

AÉROSOLS SEMI-VOLATILS

MESURER, CONNAÎTRE
ET RÉDUIRE LES EXPOSITIONS



JOURNÉE
TECHNIQUE

8 DÉCEMBRE 2022

Maison de la RATP - Paris

inrs
Institut National de Recherche et de Sécurité

Composés organiques semi- volatils : évolution depuis l'émission à leur devenir dans l'air ambiant

Alexandre ALBINET



**RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE**

*Liberté
Égalité
Fraternité*

INERIS

*maîtriser le risque |
pour un développement durable*

Les composés organiques semi-volatils (COSV)

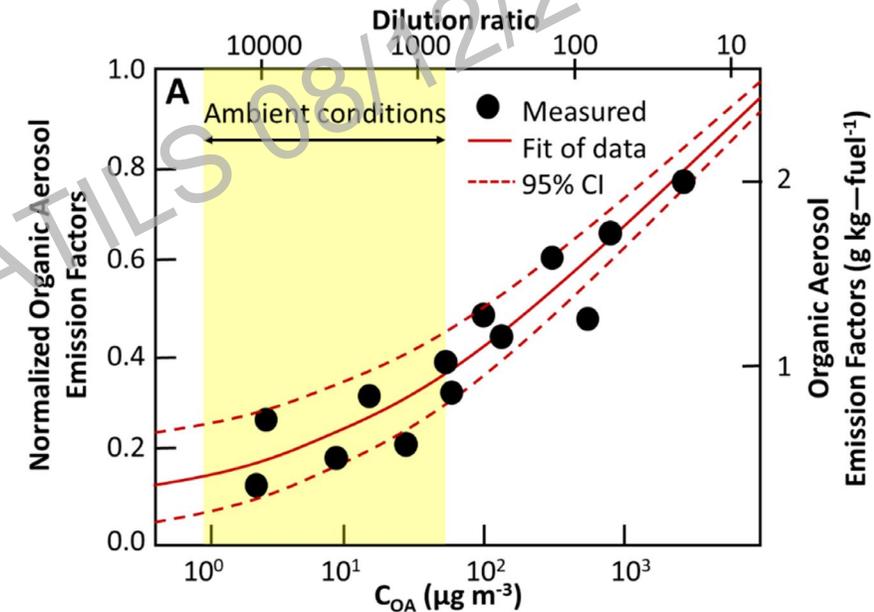
Historiquement, aérosols organiques primaires (AOP) \Rightarrow aérosols et composés organiques constitutifs considérés comme non-volatils

✓ Notion de semi-volatilité : tout composé organique est partagé entre les phases gazeuse et particulaire selon leurs propriétés physico-chimiques et les conditions ambiantes.

\Rightarrow **Composés organiques semi-Volatils (COSV)**



Composés condensables



(Bessagnet et al., 2022)

Les composés organiques semi-volatils (COSV)

Historiquement, aérosols organiques primaires (AOP) \Rightarrow aérosols et composés organiques constitutifs considérés comme non-volatils

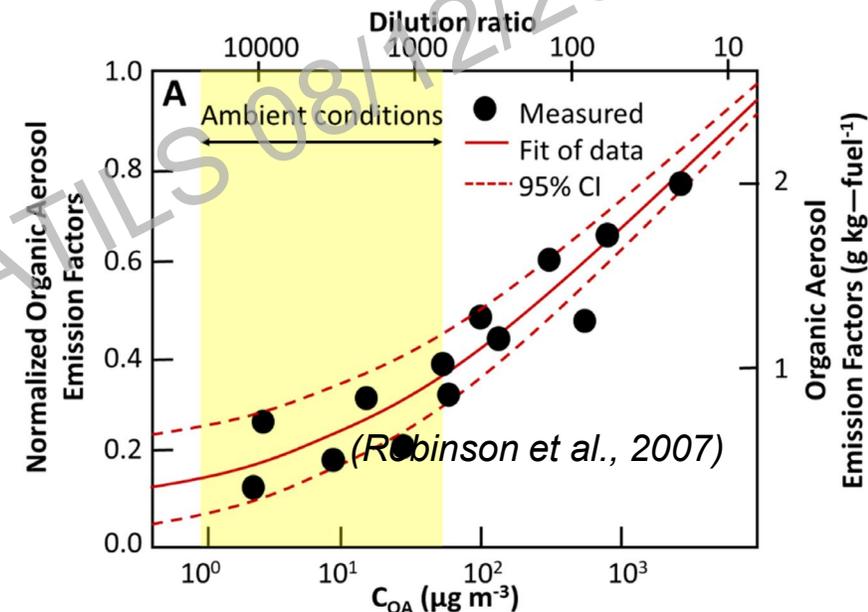
✓ Notion de semi-volatilité : tout composé organique est partagé entre les phases gazeuse et particulaire selon leurs propriétés physico-chimiques et les conditions ambiantes.

\Rightarrow **Composés organiques semi-Volatils (COSV)**



Composés condensables

✓ Continuum de volatilité entre particules (PM) et COV (composés organiques volatils)



Description	Abbrev.	Saturation Concentration Range ($\mu\text{g m}^{-3}$) at 298 K	State in the Atmosphere
Extremely-low volatility	ELVOCs	$<3.2 \times 10^{-4}$	Particle
Low volatility	LVOCs	3.2×10^{-4} – 3.2×10^{-1}	Mainly particle
Semi-volatile	SVOCs	3.2×10^{-1} – 3.2×10^2	PM and/or vapour phase
Intermediate volatility	IVOCs	3.2×10^2 – 3.2×10^6	Vapour phase, readily oxidised to SVOCs
Volatile †	-	$>3.2 \times 10^6$	Vapour phase

(Bessagnet et al., 2022)

† VOCs and NMVOCs are not listed here since they are superset, e.g., typically IVOCs and some SVOCs.

Les composés organiques semi-volatils (COSV)

Historiquement, aérosols organiques primaires (AOP) \Rightarrow aérosols et composés organiques constitutifs considérés comme non-volatils

✓ Notion de semi-volatilité : tout composé organique est partagé entre les phases gazeuse et particulaire selon leurs propriétés physico-chimiques et les conditions ambiantes.

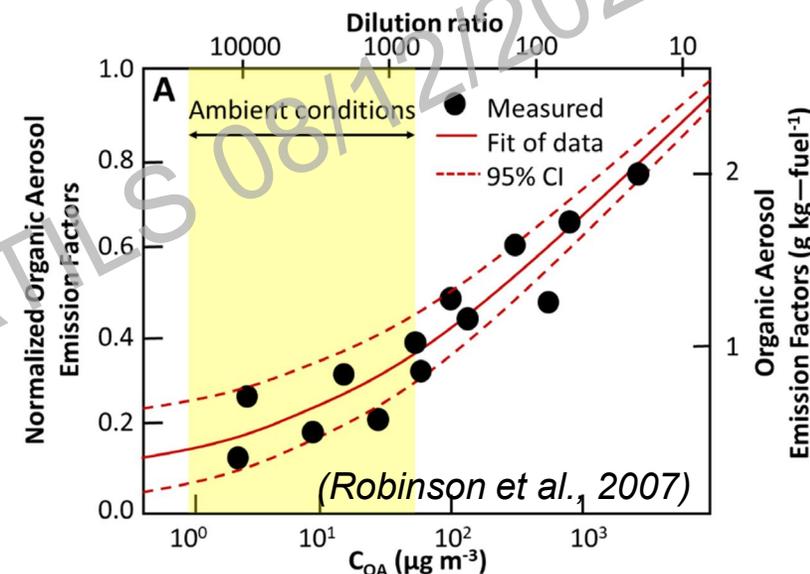
\Rightarrow **Composés organiques semi-Volatils (COSV)**



Composés condensables

✓ Continuum de volatilité entre particules (PM) et COV (composés organiques volatils)

COSV \Leftrightarrow composés sous forme de particules après refroidissement et dilution des émissions



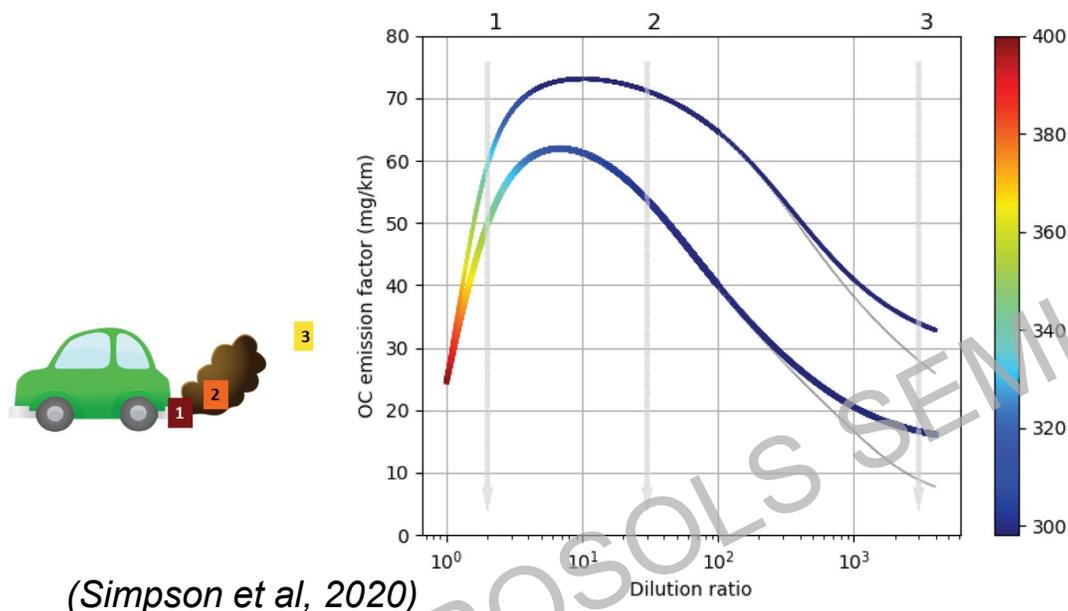
Description	Abbrev.	Saturation Concentration Range ($\mu\text{g m}^{-3}$) at 298 K	State in the Atmosphere
Extremely-low volatility	ELVOCs	$<3.2 \times 10^{-4}$	Particle
Low volatility	LVOCs	$3.2 \times 10^{-4} - 3.2 \times 10^{-1}$	Mainly particle
Semi-volatile	SVOCs	$3.2 \times 10^{-1} - 3.2 \times 10^2$	PM and/or vapour phase
Intermediate volatility	IVOCs	$3.2 \times 10^2 - 3.2 \times 10^6$	Vapour phase, readily oxidised to SVOCs
Volatile †	-	$>3.2 \times 10^6$	Vapour phase

(Bessagnet et al., 2022)

† VOCs and NMVOCs are not listed here since they are superset, e.g., typically IVOCs and some SVOCs.

