



Modélisation des particules ultrafines en zone urbaine

Karine Sartelet¹

Youngseob Kim¹, Florian Couvidat², Maik Merkel², Tuukka Petäjä³, Jean Sciare⁴, and Alfred Wiedensohler²

1 CEREAA. 2 INERIS. 3 TROPOS. 4 Univ. Helsinki. 5 Cyprus Institute

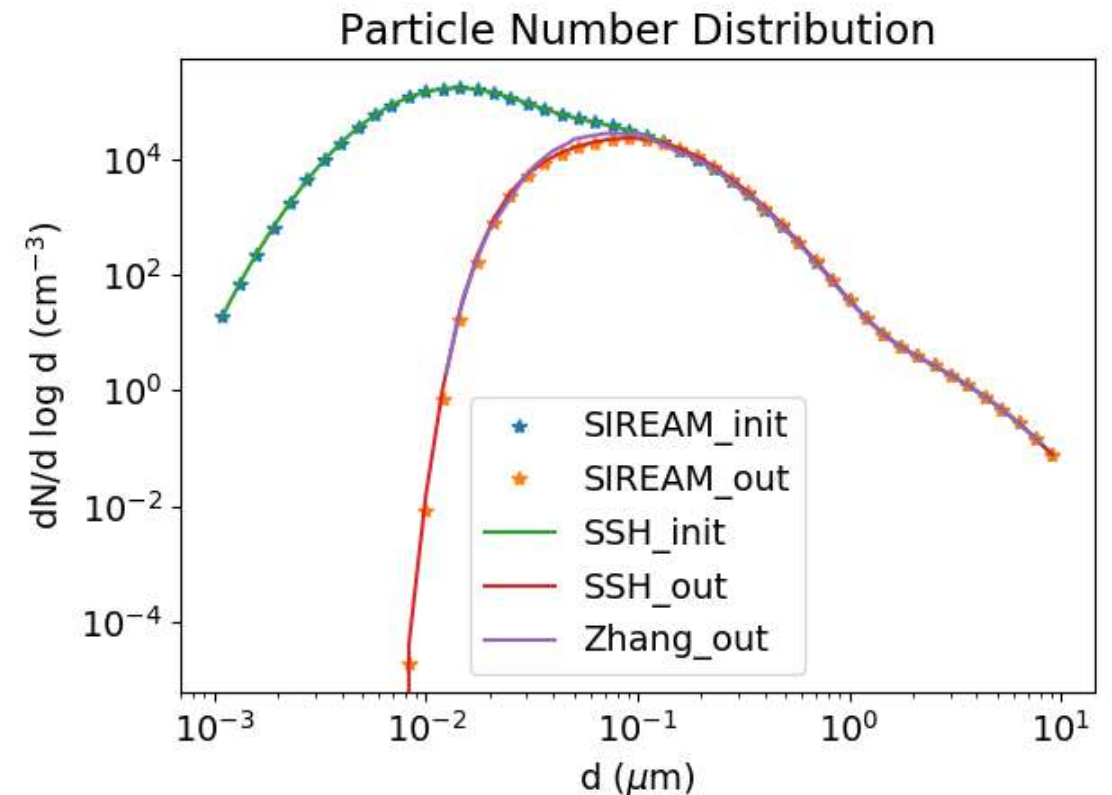
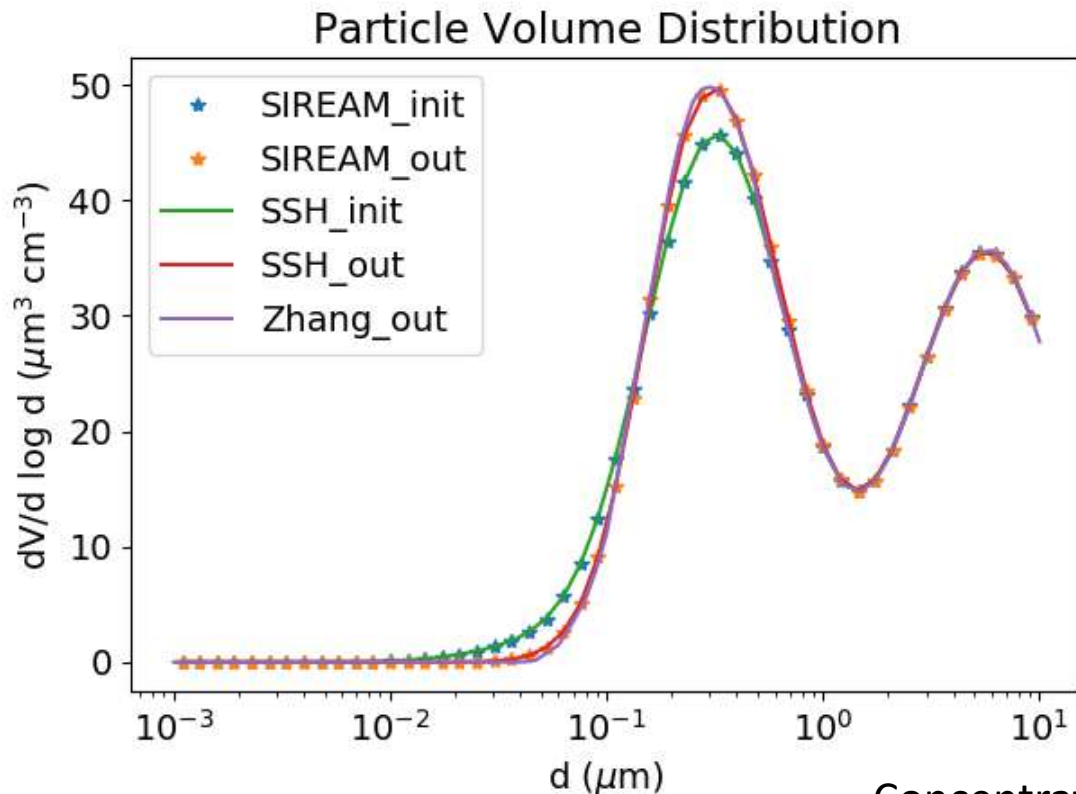
Introduction: les PUF

