

Les thématiques de l'équipe « Chimie et interactions atmosphère / glace » au LGGE

Les aspects plus spécifiquement atmosphériques

Jean-Luc Jaffrezo

Chimie atmosphérique polaire

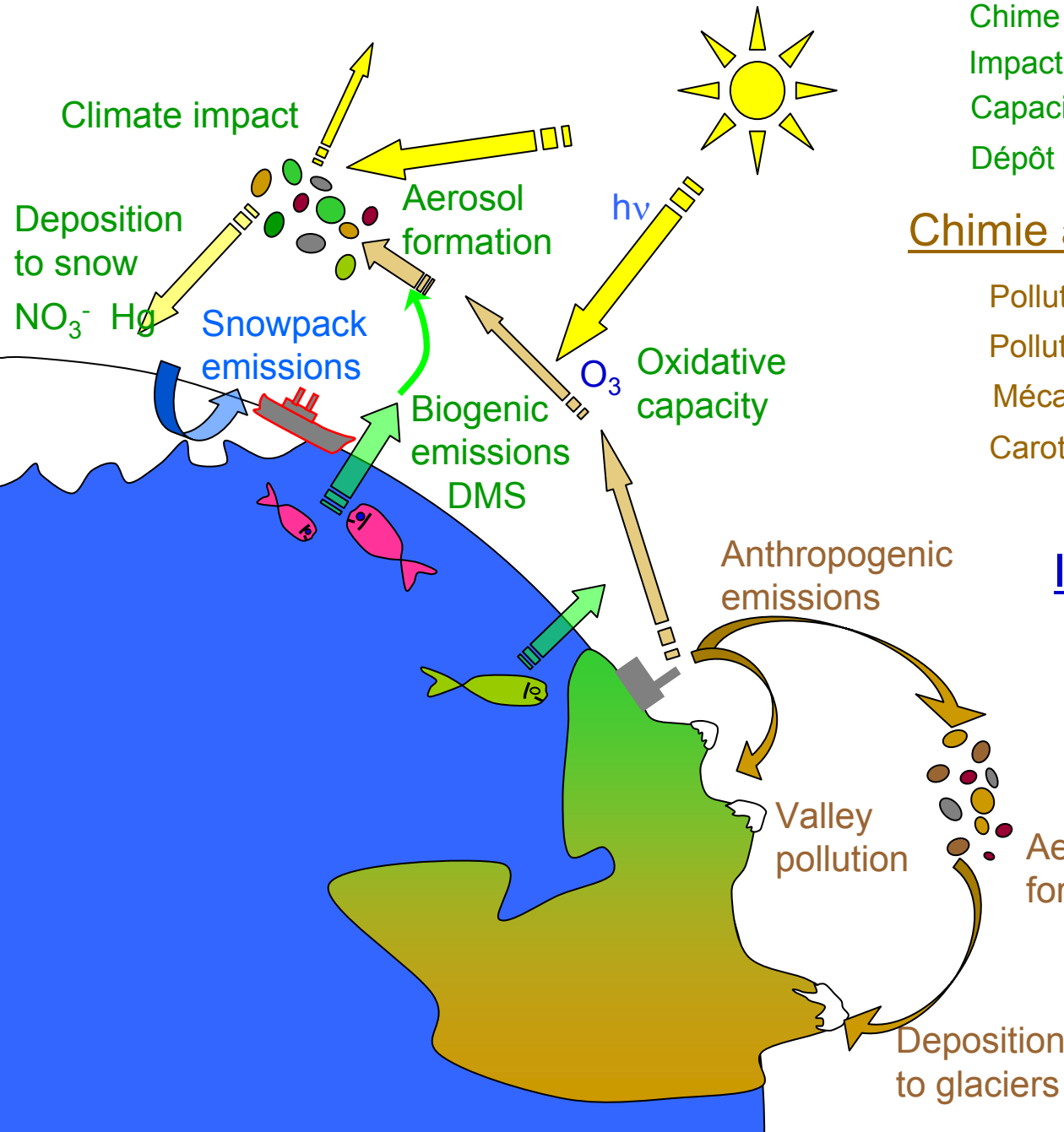
Chime du soufre
Impact climatique
Capacité oxydante
Dépôt de NO_3^- , Hg

Chimie atmosphérique régionale

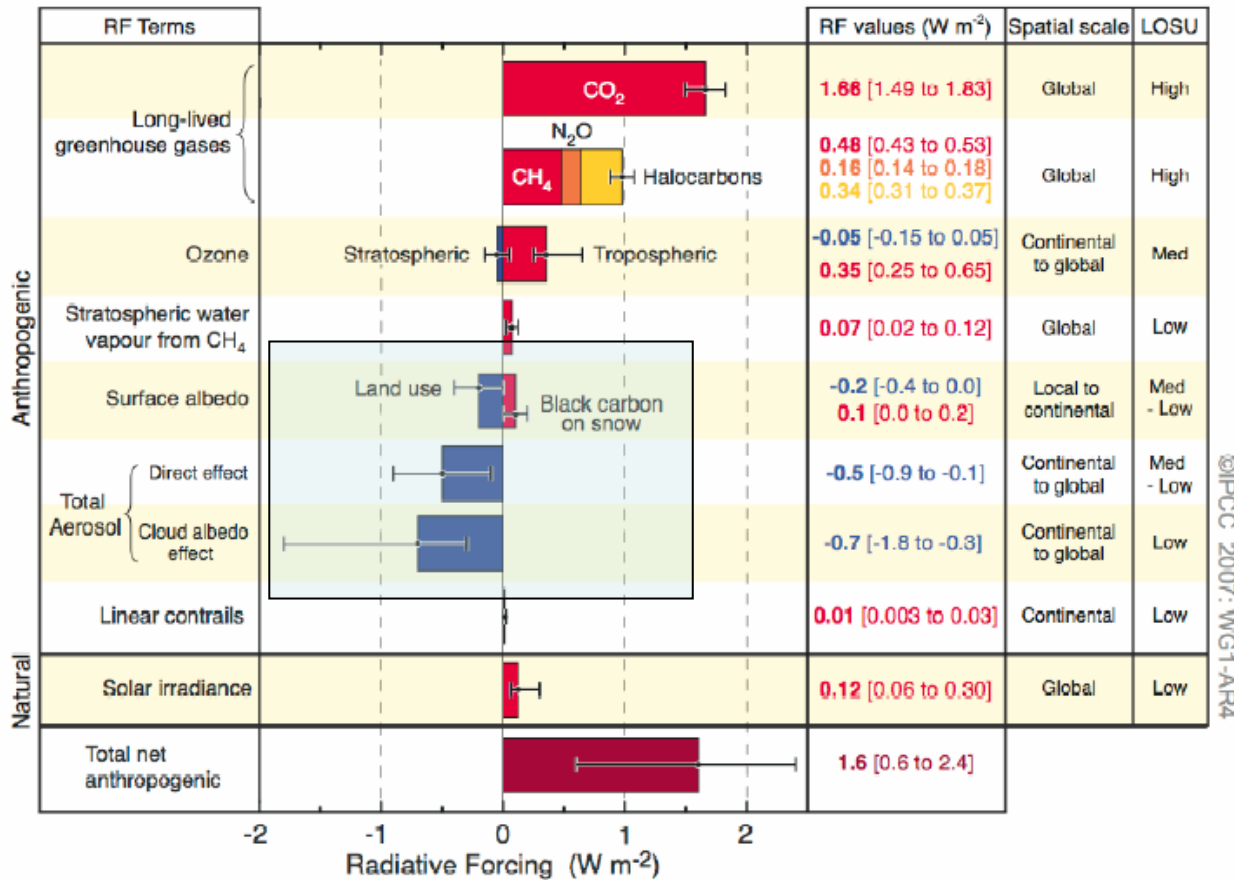
Pollution urbaine / des vallées alpines
Pollution de fond (tropo libre, PAES)
Mécanisme de formation des aérosols
Carottes alpines

Interactions air-neige

Emissions du manteau neigeux
Impact de la physique de la neige
Campagnes API : OASIS

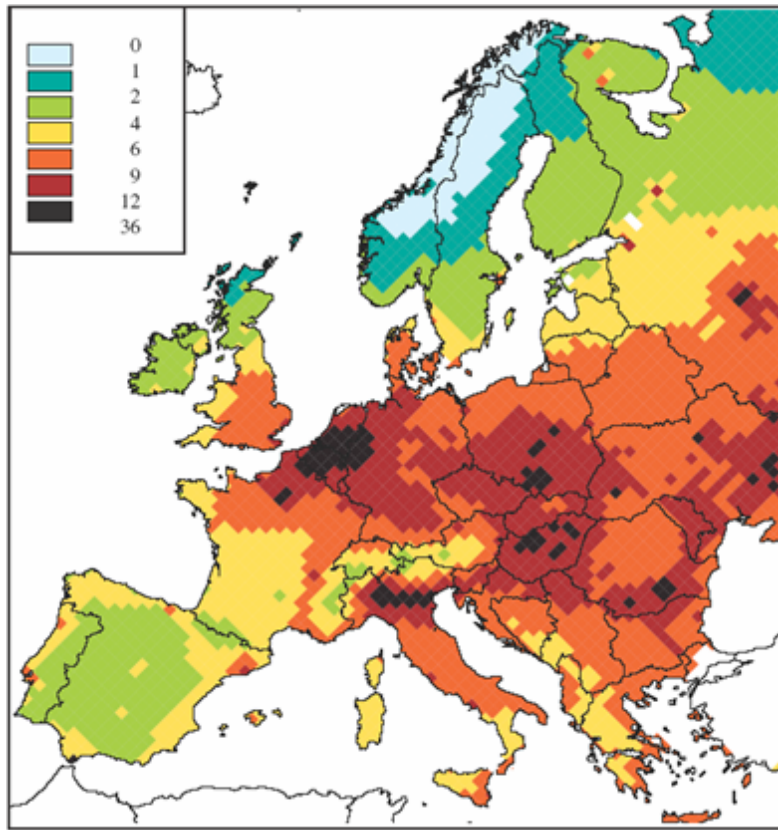


Lien Qualité de l'Air - Climat



L'incertitude
essentielle pour
quantifier le
forçage
anthropique est lié
aux interactions
particules/ nuages/
radiation

