

RAPPORT SCIENTIFIQUE

GENERATION, VIEILLISSEMENT ET ANALYSE DES AEROSOLS ORGANIQUESE SECONDAIRES

PROGRAMME PRIMEQUAL PREDIT-2 « AEROSOLS »

**Responsable scientifique :
Picquet-Varrault, B., LISA, Créteil**

**Partenaires :
B. Aumont, J-F. Doussin, E. Perraudin, LISA, Créteil
C. George et J-M. Chovelon, B. D'Anna, IRCELYON, Lyon
W. Mellouki, G. Le Bras, ICARE, Orléans
H. Wortham, A. Monod, N. Marchand, LCE, Marseille**

I. Contexte scientifique

Bien que l'atmosphère soit principalement constituée de gaz, elle contient de la matière condensée qui est désormais placée au cœur de nombreux impacts sur la qualité de l'air, sur la visibilité mais aussi sur la santé. Il est ainsi reconnu que la matière particulaire atmosphérique (communément définie selon les classes de taille PM_{10} , $PM_{2.5}$,...) a des effets néfastes sur la santé.

L'importance des impacts associés à la matière particulaire, fait que les particules sont et, seront de manière croissante, l'objet de nouvelles réglementations visant à limiter leurs émissions. Or, jusqu'à présent, le suivi continu et la législation sont basés uniquement sur la mesure de la masse des PM_{10} (avec une évolution possible vers les $PM_{2.5}$). Ainsi afin d'obtenir une réduction effective des impacts, il est légitime de se poser la question suivante: quelles sont finalement les propriétés physico-chimiques des aérosols pouvant donner lieu à un impact sanitaire ?

Les études épidémiologiques ont établi un lien entre mortalité et exposition aux PM_{10} et ce quelle que soit la localisation géographique de l'étude. Ainsi d'une manière très simplificatrice, la mortalité augmente de 1% à chaque augmentation de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ de la teneur en PM_{10} . Cette simple arithmétique semble être vérifiée tout aussi bien dans les pays "développés" que dans les pays en voie de développement, alors que la composition de la matière particulaire diffère fortement ! Aux Etats-Unis, cette règle semble applicable à la fois à la côte ouest (où la matière particulaire est dominée par les nitrates) et à la côte est (où les sulfates prévalent).

De telles observations tendraient à démontrer une absence de lien entre impact "sanitaire" (ou toxicité) et composition des particules. Cependant, il est difficilement imaginable que la composition chimique d'une particule n'affecte pas sa toxicité. Ainsi la consistance des résultats épidémiologiques (à travers le monde), peut également être une indication que la toxicité des particules est modifiée ou altérée, par des facteurs extérieurs aux sources, tel que le vieillissement photochimique, produisant, par exemple des aldéhydes peu volatils. Si tel était le cas, la toxicité suivrait une évolution "parallèle" dictée par la photochimie atmosphérique, quelle que soit la localisation géographique et la composition originelle de la particule.

La matière organique contribue à hauteur de 20 à 50% à la masse particulaire totale et représente donc une fraction majeure de l'aérosol troposphérique. Cette fraction peut atteindre 90% dans les zones forestières tropicales ou en milieu urbain ; Cette terminologie « matière organique » cache en fait une diversité très importante de composés chimiques multifonctionnels (c'est-à-dire avec différents groupements chimiques caractéristiques) qui sont très fréquemment solubles dans l'eau. De plus, des simulations numériques tendraient à démontrer que, dans certaines conditions, l'origine principale de cette matière particulaire est secondaire et donc issue de processus de conversion chimique. Ces processus transforment des composés chimiques volatils en des produits à faible pression de vapeur saturante qui, le cas échéant, peuvent condenser et/ou nucléer et former ainsi des Aérosols Organiques Secondaires (AOS).

Malgré une représentation de plus en plus détaillée de la production d'AOS, les modèles actuels reposent sur l'utilisation de paramétrisations empiriques. Ces paramétrisations ne sont pas

Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires

satisfaisantes car elles induisent des sous-estimations de un à deux ordres de grandeurs des masses d'aérosols produits comme l'illustre la figure 1 et cet écart s'amplifie avec le vieillissement de la masse d'air. Ces écarts résultent de la mauvaise compréhension des processus mis en jeu qui sont extrêmement complexes et variés (réactivité en phase gazeuse, réactivité hétérogène, transferts de phase, polymérisation) ainsi que du très grand nombre de précurseurs gazeux.

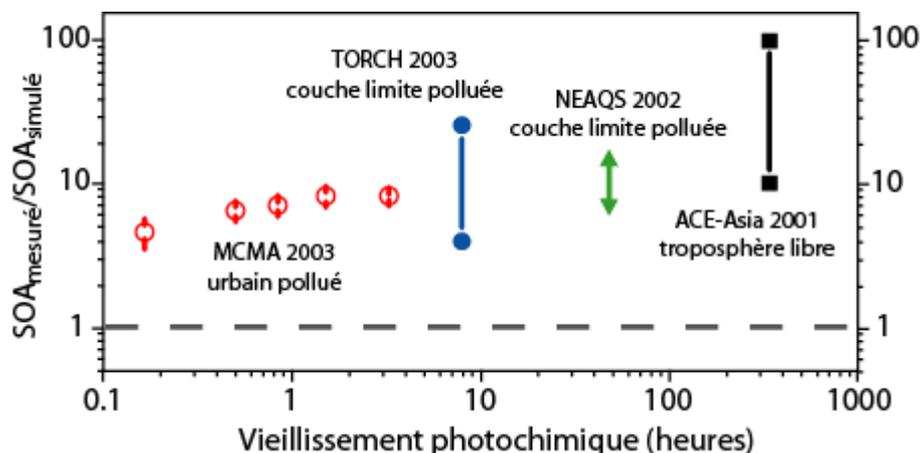


Figure 1 : Illustration des écarts observés entre les quantités d'AOS mesurées et celles modélisées en fonction du vieillissement photochimique (d'après Volkamer et al., 2006)

En absence d'une bonne compréhension et description des phénomènes responsables de la formation et du vieillissement des AOS, il est alors impossible de décrire correctement leur formation dans les modèles de qualité de l'air mais également d'estimer leur impact sur la santé. C'est pourquoi, il apparaît indispensable d'améliorer nos connaissances sur la compréhension de ces processus par la réalisation d'expériences en laboratoire couplées au développement d'un modèle décrivant le cycle de vie de l'aérosol organique.

II. Objectifs du projet

Ce programme a pour objectif d'étudier la formation et le vieillissement des aérosols organiques secondaires (AOS) issus de l'oxydation atmosphérique des composés organiques volatils (COV) afin de fournir les données nécessaires à l'évaluation de leur impact sanitaire et environnemental. Cet impact dépend en particulier de la granulométrie et de la composition chimique des AOS. Or cette dernière est directement liée à la nature des précurseurs gazeux et à leurs processus d'oxydation menant à la formation des produits susceptibles de condenser.

Au vue des besoins présentés au chapitre I en terme de connaissances sur l'aérosol organique secondaire, notre programme s'est fixé pour objectifs de répondre aux questions suivantes :

a. Quelle est la composition chimique des aérosols organiques secondaires ? Afin de répondre à cette question, deux techniques complémentaires pour l'analyse de la composition chimique de l'AOS ont été développées. Ces techniques ont par la suite été utilisées lors des campagnes

d'expériences de génération d'AOS (question b) et ont permis d'identifier les espèces chimiques présentes dans la phase condensée.

b. Quels sont les processus de formation des AOS ? Plus particulièrement, quels sont les composés organiques volatils précurseurs d'AOS ? Pour répondre à cette question, des expériences d'oxydation de COV menant à la formation d'AOS ont été menées en chambres de simulation. Nous avons choisi de nous intéresser à une famille de COV aujourd'hui reconnue comme étant fortement productrice d'AOS : les composés aromatiques (*Forstner et al., 1997, Hoffman et al., 1996*). Ces composés présentent en effet d'intenses sources d'émission anthropiques telles que le trafic routier ou l'utilisation en tant qu'intermédiaires de synthèse dans l'industrie (*Graedel et al., 1986*). Trois composés aromatiques ont été étudiés : l'indène, le 2-méthylstyrène et l'ortho-xylène (voir figure 2).

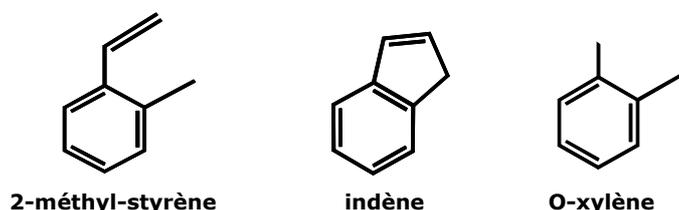


Figure 2 : Liste des composés aromatiques étudiés, précurseurs d'AOS

Ces trois composés présentent une structure chimique très proche avec des substituants en position ortho du cycle aromatique (cf. Figure 2). De plus, on remarque que l'indène et le 2-méthylstyrène ne diffèrent que par une liaison additionnelle entre les carbones terminaux des substituants méthyle (CH₃) et vinyle (CH=CH₂) pour l'indène. Nous verrons par la suite que le choix de ces composés nous a permis de discuter de l'influence de la structure chimique sur la formation d'AOS.

Parallèlement aux expériences en laboratoire, un modèle permettant de décrire la formation des AOS a été développé et confronté aux expériences en chambres de simulation.

c. Une fois formé, comment évolue l'AOS au sein du système atmosphérique, et plus particulièrement au contact des oxydants gazeux ? Afin d'étudier les processus de vieillissement des AOS, nous avons entrepris d'étudier la réactivité de surfaces organiques modèles vis-à-vis de l'ozone en présence et en absence de lumière. Ces expériences ont été menées en réacteur à écoulement. Pour différentes surfaces modèles et dans différentes conditions expérimentales, les cinétiques de capture de l'ozone par la surface organique ont été déterminées. Parallèlement aux expériences en réacteur à écoulement, le vieillissement des AOS a également été étudié grâce aux expériences menées en chambres de simulation, au cours desquelles les AOS générés par l'oxydation des COV ont été laissés au contact des oxydants gazeux pendant plusieurs heures et l'évolution de leur composition chimique a été suivie grâce aux deux techniques d'analyse dédiées.

III. Outils et méthodologie

Afin de répondre aux objectifs de ce projet, nous avons développé et mis en oeuvre différents outils en lien avec les compétences de chaque partenaire. En particulier, le laboratoire IRCELYON a développé un nouveau dispositif expérimental pour l'étude des réactions hétérogènes entre les oxydants gazeux et des surfaces organiques modèles. Cette approche permet l'étude de processus « individuels » entre un réactif en phase gazeuse et un composé organique modèle. Les laboratoires ICARE et LISA ont étudié les processus de formation et de vieillissement des AOS par des expériences en chambres de simulation. Les chambres de simulation constituent des outils très puissants pour reproduire, dans des conditions proches des conditions atmosphériques réelles, les différents processus menant à la formation et au vieillissement des AOS (oxydation en phase gazeuse, transferts de phase, réactivité en phase condensée). Par ailleurs, les laboratoires LCE et LISA ont développé deux techniques d'analyse chimique de l'AOS, qui ont permis d'accéder à la composition chimique de l'aérosol formé au cours des expériences en chambre de simulation. Enfin, le LISA a également développé un modèle explicite permettant de décrire les processus de formation de l'AOS. Une fois développé, ce modèle a été confronté aux expériences en chambre de simulation dans le but d'évaluer notre compréhension des processus mis en jeu. Un schéma synthétisant les liens entre les différents outils utilisés est représenté dans la figure 3.

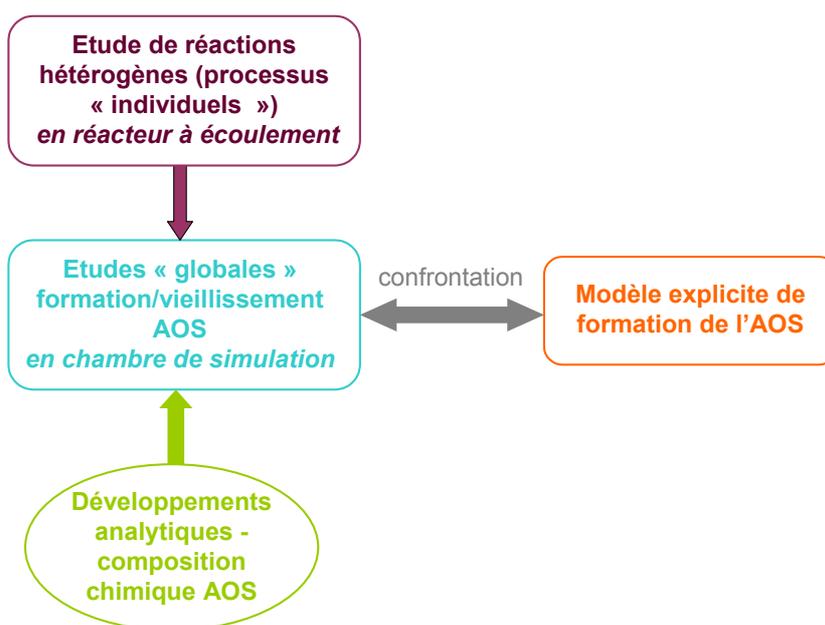


Figure 3 : Liens entre les différents outils utilisés dans le projet

III.1. Les expériences en réacteur à écoulement

III.1.1 Mesure des vitesses de cinétique hétérogène.

La simulation du vieillissement des surfaces organiques en présence de lumière et d'ozone a été menée grâce à l'emploi de techniques dites des tubes à écoulement (figure 4). Ainsi une surface macroscopique a été créée en déposant uniformément à l'intérieur d'un tube Pyrex (diamètre interne ; 0,55 cm ; longueur : 20 cm) une quantité connue d'un composé organique (ou d'un mélange). Cet

Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires

ensemble (tube + surface organique) est ensuite inséré dans le réacteur à écoulement (cf. figure 4), maintenu à température constante, dans lequel la surface organique peut être exposée à l'ozone sous conditions contrôlées et à pression atmosphérique. Ainsi dans le réacteur, la surface organique est exposée à un flux gazeux contenant de l'ozone et dont l'humidité relative varie entre 5 et 70% pour une température allant de 282 à 286 K. Cette gamme restreinte de températures est due à la nécessité d'éviter toute désorption des réactifs qui selon leur nature chimique peuvent posséder une certaine volatilité. Les débits gazeux, contrôlés à l'aide de débitmètres massiques, sont typiquement de l'ordre de 170 – 180 ml/min assurant un écoulement laminaire ($Re < 100$). L'ozone est introduit dans le tube Pyrex thermostaté via un système d'injection mobile (de diamètre 0,3 cm) permettant de délimiter la surface organique sur laquelle la réaction chimique peut avoir lieu. La quantité d'ozone traversant le réacteur à écoulement est mesurée à la sortie de ce dernier par un analyseur d'ozone (49C THERMO) avec une détection optique à 252 nm. Connaissant la quantité d'ozone injectée et celle sortant du tube à écoulement en fonction du temps d'interaction gaz/solide (défini par le flux gazeux et la longueur utile du tube à écoulement), il devient possible de quantifier la cinétique de réaction hétérogène (comme cela est détaillé ci-dessous).

