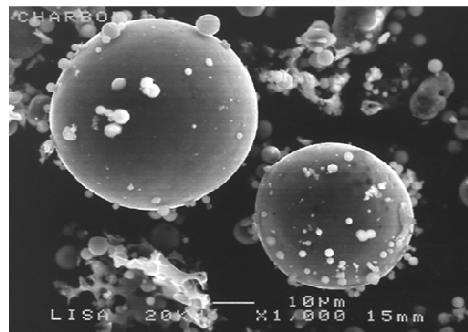


Particules, polluants : de quoi parle-t-on ?

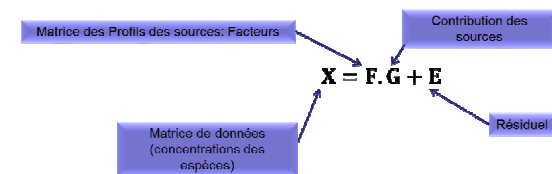
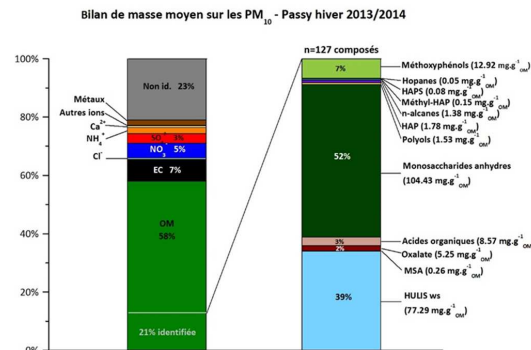
Etudes dans la Vallée de l'Arve

Présenté par **J.-L. Jaffrezo**
(IGE - Grenoble)

Pour l'Arve, travaux collaboratifs IGE – LCME – Atmo AuRA



Cendres volantes fines aluminosilicatées de combustion du charbon



Quelques notions concernant les aérosols

I. Que mesure-t-on et comment ?

La taille, la masse, la chimie,

II. Méthode de quantification des contributions des sources d'émission

III. Le *Potentiel Oxydant*, une mesure de « l'impact sanitaire » ?

Les particules atmosphériques

Définition d'un aérosol

« Particules solides ou liquides en suspension dans l'air »

- 1) Pas les gouttelettes nuageuses ou de brouillard
 - Brouillard / nuage : 99+ % d'eau
 - PM : 0 à \approx 90 % d'eau en masse

Les particules atmosphériques

Définition d'un aérosol

« Particules solides ou liquides en suspension dans l'air »

2) Abus de langage en « oubliant » (souvent) la phase gaz

- Interactions gaz - particules fondamentales pour les évolutions chimiques
- Equilibres entre phase gaz et particulaire souvent déplacés lors de la mesure
- On est donc sur la notion de particules atmosphériques
PM = « Particulate Matter »

Les particules atmosphériques

Définition d'un aérosol

« Particules solides ou liquides en suspension dans l'air »

2) Abus de langage en « oubliant » (souvent) la phase gaz

- Interactions gaz - particules fondamentales pour les évolutions chimiques
- Equilibres entre phase gaz et particulaire souvent déplacés lors de la mesure
- On est donc sur la notion de particules atmosphériques
PM = « Particulate Matter »

« Pollution » : espèces particulaires et gazeuses (NO_x, SO₂, Ozone, COV ...)

Je ne parlerai pas des espèces gazeuses

Les particules atmosphériques

Impacts

1) Impacts environnementaux

2) Impacts sanitaires

3) Impacts climatiques

Chimie

*Masse,
taille,
chimie,
sources*

*Propriétés optiques
Propriétés physico-
chimiques*

Les particules atmosphériques

Impacts

1) Impacts environnementaux

2) Impacts sanitaires

3) Impacts climatiques

Chimie

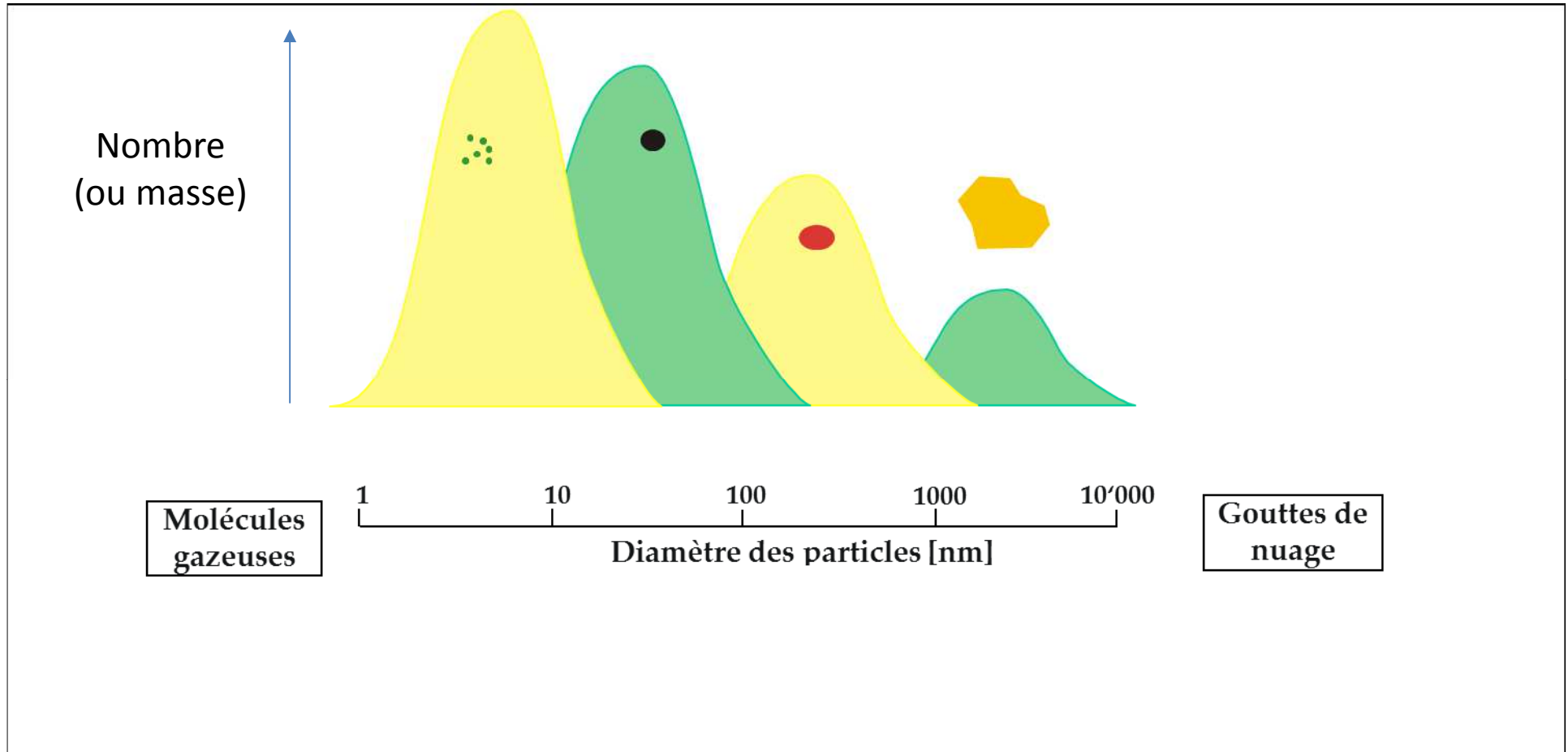
*Masse,
taille,
chimie,
sources*

*Propriétés optiques
Propriétés physico-
chimiques*

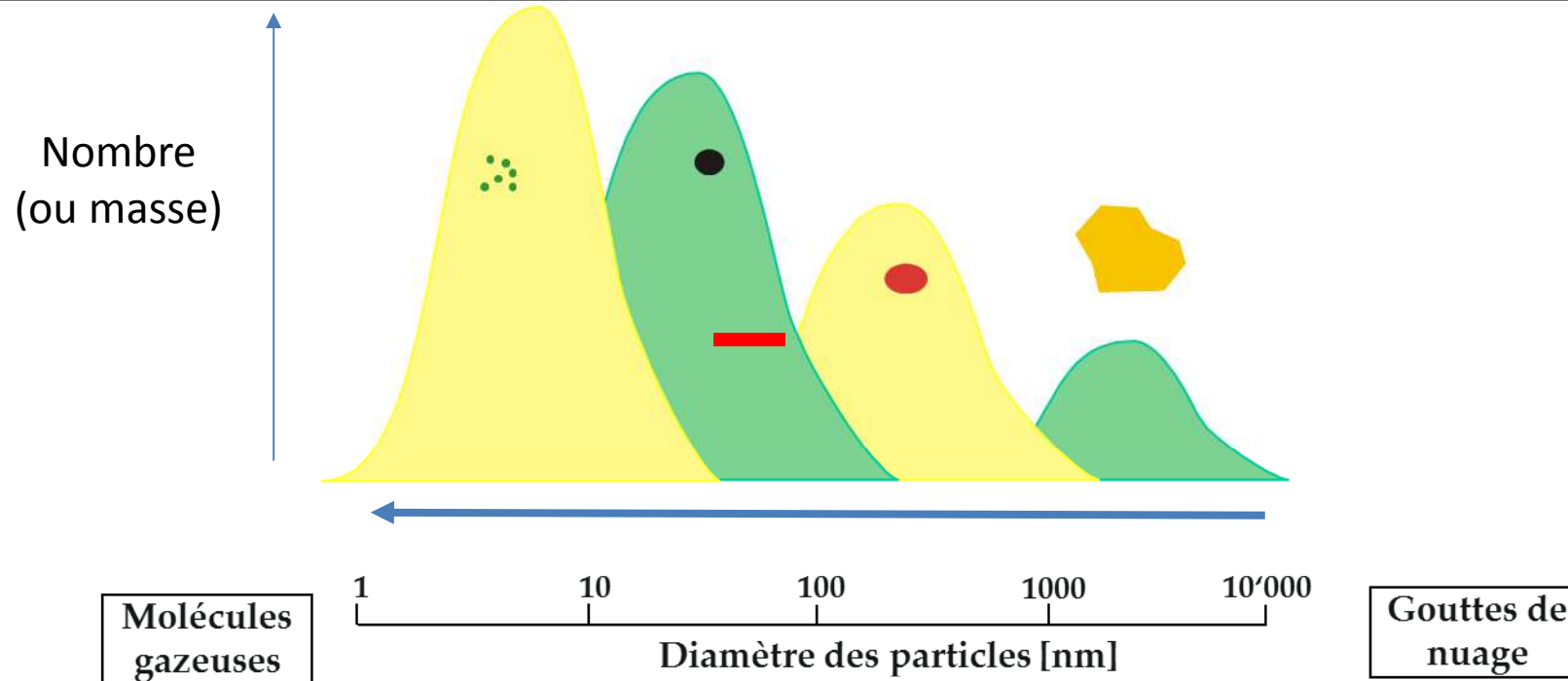
Besoin de prévision et donc de modélisation

- nécessité de comprendre finement ces propriétés
- et les processus qui affectent leurs évolutions
- les contributions des sources d'émission

Distribution en taille



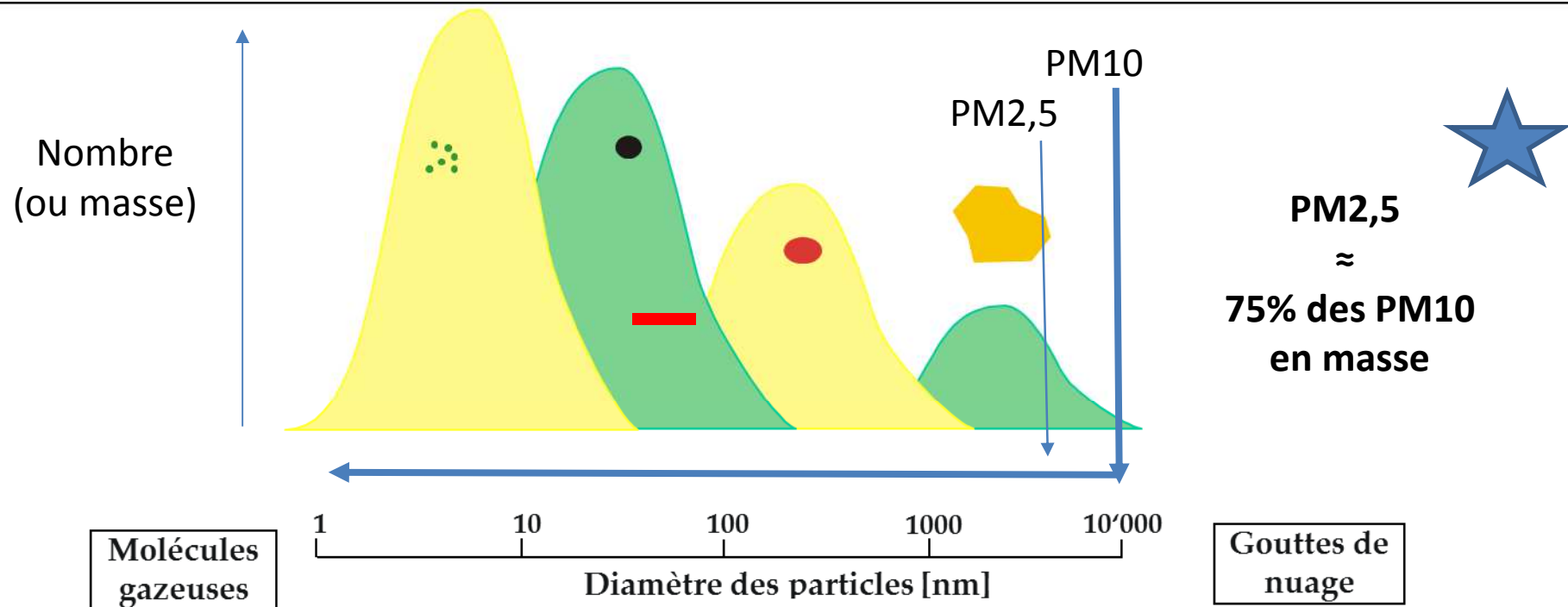
Distribution en taille



Analogies :

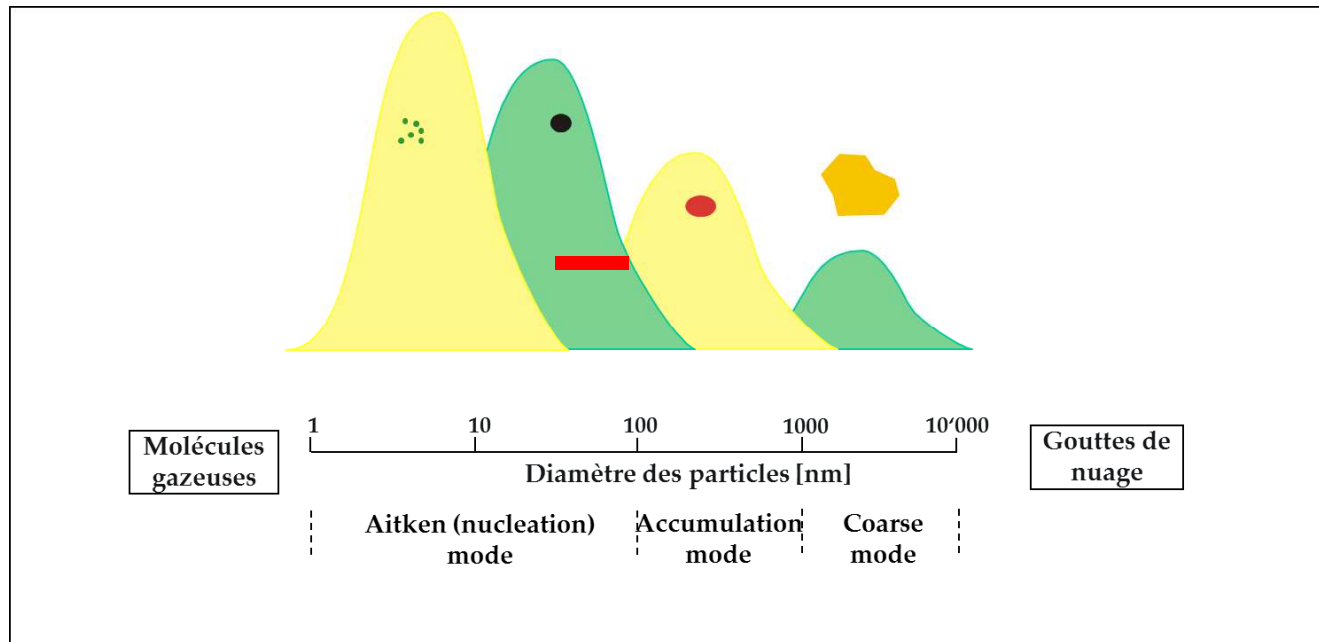
- Entre 5 nm et 50 μm entre 5 m et 50 km

Distribution en taille



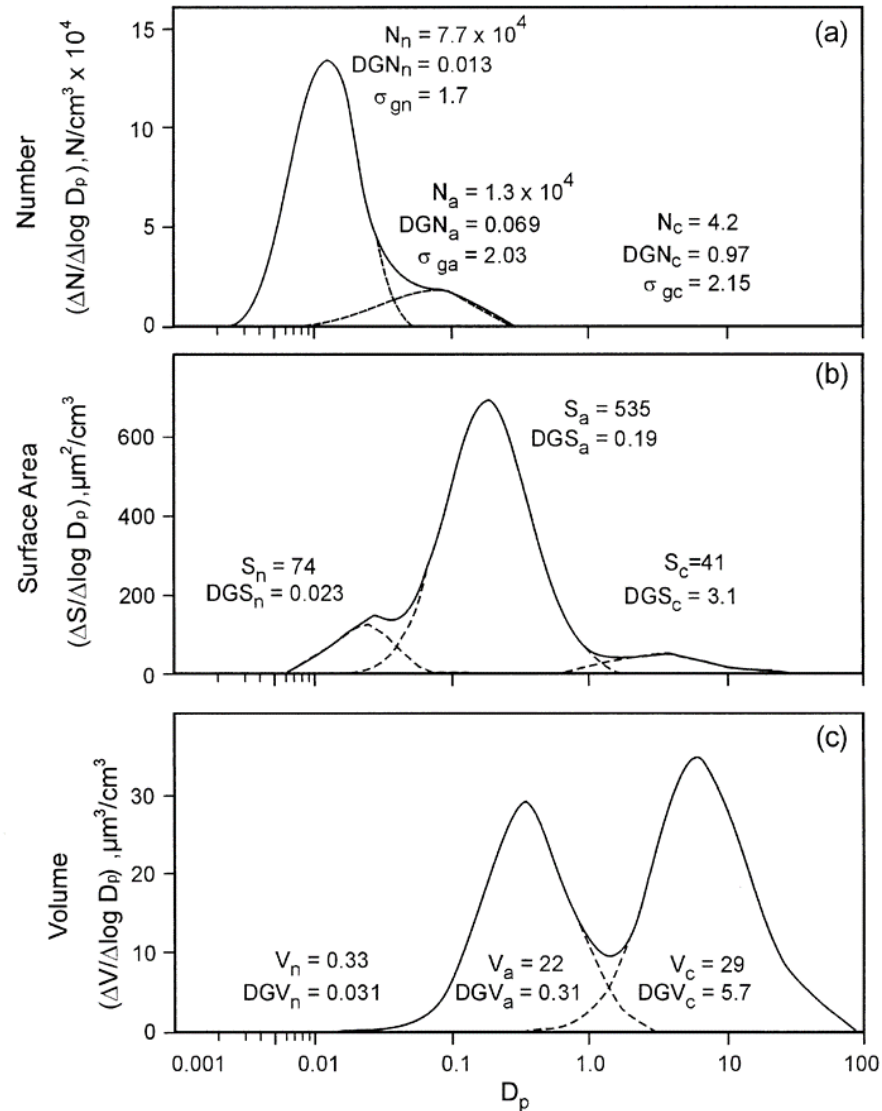
Les PM10 incluent toutes les particules avec un diamètre inférieur à 10 μm
Et donc les PM2,5, et donc les particules ultrafines
En rouge, la gamme de taille des nano particules manufacturées

Processus de formation



- Processus de nucléation
- Émissions liées aux combustions
- Mode d'accumulation / vieillissement hétérogène
- Productions par des processus mécaniques
 - **Des caractéristiques chimiques différentes**

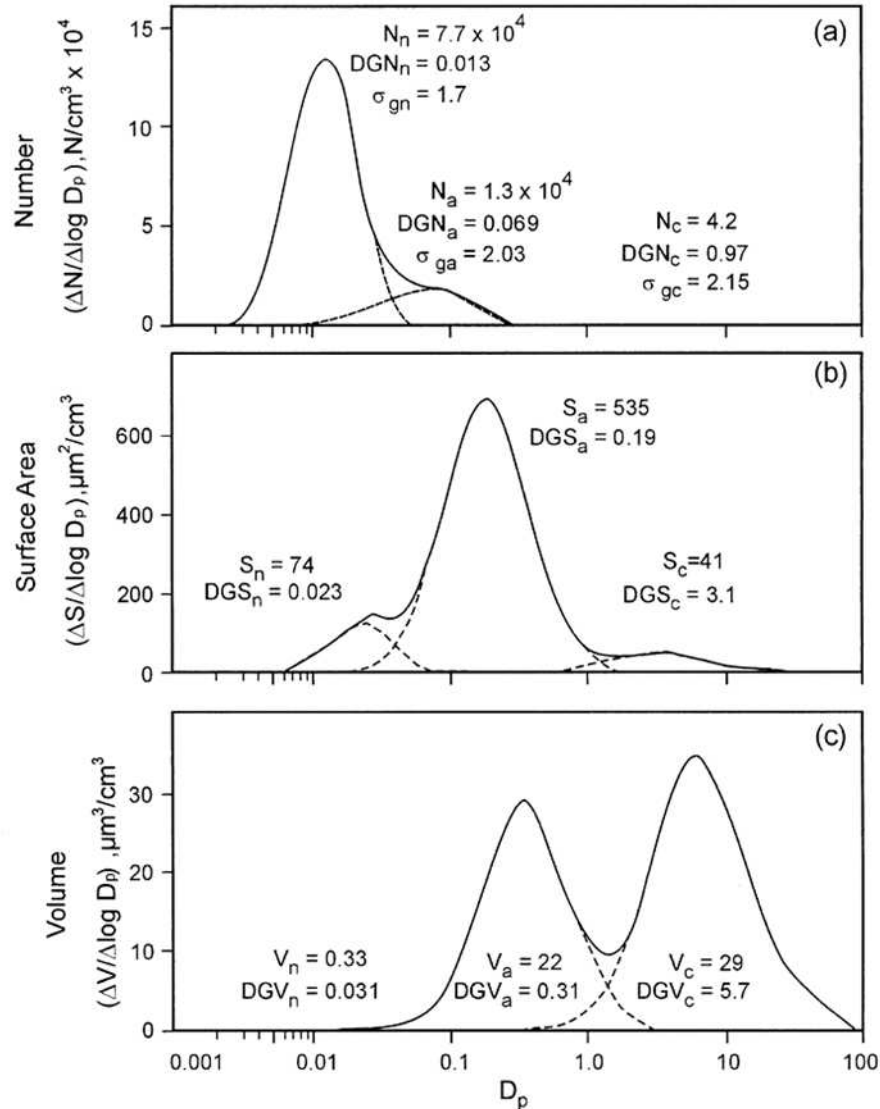
Quelle métrique ?