Particules de diamètre inférieur à $0.1 \mu\text{m}$

Masse faible

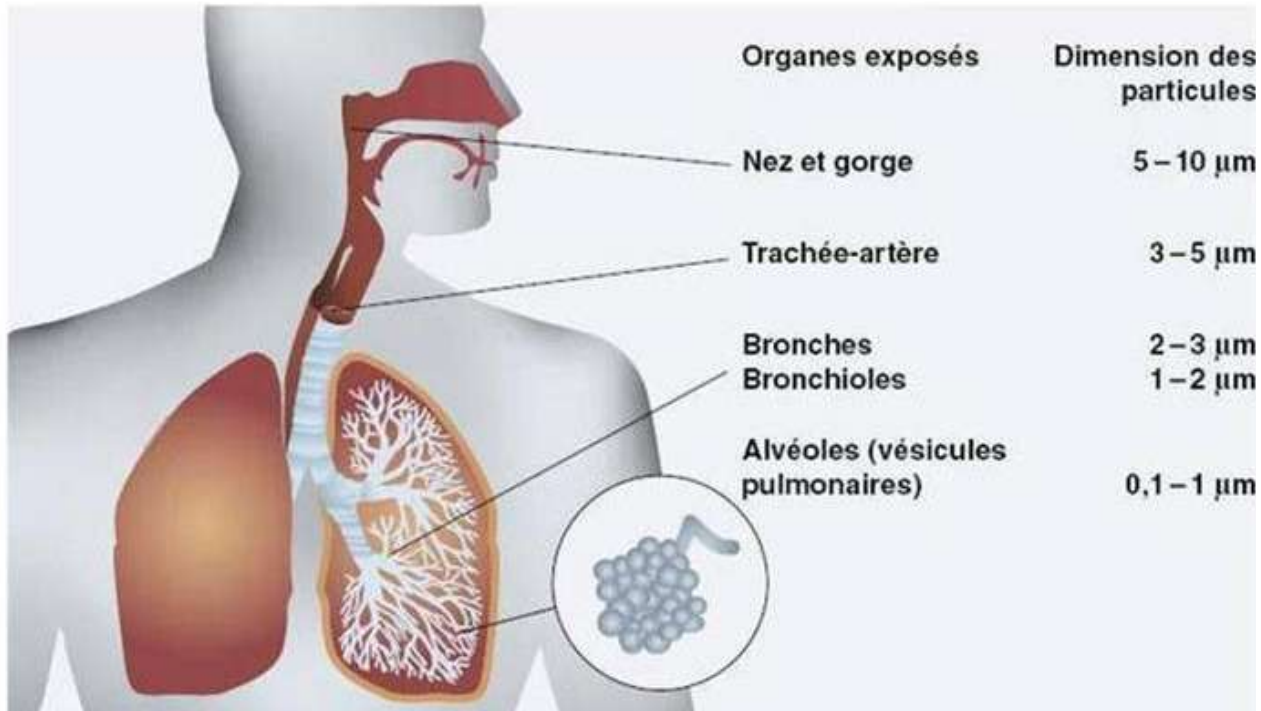
Nombre élevé

⇒ influencent très peu les concentrations de $\text{PM}_{2.5}$ et PM_{10}



Concentrations typiques de zone urbaine (Sartelet et al. 2020)

