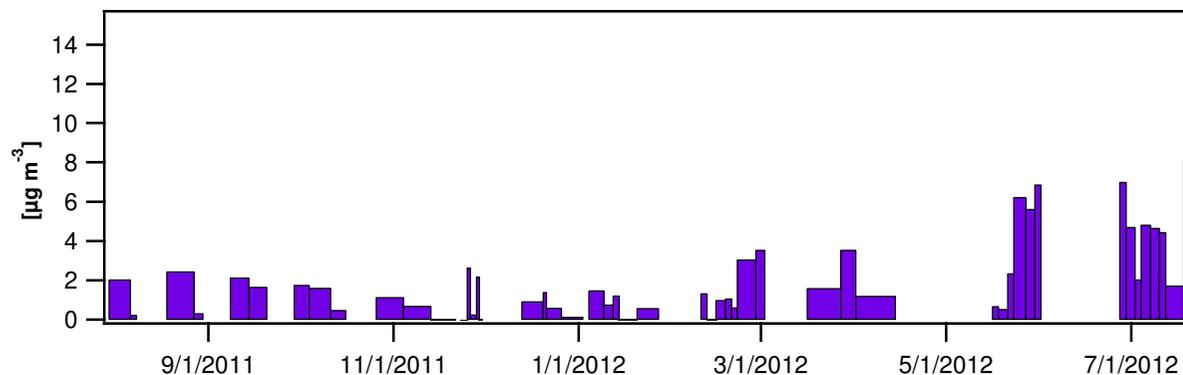
Trafic semi-volatil

Identification des facteurs (attribution des sources ou catégories de sources)

Facteur 5?



- ✓ V (56%), Ni (45%)
- ✓ Ratio V/Ni=2.82
- ✓ SO_4^{2-} (15%)
- ✓ Ca (46%), Fe (23%)
- ✓ EC (16%)
- ✓ Hopanes (17-29%)



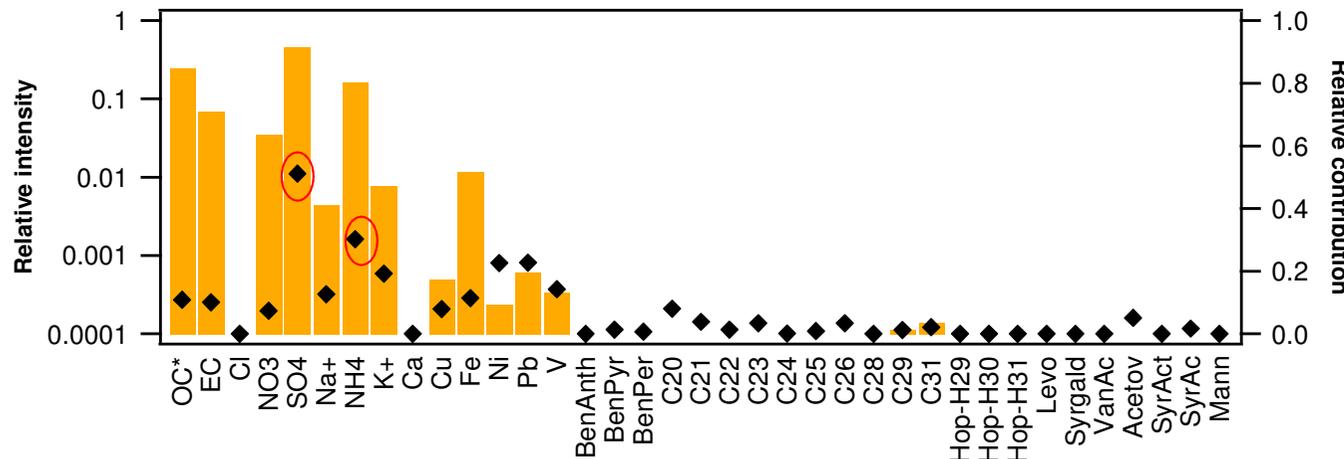
- ✓ Concentrations importantes en été (jusqu'à $15 \mu\text{g m}^{-3}$)



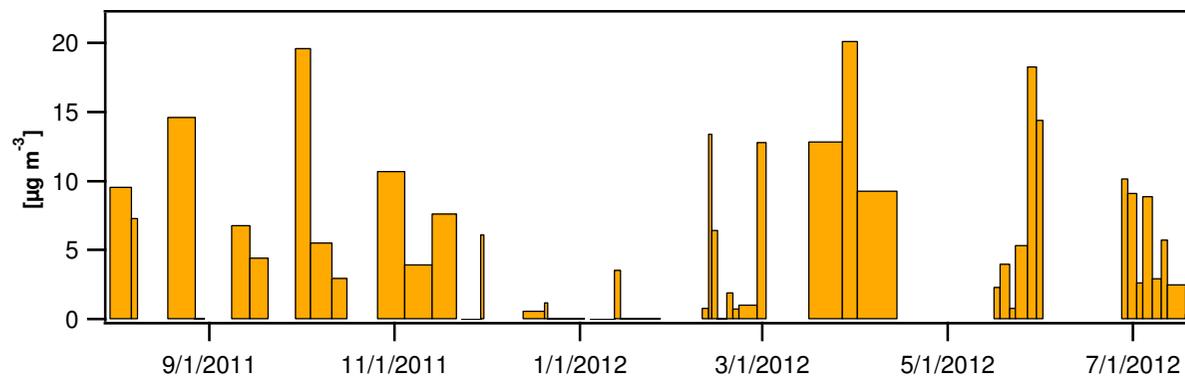
Industriel/combustion du fioul lourd

Identification des facteurs (attribution des sources ou catégories de sources)

Facteur 6?



- ✓ SO_4^{2-} (51%)
- ✓ NH_4^+ (30%)
- ✓ Ratio $\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+ = 2.85$
($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)

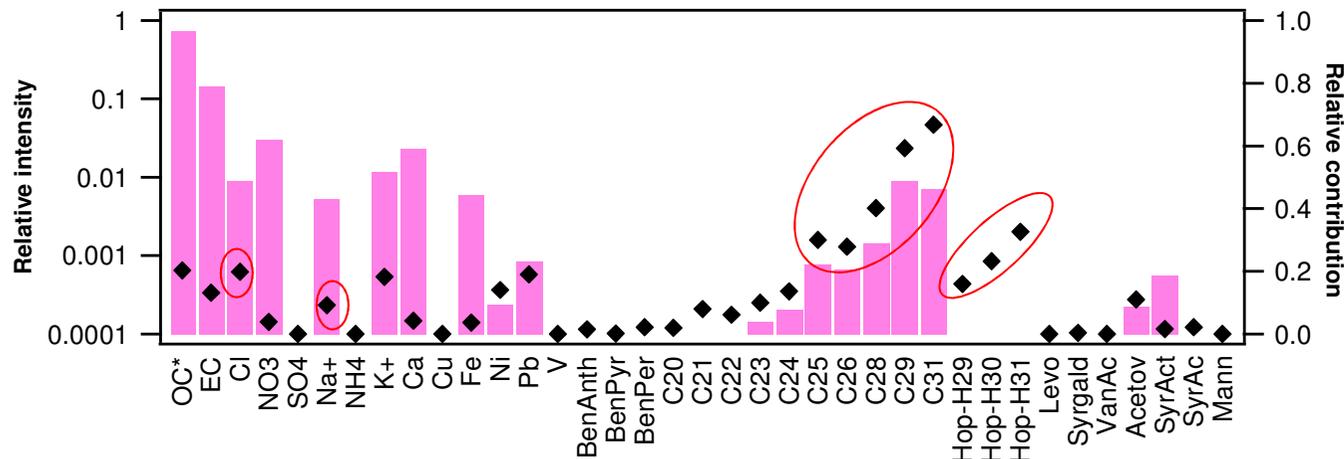


- ✓ Concentrations élevées en **automne** et au **printemps** ($20 \mu\text{g m}^{-3}$)

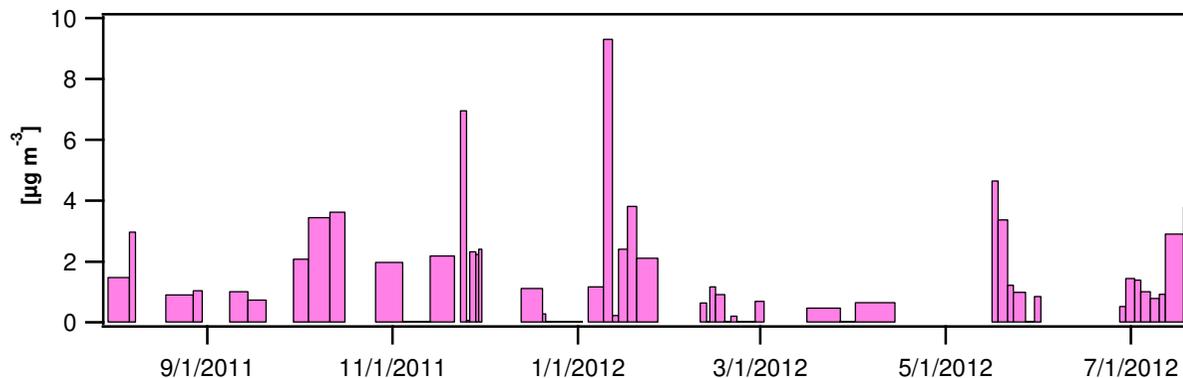
Sulfate d'ammonium

Identification des facteurs (attribution des sources ou catégories de sources)

Facteur 7?