Mesure des PM et prise en compte des COSV

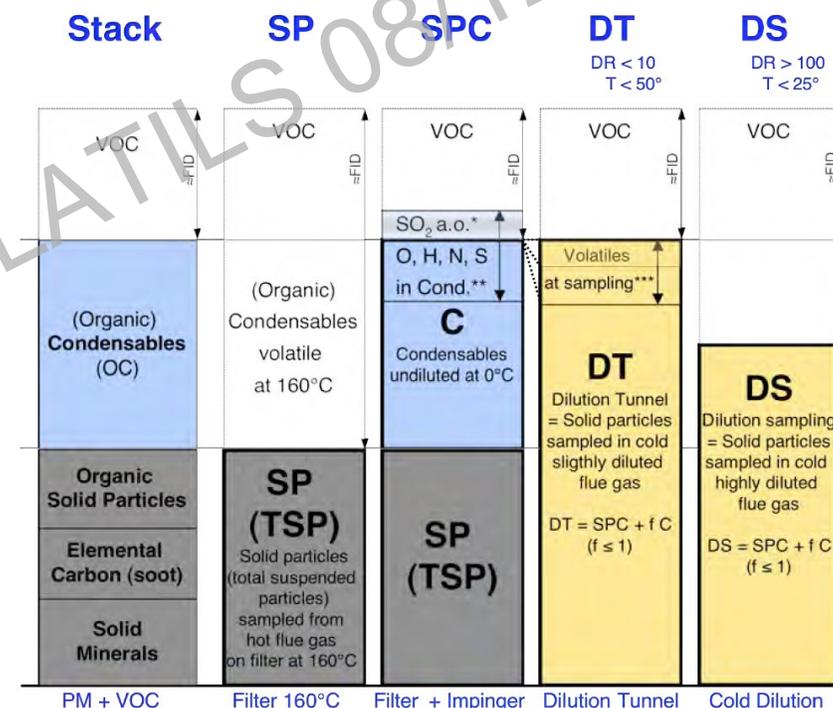
Prédiction de l'évaluation des facteurs d'émissions de PM selon la dilution



- ✓ ↘ T°C ⇒ condensation COSV et COVI
- ✓ Dilution ⇒ re-volatilisation COSV et COVI

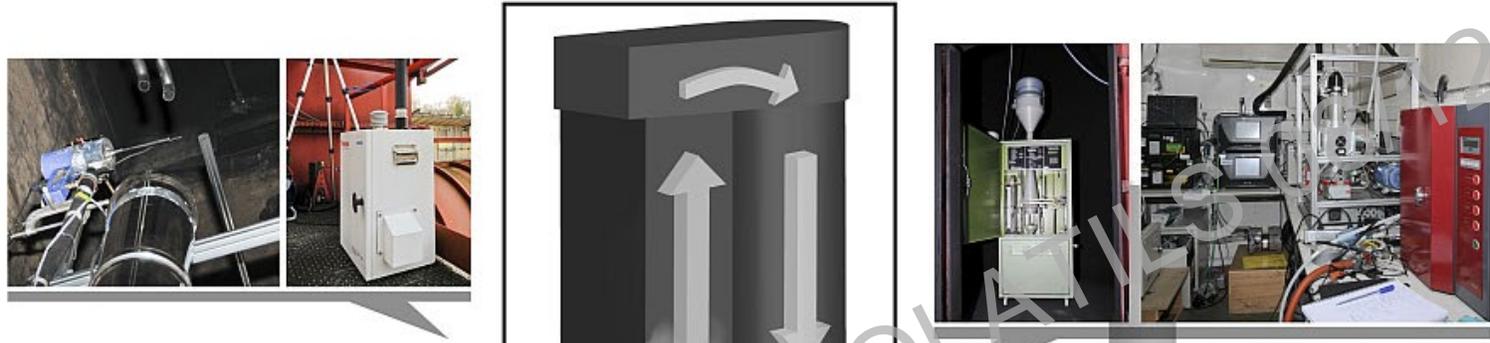
⇒ **Nécessité de prendre en compte les condensables (COSV et COVI) dans les inventaires d'émissions de PM**

Comparaison des différentes méthodes de mesure des émissions de PM



(Nussbaumer, 2008)

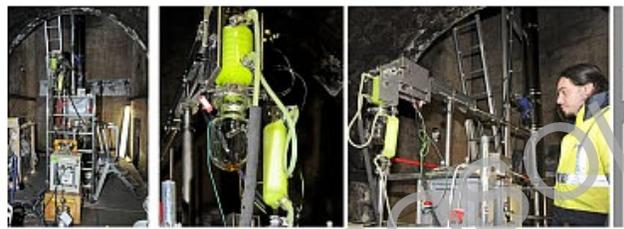
Transformation physico-chimique d'un aérosol de combustion de bois depuis l'émission jusqu'en champ proche



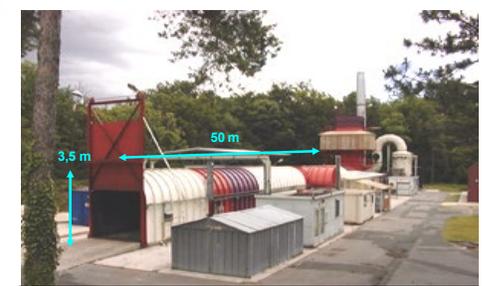
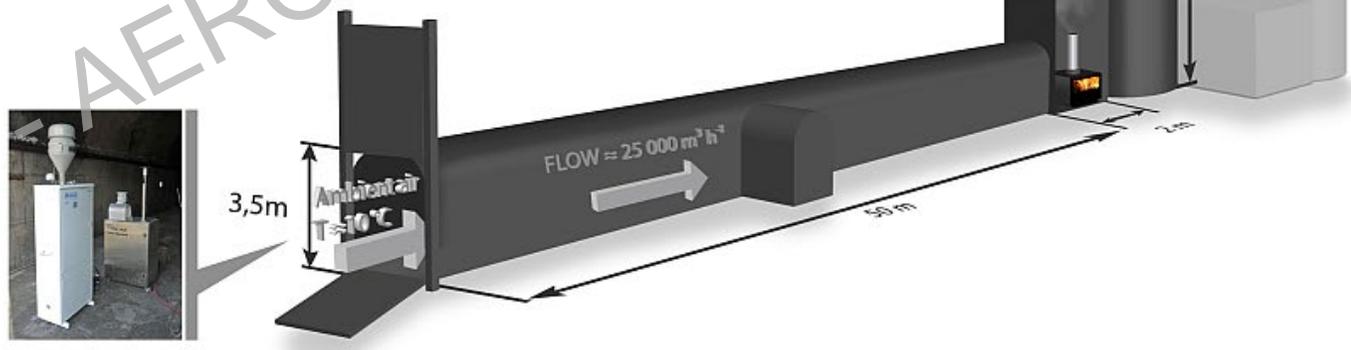
Very close field
Dilution factor $\approx 10-20$
 $T \approx 30-50 \text{ }^\circ\text{C}$

Close field
Dilution factor ≈ 500
 $T \approx 15 \text{ }^\circ\text{C}$

Emission
 $T \approx 200-350 \text{ }^\circ\text{C}$

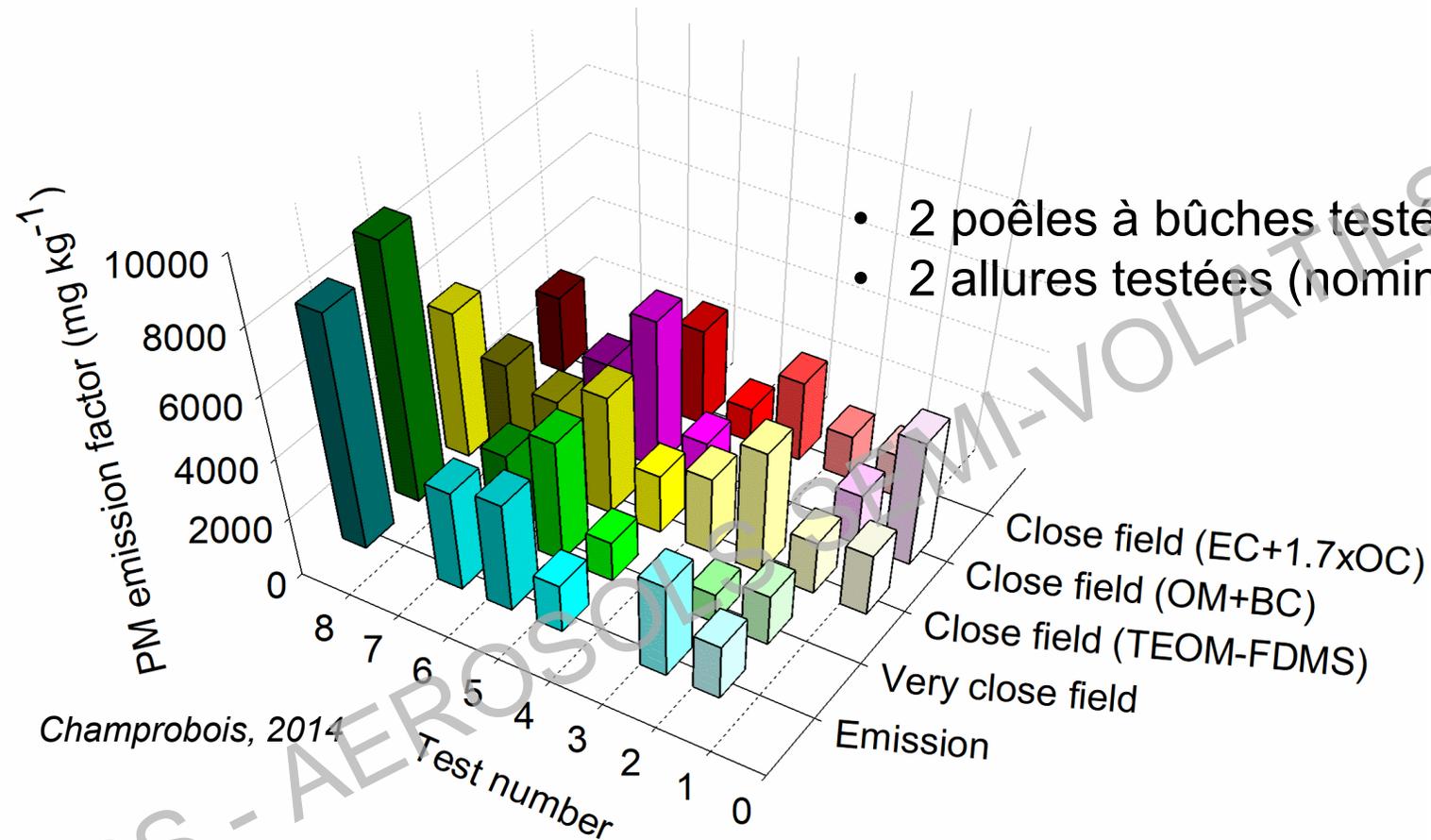


Projet Champrobois



INERIS' fire gallery

Evolution du facteur d'émission des PM (émission → champ proche)