Introduction: les PUF

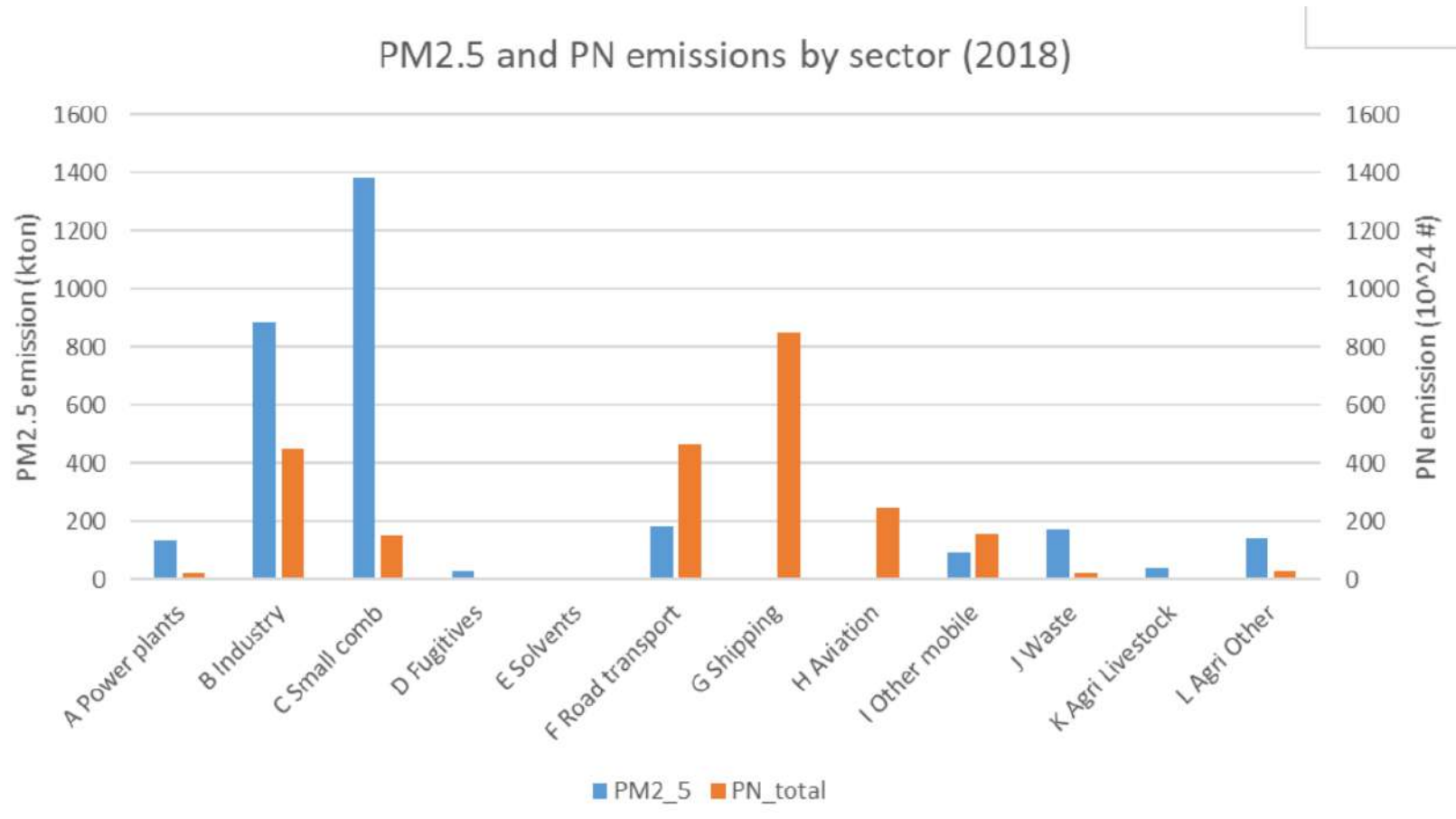


	10 μm (Coarse)	2.5 μm (Fine)	0.1 μm (Ultrafine)
Total mass	1	1	1
Particle number	1	64	1,000,000
Surface area per particle	1	0.0625	0.0001
Total surface area per mass	1	4	100
	<ul style="list-style-type: none"> • Filtered in proximal airway • May irritate skin, mucosa 	<ul style="list-style-type: none"> • Reaches peripheral airway • Cannot enter systemic circulation 	<ul style="list-style-type: none"> • Higher adsorbed toxic material on surface • May enter systemic circulation

Plus les particules sont petites, plus elles pénètrent profondément dans l'appareil pulmonaire

Comparaisons du nombre et de la surface des particules (Kwon et al. 2020)

Origines des PUF – émissions primaires



Emissions primaires de PM_{2.5} et PN sur l'Europe en 2018 (Kuenen et al., RI-Urbans Science Meeting, 2022)

Détermination des émissions de PUF sur l'Île-de-France pendant MEGAPOLI (2009)

- Inventaire Airparif => émissions de PM_{10} et $PM_{2.5}$ par secteur d'activité
- Utilisation de ratio $PM_1/PM_{2.5}$ et $PM_{0.1}/PM_1$ pour déterminer les masses de $PM_{0.1}$ et PM_1 (<https://naei.beis.gov.uk>)

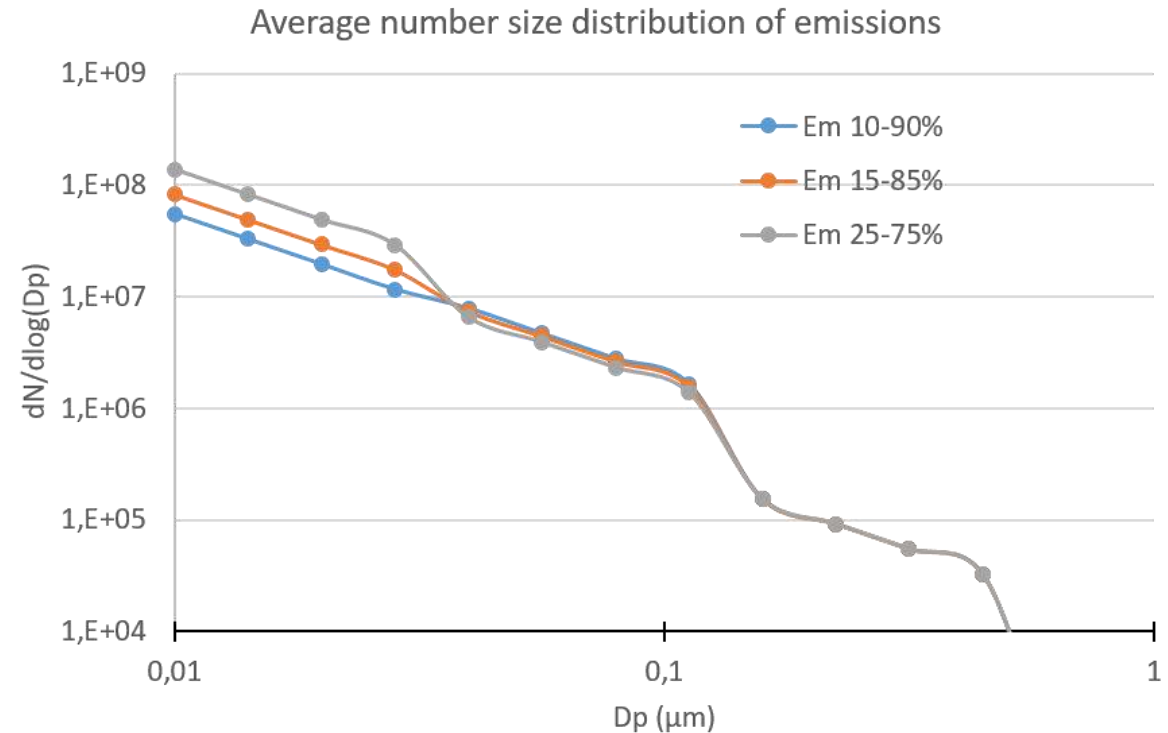
Table A2. Estimation of the size distribution of emissions by estimating the ratios of $PM_1 / PM_{2.5}$ and $PM_{0.1} / PM_1$ for each activity sector.

	SNAP	$PM_1 / PM_{2.5}$	$PM_{0.1}/PM_1$
Combustion in energy and transformation industries	01		
Public power and district heating plants	0101/0102	0.7945	0.4806
Petroleum refining plants	0103	0.8058	0.5428
Stationary engines	0105	1	0.5
Non-industrial combustion plants	02		
Commercial and institutional plants	0201	0.8577	0.4155
Residential plants	0202	0.6761	0.2006
Plants in agriculture, forestry, and aquaculture	0203	0.7101	0.5565
Combustion in manufacturing industry	03	0.8072	0.5265
Production processes	04		
Processes in petroleum industries	0401	0.8072	0.5265
Processes in iron and steel industries and collieries	0402	0.5117	0.3684
Processes in inorganic and organic chemical industries, wood, food, and other	0404/0405/0406	0.7711	0.5
Extraction and distribution of fossil fuels and geothermal energy	05	0.8072	0.5265
Solvent and other product use	06	0.7711	0.5
Road transport	07		
Passenger cars, light and heavy-duty vehicles, and buses	0701/0702/0703	0.8947	0.5882
Mopeds and motorcycles < 50 and > 50 cm ³	0704/0705	0.6842	0.3846
Gasoline evaporation from vehicles	0706	0.8947	0.5882
Other mobile sources and machinery	08		
Railways	0802	0.8947	0.1765
Inland waterways	0803	0.8975	0.3032
Air traffic	0805	0.67	0.2239
Agriculture and forestry	0806/0807	0.8148	0.2575
Industry	0808	1	0.5
Household and gardening	0809	0.9043	0.5882
Waste treatment and disposal	09	1	0.15
Agriculture	10	1	0.5