- ✓ > n-C24 (28-67%)
- ✓ CPI=7.3
- ✓ Cl⁻ (20%), Na⁺ (10%)
- ✓ Cl⁻/Na⁺=1.7
- ✓ Hopanes (16-33%)



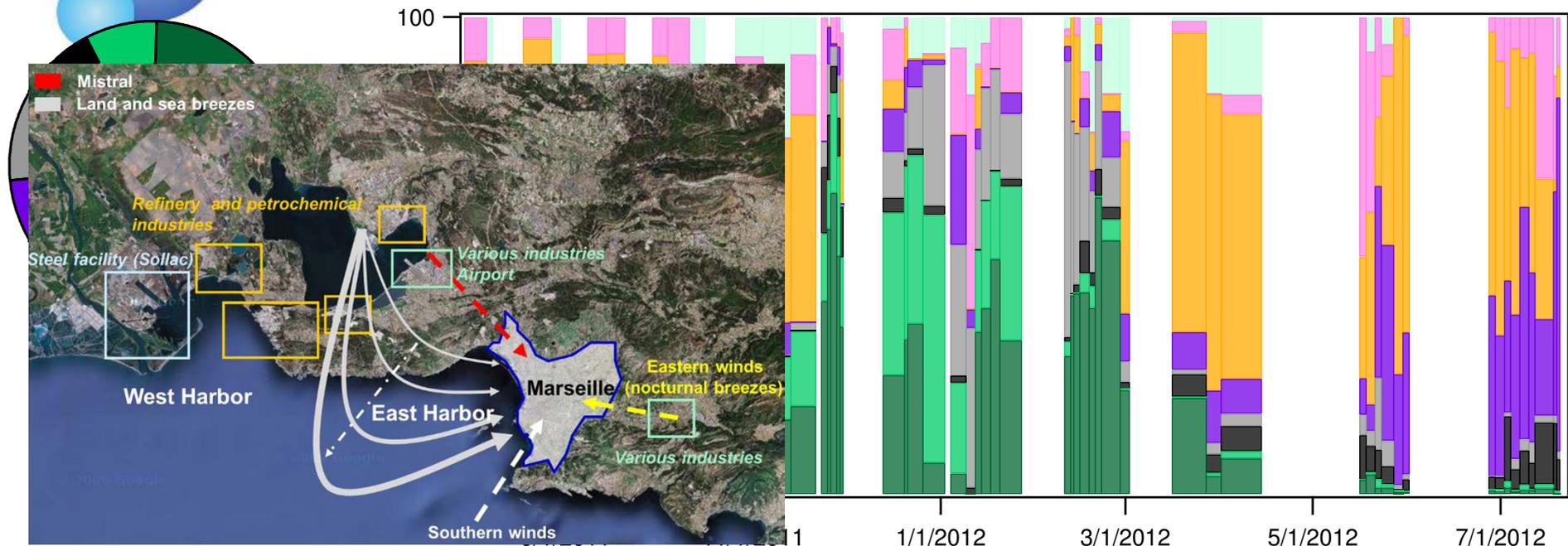
- ✓ Aucune évolution claire



Facteur mélange
(cires vasculaires végétales, sels marins, et émissions véhiculaires)

CPI: Indice de préférence de carbone des n-alcane = $\frac{\sum \text{alcane impaire}}{\sum \text{alcane paire}}$

Contributions des sources

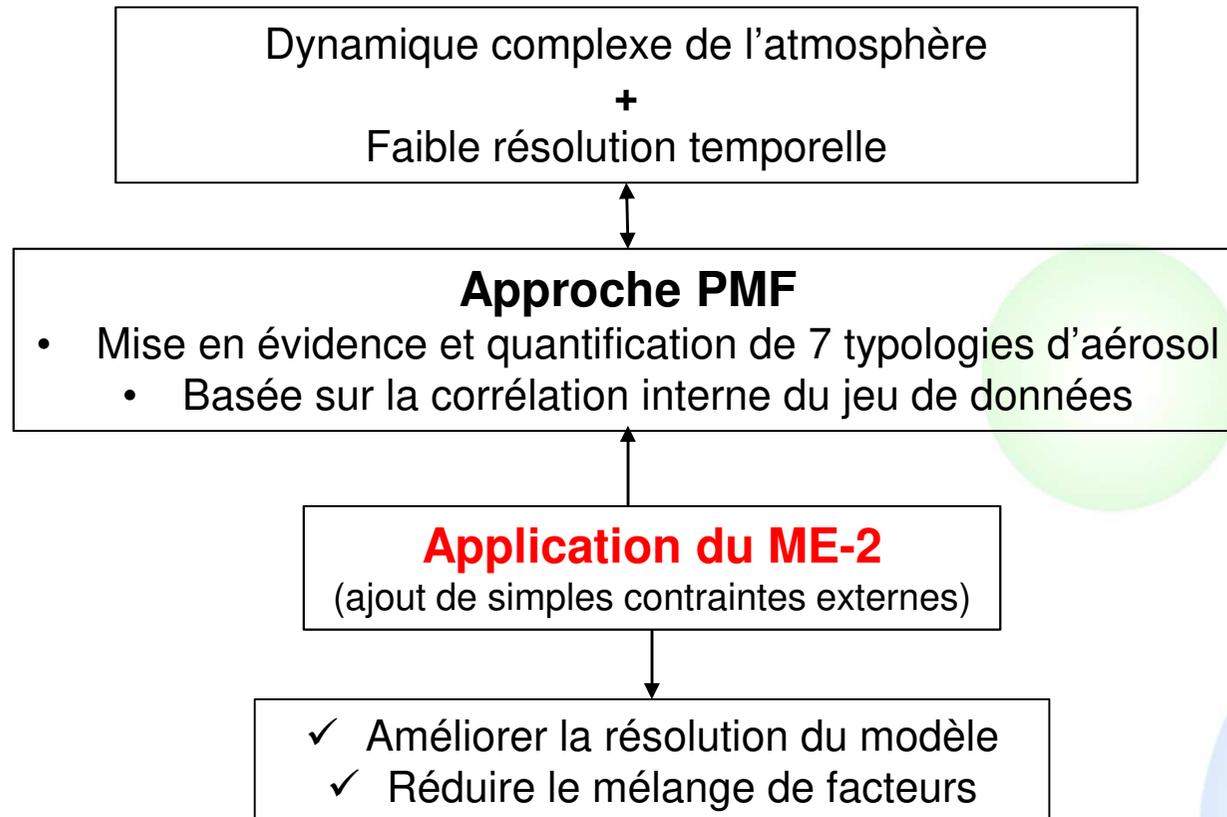


Sur une base annuelle

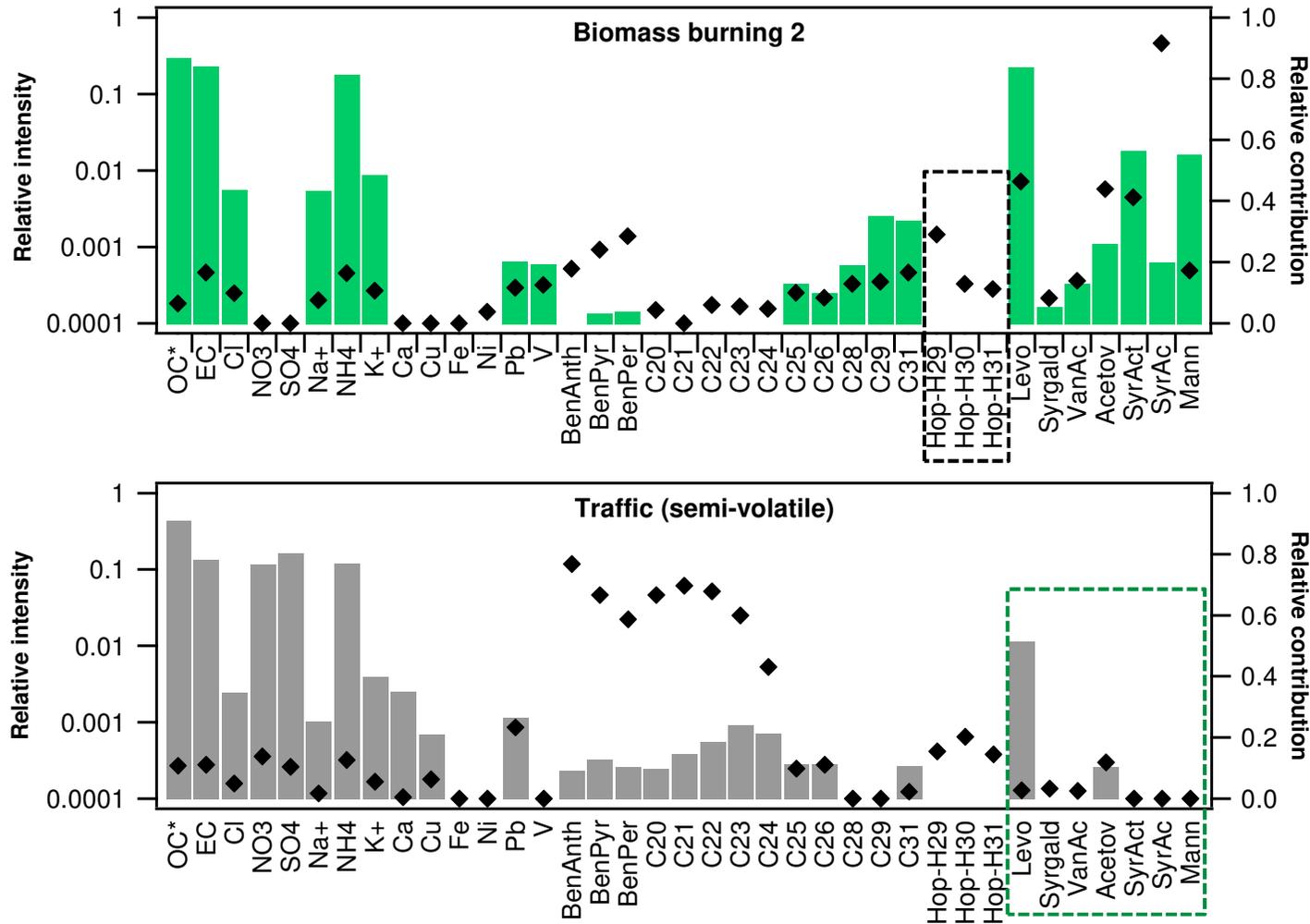
- ✓ Combustion de biomasse (BB total) source majeure, avec une contribution de 33% plus significative que celle attribuée au trafic (19%)
- ✓ Sulfate d'ammonium et la source industrielle sont des contributeurs importants (27 et 12%)

