

Caractérisation physico-chimique des particules atmosphériques

Emeric Frejafon, Olivier Le Bihan, Eva Leoz, Sylvain Geffroy, Alexandre Albinet

▶ **To cite this version:**

Emeric Frejafon, Olivier Le Bihan, Eva Leoz, Sylvain Geffroy, Alexandre Albinet. Caractérisation physico-chimique des particules atmosphériques. Rapport Scientifique INERIS, 2005, 2004-2005, pp.16-19. ineris-01868969

HAL Id: ineris-01868969
https://ineris.hal.science/ineris-01868969

Submitted on 6 Sep 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Caractérisation physico-chimique des particules atmosphériques

ÉMERIC FRÉJAFON, OLIVIER LE BIHAN, ÉVA LEOZ, SYLVAIN GEFFROY, ALEXANDRE ALBINET

Si la pollution gazeuse est de mieux en mieux évaluée, les particules restent difficiles à quantifier de manière précise car les paramètres les caractérisant sont beaucoup plus complexes que dans le cas des polluants gazeux. En effet, l'évolution temporelle de la concentration massique s'avère être un indicateur très insuffisant en termes d'impact sanitaire et d'autres paramètres doivent être pris en compte :

- les éventuels composés chimiques adsorbés à leur surface dont certains sont toxiques (mutagènes, cancérigènes...) ;
- leur distribution de taille afin de quantifier les fractions inhalées ;
- leur spatialisation et leur évolution dans la colonne atmosphérique compte tenu de l'impact des échanges verticaux sur l'exposition des populations.

Dans cette optique, de nouvelles méthodologies de caractérisation physico-chimique des particules atmosphériques ont été mises en place, puis validées lors de campagnes de mesures spécifiques.

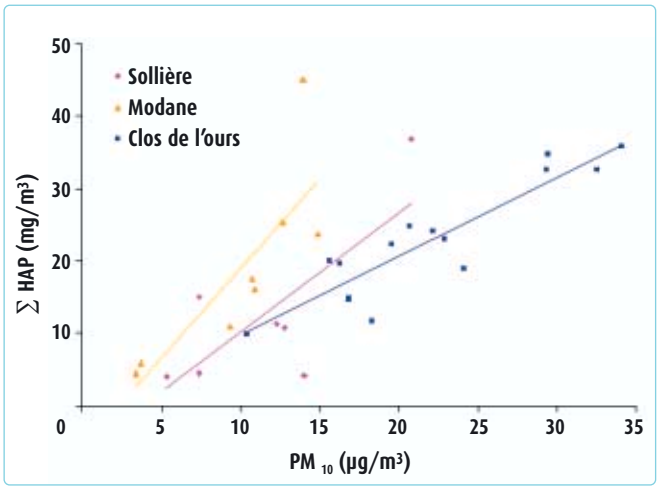
Chimie organique : fraction polaire des particules dans l'air ambiant

Plusieurs études sur la toxicité des particules dans l'air ambiant montrent que la phase polaire, qui contient, entre autres, des HAP oxygénés et nitrés, est plus toxique que la fraction aromatique contenant des HAP classiques. En effet, certains nitro-HAP et HAP oxygénés ont été identifiés comme des mutagènes directs, ce qui les rend plus toxiques que les HAP qui sont mutagènes par activation enzymatique. Ces études sont surtout centrées sur les particules diesel et ne permettent pas d'extrapoler à d'autres types de particules présentes dans l'air ambiant. De plus, très peu d'études renseignent sur les niveaux de concentration de ces mutagènes directs rencontrés dans l'atmosphère (surtout pour les HAP oxygénés), qui peuvent être, soit émis directement (composés primaires), soit formés par réaction (composés secondaires) avec des gaz présents dans l'air ambiant tels que l'ozone, les oxydes d'azote, etc.

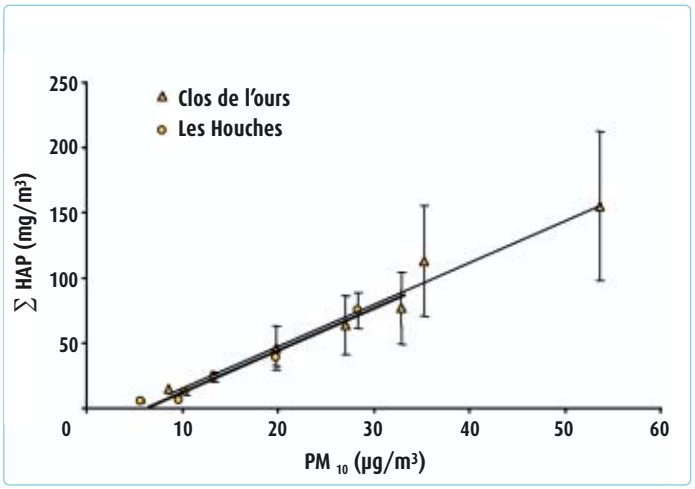
Pour caractériser la fraction polaire des particules présentes dans l'air ambiant et ceci dans différents milieux (urbain, industriel et de fond), il a été choisi de prélever, d'une part, les phases particulaires et gazeuses des HAP et de ses déri-

FIGURE 1.