Particules, Qualité de l'Air et Santé



Nombre de mois de vie perdus
attribué aux particules fines
(PM2.5) - Source CAFÉ/IIASA

Emissions → Concentrations
Prévoir les niveaux de concentration
de particules à différentes échelles
et leur nature

**Concentrations →
Impact santé**
Prévoir l'impact sanitaire en fonction
de la nature et les concentrations de
particules

Développements des capacités analytiques de l'équipe

Analyses des neiges et glaces

Analyses des phases atmosphériques (aérosols et gaz)

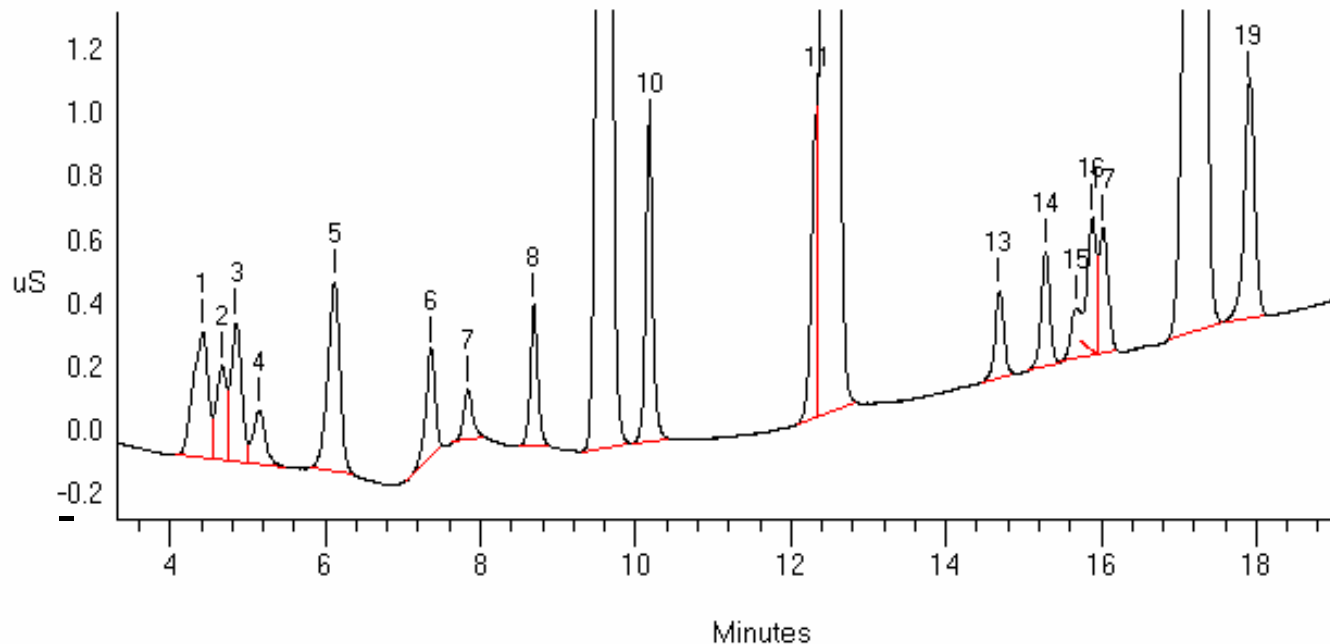
- Traceurs de processus
- Traceurs de sources
- Souvent à l'état de trace (qques 10^0 à 10^3 ppb)
- Matrices généralement simples
- Souvent dans des échantillons liquides
- Inorganiques / organiques
- Solubles / (insolubles)

Espèces inorganiques ioniques

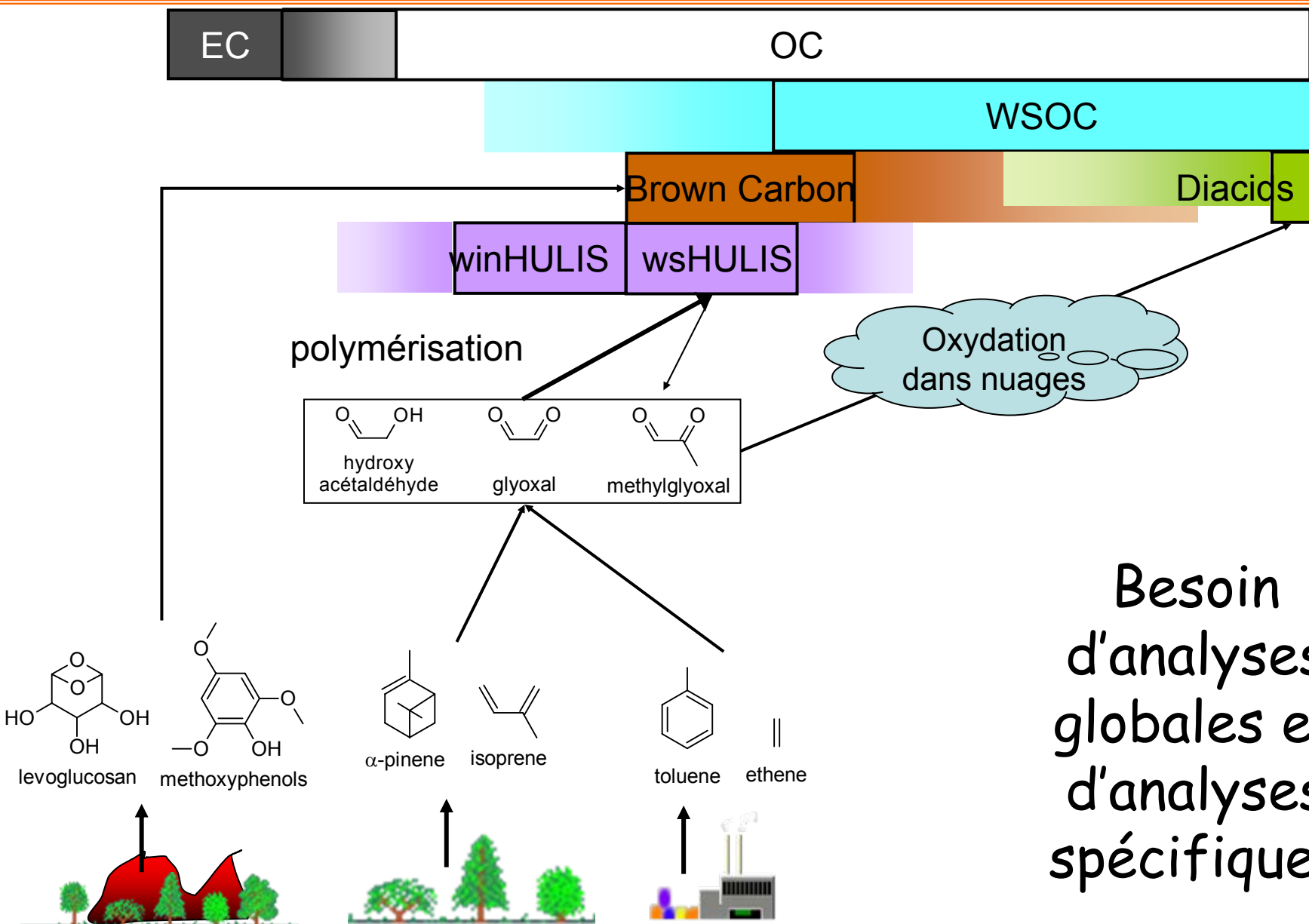
Majoritairement par chromatographie ionique

- 3 ou 4 systèmes (Anions + Cations) au LGGE + 2 systèmes en Antarctique. Systèmes en chambre sans poussière
- depuis fin des années 80
- connexion avec spectrométrie de masse pour meilleure spéciation des acides organiques légers (en cours)

File: std00000.d06 Sample: std3



Espèces Organiques (aérosol, gaz, neige et glace)



Besoin
d'analyses
globales et
d'analyses
spécifiques

Analyse de la Matière Organique Particulaire (MOP)

1. Caractérisation globale (bilan de masse, ...)
2. Analyse d'espèces moléculaires traceurs ou de profils spécifiques (sources primaires)
3. Détermination d'indicateurs de la fraction secondaire (évolution vers AOS, ...)
4. Familles chimiques (lien avec les besoins des modules chimiques, ...)
5. Développements méthodologiques de traitements de données (CMB, PMF, profils de source spécifiques, ...)

