

Caractérisation de l'aérosol industriel et quantification de sa contribution aux $PM_{2.5}$ atmosphériques

Alexandre SYLVESTRE

Air PACA 09/12/2016



Encadrants

MARCHAND Nicolas

WORTHAM Henri

Contexte de cette thèse

Seuils réglementaires (UE) et préconisés par l'OMS :



(Directive 2008/50/CE)

25 $\mu\text{g.m}^{-3}$ annuelle depuis le 01/01/2015
20 $\mu\text{g.m}^{-3}$ annuelle pour le 01/01/2020
10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ annuelle (*objectif de qualité*)
Pas de seuil journalier



10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ annuelle
25 $\mu\text{g.m}^{-3}$ journalière

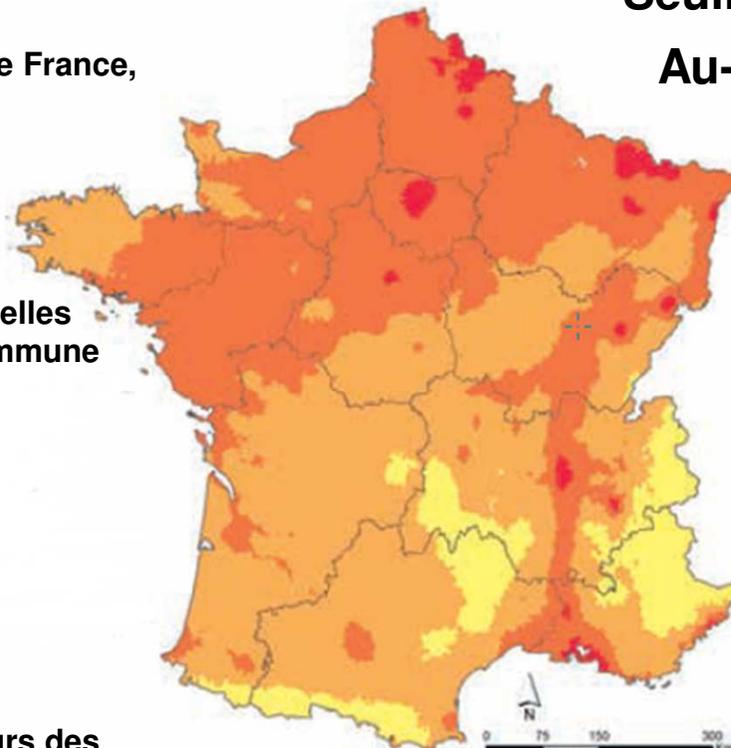
Seuil européen respecté sur tout le territoire
Au-dessus de l'objectif de qualité et de la valeur préconisée par l'OMS

Niveaux doivent être abaissés par des mesures collectives par les pouvoirs publics



Estimation de la contribution des sources pour prendre des mesures efficaces

Concentrations moyennes annuelles de $\text{PM}_{2.5}$ par commune (en $\mu\text{g.m}^{-3}$)



Source : IGN-GéoFLA, 2008 ; GAZEL, 2007-2008 ; InVS, 2015

Contexte de cette thèse

Modèles récepteurs permettent d'estimer la contribution des sources en reliant composition et sources

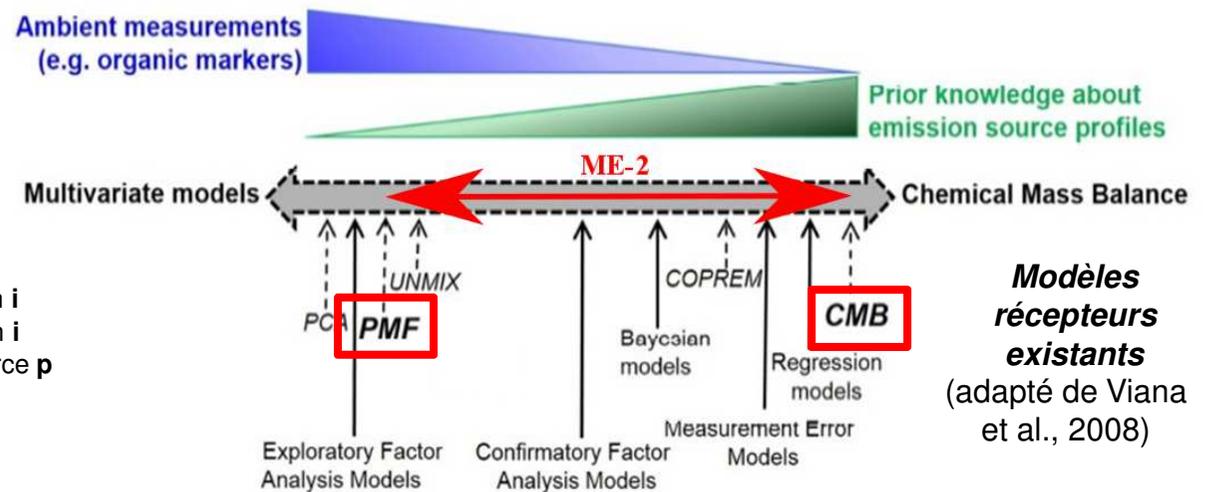
PMF, ME et CMB les plus utilisés

Chaque approche a des avantages et des inconvénients : pas de modèle parfait

Equation bilan de masse
(Bellis et al., 2013)

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{jk} * f_{ki} + e_{ij}$$

x_{ij} est la concentration de l'espèce j dans l'échantillon i
 g_{jk} est la contribution de la source p pour l'échantillon i
 f_{kj} est la concentration de l'espèce j attribuable à la source p
 e_{ij} est les résidus (non expliqué)



Contexte de cette thèse

Modèles récepteurs permettent d'estimer la contribution des sources en reliant composition et sources

PMF, ME et CMB les plus utilisés

Chaque approche a des avantages et des inconvénients : pas de modèle parfait

Equation bilan de masse
(Bellis et al., 2013)

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{jk} * f_{ki} + e_{ij}$$

x_{ij} est la concentration de l'espèce j dans l'échantillon i
 g_{jk} est la contribution de la source p pour l'échantillon i
 f_{kj} est la concentration de l'espèce j attribuable à la source p
 e_{ij} est les résidus (non expliqué)

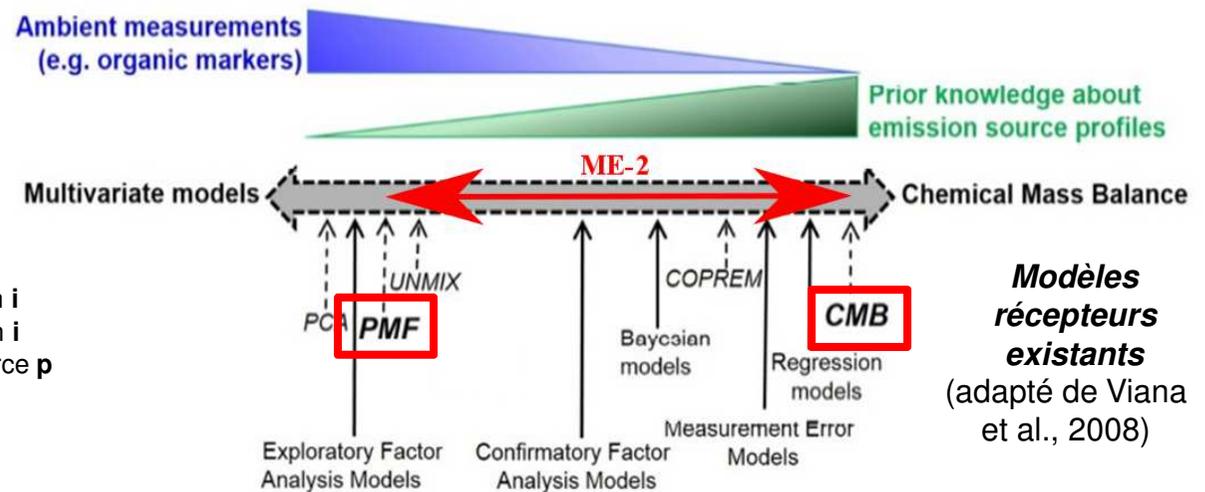
PMF

(Positive Matrix Factorization)