Sur une base saisonnière

- ✓ Fortes contributions du BB total en hiver et en automne (48%)
- ✓ Contributions maximales du sulfate d'ammonium au printemps (58%), et en été (41%)
- ✓ Emissions véhiculaires (directes/indirectes) : contributions + élevées en automne, et en été
- ✓ Trafic semi-volatile: niveaux + élevés en hiver (26%)
- ✓ Source industrielle: contributions + importantes en été (32%)



Exemple de contraintes simples appliquées sur les facteurs de combustion de biomasse et du trafic



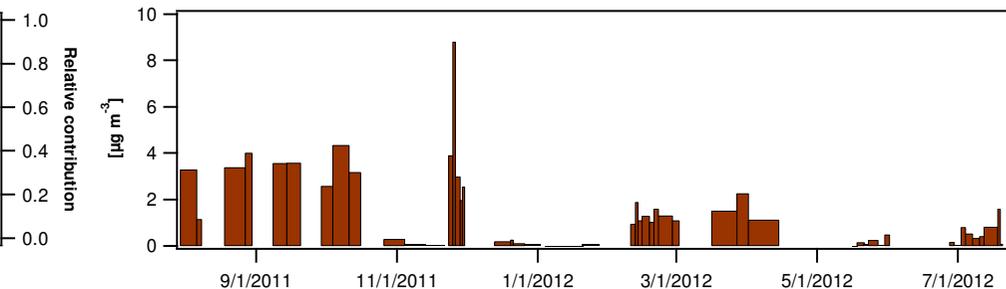
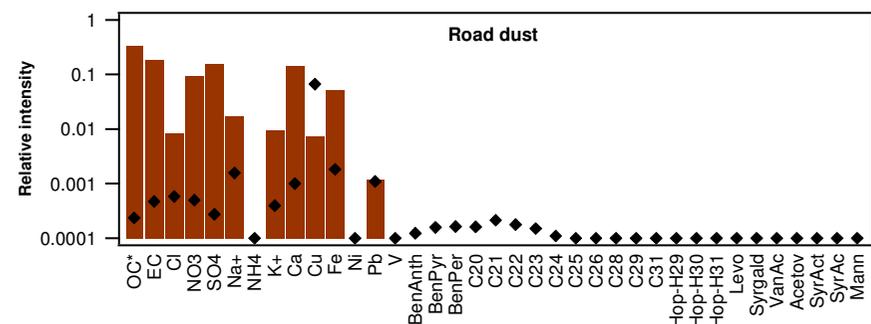
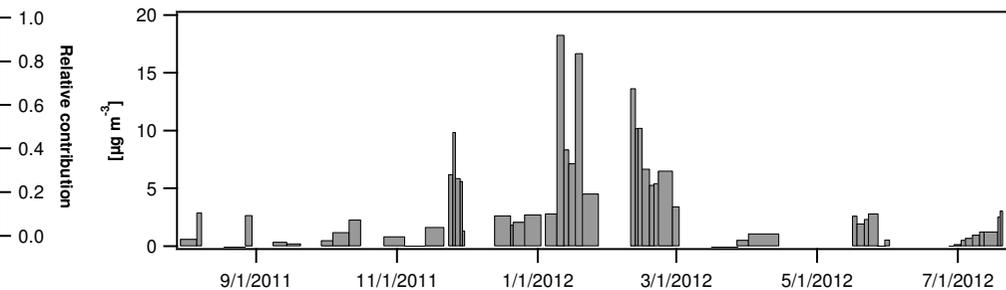
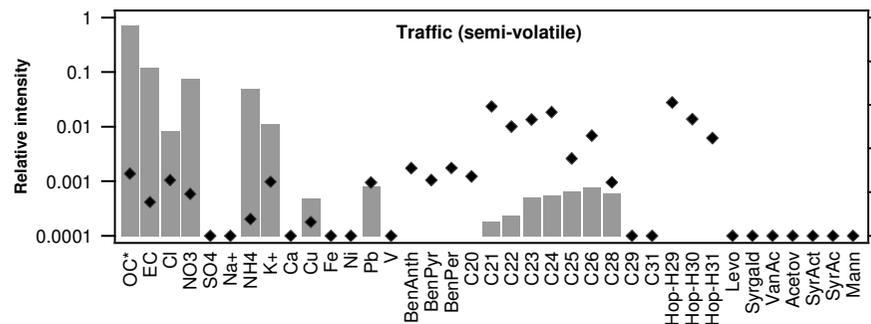
Hopanes = 0

Monosaccharides anhydrides et produits de dégradation de la lignine = 0

→ → Réduction du mélange de facteurs

Profils chimiques

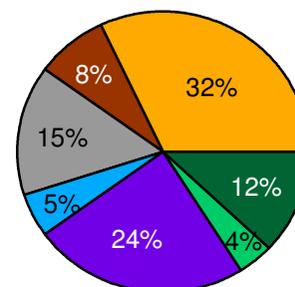
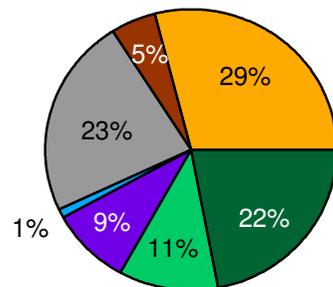
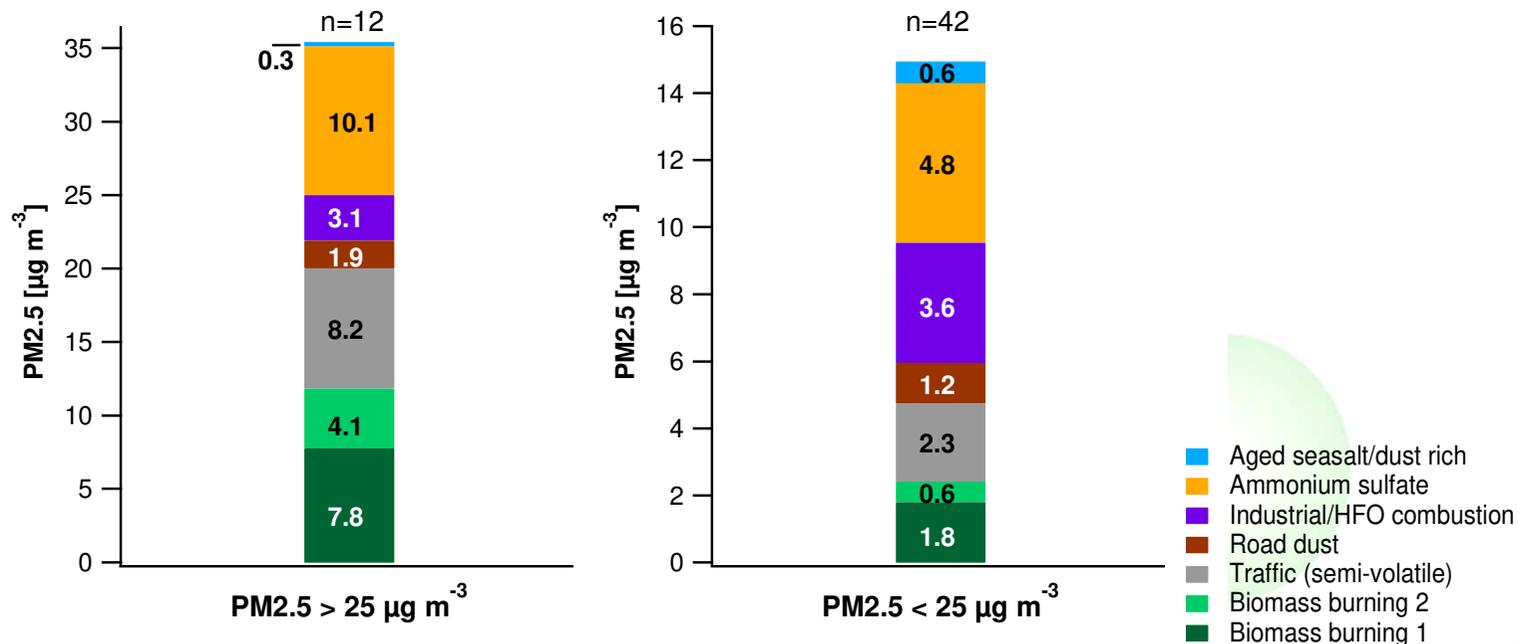
ME-2



- ✓ **Meilleure séparation des émissions véhiculaires directes et indirectes** en isolant deux signatures chimiques différentes:
 - **Fraction primaire de l'OC véhiculaire** dont une forte proportion apparaît comme semi-volatile
 - **Remise en suspension des poussières** de routes

Épisodes PM : Sources potentielles?