Amélioration des conditions de prélèvement / limitation des artéfacts
échanges gaz-particules
effet des espèces oxydantes sur l'échantillon

Développements analytiques

traitements d'échantillons

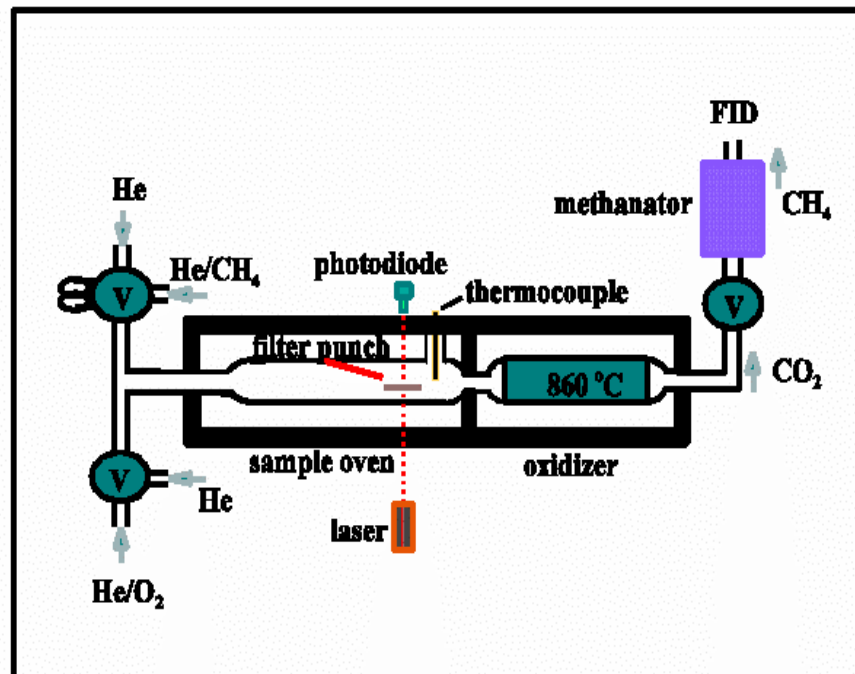
développements GC-MS, HPLC-DOC, LC-MS , LC-MS²

Analyse globale de EC et OC

Analyseur de carbone solide (sur fragment de filtre)

Séparation du « carbone organique » et du « carbone élémentaire »

Détection limite de l'ordre de $0,5 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$



Analyse globale du DOC

Analyse d'échantillon liquide :

1) Classique : oxydation à chaud / détection IR

Détection limite de l'ordre de qq ppb pour 10 ml

2) Achat récent d'un système bas niveau Shimadzu

Détection limite sous les 0,2 ppb pour qqes ml

Analyses des acides organiques (cf chromatographie ionique)

Analyses des aldéhydes / cétones

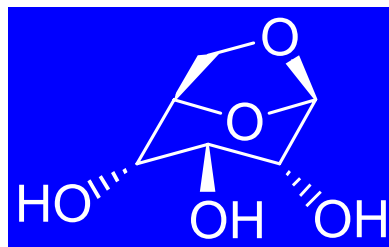
La méthode à la DNPH n'est pas assez sensible pour les travaux sur les neiges et glaces

Introduction d'une nouvelle sonde fluorescente qui permet plus de sensibilité (DNSAOA) (S Houdier)

- Analyse par HPLC-UV
- Détection des petits aldéhydes (C1 à C4) + acétone.
- Développements pour glyoxal, méthylglyoxal
- Détection limite de l'ordre de 0.3 ppb

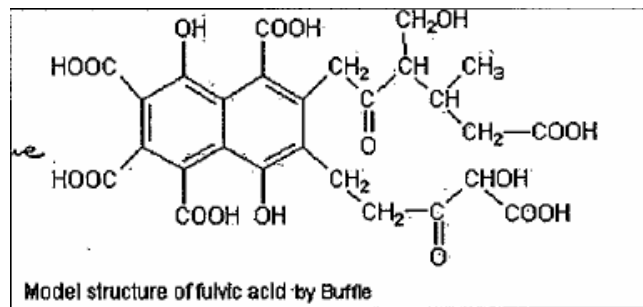
Analyses de sucres (LC-MSMS)

Les espèces mesurées comprennent des monosaccharides (glucose, fructose, xylose), des disaccharides (sucrose), des polyols (arabitol, mannitol, sorbitol), et des saccharides anhydrides (lévoglucosan, mannosan, galactosan).



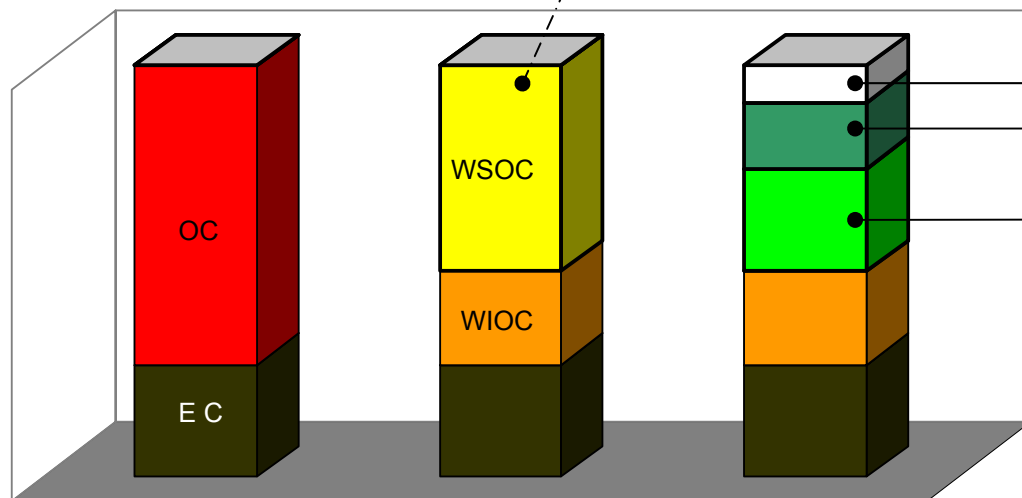
Le lévoglucosan est une molécule issue de la dégradation de la cellulose lors des processus de combustion de biomasse. Pas d'autre source connue. C'est donc un excellent traceur de cette source

Analyses des HULIS



Fraction WSOC : Water Soluble Organic Carbon

importante pour les propriétés hygroscopiques de l'aérosol



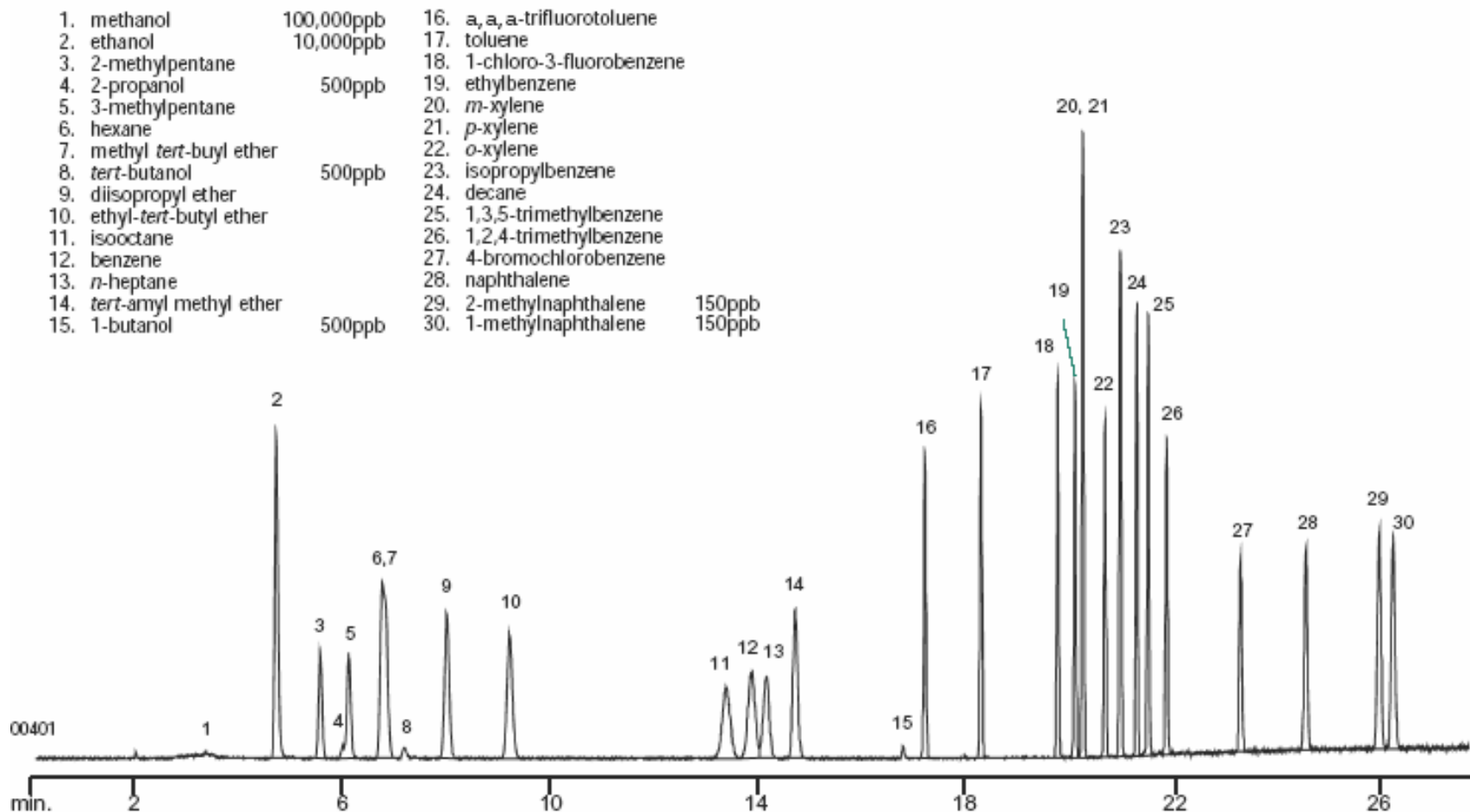
[Krivacsky et al., 2007]