Corrélations entre PM10 et ∑ HAP observées en période anticyclonique



Hiver 2002-2003



Hiver 2000-2001

vés oxygénés et nitrés et, d'autre part, de faire un prélèvement par tranche granulométrique. Puis, ont été effectués des prélèvements urbains et de fond dans le cadre du programme POVA (Pollution des Vallées Alpines) en entrée et sortie de vallée afin d'étudier la réactivité des HAP : la contribution des dérivés des HAP formés par réaction au mélange total.

Les résultats présentés ci-dessous concernent essentiellement les HAP « classiques » et permettent, d'une part, d'apporter des données relatives aux niveaux d'exposition de la population des vallées Alpines à ces composés toxiques et, d'autre part, d'évaluer l'influence des sources de combustion en s'intéressant aux contributions relatives de certains HAP caractéristiques. Ainsi, ont pu être mis en évidence :

- en hiver, des corrélations récurrentes en périodes anticycloniques entre les ∑PM10 et ∑HAP (corrélations non observées en période perturbée) qui indiquent que les variations de la concentration en PM10 résultent des variations de concentrations des composés anthropiques primaires. De plus, les étroites corrélations observées entre ∑HAP avec les concentrations en carbone élémentaire (EC), carbone organique (OC), NO_2 et NO montrent que la pollution est interne aux vallées ;
- une accumulation des polluants plus importante dans la vallée de Chamonix (formation de couches d'inversion fréquentes en hiver) ;
- l'importance de la géomorphologie des vallées sur la dispersion des polluants ;
- la nécessité de l'implantation d'un suivi des HAP dans la vallée de Chamonix en regard de la future directive européenne sur le B(a)P et des concentrations observées dans cette vallée ;
- en été, une contribution majoritaire des sources véhiculaires diesel dans la vallée de la Maurienne et des sources véhiculaires essence dans la vallée de Chamonix ;
- une influence importante en hiver de la combustion du bois dans la vallée de Chamonix, mais localisée principalement au niveau des Houches ;
- une signature chimique perturbée l'hiver, compte tenu des sources additionnelles de HAP en cette saison (chauffage domestique) ;
- pour les deux vallées, en hiver, des particules émises localement et, en été, un aérosol plus mélangé et plus "vieux" traduisant la présence de particules importées.

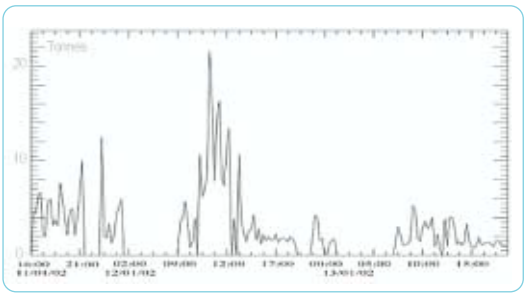
Après mise au point de la méthode analytique des HAP oxygénés et nitrés par GC-MS, les concentrations atmosphériques de 15 nitro-HAP et de 9 HAP oxygénés seront déterminées sur les échantillons déjà collectés et dont l'analyse a déjà été réalisée pour les HAP. De plus, en collaboration avec le LPTC de l'université de Bordeaux 1, l'analyse de 8 hydroxy-HAP sera réalisée sur une partie des échantillons.

Analyse couplée de la chimie et de la taille des particules

La production mondiale de nanoparticules est en développement quasi exponentiel depuis la découverte des propriétés particulières de matériaux à l'échelle nanométrique. Les nanoparticules sont de fait de plus en plus utilisées en électronique, optique, pharmacie, chimie... d'où une probabilité croissante d'exposition des personnes à ces nouveaux matériaux. Or, leurs effets potentiels sur la santé sont mal connus et les premiers résultats obtenus jusqu'à présent montrent une toxicité accrue par rapport aux particules de même composition chimique mais de taille supérieure. Compte tenu de cette relation étroite entre taille, composition chimique et toxicité potentielle, l'INERIS a proposé de mettre en place un outil utilisant le couplage entre un instrument fournissant le spectre dimensionnel (SMPS) et un appareil permettant d'y associer la composition chimique par analyse de plasma (LIBS).