Contributions des sources (ME-2)



Salameh et al (in prep)

- BB (33%) et trafic (23%) sont parmi les sources cibles à contrôler
- Episodes de pollution printanière et estivale: processus de formation secondaire organique et inorganique (précurseurs gazeux: NO_x , SO_2 and NH_3)

Exercice d'intercomparaison

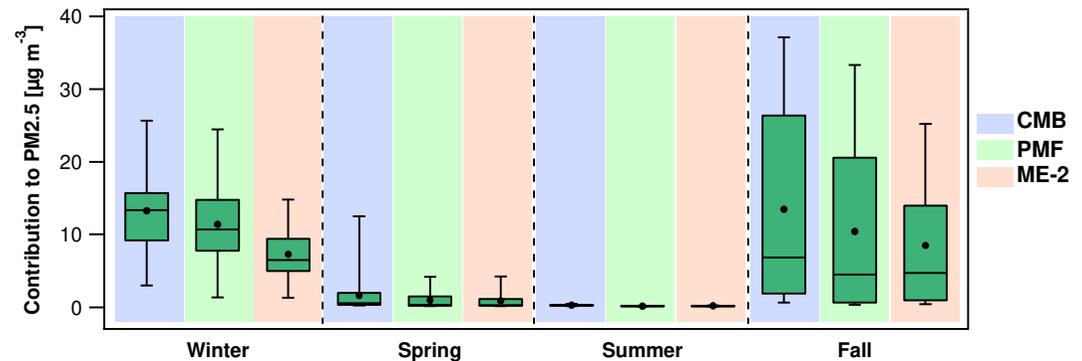
PMF, ME-2, et CMB

CMB: méthodologie développée par El Haddad et al. (2011)

✓ Bon accord pour les sources de combustion de biomasse et le trafic

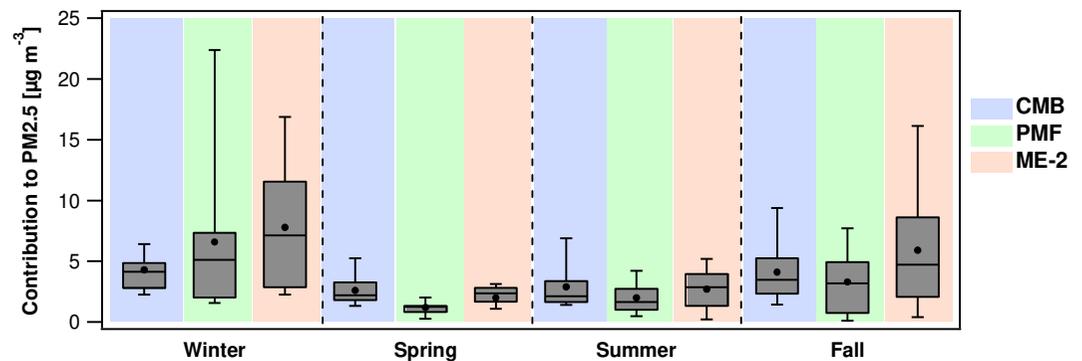
- Contributions moyennes saisonnières relativement comparables ($7-13 \mu\text{g m}^{-3}$ en hiver et $8-13 \mu\text{g m}^{-3}$ en automne)
- ME-2: contributions légèrement + faibles et moins dispersées (pas d'hopanes)

Combustion de la biomasse



- Contributions moyennes en hiver ($4-8 \mu\text{g m}^{-3}$) et en automne ($3-6 \mu\text{g m}^{-3}$)
- Plus grande variabilité est observée, et de meilleures corrélations obtenues entre le CMB et le ME-2
- Contributions légèrement + élevées du ME-2 (PMF) liées au caractère semi volatil de l'aérosol

Trafic



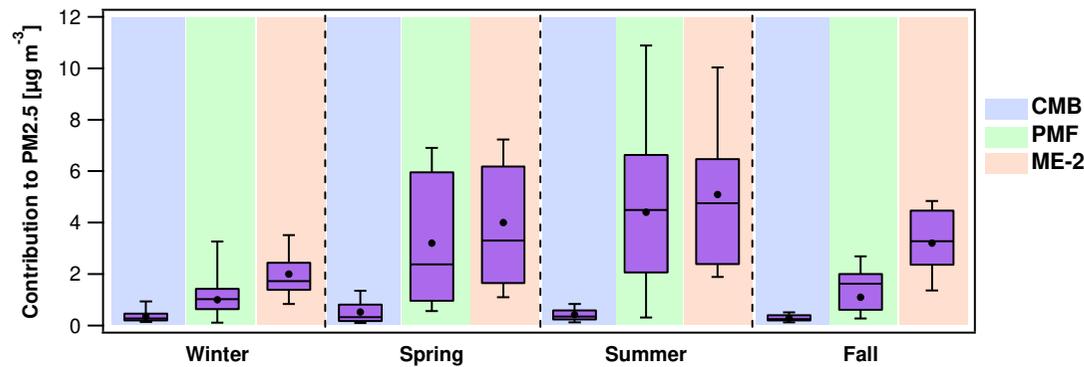
Exercice d'intercomparaison

PMF, ME-2, et CMB

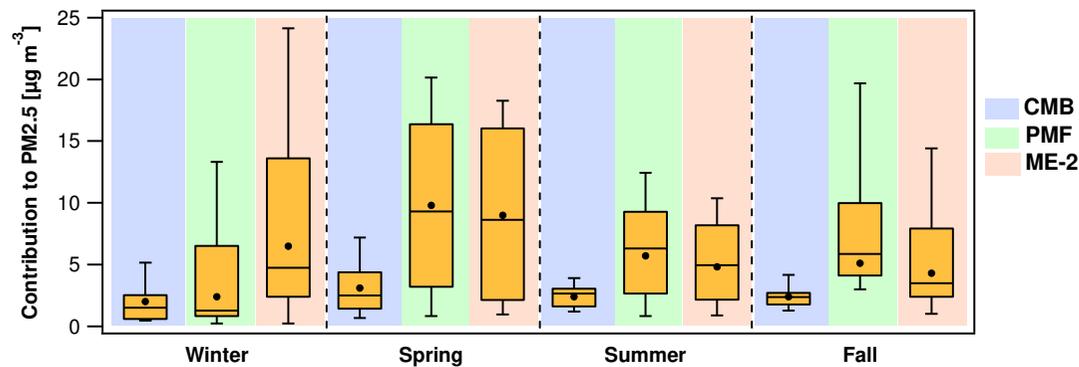
CMB: méthodologie développée par El Haddad et al. (2011)

- ✓ Fortes divergences pour les sources industrielles et du sulfate d'ammonium

Industrielle

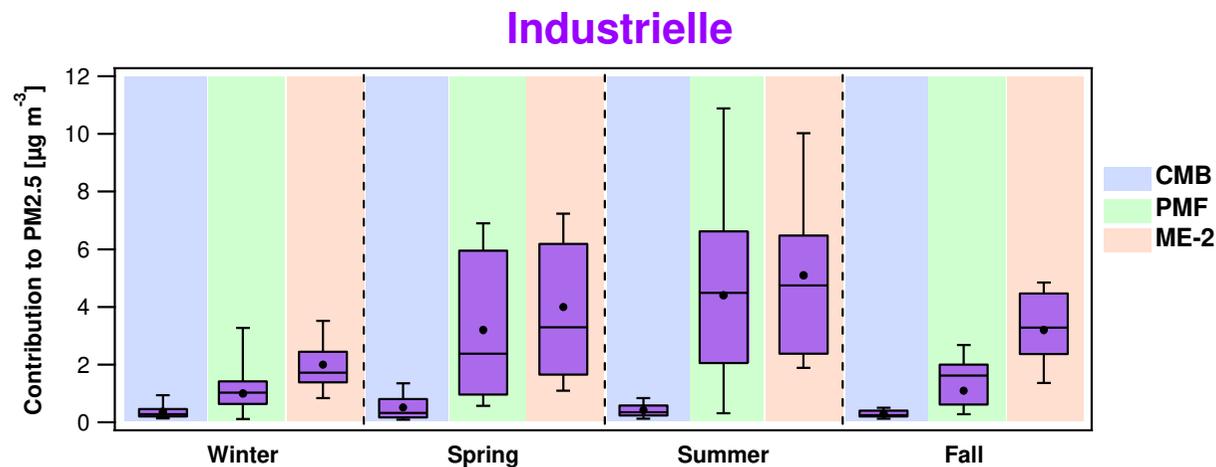


Sulfate d'ammonium



PMF, ME-2, et CMB

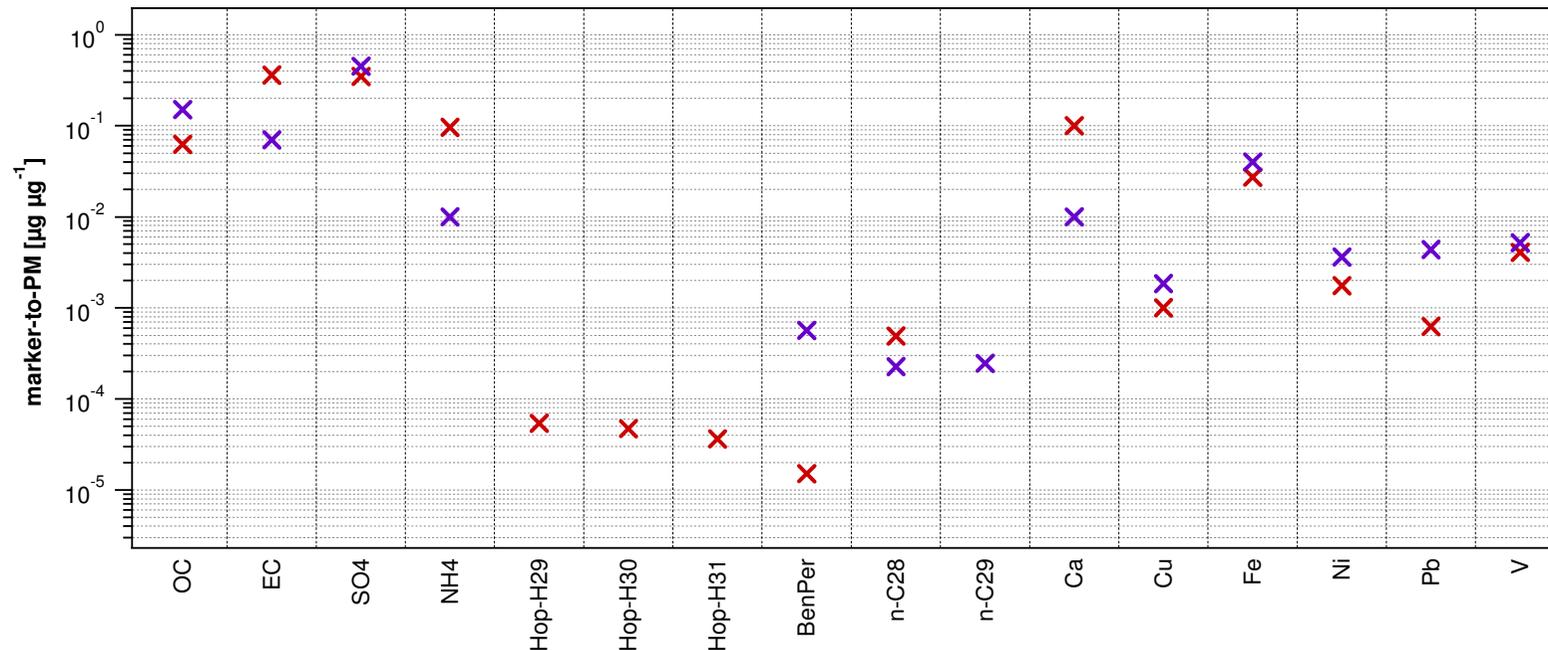
CMB: méthodologie développée par El Haddad et al. (2011)



- Accord entre PMF et ME-2 et de divergences nettes avec le CMB
- CMB estime un impact industriel entre 3 et 12 fois inférieur
- Raisons de cette **grosse différence** de masse?