HULIS WS
HUmic Like Substances

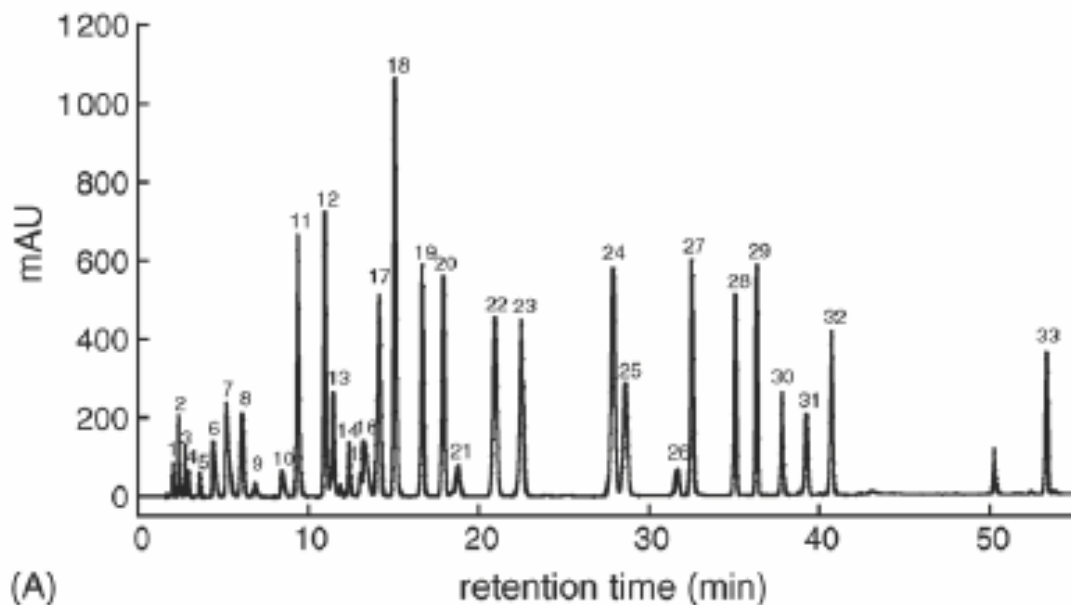
En développement

GC-MS avec « purge and trap »

analyses des volatils / semi volatils



En projet à très court terme :



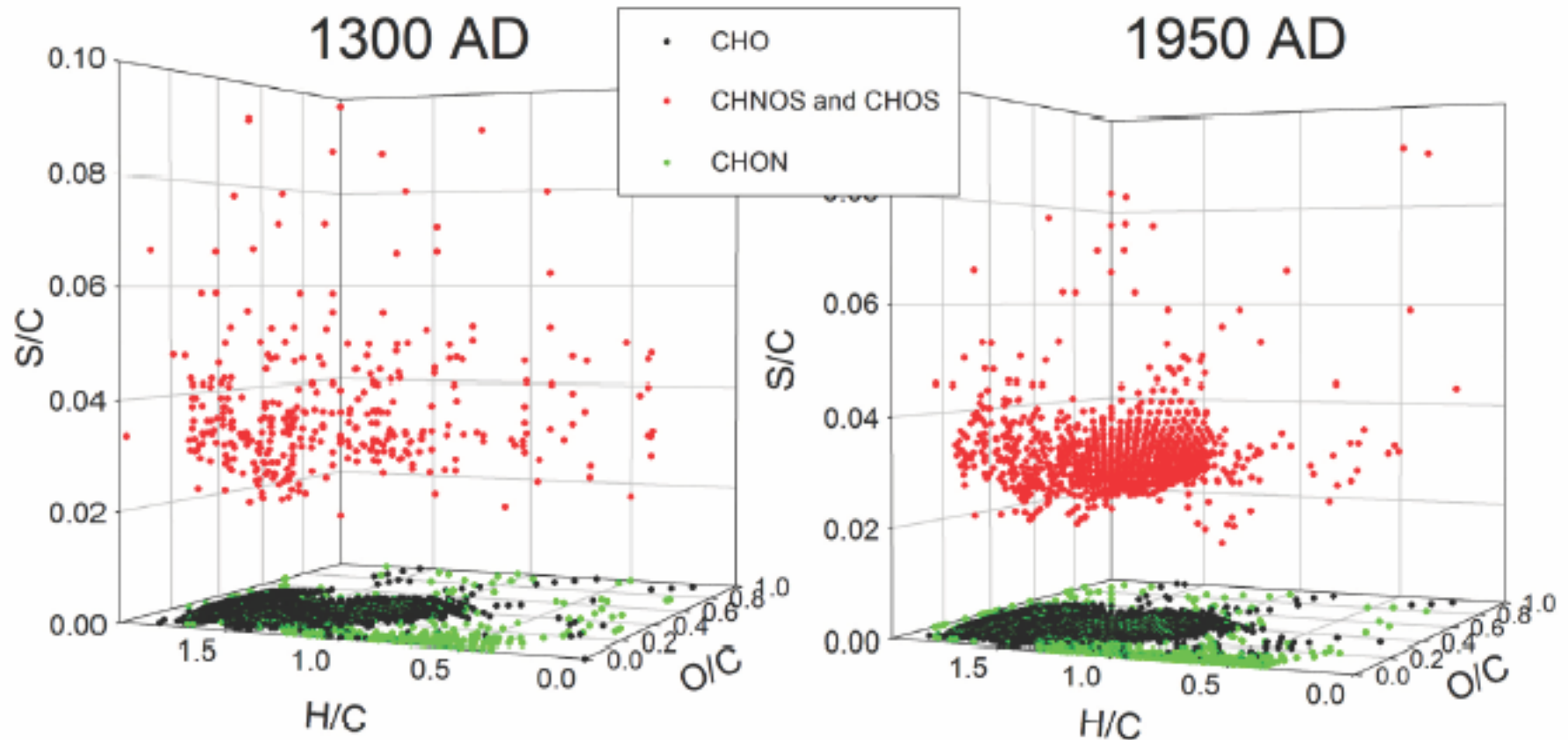
Développements
en HPLC-UV-MS

Par ex :

Pour espèces
oxygénées,
traceurs
spécifiques, etc

Fig. 1. Sample chromatogram of (A) a reference standard constituted in water and (B) a corn-stover hydrolysate prepared by treatment of milled corn-stover with aqueous 1% (v/v) sulfuric acid. Detection at 210 nm. Peak identifications are as follows: (1) formic acid; (2) malic acid; (3) lactic acid; (4) acetic acid; (5) maleic acid; (6) succinic acid; (7) methylmalonic acid; (8) fumaric acid; (9) propanoic acid; (10) levulinic acid; (11) itaconic acid; (12) gallic acid; (13) 5-hydroxy-methylfurfural; (14) 2-furoic acid; (15) furfural; (16) adipic acid; (17) 3,4-dihydroxybenzoic acid; (18) 3,5-dihydroxybenzoic acid; (19) 3,4-dihydroxybenzaldehyde; (20) 4-hydroxybenzoic acid; (21) phenol; (22) 4-hydroxybenzaldehyde; (23) vanillic acid; (24) syringic acid; (25) vanillin; (26) benzoic acid; (27) syringaldehyde; (28) 4-hydroxy-3-methoxycinnamic acid; (29) 3-hydroxy-4-methoxycinnamic acid; (30) 4-hydroxycoumarin; (31) *ortho*-toluic acid; (32) *para*-toluic acid; (33) internal standard: *para*-*tert*-butylphenoxyacetic acid.

Utilisation d'un SM très haute résolution : analyse exhaustive de la matière organique



Quelques programmes de recherche régionaux...

En cours

- Etude sur l'influence de la combustion de la biomasse
- Programme Primequal - Predit « FORMES »
- Cartographie régionale dans le cadre du PRQA