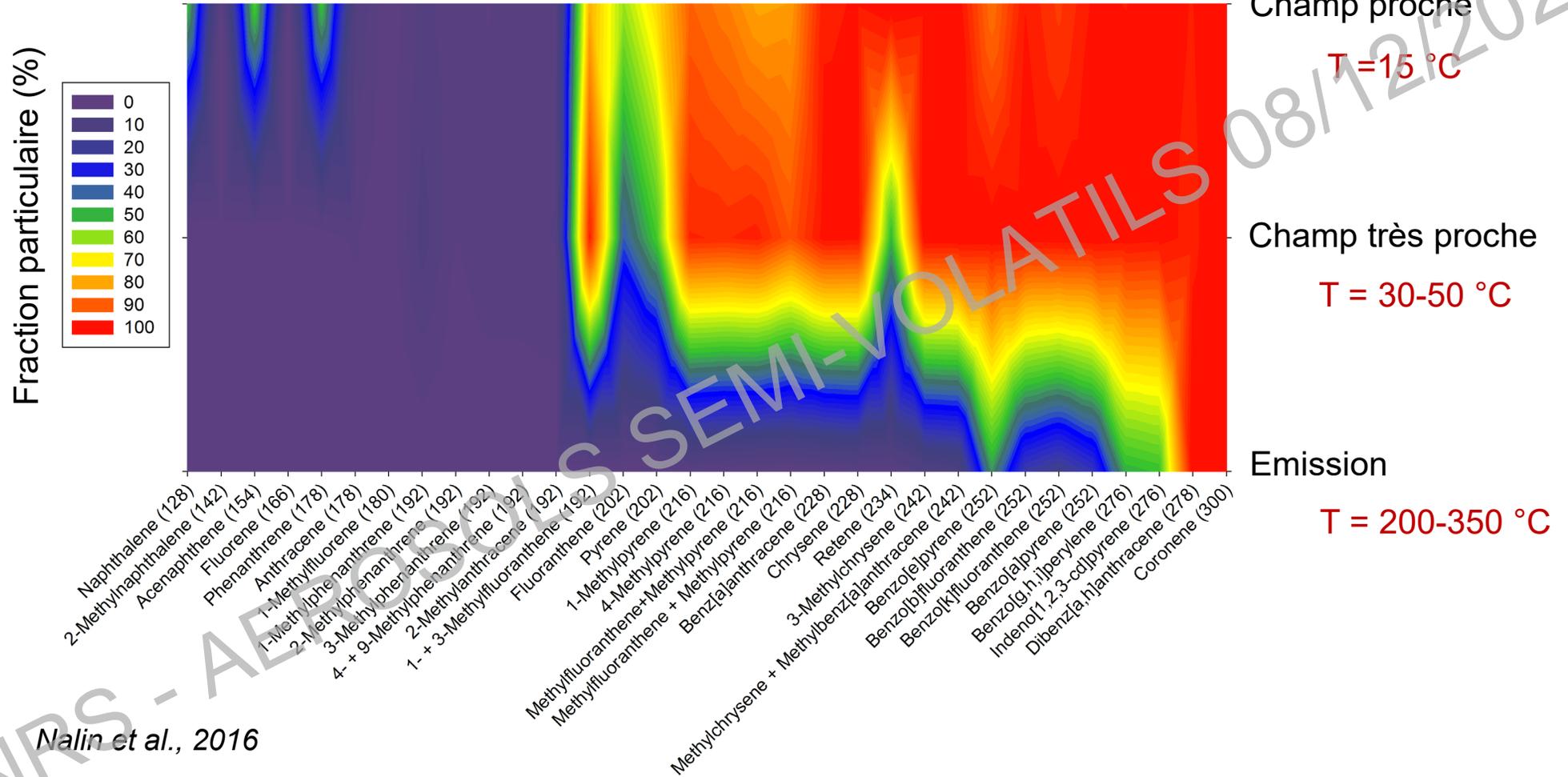


- 2 poêles à bûches testés (Flamme verte (FV) 4* et 5*)
- 2 allures testées (nominale et réduite)

Pas d'évolution notable des facteurs d'émission en PM entre l'émission et le champ proche
⇒ condensation des espèces semi-volatiles

Partage gaz/particules des HAP entre émission et champ proche

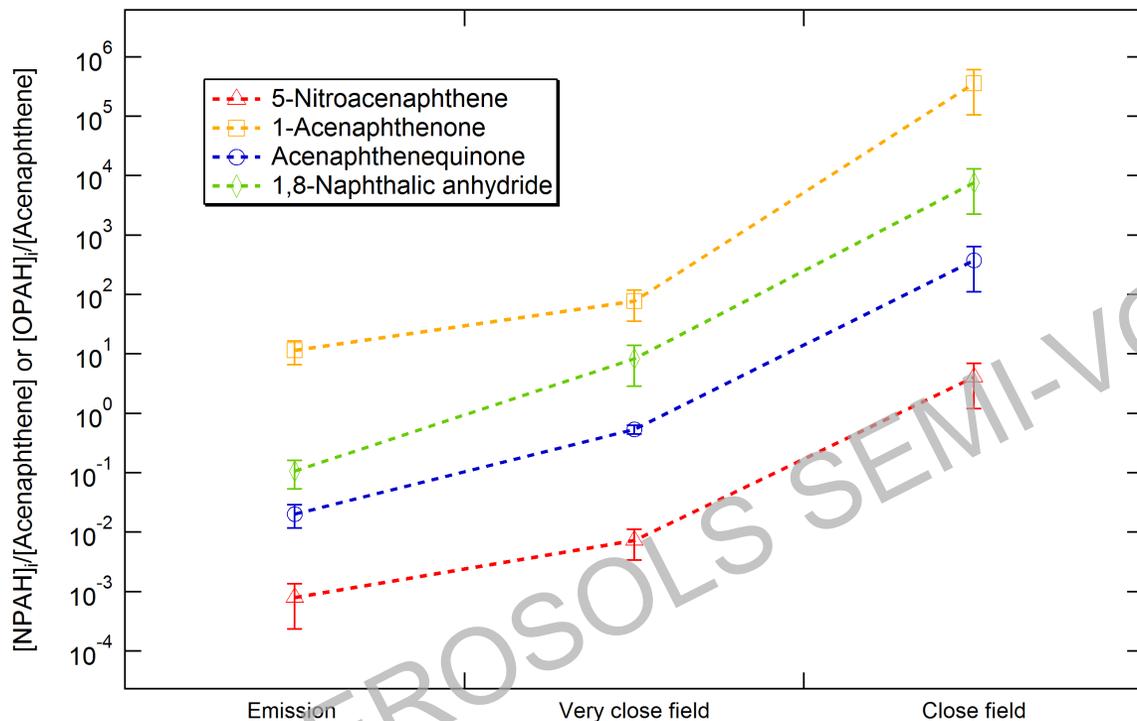
Poêle FV 5* (allure nominale)



Nalin et al., 2016

Masse moléculaire des HAP croissante

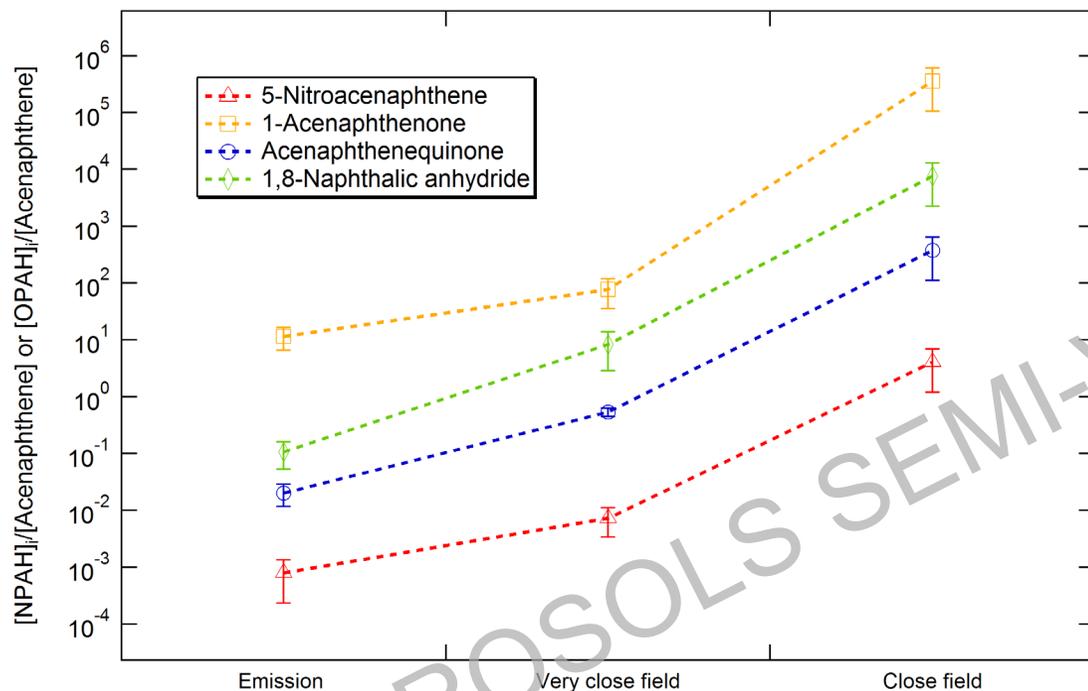
HAP oxygénés et nitrés vs HAP entre émission et champ proche



