

MODÉLISATION DE LA FORMATION DES AÉROSOLS ORGANIQUES SECONDAIRES ISSUS DES FEUX DE VÉGÉTATION DANS LA RÉGION EURO-MÉDITERRANÉENNE

M. Majdi*¹, K. Sartelet¹, G. Lanzafame², F. Couvidat² et S. Turquety³

¹ Centre d'Enseignement et de Recherche en Environnement Atmosphérique, Laboratoire commun ENPC/EDF R&D, Université Paris-Est, 77455 Champs sur Marne, France

² Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, Verneuil en Halatte, France

³ Laboratoire de Météorologie Dynamique, Paris, France

*Courriel de l'orateur: marwa.majdi@enpc.fr

TITLE

Modeling secondary organic aerosol formation from biomass burning in the Euro-Mediterranean region.

ABSTRACT

To improve the modeling of secondary organic aerosol (SOA) formation of vegetation fires in chemistry transport models, a new chemical mechanism is developed. It represents the oxidation of major VOCs (those with high SOA yields and high emission factors). The Polyphemus air quality model is evaluated in the Euro-Mediterranean region during the summer of 2007. A sensitivity study on the relative influence of VOCs and semi-volatile organic compounds (SVOCs) on SOA formation is performed.

RÉSUMÉ

Pour améliorer la modélisation de la formation des aérosols organiques secondaires (AOS) des feux de végétation dans les modèles de chimie transport, un nouveau mécanisme chimique est développé. Il représente l'oxydation des principaux COVs (ceux ayant des rendements en AOS élevés et des facteurs d'émissions élevés). Le modèle de qualité de l'air Polyphemus est évalué sur la région Euro-Méditerranéenne pendant l'été 2007. Une étude de sensibilité sur l'influence relative des COVs et des composés organiques semi volatils (COVs) sur la formation d'AOS est effectuée.

KEYWORDS: secondary organic aerosol, biomass burning, modeling, air quality / **MOTS-CLÉS :** aérosol organique secondaire, feux de végétation, modélisation, qualité de l'air.

1. EMISSIONS DES PRÉCURSEURS D' AOS ISSUS DES FEUX VÉGÉTATIONS :

La combustion de la biomasse (y compris les feux de forêt et les incendies agricoles) libère des quantités importantes de gaz et de particules dans l'atmosphère. Les aérosols organiques secondaires (AOS) provenant de la combustion de la biomasse contribuent de manière significative aux fortes concentrations d'aérosols organiques dans l'atmosphère. La formation des AOS et des particules dans les panaches de feux est très incertaine, en raison des incertitudes sur les émissions et de la complexité de l'évolution physique et chimique à l'intérieur du panache. Les AOS sont formés principalement par l'oxydation des composés organiques volatils (COV) et des composés organiques semi volatils (COSV). Récemment, la modélisation des AOS a progressé de manière significative en raison de l'augmentation des données expérimentales qui caractérisent l'évolution chimique des COV et les émissions de COSV dans l'atmosphère. Les modèles de transport de chimie les plus récents traitent uniquement l'oxydation d'un nombre limité de COV et ils négligent souvent la contribution des émissions de COSV. Cela peut conduire à une sous-estimation importante des concentrations d'AOS. Dans un premier temps, ce travail vise à améliorer la modélisation de la formation d'AOS à partir des principaux COV qui sont des précurseurs d'AOS. Ils sont identifiés en sélectionnant les COV avec des émissions élevées et des rendements élevés. Les émissions journalières de feux sont extraites d'un inventaire d'émissions par les feux de végétation pour la région Europe et Méditerranée (APIFLAME) (Turquety, 2014). Les émissions de chaque espèce proviennent des émissions de carbone utilisant des facteurs d'émission (EF) de Akagi et al (2011). Dans ce travail, le choix des précurseurs d' AOS issus des feux de végétation est basé essentiellement sur leurs facteurs d'émission et leurs rendements en AOS. Par conséquent, le phénol, le benzène, le catéchol, le crésol et le furane ont été sélectionnés comme étant les précurseurs les plus importants (facteur d'émission élevé et rendement en AOS élevé). Le tableau 1 montre les COVs choisis, leurs rendements en AOS ainsi que leurs facteurs d'émission. Les deux espèces (crésol et catéchol) sont absentes de l'inventaire de Akagi et al (2011). Leurs facteurs d'émission sont donc déduits en utilisant des ratios du crésol par rapport au phénol et du catéchol par rapport au phénol. Ces ratios sont donnés par Stockwell et al (2015). Les