- En nombre
- En surface
- En masse (*volume*)

La même population est représentée !!
Les particules ultra fines ne comptent pour rien dans la masse

Quelle métrique ?



La même population

- En nombre

Effets santé ?

- En surface

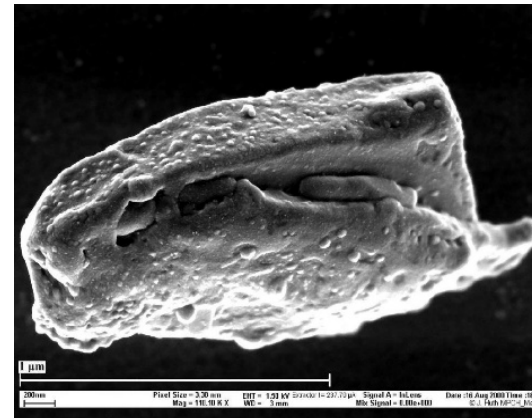
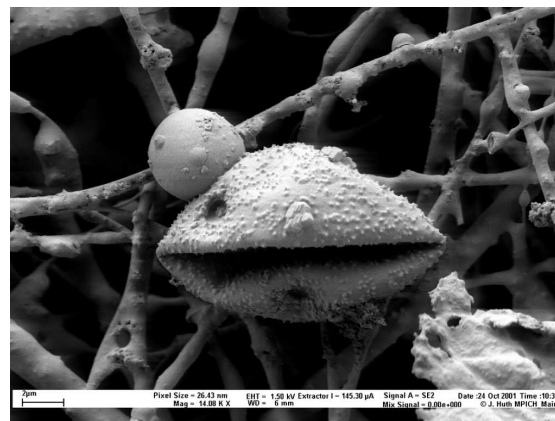
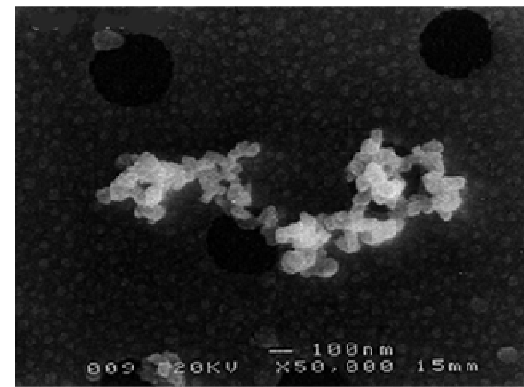
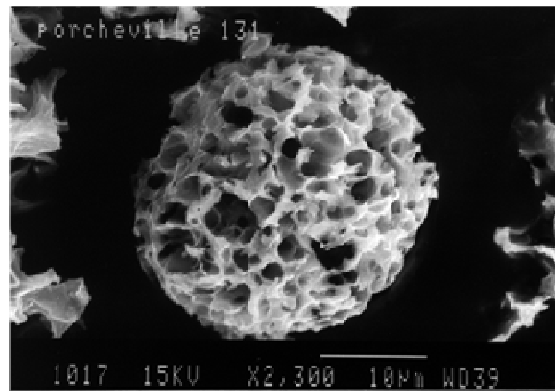
Processus d'échanges

- En masse (*volume*)

Réglementation

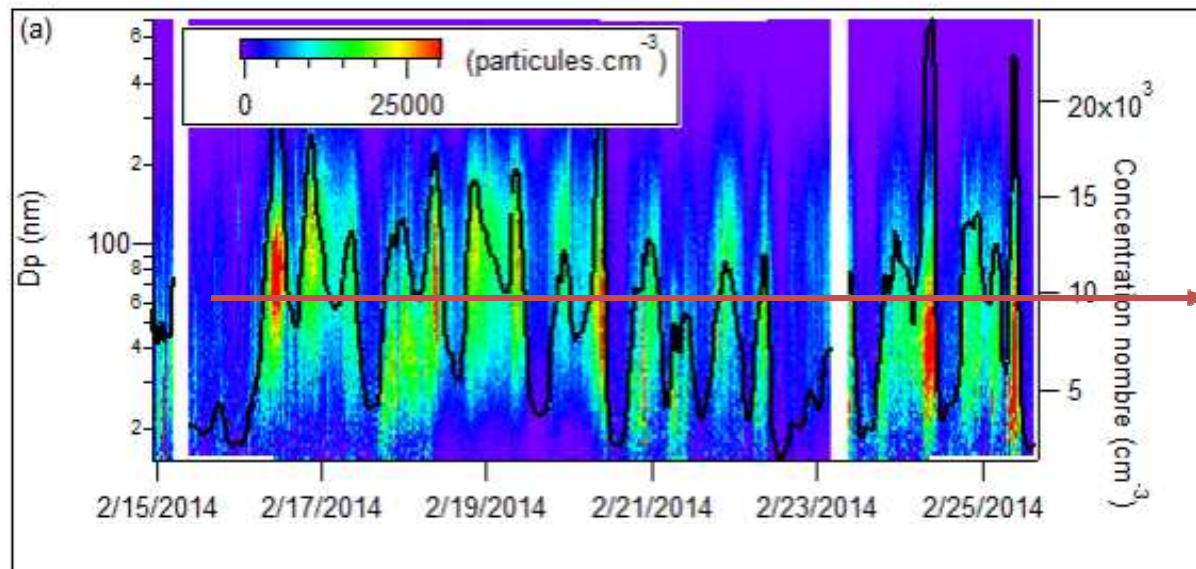
Exemples de formes

Des objets très différents des définitions opérationnelles



Crédit photo : LISA

Exemple de concentrations en nombre



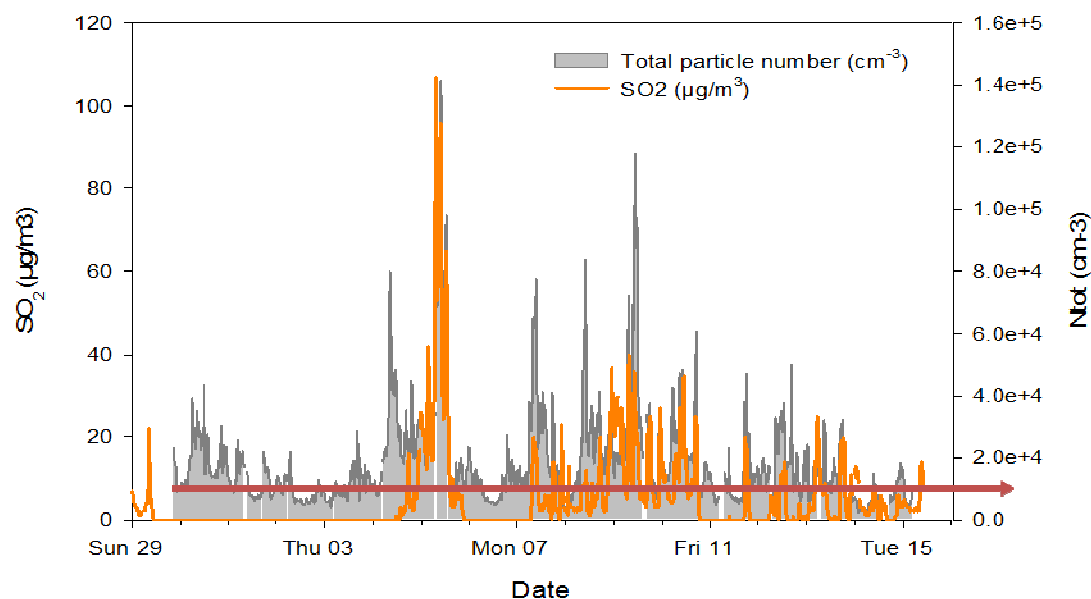
Passy, Février 2014

DECOMBIO / Ademe

Moyenne vers 10 000
particules par cm^3

PM10 moyen vers $36 \mu\text{g}/\text{m}^3$

10 – 1000 nm
(0,01 – 1,00 μm)
Data LCE



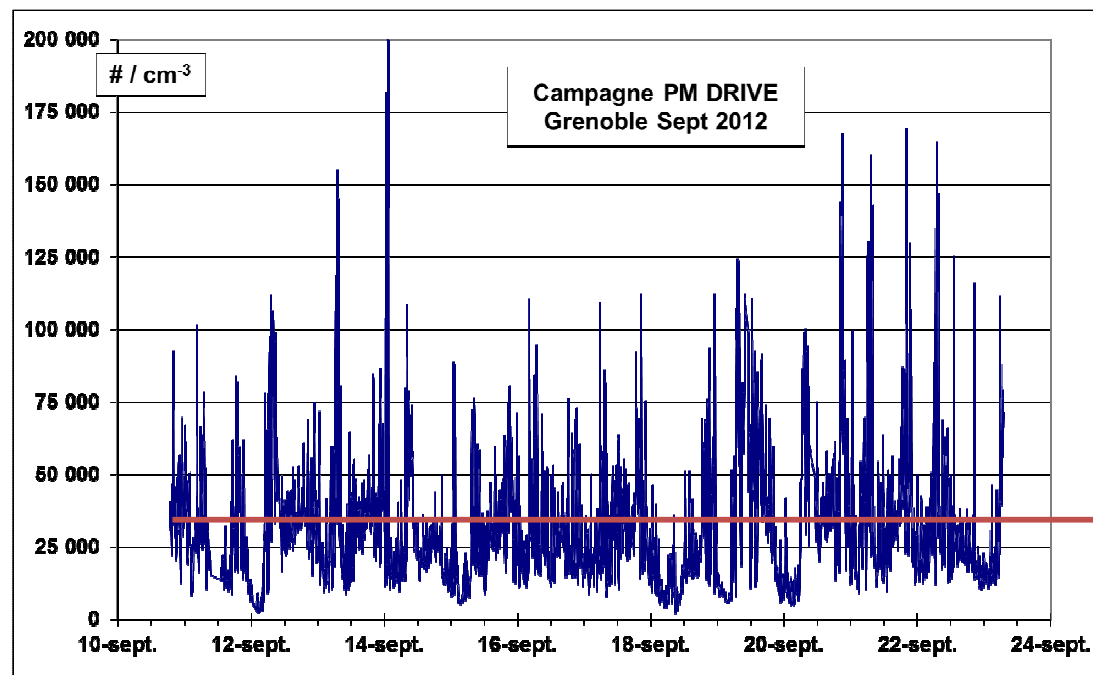
Marseille, été 2008

FORMES / Ademe

Moyenne vers 10 000
particules par cm^3

PM10 moyen vers $25\text{-}28 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Exemple de concentrations en nombre

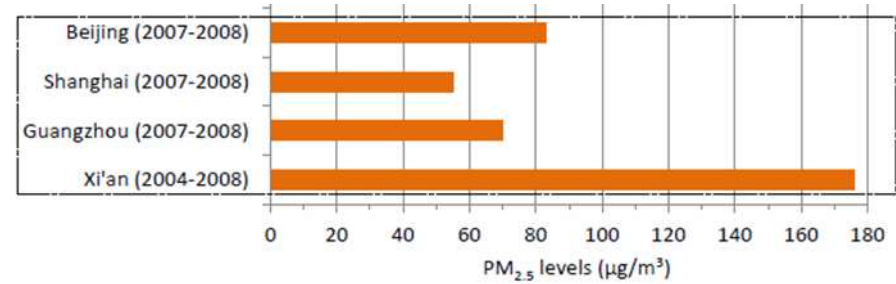
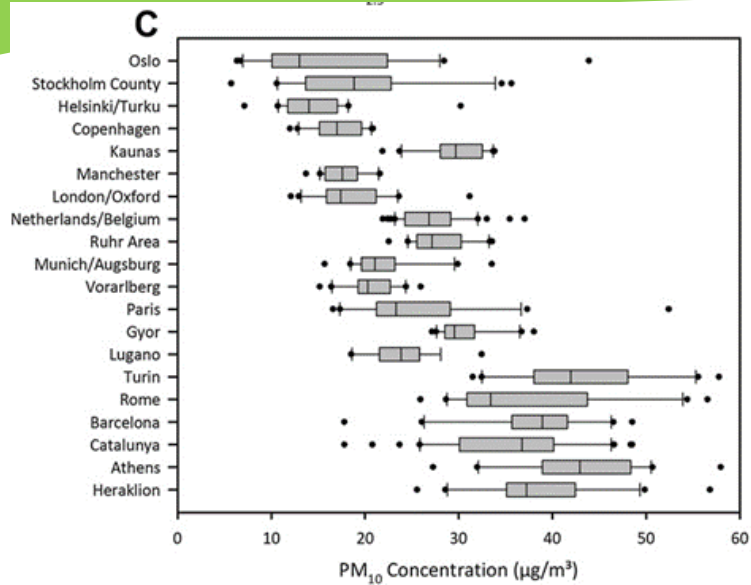


Campagne sur Grenoble
Mesures à 10 m de la Rocade
Sept 2011
MOCOPO / Ademe
Data LCE

PM₁₀ vers 25-30 µg/m³
Moyenne vers 35 000
particules par cm³

- Extrême variabilité à court terme
- Pics intenses mais « brefs »
- Quelle gamme de diamètre prendre en compte ?
- Difficulté de la mesure (et de la calibration)

Exemples de concentrations en masse

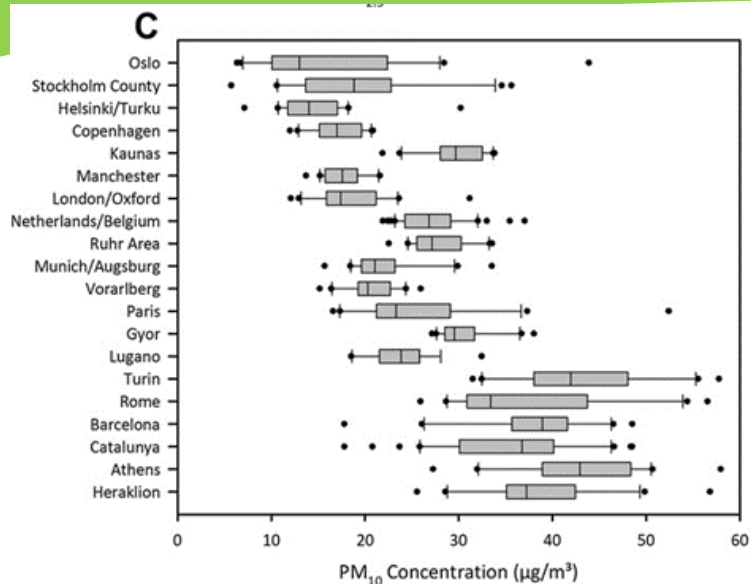


CIRC, mono 109, 2015

EU : moyenne annuelle 2009-2010

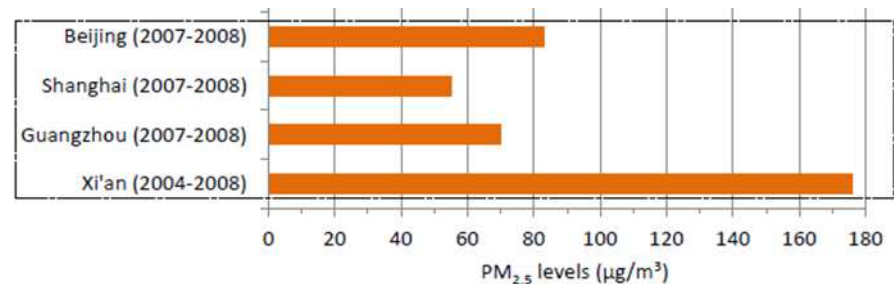
Passy : entre 23 et 28 µg/m³
en moyenne annuelle

Exemples de concentrations en masse



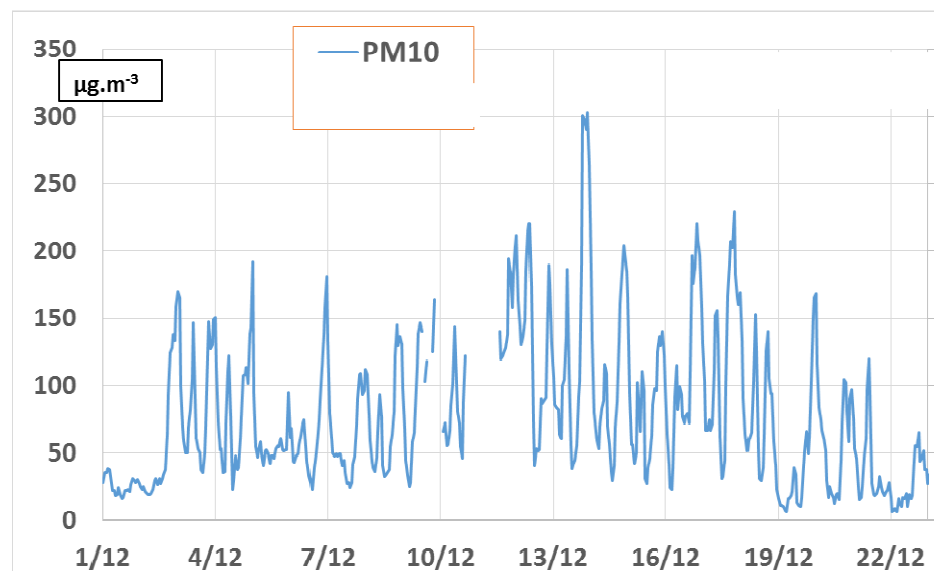
Passy : entre 23 et 28 µg/m³
en moyenne annuelle

Passy
Moyennes horaires
Décembre 2013



CIRC, mono 109, 2015

EU : moyenne annuelle 2009-2010



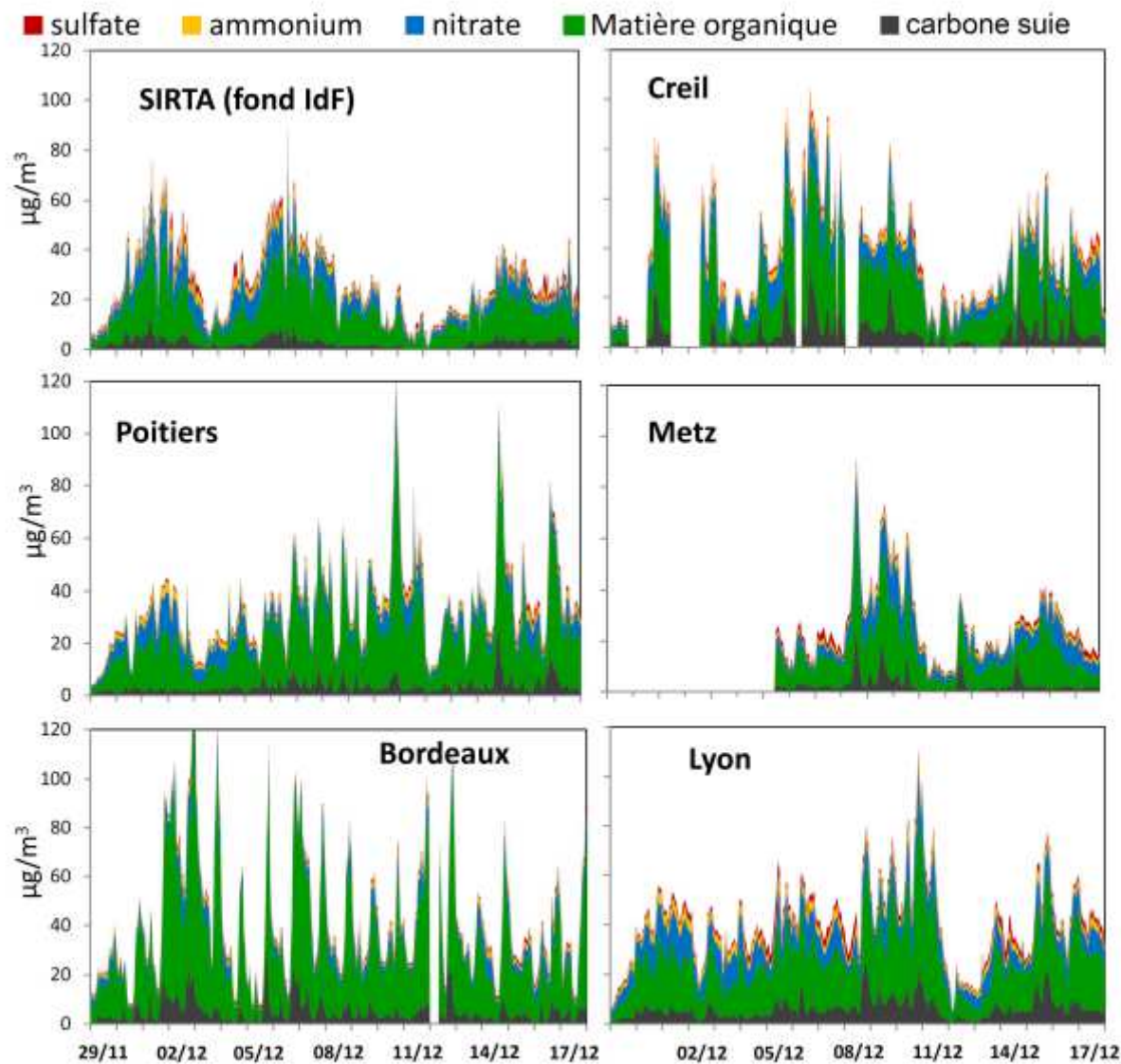
Composition chimique des PM

- La composition est fonction des émissions et des évolutions
- Elle est donc différente selon les classes de taille
- Il est possible de réaliser des caractérisations chimiques
 - *globales (PM10, PM2,5,)*
 - *par classes de taille*

Composition chimique des PM

- La composition est fonction des émissions et des évolutions
- Elle est donc différente selon les classes de taille
- Il est possible de réaliser des caractérisations chimiques
 - *globales (PM10, PM2,5,)*
 - *par classes de taille*
- **La caractérisation chimique peut se faire**
 - « **En ligne** » : spectro de masse (ACSM, AMS, ..), AE33, ..
Limitations des espèces mesurées, des gammes de taille, technicité des appareillages, coût à l'achat, Mais résultats en temps quasi réel, bonne résolution temporelle, ...