PMF, ME-2, et CMB

× Industrial/shipping composite profile (CMB)
× Industrial/HFO combustion (ME-2)



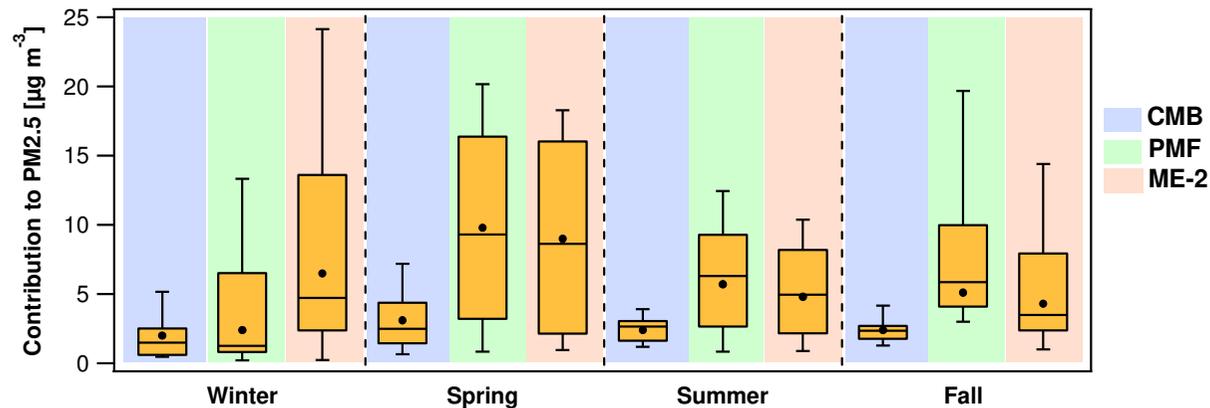
Comparaison du profil industriel ME-2 et CMB:

- ✓ Différences claires entre les 2 profils
 - OC et sulfates (CMB); EC et NH₄⁺ (ME-2)
 - hopanes (mélange avec la source trafic)
 - Ca : facteur 10 entre CMB et ME-2
- ✓ Établissement des profils chimiques représentatifs des sources industrielles est indispensable (thèse de Sylvestre A)

PMF, ME-2, et CMB

CMB: méthodologie développée par El Haddad et al. (2011)

Sulfate d'ammonium



- Contributions estimées par PMF et ME-2 sont comparables (moins en hiver)
- Plus importantes que celles du CMB
- CMB: sulfate d'ammonium pur
- PMF et ME-2: proportion importante de l'OC et des espèces chimiques majeures

Une des plus riches base de données établies en zone urbaine de fond sur une période d'1 an (2011-2012)

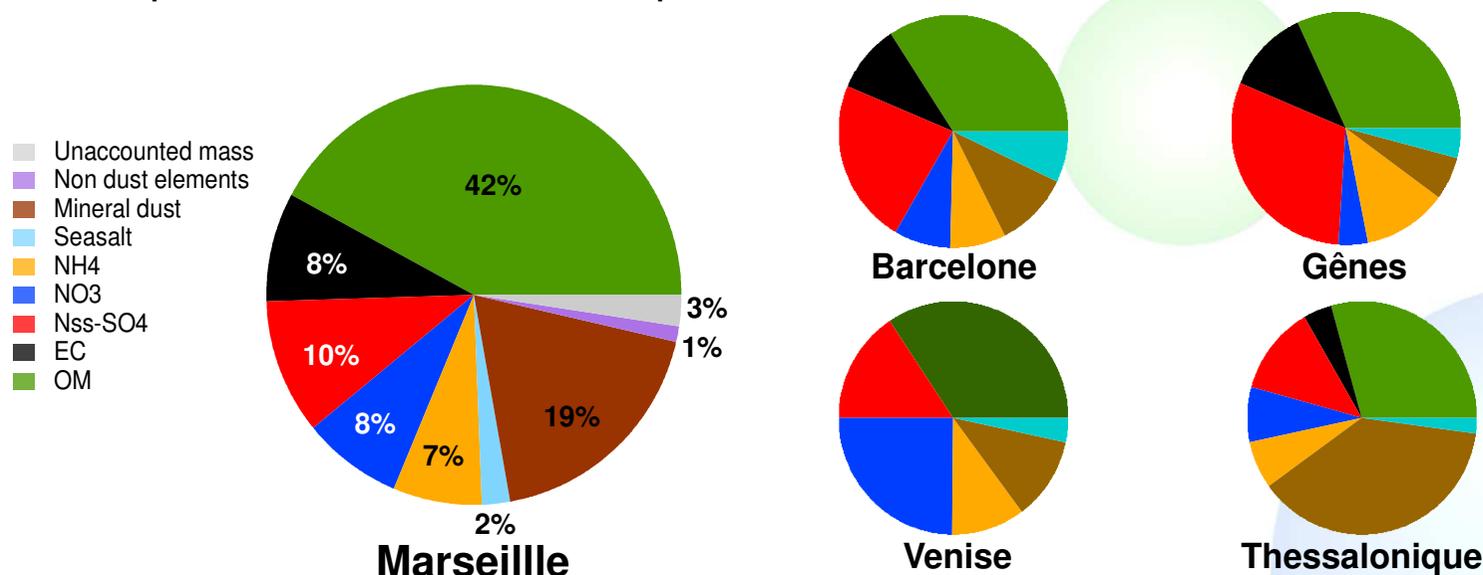
- Détermination de la fraction carbonée (OC, EC)
- Détermination des ions majeurs (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , ...)
- Détermination des métaux/éléments traces (Pb, Ni, V, ...)
- Spéciation moléculaire de la fraction organique (levoglucosan, ...)
- **5500 données chimiques sur l'aérosol**



Objectifs initiaux?

1. Déterminer la composition chimique des PM_{2.5}?

- Spéciation chimique de l'aérosol fin à Marseille sur 1 an
- Comparaison avec les villes portuaires: BCN, GEN, VEN, THE

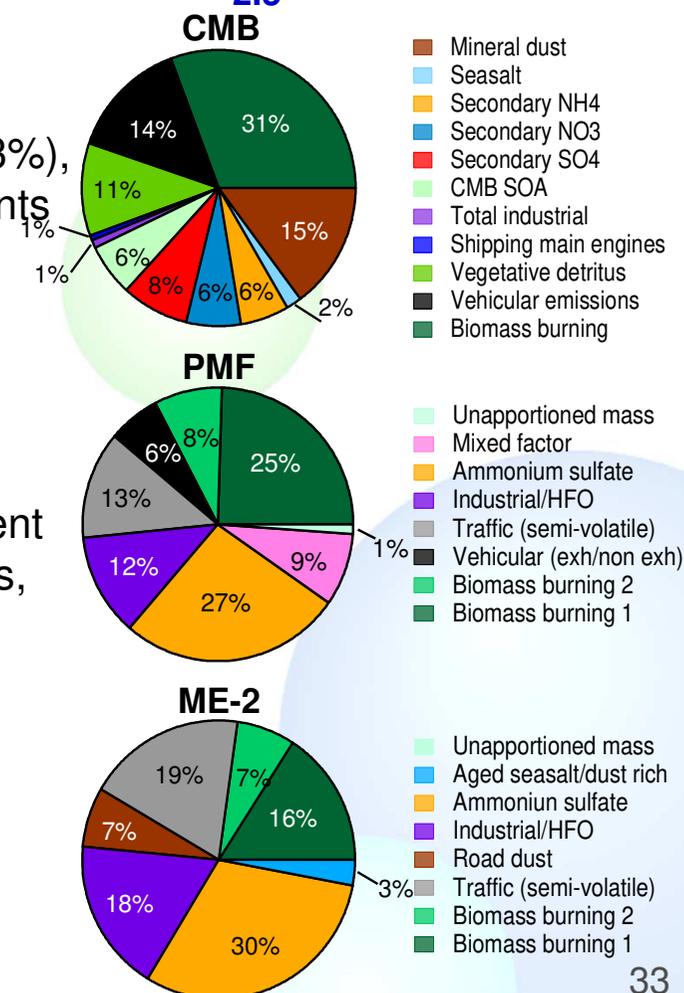


- OM domine la masse des PM_{2.5} (42% en moyenne) (maximum en hiver et en automne)
- Dépassements de la valeur journalière guide de 25 µg m⁻³ (hiver et automne)
- Contribution importante des poussières minérales (19%) (maximum en été avec 37%)

Objectifs initiaux?