mécanismes chimiques des COVs issus des feux de végétation et sélectionnés dans le tableau 1, sont développés.

Tableau1. Les précurseurs des AOS étudiés, leurs facteurs d'émission (EF) et leurs rendements en AOS (YAOS) :(*) *Moyenne des facteurs d'émission des différents types de végétation. (a)Yee et al (2013)- (b)Nakao et al (2011)- (c)Gomez et al (2008)- (1)Akagi et al (2011)- (2)Ratios d'émission par rapport au phenol donné par Stockwell et al (2015).*

Précurseurs des AOS (COVs)	EF* (g/kg)	YAOS	Régime de NO _x
Phénol	1.29 ¹	0.44 ^a	Haut/bas NO _x
Crésol	0.48 ²	0.36 ^b	Bas NO _x
Benzène	0.52 ¹	0.33 ^b	Haut/bas NO _x
Catechol	0.91 ²	0.39 ^b	Bas NO _x
Furane	0.49 ¹	0.05 ^c	Bas NO _x

2. FORMATION D'AOS À PARTIR DES PRÉCURSEURS :

2.1. Formation d' AOS à partir de l'oxydation des COVs:

Les données des expériences en chambre de combustion sont utilisées pour prédire la formation d'AOS du phénol, crésol, catéchol, benzène et furane en régime de bas/haut No_x. Toutes les expériences utilisées dans ce travail sont effectuées dans des conditions sèches (pourcentage d'humidité relative <10 %). Les résultats expérimentaux sont analysés en utilisant un modèle de partitionnement gaz-particule développé par Pankow et al (1994) et Odum et al (1996). Odum et al (1996) propose d'utiliser les résultats des expériences en chambre pour obtenir le rendement en AOS (YAOS) en fonction de la concentration en masse d'aérosol organique mesurée pour chaque précurseur et pour chaque régime d'oxydation étudié. Le rendement en SOA est défini comme étant la quantité de précurseur gazeux réactif (ROG) qui est converti en AOS. La relation entre le rendement et AOS formée est donnée par l'expression suivante (Pankow, 1994) :

$$Y_{AOS} = \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i \cdot K_{p,i} \cdot M_0}{1 + K_{p,i} \cdot M_0}$$

avec α_i est le coefficient stoechiométrique du produit d'oxydation i , M_0 est la masse des aérosols organiques formée et $K_{p,i}$ est la constante de partitionnement gaz-particule. Les résultats expérimentaux sont alors interpolés grâce à la méthode de régression en utilisant un ou deux composés suppléants. Pour ce faire, la courbe Odum est tracée afin de décrire mieux la relation entre le rendement en AOS et la quantité de précurseur gazeux qui a réagi. Les coefficients stoechiométriques des AOS formés, leurs pressions de vapeur de saturation ainsi que leurs constantes de partitionnement gaz-particule sont calculés puis sélectionnés pour s'adapter aux données des expériences en chambres. Tous les produits d'oxydation des précurseurs sélectionnés sont regroupés. Leurs pressions de vapeur saturantes sont estimées en utilisant une méthode empirique appelée «méthode de contribution de groupes fonctionnels» proposée par SIMPOL.1 (Pankow and Ascher, 2008). Pour chaque précurseur COV, le choix du ou des produits représentant les produits formés est basé sur la comparaison entre la pression de vapeur saturante déterminée expérimentalement à partir de la courbe d' Odum et celle déterminée théoriquement par la «méthode de contribution de groupes fonctionnels».