Détermination des émissions de PUF sur l'Île-de-France pendant MEGAPOLI (2009)

Nécessité d'une discrétisation fine (25 sections entre 0.001 μm et 10 μm) pour la modélisation des concentrations

=> Raffinement de la distribution en taille avec un algorithme permettant de conserver à la fois le nombre et la masse des particules



Distribution en taille des émissions du trafic (Sartelet et al. ACP 2022)

Origines des PUF – formation secondaires



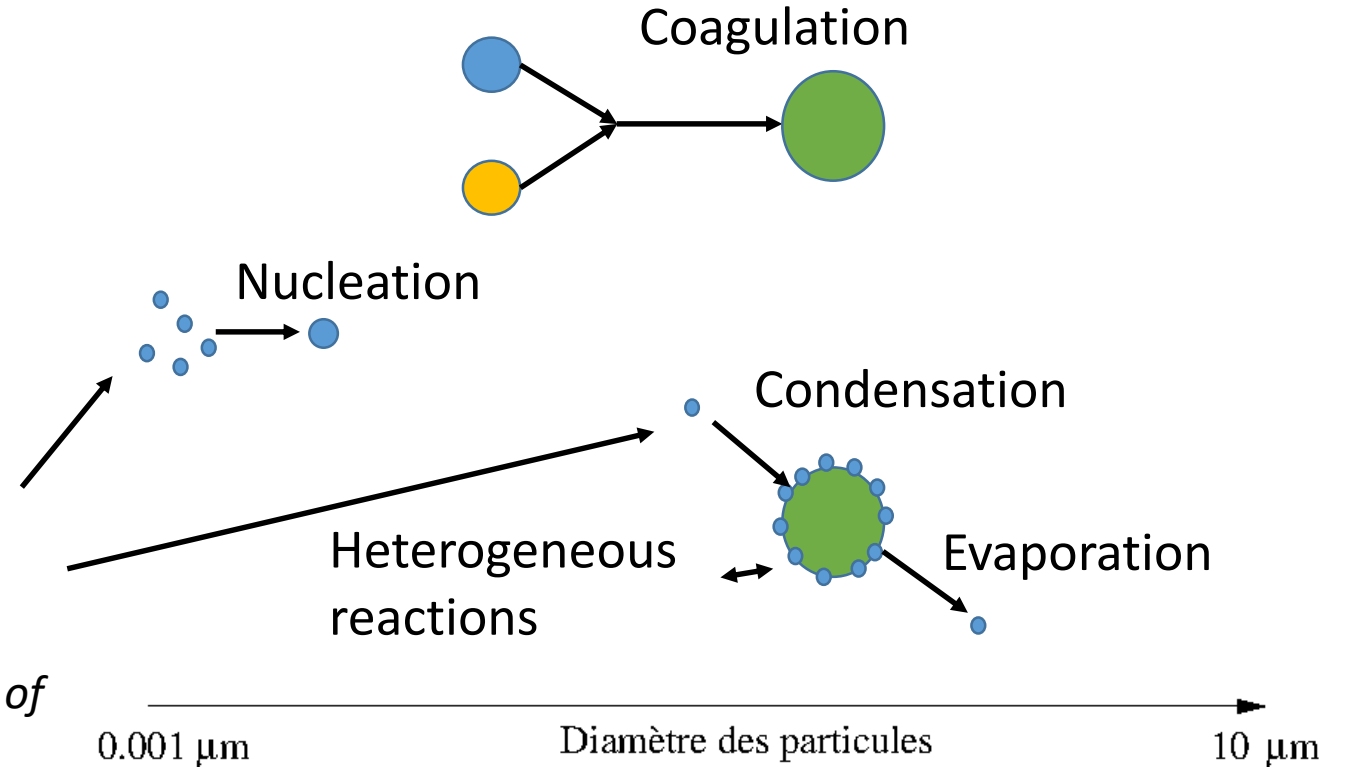
- Composés gazeux de volatilité extrêmement basse peuvent nucléer selon les conditions environnementales
 - Nucléation binaire: acide sulfurique et eau
 - Nucléation ternaire: acide sulfurique, ammoniac et eau
 - Nucléation hétéromoléculaire: acide sulfurique et composés issus de l'auto-oxidation de monoterpènes (biogéniques)

Paramétrisations issues de mesures en chambre => formation de particules nanométriques ($d \approx 1 \text{ nm}$)