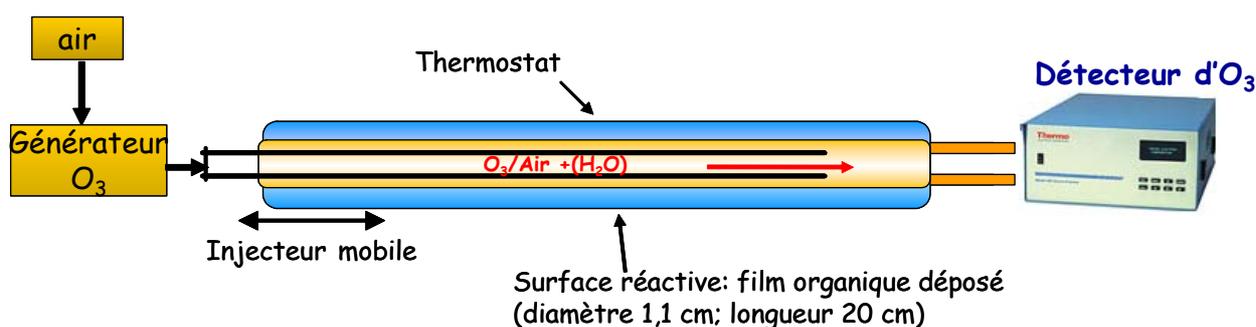


Figure 4 : représentation schématique du dispositif expérimental déployé à IRCELYON pour les expériences en réacteur à écoulement

Afin d'étudier le vieillissement photochimique des surfaces organiques, le réacteur brièvement décrit ci-dessus est entouré par des tubes fluorescents (au nombre de 7) permettant une irradiation du film. Différents tubes fluorescents ont été employés permettant une irradiation dans l'ultraviolet (340-420 nm avec un maximum à 365 nm avec des tubes OSRAM Sylvania TLD15W/08) et dans le visible (390-690 nm avec des tubes PHILIPS TLD15W/54). Les irradiances effectives au sein du réacteur ont été mesurées et sont reportées en annexe 1 avec, pour comparaison, l'irradiance solaire naturelle pour un angle zénithal de 48°.

Comme cela a déjà été évoqué ci-dessus, dans la technique des réacteurs à écoulement, la mesure de la perte de l'ozone en fonction du temps d'interaction (et donc de la position de l'injecteur mobile) permet de déterminer la valeur du coefficient de capture γ grâce à :

$$(1 - \Delta n/n) = \exp(-kt) \quad (I)$$

Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires

où n est la concentration injectée dans le réacteur, Δn la quantité ayant réagi, t le temps d'interaction et k la constante cinétique de premier ordre pour la réaction ozone+surface. Ainsi en effectuant un ajustement linéaire (tel que montré par la figure 5), il est possible de déterminer k et donc γ grâce à,

$$k = \gamma \langle c \rangle / 2r \quad (II)$$

où r est le rayon du tube et $\langle c \rangle$ la vitesse moléculaire de l'ozone $(8RT/\pi M)^{0.5}$.

Toutes nos données ont été corrigées pour des limitations pouvant être due à une diffusion en phase gazeuse trop lente.

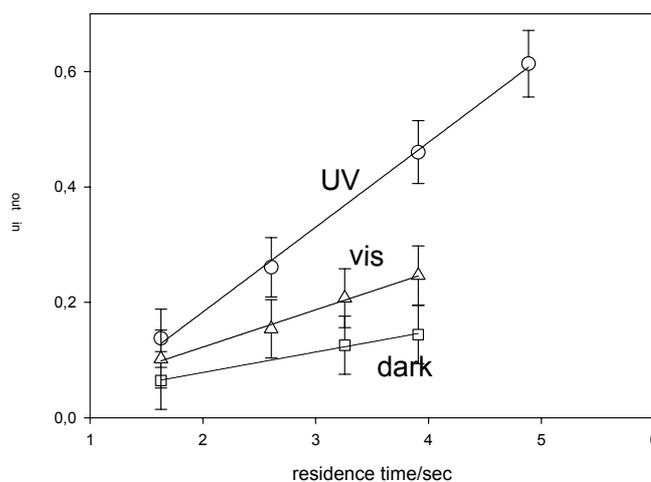


Figure 5 : données brutes pour la capture de l'ozone sur la *o*-phthaldialdéhyde ($2.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) exposée à 50 ppbv d'ozone à 5-7% RH montrant en fonction de l'irradiation l'évolution des vitesses de réaction.

Par ailleurs, et comme cela sera montré dans la partie résultats, les vitesses de réaction étaient dépendantes du temps, à savoir très rapides initialement puis se ralentissant au fil du temps, soulignant certaines modifications en surface du film organique. Les données sont donc décrites sous forme de coefficients de capture initial (considérant les 5 premières minutes de la réaction) et à l'état stationnaire (après 20 minutes de réaction). Comme ces changements indiquent des modifications en surface des films, ceux-ci ont été analysés par spectrométrie de masse avant et après réaction afin d'identifier (ou non) la formation de produits voire d'oligomères.

De plus, les caractéristiques physico-chimiques des surfaces ont également été partiellement appréhendées par la mesure de l'angle de contact surface organique solide- eau liquide – air. Cette mesure est directement liée à la mouillabilité de la surface et donc à son degré d'oxydation ou au vieillissement simulé. L'angle de contact est défini géométriquement par l'angle mesuré à l'intersection entre la surface solide du film organique, d'une gouttelette d'eau déposée sur ce film et l'air (voir Figure 6). Pour mesurer cet angle, 5 μl d'eau ultrapure (Nanopure droplets) sont déposés sur le film organique (après différents vieillissements simulés) et l'angle est mesuré par un système goniométrique de type Digidrop GBX. Finalement, les changements des propriétés optiques des films ont également été mesurés en suivant les changements d'absorption du film à l'aide d'une caméra CCD couplée à un spectromètre ANDOR-Shamrock.

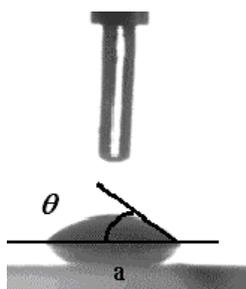


Figure 6 : Mesure de l'angle de contact surface organique solide - eau liquide - air.

III.2. Les expériences en chambre de simulation

Afin d'étudier la formation des AOS issus de la condensation des produits d'oxydation des composés aromatiques, des expériences d'ozonolyse et d'oxydation par OH des composés aromatiques ont été réalisées dans des chambres de simulation atmosphérique (CSA). Ces expériences ont également permis de suivre l'évolution de la composition chimique des aérosols formés afin d'étudier leur vieillissement au contact des photo-oxydants gazeux. Dans le cadre de ce programme, deux campagnes d'expériences auxquelles ont participé les laboratoires ICARE, LCE et LISA ont été menées en décembre 2005 et mai 2007. La première campagne a eu lieu dans la chambre de simulation du laboratoire ICARE (Orléans) et la deuxième dans l'enceinte européenne EUPHORE (Valencia, Espagne) (cf. figure 7). Les deux outils d'analyse de l'AOS développés dans ce programme ont été utilisés pour le suivi de la composition chimique de l'aérosol et ont ainsi pu être intercomparés.



Figure 7 : Photographie des chambres de simulation atmosphérique a) de l'ICARE (Orléans) et b) d'EUPHORE (Valence, Espagne)

III.2.1. Le photoréacteur EUPHORE

Le réacteur d'EUPHORE (EUropean PHotoREacteur) est constitué d'une chambre souple en téflon, semi-sphérique d'un volume d'environ 204 m³ (voir figure 7). Elle est exposée à l'irradiation naturelle et protégée des agressions externes (pluie, vent...) par une coque en aluminium escamotable. La

Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires

chambre dispose de deux ventilateurs pour homogénéiser le mélange réactionnel en permanence et la température est également régulée (Becker et al., 1996).

Les appareils de mesure et de contrôle sont connectés à la chambre et prélèvent directement des échantillons à travers le sol de la chambre. De nombreux instruments de mesure permettent de connaître les paramètres actinométriques, radiométriques, de température, pression et humidité, ainsi que la composition chimique de la phase gazeuse (spectromètre InfraRouge à Transformée de Fourier (trajet optique : 553,5 m), analyseurs d'ozone, de monoxyde de carbone et d'oxydes d'azote, chromatographes en phase gazeuse couplés à des détecteurs de capture d'électron (ECD), de photoionisation (DPI), d'ionisation de flamme (FID) et de spectrométrie de masse (MS)) ainsi que les caractéristiques physiques des particules formées (« Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS » et « Tapered Element Oscillating Microbalance, TEOM »). Cet ensemble est complété de l'analyse chimique des particules (méthodes SFE-GC-MS et TD-API-AMS qui décrites plus loin).

III.2.2. La chambre de simulation atmosphérique de l'ICARE-Orléans

L'enceinte réactionnelle est constituée d'une structure rigide en métal recouverte de feuilles de téflon, de forme parallélépipédique, d'un volume de $7,3 \text{ m}^3$ (voir figure 7). Divers orifices permettent l'introduction des réactifs ainsi que les prélèvements du milieu réactionnel. Deux ventilateurs en téflon permettent d'assurer l'homogénéité du système en moins de deux minutes. La chambre est équipée d'un spectromètre InfraRouge à Transformée de Fourier (trajet optique : 166 m) pour l'analyse de la phase gazeuse, d'analyseurs d'ozone et de NO_x, d'un SMPS pour le suivi de la granulométrie des particules, de mesures de température, pression et humidité relative. Cet ensemble a été complété des deux techniques précédemment citées pour l'analyse de la composition chimique de l'aérosol organique secondaire (SFE-GC-MS et TD-API-AMS).

III.2.3. Procédure expérimentale

Pour les expériences d'ozonolyse des COV (à EUPHORE et l'ICARE), l'ozone est introduit avant le composé aromatique dans la chambre; la concentration d'ozone présente dans la chambre est alors suivie pendant 30 minutes environ, de manière à estimer les pertes causées par la dilution et les fuites mineures éventuelles (constante du premier ordre, k_p). Le traceur gazeux inerte SF₆ a également été introduit de manière à estimer cette constante. Les composés aromatiques étudiés (indène et 2-méthylstyrène) sont ensuite introduits directement à partir de la phase liquide en injectant un volume connu de réactif dans une ampoule balayée par de l'air synthétique et avec un léger chauffage.

Pour les expériences de photooxydation, ainsi que pour les expériences d'ozonolyse (EUPHORE), la démarche expérimentale consiste en général à introduire des quantités connues du composé à étudier (o-xylène et indène) puis à le laisser dans l'obscurité pendant 1 heure environ. Sa concentration est suivie afin d'estimer les pertes par dilution, aux parois et par d'éventuelles réactions chimiques. Ensuite, pour les réactions de photooxydation, la source de radicaux OH (ici l'acide nitreux HONO) est introduite puis la chambre est ouverte marquant le début de la réaction. Pour les expériences d'ozonolyse, la réaction débute lors de l'introduction de l'ozone.

Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires

L'évolution du mélange réactionnel est alors suivie pour les deux types de réactions par les nombreux systèmes d'analyse. En fin d'expérience, la chambre est nettoyée par circulation d'air purifié.

Un exemple de production d'AOS suite à l'oxydation par le radical OH de l'*o*-xylène dans l'enceinte EUPHORE est présenté figure 8. On peut voir sur la figure 8a, qui représente l'évolution en fonction du temps, de la concentration du COV précurseur et de la source de radicaux OH, l'acide nitreux, qu'aussitôt que le mélange est soumis à l'irradiation solaire, l'acide nitreux se photolyse, libérant ainsi des radicaux OH qui vont oxyder l'*o*-xylène. On peut alors observer sur la figure 8b, la formation consécutive très rapide (après quelques minutes) de particules issues de la condensation des produits d'oxydations peu volatils. Les particules formées, initialement de très petite taille (< 50 nm) vont ensuite coaguler entre elles et servir de noyau de condensation à d'autres produits gazeux et ainsi grossir jusqu'à des tailles supérieures à la centaine de nanomètres.

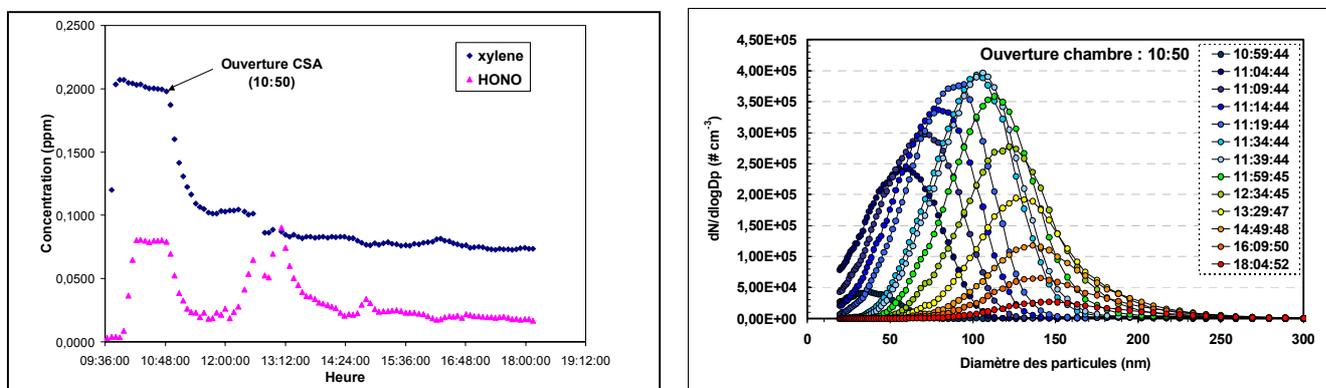


Figure 8 : Formation d'AOS consécutive à l'oxydation de l'*o*-xylène par le radical OH. Expérience réalisée dans la chambre de simulation EUPHORE. a) : évolution en fonction du temps des précurseurs – b) : distribution granulométrique en nombre des particules formées.

III.2.4. Complémentarité des deux chambres de simulation atmosphérique

Ces deux dispositifs sont complémentaires et offrent chacun des avantages et des inconvénients. Dans la CSA de l'ICARE, les divers paramètres expérimentaux (concentrations, intensité lumineuse, température...) sont très bien maîtrisés. Ce n'est pas le cas d'EUPHORE, tributaire des conditions météorologiques. Cette dernière chambre offre néanmoins le grand avantage d'être soumise à l'irradiation naturelle du soleil. Elle est ainsi plus représentative des conditions atmosphériques réelles, ce qui est un avantage pour les études de photooxydation. De plus, grâce au dispositif analytique complet et sensible, les concentrations utilisées dans cette chambre peuvent être peu élevées et sont par conséquent plus proches des concentrations rencontrées dans l'atmosphère, par rapport à l'enceinte de l'ICARE. Ces basses concentrations sont également un atout pour les études mécanistiques car les processus chimiques qui ont ainsi lieu dans la chambre sont semblables à ceux rencontrés dans l'atmosphère.

III.3. Les techniques d'analyse de la composition chimique de l'AOS

III.3.1. TD-API-AMS : Description et principe de la mesure

L'équipe du Laboratoire Chimie Environnement (Université Aix-Marseille I) a développé un spectromètre de masse (TD-API-AMS : Thermal Désorption Atmospheric Pressure Ionization Aerosol Mass Spectrometer) dédié à l'analyse en ligne de la fraction carbonée de l'aérosol.