Composition chimique des PM



- Mesures par ACSM et AE33
 - PM1 + PM2,5
 - 9 instruments en France
 - Temps réel sur qqes min
 - Pas d'indication des sources
-
- Episode sur Déc 2016

Figure 3: variations temporelles des espèces chimiques majeures des particules fines sur 6 sites de fond (péri-)urbain du dispositif CARA. Mesures ACSM (en PM1) et AE33 (en PM2.5) (courbes empilées).

Composition chimique des PM

- La composition est fonction des émissions et des évolutions
- Elle est donc différente selon les classes de taille
- Il est possible de réaliser des caractérisations chimiques
 - globales (*PM10, PM2,5,*)
 - par classes de taille
- **La caractérisation chimique peut se faire**
 - « **En ligne** » : spectro de masse (ACSM, AMS, ..), AE33, ..
Limitations des espèces mesurées, des gammes de taille, technicité des appareillages, coût à l'achat, Mais résultats en temps quasi réel, bonne résolution temporelle, ...
 - « **Au laboratoire** » : collecte sur filtre et analyse au laboratoire
Très large gamme d'espèces ... Mais artéfacts de collecte possibles, résolution temporelle plus faible, coût des analyses, pas en direct

Composition chimique des PM

Nombreux moyens d'investigation

- Analyses globales
- Analyses moléculaires
- Analyses de propriétés spécifiques
 - *Isotopie, groupements fonctionnels, ...*
- Enormément de moyens différents mis en œuvre
- En constante évolution
- Particulièrement pour la partie organique

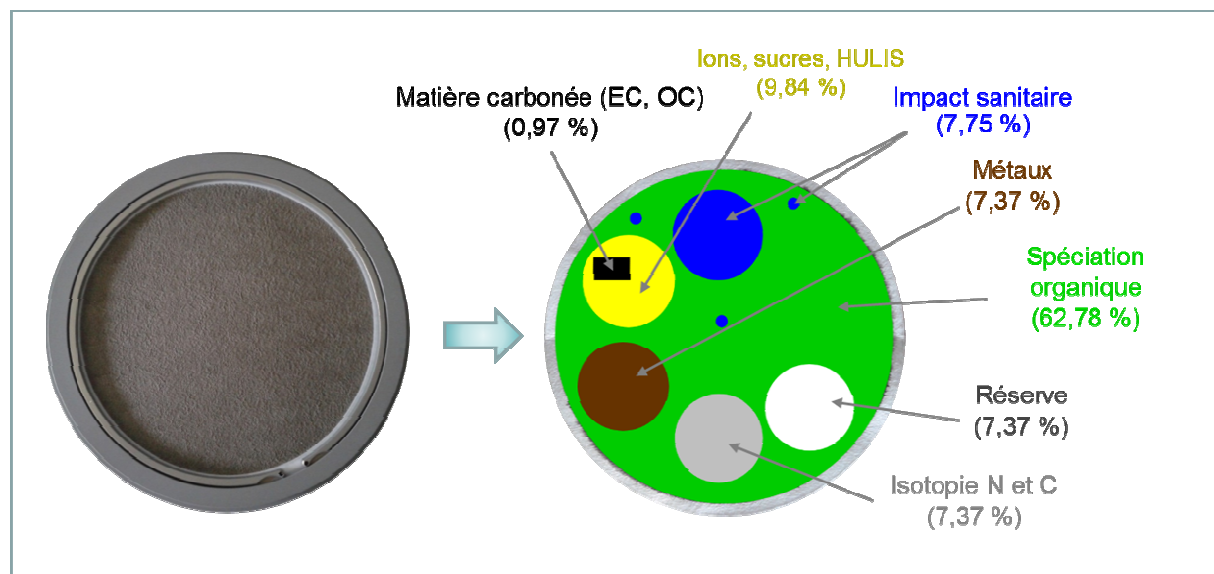
Diapositive 23

j1

jaffrelj; 11/06/2016

Exemples de moyens mis en œuvre

Analyses à l'IGE et au LCME



« HiVol »

Filtres de 15 cm de φ

Débit de 30 m³ / hr

24 hr = 720 m³

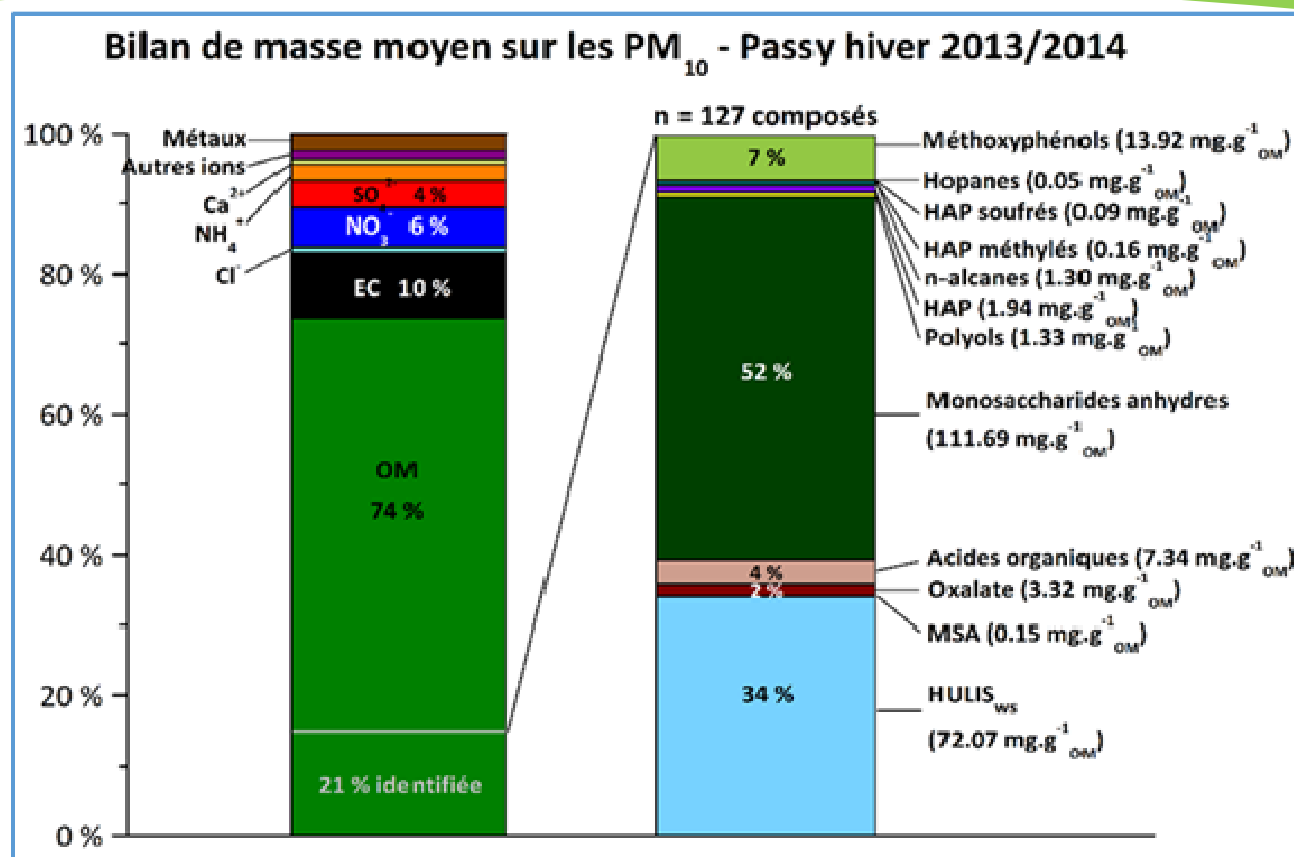
15 – 30 mg de matière

Env 8-9 analyses

Env 160 espèces en standard

Analyses de traces

Exemple de composition chimique



Programme Primequal DECOMBIO ; Thèse F Chevier

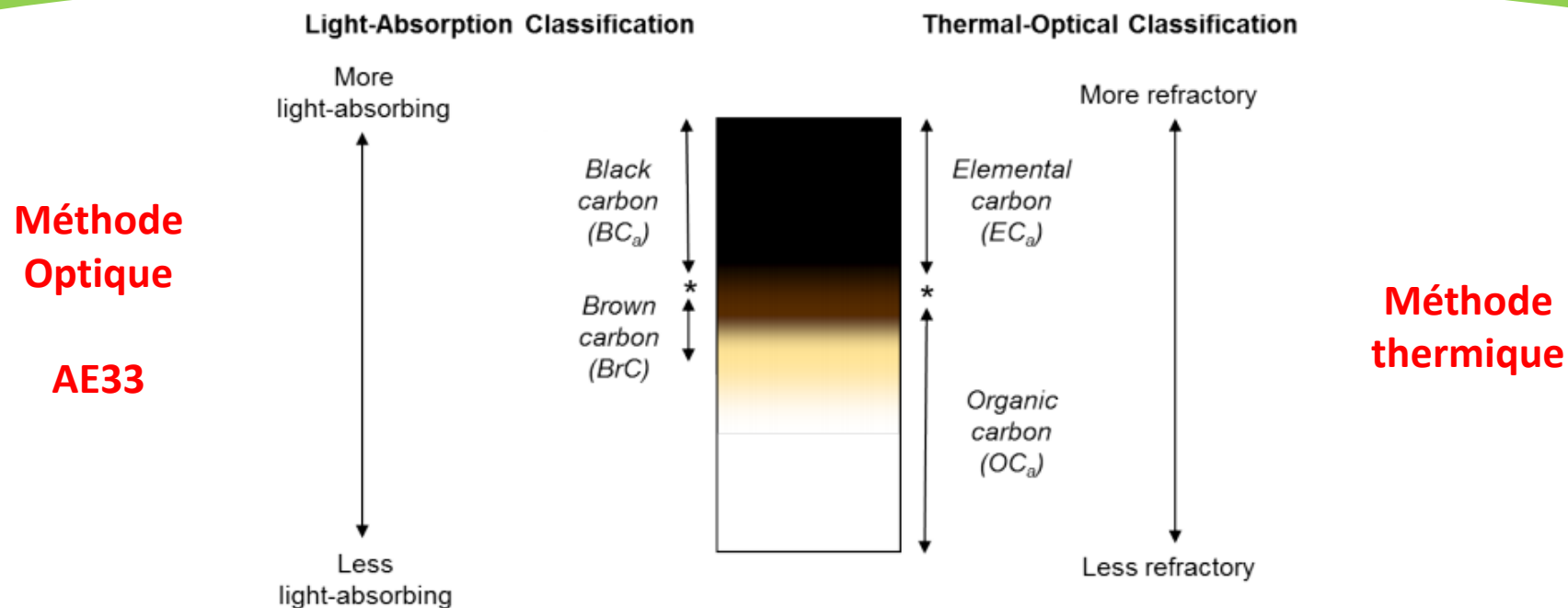
- Ce bilan est dominé par la composante carbonée (85%)
- 21% de détermination est déjà un excellent résultat
- Traceurs de la combustion de biomasse domestique

Matière carbonée (OC + EC)



- Continuité entre le carbone élémentaire (EC « les suies ») et le carbone organique (OC)
- Des milliers d'espèces
- Très réactives et évolutives avec le vieillissement

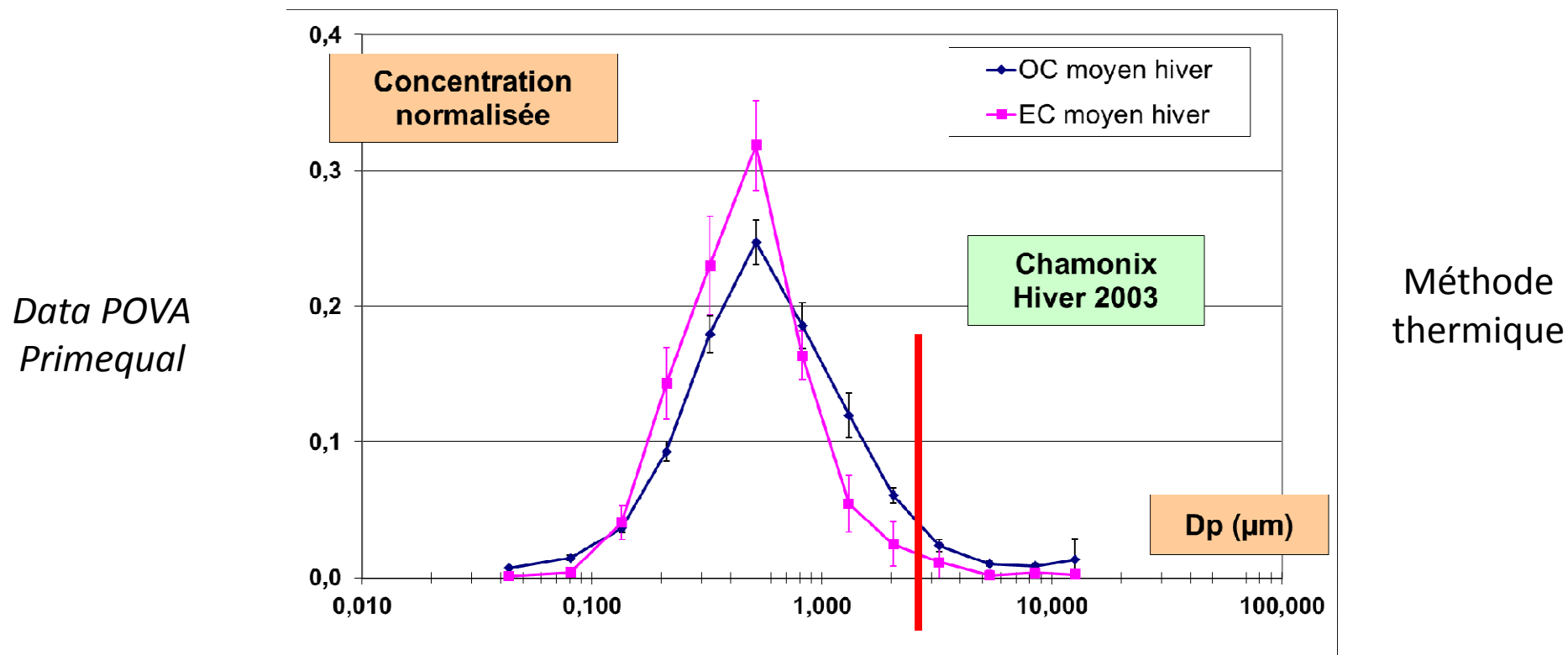
Matière carbonée (OC et EC)



- Séparation entre « EC » et « OC » définie par la méthode
- Appareil AE33 permet la mesure de EC en continu (< 1 min)
- Et la distinction entre
 - EC issu des fuels fossiles
 - Et EC venant de la combustion de la biomasse

Matière carbonée (OC et EC)

PM₁₀ ou PM_{2,5} ?



- Mesures à Chamonix en hiver 2003 (moyenne de 7 échantillons)
- 95 % de l'EC et de l'OC (en masse) sont dans des classes de taille < PM_{2,5}
- Centré vers 0,5 μm

Composition chimique des PM

Nombreux intérêts des analyses chimiques

- Caractérisation du bilan de masse
(Espèces ioniques, carbonées, élémentaires)
- Suivi d'une espèce chimique spécifique pour en comprendre le cycle de vie / l'impact sur les milieux
- Quantification de traceurs de sources pour déterminer leurs contributions
(Etude des profils chimiques à la source)
- Etc

Diapositive 29

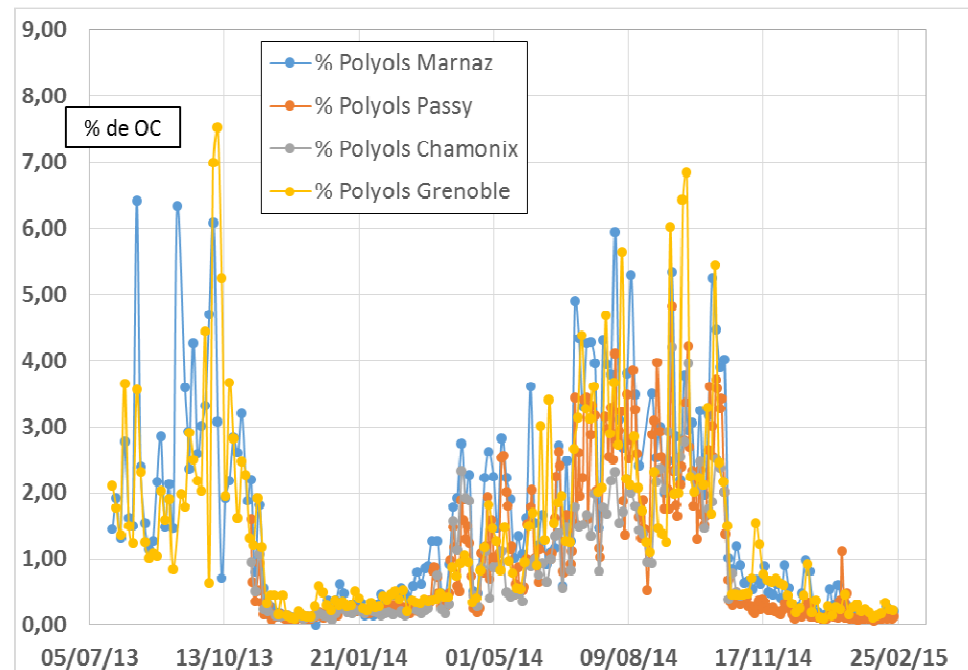
j1

jaffrelj; 11/06/2016

Traceurs - indicateurs

- Les polyols sont des traceurs de l'activité biogénique (*de certains micro-organismes*)
- Ils ont une dynamique du signal régionalement similaire
- C'est une source estivale importante de matière organique (et de PM₁₀)

Somme
arabitol
+
mannitol



Grenoble
-
Arve :
130 km

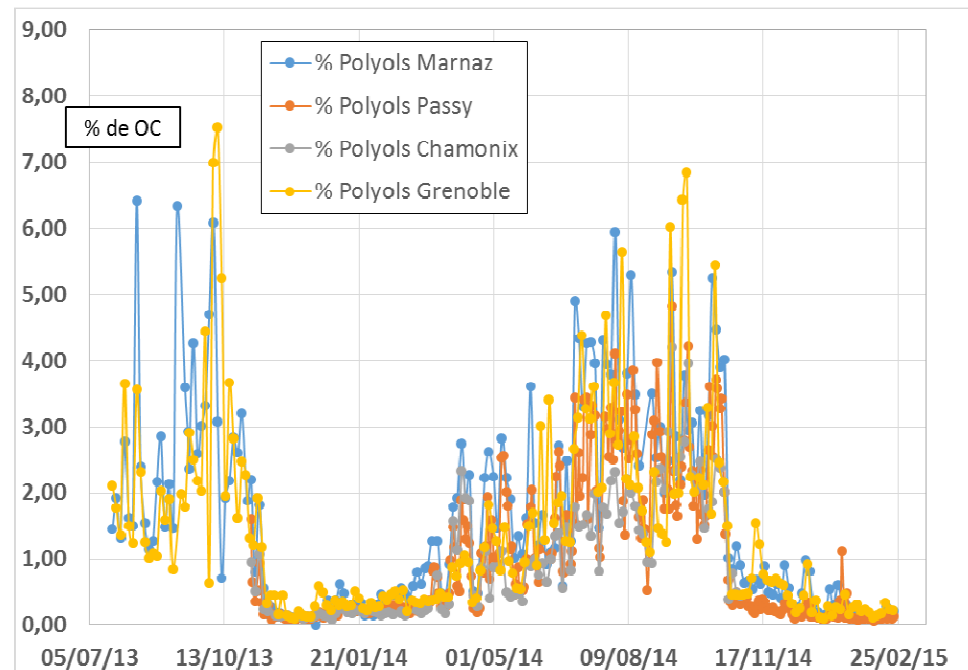
DECOMBIO

Données sur Grenoble
obtenues en
collaboration avec le
LCSQA dans le cadre
de CARA

Traceurs - indicateurs

- Les polyols sont des traceurs de l'activité biogénique (*de certains micro-organismes*)
- Ils ont une dynamique du signal régionalement similaire
- C'est une source estivale importante de matière organique (et de PM₁₀)

Somme
arabitol
+
mannitol



Grenoble
-
Arve :
130 km

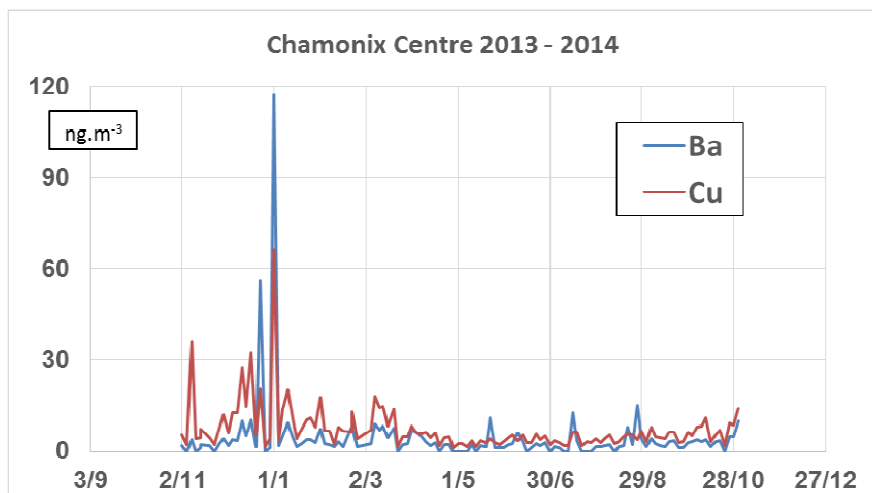
DECOMBIO

Données sur Grenoble
obtenues en
collaboration avec le
LCSQA dans le cadre
de CARA

- **De très nombreux autres traceurs organiques**
- **Biogéniques et anthropiques**