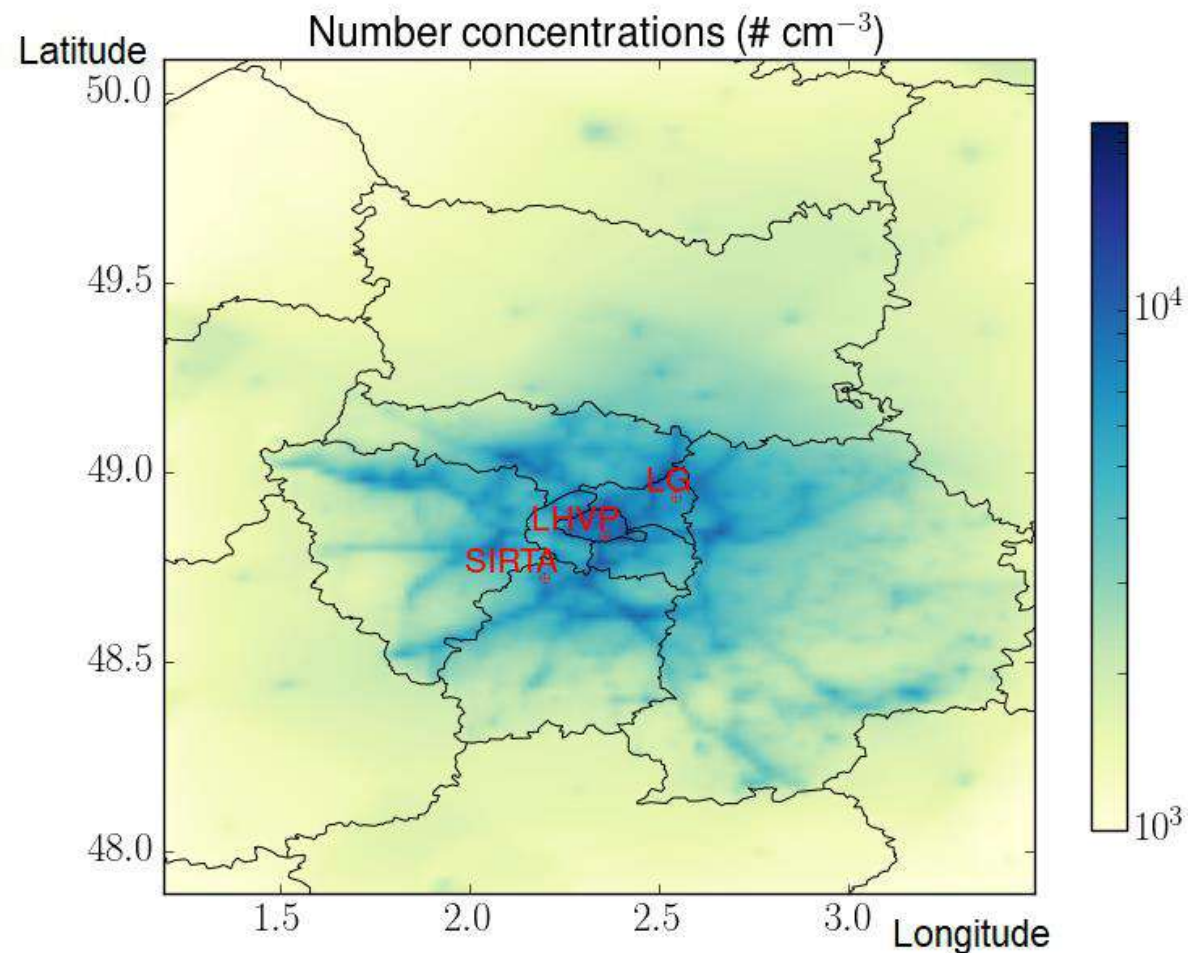
Evolution des PUF

- Grossissement des PUF par
 - coagulation, notamment avec les grosses particules
 - Condensation de gaz de volatilité extrêmement basses
- Résolution dynamique dans le logiciel SSH-aerosol

Gaseous chemistry
=> Formation of condensable compounds by oxydation of COV, NO_x, SO_x



3D-simulation pendant MEGAPOLI (juillet 2009)

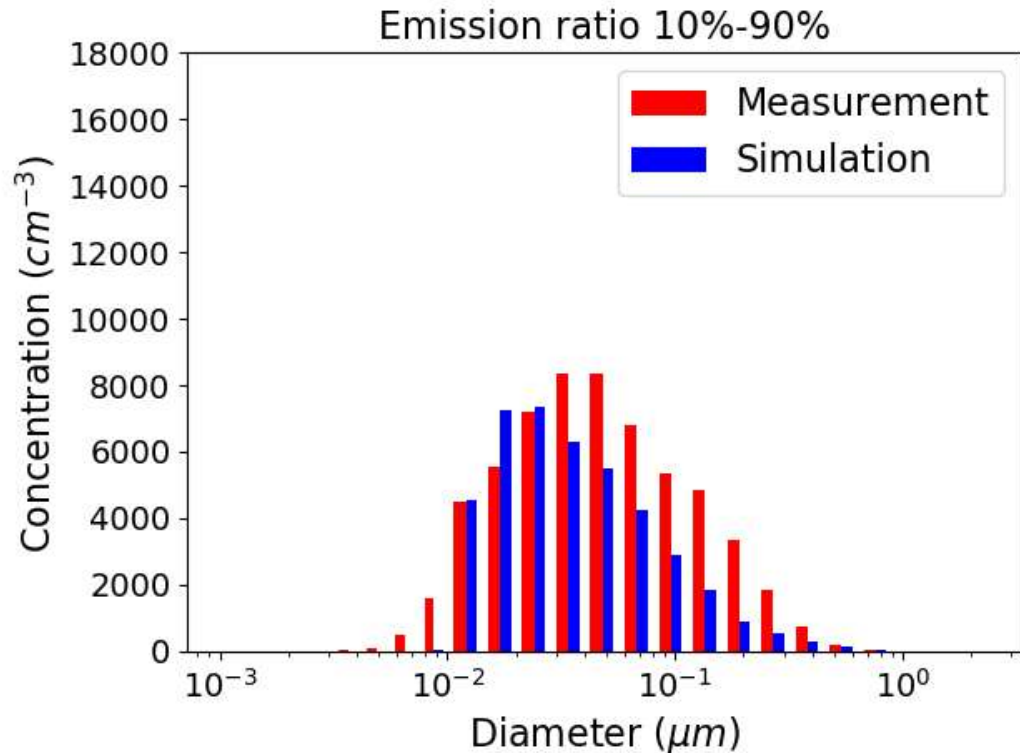


Simulation du nombre de particules sans nucléation

- Simulation sur l'Île-de-France avec Polair3D/Polyphemus couplé à SSH-aerosol du 1 au 31 juillet 2009.
- 25 sections entre $0.001 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$
- 3 stations avec mesures détaillées
- Bonne modélisation du NO_2 , $\text{PM}_{2.5}$, organique, nitrate, sulfate, ammonium

	NO_2	$\text{PM}_{2.5}$	Sulfate ₁	Nitrate ₁	Ammonium ₁	Organics ₁
Number of stations	46	5	3	3	3	3
Meas. mean ($\mu\text{g m}^{-3}$)	15.8	10.3	1.0	0.2	0.4	2.9
Sim. mean ($\mu\text{g m}^{-3}$)	14.1	8.2	0.9	0.2	0.4	2.4
MFB (%)	-21	-19	-14	-20	3	-5
MFE (%)	41	33	34	88	29	36
Correlation (%)	73	76	69	32	74	57

Evaluation des concentrations hors épisode de nucléation



- Mesures des particules de diameter < 5 nm avec un AIS (Air Ion Spectrometer) au LHVP
=> Peu de nucléation les 2 et 3 juillet
- Bonne représentation de la distribution en taille
=> La distribution en taille des particules à l'émission, notamment trafic, est bien modélisée