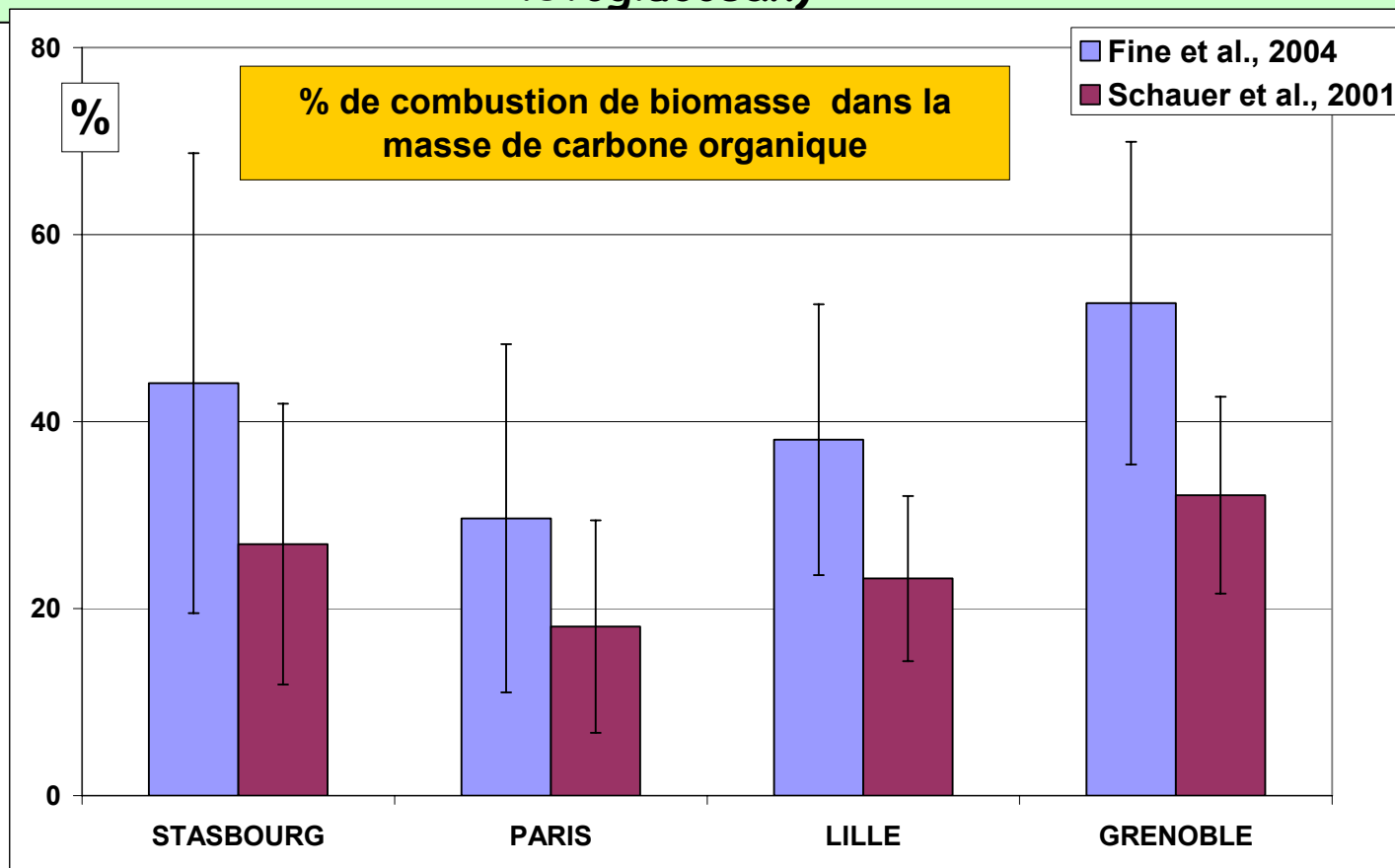
En développement / en projet

- Caractérisation des émissions de la combustion de biomasse à la source
- Suivi sur un site d'altitude
- Observatoire environnement / santé PIMPUS à long terme, dans le cadre du changement climatique

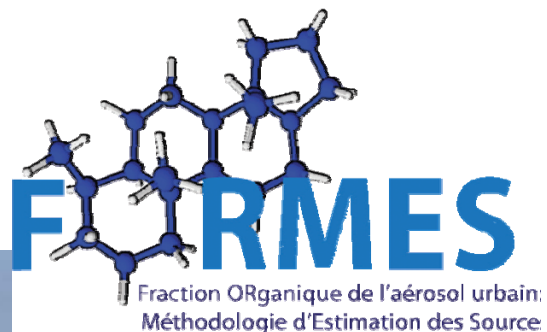
Etude des sources d'émission

un exemple : la combustion du bois

Programme préliminaire INERIS / LCME / LGGE
Hiver 2006 - 2007 ; 4 villes ; une cinquantaine d'échantillons
Mesures de PM / EC / OC / traceurs de combustion (dont
lévoglucosan)



Sources : méthodologie globale



FORMES

Fraction Organique de l'aérosol urbain :
Méthodologie d'Estimation des Sources

Objectifs

Fraction primaire :
approche par traceurs

Fraction secondaire :
approches variées
(caractérisation de produits
secondaires, de groupements
fonctionnels, etc)

Prélèvements
off line

Marseille été
Grenoble hiver



AMS

VHTDMA

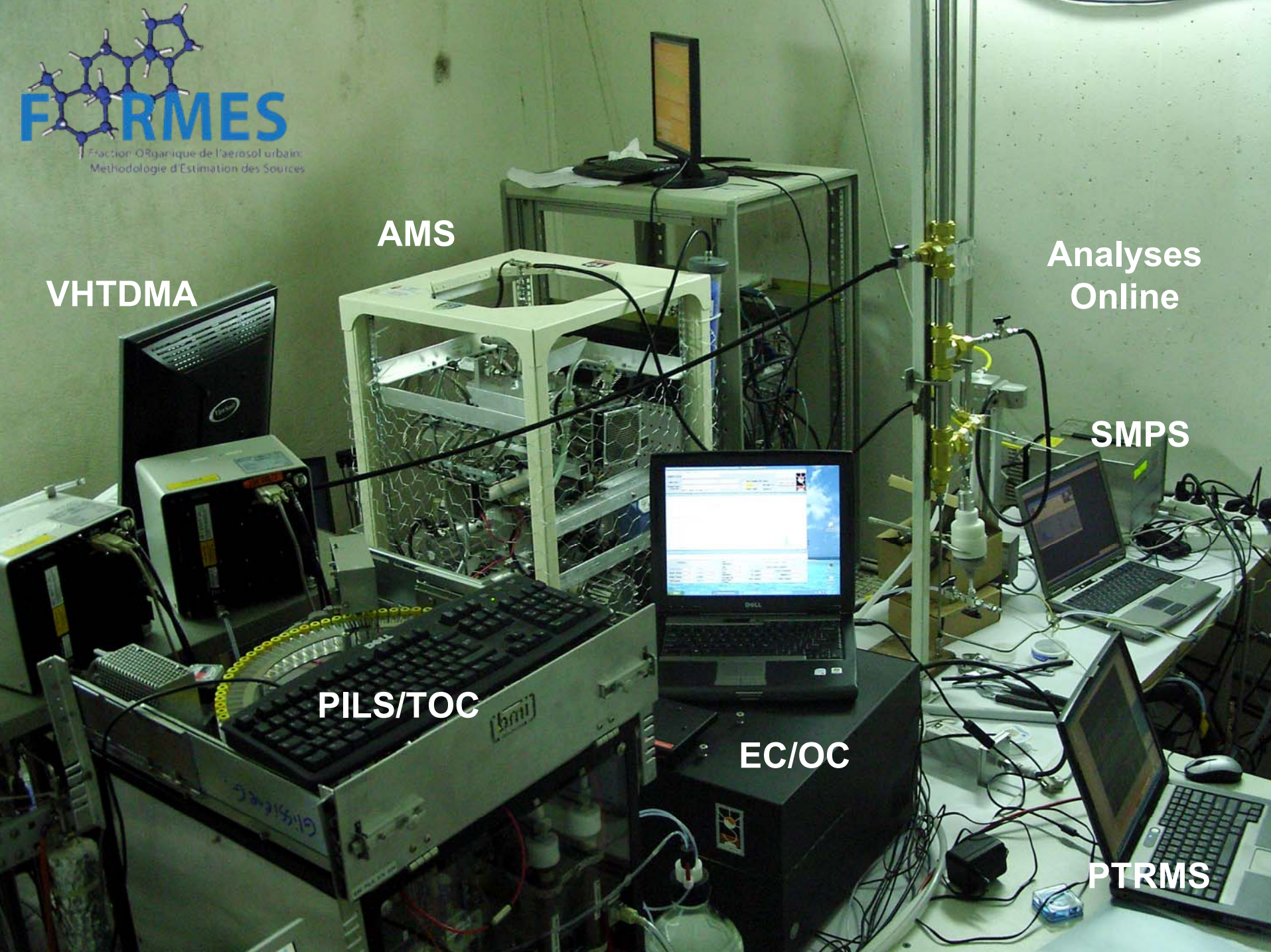
Analyses
Online

SMPS

PILS/TOC

EC/OC

PTRMS



Caractérisation chimique de la fraction organique

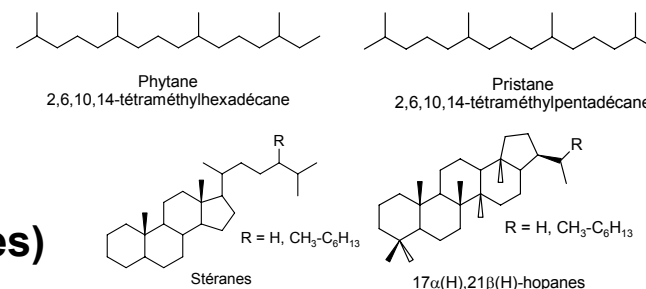
Spéciation de la fraction organique

~100 composés

Traceurs (ou indicateurs spécifiques de sources)

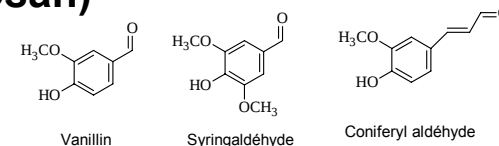
Émissions véhiculaires

Alcanes ramifiés :
(Pristane, Phytane)
Hopanes, steranes :
(série des 17α , 21β hopanes)



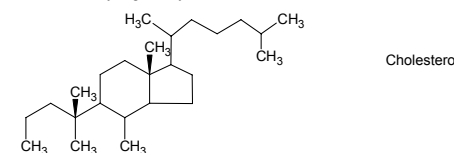
Comb. de biomasse

Monossaccharides anhydres
(Levoglucosan, mannosan, galactosan)
Méthoxyphenols

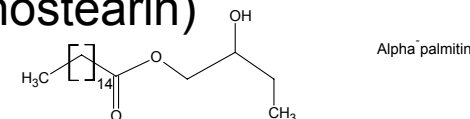


Émission de cuisson

Stéroïdes
(cholesterol, sitosterol, stigmastérol)
Aldehydes (nonanal)

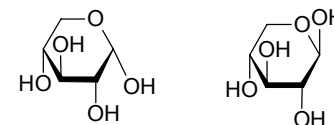


Monoglycérides (monopalmitin, monostearin)



Détritus végétaux Sol

Mono et di-saccharides
(xylose, mannose, glucose, maltose)



Cartographie de la typologie des PM pour le PRQA

7 sites

9 semaines sur une année

Chimie des PM



 projet d'observatoire de l'Environnement
atmosphérique en zone urbaine intégrant la santé
des populations (humaines)

Demandes sociétale / régionale / de recherche
en Environnement / santé

PIMPUS

Programme Interdisciplinaire de **M**esure et de **M**odélisation
de la **P**ollution **U**rbaine et de son impact sur la **S**anté

Projet à long terme!