2.2. Formation des AOS à partir de l'oxydation des COSVs:

Les composés organiques semi volatils (COSV) sont des composés organiques qui peuvent partitionner entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Ils ne sont habituellement pas renseignés dans les inventaires d'émissions. Leurs émissions sont souvent estimées à partir des émissions de la matière organique des particules (Couvidat et al. 2012; Koo et al. 2014; Ciarelli et al. 2017). Les expériences en chambre de May et al. (2013) caractérisent la distribution en classe de volatilité des émissions. Dans les modèles, différents schémas de vieillissement des émissions de COSV sont utilisés (Couvidat et al. 2012,

Majdi et al. (2018), Modélisation de la formation des aérosols organiques secondaires issus des feux de végétation dans la region Euro-Méditerranéenne, Congrès Français sur les Aérosols 2018, Paris

Koo et al. 2014, Konovalov et al. 2015, Ciarelli et al. 2017). Par exemple, Couvidat et al (2012) utilise un schéma de vieillissement simplifié avec 3 classes un schéma de vieillissement simplifié avec 3 classe de volatilités et une seule étape d'oxydation formant des espèces moins volatiles et plus oxydées. Tandis que Koo et al (2014) utilise 6 classes de volatilité et un vieillissement multigénérationnel. Ce vieillissement conduit à la formation d'espèces moins volatiles et à une augmentation de la masse d'AOS formée.

3. SIMULATION 3D SUR LA REGION EURO-MEDITERRANÉENNE:

L'été 2007 a été marqué par des conditions météorologiques particulièrement extrêmes, avec une succession vague de chaleurs et de sécheresses en Europe du Sud et en Méditerranée. Le risque de feux était donc également élevé et des incendies particulièrement intenses se sont déclanchés dans toute la région. L'été 2007 est ici exploité afin de réaliser une première évaluation de toutes les nouvelles paramétrisations implémentées dans le modèle de chimie de transport (POLYPHEMUS/POLAIR3D) (Mallet, 2007; Sartelet, 2012) en simulant la formation des SOA dans l'atmosphère ainsi que son impact sur la qualité de l'air. Les données d'entrée utilisées sont ECMWF pour es champs météorologiques, différents inventaires d' émissions (EMEP pour les émissions anthropiques, MEGAN pour les émissions biogéniques et APIFLAME pour les émissions de feux), les concentrations d'une simulation effectuée sur un plus grand domaine sont utilisées en conditions initiales et limites. La dynamique des aérosols est modélisée par SIREAM (Debry, 2007) et le mécanisme chimique développé est couplé au mécanisme chimique en phase gazeuse (CB05) (Luecken, 2008).

La simulation a été comparée pour l'ensemble de l'été 2007 (du 30 juin au 30 août) aux observations sol de concentrations de particules du réseau AIRBASE, et aux observations de l'épaisseur optique des aérosols (AOD) du réseau AERONET (voir figure1). Le Tableau 2 résume les résultats obtenus en termes de biais fractionnel moyen (MFB), d'erreur fractionnel moyenne (MFE) et de corrélations. Cette première évaluation montre des résultats raisonnable au vu des critères de performance couramment utilisés dans la littérature. La Figure 1 montre d' importantes concentrations en PM25 simulées près des regions de feux.