Le principe de fonctionnement du TD-API-AMS illustré par la figure 9 est le suivant : Le flux d'air contenant les particules est d'abord dirigé dans un tube dénudeur à plaques imprégnées de charbon actif pour soustraire la phase gazeuse du flux à analyser (1 à 2 L/min). L'aérosol est ensuite envoyé directement dans le module chauffant de la source d'ionisation du spectromètre de masse, modifiée pour cette application. La modification consiste à remplacer le tube d'introduction adapté à la chromatographie liquide (tube fin en peek) par un tube en quartz de diamètre plus important qui limite les pertes par diffusion lors de l'introduction directe de l'aérosol dans la source (*Warscheid and Hoffmann, 2001*). La température régnant dans le four est fixée à 250°C pour éviter l'altération de la matière organique par des processus pyrolytiques.

Le gaz résultant est soumis à une décharge corona qui produit principalement des ions primaires qui vont ensuite ioniser les molécules présentes par transfert de proton. En sortie de la source d'ions, les fragments sont sélectionnés par le premier quadripôle (Q₁) en fonction de leur m/z et dirigés vers le second quadripôle (Q₂). Au sein de Q₂, l'ion d'intérêt va subir une fragmentation par collision avec un gaz (Ar). Les fragments fils sont ensuite analysés par le troisième quadripôle (Q₃). Chaque molécule peut donc être caractérisée par deux ions : un ion parent et un ion fils. Dans le cas de matrices complexes, l'étude MS² enlève donc l'ambiguïté pour l'identification moléculaire.

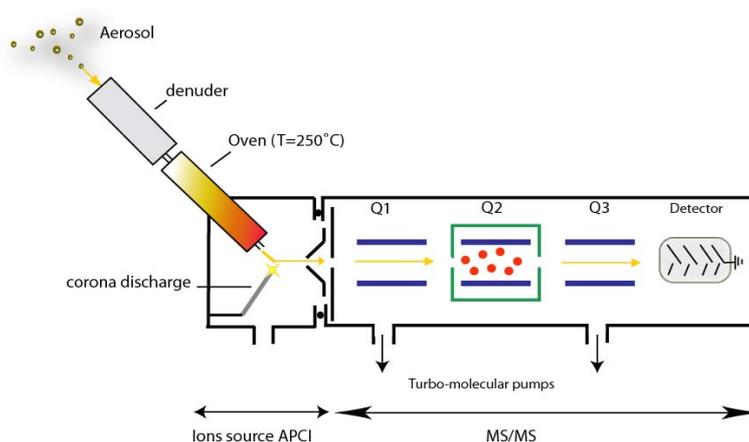


Figure 9 : schéma de principe de l'analyseur en ligne TD-API-AMS constitué d'une source d'ions de type APCI (Atmospheric pressure chemical ionisation) et d'un module MS² (Varian 1200L)

Le TD-API-AMS, comparé à la plupart des spectromètres de masse-Aérosol (AMS) développés, est particulièrement adapté à l'analyse de la fraction organique pour deux raisons principales :

Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires

- i) l'ionisation ayant lieu à pression atmosphérique (APCI) les particules ne subissent pas de modifications par exposition à un vide poussé ;
- ii) l'ionisation chimique engendre un fractionnement très limité par comparaison avec la fragmentation par impact électronique, la rendant particulièrement utile pour l'identification et la quantification des molécules organiques. Néanmoins, l'ionisation par APCI est sélective. Toutes les molécules organiques ne peuvent donc être ionisées avec un rendement suffisant pour permettre leur analyse. En conséquence, l'ionisation par APCI, utilisé sans procédures de pré-concentration, engendre des limites de détection de l'ordre de quelques $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne, « limitant » le champ d'application du TD-API-AMS aux études en laboratoire où les concentrations sont plus élevées que celles rencontrées dans l'atmosphère.

Les tests effectués sur des AOS produits à partir de l'ozonolyse de l' α -pinène et de l'ozonolyse du 2-butèn-1-ol en réacteur à écoulement (ICARE-Orléans), ont montré que l'efficacité de piégeage du tube denudeur est supérieure à $93\pm 3\%$, et l'efficacité de transmission des particules est proche de 100% en nombres. La caractérisation de l'injecteur modifié a montré que l'efficacité de volatilisation des particules est supérieure à 90% en volume (Eyglunent *et al.*, 2008, Eyglunent, 2007). L'instrument ainsi caractérisé a été utilisé lors des campagnes sur deux chambres de simulation décrites au paragraphe III.2.

III.3.2. SFE-GC-MS : Description et principe de la mesure

L'Equipe Réactivité Multiphasique en Atmosphères Simulées du LISA a développé une technique pour déterminer la composition chimique de l'aérosol organique, spécialement adaptée à l'analyse de composés polaires constitutifs de l'AOS. Il s'agit du couplage d'une extraction par fluide supercritique (ici le CO_2) à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse (SFE/GC/MS) avec une dérivation chimique in-situ, spécifique aux fonctions hydroxyles et carboxyliques (voir Figure 10).

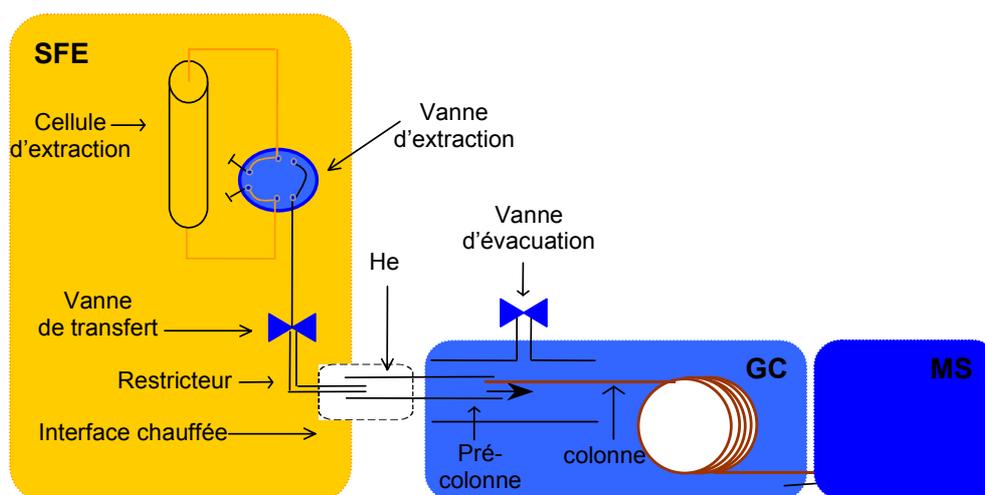


Figure 10 : Schéma de la chaîne d'analyse de l'AOS par SFE/GC/MS

Les avantages multiples de cette technique originale (Figure 10) sont liés aux propriétés remarquables

Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires

des fluides supercritiques, intermédiaires entre celles des gaz et des liquides (faible viscosité, faible tension superficielle, fort pouvoir solvant). En outre, un solvant à l'état supercritique peut instantanément être éliminé par décompression vers l'état gazeux, permettant ainsi le dépôt des solutés en tête de colonne analytique. Ce couplage permet donc une diminution des sources de pertes et de contaminations, une amélioration de la sensibilité ainsi qu'un gain de temps, dans la mesure où il met en œuvre le transfert direct de la totalité de l'échantillon de la cellule d'extraction à la colonne chromatographique.

Une fois produit en chambre de simulation, l'aérosol organique secondaire est prélevé sur un filtre en fibres de verre, un dénudeur (charbon actif) étant utilisé en amont du filtre afin de limiter les artefacts potentiels de prélèvement dus principalement à l'adsorption de composés organiques semi-volatils présents en phase gazeuse. Les filtres sont ensuite transportés et conservés à 4°C et à l'obscurité. Lors de l'analyse, le filtre est directement introduit dans la cellule d'extraction en présence d'un agent de dérivation : la BSTFA (N,O-Bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide). En effet, la dérivation de l'échantillon, indispensable pour permettre l'élution en chromatographie en phase gazeuse des molécules hydroxylées et carboxylées, a lieu in-situ, pendant l'extraction. Pendant cette première étape, le CO₂ supercritique est maintenu dans la cellule pendant 40 minutes à 300 bars et 60°C, puis il est évacué vers une précolonne refroidie à -20°C, entraînant les analytes dissous et dérivatisés. Le CO₂ est alors éliminé par évaporation lors de sa décompression. Finalement, les analytes sont transférés, par chauffage de la précolonne, et séparés sur la colonne chromatographique puis détectés par spectrométrie de masse. L'ionisation précédant la détection est réalisée par impact électronique et par ionisation chimique, pour documenter ainsi, de façon complémentaire, la structure et la masse moléculaires de chaque analyte.

Suite à l'optimisation des paramètres instrumentaux (pression d'extraction, température, durée de la réaction de dérivation, effet d'additifs...) et aux tests de reproductibilité, linéarité, et sensibilité, cette technique a été bien caractérisée (*Chiappini et al., 2006*). Elle permet (i) d'identifier individuellement, sur la base de l'information structurale apportée en spectrométrie de masse, une large gamme de composés (de modérément polaires à très polaires) et (ii) de les quantifier. L'étape de séparation par chromatographie en phase gazeuse permet de discriminer d'éventuels isomères présents dans l'AOS. La grande sensibilité de la SFE-GC-MS mérite d'être soulignée puisqu'elle permet d'atteindre des limites de détection très satisfaisante de quelques ng; la quantité d'aérosol à prélever est donc ~10 µg par filtre.

III.3.3. Résultats types obtenus lors des campagnes en chambre de simulation

Analyse en ligne de la composition chimique des AOS – TD-API-AMS.

La figure 11 représente un exemple de spectres de masse 3D obtenu en mode MS simple négatif avec le TD-API-AMS lors de l'expérience d'ozonolyse de l'indène réalisée le 11 mai 2007, à EUPHORE.

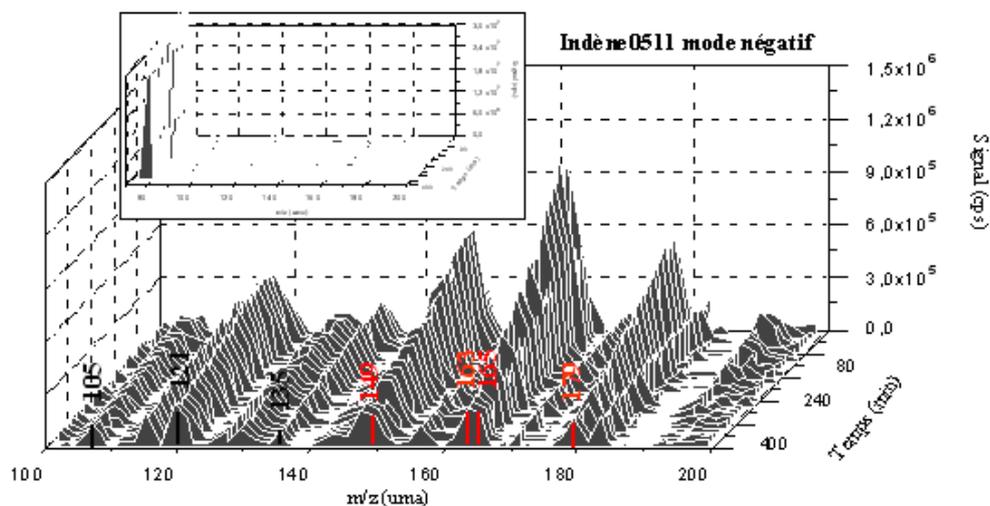


Figure 11 : Spectre de masse 3D obtenu en mode MS^- avec le TD-API-AMS pour l'expérience d'ozonolyse de l'indène réalisée le 11 mai 2007 à EUPHORE. Les fragments rouges correspondent à des composés identifiés (en MS/MS), les noirs à des fragments non identifiés.

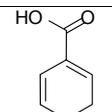
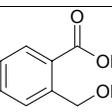
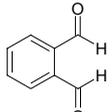
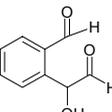
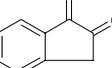
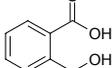
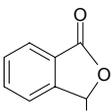
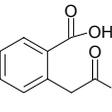
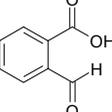
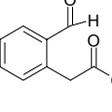
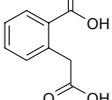
Ces spectres permettent d'obtenir une vision d'ensemble de la composition chimique de l'aérosol en fonction du temps, et ainsi d'extraire chacun des fragments et de déterminer les évolutions temporelles pour chaque composé identifié. Les fragments principaux sont observés entre 100 et 200 uma pour toutes les expériences d'ozonolyse de l'indène. Aucun fragment significatif n'a été observé au-delà 200 uma (encadré figure 11), ce qui montre que nous n'avons pas détecté la présence d'oligomères ou de polymères de masse élevée et associés au vieillissement de l'aérosol. Certains fragments (par exemple, 165^+ , 163^+ , 149^+ , 179^- , 163^- , 135^- , etc.) apparaissent rapidement au début de la réaction, puis disparaissent plus ou moins vite selon la réactivité des produits de réaction qu'ils représentent. Ce type de représentation apporte donc des informations essentielles sur la cinétique de la réaction.

Analyse « off-line » de la composition chimique des AOS par SFE-GC-MS.

La SFE-GC-MS a permis d'identifier et de quantifier un grand nombre de composés présents dans l'AOS, pour la plupart en faibles quantités, voire à l'état de traces. Le tableau 1 présente les résultats obtenus pour l'ozonolyse de l'indène (expérience du 15/12/05) et illustre ainsi la capacité de la méthode à caractériser des composés polaires et poly-fonctionnels tels que des di-cétones, di-acides carboxyliques, hydroxy-acides carboxyliques...

Suite aux expériences d'ozonolyse de l'indène et du méthylstyrène, respectivement 30 % et 50% de la masse totale d'AOS prélevé ont pu être identifiés et quantifiés par SFE-GC-MS, permettant ainsi de proposer un mécanisme réactionnel pour expliquer la formation de ces produits. La SFE-GC-MS est donc un outil analytique adapté et puissant pour réaliser la spéciation chimique de l'AOS, au niveau moléculaire et avec une grande sensibilité.

Tableau 1. Résultat de la caractérisation chimique par SFE-GC-MS de l'AOS formé par ozonolyse de l'indène au cours de l'expérience du 15/12/05 à ICARE, Orléans.