Basé sur la corrélation interne dans le jeu de données

Ne nécessite pas de profils

Mais doit être utilisé sur plusieurs échantillons



Contexte de cette thèse

Modèles récepteurs permettent d'estimer la contribution des sources en reliant composition et sources

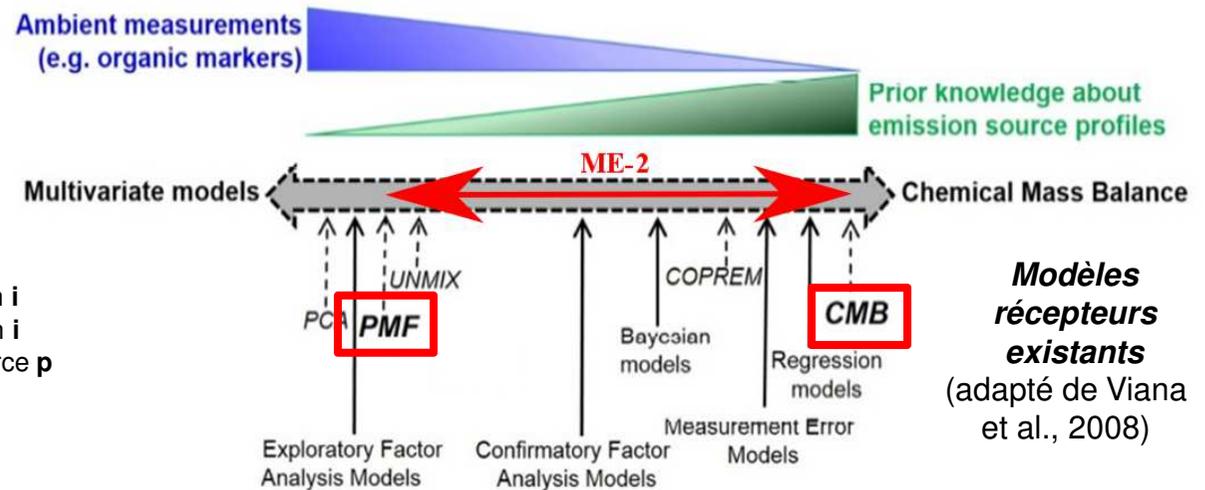
PMF, ME et CMB les plus utilisés

Chaque approche a des avantages et des inconvénients : pas de modèle parfait

Equation bilan de masse
(Bellis et al., 2013)

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{jk} * f_{ki} + e_{ij}$$

x_{ij} est la concentration de l'espèce j dans l'échantillon i
 g_{jk} est la contribution de la source p pour l'échantillon i
 f_{kj} est la concentration de l'espèce j attribuable à la source p
 e_{ij} est les résidus (non expliqué)



PMF

(Positive Matrix Factorization)

Basé sur la corrélation interne dans le jeu de données

Ne nécessite pas de profils

Mais doit être utilisé sur plusieurs échantillons

CMB :

(Chemical Mass Balance)

Déconvolution de profils de sources connus

Nécessite des profils

Mais peut être utilisé sur 1 échantillon

Contexte de cette thèse

Modèles récepteurs permettent d'estimer la contribution des sources en reliant composition et sources

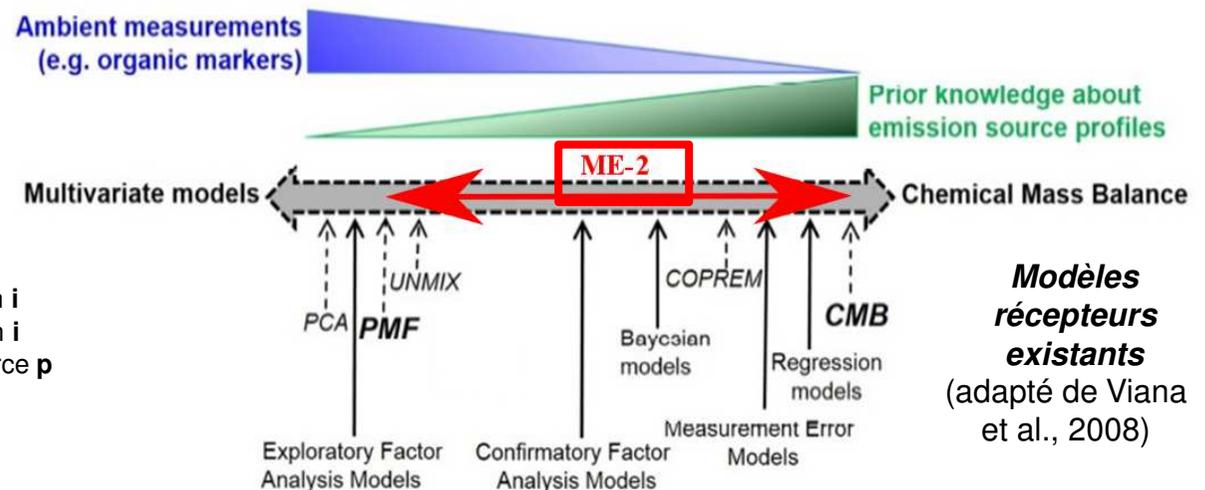
PMF, ME et CMB les plus utilisés

Chaque approche a des avantages et des inconvénients : pas de modèle parfait

Equation bilan de masse
(Bellis et al., 2013)

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{jk} * f_{ki} + e_{ij}$$

x_{ij} est la concentration de l'espèce j dans l'échantillon i
 g_{jk} est la contribution de la source p pour l'échantillon i
 f_{kj} est la concentration de l'espèce j attribuable à la source p
 e_{ij} est les résidus (non expliqué)



Solver ME-2:
(Multilinear Engine)

Modèle hybride entre le PMF et le CMB

Certains ou tous les facteurs peuvent être contraints avec un/des profils de sources connus

Pas de contrainte = PMF
Tous les profils contraints = CMB

Contexte de cette thèse

Modèles récepteurs permettent d'estimer la contribution des sources en reliant composition et sources

