

# De l'importance des composés organiques nitrés dans l'atmosphère.

## Caractérisation moléculaire et études de sources en air ambiant

### Contributeurs

Alexandre  
ALBINET,  
Olivier FAVEZ,  
Deepchandra  
SRIVASTAVA,  
Sophie TOMAZ

La pollution due aux particules atmosphériques (aérosols, PM) est à l'origine d'importantes problématiques sanitaires et climatiques. La connaissance et l'évaluation de la contribution de leurs sources constituent ainsi un enjeu capital en termes de politiques de gestion de la qualité de l'air. Parmi ces particules, la fraction organique est d'un intérêt majeur notamment car elle contient des composés toxiques tels que les nitro-HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) dont les effets sur la santé sont encore mal connus. De plus, ces composés organiques absorbent une partie du rayonnement solaire et ont un effet sur le bilan radiatif, dont l'importance reste mal évaluée. Les travaux menés par l'Ineris ont permis de réaliser une évaluation approfondie des sources des PM et notamment d'une partie de la fraction organique nitrée. Une meilleure connaissance de l'origine des aérosols organiques (AO), qui représentent une part importante de la masse totale des particules fines dans l'atmosphère (de 20 à 90 % dans la basse troposphère), a pu être obtenue à l'aide de marqueurs organiques moléculaires quantifiés sur des échantillons collectés *in situ* et par couplage avec des données de mesures en temps réel par spectrométrie de masse aérosol.

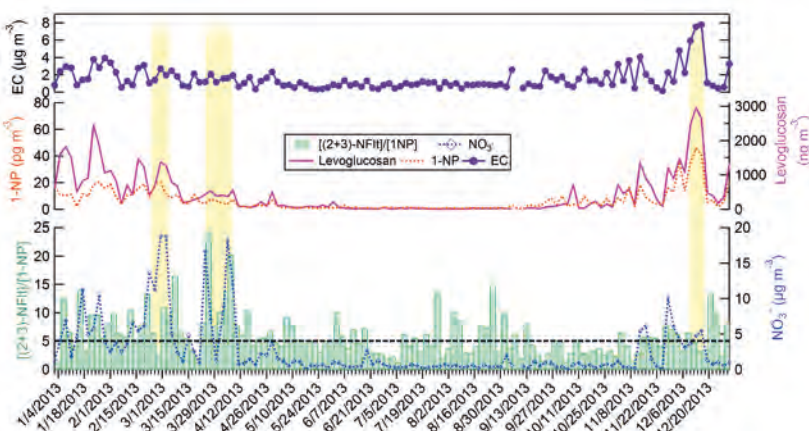
### Méthode

Des études de terrain ont été conduites à Grenoble, sur toute l'année 2013 (prélèvements de 24 heures, 1 jour/3) et sur le site du SIRT, (25 km au sud-ouest de Paris, représentatif de la pollution en Ile-de-France) lors d'un épisode de pollution aux particules ( $PM_{10} > 50 \mu g \cdot m^{-3}$  sur plusieurs jours consécutifs) en mars 2015 (prélèvements toutes les 4 heures et mesures en temps réel, notamment avec un *Aerosol Chemical Speciation Monitor* - ACSM). Les échantillons de particules  $PM_{10}$  collectés en collaboration avec Atmo Auvergne Rhône-Alpes et le LSCE, ont été caractérisés chimiquement de façon détaillée (jusqu'à 200 espèces mesurées, incluant une grande variété de HAP et leurs dérivés nitrés et oxygénés) en partenariat avec les laboratoires IGE, EPOC, LCME, LSCE, IMT-Lille Douai et l'université de Florence. L'étude des sources de PM par modèle source-récepteur (*Positive Matrix Factorization* - PMF) sur la matrice de données unifiée (filtres et ACSM) utilisant un script de synchronisation de celles-ci, a été réalisée pour le site du SIRT.

### Résultats

À Grenoble, la détermination des sources de HAP nitrés dans l'atmosphère et notamment de leurs origines primaire et/ou secondaire a été réalisée. La mesure sur une année entière du rapport (2+3)-nitrofluoranthène ((2+3)-NF) / 1-nitropyrene (1-NP), utilisé pour estimer leur origine primaire ((2+3)-NF/1-NP < 5) ou secondaire ((2+3)-NF/1-NP > 5) a permis d'identifier des périodes favorables à la formation de ces composés par des processus de chimie secondaire (Figure 1). Sur l'ensemble de l'année 2013, les valeurs de cet indicateur sont parfois plus importantes qu'attendues, indiquant la présence de processus de formation secondaires en été mais aussi une forte contribution de ces processus en fin d'hiver et début de printemps. Ce dernier résultat peut notamment être expliqué par la concomitance de fortes émissions liées aux activités humaines (transport routier, combustion de biomasse) et le redémarrage de l'activité photochimique. Au SIRT, lors de l'épisode de pollution en mars 2015, l'analyse PMF combinée a conduit à l'obtention

**Figure 1** / Évolution temporelle du rapport (2+3)-nitrofluoranthène/1-nitropyrene avec la composition chimique des  $PM_{10}$ , le levoglucosan (combustion bois), le nitrate ( $NO_3^-$ ), le carbone élémentaire (EC) et le 1-nitropyrene (1-NP, nitro-HAP primaire véhiculaire diesel) sur le site de fond urbain de Grenoble - Les Frênes pour l'année 2013. Les zones en jaune montrent les périodes d'épisodes de pollution aux PM.