**Questionnements
« long terme »**

```
graph TD; A([Questionnements « long terme »]) --> B([Méthodologie appropriée, recherches associées]); B --> C([Observables]); C --> D[Archivage et mise à disposition<br/>Implication à long terme];
```

**Méthodologie
appropriée,
recherches
associées**

Observables

**Liens entre « pollution atmosphérique » et santé
des populations en zone urbaine, dans un cadre
d'évolution :**

- climatique,
- des typologies de polluants,
- des technologies,
- des pratiques urbaines,
- des réglementations,

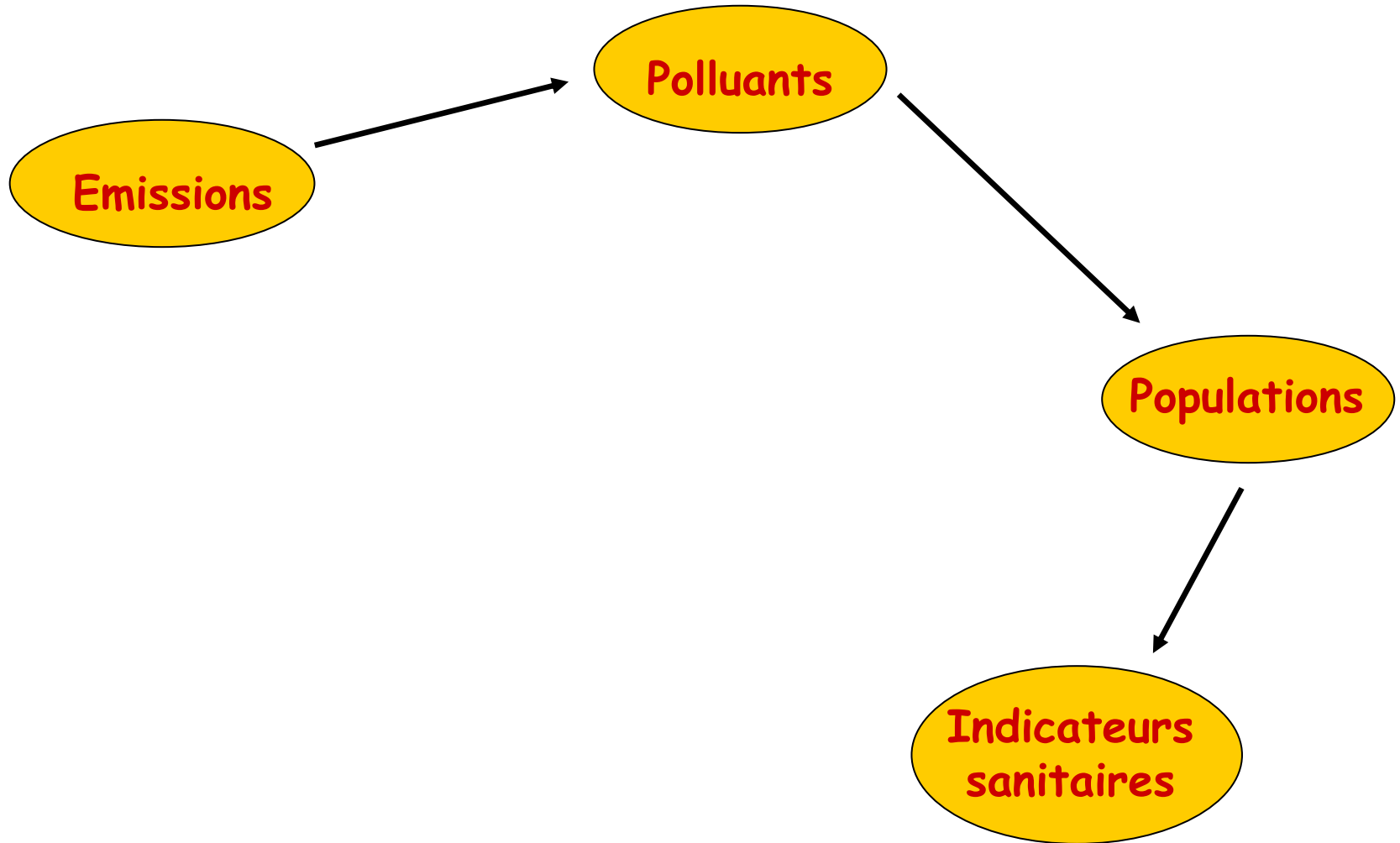
Archivage et mise à
disposition

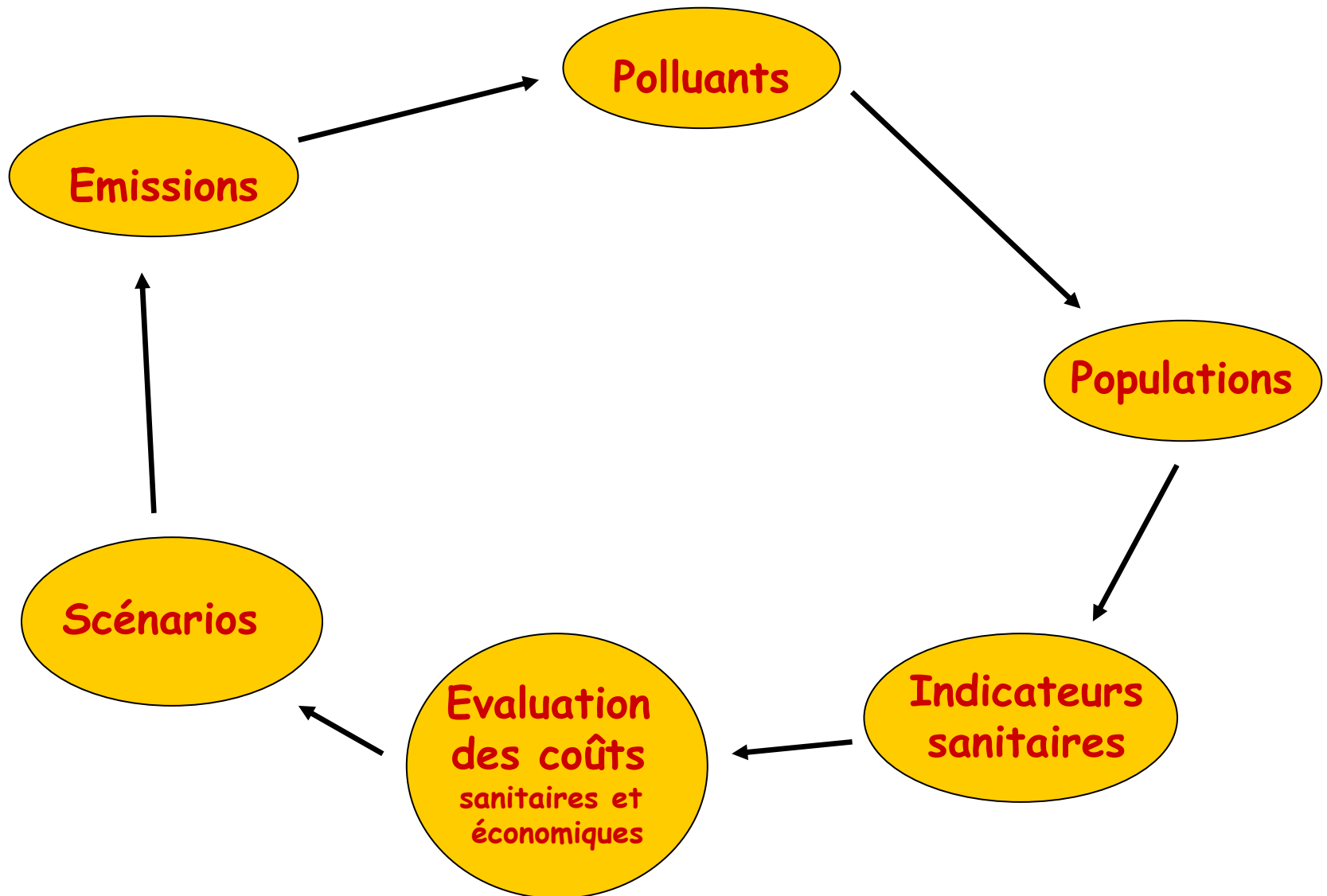
Implication à long terme

Objectifs

- collecter les données nécessaires à la compréhension sur le long terme du lien entre qualité de l'air en zone urbaine et santé des populations, en prenant en compte les évolutions des processus et des aspects structurels impliqués dans cette relation.