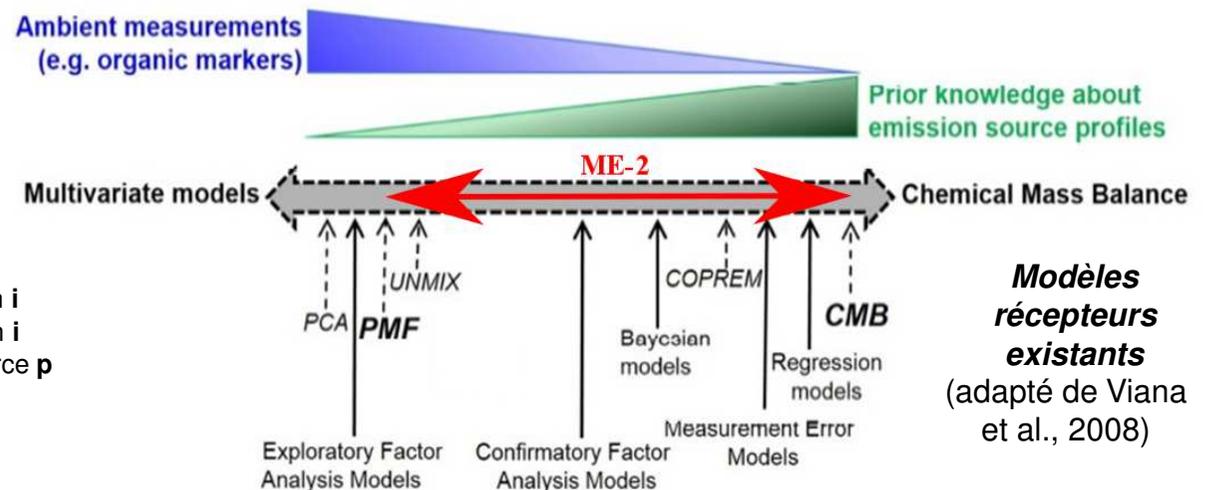
PMF, ME et CMB les plus utilisés

Chaque approche a des avantages et des inconvénients : pas de modèles parfaits

Equation bilan de masse
(Bellis et al., 2013)

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{jk} * f_{ki} + e_{ij}$$

x_{ij} est la concentration de l'espèce j dans l'échantillon i
 g_{jk} est la contribution de la source p pour l'échantillon i
 f_{kj} est la concentration de l'espèce j attribuable à la source p
 e_{ij} est les résidus (non expliqué)



Nécessité de connaître la composition chimique des sources

notamment des sources industrielles :

Sources mal connues

Plusieurs processus

Emissions directes mais aussi émissions diffuses/fugitives

Caractériser l'empreinte chimique des $PM_{2.5}$ émises par les principales activités industrielles

- ❑ Disposer d'empreintes représentatives des activités de la zone
- ❑ Alimenter les connaissances scientifiques sur les émissions industrielles

Améliorer l'estimation de la contribution des sources en milieu industriel européen

- ❑ Modélisation incluant marqueurs organiques et éléments traces
- ❑ Utilisation d'une nouvelle approche (ME-2) en utilisant des contraintes spécifiques et réalistes

Déterminer les principales sources de l'aérosol lors des épisodes de pollution aux $PM_{2.5}$ en milieu industriel méditerranéen





Méthodologie: sites sources

Campagne sous le vent des industries

Localisation des principales activités industrielles étudiées



Laitiers

Coproduits des hauts fourneaux



Acierie

Fonte → acier



Complexe pétrochimique

Raffinerie + procédés
pétrochimiques



Terminal minéralier

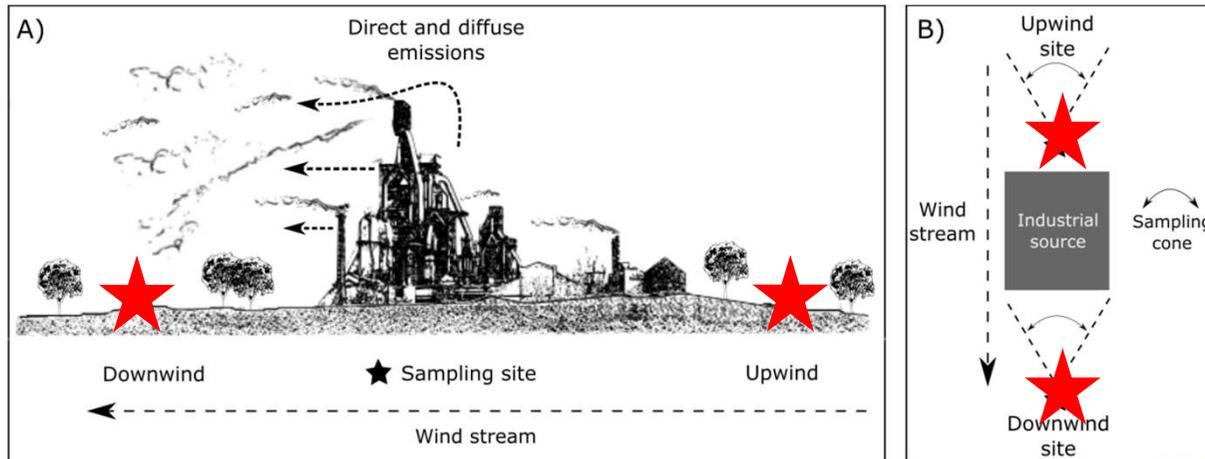


Cokerie/ usine agglomération/HF

Minerais de fer → fonte

Méthodologie: « sources »