Nalin et al., 2016

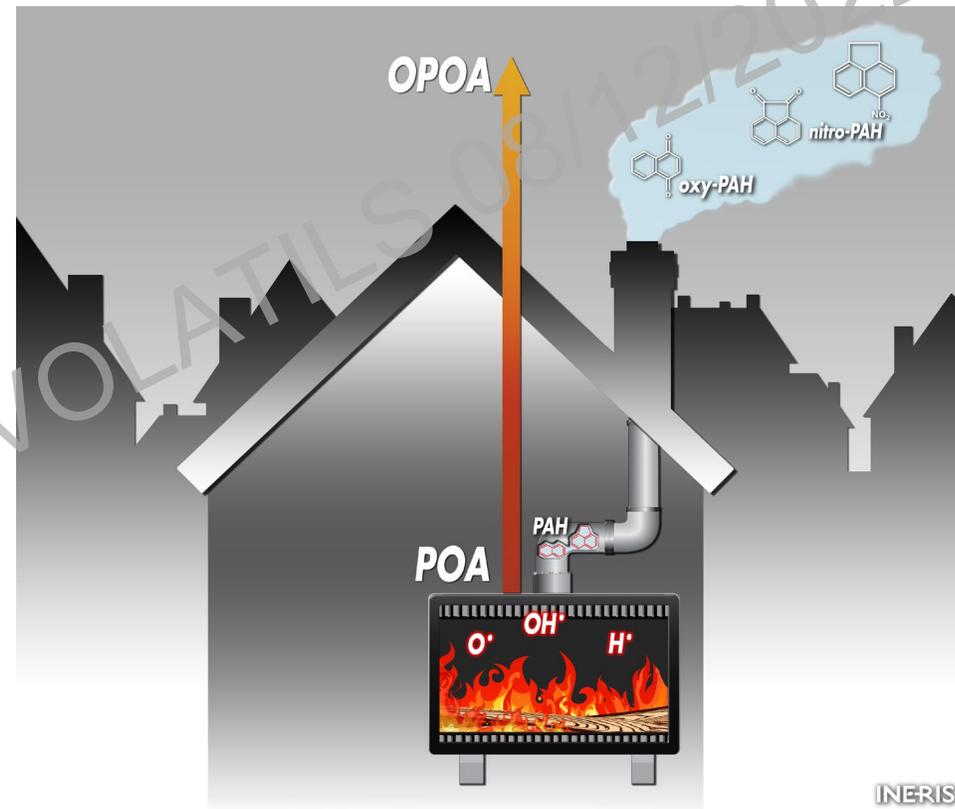
Forte augmentation des ratios individuels HAP dérivés / HAP parent

HAP oxygénés et nitrés vs HAP entre émission et champ proche



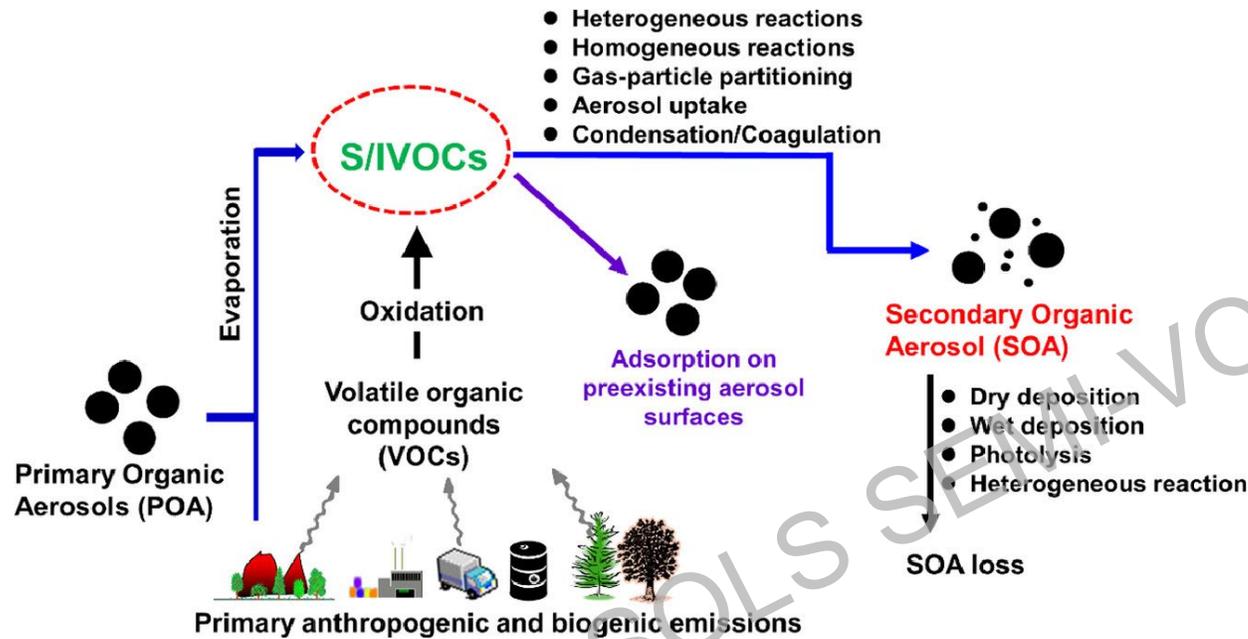
Nalin et al., 2016

Forte augmentation des ratios individuels HAP dérivés / HAP parent



Processus d'oxydation rapides entre l'émission et le champ proche

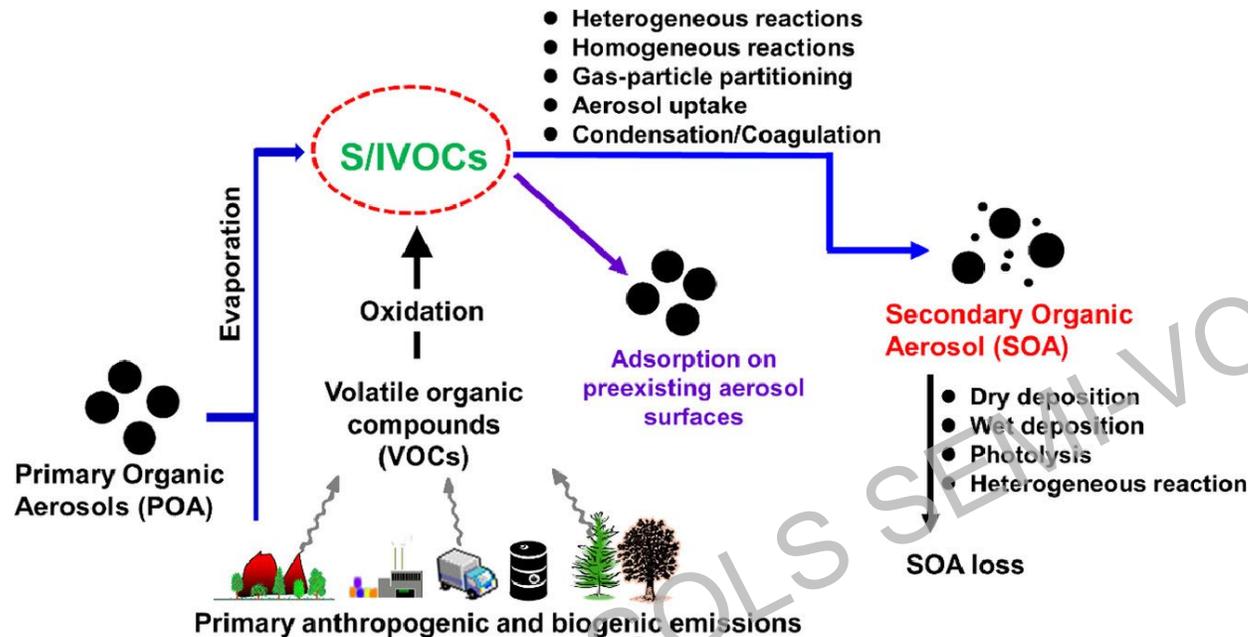
Formation d'aérosols organiques secondaires (AOS)



(Ling et al., 2022)

Transformation dans l'atmosphère par des processus d'oxydation (radicaux OH, NO₃, O₃, Cl...) des COV (+ COSV et COVI) et condensation/coagulation, en AOS

Formation d'aérosols organiques secondaires (AOS)



(Ling et al., 2022)

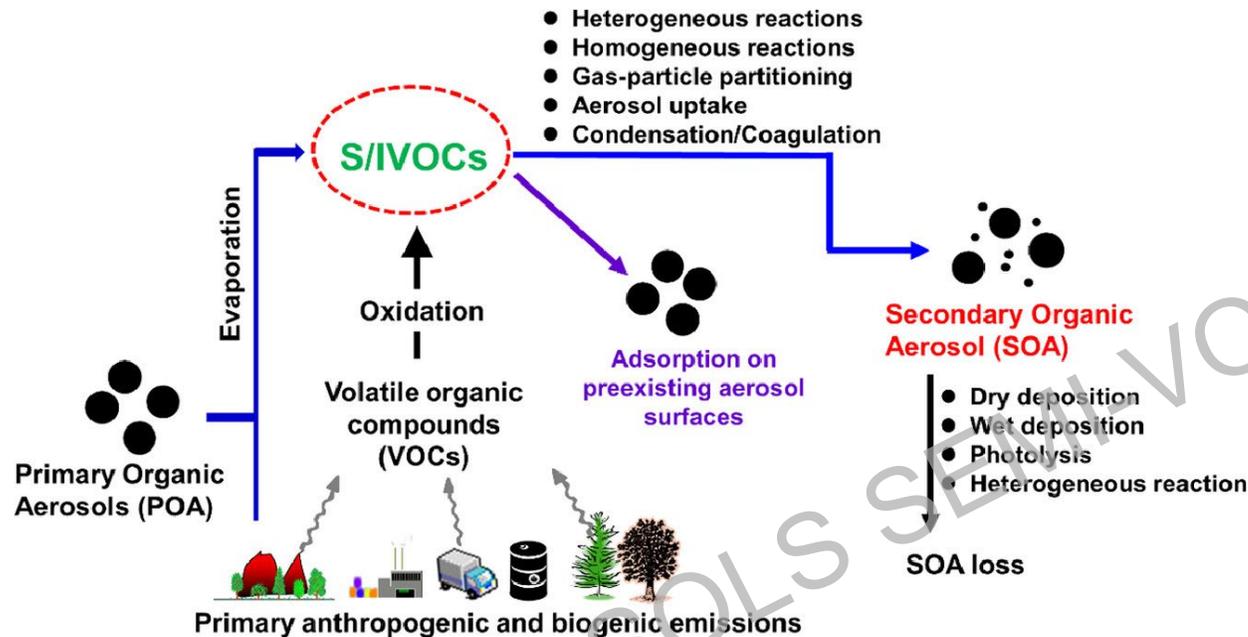
Comparaison des différentes méthodes de mesure des émissions de PM