Composé	Masse dans l'aérosol (ng)	Rendement molaire (%)	Composé	Masse dans l'aérosol (ng)	Rendement molaire (%)
	132 ± 37	0.5 ± 0.2		24 ± 6	0.07 ± 0.04
	368 ± 114	1.7 ± 0.6		6 ± 2	0.02 ± 0.01
	9 ± 2	0.04 ± 0.01		19 ± 7	0.07 ± 0.03
	15 ± 5	0.06 ± 0.03		2.3 ± 0.9	0.009 ± 0.004
	80 ± 30	0.3 ± 0.1		24 ± 10	0.07 ± 0.04
	15 ± 5	0.05 ± 0.02			

III.3.4 Intercomparaison des méthodes TD-API-AMS et SFE-GC-MS

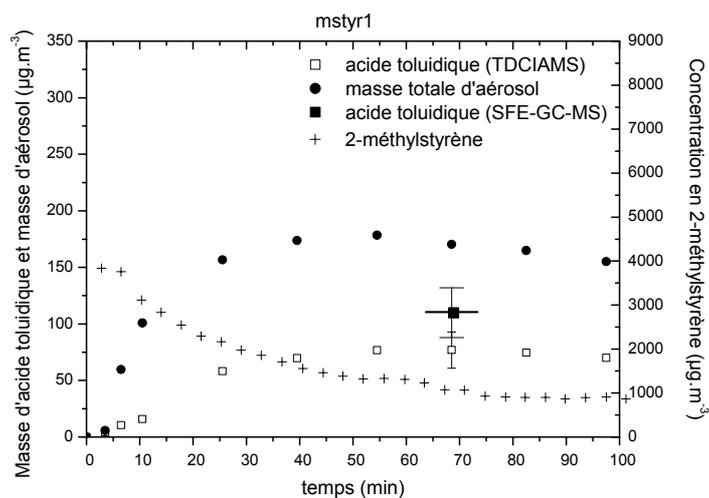


Figure 12 : Evolution des concentrations en acide toluidique et masse totale d'aérosol (gamme de taille de particules 20,9-461 nm) au cours du temps pour une expérience d'ozonolyse du 2-

Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires

méthylstyrène : à partir des conditions initiales suivantes : 900 ppb de Methylstyrène + 868 ppb d'O₃ en chambre de simulation à ICARE, Orléans.

L'inter-comparaison est très satisfaisante, puisque les concentrations mesurées par ces deux techniques sont en très bon accord, aux incertitudes de mesures près. Cette inter-comparaison est illustrée sur la figure 12 pour l'acide toluidique mesuré dans l'AOS formé par ozonolyse du méthylstyrène. Ainsi, basées sur des principes très différents, les caractéristiques de ces deux techniques se sont avérées parfaitement complémentaires, permettant de mettre à profit leurs avantages respectifs dans le cadre de ce projet (annexe 2).

III.4. Développement d'un modèle explicite de formation de l'AOS

Parallèlement aux expériences en laboratoire, le LISA a développé un modèle de formation des AOS dans l'objectif (i) d'évaluer notre compréhension des mécanismes impliqués dans la formation des AOS, (ii) de quantifier la sensibilité du système aux divers paramètres de forçage (i.e. température, humidité relative, régimes chimiques, conditions d'irradiation...) et (iii) de disposer de schémas de référence pour valider le développement de schémas optimisés en taille pour les modèles réduits de chimie/transport. Ces finalités ont imposé le développement d'un modèle de formation de l'AOS construit uniquement sur des considérations physiques et chimiques déterministes.

Le mécanisme de formation des AOS peut être schématiquement décomposé en trois étapes :

- la formation des composés organiques semi-volatils (COSV) au cours des processus d'oxydation des COV en phase gazeuse ;
- l'équilibre de phase gaz/particules associé à chaque COSV. Le processus dominant contrôlant la distribution de ces espèces entre la phase gazeuse et les phases particulaires est supposé être lié à un mécanisme d'absorption (par ex. *Pankow, 1994*). L'équilibre gaz/particules des COSV peut donc être décrit sur la base de la loi de Raoult :

(1)

où P_i est la pression partielle de l'espèce i en équilibre avec la phase condensée, P_i^{vap} sa pression de vapeur saturante, γ_i et x_i son coefficient d'activité et sa fraction molaire dans la phase condensée considérée ;

- l'oxydation et/ou polymérisation des COSV en phase condensée.

III.4.1. Estimation des pressions de vapeur saturantes des COSV

La pression de vapeur (P^{vap}) est un paramètre clé pour les modèles de formation des AOS. Le développement de modèles pour la formation de l'AOS nécessite de documenter P^{vap} de chaque COSV produit au cours de l'oxydation en phase gazeuse. La pression de vapeur des composés susceptibles de condenser significativement est faible et peut atteindre des valeurs inférieures à 10^{-10} atm (e.g. *Seinfeld and Pankow, 2003*). La mesure de P^{vap} dans cette gamme de pressions est particulièrement délicate à réaliser et très peu de données expérimentales pour ce type de composés

Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires

sont disponibles. De plus, une myriade de composés participe à la formation des AOS (e.g. *Aumont et al., 2005*). Les données de P^{vap} requises pour développer ces modèles excèdent donc très largement le nombre de données expérimentales disponibles. Les P^{vap} doivent donc être estimées sur la base de leur structure moléculaire.

Les méthodes de Mackay modifiée (*Mackay et al., 1982*), de Lee et Kesler (*Reid et al., 1986*), de Myrdal et Yalkowsky (*Myrdal and Yalkowsky, 1997*) et UNIFAC- p_L^o (*Asher et al., 2002*) sont couramment utilisées pour estimer la pression de vapeur des composés organiques dans les modèles de formation d'AOS. Nous avons engagé une étude visant à évaluer la fiabilité de ces méthodes pour l'estimation des pressions de vapeur de composés d'intérêt pour la formation des AOS.

Nous avons compilé une base de données incluant les pressions de vapeur d'environ 270 composés d'intérêt pour la formation des AOS. Les molécules sélectionnées renferment des hydrocarbures et des composés mono- et poly-fonctionnels, incluant les principales fonctions organiques produites lors de l'oxydation gazeuse des COV (i.e. alcool, carbonyl, hydroperoxyde, nitrate, peroxy acyl nitrate, ester et ether). Cependant, très peu de données sont disponibles pour des P^{vap} inférieures à 10^{-6} atm. La précision des méthodes d'estimation ne peut donc pas être évaluée pour de très faibles valeurs de P^{vap} et une extrapolation de ces méthodes est donc nécessaire.

La comparaison des différentes méthodes a montré que celle de Myrdal et Yalkowsky est la plus appropriée pour le développement de modèles de formation des AOS. Cette comparaison est présentée en annexe 3.

III.4.2. Développement du modèle explicite de formation de l'AOS

Nous avons mis en œuvre le développement d'un modèle totalement explicite de formation des AOS. Le LISA a élaboré un générateur automatique de schémas chimiques explicites pour décrire l'oxydation gazeuse des COV (*Aumont et al., 2005*). Ce générateur de schémas chimiques explicites est utilisé pour générer les espèces secondaires formées au cours de l'oxydation troposphérique des COV. Nous avons couplé à ces schémas chimiques un module thermodynamique dédié à la formation de l'AOS. La méthode de Myrdal et Yalkowsky a été utilisée pour estimer les P^{vap} . Dans sa version actuelle, le modèle représente les équilibres entre la phase gazeuse et une phase condensée idéale composée d'espèces organiques et de molécules d'eau.

Dans le cadre de ce projet, le modèle explicite pour la formation de l'AOS a été utilisé pour explorer la sensibilité du système AOS/COV/NOx (cf. section IV.2). De plus, la fiabilité de cet outil a été évaluée par confrontation à des résultats de chambre de simulation atmosphérique (cf. section IV.2)

IV. Principaux résultats

IV.1. Formation d'AOS – Quelle influence des COV précurseurs ?

Le Tableau 2 liste les composés étudiés ainsi que les concentrations initiales des composés aromatiques, $[HC]_0$, d'ozone, $[O_3]_0$, d'oxydes d'azote, $[NOx]_0$, ainsi que le taux de consommation du HC, $\Delta[HC]$, la concentration massique maximale en AOS formé (M_0) et le rendement en AOS.

Tableau 2 : Conditions expérimentales et résultats des expériences menées à l'ICARE et à EUPHORE. Expérience réalisée dans les chambres de simulation atmosphérique de l'ICARE^a et d'EUPHORE^b; ^dValeurs mesurées par le moniteur de NOx

Expérience	Composé	[HC] ₀	[O ₃] ₀	[NOx] ^d	[HC] ₀ /[NOx]	Δ[HC]	T	M ₀	Rendement en AOS
		ppb	ppb	ppb	-	μg m ⁻³	K	μg ₃ m ⁻³	%
12/12/2005 ^a	2-méthylstyrène	796	870	-	-	4072	298±2	198	5
13/12/2005 ^a	2-méthylstyrène	1715	820	-	-	4522	299±2	288	6
15/12/2005 ^a	indène	800	1010	-	-	3780	296±2	1009	27
03/05/2007 ^b	indène	100	124	-	-	466	293±1	93	20
11/05/2007 ^b	indène	100	118	-	-	462	304±2	51	11
30/04/2007 ^b	<i>o</i> -xylène	556	-	164	3,4	1738	302±1	379	22
04/05/2007 ^b	<i>o</i> -xylène	201	-	56	3,6	667	297±2	138	21
09/05/2007 ^b	<i>o</i> -xylène	190	-	43	4,5	705	305±2	79	11
10/05/2007 ^b	<i>o</i> -xylène	194	-	54	3,6	770	304±2	84	11

L'objectif de ces expériences est de mesurer les rendements de formation en AOS de chacun des composés et évaluer le lien existant entre la structure du composé étudié et le rendement de formation en AOS. L'analyse des produits en phase particulaire a été réalisée de manière à identifier les produits condensables dans le but d'établir leur mécanisme de formation.

IV.1.1. Rendement en aérosols organiques secondaires

Le rendement de formation en AOS est défini comme le rapport entre la concentration massique en AOS formé (en μg m⁻³) et la concentration massique de COV consommé (μg m⁻³). Les rendements de formation de l'indène et du 2-méthylstyrène ont été séparés de ceux obtenus pour l'*o*-xylène car les conditions d'oxydation sont différentes.

Réactions d'ozonolyse de l'indène et du 2-méthylstyrène.

La Figure 13 montre la formation d'aérosols obtenus lors des expériences d'ozonolyse du 2-méthylstyrène et de l'indène. D'après ces études (Tableau 2, Figure 13), les rendements de formation en AOS obtenus à partir de l'indène sont largement supérieurs à ceux obtenus avec le 2-méthylstyrène.

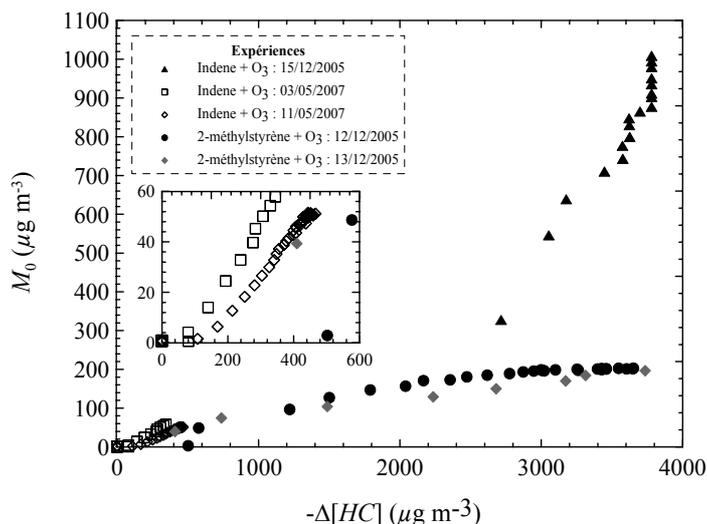


Figure 13 : Evolution de la concentration en masse d'AOS en fonction de la consommation d'indène et de 2-méthylstyrène par ozonolyse (en absence de piègeur de radicaux OH).

Comme le montre la Figure 13, la formation des particules démarre à partir d'une faible consommation du réactif. La formation des particules démarrent plus rapidement pour l'indène que pour le 2-méthylstyrène. A partir de $80 \mu\text{g m}^{-3}$ (ou 17 ppb) et $109 \mu\text{g m}^{-3}$ (ou 23 ppb) d'indène consommée pour les expériences du 03/05 et du 11/05, respectivement, les premières particules apparaissent. Par comparaison avec le 2-méthylstyrène, environ $502 \mu\text{g m}^{-3}$ (ou 104 ppb) de composé consommé sont nécessaires avant d'observer la formation des premières particules.

Réaction de photo-oxydation de l'o-xylène.

La Figure 14 montre le rendement en aérosols obtenus pour les expériences de photooxydation de l'o-xylène. Toutes les expériences ont été réalisées avec un rapport $[\text{HC}]_0/[\text{NOx}]$ du même ordre de grandeur (~ 4). D'après le Tableau 2, une quantité importante d'AOS est formée avec des rendements pouvant atteindre 22%. Les rendements en AOS obtenus dans ce travail sont comparés avec ceux de la littérature.

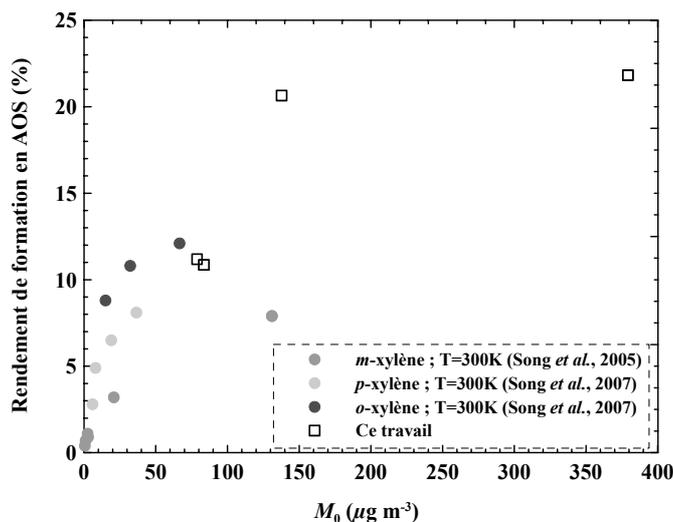


Figure 14 : Rendement de formation en AOS en fonction de M_0 obtenus à partir de la photooxydation de l'o-xylène dans ce travail et comparés avec les résultats obtenus par Song et al. (2005 et 2007).

Les rendements de formation des AOS à partir de la réaction de photooxydation de l'o-xylène sont comparés avec ceux de ses isomères, à savoir le *m*-xylène et le *p*-xylène. Il est à noter que les valeurs retenues correspondent au régime d'oxydation de l'ordre $[\text{HC}]_0/[\text{NOx}]_0=3,7$ à $5,7$ et à un milieu

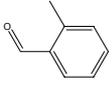
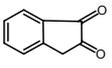
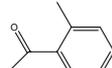
Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires

non ensemencé. La Figure 14 compare les rendements de formation obtenus dans ce travail avec ceux de *Song et al., 2005* et *Song et al., 2007*. Les valeurs obtenues dans ce travail sont relativement en bon accord avec ceux de *Song et al., 2007*. Toutefois, il est à noter que le rendement obtenu à partir de l'expérience du 04/05/2007 est plus élevé. Cet écart pourrait être attribué à l'effet de la température du milieu expérimental (5°C inférieure à celles des autres expériences). En effet, une température plus faible favoriserait le processus de condensation conduisant à des rendements de formation en AOS plus élevés. Les résultats de *Song et al., 2007* montrent que les rendements de formation pour l'*o*-xylène sont plus importants que ceux obtenus pour ses isomères (*m*- et *p*-) dans ce régime d'oxydation. Par ailleurs, les produits de deuxième génération, notamment les di-aldéhydes insaturés et les peroxydes organiques, peuvent contribuer à augmenter le taux de formation d'AOS (*Song et al., 2007*).

IV.1.2. Nature des produits présents dans l'AOS

Comparaison de l'ozonolyse de l'indène et de l'ozonolyse du 2-méthylstyrène.

Tableau 3 : Comparaison des principaux produits formés en phase particulaire (d'après les analyses par TD-API-AMS et SFE-GC-MS) lors de l'Ozonolyse de l'indène et de l'Ozonolyse du 2-méthylstyrène.