Objectif : Déterminer l'enrichissement dû à la source



Site aval

Le fond régional enrichi par la source

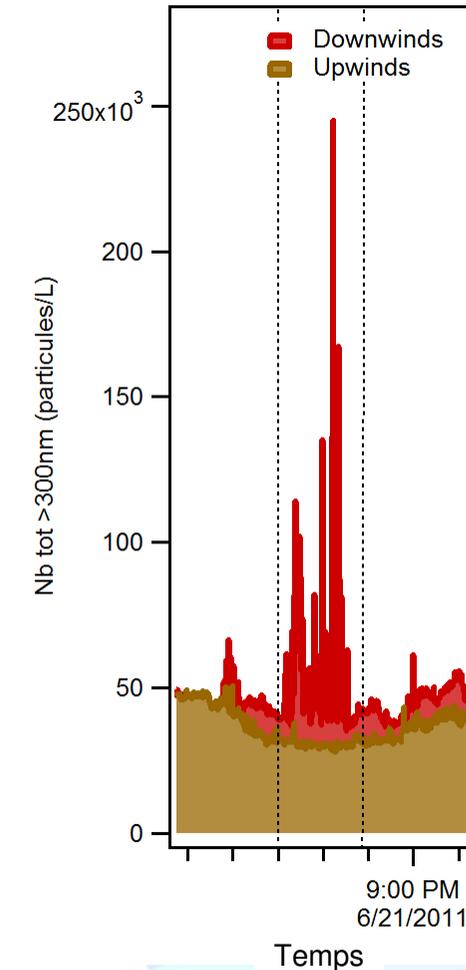


Site amont

Fond régional

Aval- Amont

Enrichissement : empreinte chimique





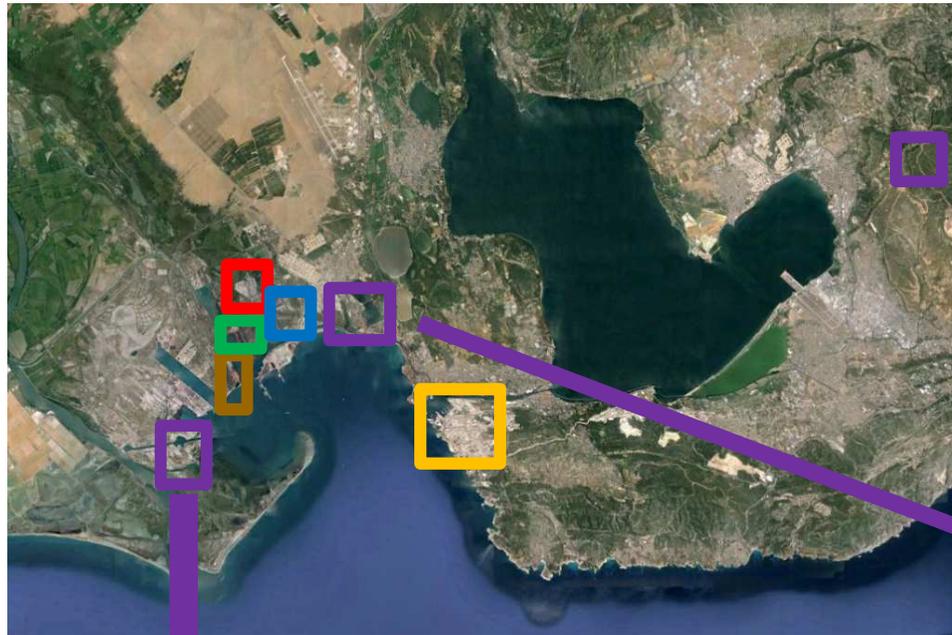
Méthodologie: sites récepteurs



Méthodologie: « récepteurs »

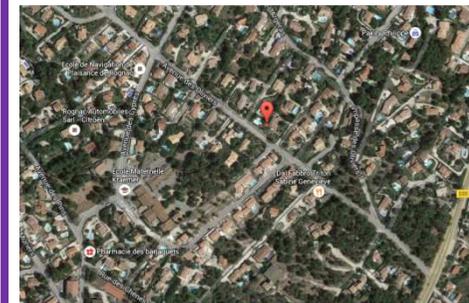
Campagne en sites urbains

Localisation des sites urbains



Mai 2012

Aout 2013



Rognac
Les Barjaquets

79 filtres prélevés



Fos-sur-Mer
Les Carabins

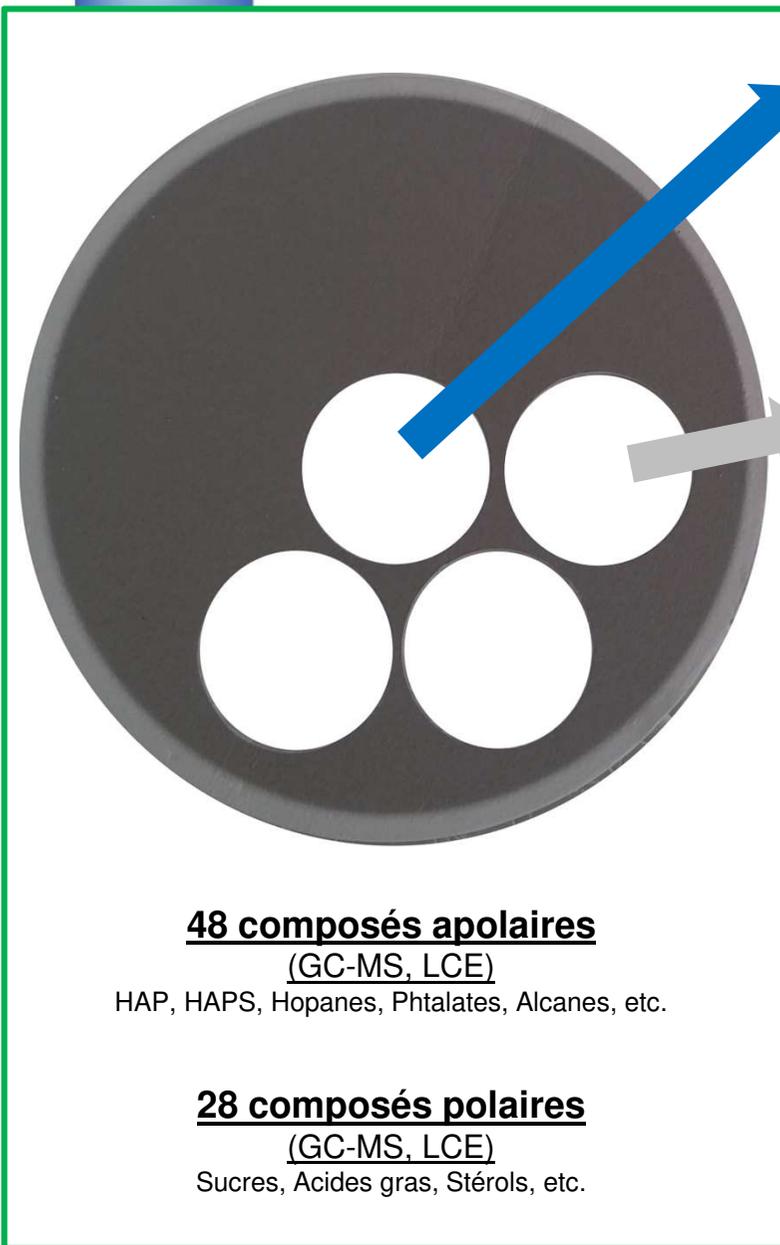
235 filtres prélevés



Port-St-Louis
du Rhône

138 filtres prélevés

89 échantillons sélectionnés car prélevés pendant des épisodes de pollution

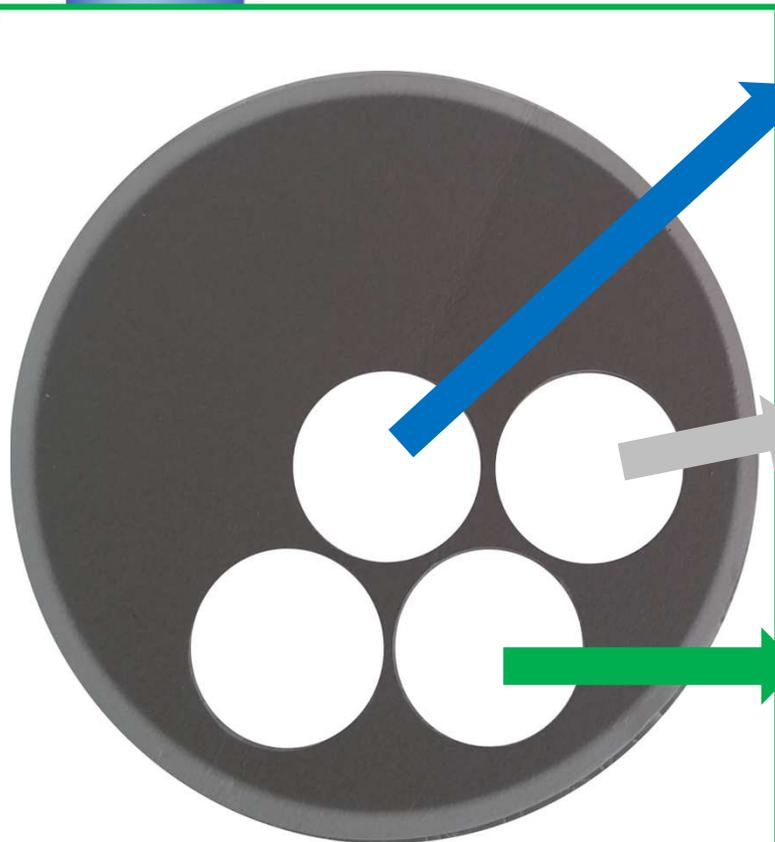


29 Métaux/ éléments traces
(ICP-MS, Tera environnement)
Li, Sc, Ti, C, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se,
Rb, Sr, Zr, Mo, Pb, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Pt, Tl,
Pb, La, Ce