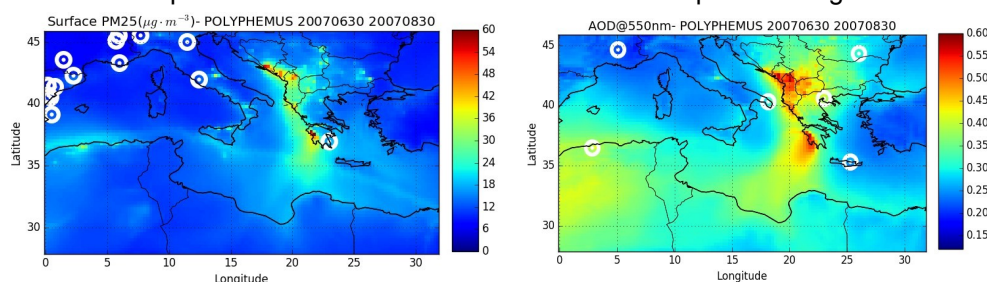


Figure 1. PM_{2.5} de surface et AOD à 550nm simulés durant l'été 2007 dans la région Euro-Mediterranéenne. Les points en blanc sont les stations AIRBASE pour PM_{2.5} et AERONET pour l'AOD.

Tableau 2. Résultat des comparaisons statistiques entre la simulation POLYPHEMUS/POLAIR3D et observations de réseaux sol pendant l'été 2007: AIRBASE pour PM_{2.5} et AERONET pour l'AOD du mode fin à 550nm.

Espèce/ quantité	Nombre de stations	Moyenne observée (µg/m ³ for PM _{2.5})	Moyenne simulée (µg/m ³ for PM _{2.5})	MFE (%)	MFB (%)	Corrélation (%)
PM_{2.5}	17	14.30	11.54	40.2	-18.1	67.2
AOD	6	0.25	0.28	35.6	18.9	69.1

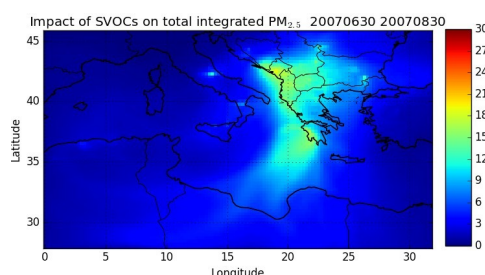


Figure 2. Impact des COSVs sur les concentrations totales en PM_{2.5}.

Majdi et al. (2018), Modélisation de la formation des aérosols organiques secondaires issus des feux de végétation dans la région Euro-Méditerranéenne, Congrès Français sur les Aérosols 2018, Paris

L'impact des COV et COSV sur la formation de particules et d'aérosols organiques est étudié. Par exemple, la Figure 2 montre les différences de concentrations de particules quand les émissions de COSV sont ignorées et quand elles sont estimées par un facteur 1,5 à partir des émissions de matière organique particulaire et vieillies avec le schéma de Couvidat et al. (2012). Ces différences peuvent atteindre jusqu'à 30%.

Remerciements :

Ce travail a été partiellement financé par une bourse de l'Ecole des Ponts ParisTech. Le CEREA est membre de l'Institut Pierre Simon Laplace (IPSL).

Références :