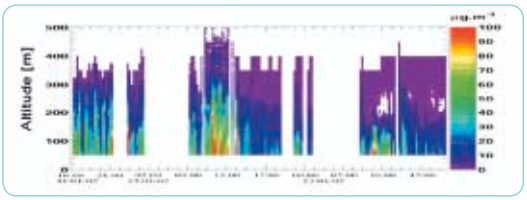
L'INERIS s'est engagé dans ce développement, au plan européen comme partenaire majeur de NANOSAFE 2, au plan régional dans le cadre d'une convention entre l'INERIS et la Région Picardie et enfin dans le cadre du programme spécifique NANORIS financé par le MEDD. Des premiers résultats concluants ont été obtenus dans le cadre d'une collaboration avec le CNRS, visant à évaluer les performances d'une technique d'identification par LIBS concernant des particules organiques (bactéries), minérales (silice) et métalliques (aluminium, argent). Ces résultats vont ensuite permettre d'optimiser le choix des différents composants intervenant dans la construction de cet instrument de détection et d'identification en temps réel de nanoparticules dans l'air ambiant.

FIGURE 2A.



Distribution temporelle de la charge totale en particules présentes dans la couche limite atmosphérique de l'agglomération lyonnaise en période de smog hivernal.

FIGURE 2B.



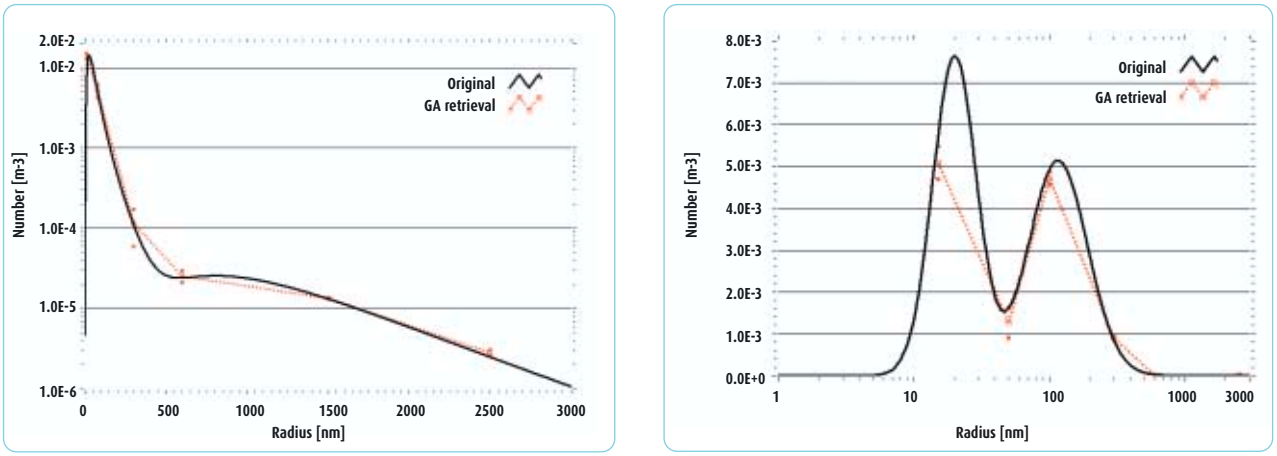
Distribution verticale de la concentration en particules (code de couleur) au-dessus de Lyon en période de smog hivernal (11 - 13 janvier 2002).

Physico-chimie 3D des particules atmosphériques

Parmi les techniques optiques d'analyse, telles que celle décrite ci-dessus, le LIDAR tient une place privilégiée car il est apte à effectuer une mesure tridimensionnelle à distance de polluants atmosphériques. Si cette technique est aujourd'hui très opérationnelle pour le suivi de polluants gazeux, la très grande majorité des LIDAR actuels ne fournissent qu'une évaluation qualitative des particules atmosphériques, indépendamment de leur taille, composition chimique, masse et nombre. L'INERIS a développé et validé, en collaboration

suite page 18

FIGURE 3.



Étude de la réponse de l'algorithme génétique (faculté à retrouver la distribution de taille) à partir de profils LIDAR. Cas de distributions de taille urbaine (à gauche) et continentale (à droite).

avec différentes unités de recherche du CNRS, une méthodologie permettant d'obtenir la charge totale en particules atmosphériques, leur spatialisation (stratification atmosphérique) ainsi que leurs propriétés microphysiques.