Traceurs - indicateurs

Traceurs inorganiques

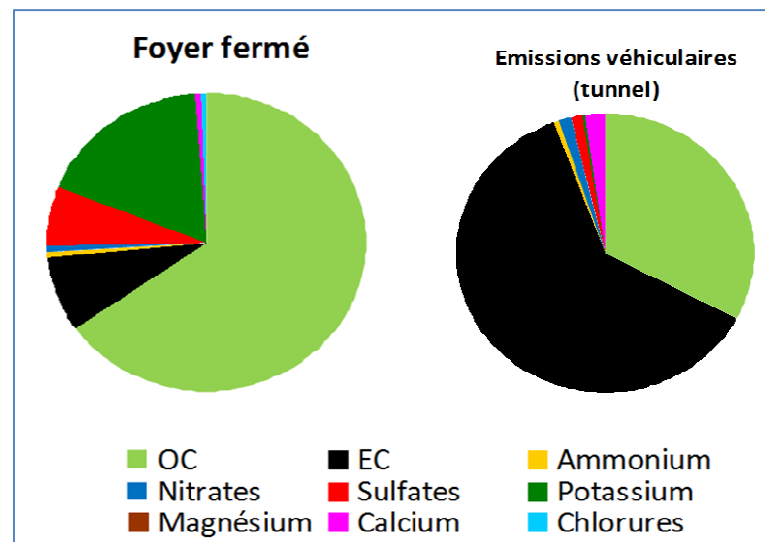


Programme Primequal DECOMBIO

Ba : couleur verte
Cuivre : couleur bleue
des feux d'artifices

Interdits en 2015 – 2016
à Chamonix

Profils chimiques caractéristiques



Thèse C Piot
(2011)

El Haddad et al.,
(2009)

Partie II

Méthodes de quantification
des contributions des sources des PM

Synthèse nationale

Programme ADEME SOURCES – Pilotage LCSQA

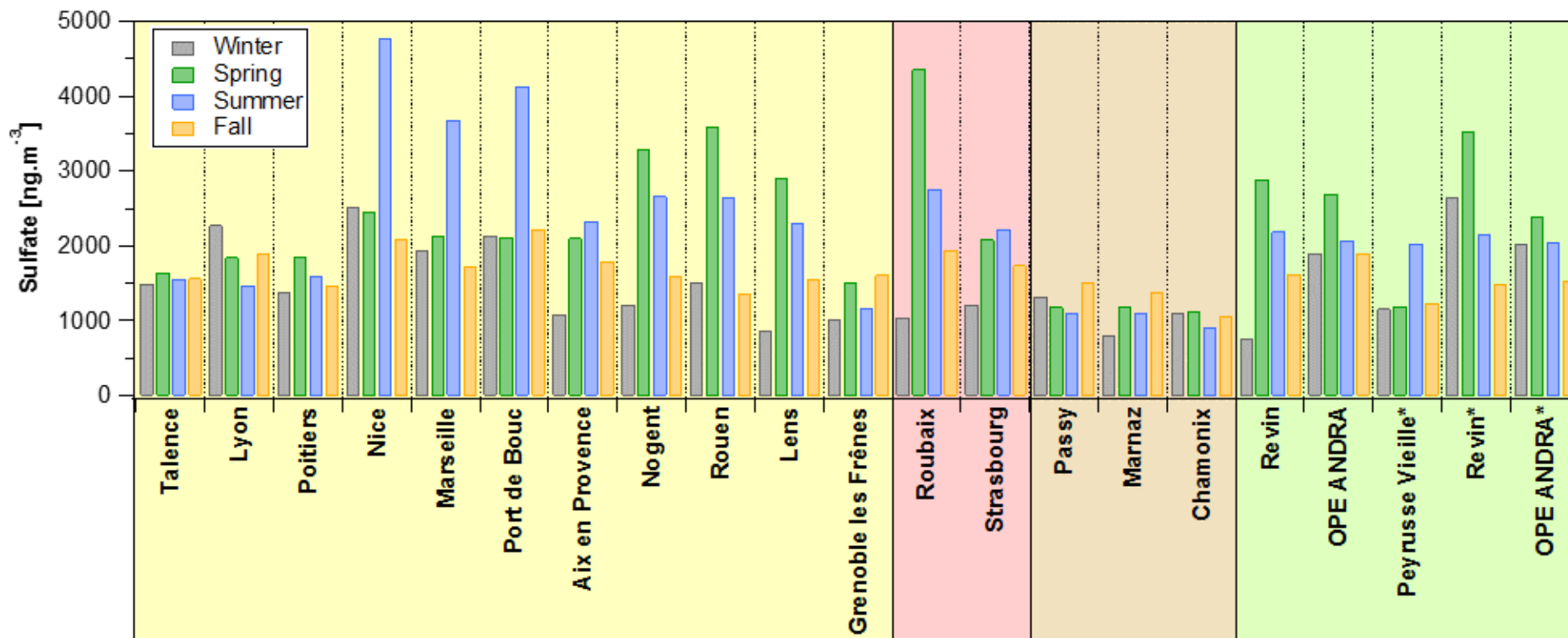


- Une vingtaine de sites
- Au moins 1 an d'étude
- Une très large caractérisation chimique
- Prélèvements et analyses homogènes
- Pas forcément les mêmes années
- Rapports sur les sites web LCSQA et IGE depuis quelques semaines

<https://www.lcsqa.org/rapport/2016/ineris/programmes-recherche-experimentaux-etude-sources-pm-air-ambiant>

<https://www.lcsqa.org/rapport/2016/ineris/traitement-harmonise-jeux-donnees-multi-sites-etude-sources-pm-positive-matrix-f>

Synthèse nationale

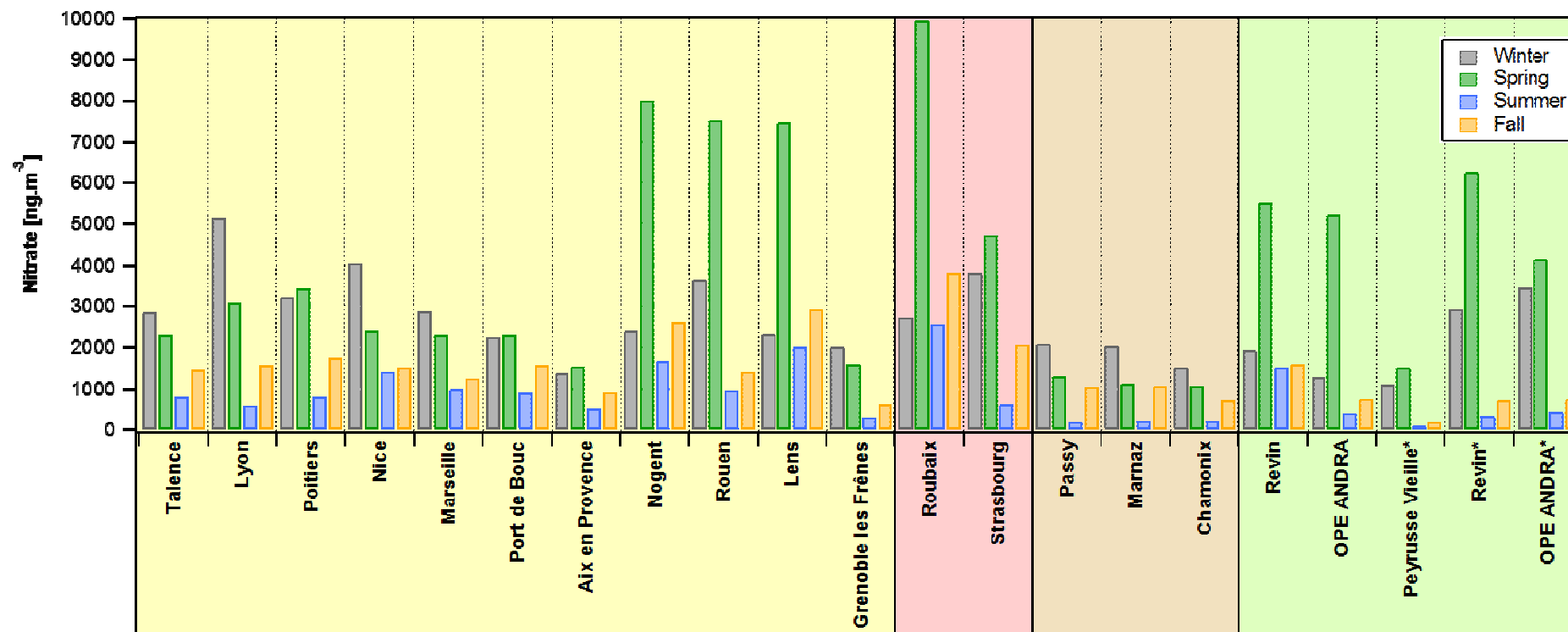


Programme ADEME SOURCES – Pilotage LCSQA

Sulfate
(Oxydation du SO₂)

Chacune des
barres représente
au moins 25
mesures

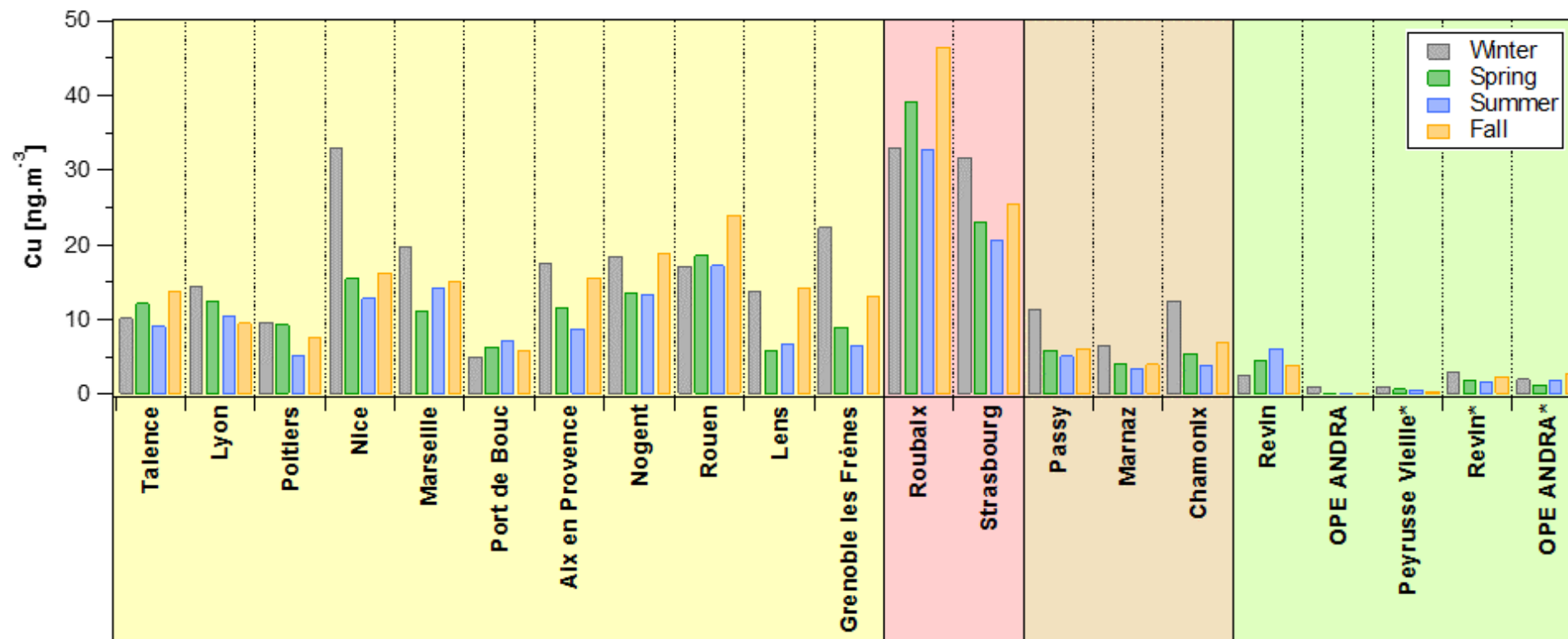
Synthèse nationale



Programme ADEME SOURCES – Pilotage LCSQA

Nitrate
(Oxydation des NO_x)

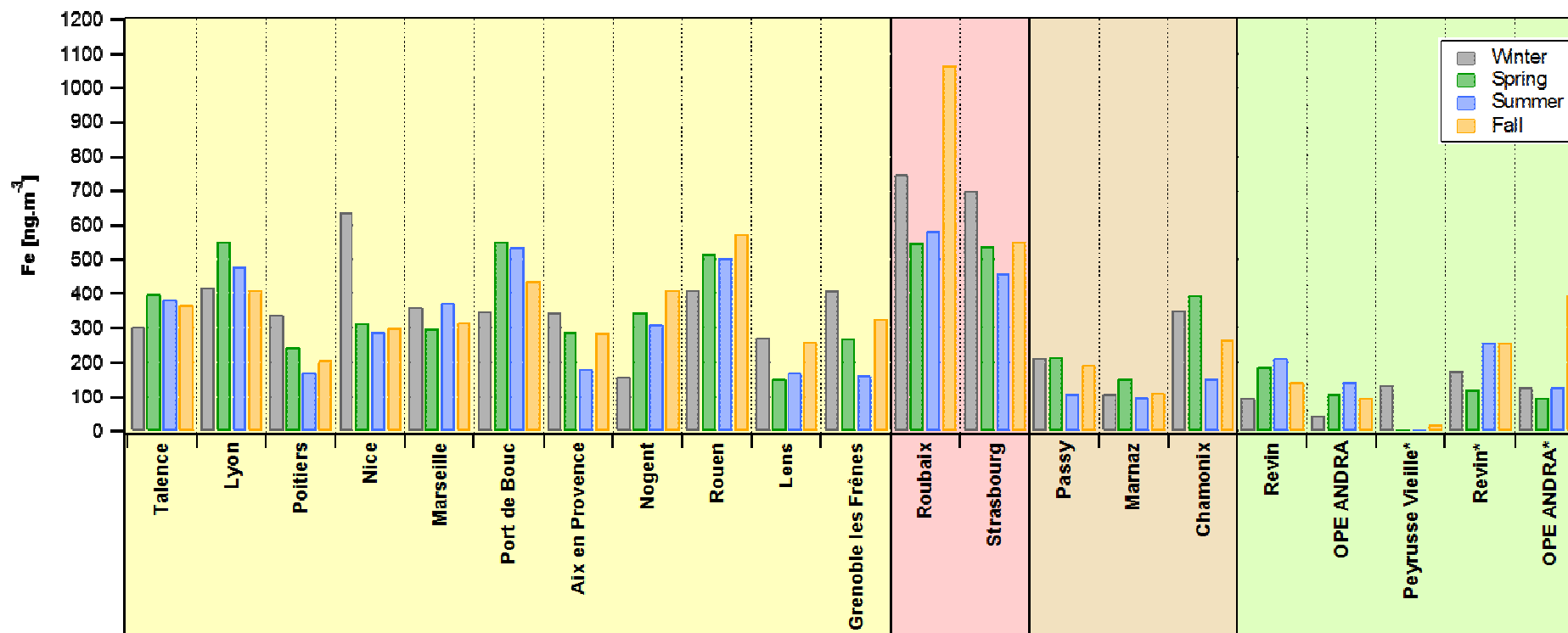
Synthèse nationale



Programme ADEME SOURCES – Pilotage LCSQA

Usure des freins
(et feux d'artifices)

Synthèse nationale

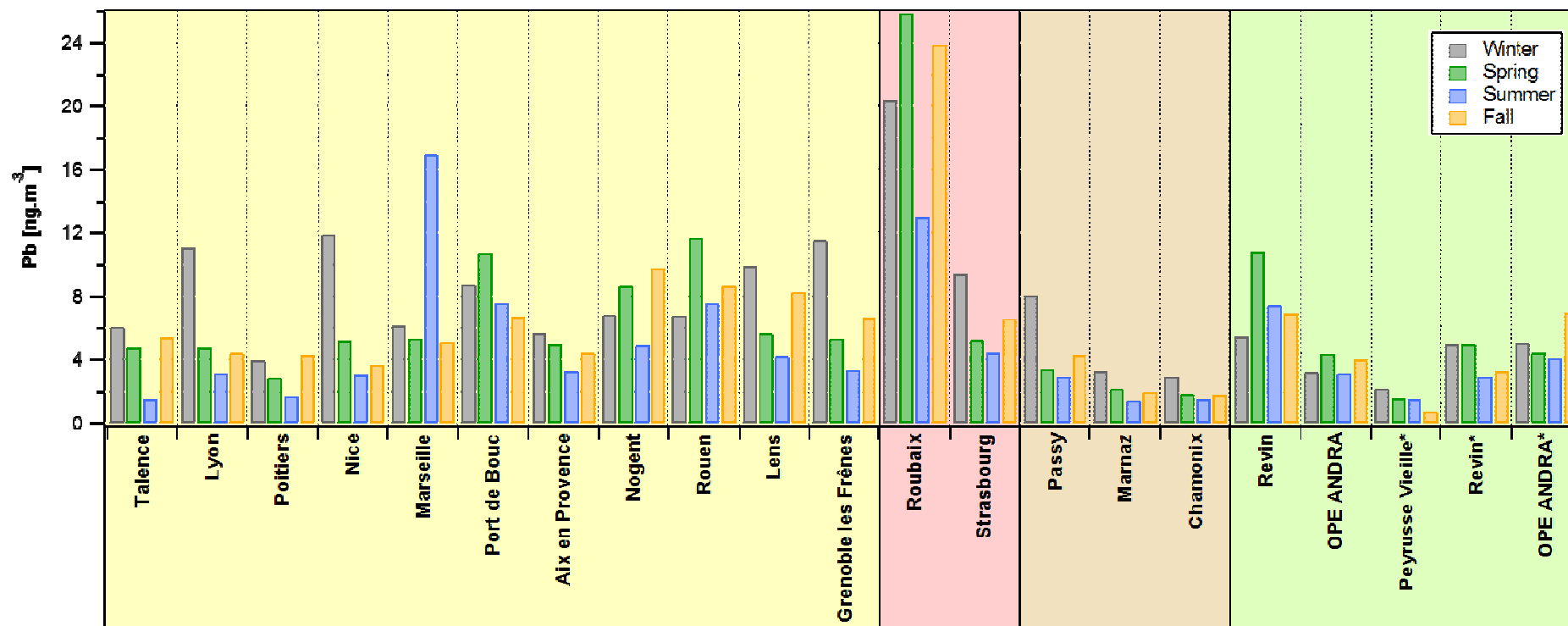


Programme ADEME SOURCES – Pilotage LCSQA

Fer :