Fraction carbonée
(EUSAAR2, LGGE)
OC et EC

8 Ions majeurs
(Chromatographie ionique, LGGE)
Cl⁻ ; NO₃⁻ ; SO₄²⁻ ; Na⁺ , NH₄⁺ ; K⁺ ; Mg²⁺ ; Ca²⁺



48 composés apolaires

(GC-MS, LCE)

HAP, HAPS, Hopanes, Phtalates, Alcanes, etc.

28 composés polaires

(GC-MS, LCE)

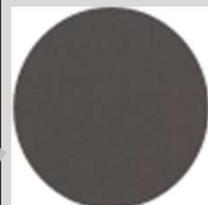
Sucres, Acides gras, Stéroïls, etc.



29 Métaux/ éléments traces

(ICP-MS, Tera environnement)

Li, Sc, Ti, C, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se,
Rb, Sr, Zr, Mo, Pb, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Pt, Tl,
Pb, La, Ce



Fraction carbonée

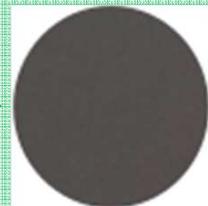
(EUSAAR2, LGGE)

OC et EC

8 ions majeurs

(Chromatographie ionique, LGGE)

Cl⁻ ; NO₃⁻ ; SO₄²⁻ ; Na⁺ , NH₄⁺ ; K⁺ ; Mg²⁺ ; Ca²⁺



Analyses de radiocarbone

(AixMicadas, CEREGE)

Seulement pour **30 échantillons** (/49)
sélectionnés sur le site de **Fos-sur-Mer**

Objectif :

Valider les résultats du modèle

Echantillons sélectionnés pour les analyses de radiocarbone car :

Prélevés lors des jours avec un fort impact de la combustion de biomasse et lors de jours où il y a un fort impact industriel

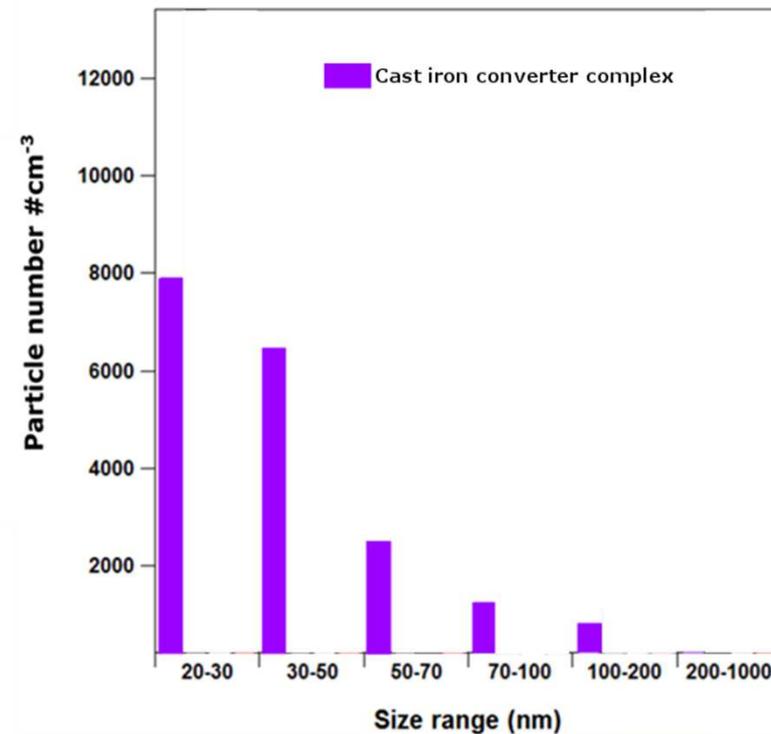


Résultats de la campagne en sites sources

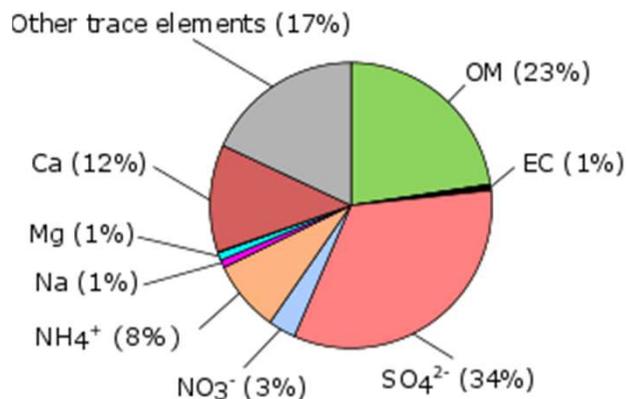




Distribution granulométrique des PMs sur le site aval



Aciérie
PM = 6.9 (±1.7) µg m⁻³



Composition chimique

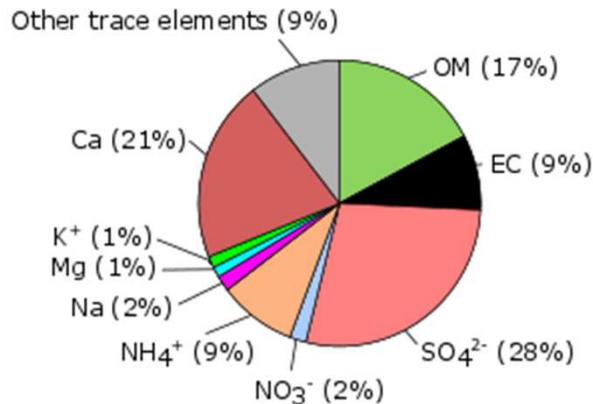
Particules ultrafines (d < 50 nm)