Stack	SP	SPC	DT	DS
VOC	VOC	VOC	VOC	VOC
(Organic) Condensables (OC)	(Organic) Condensables volatile at 160°C	SO ₂ a.o.* O, H, N, S in Cond.** C Condensables undiluted at 0°C	Volatiles at sampling***	
Organic Solid Particles	SP (TSP)	SP (TSP)	DT	DS
Elemental Carbon (soot)	Solid particles (total suspended particles) sampled from hot flue gas on filter at 160°C		Dilution Tunnel = Solid particles sampled in cold slightly diluted flue gas	Dilution sampling = Solid particles sampled in cold highly diluted flue gas
Solid Minerals			DT = SPC + fC (f ≤ 1)	DS = SPC + fC (f ≤ 1)
PM + VOC	Filter 160°C	Filter + Impinger	Dilution Tunnel	Cold Dilution

(Nussbaumer, 2008)

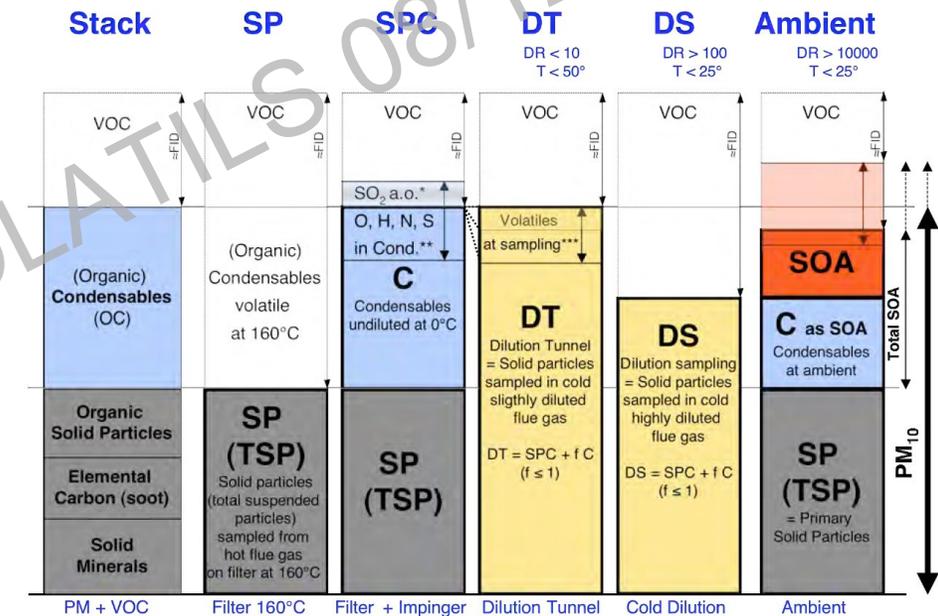
Transformation dans l'atmosphère par des processus d'oxydation (radicaux OH, NO₃, O₃, Cl...) des COV (+ COSV et COVI) et condensation/coagulation, en AOS

Formation d'aérosols organiques secondaires (AOS)



(Ling et al., 2022)

Comparaison des différentes méthodes de mesure des émissions de PM



(Nussbaumer, 2008)

Transformation dans l'atmosphère par des processus d'oxydation (radicaux OH, NO₃, O₃, Cl...) des COV (+ COSV et COVI) et condensation/coagulation, en AOS

Etude expérimentale de la formation des AOS à partir d'émissions de combustion



Sources d'émission
(chauffage bois, véhiculaire, combustion kérosène...)



Oxidation Flow Reactor (OFR)



OH_{exp} : 1 - 20 journées éq. de vieillissement
 NO_3_{exp} : 1 - 3 nuits éq. de vieillissement

  **Echantillons PM**

- Composition chimique
- Forme, taille
- Toxicité

AOS
Emission vieilles

Caractérisation temps-réel

- Composition chimique (gaz et PM)
- Nombre et granulométrie des PM

Etude expérimentale de la formation des AOS à partir d'émissions de combustion

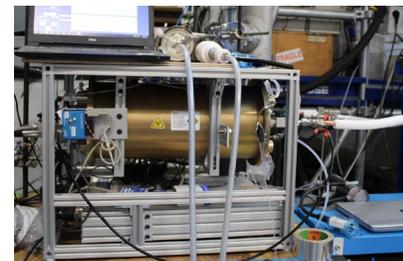


Sources d'émission

(chauffage bois, véhiculaire, combustion kérosène...)



Oxidation Flow Reactor (OFR)



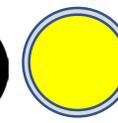
1 à 1.5 min de temps de résidence

OH^\bullet ou NO_3^\bullet

$20 - 30^\circ\text{C}$ HR : 0 - 90%

OH_{exp} : 1 - 20 journées éq. de vieillissement

NO_3_{exp} : 1 - 3 nuits éq. de vieillissement



Echantillons PM

- Composition chimique
- Forme, taille
- Toxicité

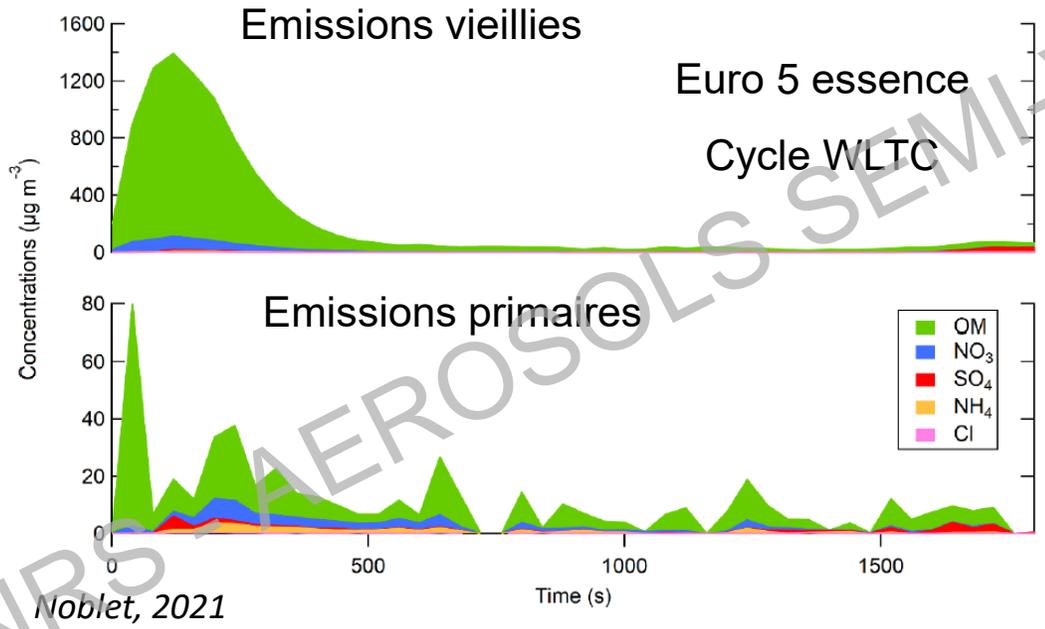
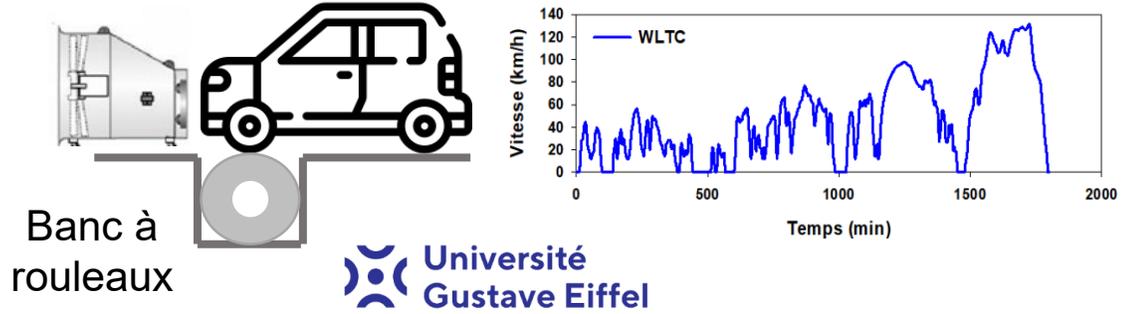
AOS
Emission vieilles

Caractérisation temps-réel

- Composition chimique (gaz et PM)
- Nombre et granulométrie des PM

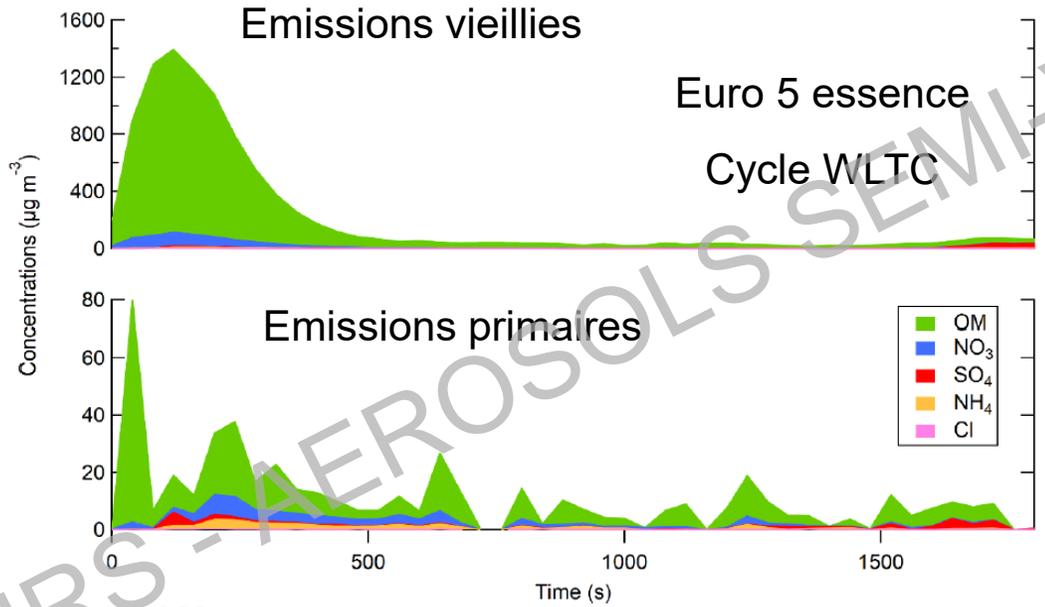
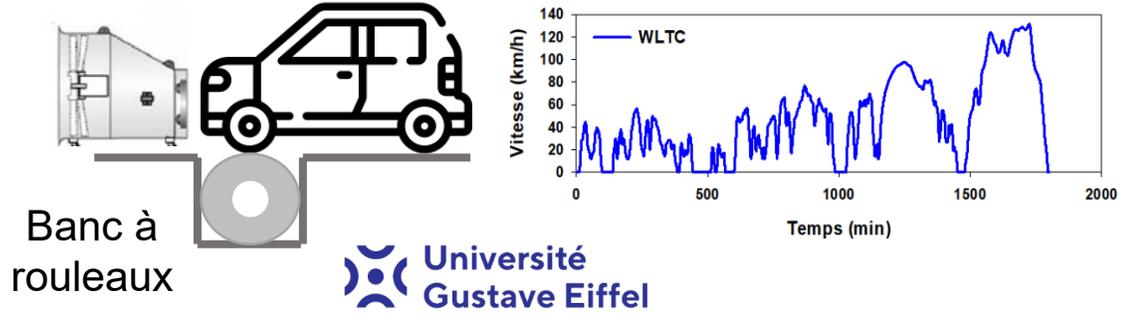
- ✓ Potentiel de formation d'AOS
- ✓ Mécanismes de formation des AOS
- ✓ Potentiel toxique des AOS