Réaction	Ozonolyse de l'indène		Ozonolyse du 2-méthylstyrène	
	Nom	structure chimique	Nom	structure chimique
Principaux produits formés en phase particulaire	Phthaldialdéhyde		<i>o</i> -tolualdéhyde	
	1,2-indanedione		Acide toluidique	
	2-oxa-3-hydroxyindanone		Toluol	
	2carboxybenzaldéhyde		Formate de toluyl	
	Acide phthalique		Acide 2-methanol benzoïque	
	Acide <i>o</i> -formique benzoïque			
	<i>o</i> -éthanal benzaldéhyde			

Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires

La liste des composés identifiés et quantifiés dans la phase particulaire pour chacun des deux précurseurs est présentée dans le tableau 3. La part de ces composés est tout à fait significative puisque, pour l'ensemble des expériences réalisées, plus de 45% de la matière présente sur l'AOS a été identifiée et quantifiée.

On observe que les deux méthodes d'analyse ont identifié principalement des composés di-fonctionnels pour l'indène, et des composés mono-fonctionnels pour le 2-méthylstyrène (tableau 3). En raison de leur structure chimique (polarité, masse moléculaire), les composés di-fonctionnels observés à partir de l'indène sont beaucoup moins volatils que les mono-fonctionnels observés à partir du 2-méthylstyrène. En effet, l'*o*-tolualdéhyde et l'acide toluidique ont été observés à la fois en phase gazeuse et en phase particulaire, alors que la plupart des produits de l'ozonolyse de l'indène ne l'ont été qu'en phase particulaire.

IV.1.3. Discussion

Les études menées sur l'oxydation de l'indène et du 2-méthylstyrène ont mis en évidence des différences notables concernant les rendements de formation en AOS et les produits formés en phase particulaire.

D'après ces résultats, il apparaît que l'indène est un meilleur précurseur d'AOS que le 2-méthylstyrène. Ceci peut être expliqué par deux paramètres. Tout d'abord la constante de vitesse de réaction de l'ozone est plus importante (environ un facteur 5) pour l'indène que pour le 2-méthylstyrène ($k(\text{indène}+\text{O}_3) = (1,5 \pm 0,3) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k(2\text{-méthylstyrène}+\text{O}_3) = (3,1 \pm 0,5) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$; *Le Person et al., 2007*). Par conséquent, il est très probable que la vitesse de formation des produits condensables soit influencée, initiant une formation de particules plus spontanée impliquant les produits de la réaction initiale ($\text{O}_3+\text{indène}$). En effet, la réactivité de l'indène avec l'ozone étant supérieure, il est possible que les produits d'oxydation se forment localement et rapidement et soient ainsi susceptibles de se condenser en phase particulaire. Enfin, la nature des produits d'oxydation intervient de manière importante dans les rendements massiques obtenus. La grande majorité des composés détectés dans le cas de l'ozonolyse de l'indène, est constituée de composés poly-fonctionnels (ex. acide acétyl benzoïque), dotés d'une pression de vapeur plus faible et donc plus susceptibles de condenser en phase particulaire que le composé majoritaire détecté en phase particulaire du 2-méthylstyrène, l'acide toluidique, qui est mono-fonctionnel. Il faut noter que la formation de la plupart des produits détectés a pu être expliquée grâce à l'établissement de schémas réactionnels.

Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires

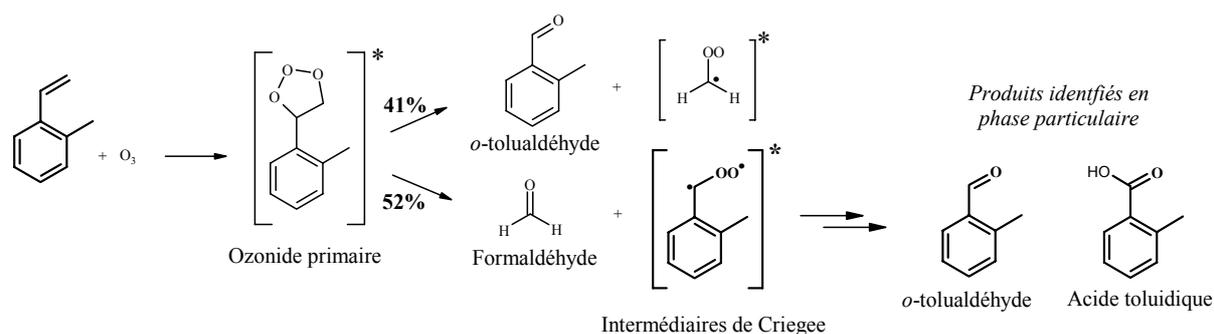


Figure 15. Mécanisme simplifié de l'ozonolyse du 2-méthylstyrène menant à la formation des produits identifiés en phase particulaire (Extrait de la thèse de Laura Chiappini, 2006).

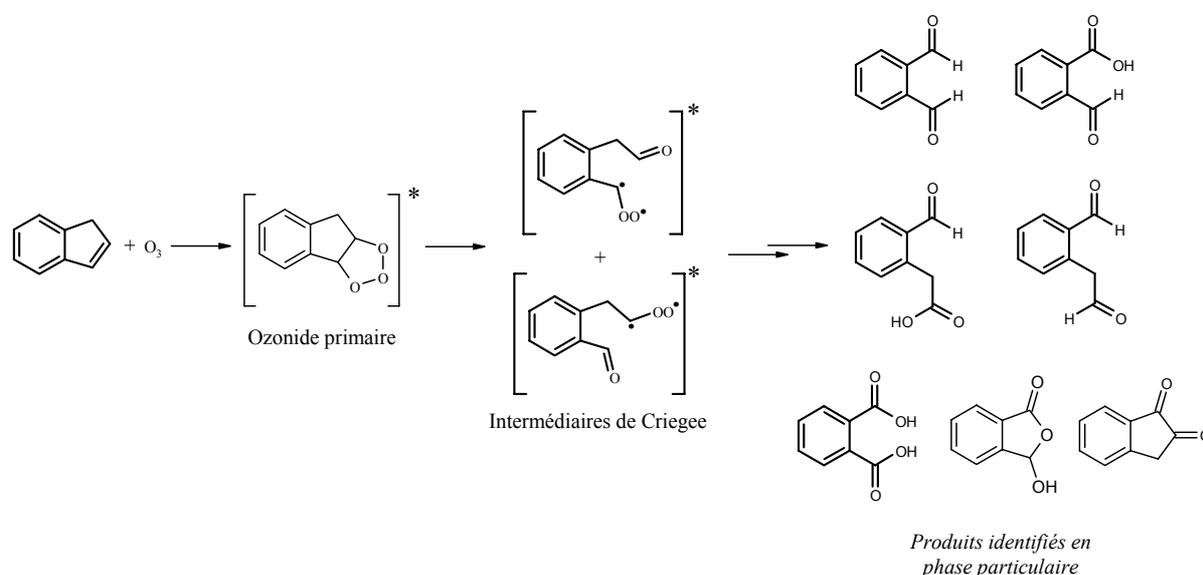


Figure 16. Mécanisme simplifié de l'ozonolyse de l'indène menant à la formation des produits identifiés en phase particulaire (Extrait de la thèse de Laura Chiappini, 2006).

D'après la figure 15, l'ozonolyse du 2-méthylstyrène conduit à la formation de deux biradicaux de Criegee dont l'un seulement, porteur de la fonction aromatique, est à l'origine des produits condensables. Dans l'oxydation de l'indène par l'ozone (cf. figure 16), deux biradicaux de Criegee sont formés, conservant le même nombre d'atomes de carbone que le précurseur. Ils sont tous deux susceptibles de jouer le rôle d'intermédiaires dans la formation des AOS. Par conséquent, l'indène possède une voie de formation supplémentaire pour la formation d'AOS, ceci expliquant des rendements d'AOS supérieurs à ceux obtenus pour le 2-méthylstyrène. Les composés issus de l'évolution de ces radicaux seront donc doublement fonctionnalisés dans le cas l'indène et simplement dans le cas du 2-méthylstyrène. Ceci est vérifié par les analyses en TD-API-AMS et SFE-GC-MS (Tableau 3).

Ainsi l'étude comparative de l'indène et du 2-méthylstyrène a permis de mettre en évidence des différences de réactivité liées à leur structure respective. L'addition de l'ozone sur la double liaison endocyclique de l'indène permet la formation de nombreux composés poly-fonctionnels beaucoup

Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires

plus aptes à condenser en phase particulaire que les produits faiblement oxygénés générés par l'addition de l'ozone sur la double liaison en bout de chaîne du 2-méthylstyrène. Ceci démontre l'influence sur le potentiel de formation en AOS d'une structure cyclique insaturée greffée sur le cycle aromatique par rapport à la présence d'une simple liaison insaturée greffée sur le cycle aromatique.

IV.2. Formation d'AOS – quelle influence des niveaux de NOx et de COV ?

La formation d'AOS au cours du vieillissement d'une masse d'air dépend de facteurs chimiques locaux, principalement (i) de la quantité de COV émis à la source qui influence la concentration des composés organiques secondaires dans le panache et (ii) des régimes de NOx qui définissent l'identité chimique des espèces formées au cours de l'oxydation gazeuse (i.e. la longueur de la chaîne carbonée des espèces produites, la nature et la distribution des fonctions portées par les molécules produites...) et donc leur volatilité. Notre compréhension du système AOS/COV/NOx reste cependant parcelaire. Nous avons ainsi mené une étude visant à explorer la sensibilité du système AOS/COV/NOx sous des niveaux de concentrations proches de ceux rencontrés dans l'atmosphère.

Nous avons utilisé le modèle explicite de formation de l'AOS présenté section III-4 pour mener cette étude de sensibilité. La formation d'AOS a été explorée pour un précurseur relativement volatil, le 1-octène. Le potentiel du 1-octène à produire des AOS a été simulé dans un modèle de boîte. Les conditions météorologiques ont été fixées au cours de chaque simulation de manière à isoler l'influence des variations des concentrations initiales de COV et des niveaux de NOx. L'humidité relative a été fixée à 50% et la température à 298K. Les constantes de photolyses ont été compilées pour un angle zénithal de 30 degrés pour des latitudes moyennes. Des simulations ont été menées sous diverses concentrations fixées de NOx, concentrations variant entre 50 et 100 ppb. Enfin, des simulations ont été effectuées pour plusieurs concentrations initiales de précurseur $[HC]_0$, concentrations variant entre 1 et 100 ppb.

IV.2.1. Evolution du carbone organique particulaire

Les différentes simulations présentent des caractéristiques similaires. La figure 17 reporte les profils typiques de l'évolution temporelle du carbone organique pour l'exemple de la simulation menée sous 1 ppb de NOx pour une concentration initiale de précurseur de 10 ppb.

La figure 17.a présente l'évolution des concentrations d'octène, du carbone secondaire total et du carbone inorganique. Pour ces conditions, le précurseur est consommé au bout de 20 heures d'irradiation. La majeure fraction du carbone se trouve alors sous forme d'espèces secondaires. Cette fraction est progressivement oxydée en CO et CO₂. La figure 17.b illustre la distribution du carbone secondaire entre les phases gazeuse et particulaire. La formation d'AOS n'apparaît qu'après la consommation d'une fraction significative du précurseur (environ 50 %). La masse d'aérosol atteint son maximum après 30 heures d'oxydation et une faible décroissance est alors observée. Puisqu'aucune réaction en phase particulaire n'est introduite dans le modèle, l'équilibre gaz/particule des espèces les plus volatiles est déplacé vers la phase gazeuse à mesure que l'oxydation gazeuse progresse. Une fois en phase gazeuse, ces composés évoluent par oxydation jusqu'à leur oxydation

Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires

totale en CO et CO₂. Une fraction significative du carbone se trouve en phase condensée en fin de simulation (environ 15%). La figure 17.c présente la distribution du carbone organique particulaire en fonction de la longueur de chaîne. La composante particulaire est dominée par les espèces portant 8 atomes de carbone (C8), c'est-à-dire de la même taille que le précurseur. A mesure que l'oxydation progresse et que la masse de composés organiques augmente, la fraction particulaire d'espèces à chaîne plus courte augmente de même. La figure 17.d reporte la distribution du carbone particulaire en C8 en fonction du nombre de groupes fonctionnels portés par la molécule. Ces espèces portent principalement 4 groupements fonctionnels. Après quelques heures d'oxydations, ces composés se volatilisent à nouveau vers la phase gazeuse. Les espèces trifonctionnelles condensent dès les premières heures d'oxydation mais se volatilisent rapidement. Les espèces à 5 fonctions apparaissent en phase condensée lorsque l'oxydation gazeuse progresse et demeurent dans cette phase.

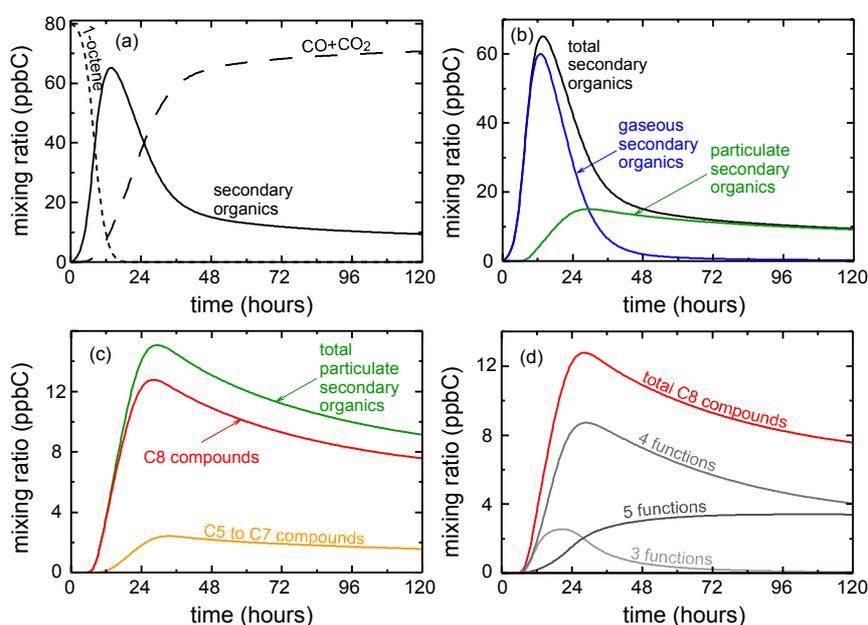


Figure 17 : Evolution du carbone organique en phase particulaire simulée sous un niveau de 1 ppb de NO_x et une concentration initiale d'octène de 10 ppb. (a) : distribution du carbone ; (b) : distribution du carbone secondaire ; (c) : distribution du carbone particulaire en fonction de la longueur de chaîne ; (d) : distribution des organiques particulaires en C8 en fonction du nombre de fonctions portées par la molécule. (D'après Camredon et al., 2007).

Des échelles de temps de plusieurs heures sont cependant nécessaires pour former ces composés multifonctionnels. Ces délais pourraient expliquer la faible voire négligeable formation d'AOS observée à partir de précurseurs relativement volatils dans les expériences menées en chambre. Volkamer et al., 2006 ont mis en évidence une sous-estimation systématique des masses d'AOS simulées en regard des mesures *in situ*, sous-estimations qui augmentent avec le vieillissement de la masse d'air. Nous montrons ici que les précurseurs volatils pourraient mener à la formation d'AOS à la suite de plusieurs étapes d'oxydation. De tels processus, non pris en compte dans les modèles 3D, pourraient ainsi expliquer l'écart observé entre les masses d'AOS mesurées *in situ* et les modèles.