Comparaison de la concentrations en nombre simulée et mesurée au LHVP avec un TDMS (Twin Differential Mobility Particle Sizer)

Etude de sensibilité à la paramétrisation de la nucléation

- Sans nucléation
- Nucléation binaire: acide sulfurique et eau
- Nucléation ternaire: acide sulfurique, ammoniac et eau
- Nucléation hétéromoléculaire: acide sulfurique, eau et composés issus de l'auto-oxidation de monoterpènes (biogéniques)

Evaluation des concentrations en nombre

Station	\bar{o}	$N_{>10}$				\bar{o}	$N_{>100}$			
		\bar{s}	Corr.	NMB	NME		\bar{s}	Corr.	NMB	NME
Station		SIRTA								
No nucl.	5328	2458	48	-54	54	946	532	51	-44	47
Binary	5328	2461	47	-54	54	946	531	51	-44	47
Ternary	5328	3241	27	-39	51	946	571	59	-40	43
Heteromolecular	5328	4396	49	-17	36	946	680	65	-28	36
Station		LHVP								
No nucl.	9852	4567	68	-54	55	1191	667	77	-44	47
Binary	9852	5709	26	-42	57	1191	660	76	-44	47
Ternary	9852	15302	-20	55	97	1191	713	68	-40	44
Heteromolecular	9852	7341	49	-25	37	1191	805	68	-32	38
Station		GOLF								
No nucl.	12957	2279	66	-79	79	1221	615	50	-50	50
Binary	12957	3195	23	-75	75	1221	625	47	-49	49
Ternary	12957	9739	-51	-24	51	1221	716	37	-41	44
Heteromolecular	12957	5814	64	-55	55	1221	808	63	-33	37

- $N_{>10}$ (concentrations en nombre de particules de plus de 10 nm) sont 5 à 10 fois plus élevées que $N_{>100}$ (concentrations en nombre de particules de plus de 100 nm)

Evaluation des concentrations en nombre

Station	$N_{>10}$					$N_{>100}$				
	\bar{o}	\bar{s}	Corr.	NMB	NME	\bar{o}	\bar{s}	Corr.	NMB	NME
	SIRTA					SIRTA				
No nucl.	5328	2458	48	-54	54	946	532	51	-44	47
Binary	5328	2461	47	-54	54	946	531	51	-44	47
Ternary	5328	3241	27	-39	51	946	571	59	-40	43
Heteromolecular	5328	4396	49	-17	36	946	680	65	-28	36
	LHVP					LHVP				
No nucl.	9852	4567	68	-54	55	1191	667	77	-44	47
Binary	9852	5709	26	-42	57	1191	660	76	-44	47
Ternary	9852	15302	-20	55	97	1191	713	68	-40	44
Heteromolecular	9852	7341	49	-25	37	1191	805	68	-32	38
	GOLF					GOLF				
No nucl.	12957	2279	66	-79	79	1221	615	50	-50	50
Binary	12957	3195	23	-75	75	1221	625	47	-49	49
Ternary	12957	9739	-51	-24	51	1221	716	37	-41	44
Heteromolecular	12957	5814	64	-55	55	1221	808	63	-33	37

- $N_{>10}$ et $N_{>100}$ relativement bien modélisés même sans prendre en compte la nucléation, mais sous-estimation

(NME entre 60% et 160% dans la littérature en Europe pour $N_{>10}$)

Evaluation des concentrations en nombre

Station	N _{>10}					N _{>100}				
	\bar{o}	\bar{s}	Corr.	NMB	NME	\bar{o}	\bar{s}	Corr.	NMB	NME
	SIRTA					SIRTA				
No nucl.	5328	2458	48	-54	54	946	532	51	-44	47
Binary	5328	2461	47	-54	54	946	531	51	-44	47
Ternary	5328	3241	27	-39	51	946	571	59	-40	43
Heteromolecular	5328	4396	49	-17	36	946	680	65	-28	36
	LHVP					LHVP				
No nucl.	9852	4567	68	-54	55	1191	667	77	-44	47
Binary	9852	5709	26	-42	57	1191	660	76	-44	47
Ternary	9852	15302	-20	55	97	1191	713	68	-40	44
Heteromolecular	9852	7341	49	-25	37	1191	805	68	-32	38
	GOLF					GOLF				
No nucl.	12957	2279	66	-79	79	1221	615	50	-50	50
Binary	12957	3195	23	-75	75	1221	625	47	-49	49
Ternary	12957	9739	-51	-24	51	1221	716	37	-41	44
Heteromolecular	12957	5814	64	-55	55	1221	808	63	-33	37

- Peu d'influence de la nucléation binaire (acide sulfurique/eau)

Evaluation des concentrations en nombre

Station	N _{>10}					N _{>100}				
	\bar{o}	\bar{s}	Corr.	NMB	NME	\bar{o}	\bar{s}	Corr.	NMB	NME
	SIRTA					SIRTA				
No nucl.	5328	2458	48	-54	54	946	532	51	-44	47
Binary	5328	2461	47	-54	54	946	531	51	-44	47
Ternary	5328	3241	27	-39	51	946	571	59	-40	43
Heteromolecular	5328	4396	49	-17	36	946	680	65	-28	36
	LHVP					LHVP				
No nucl.	9852	4567	68	-54	55	1191	667	77	-44	47
Binary	9852	5709	26	-42	57	1191	660	76	-44	47
Ternary	9852	15302	-20	55	97	1191	713	68	-40	44
Heteromolecular	9852	7341	49	-25	37	1191	805	68	-32	38
	GOLF					GOLF				
No nucl.	12957	2279	66	-79	79	1221	615	50	-50	50
Binary	12957	3195	23	-75	75	1221	625	47	-49	49
Ternary	12957	9739	-51	-24	51	1221	716	37	-41	44
Heteromolecular	12957	5814	64	-55	55	1221	808	63	-33	37