Beaucoup de sources, dont poussière du sol

Synthèse nationale

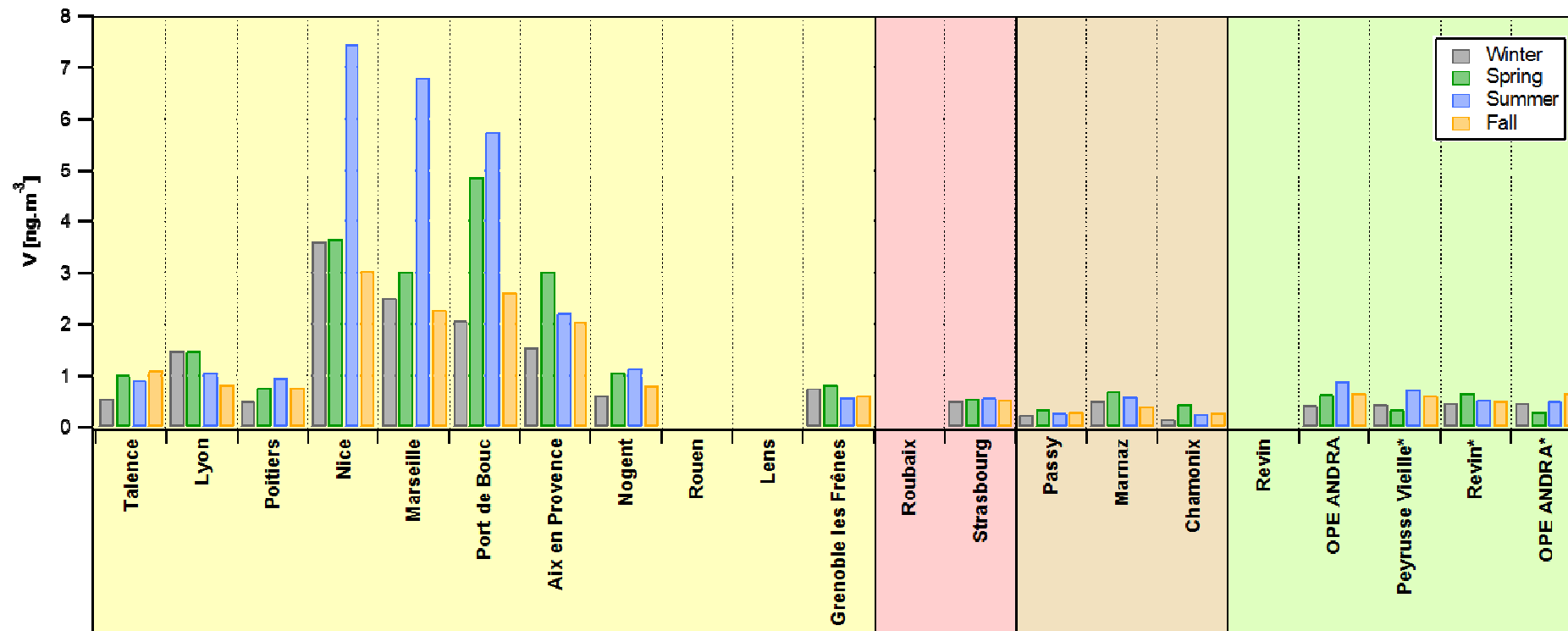


Programme ADEME SOURCES – Pilotage LCSQA

Plomb

Beaucoup de sources, dont poussière du sol, industries

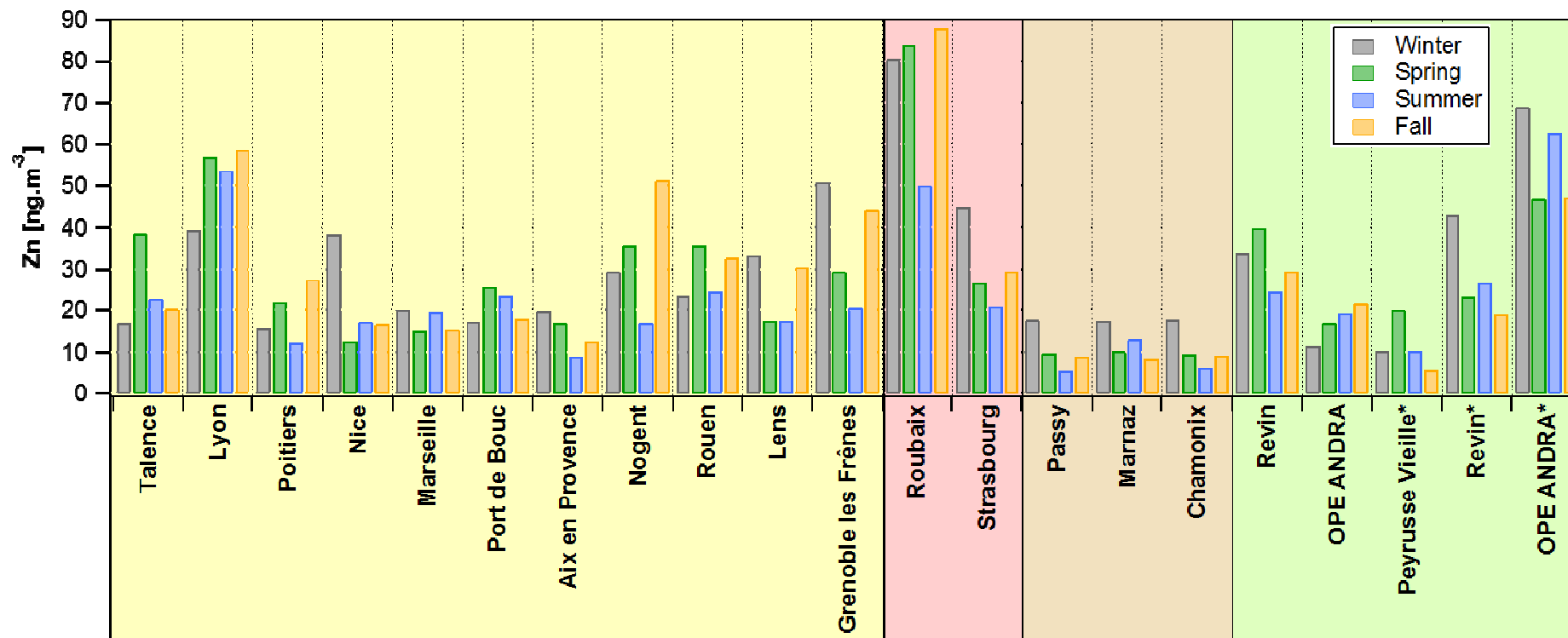
Synthèse nationale



Programme ADEME SOURCES – Pilotage LCSQA

Vanadium
Combustion des fuels lourds

Synthèse nationale

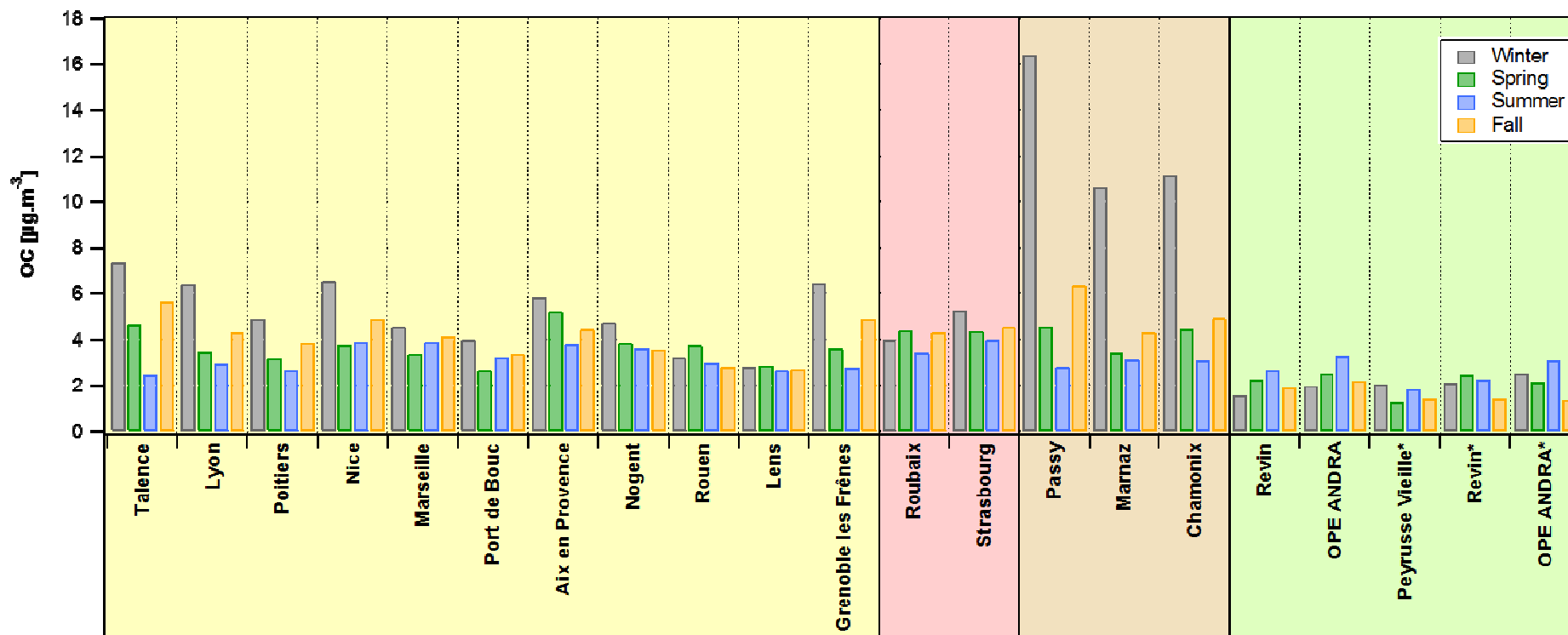


Programme ADEME SOURCES – Pilotage LCSQA

Zinc

Emissions véhiculaires, industries, etc

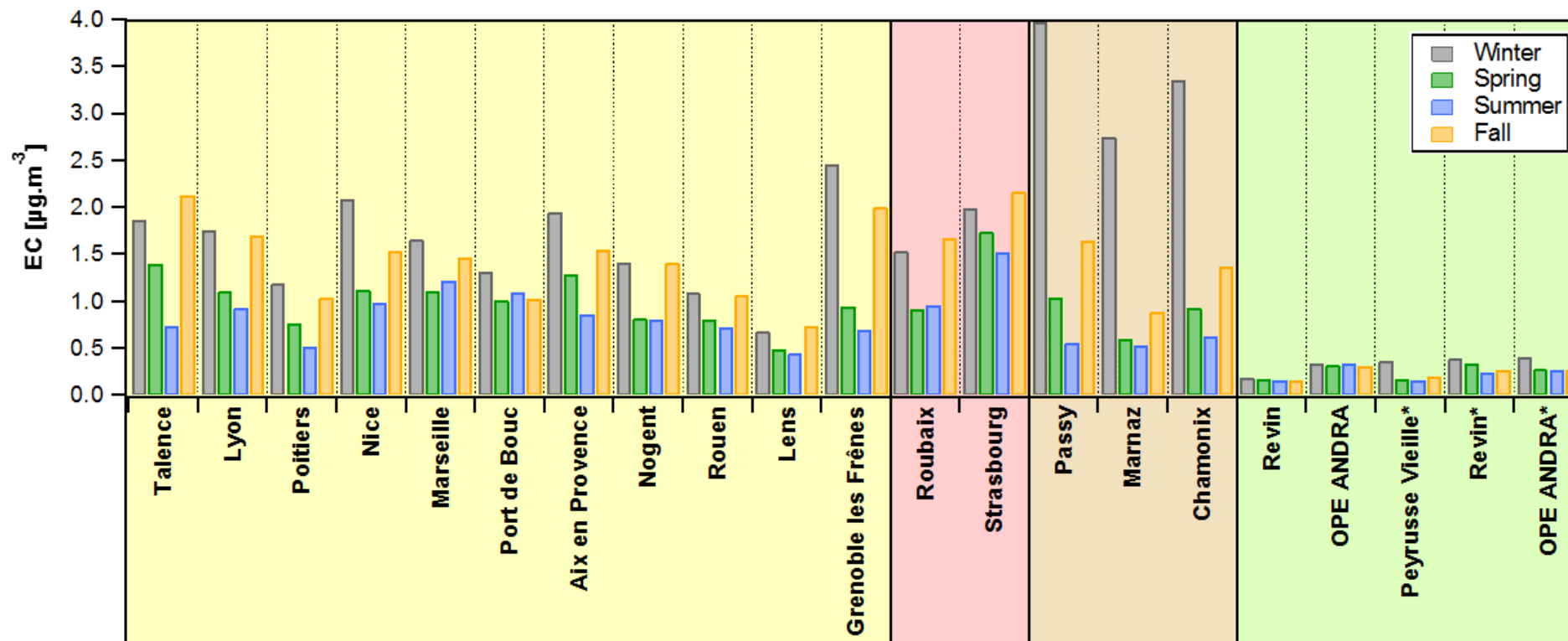
Synthèse nationale



Programme ADEME SOURCES – Pilotage LCSQA

OC
Combustions et autres sources

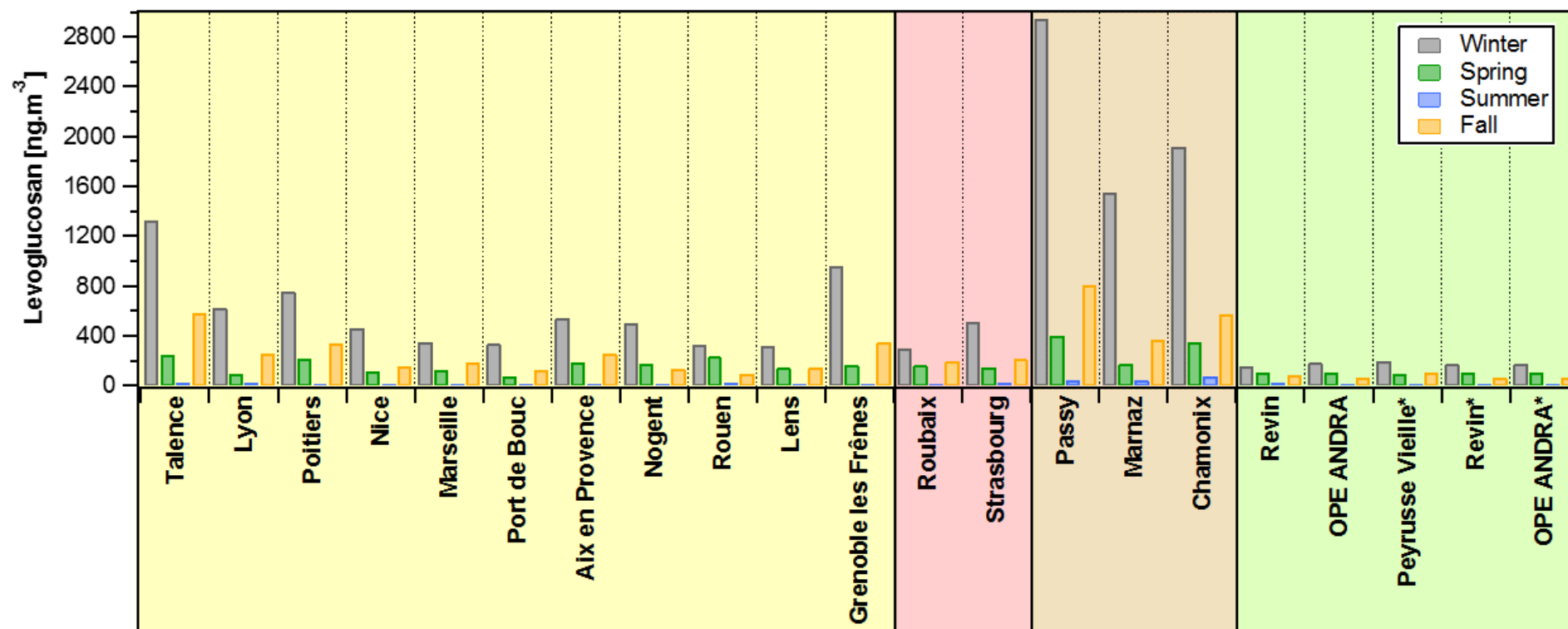
Synthèse nationale



Programme ADEME SOURCES – Pilotage LCSQA

EC
Combustions

Synthèse nationale

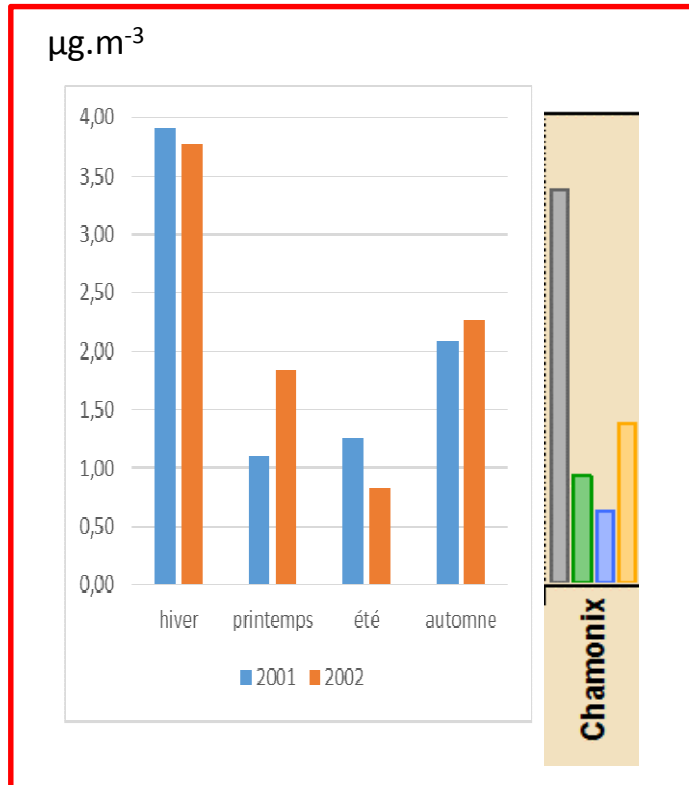


Programme ADEME SOURCES – Pilotage LCSQA

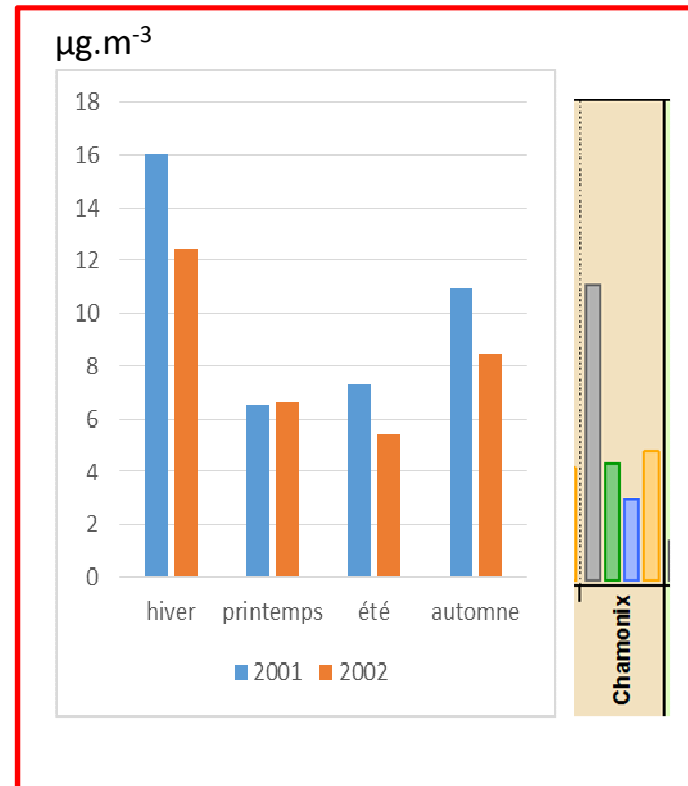
lévoglucosan
Combustions de biomasse

Comparaison « historique »

Chamonix en 2001/2002, 2002/2003 (tunnel fermé), et 2013/14

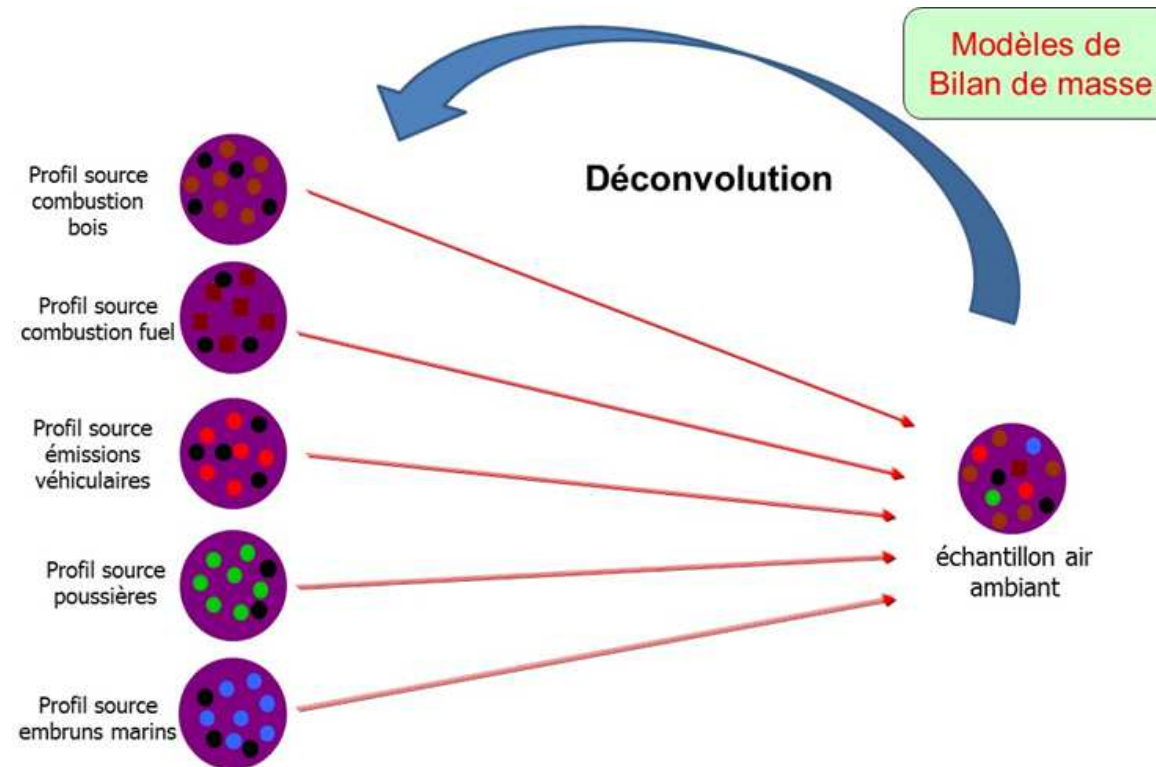


EC
Combustions



OC
Combustions et autres sources

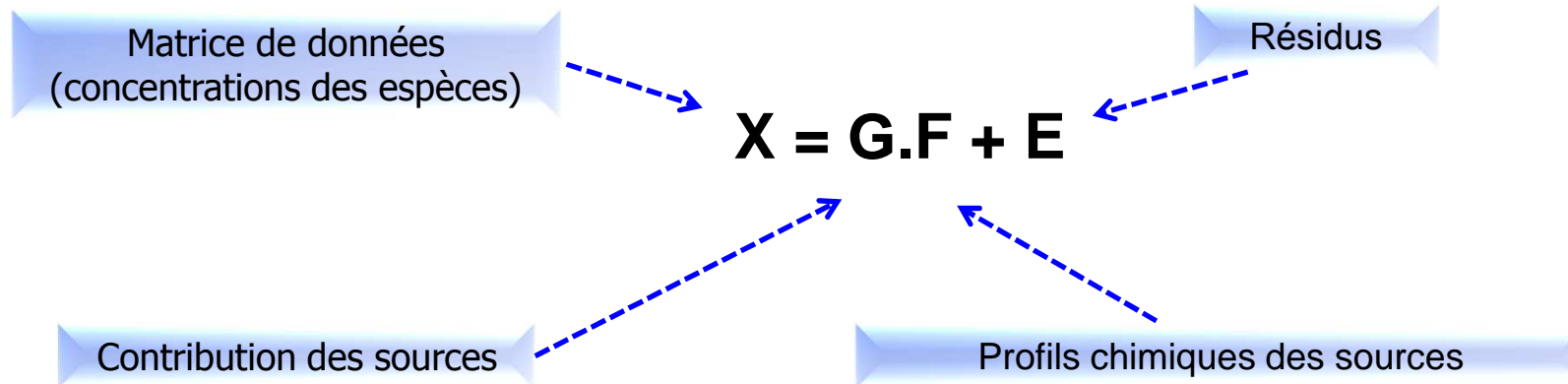
Quantification des sources des PM



- Compréhension des contribution des sources
- Intérêt du point de vue réglementaire pour aider aux actions des Plans de Protection de l'Atmosphère adaptés

Approche « Positive Matrix Factorization » PMF

PMF 5.0 (logiciel US - EPA)

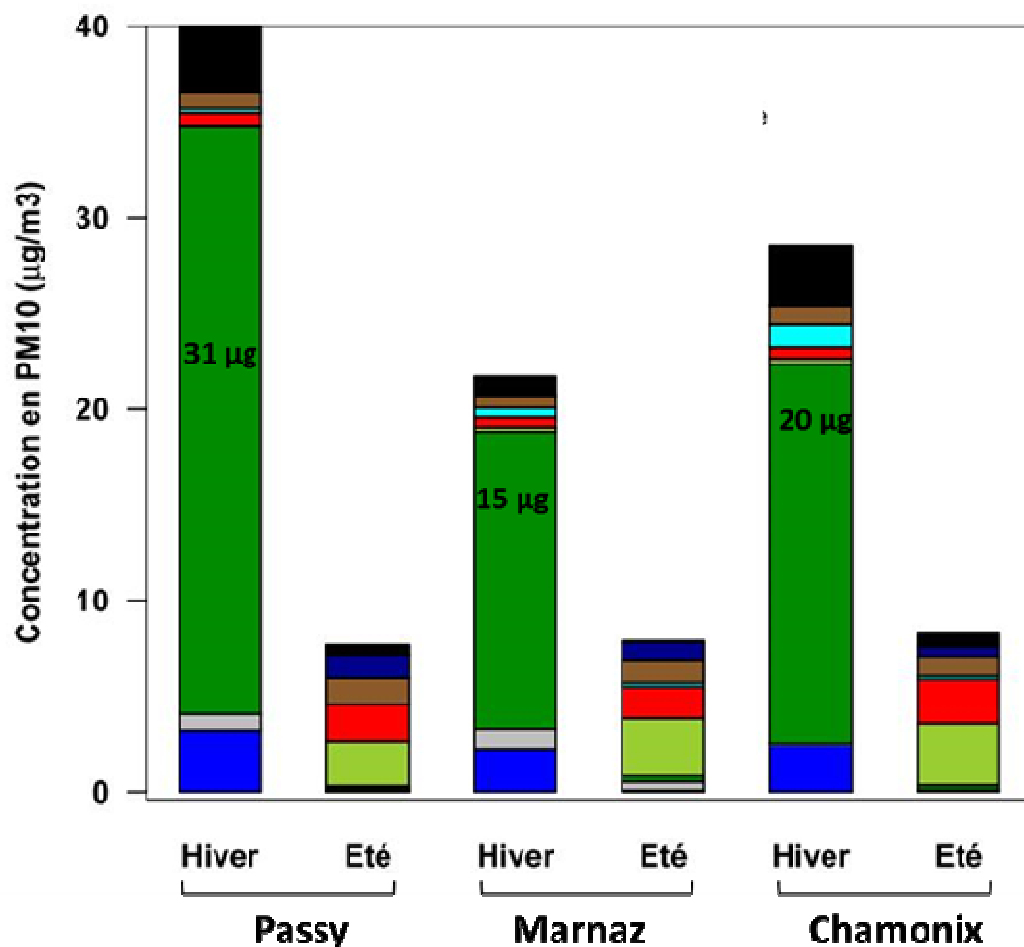


- **Matrice de données** : n échantillons pour p espèces chimiques
- **Matrice des profils de sources** : x sources pour p espèces chimiques
- **Matrice des contributions** : contributions des x sources pour chacun des n échantillons
- **Matrice associée des incertitudes de mesure**

Applications – cas de l'Arve

Prélèvements 1 jour sur 3 pendant 1 an
Environ 40 espèces chimiques sélectionnées
Solution à 9 facteurs de « sources »

Très bons indicateurs statistiques de stabilité des solutions etc ...