2. Identifier et quantifier les sources d'émissions de PM_{2.5}?

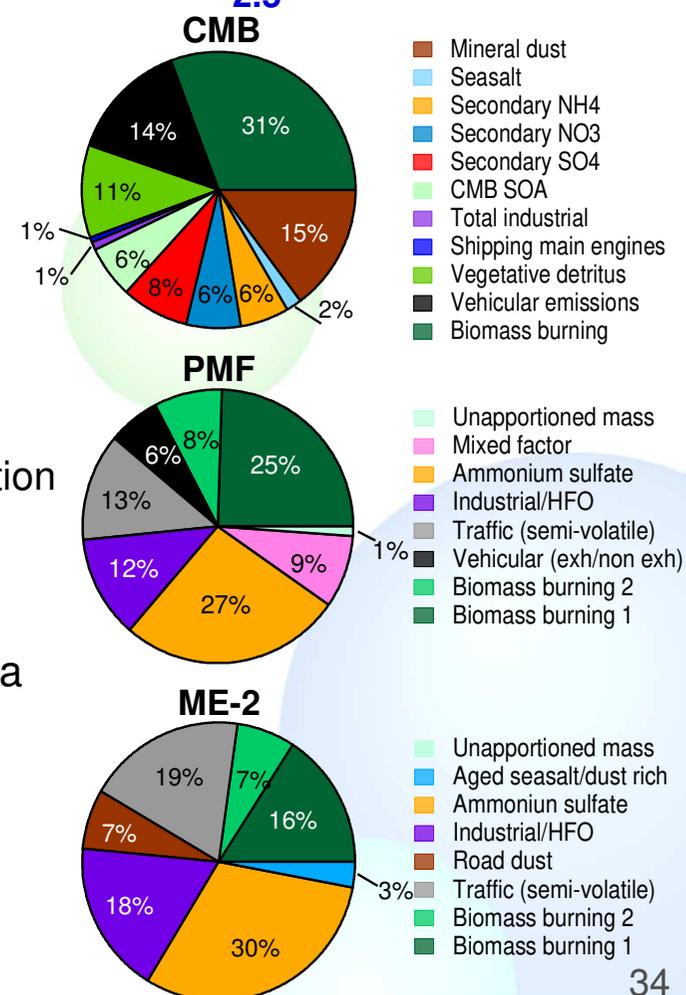
- Combustion de la biomasse une source prédominante (23-33%), et explique une part importante des épisodes de dépassements
- Trafic présente une plus faible contribution (14-19%)
- **PMF et ME-2:**
- ✓ Deux profils chimiques distincts dont l'un est très probablement lié aux processus de combustion de végétaux verts (agricoles, naturels, déchets de jardins)



Objectifs initiaux?

2. Identifier et quantifier les sources d'émissions de PM_{2.5}?

- **ME-2** (contraintes simples et avec un sens géochimique)
- ✓ Améliorations significatives de la solution PMF de base en réduisant le mélange des facteurs
 - Fraction primaire de l'OC véhiculaire dont une forte proportion apparaît comme semi-volatile
 - Remise en suspension des poussières de routes
- ✓ Meilleure séparation des émissions véhiculaires directes et indirectes en isolant deux signatures chimiques différentes:
 - Deux facteurs de biomasse mieux définis et en accord avec la littérature
- ✓ Augmentation de la lisibilité du facteur mélange (PMF)



Objectifs initiaux?

3. Comparaison des approches de SA? (CMB, PMF, ME-2)

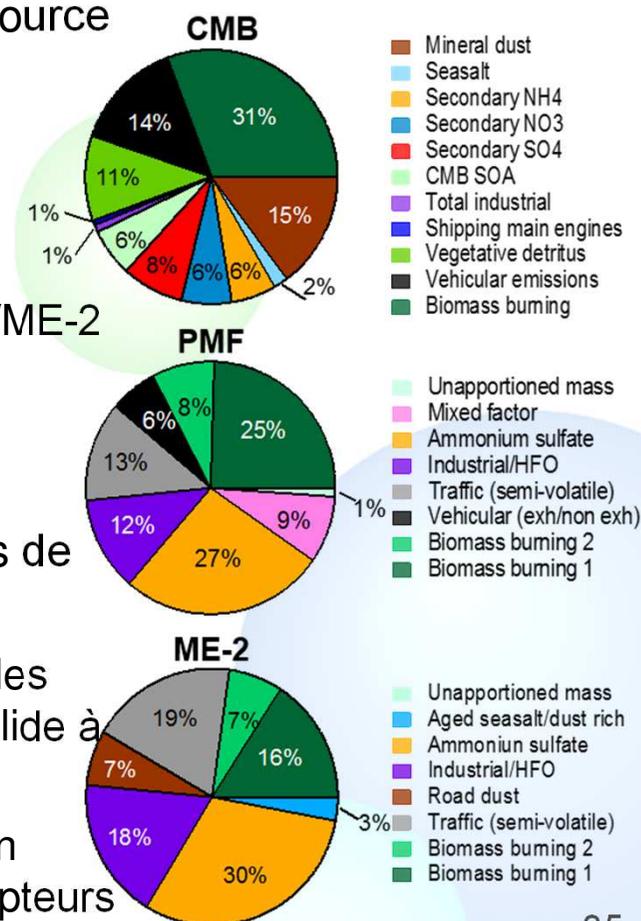
- Bon accord global pour l'estimation des contributions de la source de combustion de biomasse et du trafic

- Fortes divergences entre CMB et PMF/ME-2

- Source industrielle: EC, NH_4^+ , et Ca (profil ME-2)
- Sulfate d'ammonium: CMB (sulfate d'ammonium pur), PMF/ME-2 (proportion importante d'OC et d'autres espèces chimiques majeures)

- Exercice d'intercomparaison: ME-2 appliqué sur les données de chimie *offline*

- Amélioration des estimations des contributions des principales sources qui impactent la qualité de l'air à Marseille (base solide à des études futures)
- Développement méthodologique représente une contribution importante dans le domaine d'application des modèles-récepteurs





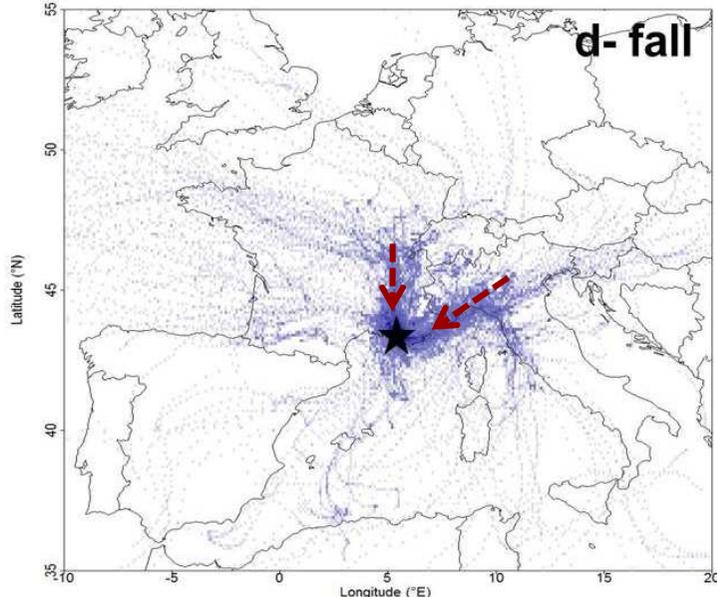
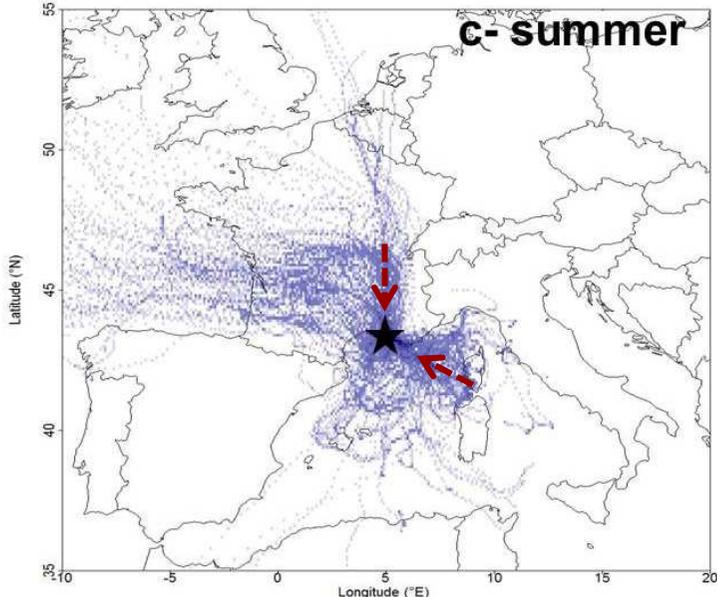
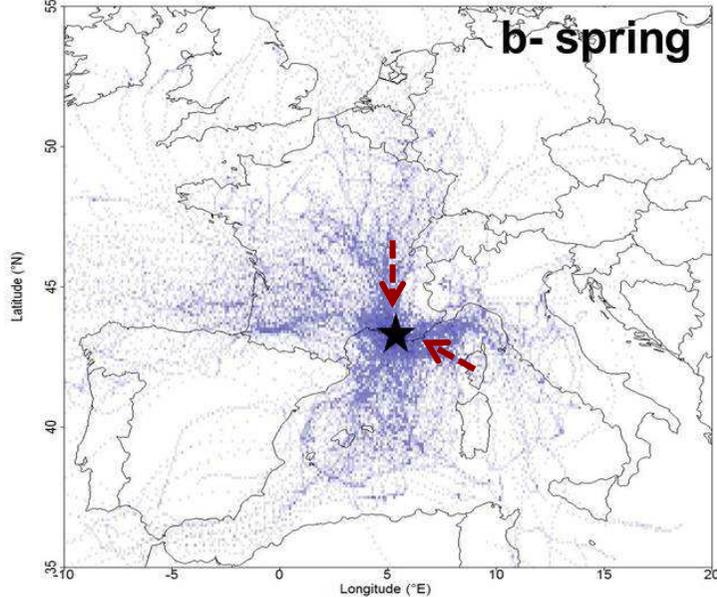
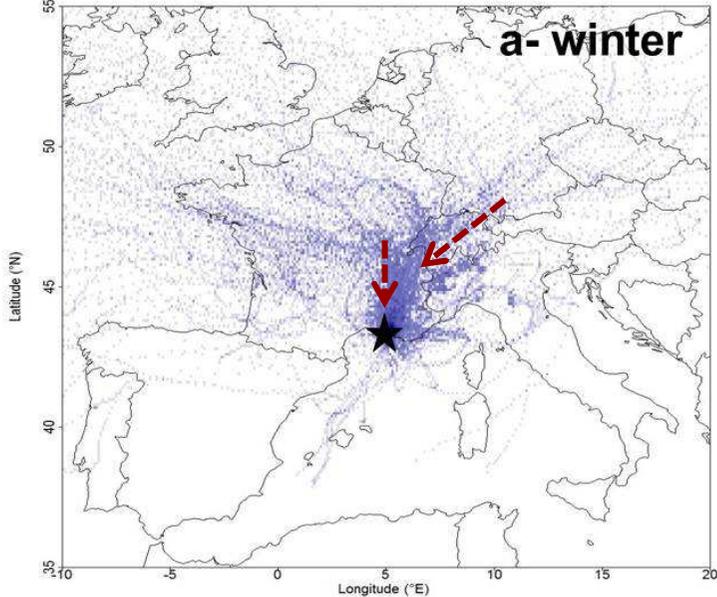
Merci de votre attention