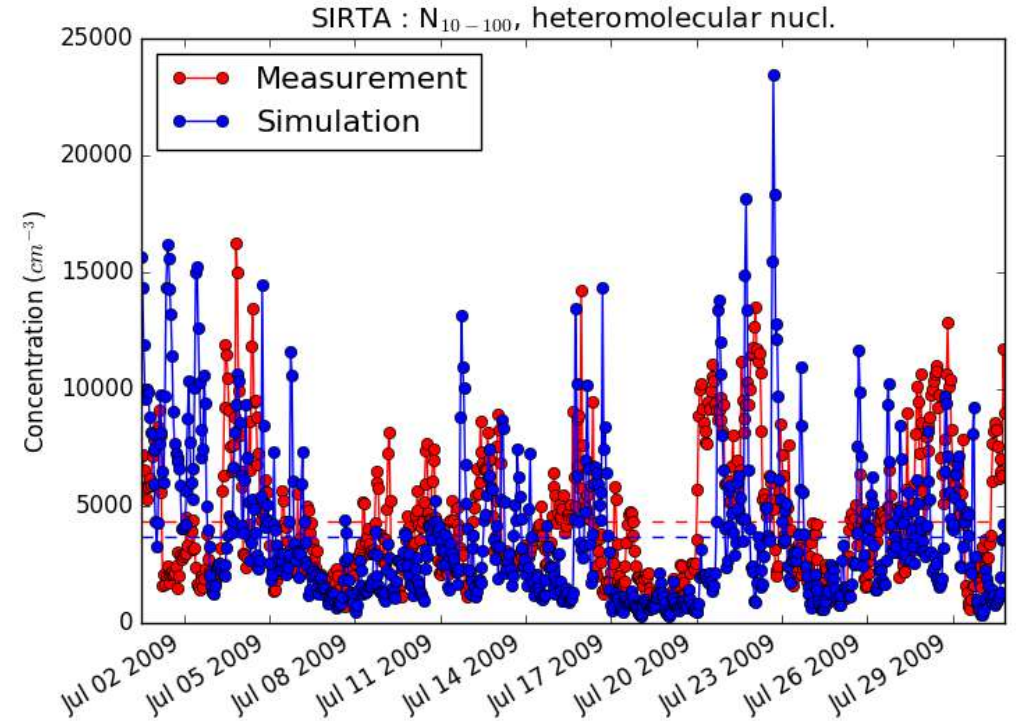
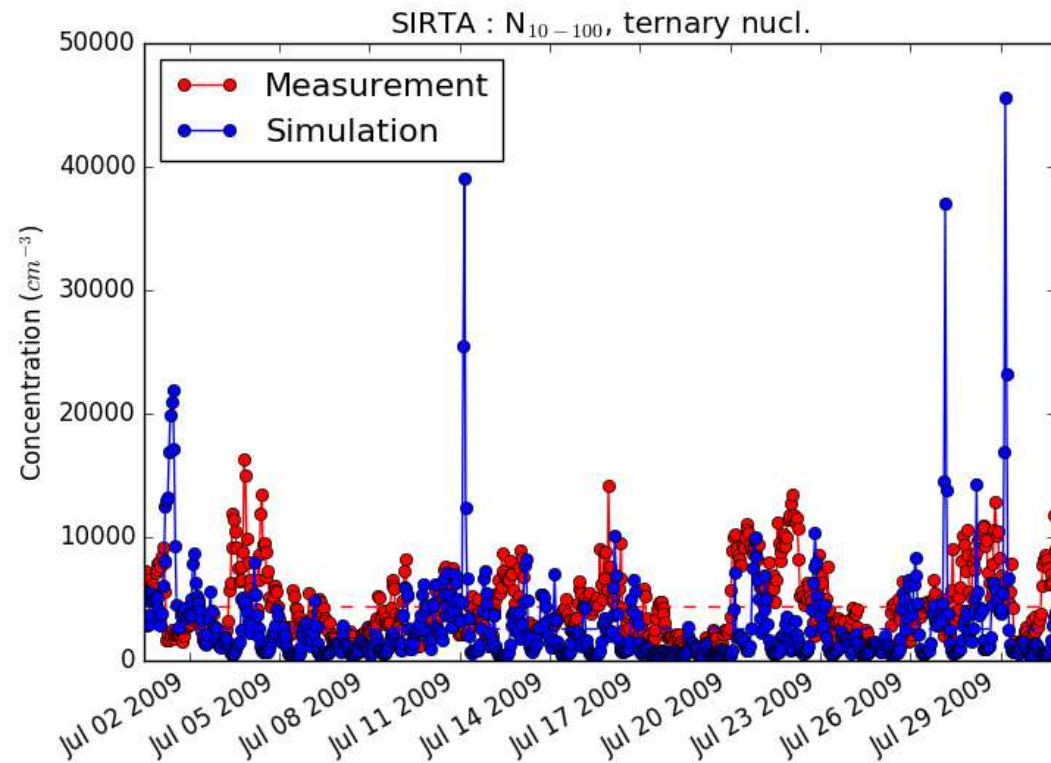
- La nucléation ternaire (acide sulfurique/ammoniac/eau) entraîne une dégradation systématique des corrélations

Evaluation des concentrations en nombre

Station	N _{>10}					N _{>100}				
	\bar{o}	\bar{s}	Corr.	NMB	NME	\bar{o}	\bar{s}	Corr.	NMB	NME
	SIRTA					SIRTA				
No nucl.	5328	2458	48	-54	54	946	532	51	-44	47
Binary	5328	2461	47	-54	54	946	531	51	-44	47
Ternary	5328	3241	27	-39	51	946	571	59	-40	43
Heteromolecular	5328	4396	49	-17	36	946	680	65	-28	36
	LHVP					LHVP				
No nucl.	9852	4567	68	-54	55	1191	667	77	-44	47
Binary	9852	5709	26	-42	57	1191	660	76	-44	47
Ternary	9852	15302	-20	55	97	1191	713	68	-40	44
Heteromolecular	9852	7341	49	-25	37	1191	805	68	-32	38
	GOLF					GOLF				
No nucl.	12957	2279	66	-79	79	1221	615	50	-50	50
Binary	12957	3195	23	-75	75	1221	625	47	-49	49
Ternary	12957	9739	-51	-24	51	1221	716	37	-41	44
Heteromolecular	12957	5814	64	-55	55	1221	808	63	-33	37