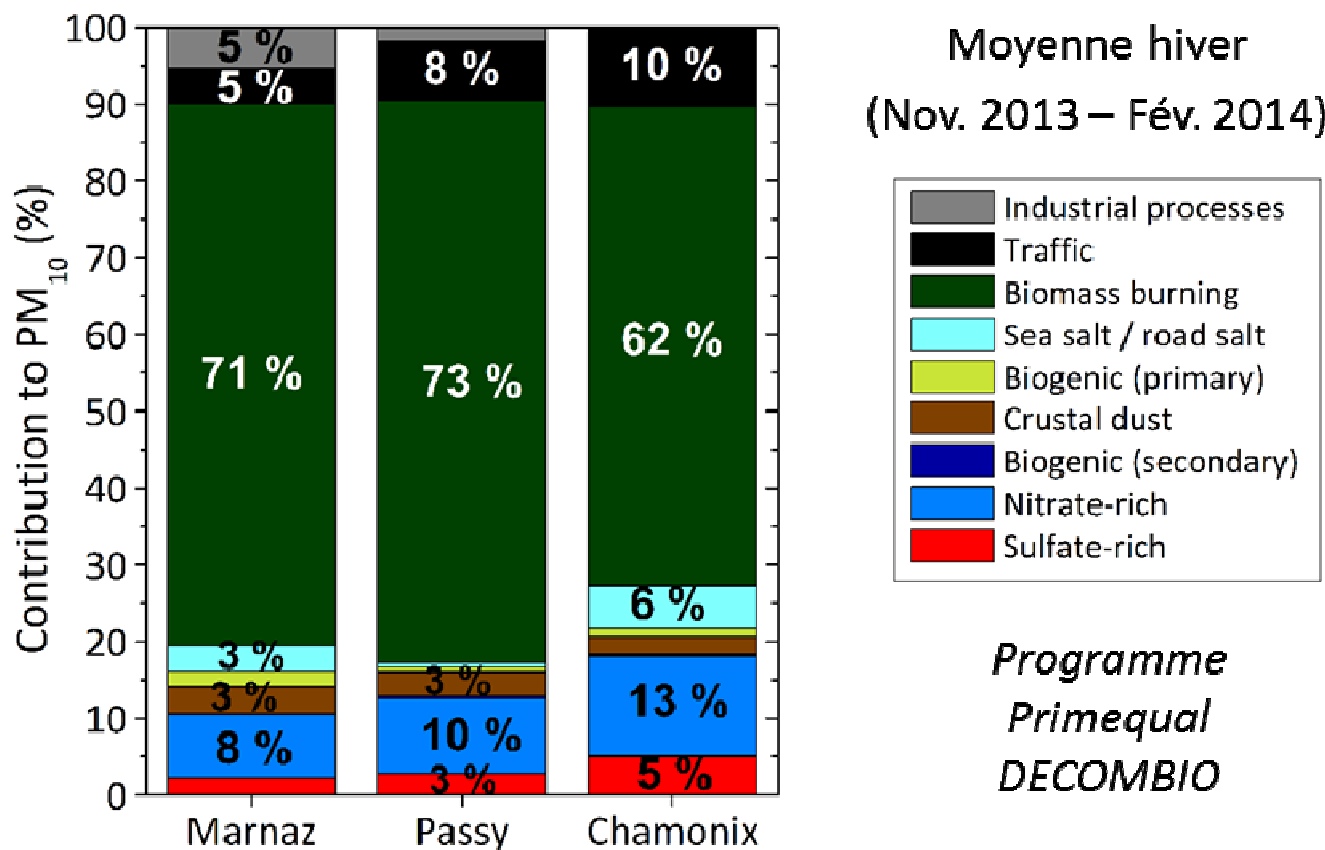
- Nitrate-rich
- Procédés industriels
- Combustion de la biomasse
- Biogéniques primaires
- Sulfate-rich
- Sel de mer/sel de route
- Poussières crustales
- Biogéniques secondaires
- Véhiculaires

Thèse Florie Chevrier, 2016

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01527559>

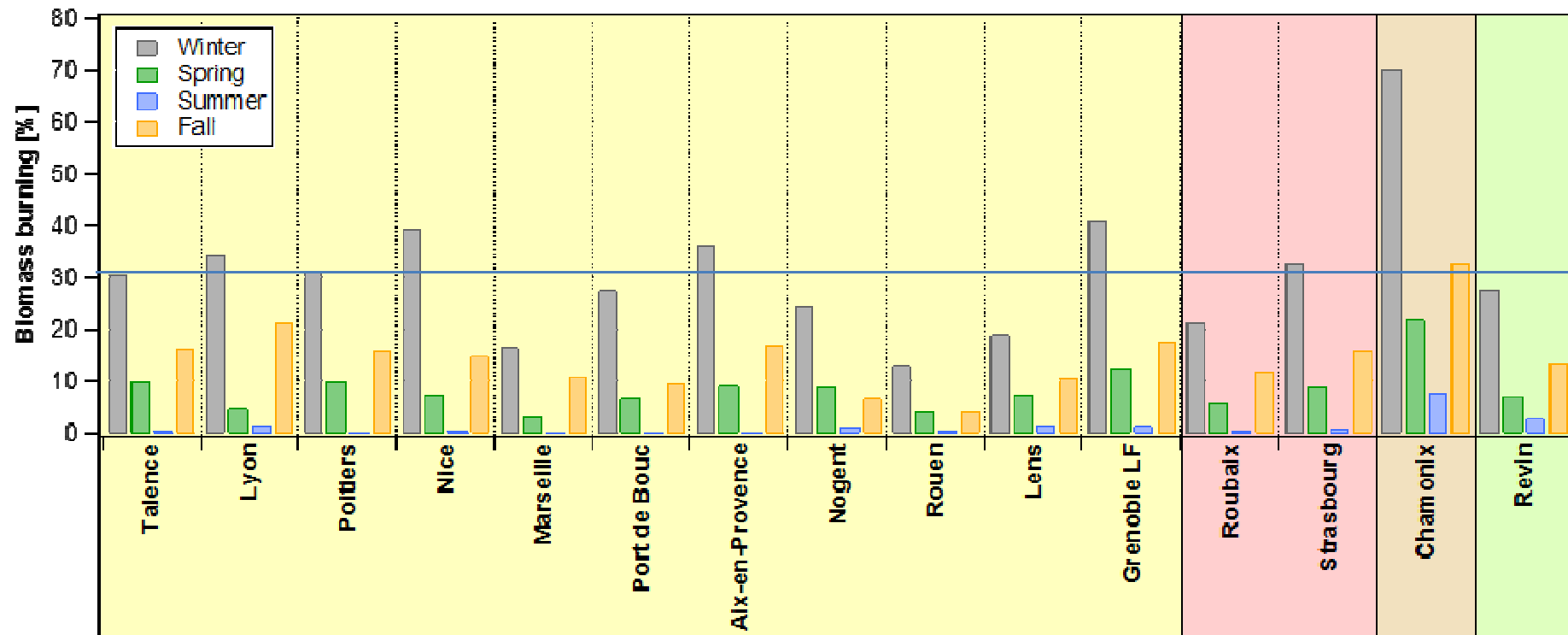
Applications – cas de l'Arve

Les mêmes données, en %



Synthèse « nationale » ...

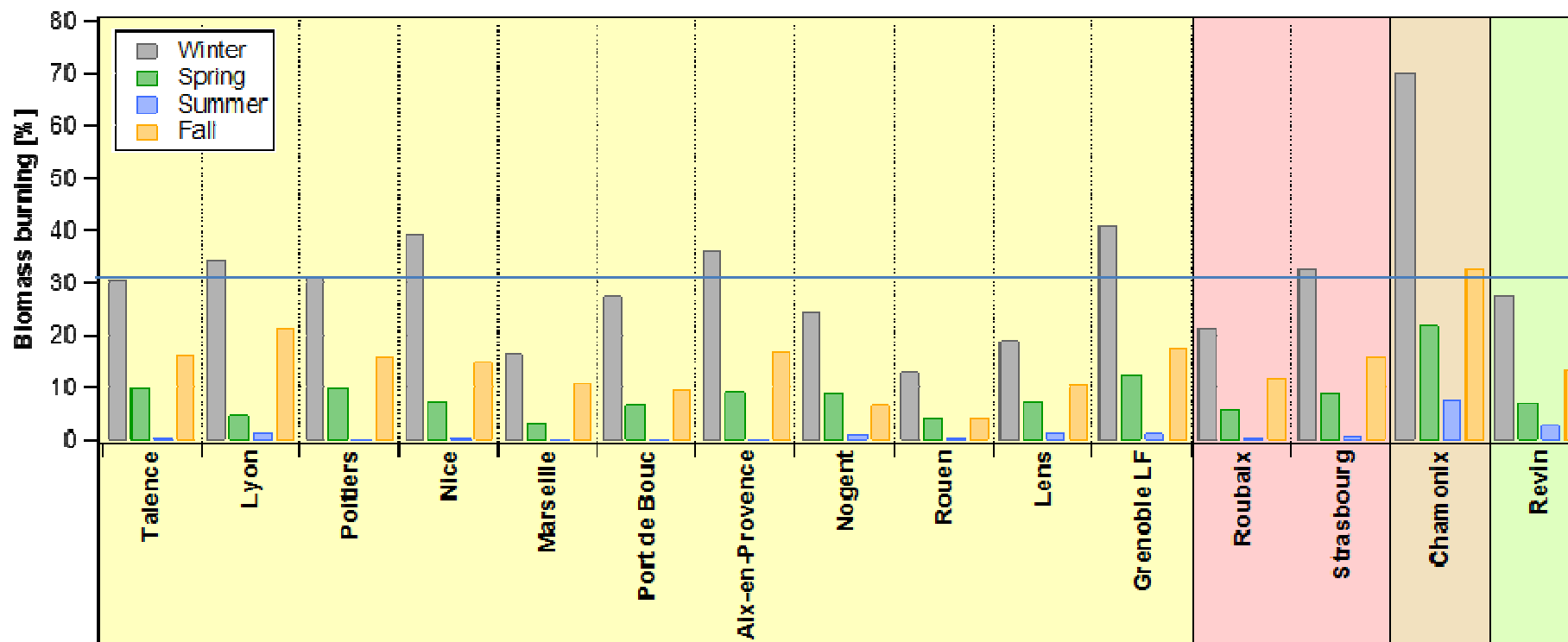
... sur la source « combustion de la biomasse »



Programme ADEME SOURCES – Pilotage LCSQA

Synthèse « nationale » ...

... sur la source « combustion de la biomasse »

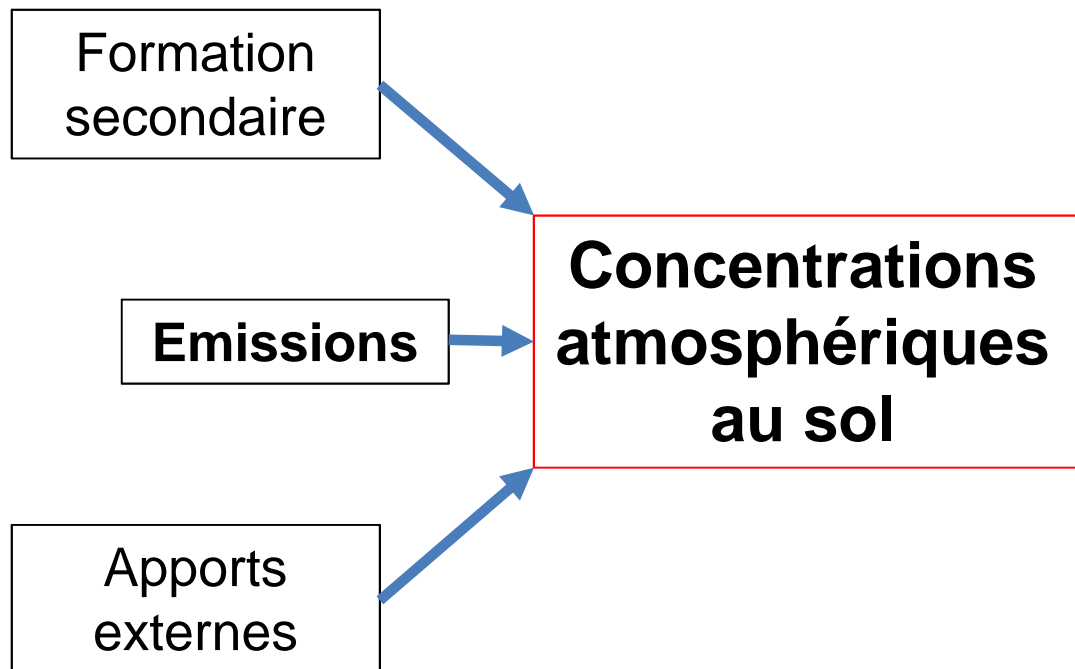


Programme ADEME SOURCES – Pilotage LCSQA

Spécificité de la Vallée de l'Arve ?

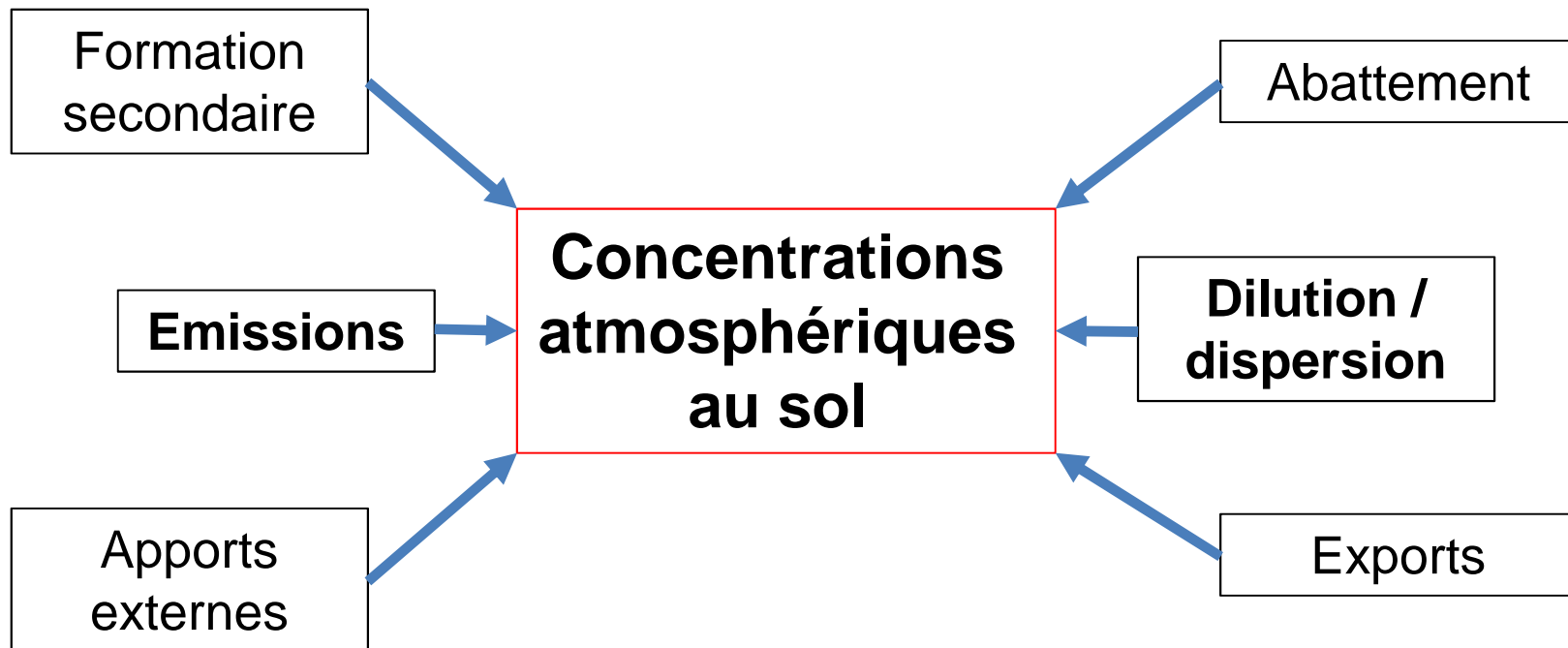
Influence de la météorologie

Les concentrations mesurées (au sol) dépendent de plusieurs paramètres



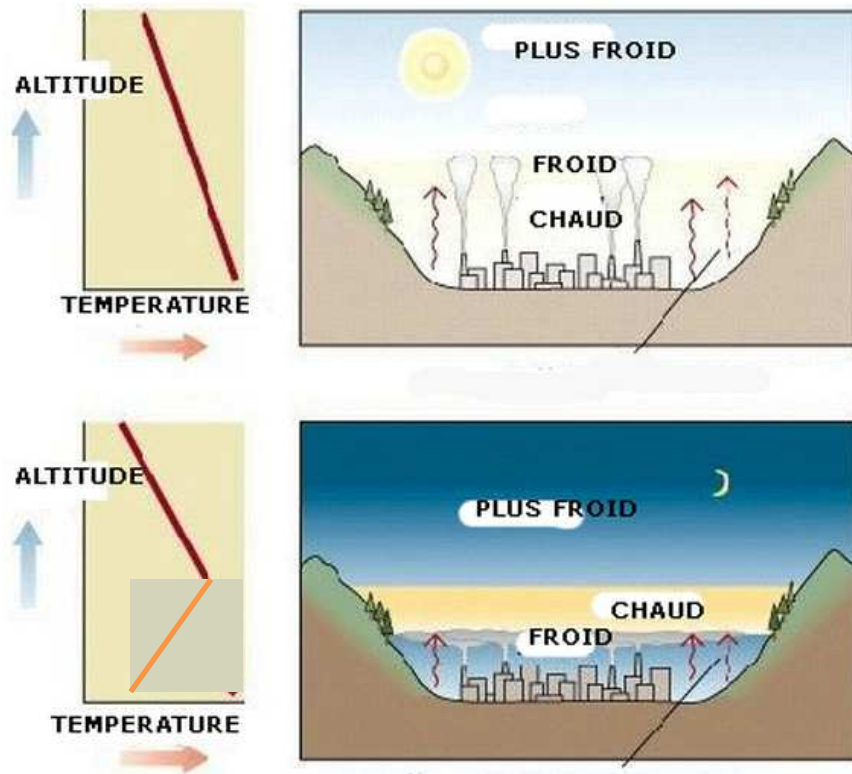
Influence de la météorologie

Les concentrations mesurées (au sol) dépendent de plusieurs paramètres



Météorologie

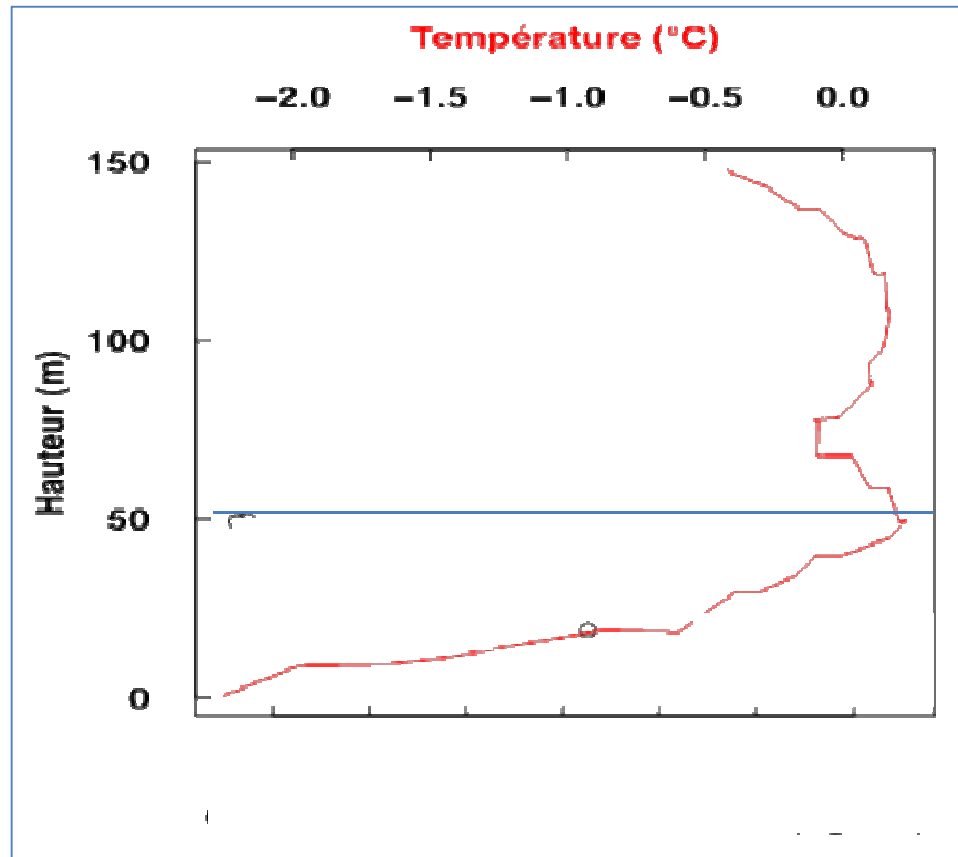
Influence de la météorologie



*Programme LEFE – PASSY
Coord. C Staquet, LEGI, Grenoble*

Influence de la météorologie

Les conditions sont plus défavorables

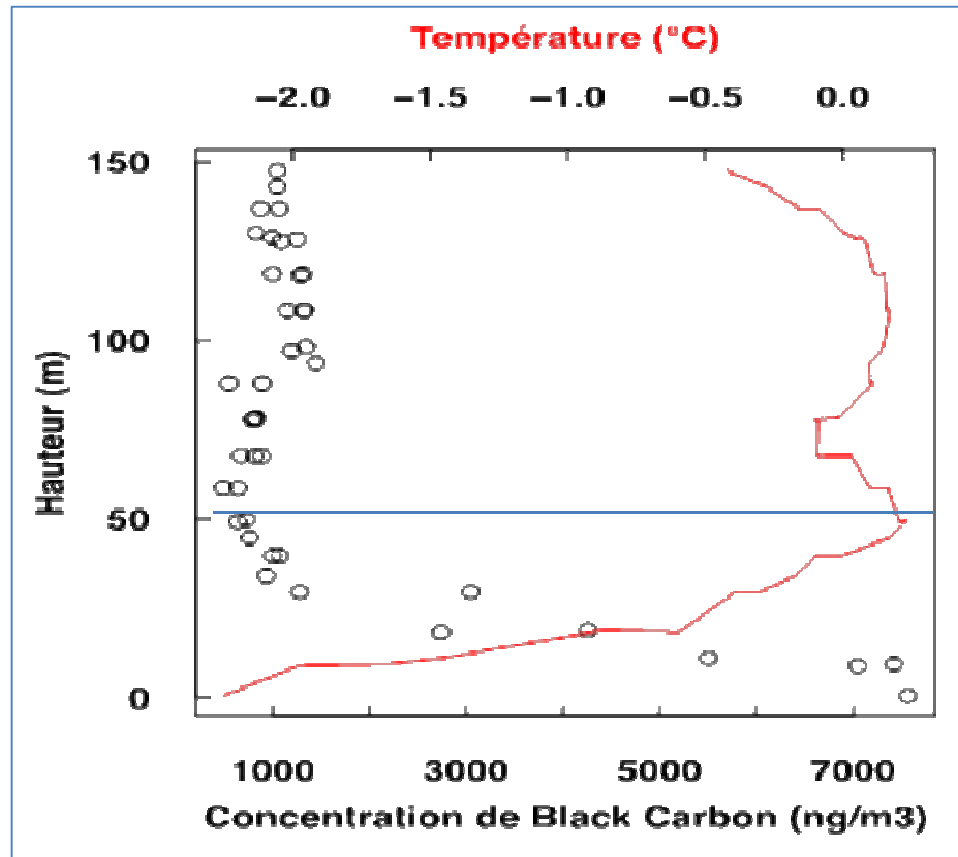


Programme LEFE - PASSY

Profils verticaux de BC et de T°C
(Passy, 13/02/15 at 7h00)