IV.2.2. Le système AOS/COV/NOx

Nous avons exploré la sensibilité du système AOS/COV/NOx sur la base de 45 simulations, conduites pour l'oxydation de cinq concentrations initiales de 1-octène (1, 5, 10, 50 et 100 ppb) et sous neuf niveaux de NOx (0.05, 0.1, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 50 et 100 ppb). La figure 18 présente la valeur maximale du rendement en AOS obtenue pour chacune des simulations Y^{max} en fonction des niveaux de NOx et des charges initiales en octène, comme habituellement reporté pour les isopleths d'ozone. Les Y^{max} varient entre 10% et 60% pour les scénarios simulés. Y^{max} apparaît clairement être une fonction non linéaire de $[HC]_0$ et des niveaux de NOx.

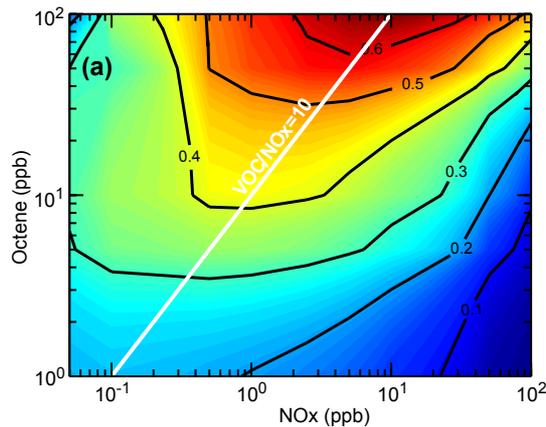


Figure 18 : Evolution de Y^{max} en fonction du niveau de NOx et de la quantité initiale d'octène. La ligne blanche représente le ratio constant $[HC]_0(ppb)/NOx(ppb)$ de 10. (D'après Camredon et al., 2007).

La figure 19.a présente l'évolution de Y^{max} obtenu au cours de chaque simulation en fonction de la charge initiale d'octène pour les scénarios menés sous 1 ppb de NOx (coupe de la figure 18 à NOx constants). Le jeu de données inclut cinq concentrations initiales de précurseur : 1, 5, 10, 50 et 100 ppb. A NOx fixé, une augmentation de $[HC]_0$ entraîne une augmentation de Y^{max} . Y^{max} est largement dépendant de $[HC]_0$ à faible $[HC]_0$ et tend vers une asymptote à $[HC]_0$ élevée. Ces comportements sont ceux reportés en chambre de simulation atmosphérique (par ex. Hurley et al., 2001 ; Song et al., 2005 ; Ng et al., 2007 ; Kroll et al., 2007). L'approche explicite reproduit ainsi les évolutions qualitatives observées de Y^{max} en fonction de $[HC]_0$.

La figure 19.b présente l'évolution de Y^{max} obtenu pour chaque simulation en fonction de la quantité de NOx pour les scénarios menés avec une charge initiale de 10 ppb d'octène (coupe de la figure 18 à $[HC]_0$ constants). Le jeu de données inclut neuf concentrations de NOx : 0.05, 0.1, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 50 et 100 ppb. Deux régimes de NOx peuvent être identifiés : un premier où une augmentation des NOx entraîne une augmentation de Y^{max} et un deuxième où une augmentation des NOx entraîne une diminution de Y^{max} . La transition entre les deux régimes apparaît aux environs de 1 ppb de NOx. Ces comportements sont ceux reportés en chambre de simulation atmosphérique (par ex. Pandis et al., 1991; Kroll et al., 2006). L'approche explicite reproduit donc les comportements observés de Y^{max} en fonction des NOx .

Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires

A $[HC]_0$ fixée, les valeurs maximales de Y^{max} sont atteintes pour un ratio $[HC]_0(ppb)/NOx(ppb)$ d'environ 10 (cf. figure 19). Les résultats de simulation montrent que la dépendance de la formation d'AOS aux niveaux de NOx est la conséquence (i) de la contribution relative de chaque oxydant dans la consommation du précurseur, (ii) de la vitesse d'oxydation en phase gazeuse et (iii) de la chimie radicalaire gazeuse (Camredon et al., 2007).

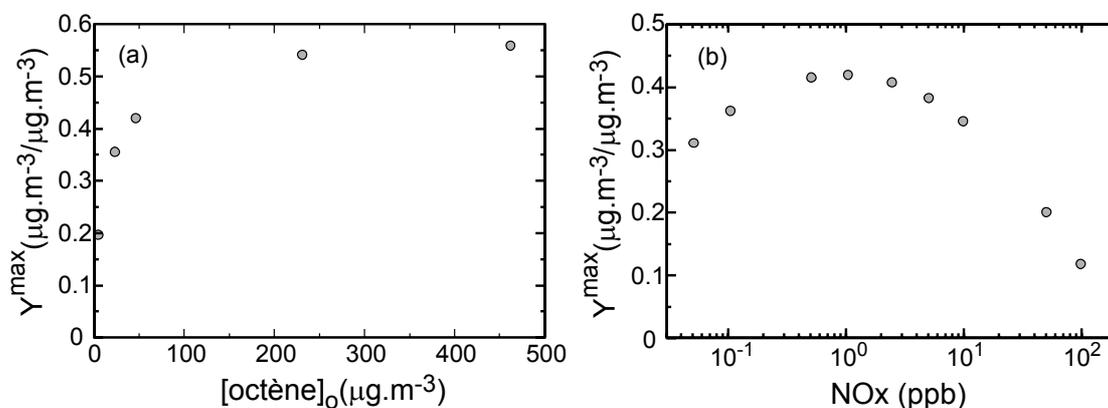


Figure 19 : Evolution du rendement maximal en AOS (Y^{max}) en fonction (a) de la concentration initiale d'octène pour les simulations menées sous 1 ppb de NOx et (b) de la quantité de NOx pour une charge initiale d'octène de 10 ppb. (D'après Camredon et al., 2007).

Les niveaux de NOx contrôlent l'évolution gazeuse des radicaux peroxydes, et donc la formation de nitrates organiques ou d'hydroperoxydes. Les simulations menées en fonction du niveau de NOx ont par conséquent montré que la spéciation des AOS en terme de familles chimiques est ainsi directement influencée par les concentrations en NOx. Ces résultats sont présentés en annexe 4.

En conclusion, cette étude montre que l'approche explicite reproduit les tendances générales du système AOS/COV/NOx observées en chambre de simulation atmosphérique. Une telle approche explicite s'avère ainsi être un outil exploratoire essentiel (i) comme support à l'interprétation des résultats observés en chambre de simulation et (ii) pour l'étude des processus menant à la formation des AOS sous conditions atmosphériques.

IV.3. Est-on capable de modéliser correctement la formation d'AOS aujourd'hui ?

Les modèles actuels décrivant la formation d'AOS sont développés pour la plupart de façon empirique, sur la base de rendements en AOS mesurés en chambre de simulation (par ex. Tsigaridis and Kanakidou, 2003, Lack et al., 2004). Les paramétrisations disponibles permettent de « moduler » la quantité d'AOS produite au cours de l'oxydation d'un précurseur donné en fonction de la charge en oxydant (OH, O₃, NO₃) et de la masse d'aérosols organiques préexistants dans le milieu. Couplé à un modèle de chimie en phase gazeuse, l'approche permet ainsi de modéliser une production d'AOS à mesure que le précurseur s'oxyde. Si cette approche permet de pallier les incertitudes sur les processus fondamentaux conduisant à la formation d'AOS, elle reste sujette à caution lorsqu'elle est appliquée à des conditions atmosphériques. En effet, le rendement de formation en AOS dépend vraisemblablement de nombreux paramètres environnementaux, notamment du niveau de

Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires

concentrations d'autres espèces comme les NO_x, de l'humidité, de la température, de la composition des aérosols préexistants (par ex. *Takekawa et al., 2003, Presto et al., 2005*). L'influence de ces paramètres n'est pas prise en compte dans ces modèles.

Dans le cadre de ce programme, nous avons ainsi cherché à développer des modèles décrivant de façon exhaustive les processus à l'origine de la formation des AOS à partir de principes physiques et chimiques déterministes (cf. section III.4). Cette démarche de modélisation explicite offre une base objective pour explorer notre ignorance des processus.

Méthode et Stratégie.

Cette étude vise à évaluer la capacité du modèle explicite de formation des AOS à reproduire les évolutions temporelles observées en chambre de simulation pour les précurseurs gazeux et les aérosols. Nous avons choisi d'étudier la formation d'AOS à partir du décane. Deux raisons principales ont gouverné ce choix : D'une part, les premières étapes du mécanisme de l'oxydation atmosphérique des alcanes sont aujourd'hui bien documentées, ce qui permet de contraindre les premières étapes du schéma chimique et, d'autre part, la chaîne carbonée de ce précurseur est suffisamment longue pour conduire à la formation d'AOS.

Les simulations expérimentales ont été conduites à Euphore. La photolyse de HONO a été utilisée en tant que source de radicaux OH dans le but de générer des concentrations élevées en radicaux OH et simuler ainsi en quelques heures une photo-oxydation prenant parfois plusieurs jours dans l'environnement atmosphérique. A l'instant initial quelques centaines de ppb de décane (225 ppb sur l'exemple présenté en figure 20) et quelques dizaines de ppb d'acide nitreux et de NO_x (75 ppb - figure 20) sont injecté dans la chambre de simulation (les analyseurs et la mesure IRTF – nous informant en continu de la distribution NO₂, NO et HONO). Puis dès l'ouverture de la chambre, une rapide consommation du décane est observée, accompagnée d'une rapide production d'ozone et de l'inter-conversion NO/NO₂. Une production d'AOS est presque immédiatement observée, mais elle reste néanmoins très faible. Après quelques heures une deuxième injection de HONO est réalisée pour tenter d'accélérer encore l'oxydation du mélange réactionnel.

Afin de simuler cette expérience un code photochimique explicite ad hoc a été produit par le générateur de schémas chimiques. Le schéma gazeux du décane renferme $2,5 \cdot 10^6$ réactions et $4,1 \cdot 10^5$ espèces. Parmi ces espèces, l'équilibre gaz/aérosol est représenté pour $1,1 \cdot 10^5$ composés organiques secondaires. Les simulations ont été conduites en forçant le modèle aux paramètres de l'expérience (irradiation, concentrations initiales des précurseurs, température ...). Afin de disposer d'éléments de comparaison supplémentaires, nous avons par ailleurs réalisé les simulations en utilisant un mécanisme détaillé largement reconnu : le « Master Chemical Mechanism » (*Saunders et al., 2003, Jenkin et al., 2003*). Ce dernier mécanisme ne permet cependant pas de modéliser la formation des AOS.

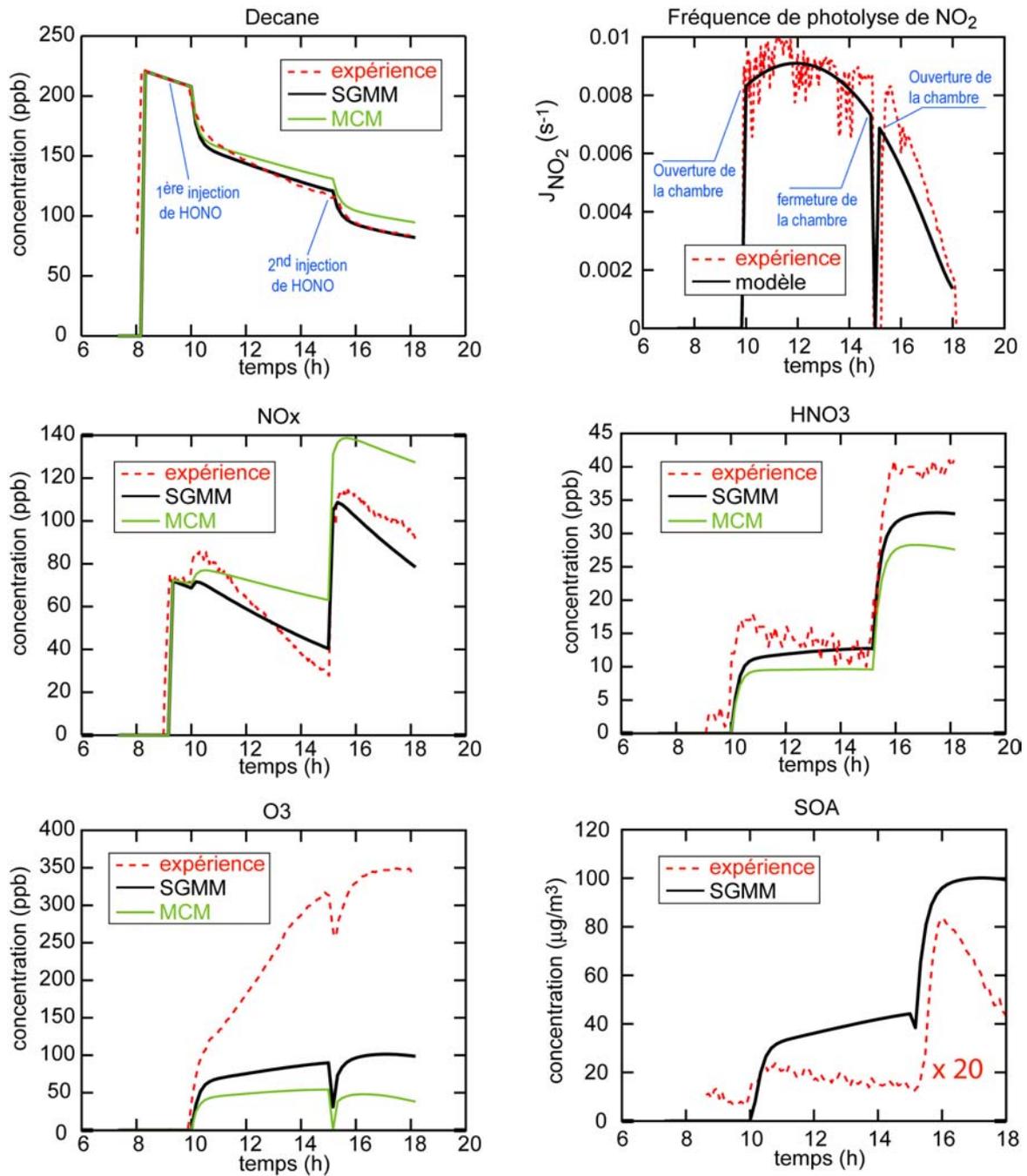


Figure 20 : Résultats de l'expérience Euphore pour l'oxydation du décane et concentrations simulées par le modèle développé dans le cadre de cette étude (SGMM) et le master chemical mechanism (MCM).

Résultats et conclusion.

La figure 20 présente les résultats expérimentaux et les concentrations simulées. Pour les précurseurs (décane, NO_x), l'ordre de grandeur des concentrations et les évolutions temporelles sont raisonnablement restitués par les simulations. Toutefois, les deux modèles sous estiment considérablement la formation d'ozone en phase gazeuse. Les écarts entre les concentrations maximales observées et simulées atteignent un facteur 3. De même, la simulation surestime la formation d'AOS de près d'un facteur 20. Il apparaît clairement que la dynamique d'oxydation du

Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires

répondre à cette question que les techniques des réacteurs à écoulement ont été utilisées sur différents composés organiques dont ceux identifiés par ailleurs dans ce projet.