de 10 facteurs de sources d'AO, dont 3 facteurs primaires et 7 facteurs secondaires (Figure 2). Cette nouvelle méthode a permis de mettre en évidence que 4 facteurs de sources d'AO étaient liés aux émissions de la combustion de biomasse avec 2 sources primaires (AO combustion de biomasse (BBOA) et AO primaires oxydés (OPOA)) et 2 facteurs secondaires (ASOA-3 et ASOA-4, en lien avec l'oxydation d'émissions gazeuses par le chauffage au bois). Environ 12 % de l'aérosol organique total (30-40 % de  $PM_{10}$ ) était directement lié à l'oxydation des HAP (caractérisé par les nitro-HA, ASOA-4), du toluène (ASOA- 2) et des composés phénoliques (caractérisés par les méthy-nitrocatechols, ASOA-3), avec des variations journalières indiquant un rôle majeur de la chimie nocturne impliquant le radical nitrate ( $NO_3$ ). Enfin, une part importante (environ 1/3) n'a pu être encore résolue (AOS-5) et est probablement en lien avec des espèces non prises en compte telles que les organonitrates ou organosulfates.

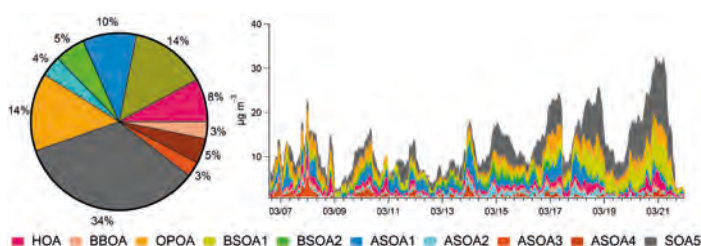
### Conclusions et perspectives

Les résultats obtenus à Grenoble et au SIRTa indiquent l'importance des composés nitrés dans la fraction organique de l'aérosol. La nouvelle approche de combinaison des données temps réel (ACSM) et filtres (marqueurs moléculaires organiques) développée permet d'obtenir une meilleure compréhension des processus chimiques liés aux différentes sources de l'AO. Les processus de formation d'organonitrates seront investigués plus en détail lors de futurs travaux de recherche, notamment lors de la 2<sup>e</sup> phase de l'intercomparaison du projet ACTRIS (*European Research Infrastructure for the observation of Aerosol, Clouds, and Trace gases*) des ACSM organisée par l'ACMCC (Aerosol Chemical Monitor Calibration Centre, LSCE/Ineris) de novembre à décembre 2018.

### ABSTRACT /

A detailed study of the nitrogen content organic compounds in PM, including source apportionment, has been performed over a one-year period (2013) in Grenoble (France) as well as at the SIRTa station, representing the suburban background air quality conditions of the Paris area, during an intense PM pollution event in March 2015 ( $PM_{10} > 50 \mu g m^{-3}$  for several days). For Grenoble, the results obtained indicated that concentrations of nitro-PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) were affected by secondary processes in summer but also in cold period under specific conditions, allowing for significant nitrate chemistry and secondary nitro-PAH formation processes. For the SIRTa dataset, a novel methodology has been developed and applied to refine the sources of organic aerosol (OA) combining dataset from ACSM (aerosol chemical speciation monitor) mass spectra and specific primary and secondary organic molecular markers from  $PM_{10}$  filters. The results showed the deconvolution of 10 OA factors including 3 primary OA (POA) and 7 secondary OA (biogenic and anthropogenic SOA) factors. The developed methodology allowed the clear identification of about half of the total SOA mass (75% of OA) observed during the sampling campaign and highlighted that 4 OA factors were linked to biomass burning emission with 2 primary sources (biomass burning OA (BBOA) and oxidized POA (OPOA)) and 2 secondary ones (from the oxidation of phenolic compounds and toluene). Furthermore, nitrated anthropogenic SOA, related to the oxidation of PAHs (characterized by nitro-PAHs), toluene, and phenolic compounds (methoxy-phenols), accounted for about 12% of total OA and exhibited a clear diurnal pattern with high concentrations during the night indicating the prominent role of night-time chemistry (nitrate radical). Future studies will focus on the organonitrate aerosol fraction starting by an intercomparison exercise of ACSM instruments end 2018 led by the ACMCC within the ACTRIS network activities.

**Figure 2 /** Contributions moyennes (gauche) et évolution temporelle (droite) des différentes sources d'AO identifiées à Paris-SIRTa (mars 2015). HOA : émissions primaires trafic; BBOA : combustion de biomasse OA; OPOA : AO primaire oxydé; BSOA-1 : AOS biogénique 1 (marin enrichi); BSOA-2 : AOS biogénique 2 (oxydation de l'isoprène); ASOA-1 : AOS anthropique 1 (HAP oxygénés); ASOA-2 : AOS anthropique 2 (HAP nitrés); ASOA-3 : AOS anthropique 3 (oxydation des composés phénoliques); ASOA-4 : AOS anthropique 4 (oxydation du toluène) et SOA-5 (AOS 5).



### Références

Tomaz S.; Jaffrezou J.-L.; Favez O.; Perraudin E.; Villenave E. and Albinet A.: Sources and atmospheric chemistry of oxy- and nitro-PAHs in the ambient air of Grenoble (France), *Atmospheric Environment*, 161, 144–154, 2017.

Srivastava D. Improving the discrimination of primary and secondary sources of organic aerosol: use of molecular markers and different approaches. Thèse de doctorat, université de Bordeaux/Ineris, 2018.