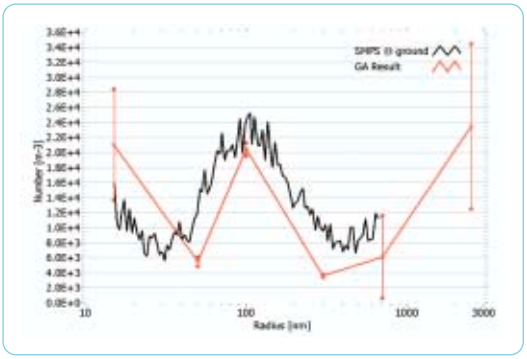
La possibilité de déterminer à distance la distribution de taille serait une information complémentaire d'un intérêt tout particulier. Pour ce faire, il a été engagé, en parallèle, le développement d'une méthode de caractérisation à distance de la distribution en taille des particules atmosphériques avec un LIDAR UV-IR, qui a été appliquée lors d'une campagne de mesure (POVA, été 2003). Il est apparu qu'une méthode basée sur l'algorithmique génétique serait susceptible de satisfaire ces objectifs. En effet, cette approche d'optimisation multi-objectifs sous contraintes est de plus en plus utilisée (applications industrielles pour l'ordonnancement, médicales pour la tomographie). La méthode que nous avons mise en place permet de retrouver la distribution de taille en nombre des particules atmosphériques inférieures à PM2,5 sans hypothèse sur sa forme. Ainsi, il n'est pas nécessaire de calculer les variations de la fonction étudiée, ce qui constitue un avantage certain dans le cas présent où la connaissance de la distribution de taille et son évolution avec l'altitude sont des paramètres sans hypothèses a priori.

Au regard des simulations effectuées (validation numérique sur la base de distributions de taille standardisées) et de la validation réalisée lors de la campagne POVA (comparaison des distributions de taille obtenues par LIDAR avec celles enregistrées par un analyseur de spectre dimensionnel de type SMPS), l'algorithme génétique apparaît comme un outil très prometteur car il se montre très stable et relativement modeste en temps de calcul et d'optimisation dans le choix des longueurs d'onde. ●

Les études de caractérisation physico-chimique des particules atmosphériques ont été réalisées en collaboration avec de nombreuses équipes et notamment :
- laboratoires de recherche : LPTC, LPCM-Bordeaux I, LCME-Savoie, LGGE-Grenoble, LASIM-Lyon, ECL-Lyon, LRCS-Amiens
- constructeurs : ANDOR Technology, AVANTES
- associations agréées de surveillance de la qualité de l'air : COPARLY, AIR-APS
- pouvoirs publics : mairies de Chamonix et de Saint-Jean-de-Maurienne



FIGURE 4.



Campagne POVA été 2003 : mesures LIDAR à quatre longueurs d'onde par couplage entre les LIDAR de l'INERIS et du CEA-LSCE. Comparaison de la distribution de taille obtenue par l'algorithme génétique avec celle enregistrée par un analyseur dimensionnel (graphique de droite).

Références

■ Long optical path instruments for regional air quality monitoring: 3D aerosols and gaseous pollutants survey using LIDAR technique. Proceedings of 4th International Workshop on Photonics and Applications (IWPA), Hanoi, 2004.
E. Fréjafon, S. Geffroy and P. Rairoux.

■ Program POVA (Pollution des Vallées Alpines): general presentation and some highlights, submitted to Atmospheric Chemistry and Physics (2005).
JL. Jaffrezo et al

■ Spatial concentrations and seasonal variations of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH): cases of Chamonix and Maurienne valleys. 9th FECS Conference on Chemistry and the Environment , Bordeaux (France), August 2004.
A. Albinet, E. Leoz-Garziandia, JL. Besombes, H. Budzinski, E. Villenave and JL. Jaffrezo

■ Seasonal variation of PAH particle size distribution and gas/particle partitioning in two Alpines valleys. European Aerosol Conference, Budapest (Hungary), September 2004.
A. Albinet, E. Leoz-Garziandia, JL. Besombes, H. Budzinski, E. Villenave and JL. Jaffrezo

■ Atmospheric aerosol size retrieval from LIDAR data applying genetic algorithm approach. Abstracts of the European Aerosol Conference, 2004, 6-10 September, Budapest, pp. 5515-5516.
E. Fréjafon, S. Geffroy and P. Rairoux.

■ Urban aerosols survey using LIDAR and numerical model. Reviewed and revised papers presented at the 22nd International Laser Radar Conference, 2004, 12-16 July, Matera (Italy), pp. 539-540.
S. Geffroy, L. Soulhac, E. Fréjafon, R. Perkins, J.P. Wolf and P. Rairoux.