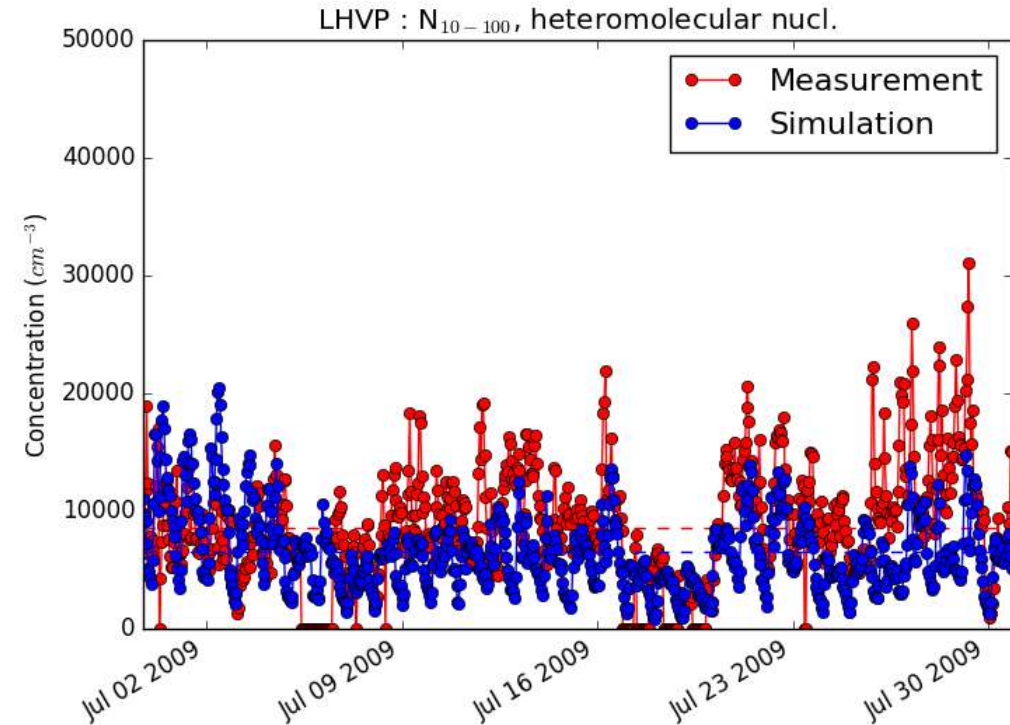
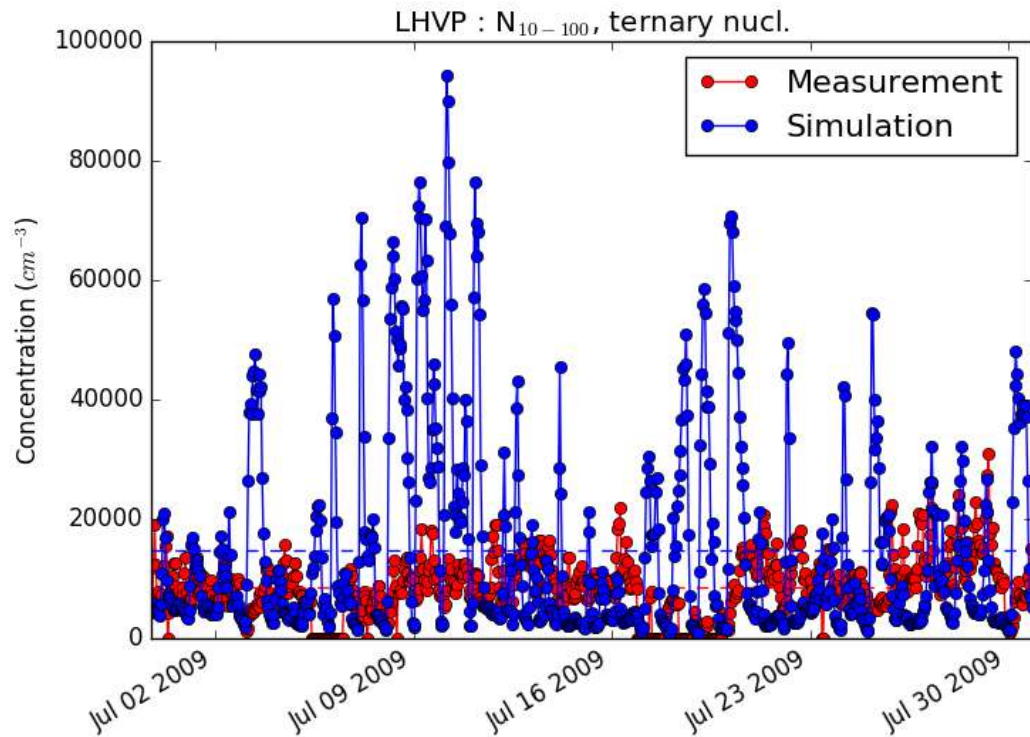
- Amélioration des simulations à toutes les stations avec la nucléation hétéromoléculaire
=> Rôle des produits d'auto-oxidation des monoterpènes et de l'acide sulfurique

Evaluation des concentrations en nombre (SIRTA)



- Concentrations ponctuellement trop élevées avec la nucléation ternaire
- Bonne représentation de la variabilité temporelle avec la nucléation hétéromoléculaire

Evaluation des concentrations en nombre (LHVP)



- Concentrations ponctuellement trop élevées avec la nucléation ternaire surtout sur le site urbain
 - Bonne représentation de la variabilité temporelle avec la nucléation hétéromoléculaire mais sous estimations ponctuelles
- => nucléation de composés organiques anthropiques ?

Conclusions

- Détermination d'une méthodologie pour estimer les émissions de PUF à partir d'un inventaire en masse
- Bonnes comparaisons des concentrations simulées aux mesures pendant la campagne MEGAPOLI (été 2009)
- Nucléation des composés organiques issus de l'auto-oxydation de monoterpènes et acide sulfurique améliore la modélisation aux différents sites de mesures
- Sous-estimations ponctuelles au site urbain du LHVP => Rôle d'autres précurseurs dans la nucléation? Rôle de l'ammoniac? Composés organiques anthropiques?

Sartelet, K., Kim, Y., Couvidat, F., Merkel, M., Petäjä, T., Sciare, J., and Wiedensohler, A.: Influence of emission size distribution and nucleation on number concentrations over Greater Paris, *Atmos. Chem. Phys.*, 22, 8579–8596, <https://doi.org/10.5194/acp-22-8579-2022>, 2022.