Formation d'AOS émissions véhiculaires et chauffage au bois



$\Rightarrow \text{AOS (+ AOP vieilli)} = 6 - 12 \times \text{AOP}$

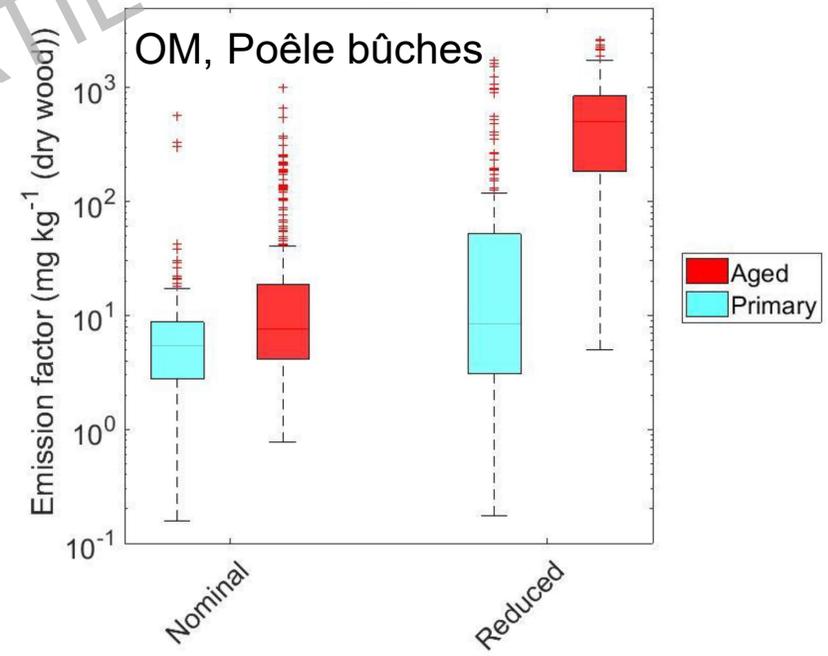
Formation d'AOS émissions véhiculaires et chauffage au bois



Noblet, 2021

$\Rightarrow \text{AOS (+ AOP vieilli)} = 6 - 12 \times \text{AOP}$

Projet EPOCHAG, Poêles/chaudières bûches et granulés, FV 7*



Degrendele et al., 2022

$\Rightarrow \text{AOS(+ AOP vieilli)} = 1.5 - 80 \times \text{AOP}$

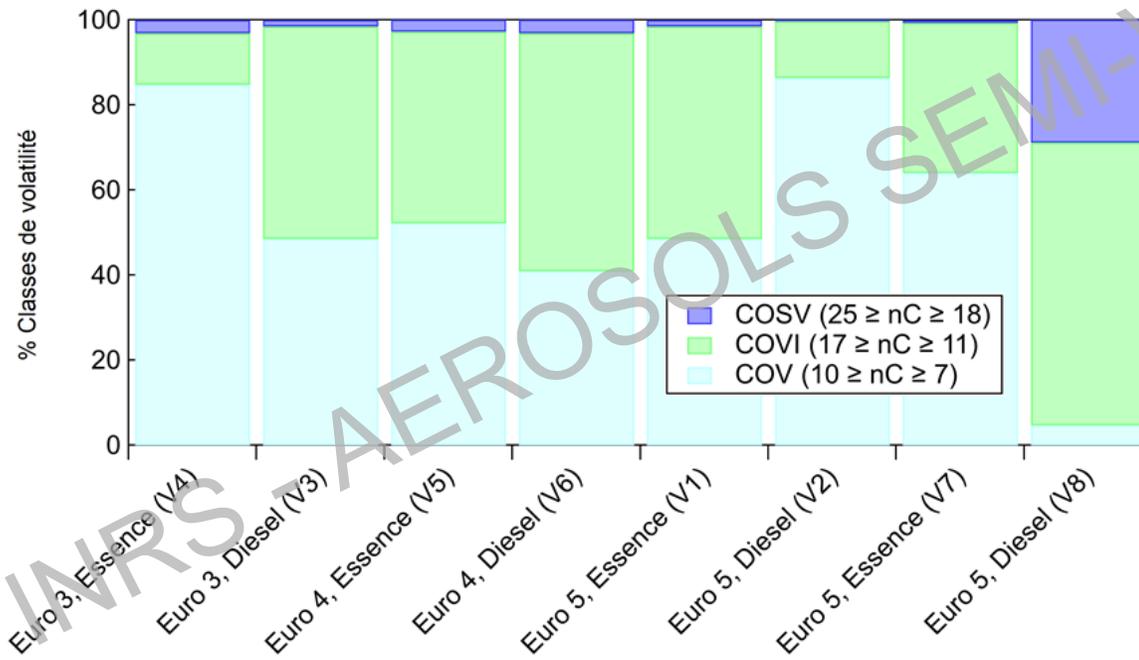
Profils d'émission des composés organiques gazeux émis par les véhicules routiers légers par classes de volatilité

Projet EVORA

INERIS



Tous cycles de conduite confondus



Couvidat et al., 2022

Profils d'émission des composés organiques gazeux émis par les véhicules routiers légers par classes de volatilité

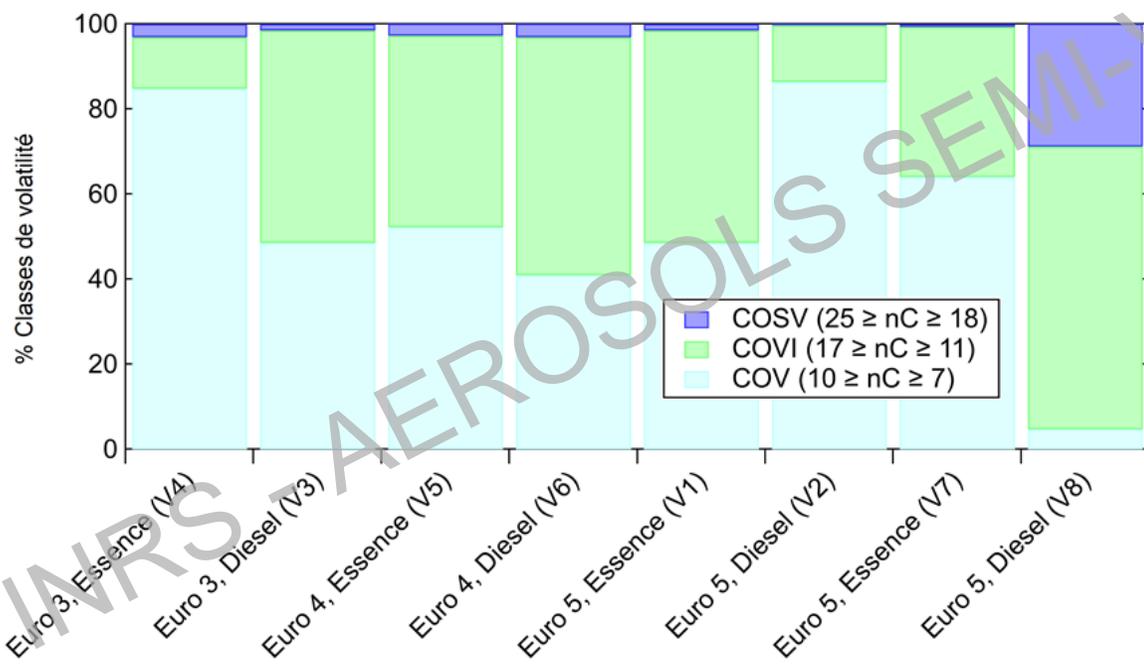
Projet EVORA

INERIS



- COV majoritaires : Euro 3 (V4) et Euro 5 (V7) essence; Euro 5 Diesel (V2, Filtre à particules - FAP - catalysé)
- COVI \approx COV : autres véhicules sauf Euro 5 Diesel (V8, FAP additivé) où COVI majoritaires
- Part significative de COSV en phase gazeuse pour **véhicules récents** (e.g. Euro 5, Diesel (V8))

Tous cycles de conduite confondus



Couvidat et al., 2022

Profils d'émission des composés organiques gazeux émis par les véhicules routiers légers par classes de volatilité

Projet EVORA

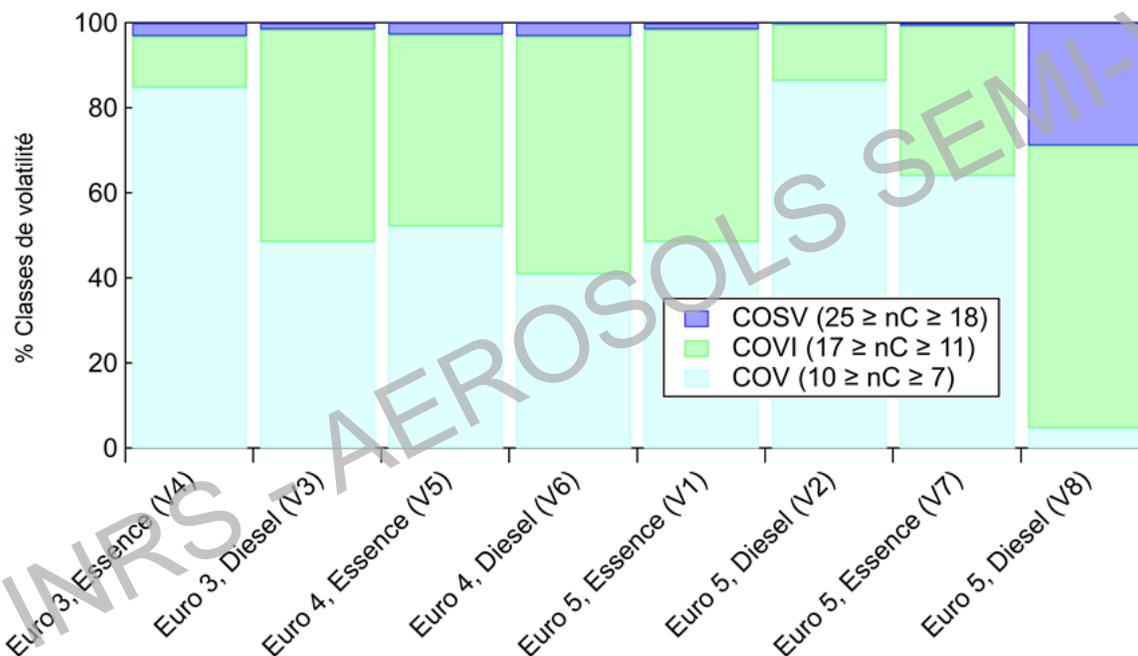


- COV majoritaires : Euro 3 (V4) et Euro 5 (V7) essence; Euro 5 Diesel (V2, Filtre à particules - FAP - catalysé)