Fe (84%)
 Al
 Zn
 Mn
 Ti
 Ce
 La

Usine d'agglomération / cokerie / HF

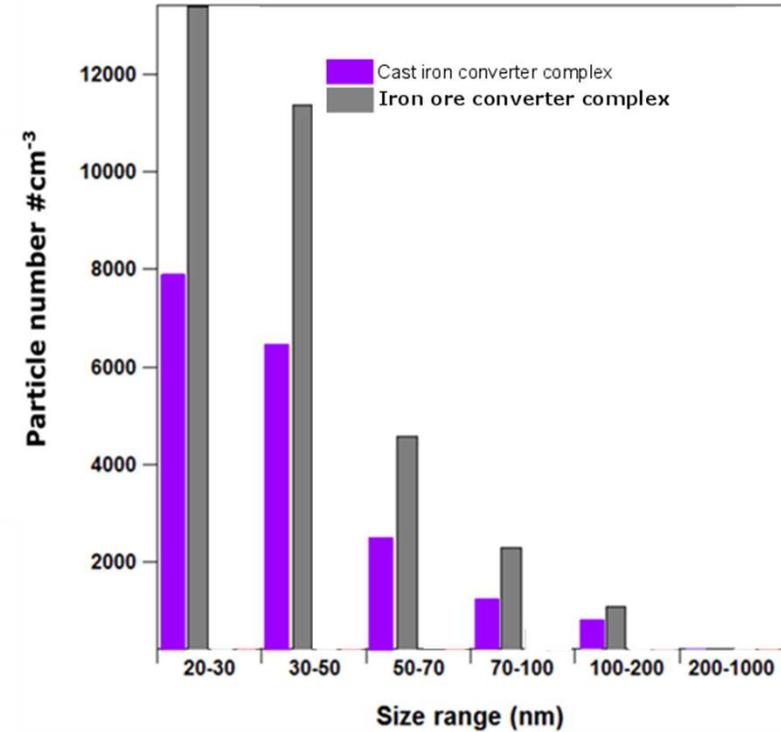


Usine d'agglomération/cokerie/HF
 PM = 8.5(±0.9) µg m⁻³



Composition chimique

Distribution granulométrique des PMs sur le site aval



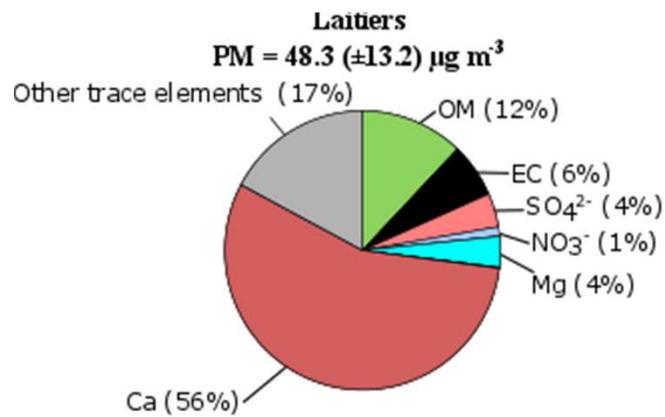
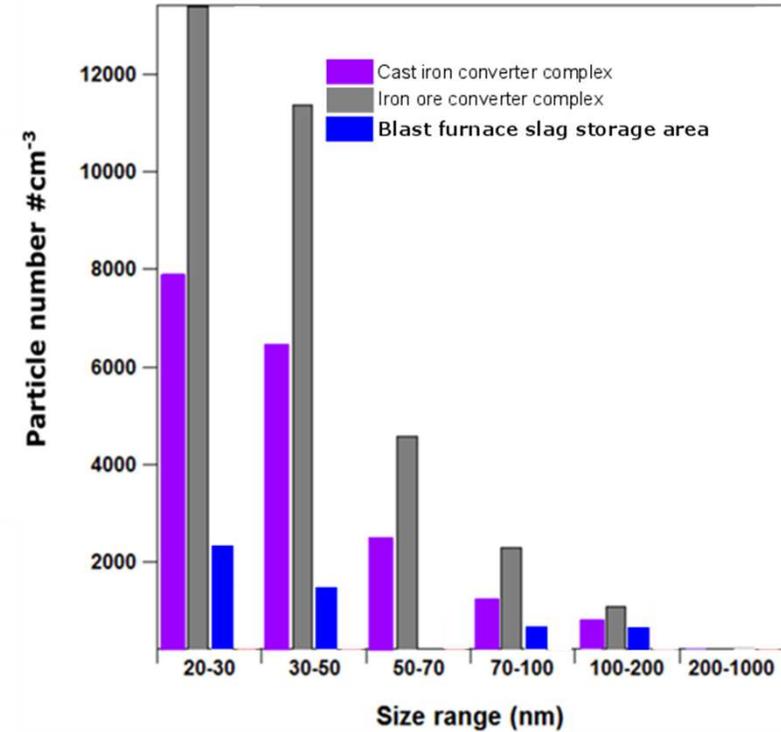
Particules ultrafines (d < 50 nm)

HAPs
 SHAPs

Fe (74%)
 Al
 Zn
 Mn
 Ti



Distribution granulométrique des PMs sur le site aval



Composition chimique

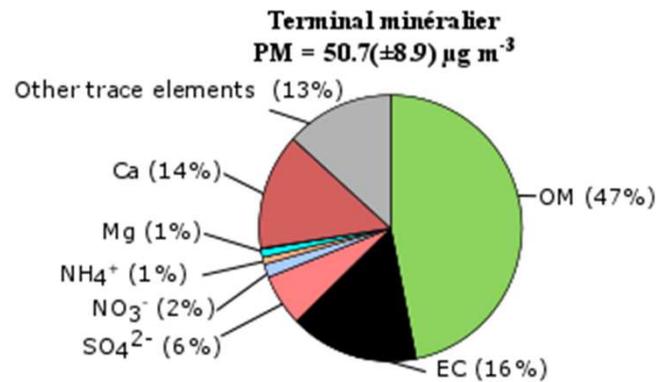
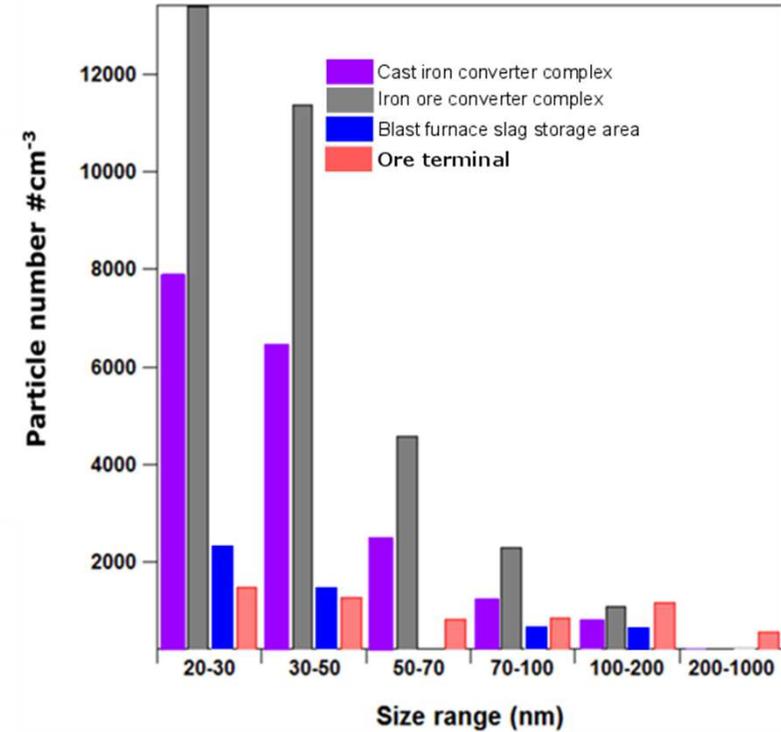
Particules grossières