Thank you for your attention

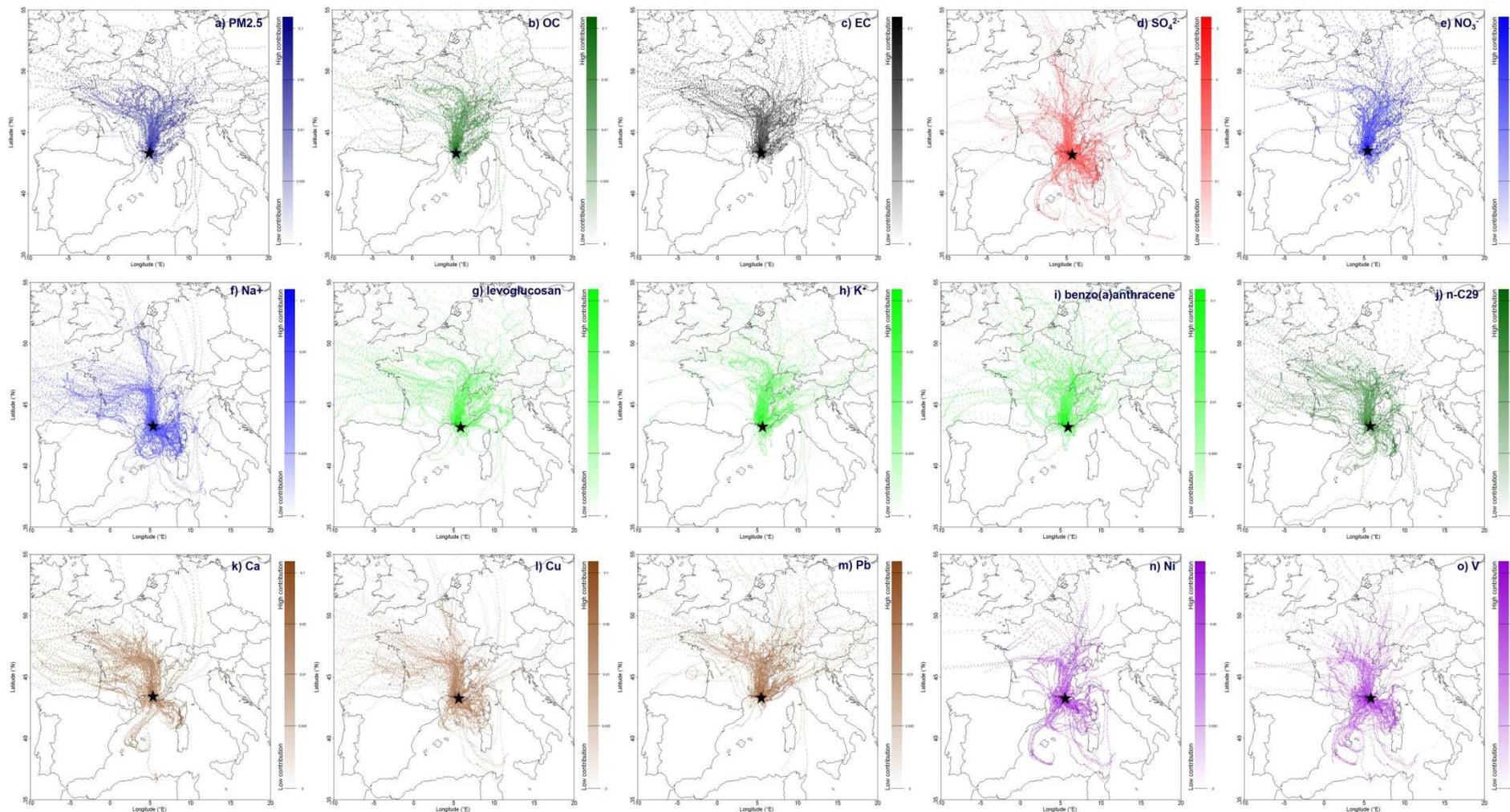
شكرا لكم على انتباهكم

(choukran lakoum 3ala intibahikoum)