Méthodologie très générale





```
graph TD; Emissions([Emissions]); Polluants([Polluants]); Populations([Populations]); Indicateurs([Indicateurs sanitaires]); Evaluation([Evaluation des coûts  
sanitaires et économiques]); Scenarios([Scénarios]); Model([Modèle de ville]); Emissions --- Model; Polluants --- Model; Populations --- Model; Indicateurs --- Model; Evaluation --- Model; Scenarios --- Model;
```

Polluants

Emissions

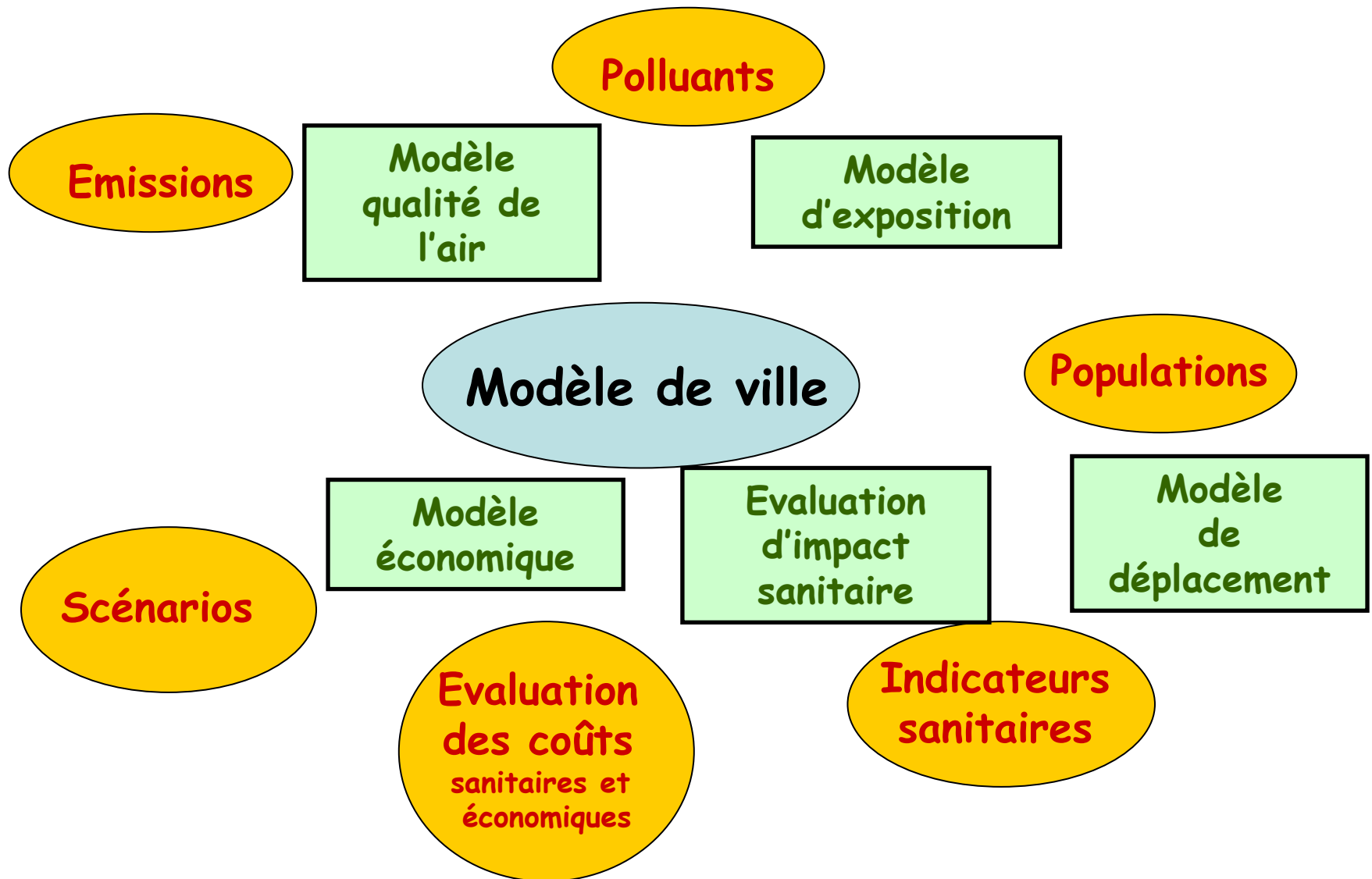
Modèle de ville

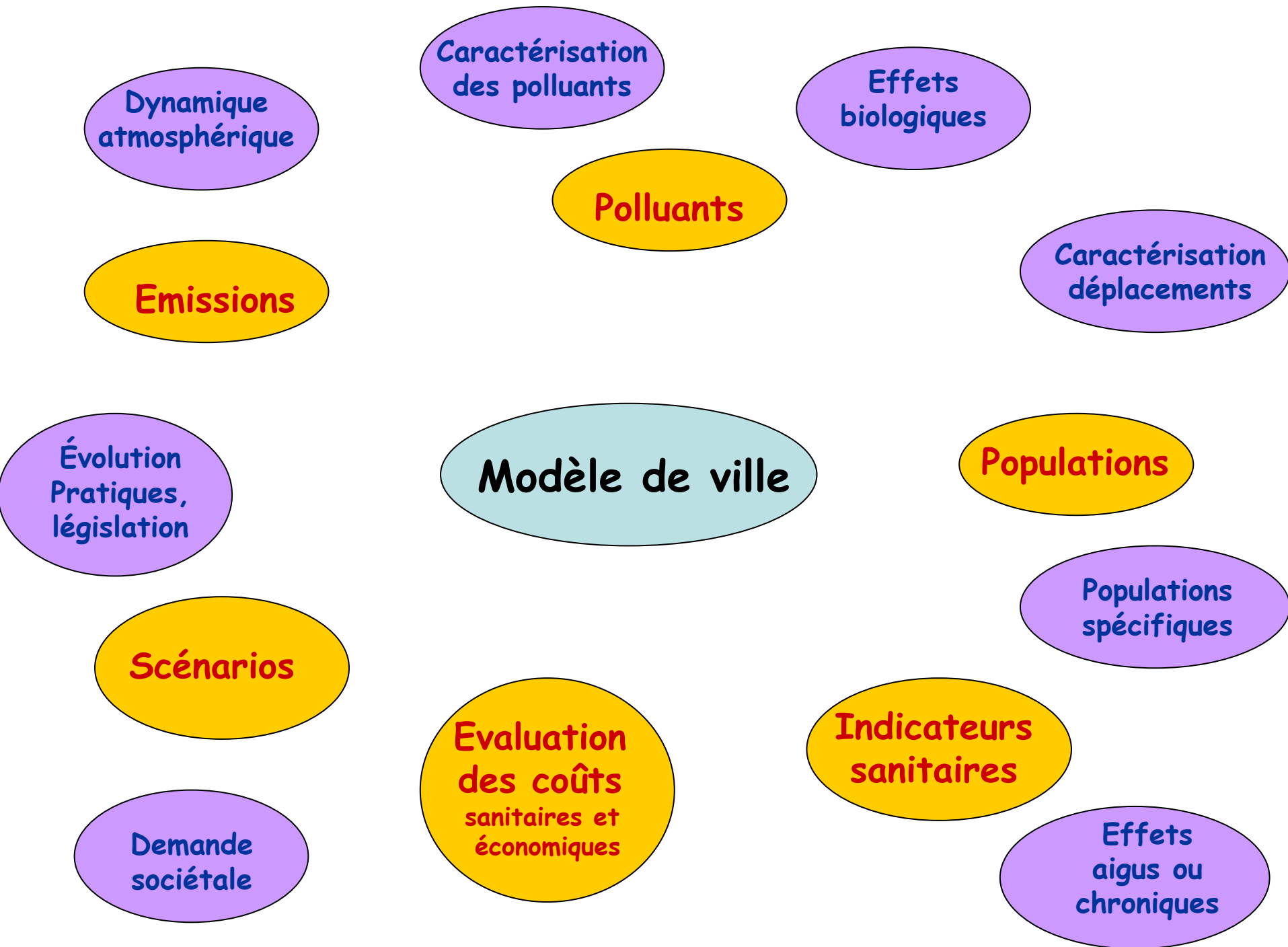
Populations

Scénarios

**Evaluation
des coûts
sanitaires et
économiques**

**Indicateurs
sanitaires**





Questionnements
« long terme »