Nous avons ainsi exposé des surfaces organiques modèles à de l'ozone en présence de lumière et mesuré tout d'abord les changements de concentrations d'ozone en phase gazeuse. Ces expériences ont été menées pour différents composés organiques tels que la benzophénone ou le phénol. Un composé carbonylé, le phtaldialdéhyde, qui a été observé dans l'aérosol organique formé par l'oxydation de l'indène lors des expériences en chambre de simulation a également été étudié afin d'appréhender sa réactivité hétérogène.

La figure 20 illustre pour un exemple (sur une surface macroscopique de benzophénone pure) une telle mesure qui démontre une perte d'ozone sur cette surface. Il est ainsi évident au regard de cette figure, que le comportement dans l'obscurité a une différence marquée par rapport à celui sous irradiation (symbole plein). En effet, dans l'obscurité, dès que l'interaction gaz/surface solide est permise (vers 500s, suite à une action sur l'injecteur mobile), la concentration en ozone décroît (démontrant l'existence d'une réaction chimique) puis recouvre son niveau initial en 800s environ (démontrant l'existence de changements en surface du film). Dès que l'ensemble est irradié, la situation est sensiblement différente puisque la réaction entre l'ozone et le film organique est plus soutenue dans le temps (à savoir que la passivation de la surface n'a pas lieu de la même manière). Il est important de noter que ces changements ne sont observés que sous l'action combinée de l'ozone et de la lumière. Ces observations tendent à démontrer l'existence de réactions photo-induites à la surface de ces films organiques.

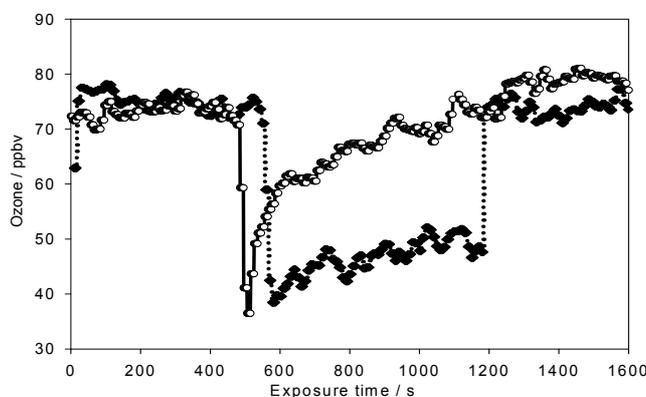


Figure 20 : données brutes de consommation d'ozone à la surface d'un film de benzophénone pure dans l'obscurité (symboles blancs) et sous irradiation (symbole noirs).

Afin de quantifier l'impact possible de ces processus interfaciaux photo-induits, nous avons étudié la dépendance des cinétiques chimiques (exprimée sous forme de coefficients de capture) à différentes concentrations en ozone comme le montre la figure 21 pour l'o-phthaldialdéhyde (des résultats similaires ont été obtenus sur d'autres surfaces organiques). Ainsi, il est évident que la cinétique de conversion s'accélère lorsque la concentration décroît et peut donc s'expliquer par un mécanisme réactionnel de type Langmuir-Hinshelwood. Dans ce cas, les phénomènes observés correspondent bel et bien à des réactions ayant lieu à l'interface air / matière condensée et pouvant modifier la nature

Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires

chimique et physique de cette interface ce qui va conditionner le temps de vie des aérosols et leurs impacts potentiels.

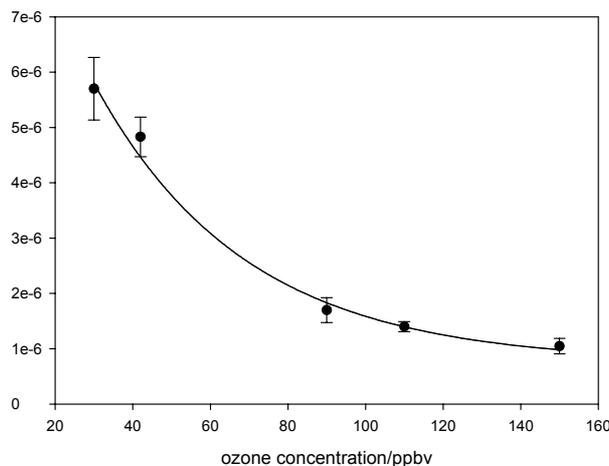


Figure 21 : évolution du coefficient de capture sur des surfaces d' *o*-phthalaldehyde en fonction de la concentration d'ozone.

Nous avons également étudié les cinétiques sur des surfaces mélangées (c'est-à-dire contenant différents types de composés organiques) et pu observer que les réactions photoinduites postulées ci-dessus étaient des réactions dues à une photosensibilisation de l'interface. Ainsi ces réactions peuvent impliquer des transferts d'énergie ou d'électrons à partir d'une molécule absorbant la lumière (photosensibilisateur) et un partenaire réactionnel n'ayant pas de propriétés optiques particulières mais dont la réactivité sera activée par la lumière. Ces processus photosensibilisés sont ubiquistes dans l'eau mais il s'agit là d'une première pour la description de la physico-chimie des aérosols. Un exemple des données obtenues pour la benzophénone est donné dans le tableau 4 et l'ensemble de nos résultats est décrit en annexe 5.

Tableau 4. Coefficients de capture initiaux (γ_i) et à l'état stationnaire (γ_{ss}) sur des films de benzophénone ($2.6\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

$[\text{O}_3] / \text{ppbv}$	k_i / s^{-1}	$\gamma_i \times 10^{-6}$	k_{ss} / s^{-1}	$\gamma_{ss} \times 10^{-6}$
28	0.190	7.1	0.124	4.3
66	0.170	5.5	0.106	3.5
90	0.107	3.6	0.063	2.1
200	0.055	1.7	0.042	1.3
320	0.043	1.4	0.032	1.1

Ainsi nous avons démontré dans le cadre de ce projet, que des réactions photosensibilisées peuvent avoir lieu dans l'atmosphère et avoir un impact sur les aérosols. Mais quel impact ?

Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires

Pour répondre à cette question, nous avons étudié les changements d'angle de contacts photo-induits sur les films organiques considérés ici. La figure 22 illustre les changements observés qui sont visible à l'œil nu. En effet, la surface devient hydrophobe suite à la réaction, se traduisant par accroissement de l'angle de contact ce qui est uniquement observé sous l'action combinée de la lumière et de l'ozone. Nos données sont compilées dans le tableau 5.

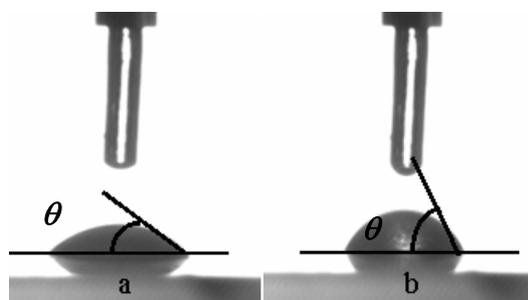


Figure 22 : photographie illustrant le changement de comportement entre l'eau liquide et une surface de benzophénone avant (a) et après réaction (b) photoinduite.

Tableau 5 : compilation des mesures d'angle de contact sur des films de benzophénone avec ou sans phénol suite à l'irradiation par une lampe Xénon.

Composé	Quantité	[O ₃]/ ppbv	Temps exposition / min	Angle de contact avant	Angle de contact après	Type d'exposition
Phenol	0.1mg	100	25	39°	37°	Ozone
Benzophenone	0.5mg	200	170	40°	45°	Ozone
Benzophenone	0.5mg	200	80	36°	41°	Lumière
Benzophenone	0.5mg	200	170	38°	45.9°	Ozone et lumière
Benzophenone Phenol	0.5mg ratio 1:1	200	100	34°	35°	Lumière
Benzophenone Phenol	0.5mg ratio 1:1	200	170	37°	54.7°	Ozone et lumière
Benzophenone Phenol	0.5mg ratio 1:1	200	70	35°	50.8°	Ozone et lumière

En complément, nous avons également mesuré les changements associés en termes de caractéristiques optiques des films. Nous avons ainsi pu observer que simultanément à l'augmentation de l'angle de contact les films se coloraient, traduisant l'apparition de produits absorbant dans le visible.

Finalement, nous avons également analysé la composition chimique des films après réactions et observé l'apparition de produits de masse élevée (jusqu'à 1000 Daltons) comme cela est illustré par la figure 23. L'accroissement en masse des produits par rapport aux réactifs traduit la formation d'oligomères au sein des films. L'apparition de telles substances permet d'expliquer les différentes

Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires

observations faites ci-dessus. En effet, la formation d'oligomères peut permettre la délocalisation d'électrons sur un squelette carboné long introduisant la possibilité d'absorber le rayonnement visible tout en limitant les interactions avec l'eau.

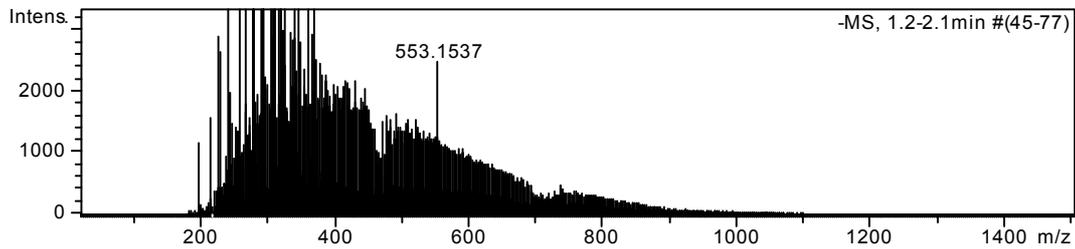


Figure 23 : analyse par spectrométrie de masse des films photo-vieilli démontrant l'apparition d'oligomères.

Ainsi, à travers ces travaux nous avons pu démontrer, pour la première fois, les différents éléments suivants :

- Les surfaces présentes dans l'atmosphère peuvent subir une altération photochimique en présence d'ozone
- Ces réactions sont dues à une photosensibilisation de la surface qui va altérer simultanément la composition de la particule et la composition gazeuse à son voisinage
- Ces surfaces deviennent hydrophobes au cours de la réaction (contrairement à une idée très répandue)
- Les produits formés vont absorber dans le visible (modifiant les impacts radiatifs des aérosols)
- Les produits formés sont des oligomères et donc à l'origine d'AOS.

V. Conclusions et perspectives

Ces travaux constituent une étude originale des processus à l'origine de la formation et de l'évolution de la matière organique particulaire secondaire par le couplage de différentes approches complémentaires : des développements analytiques pour une analyse fine de la composition chimique de l'AOS, des études expérimentales pour la description « globale » ou « focalisée » des processus (en chambres de simulation et/ou en réacteurs à écoulement), et enfin la modélisation des voies de formation de l'AOS. L'ensemble de ces approches a permis d'améliorer la description des processus à l'origine de la formation des AOS ainsi que la connaissance de leur composition chimique. Plus particulièrement,

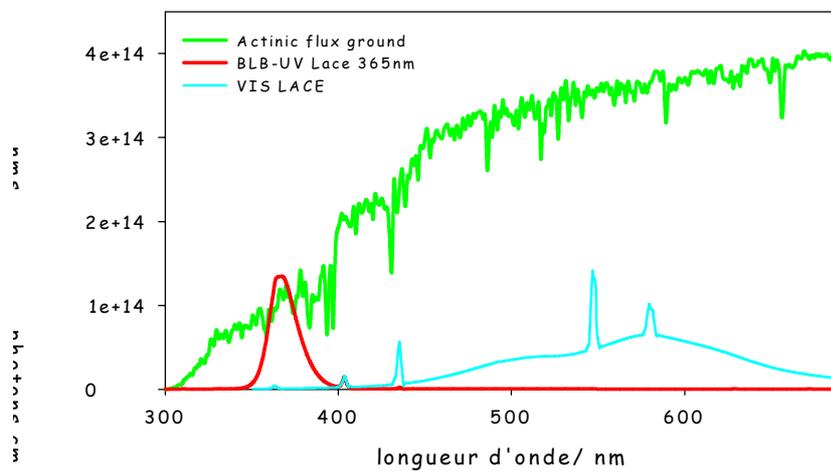
- Les techniques d'analyse développées ont permis d'améliorer la connaissance de la composition chimique des AOS grâce à l'identification et à la quantification de nombreuses espèces ce qui a conduit à des bilans de matière très satisfaisants (jusqu'à 50% de la matière organique particulaire analysée).

Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires

- La formation des composés identifiés dans les aérosols a pu, la plupart du temps, être expliquée sur la base de notre connaissance actuelle de la réactivité en phase gazeuse. Mais afin de décrire dans sa globalité l'évolution de la matière organique et en particulier des produits d'oxydation formés, il est indispensable de s'intéresser aux réactions se produisant dans la phase condensée. C'est ce qu'ont permis les expériences de chimie hétérogène menées en réacteurs à écoulement.
- Ces travaux ont permis d'expliquer la nature des produits identifiés et les rendements d'AOS à partir de la structure chimique du COV précurseur. Ces résultats sont extrêmement prometteurs et pourront, s'ils sont généralisés, peut-être déboucher à terme sur des relations reliant la structure du COV précurseur à la formation d'AOS. Cela implique toutefois de poursuivre cette approche qui consiste à étudier l'influence de la structure chimique sur la formation d'AOS en choisissant des précurseurs intéressants pour leurs sources mais aussi pour leur structure chimique (comme cela est fait dans le cas des relations de type structure-réactivité pour la chimie en phase gazeuse).
- Le modèle de génération d'AOS a permis d'étudier l'influence des niveaux de NO_x et de COV sur la quantité d'AOS formés et la nature des produits qui le composent. Une fois validés par des confrontations avec les expériences en laboratoire où la composition chimique de l'AOS sera suivie famille par famille, ces travaux pourront déboucher sur une prévision de la composition chimique par familles des AOS et ainsi contribuer à mieux évaluer l'impact sanitaire des AOS formés sous différents régimes chimiques.
- Ce projet a permis de réaliser la première confrontation entre le modèle basé sur le SSGM et les expériences en chambres de simulation. Les résultats ont révélé un très fort désaccord entre les rendements d'AOS modélisés et ceux mesurés. Mais cette confrontation révèle également que la formation d'ozone est très mal modélisée, ce qui reflète une mauvaise description de la chimie en phase gazeuse. Tous ces écarts dénotent en particulier une mauvaise représentation de l'évolution du carbone organique secondaire dans les schémas chimiques. Ils sont l'illustration qu'une bonne représentation de la formation d'AOS ne peut passer que par une très bonne représentation de la production de précurseurs gazeux.
- Enfin, l'étude du vieillissement photochimique de surfaces modèles a permis de mettre en évidence l'effet de l'irradiation sur leur réactivité vis-à-vis de l'ozone. Suite à ces réactions, la formation d'espèces de haut poids moléculaire a également été mise en évidence. On peut alors s'interroger sur l'existence d'une voie alternative à la formation de HULIS (Humic Like Substances). Pour répondre à cette question, une analyse fine de la composition chimique de la surface organique après réaction paraît indispensable. Des techniques telles la SFE-GC-MS développée dans ce programme pourront être utilisées.

ANNEXE 1

Irradiance des différents tubes fluorescents utilisés dans le cadre de cette étude.