Fe (72%)
Al
Zn

Terminal minéralier



Distribution granulométrique des PMs sur le site aval

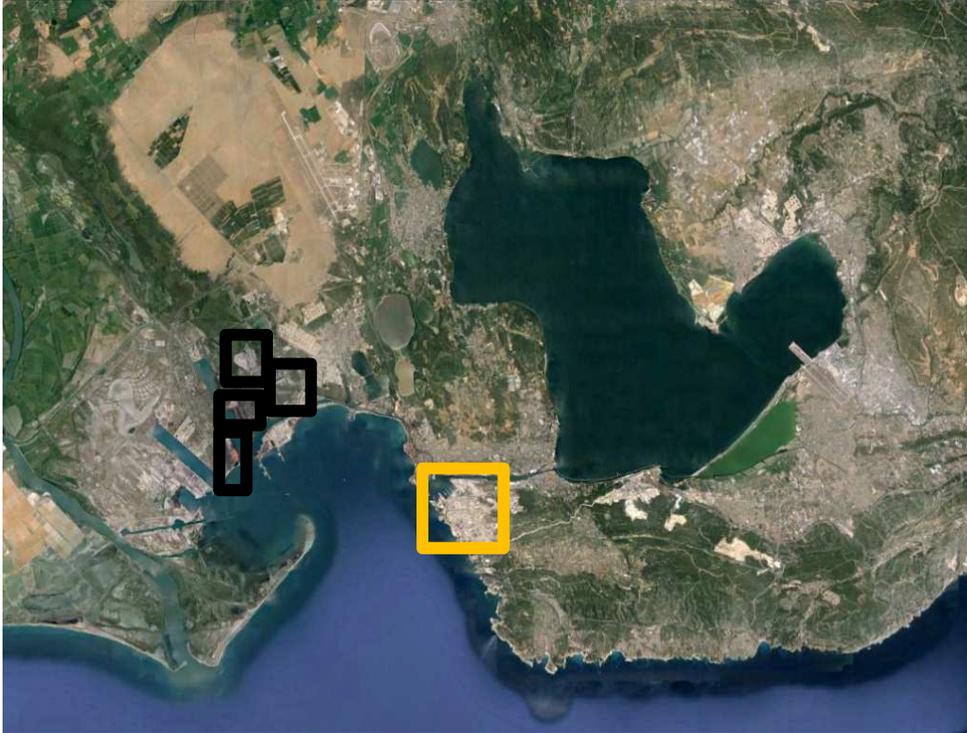


Composition chimique

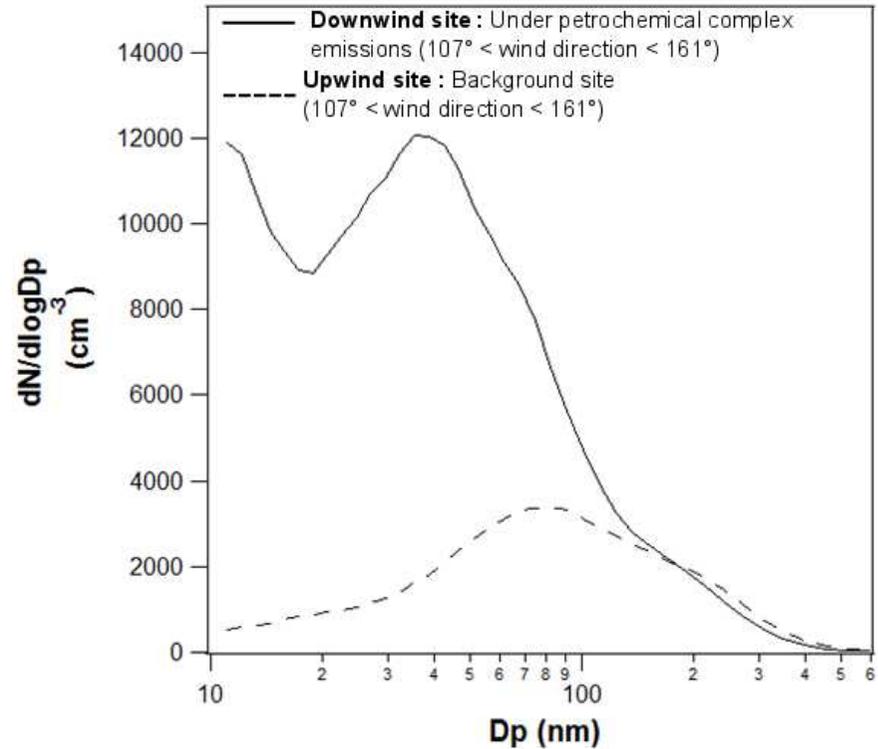
Particules grossières

Al (94%)
 Fe
 Mn
 Ti

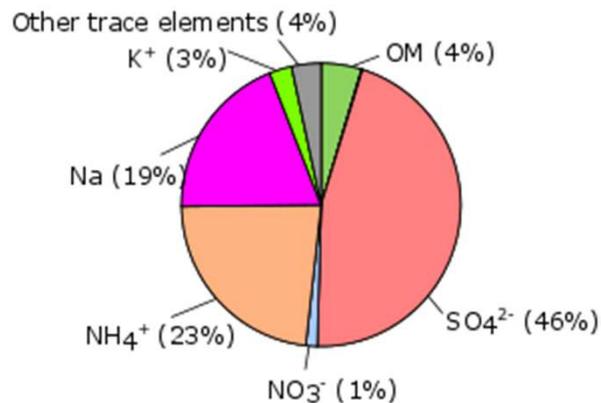
Complexe pétrochimique



Distribution granulométrique des PMs sur le site aval et sur le site amont



Complexe pétrochimique
 PM = $5.03(\pm 1.64) \mu\text{g m}^{-3}$



Composition chimique

Particules ultrafines (modes à 50nm et 11nm)