Méthodologie
appropriée,
recherches

Observables

Archivage et mise à
disposition

Long terme

D'ordre géophysique

Météorologie
Polluants

D'ordre de la santé

Toxicologie des polluants
Indicateurs sanitaires
Indicateurs d'exposition

Caractéristiques des populations

Déplacements

Caractéristiques de l'urbain

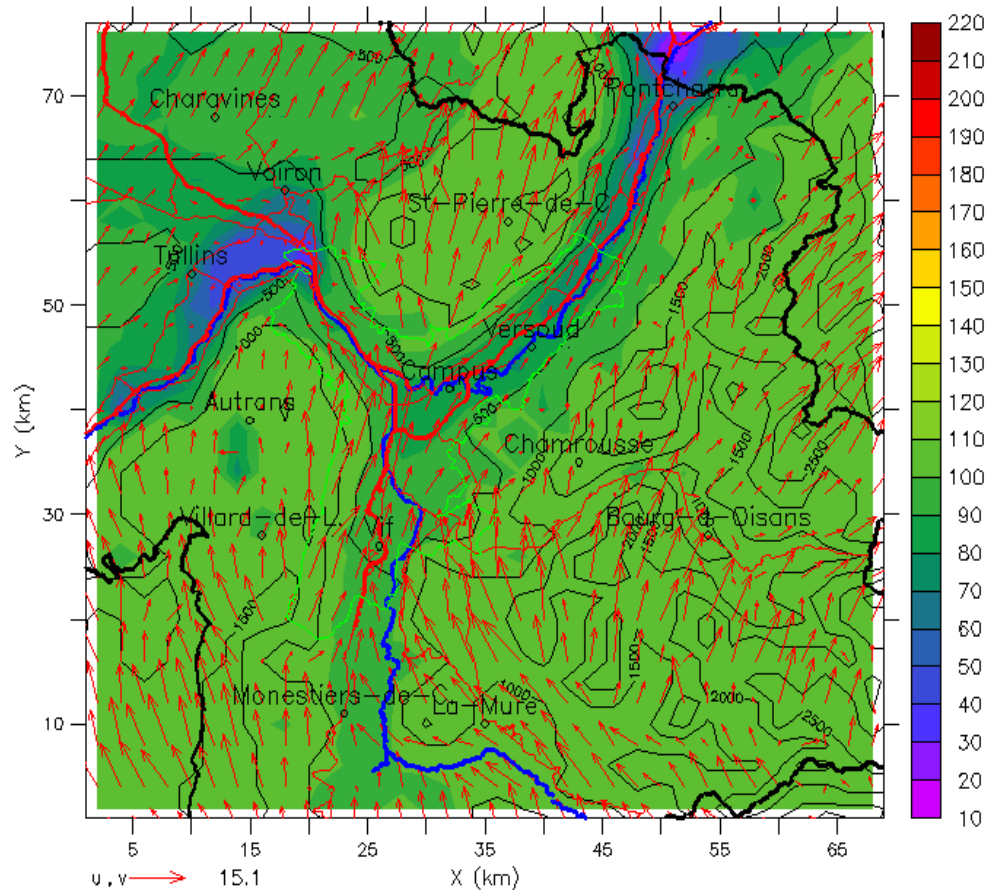
Evolution des aménagements

Quelques points de l'existant

Modélisation à sub méso-échelle de la zone urbaine

TIME : 03-OCT-2006 05:00

DATA SET: GRENOBL02KM_2D



Collaboration

- ASCOPARG
- LEGI
- EPFL Lausanne

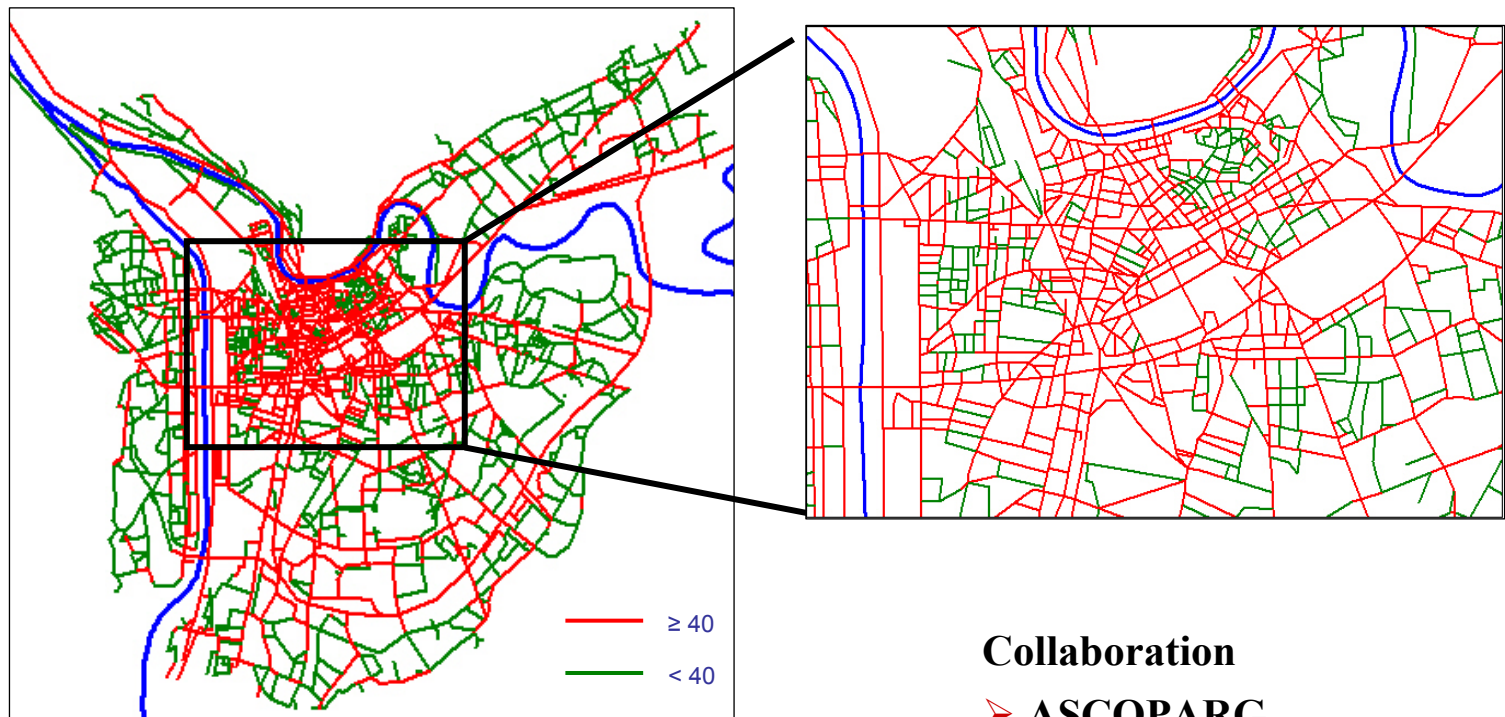
Quelques points de l'existant

Modélisation à l'échelle de rue et évaluation de l'exposition

NO₂ : exposition de la population résidente à la valeur limite 2010

Valeur limite 2010 = 40 µg.m⁻³ en moyenne annuelle

→ 15 à 30 % de personnes sont exposées à plus de 40 µg.m⁻³
en moyenne annuelle de NO₂ pour l'année 2004



Collaboration

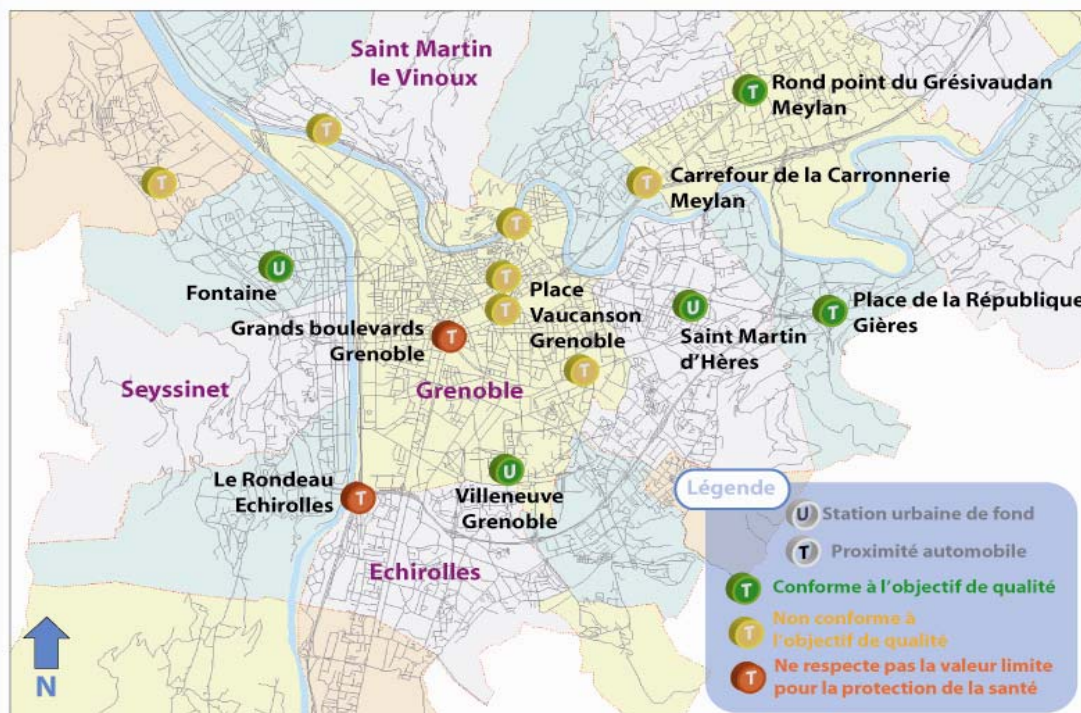
➤ ASCOPARG

➤ Ecole Centrale (Lyon)

Quelques points de l'existant

Réseaux de stations de mesures

Observatoire du Plan de Déplacements Urbains



Mesurer



Concentration
en $\mu\text{g.m}^{-3}$

Valeur limite
pour la
protection
de la santé

Objectif
de qualité

Niveau
de fond
à Grenoble

Polluant

Evaluer

ASCOPARG



Mesures réalisées par l'ASCOPARG dans le cadre de l'Observatoire du Plan de Déplacements Urbains de l'agglomération grenobloise

Grenoble 2005

Observables de type géophysique

- Météorologie urbaine
- Mesures de polluants par l'ASCOPARG
- Extension de la caractérisation de polluants
 - Caractérisation physico chimique des PM
 - Mesures 3 D par LIDAR
- Base de données sur les émissions

Observables sur la santé

- **Indicateurs d'exposition aux polluants atmosphériques**
 - Mesure de l'exposition génotoxique
 - Mesure de l'exposition individuelle
 - Estimation de l'exposition individuelle
- **Indicateurs d'effets sanitaires**
 - Admissions hospitalières en lien avec la pollution atmosphérique
 - Mise en place d'études transversales de prévalence de l'asthme
 - Mise en place d'études longitudinales de survenue de cancers

Merci de votre attention !