Trajectoires des masses d'air



Masses d'air et chimie des PM2.5

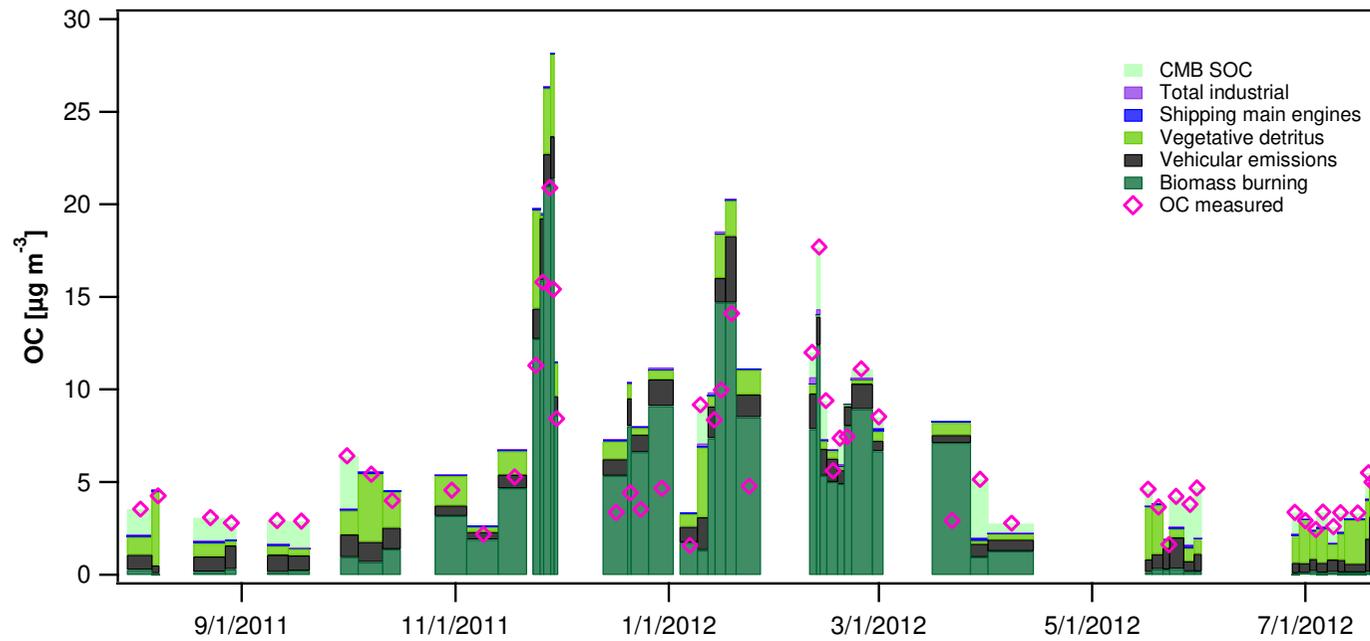


Exercice d'intercomparaison

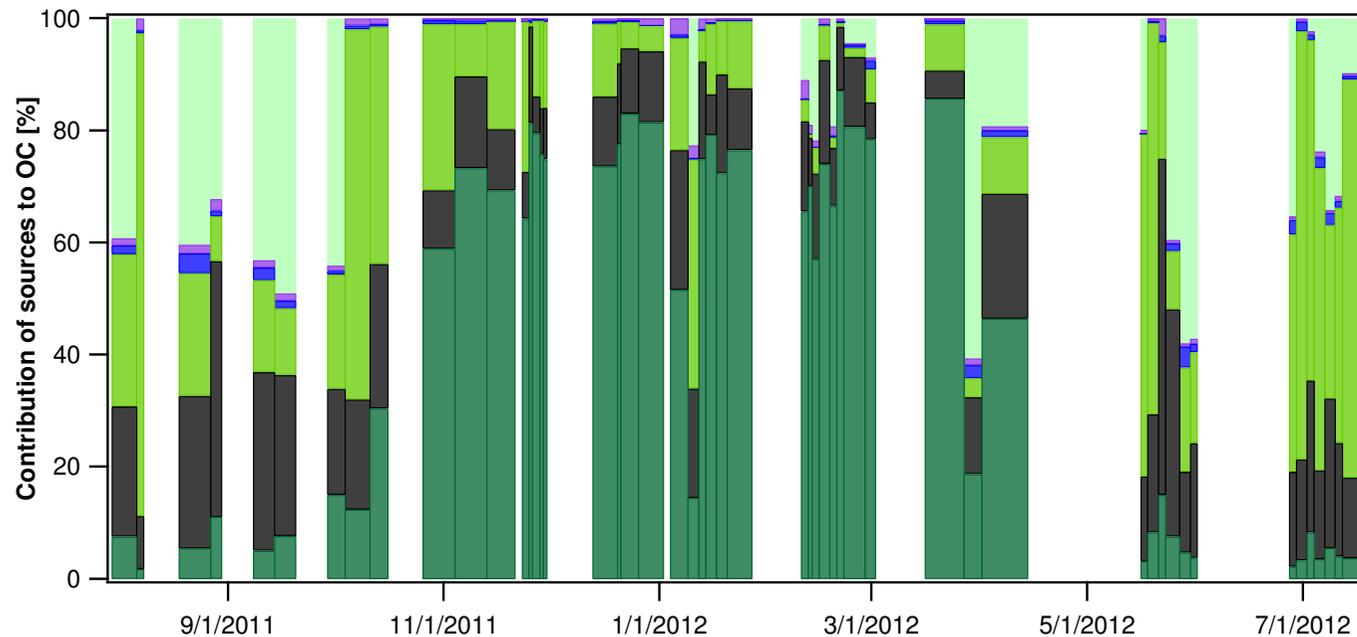
PMF, ME-2, et CMB V0

Sources/catégories de sources	CMB	PMF	ME-2
Combustion de biomasse	combustion de bois dur	BB1 + BB2	BB1 + BB2
Trafic	émissions véhiculaires directes	émissions véhiculaires directes/indirectes + trafic semi-volatil	poussières de routes + trafic semi-volatil
Source industrielle	émissions de bateaux + frittage de l'acier + production métallurgique du charbon	industriel/combustion de fioul lourd	industriel/combustion de fioul lourd
Sulfate d'ammonium	estimée à partir des ions secondaires SO_4^{2-} et NH_4^+	sulfate d'ammonium	sulfate d'ammonium

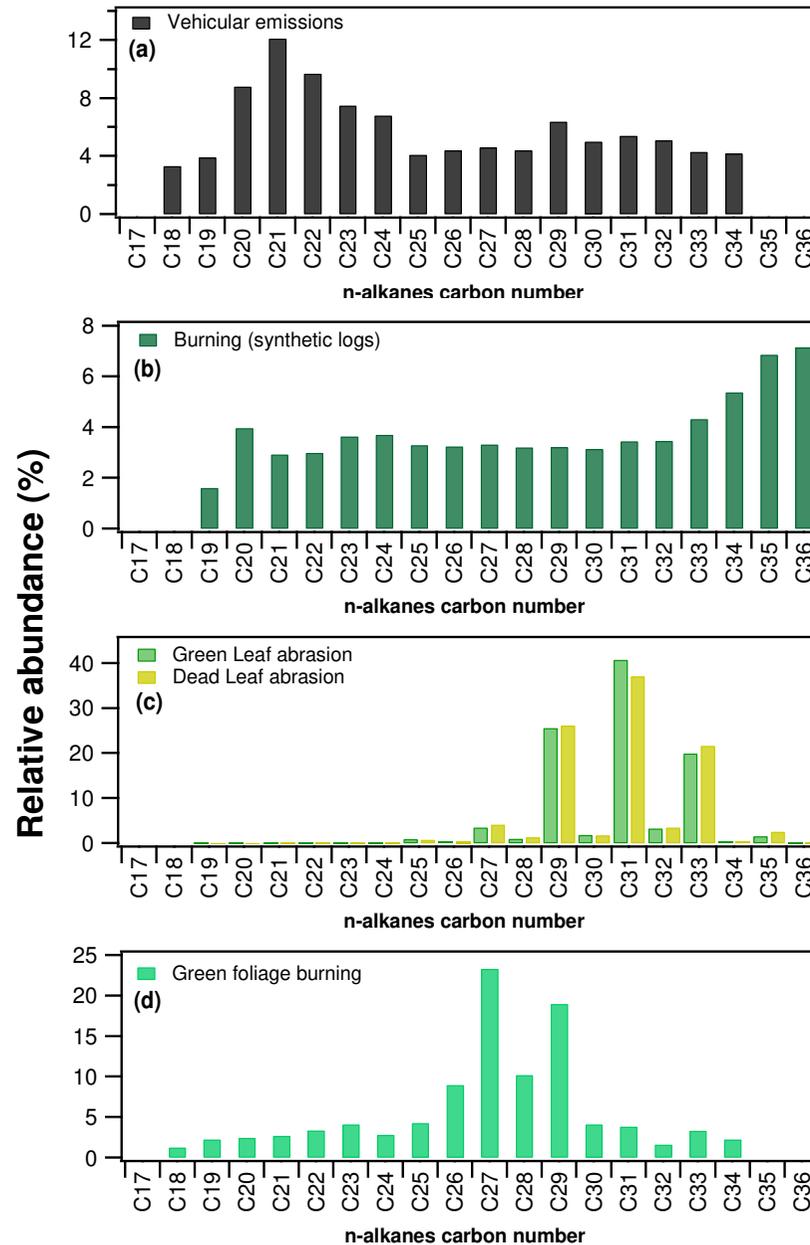
CMB résultats



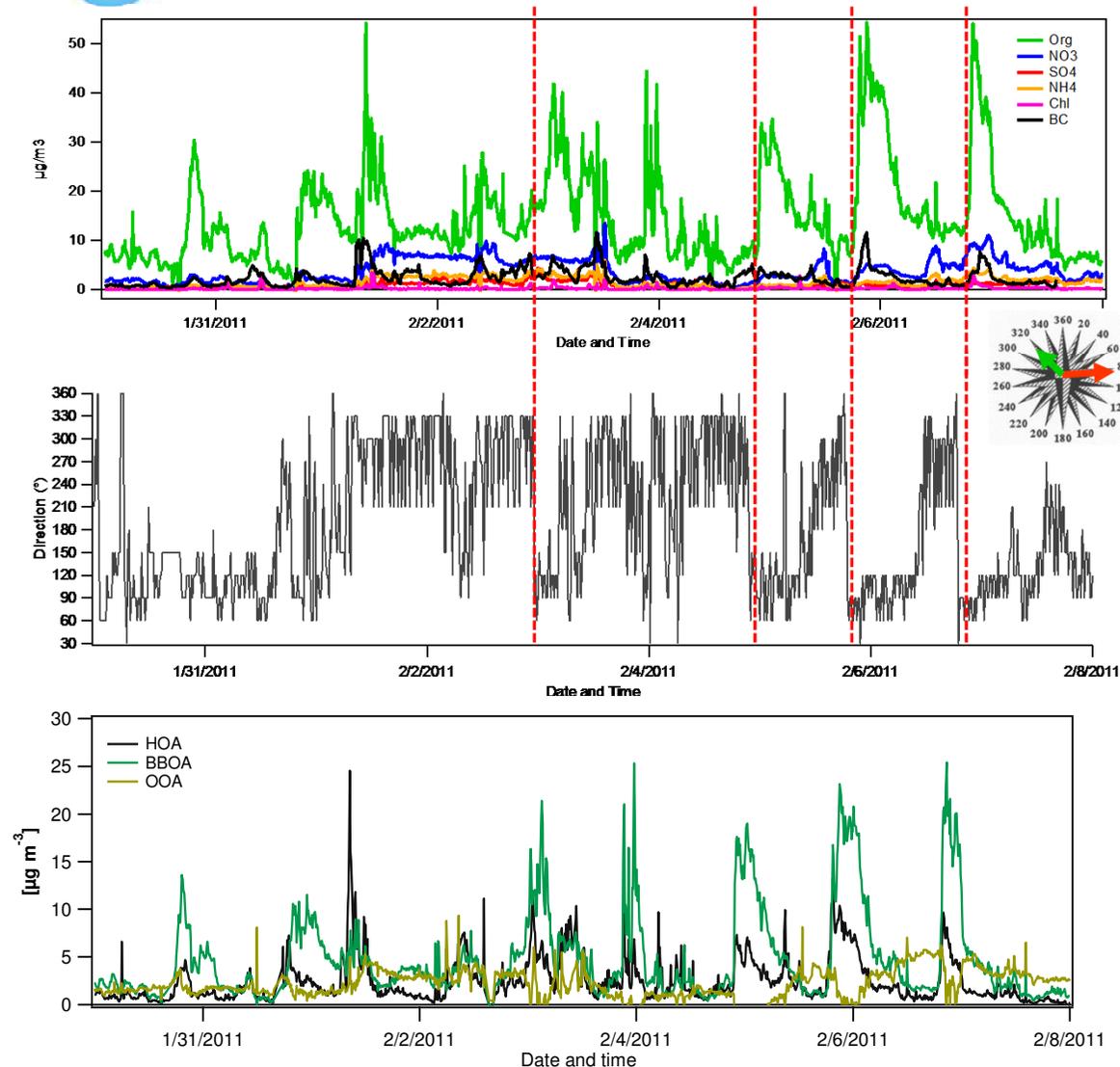
Source contribution
estimates ($\mu\text{g m}^{-3}$, %) to
OC



Profils chimiques des n-alcanes



APICE campagne d'intercomparaison



- Prévalence de la fraction organique en hiver
- Brusques augmentations de la fraction organique en début de soirée (brises nocturnes canalisées par la vallée de l'huveaune) (direction du vent vire à l'est)
- Aérosol impacté par la combustion de biomasse (advection nocturne des masses d'air canalisées par la vallée pendant les périodes anticycloniques et froides)