

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **11 mars 2024**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame VERMA Rulan**

Titre de la thèse : « *Caractérisation et répartition des sources de polluants atmosphériques urbains* »



Résumé

Le problème de la pollution atmosphérique comporte de multiples facettes et il existe des lacunes importantes dans notre compréhension des sources, de la formation et des voies d'accès des composés organiques volatils (COV). Cette thèse vise à combler d'importantes lacunes dans nos connaissances sur les COV, qui sont de plus en plus reconnus comme des contributeurs clés à la pollution de l'air urbain et au changement climatique. Notamment, dans les pays développés, des contrôles stricts des émissions de NO_x ont réduit la contribution des carburants de transport, tout en augmentant simultanément les émissions de PCV. Il existe une réponse non linéaire de l'O₃ au niveau du sol avec contrôle des NO_x et des COV, variant entre les émissions limitées en COV. Un obstacle majeur à la résolution de ce problème est le manque de techniques à haute résolution suffisamment sensibles pour détecter les COV et leurs produits de réaction, laissant de nombreux COV inexistantes. Nous avons utilisé des spectromètres de masse de pointe, notamment un Vocus-PTR TOF (Vocus - spectromètre de masse à temps de réaction de transfert de protons en vol) et un nouveau TOF à commutation de polarité rapide (Vocus-B) utilisant des ionisations d'ammoniac et de produits chimiques d'iodure pour caractériser un large gamme de COV et de leurs produits d'oxydation. Pour résoudre la complexité des masses d'air, nous avons appliqué la technique binPMF (binned Positive Matrix Factorization) dans un environnement urbain parisien. L'étude a réussi à identifier plusieurs facteurs dans la chimie ionique de chaque réactif, en comparant et en corrélant leurs contributions individuelles, notamment plusieurs sources liées au VCP, les glycols, les solvants liés au revêtement, les facteurs liés à la cuisson, les méthylsiloxanes volatils cycliques (cVMS), les facteurs liés à produits d'oxydation de l'isoprène, émissions liées aux solvants, émissions du transport routier, précurseurs biogéniques et nitrates organiques. Cette recherche a offert des informations cruciales sur l'identification et les sources de COV dans l'air urbain, qui contribueraient au développement de stratégies efficaces pour atténuer la pollution de l'air et préserver la qualité de l'air dans les zones métropolitaines comme Paris. De plus, des expériences en laboratoire avec un réacteur à flux d'oxydation dans des conditions atmosphériques pertinentes ont exploré la photooxydation de deux nitrates organiques dérivés de l'isoprène (RONO₂), C₅H₉NO₄ (2 méthyl-1-nitrooxy-3-butène-2-ol) et C₆H₁₁NO₄ (3 méthyl- 2-nitrooxy-4-pentène-3-ol), car ils sont indispensables au transport des oxydes d'azote (NO_x). En tant que réservoirs importants

d'espèces d'azote réactif, RONO₂ a le potentiel d'être transporté sur de longues distances, conduisant à la libération éventuelle de NO_x (=NO+NO₂) et d'azote réactif total (NO_y) dans des endroits éloignés, loin de leurs sources d'origine. Ils peuvent avoir un impact sur la qualité de l'air, le climat et la santé humaine par le biais de divers processus physico-chimiques tels que les transitions de phase, la photooxydation, l'hydrolyse et les dépôts. Ionisation chimique (CI) - Le spectromètre de masse Orbitrap avec ion réactif bromure nous a permis de mener une étude détaillée de la photooxydation en phase gazeuse de ces composés, mettant en évidence leurs comportements distincts et leurs voies de dégradation. Divers produits d'accrétion et de fragmentation se forment lors de la photooxydation. La voie de dégradation dominante au cours de l'oxydation de OH implique la chimie RO₂-HO₂, suivie par les voies de réaction RO₂-RO₂ et RO₂-RO. La libération de NO₂ à partir du fragment O-NO₂ et la formation du radical alcoxy correspondant constituent la voie dominante lors de la photolyse. La compréhension globale de la chimie des radicaux peroxy et alcoxy offerte par cette étude améliore notre connaissance de la photooxydation individuelle de RONO₂ et de ses implications pour la chimie atmosphérique des espèces réactives de l'azote.