Influence de la météorologie

Les conditions sont plus défavorables



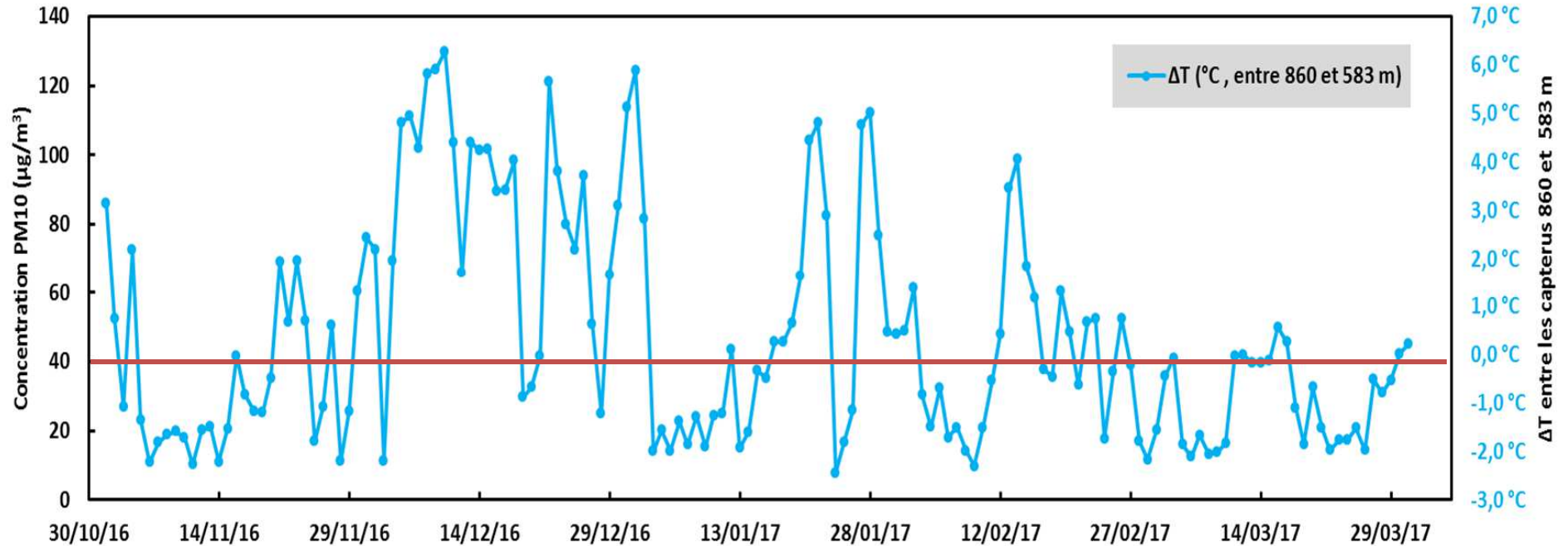
Programme LEFE - PASSY

Profils verticaux de BC et de T°C
(Passy, 13/02/15 at 7h00)

Les inversions de température confinent les polluants au sol

Sur cet épisode, on a un facteur 7 sur les concentrations sur 40-50 m d'altitude

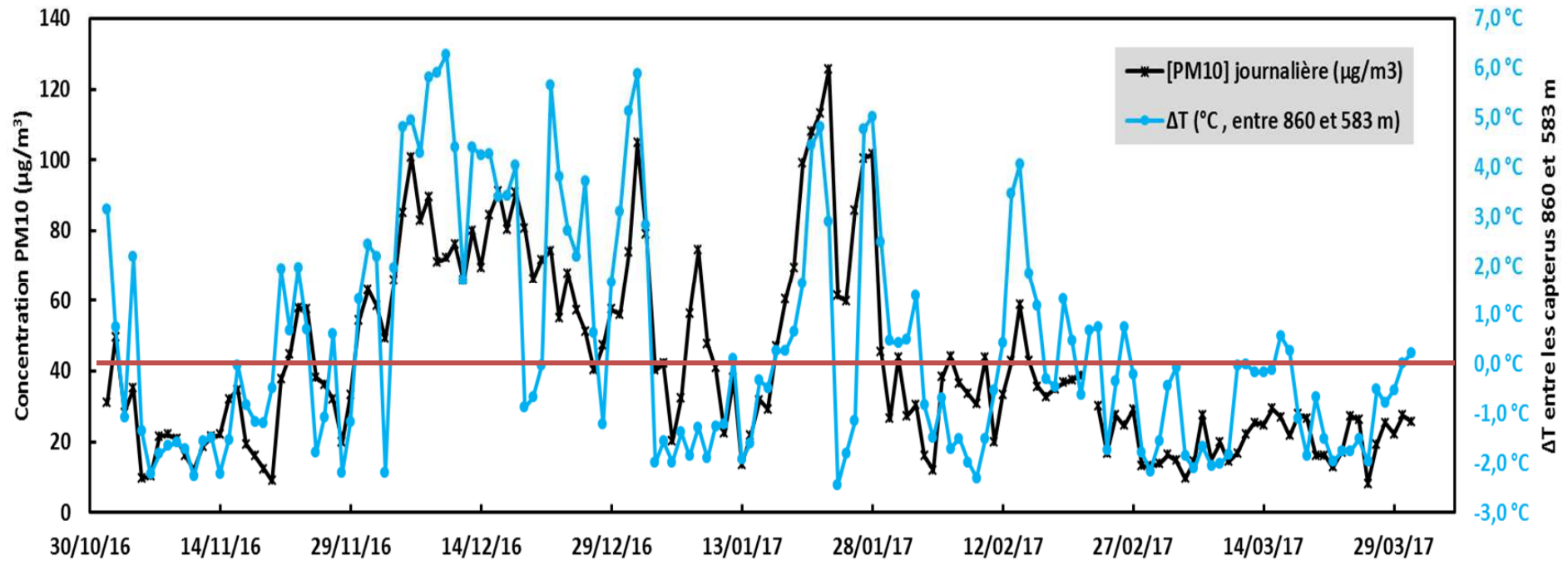
Influence de la météorologie



Concentrations de PM₁₀ journalières et ΔT moyen journalier (entre 860 et 583 m)
à Passy (ensemble de l'hiver 16-17)

Programme Primequal DECOMBIO

Influence de la météorologie



Concentrations de PM_{10} journalières et ΔT moyen journalier (entre 860 et 583 m)
à Passy (ensemble de l'hiver 16-17)

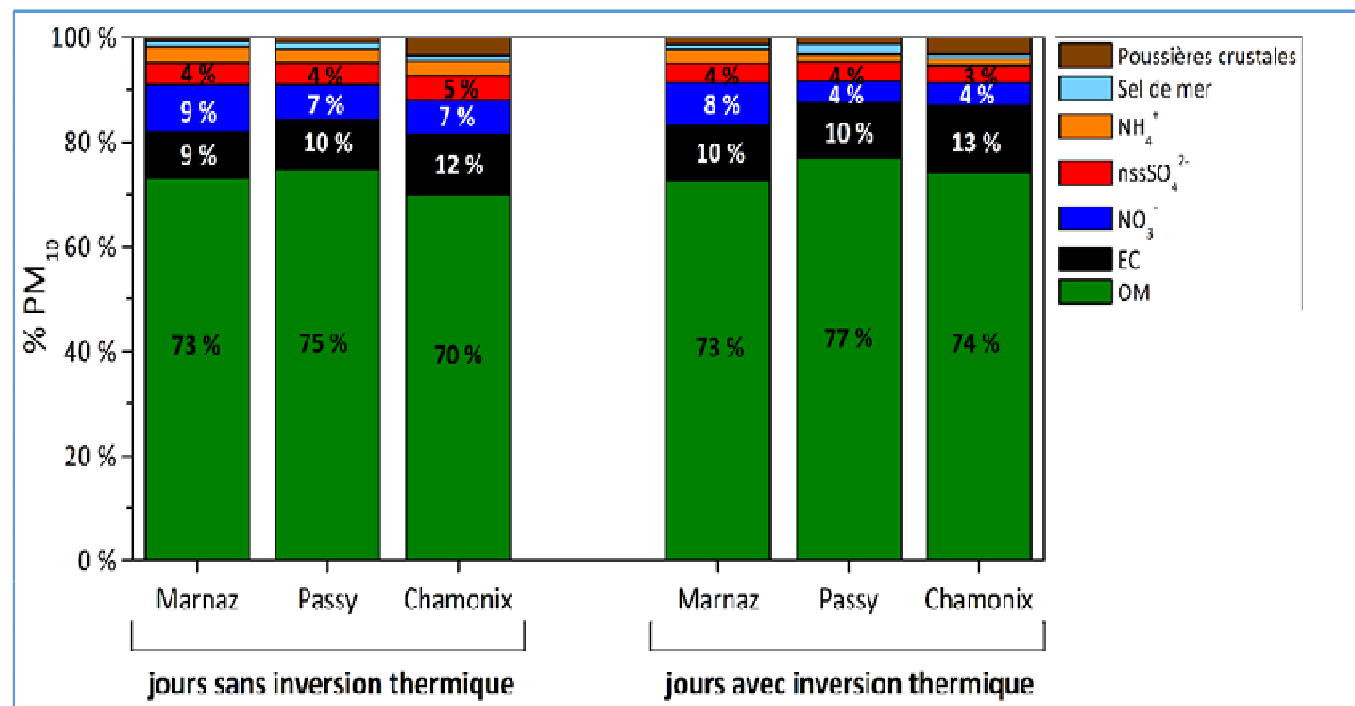
Programme Primequal DECOMBIO

Le rôle des inversions de température (généralement rencontrées en situation anticyclonique) est essentiel

Accumulation près du sol des émissions locales

Influence de la météorologie

Accumulation près du sol des émissions locales ...
 mais composition équivalente aux autres jours de l'hiver



Programme Primequal DECOMBIO

Hiver 2013 - 2014

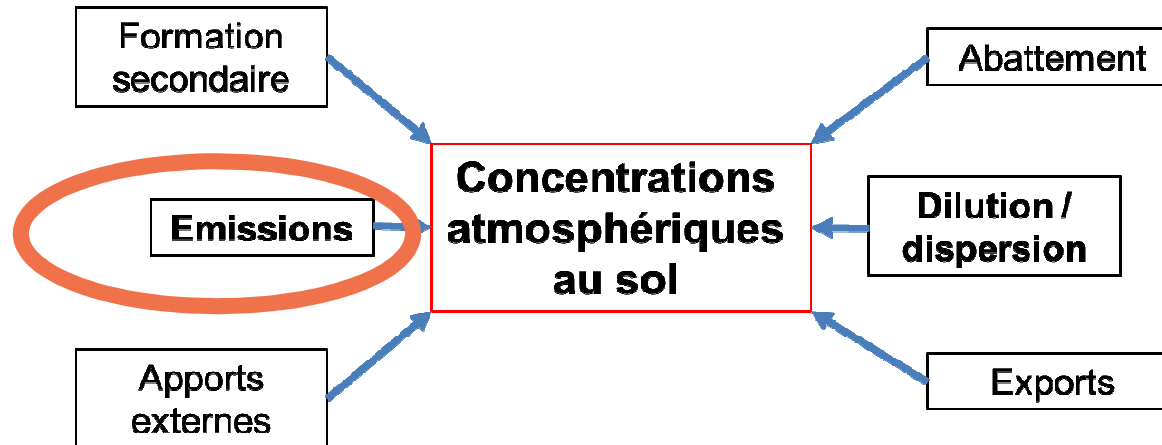
Toujours les mêmes sources

Diapositive 59

j3

jaffrelj; 19/04/2018

Influence de la météorologie



Météorologie

Réduire les émissions est essentiel
Est-ce suffisant pour supprimer les dépassements ?

En tout état de cause, on ne peut pas discuter des évolutions de concentrations si on ne prend pas la météorologie en compte ..

Présentation des résultats du programme DECOMBIO
24 Sept 2018 à Bonneville

Partie III

**Un nouvel indicateur sanitaire
des PM atmosphériques ?**

Indicateur sanitaire des PM atmosphériques

- Les sources produisent des PM avec des chimies (très) différentes
- Les particules fines ($<0,1\mu\text{m}$) ne contribuent pas à la masse des PM_{10} ou $2,5$
- Il est très probable que la réglementation (basée sur la masse des PM) ne soit pas le meilleur reflet de leur impact sanitaire

**Développement d'une mesure *a priori* plus adaptée,
le « Potentiel Oxydant »
(PO)**

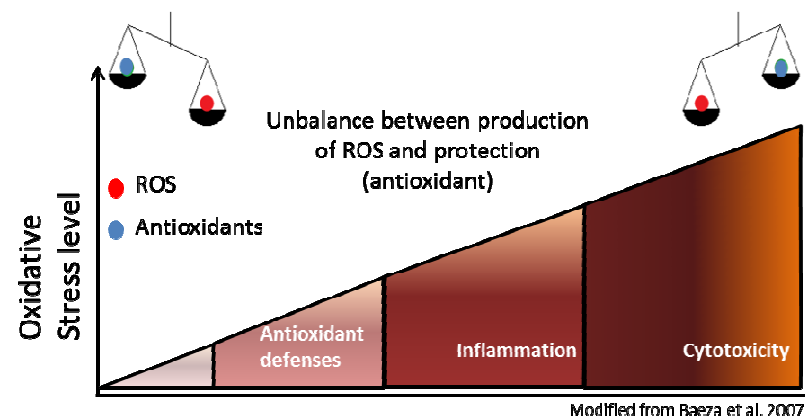
Travaux en cours par une dizaine de groupes de recherche dans le monde

Le Potentiel Oxydant

Mécanisme clé :

PM portent / induisent des espèces réactives de l'oxygène (ROS)
(des « radicaux libres »)
qui déséquilibrent le milieu pulmonaire

(O_2^- , $OH\cdot$, $ROO\cdot$, $RO\cdot$, H_2O_2 , 1O_2)
→ stress oxydatif

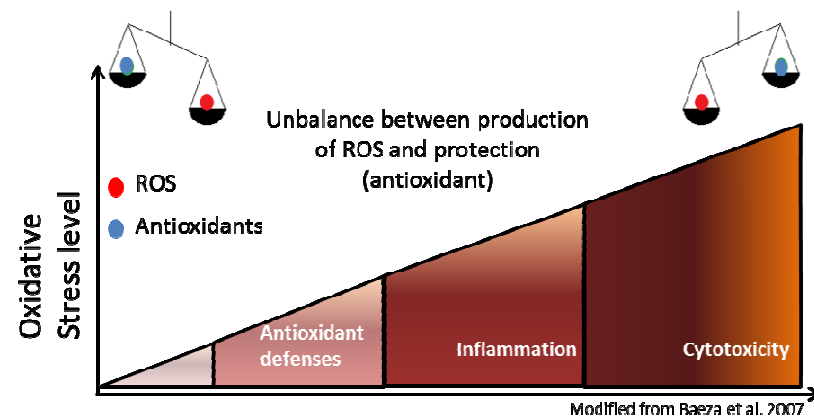


Le Potentiel Oxydant

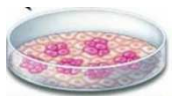
Mécanisme clé :

PM portent / induisent des espèces réactives de l'oxygène (ROS)
(des « radicaux libres »)
qui déséquilibrent le milieu pulmonaire

(O_2^- , $OH\cdot$, $ROO\cdot$, $RO\cdot$, H_2O_2 , 1O_2)
→ stress oxydatif



Mesures de « l'impact sanitaire » des PM



tests *in vitro* cellulaires ou *in vivo* : biomarqueurs du stress oxydant (macrophages, cellules pulmonaires, quantification d'enzymes du stress oxydant...)

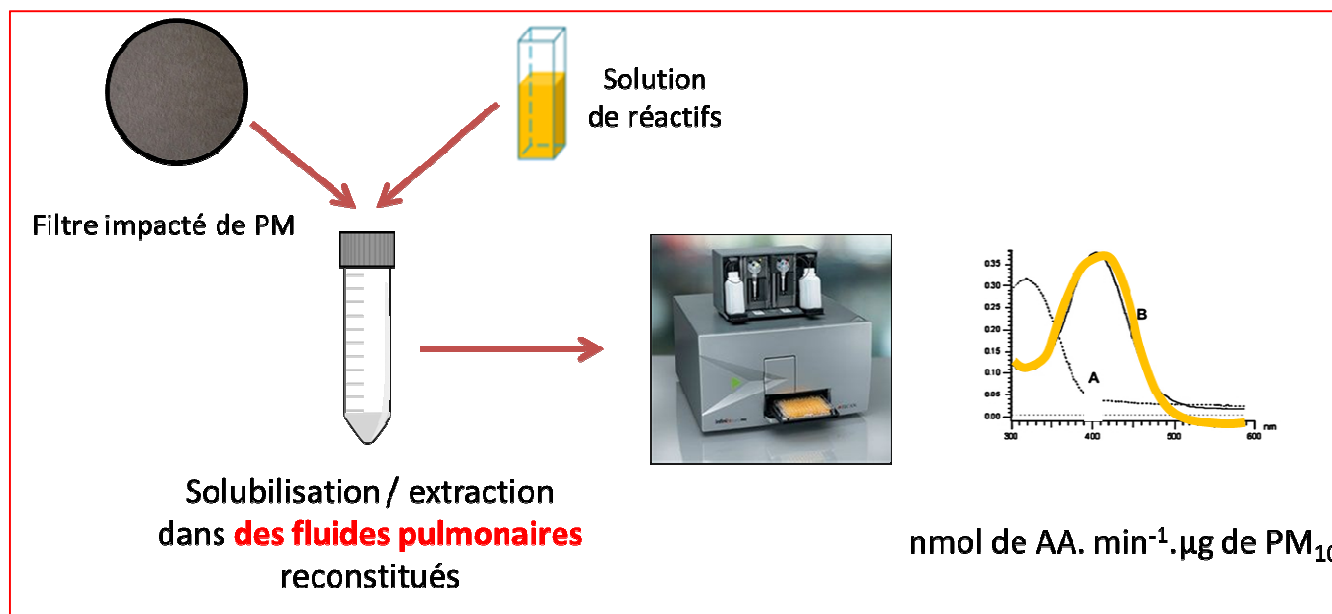


tests acellulaires : quantifier la capacité des PM à oxyder le milieu pulmonaire via leurs constituants chimiques

Mesures du Potentiel Oxydant

tests acellulaires

plusieurs tests existant : DTT, AA, RTLF, ESR, DCFH, ...