- COVI \approx COV : autres véhicules sauf Euro 5 Diesel (V8, FAP additivé) où COVI majoritaires

- Part significative de COSV en phase gazeuse pour **véhicules récents** (e.g. Euro 5, Diesel (V8))

Tous cycles de conduite confondus



Systèmes de post-traitement performants (FAP)

⇒ $\searrow \searrow \searrow$ émissions primaires PM

Couvidat et al., 2022

Profils d'émission des composés organiques gazeux émis par les véhicules routiers légers par classes de volatilité

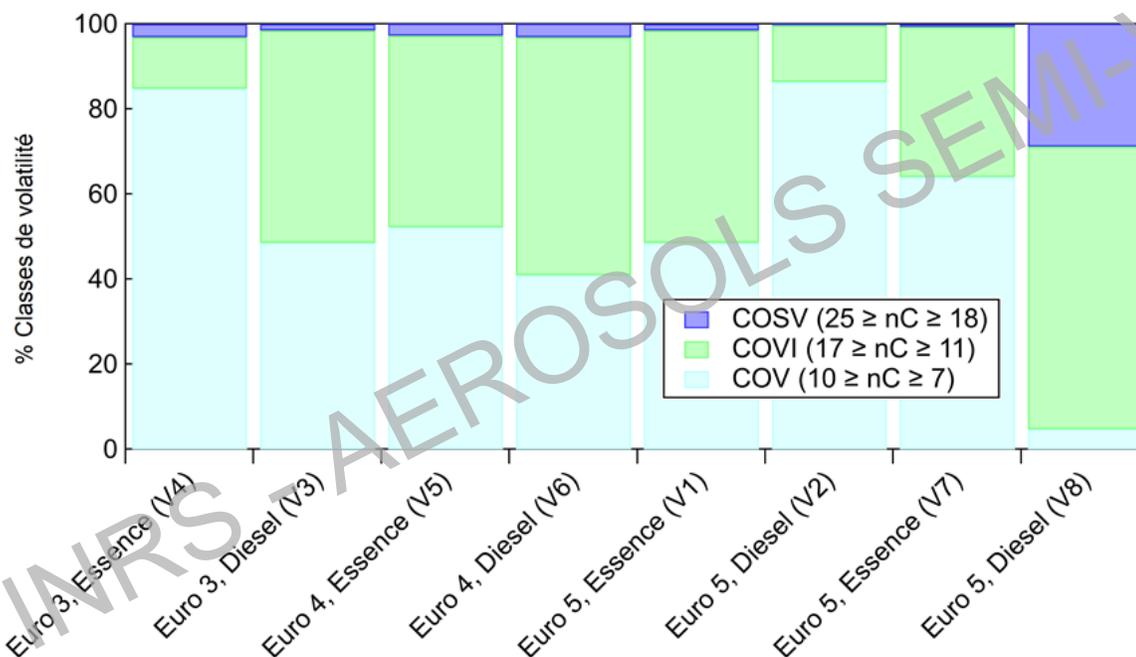
Projet EVORA

INERIS



- COV majoritaires : Euro 3 (V4) et Euro 5 (V7) essence; Euro 5 Diesel (V2, Filtre à particules - FAP - catalysé)
- COVI \approx COV : autres véhicules sauf Euro 5 Diesel (V8, FAP additivé) où COVI majoritaires
- Part significative de COSV en phase gazeuse pour **véhicules récents** (e.g. Euro 5, Diesel (V8))

Tous cycles de conduite confondus



Couvidat et al., 2022

Systemes de post-traitement performants (FAP)

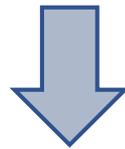
⇒ ↓ ↓ ↓ émissions primaires PM

Faible quantité de matière solide pour condensation COSV ⇒ restent en phase gazeuse

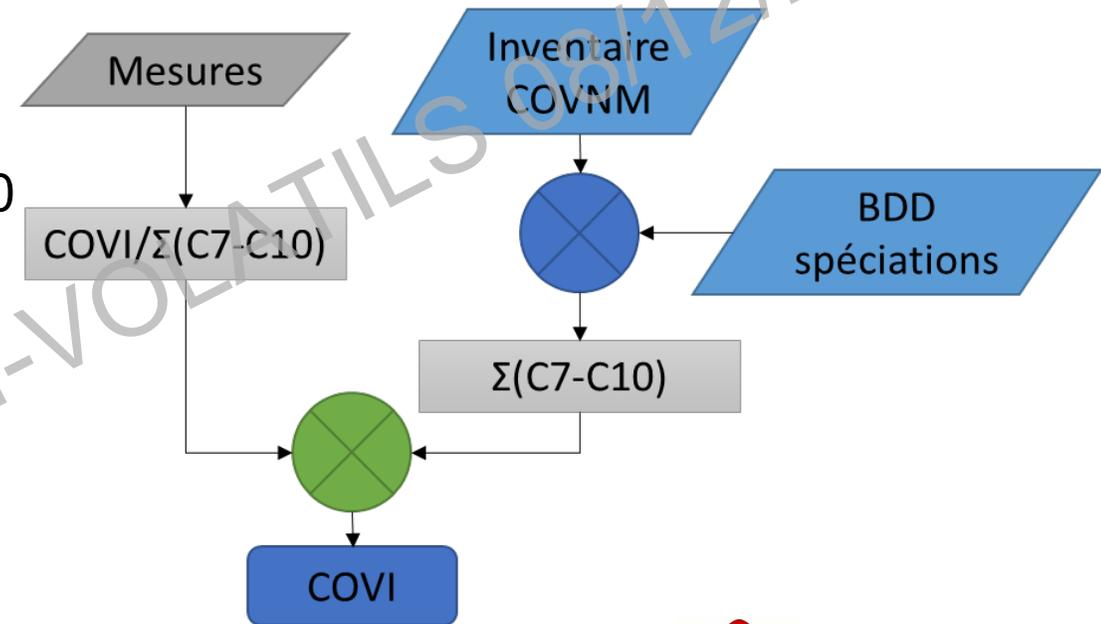
Estimation des émissions nationales de COVI

Calcul des émissions nationales pour le secteur du trafic routier

Utilisation des études de spéciation des émissions du trafic routier compilées par le CITEPA pour estimer les émissions de C7-C10 au niveau national



Evaluation des émissions de COVI



- ✓ **25% de COVI** dans les émissions de COVNM à l'échappement pour les **véhicules diesel** ≈ 2 kT (2018)
- ✓ **33% de COVI** pour les **véhicules essence** ≈ 10 kT (2018)

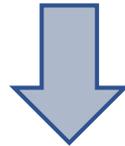


Estimations possiblement biaisées car les études de spéciation sont généralement assez anciennes (années 2000)

Estimation des émissions nationales de COVI

Autres secteurs pris en compte

Utilisation des tables de spéciation de CITEPA
pour identifier les émissions de COVI



Entre 17 et 38% des émissions du secteur
des solvants pourraient être des COVI



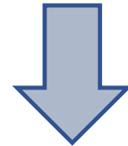
En 2018, 176 kT de COVI:

- **Secteur des solvants 74%** des émissions de COVI
- Trafic routier 8%
- Chauffage au bois 7%

Estimation des émissions nationales de COVI

Autres secteurs pris en compte

Utilisation des tables de spéciation de CITEPA pour identifier les émissions de COVI



Entre 17 et 38% des émissions du secteur des solvants pourraient être des COVI



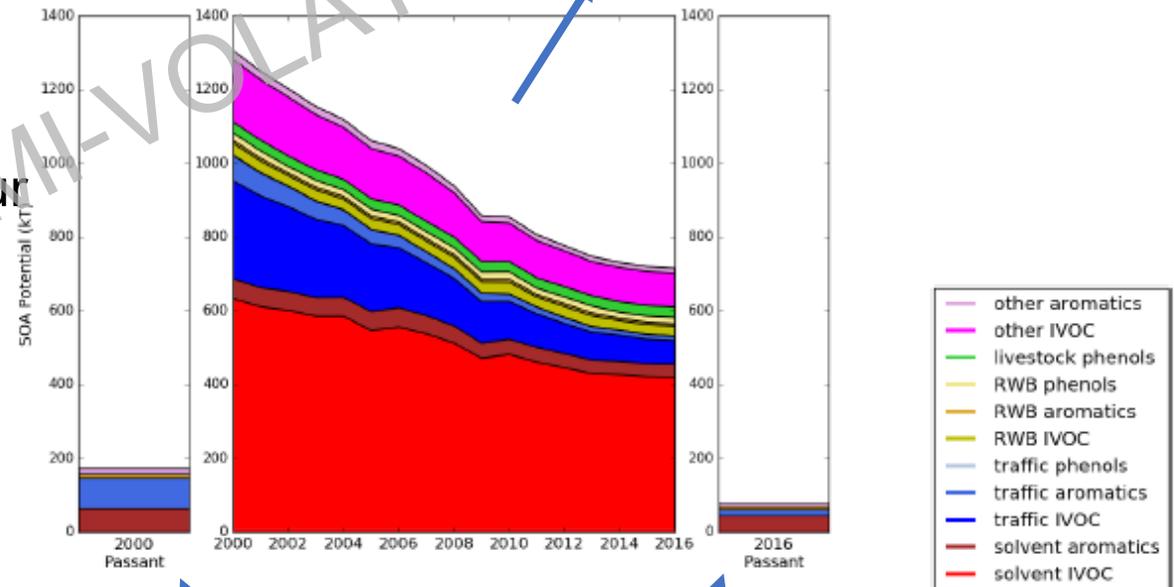
En 2018, 176 kT de COVI:

- **Secteur des solvants 74%** des émissions de COVI
- Trafic routier 8%
- Chauffage au bois 7%

JOURNÉE TECHNIQUE INRS AEROSOLS SEMI VOLATILS: MESURER, CONNAÎTRE
EXPOSITIONS

Estimation des potentiels de formation d'AOS à partir des émissions de précurseurs et données de la littérature

A partir des résultats d'EVORA



Estimation des potentiels de formation de SOA à partir des spéciations utilisées actuellement dans CHIMERE ²⁴

Simulation de l'impact sur la qualité de l'air des émissions de COVI

Simulation sur l'Europe pour l'année 2016 en utilisant le modèle de chimie - transport CHIMERE



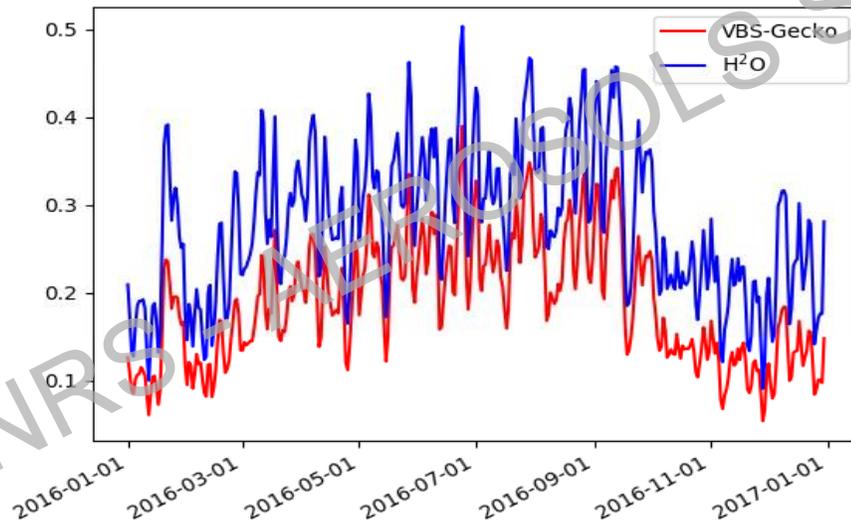
JT INRS - AEROSOLS SEMI-VOLATILS 08/12/2022

Simulation de l'impact sur la qualité de l'air des émissions de COVI

Simulation sur l'Europe pour l'année 2016 en utilisant le modèle de chimie - transport CHIMERE



Evolution des concentrations journalières moyennes sur l'Europe des AOS dans l'air ambiant provenant des COVI (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)



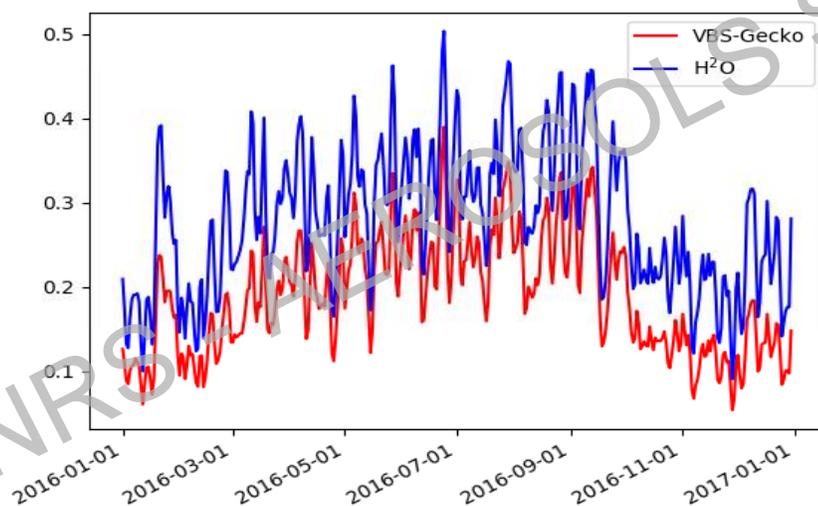
- Saisonnalité marquée

Simulation de l'impact sur la qualité de l'air des émissions de COVI

Simulation sur l'Europe pour l'année 2016 en utilisant le modèle de chimie - transport CHIMERE

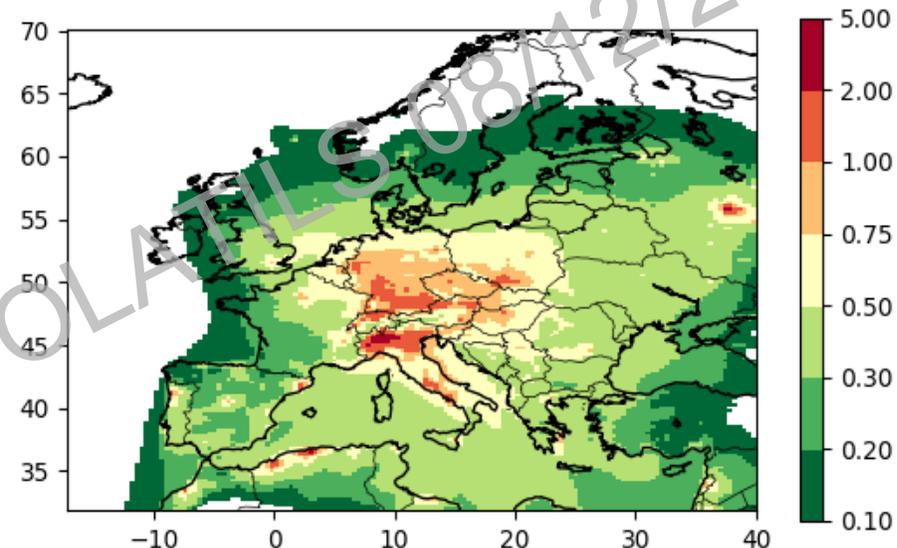


Evolution des concentrations journalières moyennes sur l'Europe des AOS dans l'air ambiant provenant des COVI (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)



- Saisonnalité marquée

Concentrations estivales des AOS issus de l'oxydation des COVI avec module H^2O (en



Couvidat et al, 2022

- AOS COVI jusqu'à $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Europe centrale
- de 50 % à 80 % de l'AOS anthropique dû aux émissions de COVI en été avec 74% provenant du secteur des solvants

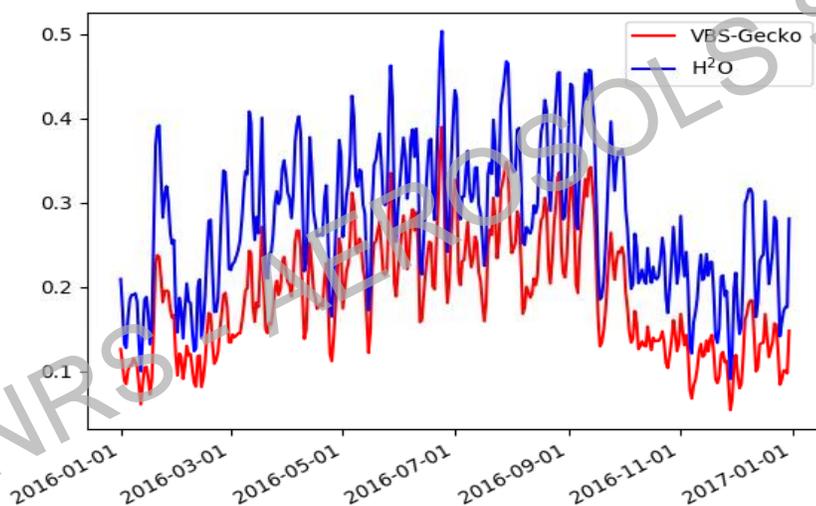
Mc Donald et al, 2018

Simulation de l'impact sur la qualité de l'air des émissions de COVI

Simulation sur l'Europe pour l'année 2016 en utilisant le modèle de chimie - transport CHIMERE

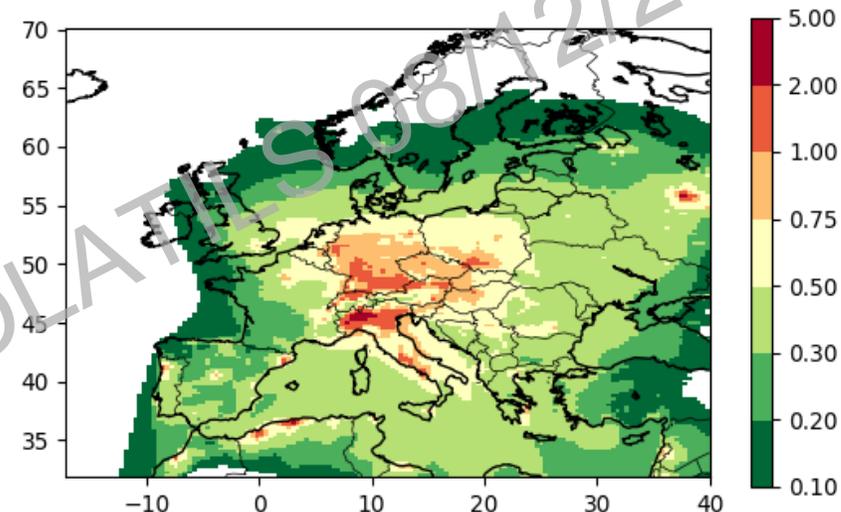


Evolution des concentrations journalières moyennes sur l'Europe des AOS dans l'air ambiant provenant des COVI (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)



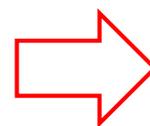
- Saisonnalité marquée

Concentrations estivales des AOS issus de l'oxydation des COVI avec module H^2O (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)



Couvidat et al, 2022

- AOS COVI jusqu'à $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Europe centrale
- de 50 % à 80 % de l'AOS anthropique dû aux émissions de COVI en été avec 74%



Industrie et produits de consommation prépondérants pour émissions de COVI et COSV : VCP (volatile chemical products)

Mc Donald et al, 2018

AÉROSOLS SEMI-VOLATILS

MESURER, CONNAITRE
ET RÉDUIRE LES EXPOSITIONS



JOURNÉE
TECHNIQUE

8 DÉCEMBRE 2022

Maison de la RATP – Paris

inrs
Institut National de Recherche et de Sécurité

Merci de votre attention!

alexandre.albinet@ineris.fr



**RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE**

*Liberté
Égalité
Fraternité*

INERIS

*maîtriser le risque |
pour un développement durable*