ANNEXE 2

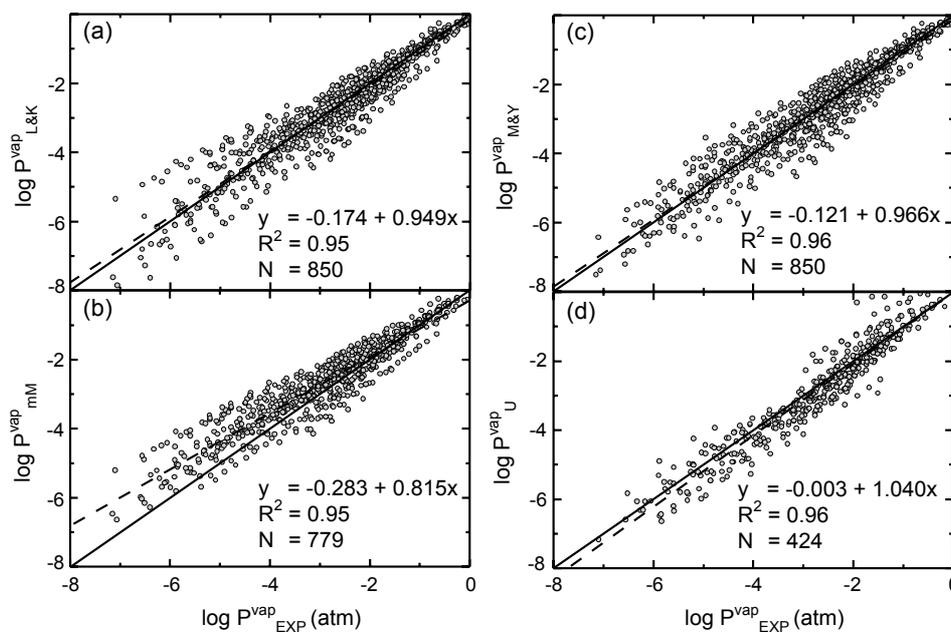
Comparaison des deux techniques d'analyses de l'AOS – Avantages et inconvénients

SFE-GC-MS	TD-API-AMS
☺ Injection de tout l'échantillon ☺ limites de détection : qqs ng/m ³ ☺ Ionisation par IE ou IC ⇒ information structurale détaillée	☺ Analyse en ligne et en temps réel ☺ Ionisation par APCI ☺ spectres MS simplifiés ☺ Grande modularité: MS ⁻ , MS ⁺ , MS ²⁻ , MS ²⁺
☹ Prélèvement sur filtre ☹ Analyse off line	☹ Limites de détection : quelques µg/m ³ ☹ Peu de fragmentation en MS

ANNEXE 3

Comparaison des méthodes d'estimation des pressions de vapeur des COSV

La figure 1 présente les valeurs de P^{vap} estimées en fonction des valeurs de P^{vap} expérimentales pour les températures de 270, 280, 290, 300, 310 et 320K. La méthode de Mackay modifiée est la moins fiable des méthodes testées, en raison d'un biais systématique positif. Les trois autres méthodes présentent une fiabilité comparable : les méthodes de Lee et Kesler, de Myrdal et Yalkowsky et d'UNIFAC- p_L° fournissent des estimations de P^{vap} à un facteur moyen près de 2.1, 2.0 et 2.5 respectivement. Aucun biais systématique n'est observé pour ces trois méthodes : elles sont donc adaptées pour extrapoler l'estimation de P^{vap} vers de faibles valeurs. Néanmoins, une augmentation des valeurs résiduelles est observée pour la méthode de Lee et Kesler lorsque P^{vap} décroît. La méthode UNIFAC- p_L° et la méthode de Myrdal et Yalkowsky apparaissent donc comme les méthodes les plus exactes pour estimer la pression de vapeur des espèces peu volatiles d'intérêt pour la formation de l'AOS.



P^{vap} estimées en fonction des P^{vap} expérimentales. Les lignes continues et discontinues correspondent respectivement à la droite $y=x$ et à la droite de régression. (a) : méthode de Lee et Kesler ; (b) : méthode de Mackay modifiée ; (c) : méthode de Myrdal et Yalkowsky ; (d) : méthode UNIFAC- p_L° . (D'après Camredon et Aumont, 2006)

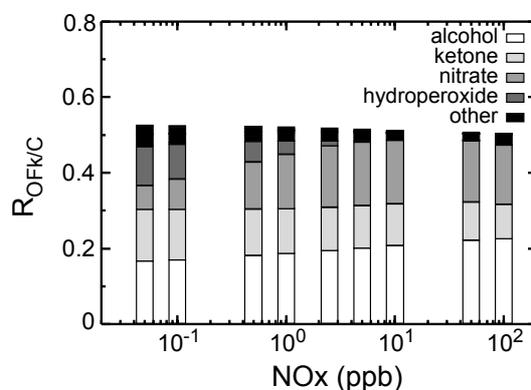
ANNEXE 4

Spéciation de l'AOS en fonction du taux de NOx

Les niveaux de NOx contrôlent l'évolution gazeuse des radicaux peroxydes, et donc la formation de nitrates organiques ou d'hydroperoxydes. Les simulations menées en fonction du niveau de NOx ont par conséquent montré que la spéciation des AOS en terme de familles chimiques est ainsi directement influencée par les concentrations en NOx. La figure 5 présente la distribution des groupements organiques en phase particulaire en fonction des NOx lorsque le rendement en AOS est maximal pour les simulations menées avec une charge initiale d'octène de 10 ppb. Les résultats sont exprimés en nombre de fonctions organiques (OFk) par atome de carbone selon :

$$R_{OFk/C} = \frac{\sum_i n_i^{OFk} \times C_i}{\sum_i n_i^C \times C_i}$$

Le degré de substitution total du carbone (i.e. $\sum_k R_{OFk/C}$) est peu sensible aux niveaux de NOx avec des valeurs comprises entre 40 et 50%. Les fonctions dominantes sont les fonctions alcools et les cétones sous tout niveau de NOx. Comme attendu, les hydroperoxydes représentent une large fraction de l'AOS à faible NOx alors qu'à fort NOx, les fonctions nitrates dominent.



Distribution du nombre de fonctions organiques par atome de carbone ($R_{OFk/C}$) en fonction des niveaux de NOx pour les simulations menées avec une charge initiale d'octène de 10 ppb. La distribution de $R_{OFk/C}$ est tracée lorsque le rendement en aérosol est maximal. (D'après Camredon et al., 2007).

ANNEXE 5
Résultats sur les cinétiques de capture de l'ozone par un film organique

Coefficients de capture initiaux (γ_i) et à l'état stationnaire (γ_{ss}) sur des films de benzophenone – phenol ($2.6\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

$[\text{O}_3] / \text{ppbv}$	irradiation	k_i / s^{-1}	$\gamma_i \times 10^{-6}$	k_{ss} / s^{-1}	$\gamma_{ss} \times 10^{-6}$
80	No light	0.039	1.5	0.016	0.6
80	VIS	0.120	4.3	0.050	2.9
80 / 25% RH	VIS	0.091	2.8	0.046	1.4
80 / 48% RH	VIS	0.086	2.6	0.039	1.2
80 / 70% RH	VIS	0.068	2.1	0.019	1.0
80	UV	0.064	2.2	0.032	1.1
45	UV- VIS	0.100	3.6	0.069	2.5
56	UV- VIS	0.090	3.1	0.060	2.1
80	UV- VIS	0.078	2.9	0.047	1.8

Coefficients de capture à l'état stationnaire (γ_{ss}) sur des films d' *o*-phthaldialdehyde.

$[\text{O}_3] / \text{ppbv}$	irradiation	$T^\circ\text{C}$	Hr%	$\gamma_{ss(40\text{min})} \times 10^{-6}$
49	UV	10	<5%	4.8
48	VIS	10	<5%	2.1
50	Dark	10	<5%	1.1
50	UV	10	35%	3.8
49	UV	10	70%	3.05
28	UV	10	<5%	5.7
90	UV	10	<5%	1.7
110	UV	10	<5%	1.4
150	UV	10	<5%	1.05

Bibliographie

- Asher, W.E., Pankow, J.F., Erdakos, G.B. and Seinfeld, J.H., *Estimating the vapor pressures of multi-functional oxygen-containing organic compounds using group contribution methods*. Atmospheric Environment, **36**(9): 1483-1498 (2002).
- Atkinson, R., Arey, J. and Aschmann, S., *Atmospheric chemistry of alkanes: review and recent developments*. Atmos. Environ., **In press** (2007).
- Aumont, B., Szopa, S. and Madronich, S., *Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach*. Atmospheric Chemistry and Physics, **5**: 2497-2517 (2005).
- Becker, K.H., Hjorth, J., Laverdet, G., Millan, M.M., Platt, U., Toupance, G. *et al.*, *Design and Technical Development of the European Photoreactor and First Experimental Results*. EV5V-CT92-0059, Wuppertal (1996).
- Camredon, M., Aumont, B., Lee-Taylor, J. and Madronich, S., *The SOA/VOC/NO_x system: an explicit model of secondary organic aerosol formation*. Atmospheric Chem. Phys., **7**: 5599-5610 (2007).
- Chiappini, L., Perraudin, E., Durand-Jolibois, R. and Doussin, J.F., *Development of a supercritical fluid extraction-gas chromatography-mass spectrometry method for the identification of highly polar compounds in secondary organic aerosols formed from biogenic hydrocarbons in smog chamber experiments*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, **386**(6): 1749-1759 (2006).
- Eyglunet, G. *TDCIAMS (Thermal desorption Chemical Ionization Aerosol Mass Spectrometer): Analyse en ligne de l'aérosol organique : développement et applications*, Université de Provence - Aix-Marseille I (2007).
- Eyglunet, G., Leperson, A., Dron, J., Monod, A., Voisin, D., Mellouki, W. *et al.*, *Simple and reversible transformation of an APCI/MS/MS into an aerosol mass spectrometer: development and characterization of a new inlet*. Aerosol Sc. Technol., **in press** (2008).
- Finlayson-Pitts, B. and Pitts Jr, J.N., *Chemistry of the upper and lower atmosphere* (2000).
- Forstner, H.J., Flagan, R.C. and Seinfeld, J.H., *Secondary Organic Aerosol from the Photooxidation of Aromatic Hydrocarbons: Molecular Composition*. Environ. Sci. Technol., **31**: 1345-1358 (1997).
- Graedel, T.E., Hawkins, D.T. and Claxton, L.D., *Atmospheric Chemical compounds : Sources, Occurrence, and Bioassay*. Academic Press, Orlando, Florida (1986).
- Hoffman, T., Klockow, D. and Odum, J., *Secondary organic aerosol formation from aromatic and biogenic hydrocarbons*, Eurotrac. Computational mechanics publications., Garmischpartenkirchen,(1996).
- Holt, T., Atkinson, R. and Arey, J., *Effect of water vapor concentration on the conversion of a series of 1,4-hydroxycarbonyls to dihydrofurans*. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, **176**(1-3): 231-237 (2005).
- Hurley, M.D., Sokolov, O., Wallington, T.J., Takekawa, H., Karasawa, M., Klotz, B. *et al.*, *Organic aerosol formation during the atmospheric degradation of toluene*. Environmental Science & Technology, **35**(7): 1358-1366 (2001).
- Jenkin, M.E., Saunders, S.M., Wagner, V. and Pilling, M.J., *Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds*. Atmospheric Chemistry and Physics, **3**: 181-193 (2003).
- Kroll, J.H., Chan, A.W.H., Ng, N.L., Flagan, R.C. and Seinfeld, J.H., *Reactions of semivolatile organics and their effects on secondary organic aerosol formation*. Environmental Science & Technology, **41**(10): 3545-3550 (2007).
- Kroll, J.H., Ng, N.L., Murphy, S.M., Flagan, R.C. and Seinfeld, J.H., *Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation*. Environmental Science & Technology, **40**(6): 1869-1877 (2006).
- Lack, D.A., Tie, X.X., Bofinger, N.D., Wiegand, A.N. and Madronich, S., *Seasonal variability of secondary organic aerosol: A global modeling study*. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, **109**(D3) (2004).
- Leperson, A., Eyglunet, G., Daële, V., Mellouki, W. and Mu, Y., *The near UV absorption cross-sections and the rate coefficients for the ozonolysis of a series of styrene-like compounds*. J. Photochem. Photobio.A (2007).
- Mackay, D., Bobra, A., Chan, D.W. and Shiu, W.Y., *Vapor-Pressure Correlations for Low-Volatility Environmental Chemicals*. Environmental Science & Technology, **16**(10): 645-649 (1982).

Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires

- Martin, P., Tuazon, E.C., Aschmann, S.M., Arey, J. and Atkinson, R., *Formation and atmospheric reactions of 4,5-dihydro-2-methylfuran*. Journal of Physical Chemistry A, **106**(47): 11492-11501 (2002).
- Myrdal, P.B. and Yalkowsky, S.H., *Estimating pure component vapor pressures of complex organic molecules*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **36**(6): 2494-2499 (1997).
- Ng, N.L., Kroll, J.H., Chan, A.W.H., Chhabra, P.S., Flagan, R.C. and Seinfeld, J.H., *Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene*. Atmospheric Chemistry and Physics, **7**(14): 3909-3922 (2007).
- Pandis, S.N., Paulson, S.E., Seinfeld, J.H. and Flagan, R.C., *Aerosol Formation in the Photooxidation of Isoprene and Beta-Pinene*. Atmospheric Environment Part a-General Topics, **25**(5-6): 997-1008 (1991).
- Pankow, J.F., *An Absorption-Model of Gas-Particle Partitioning of Organic-Compounds in the Atmosphere*. Atmospheric Environment, **28**(2): 185-188 (1994).
- Presto, A.A., Hartz, K.E.H. and Donahue, N.M., *Secondary organic aerosol production from terpene ozonolysis. 1. Effect of UV radiation*. Environmental Science & Technology, **39**(18): 7036-7045 (2005).
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E., *The properties of gases and liquids*, New York (1986).
- Saunders, S.M., Jenkin, M.E., Derwent, R.G. and Pilling, M.J., *Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds*. Atmospheric Chemistry and Physics, **3**: 161-180 (2003).
- Seinfeld, J.H. and Pankow, J.F., *Organic atmospheric particulate material*. Annual Review of Physical Chemistry, **54**: 121-140 (2003).
- Song, C., Na, K., Warren, B., Malloy, Q. and Cocker, D.R., *Secondary organic aerosol formation from the photooxidation of p- and o-xylene*. Environmental Science & Technology, **41**(21): 7403-7408 (2007).
- Song, C., Na, K.S. and Cocker, D.R., *Impact of the hydrocarbon to NO_x ratio on secondary organic aerosol formation*. Environmental Science & Technology, **39**(9): 3143-3149 (2005).
- Takekawa, H., Minoura, H. and Yamazaki, S., *Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons*. Atmospheric Environment, **37**(24): 3413-3424 (2003).
- Tsigaridis, K. and Kanakidou, M., *Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis*. Atmospheric Chemistry and Physics, **3**: 1849-1869 (2003).
- Volkamer, R., Jimenez, J.L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D. et al., *Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected*. Geophysical Research Letters, **33**(17) (2006).
- Warscheid, B. and Hoffmann, T., *On-line measurements of a-pinene ozonolysis products using an atmospheric pressure chemical ionisation ion-trap mass spectrometer*. Atmospheric Environment, **35**(16): 2927-2940 (2001).