- Akagi, S. K., Yokelson, R. J., Wiedinmyer, C., J. D., and Wennberg, P. (2011) Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, <https://doi.org/10.5194/acp-11-4039-2011>.
- Bruns, E., El Haddad, I., Lowik, J., Kilic, D., Klein, F., and Prév, A. (2016) Identification of significant precursor gases of secondary organic aerosols from residential wood combustion, *Scientific Reports*, <https://doi.org/10.1038/srep27881-2016>.
- Chhabra, P., Ng, N., Canagaratna, M., Corrigan, A., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. (2011) Elemental composition and oxidation of chamber organic aerosol, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 8827–8845.
- Ciarelli, G., Hadad, I. E., Bruns, E., Aksoyoglu, Baltensperger, U., and Prevot, A. S. (2016) Constraining a hybrid volatility basis set model for aging wood burning emissions using smog chamber experiments, *Geoscientific Model Development*, pp. 5194–, <https://doi.org/10.5194/gmd-2016-163.2016>.
- Couvidat, F., Debry, É., Sartelet, K., and Seigneur, C. (2012) A hydrophilic/hydrophobic organic (H₂O) aerosol model: Development, evaluation and sensitivity analysis, *J. Geophys. Res.*, 117, D10 304.
- Debry, É., Fahey, K., Sartelet, K., Sportisse, B., Ahmed de Biasi, M., and Tombette, M. (2007) Technical Note: A new Size REsolved Aerosol Model (SIREAM), *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1537–1547.
- Gómez, E., Borrás, E., Viidanoja, J., and Hjorth, J. (2008): Unsaturated dicarbonyl products from OH-initiated photo-oxidation of furan, methylfuran and 3-methylfuran, *Atmospheric Environment*, 43, 1603 –1612, <https://doi.org/10.106/j.atmosenv.2008.12.019-2008>.
- Konovalov, I. B., Beekmann, M., Berezin, E. V., Petetin, H., Mielonen, T., Kuznetsova, I., and Andreae, M. O. (2015) The role of semi-volatile organic compounds in the mesoscale evolution of biomass burning aerosol: a modeling case study of the 2010 mega-fire event in Russia, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 13 269–13 297, <https://doi.org/10.5194/acp-15-13269-2015>.
- Koo, B., Eladio Knipping, E., and Yarwood, G. (2014) 1.5 Dimensional volatility basis set approach for modeling organic aerosol in CAMx and CMAQ, *Atmospheric Environment*, 95, 158–164, <https://doi.org/10.2016/j.atmosenv.2014>.
- Luecken, D. (2008) Comparaison of atmospheric chemical mechanisms for regulatory and research applications, in *Simulation and Assessment of Chemical Processes in a Multiphase Environment*, Springer, pp. 95–106, https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8846-9_8-2008.
- Mallet, V., Quélo, D., Sportisse, B., M., Debry, Roustan, Y., Sartelet, K. (2007) : Technical Note: The air quality modeling system Polyphemus, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5479–5487.
- May, A. A., Levin, E. J. T., Hennigan, C. J., Riipinen, I., Lee, T., Collett Jr., J. L., Jimenez, J. L., Kreidenweis, S. M., and Robinson, A. L. (2013) Gas-particle partitioning of primary organic aerosol emissions: Biomass burning, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 118, 11327–11338, doi:10.1002/jgrd.50828.
- Nakao, S., Clark, C., Tang, P., Sato, K., and Cocker, D. (2011) Secondary Organic Aerosol formation from phenolic compounds in NO_x, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 2025–2055, <https://doi.org/10.5194/acp-11-2025-2011>.
- Odum, J., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R., and Seinfeld, J. (1996a) Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yield, *Environmental Science and Technology*, 30, 2580–2585, <https://doi.org/10.1021/es950943-1996a>.
- Pankow, J. (1994) An absorption model of gas/particle partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol, *Atmospheric Environment*, 28A, 189–193.
- Pankow, J. and Asher, W. (2008) A simple group contribution method for predicting vapor pressures and enthalpies of vaporization of multifunctional organic compounds, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 2773–2796, <https://doi.org/10.5194/acp-8-2773-2008>.
- Stockwell, C. E., Veres, P., Williams, J., and Yokelson, R. (2015) : Characterization of biomass burning emissions from cooking fires, peat, crop residue, and other fuels, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 845–865, <https://doi.org/10.5194/acp-15-845-2015>.
- Turquety, S., Menuet, L., Bessagnet, B., Anav, A., Viovy, N., Maignan, F., and Wooster, M.: APIFLAME v1.0 (2014) high resolution fire emission model and application to the Euro-Mediterranean region, *Geoscientific model development*, 7, 587–612, <https://doi.org/10.5194/gmd-7-587-2014>.
- Yee, L., Kautzman, K., Hersey, S., and Seinfeld, J. (2013) Secondary organic aerosol formation from biomass burning intermediates: phenol and methoxyphenols, *Atm. Phys.*, 13, 8019–8043, <https://doi.org/10.5194/acp-13-80>.