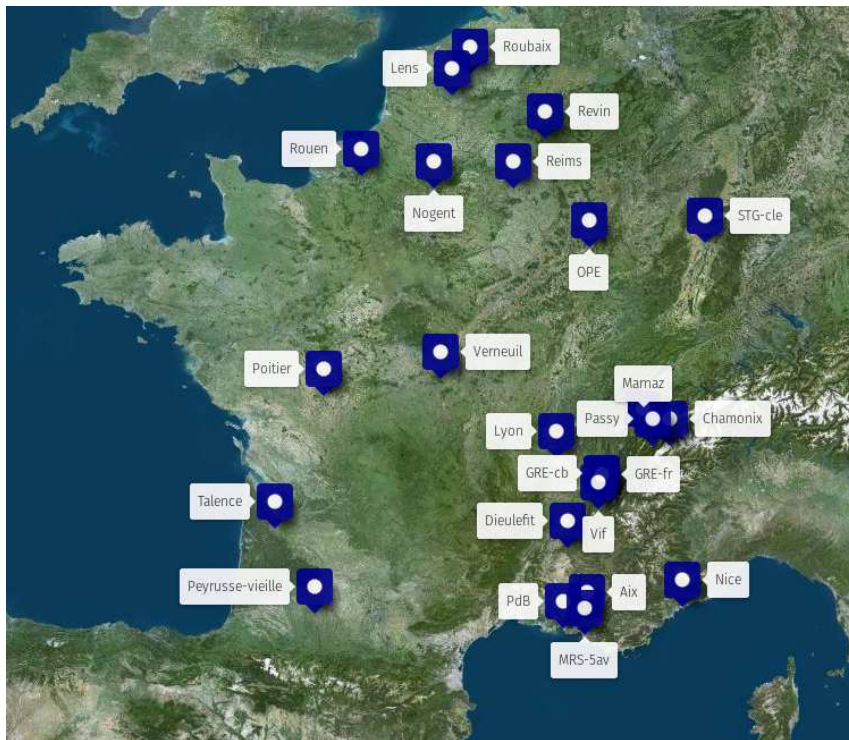
Mesure intégratrice

- De la composition chimique
- De la distribution en taille
- Des effets de surface
- Des effets de solubilité
- Des « effets cocktail »

Mesure automatisable

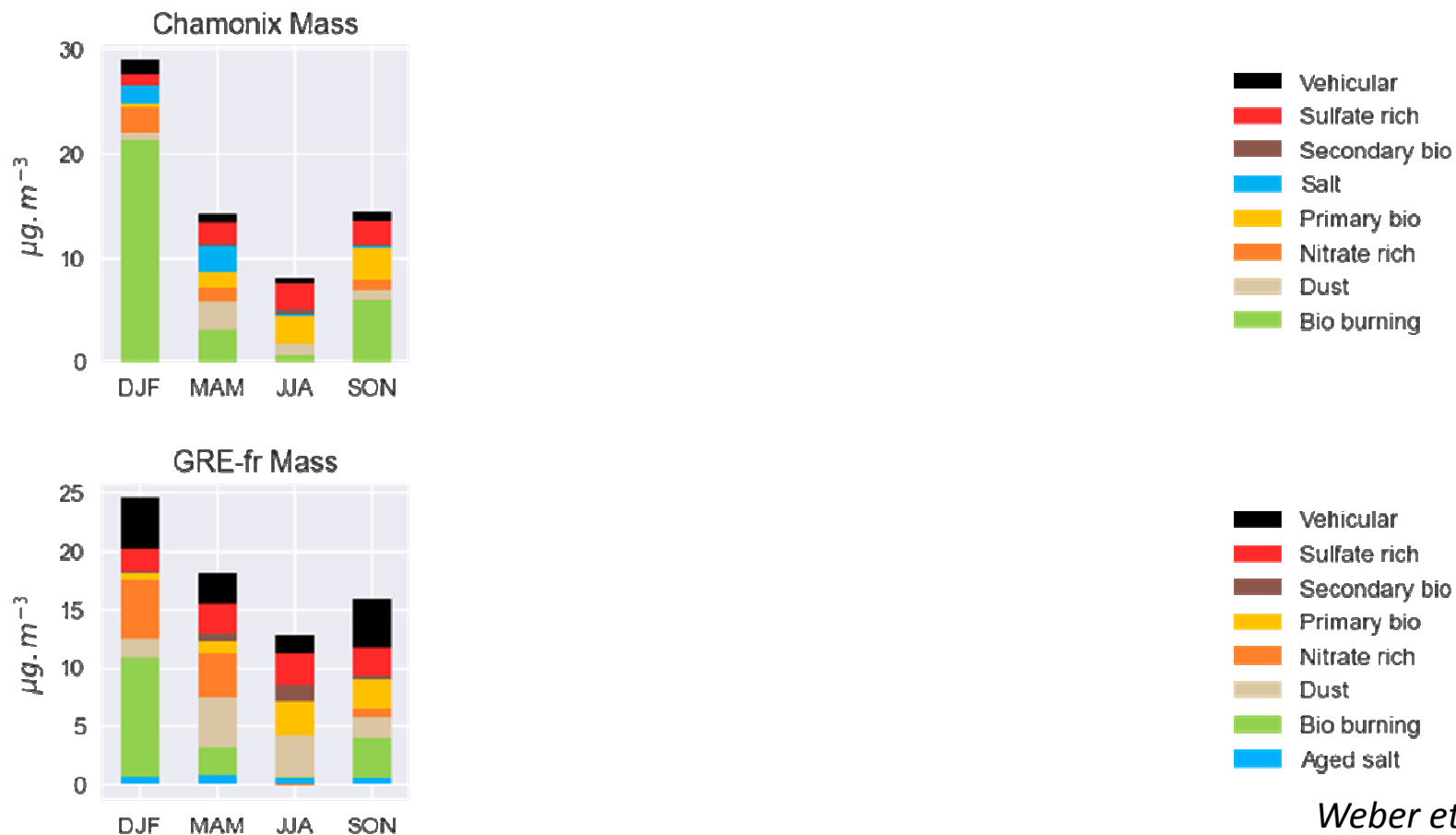
Travaux en cours à l'IGE

Synthèse nationale avec env 15-20 sites différents



- Mesures de 2 à 3 PO différents
- Mesures sur des séries annuelles
- Mise au point d'une méthode de quantification de l'apport des sources de PM au PO des échantillons

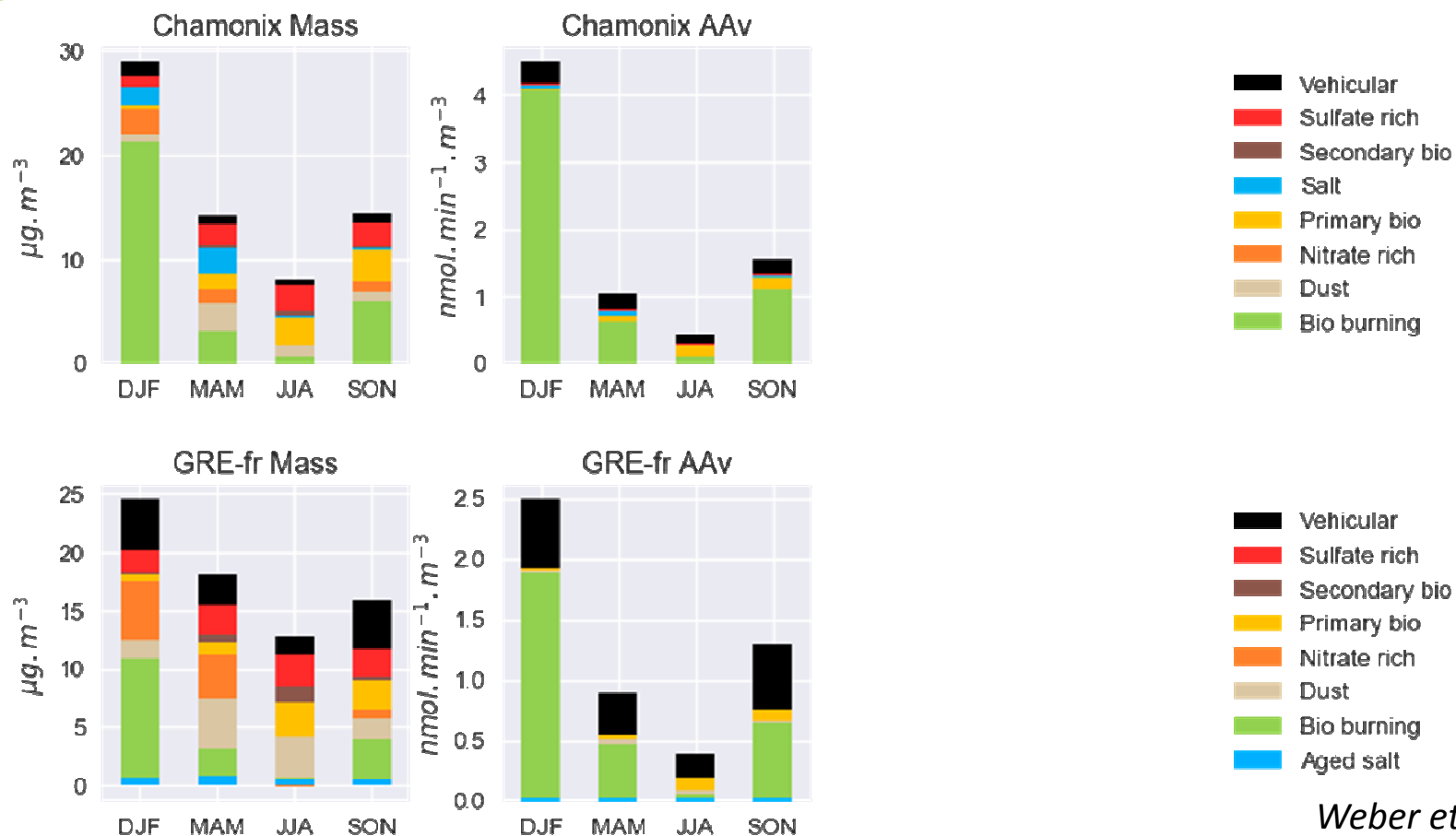
Mesures du Potentiel Oxydant



Weber et al., 2018

- Les concentrations de PM₁₀ saisonnières ont un cycle annuel similaire
- Des concentrations hivernales plus fortes en moyenne à Chamonix
- Des concentrations estivales plus faibles
- Les proportions des sources sont différentes entre Chamonix et Grenoble

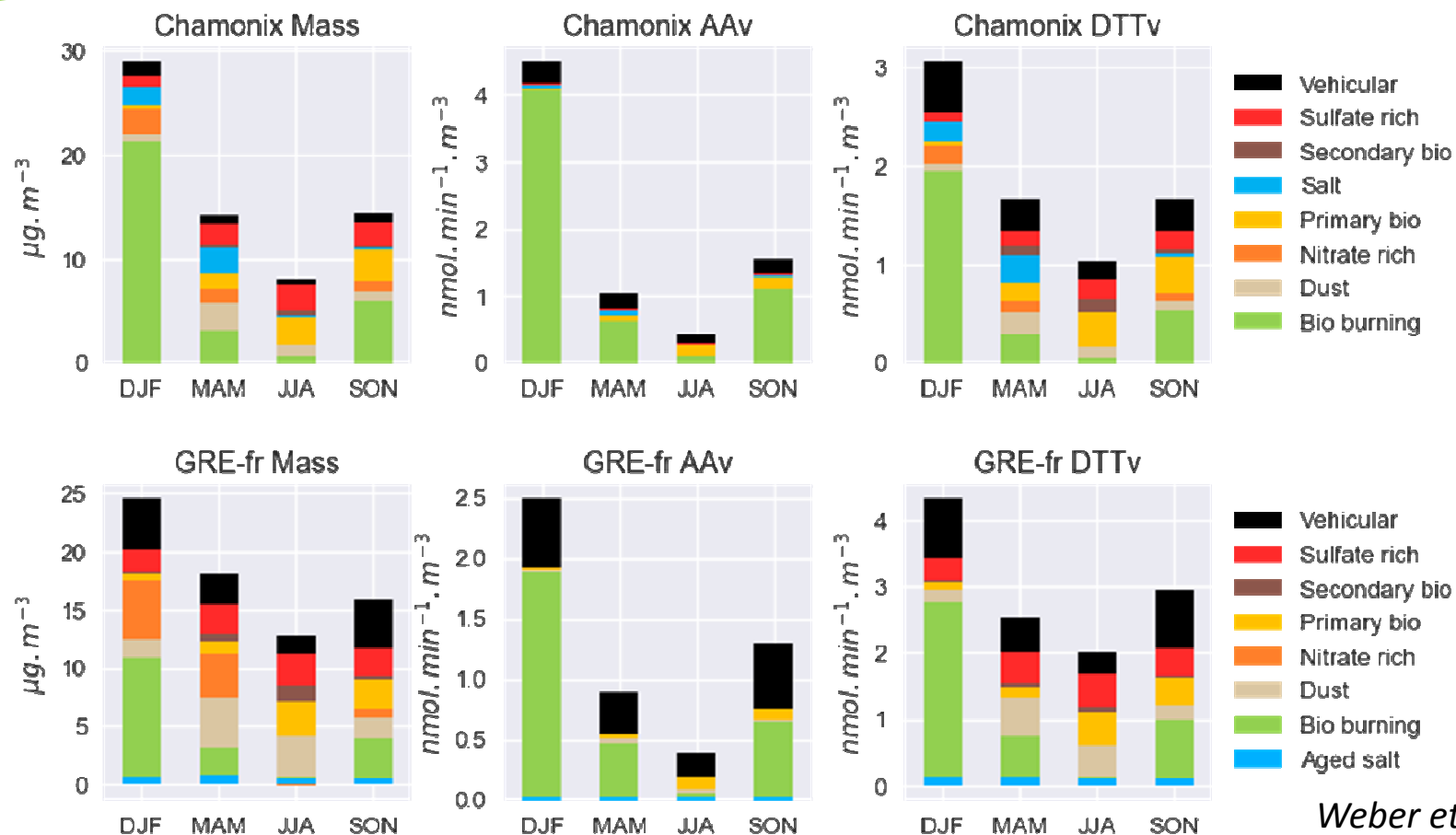
Mesures du Potentiel Oxydant



Weber et al., 2018

- Les mesures de PO_{AA} suivent des cycles annuels plus prononcés que la masse
- Des valeurs hivernales bien plus fortes en moyenne à Chamonix
- Des valeurs similaires sur les autres saisons
- Les apports des sources sont différents de ceux pour la masse

Mesures du Potentiel Oxydant



Weber et al., 2018

- Les mesures de PO_{DTT} sont différentes des mesures PO_{AA}
- Les apports des sources sont différentes entre les 2 mesures etc ...

On travaille sur ces indicateurs ... mais encore beaucoup de chemin à faire !

En guise de conclusion

En guise de conclusion

- Les particules atmosphériques sont des objets très divers
- La mesure de certaines propriétés « simples » cache en fait des (grandes) difficultés et la mise en jeu de processus complexes
- Des notions comme « *particules diesel* » ou « *pollution particulaire* » recouvrent en fait énormément de diversité

En guise de conclusion

- Les particules atmosphériques sont des objets très divers
- La mesure de certaines propriétés « simples » cache en fait des (grandes) difficultés et la mise en jeu de processus complexes
- Des notions comme « *particules diesel* » ou « *pollution particulaire* » recouvrent en fait énormément de diversité

- En dépit de cette diversité, il est quand même possible de réaliser des mesures et des études permettant (par exemple) de donner des indications fiables sur les sources de ces particules
- De nombreuses recherches et développements sont en cours
 - Sur les propriétés des PM
 - Sur les processus d'évolution
 - Sur les impacts, dont l'impact sanitaire

24 Avril 2018 - Univ populaire de Sallanches



et beaucoup d'autres AASQA



Merci de votre attention !!



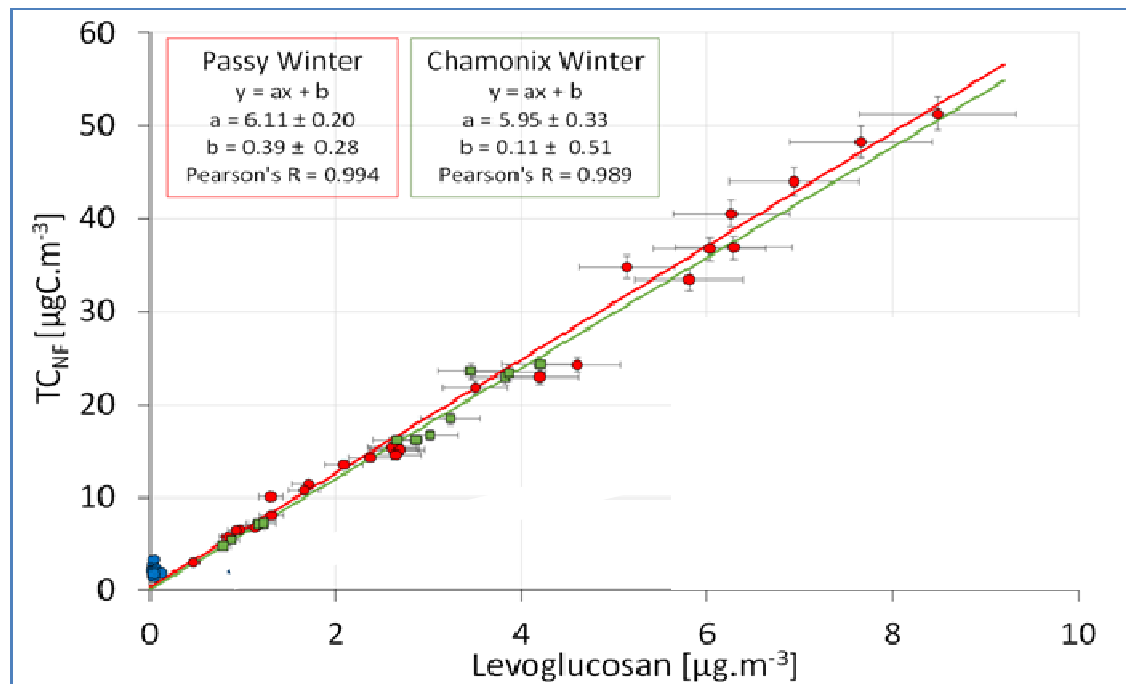
Mesures de ^{14}C (collab E Bard, CEREGE)

- Le carbone 14 (^{14}C) est un isotope radioactif du carbone qui se forme dans des réactions à très haute énergie, puis est fixé dans le CO_2 atmosphérique,
- Le CO_2 passe dans la matière vivante (les arbres, les êtres vivants en général)
- Le temps de demi-vie du ^{14}C est de 5 730 ans
- Il n'y en a donc plus dans les fuels fossiles, au contraire des arbres
- Le ^{14}C permet donc de distinguer le carbone « fossile » du carbone « moderne »

Mesures de ^{14}C

Mesure du ^{14}C : distinction TC_{NF} (Total C moderne) et TC_{FF} (Total C fossile)

Corrélation entre la concentration en carbone « moderne » et le traceur Lévo-glucosan



DECOMBIO, Etude des sources de PM_{10} vallée de l'Arve

Collaboration E Bard, CEREGE
Bonvallot et al. ACP 2016

<https://www.atmos-chem-phys.net/16/13753/2016/acp-16-13753-2016.pdf>

Relation parfaite entre le lévoglucosan et le TC_{NF} (carbone moderne)



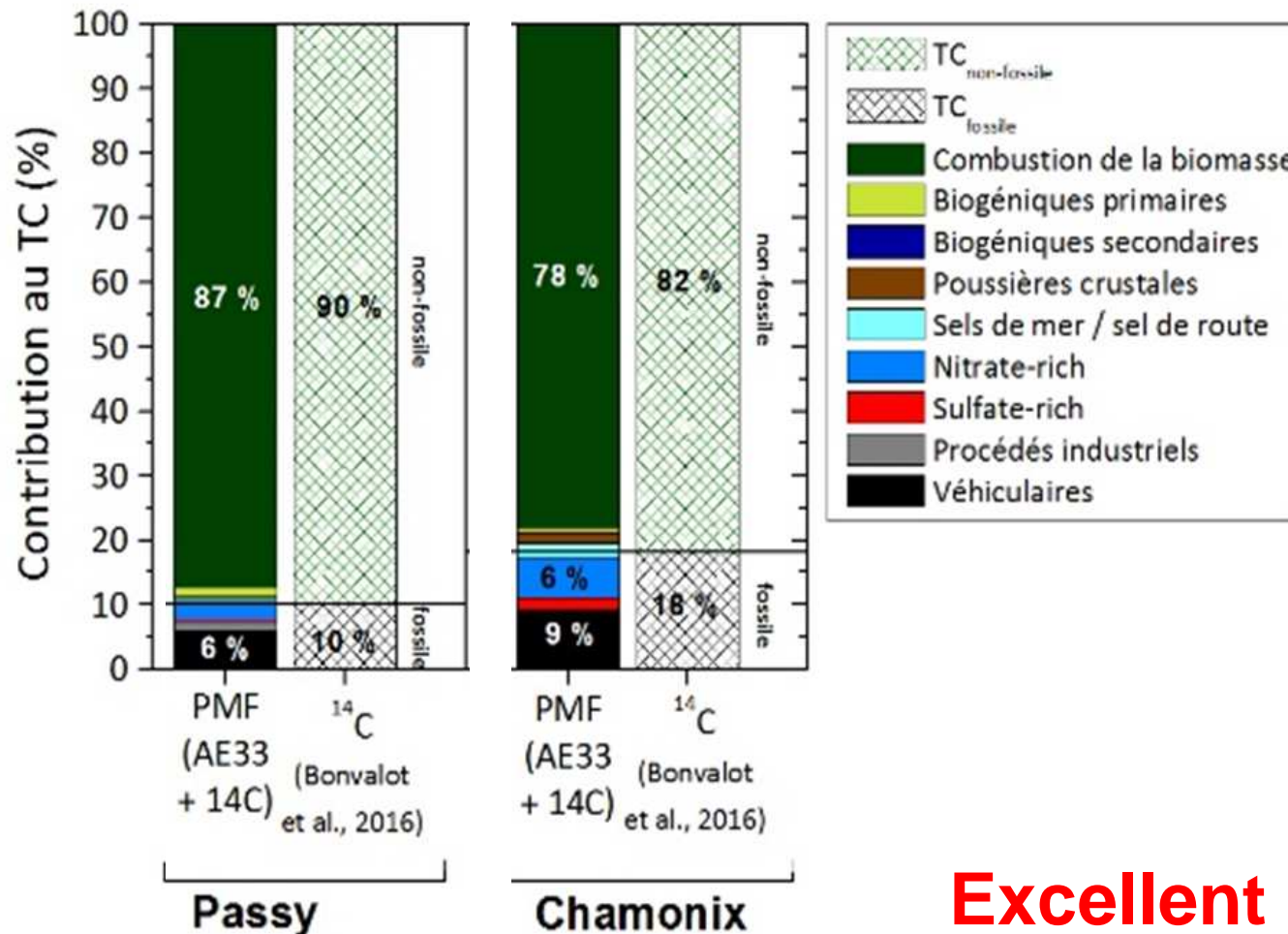
Tout le carbone moderne provient de la combustion de la biomasse en hiver. Il représente env 90 % de l'ensemble du Carbone total

En été, à Passy une grande fraction (env 80 %) est aussi moderne (liée aux émissions des COV biogéniques naturels).

La part de carbone fossile est donc au maximum de 20%.

Mesures de ^{14}C

Confrontation isotopie / sources en hiver pour la matière carbonée



Excellent accord !!