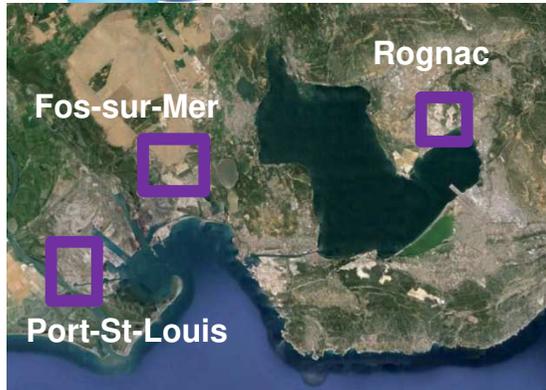
Fe (48%)
V (19%)
Ni (12%)
 Zn



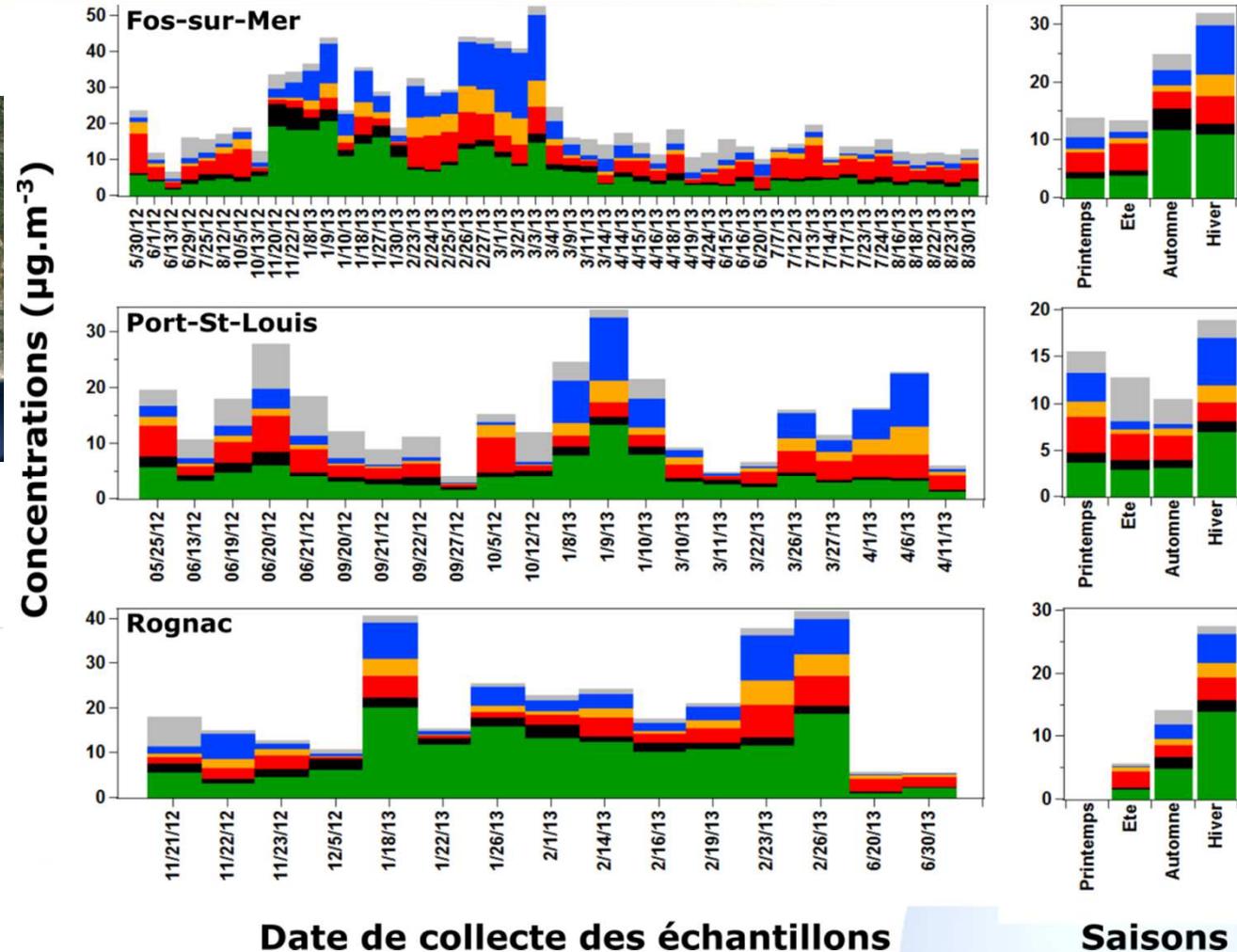
Résultats de la campagne en sites récepteurs



Composition générale



Composition chimique de l'aérosol : évolution temporelle et par saison



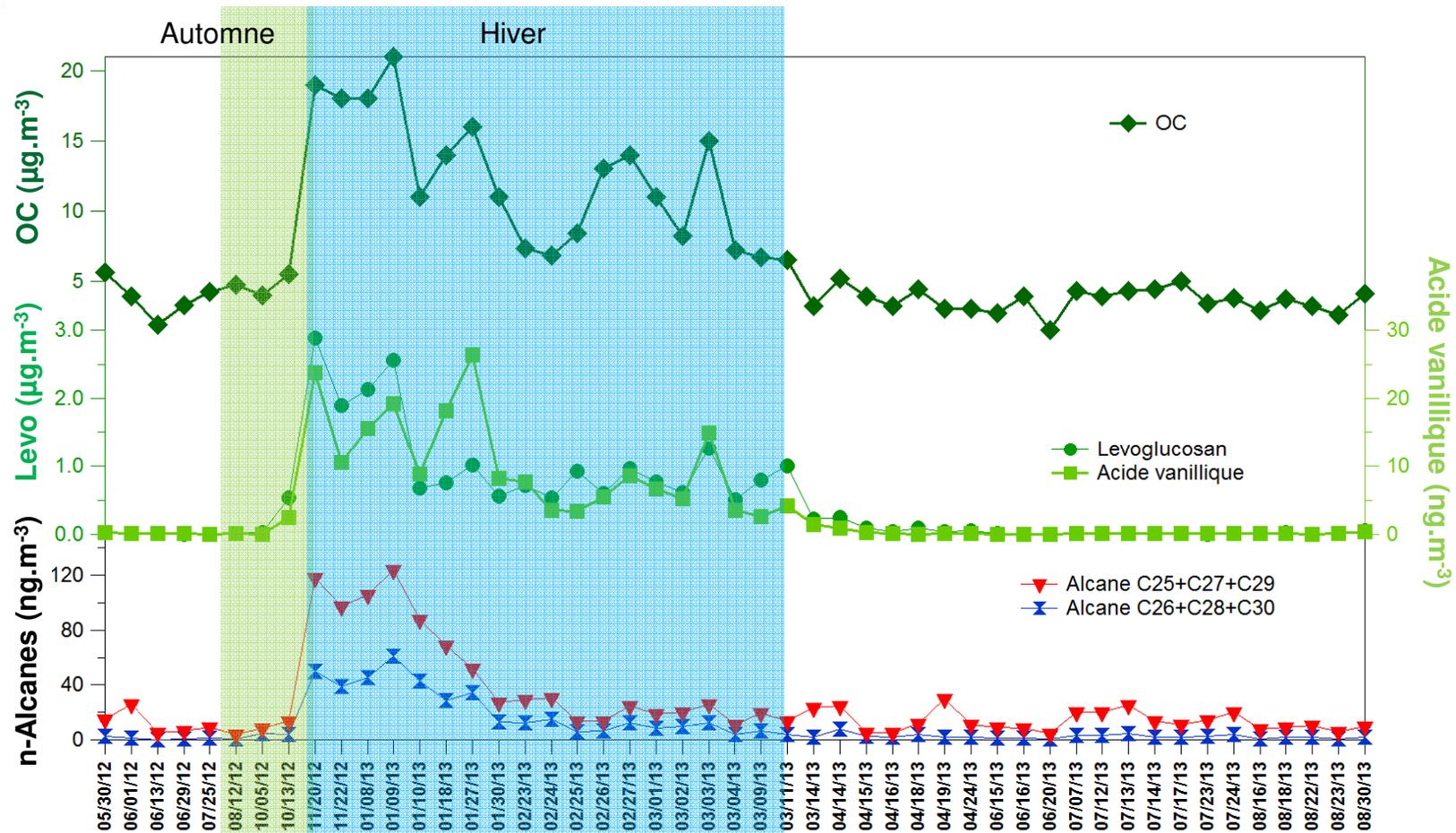
Augmentation significative du NH₄NO₃ pendant les épisodes de pollution survenant en hiver

Augmentation significative de la concentration en OC pour les épisodes survenant en automne et en hiver

Périodes où on observe la majorité des dépassements de PM_{2.5} (81% des dépassements)

Focus automne/hiver

Forte augmentation de l'OC associée à une forte augmentation en levoglucosan et acide vanillique = **Combustion de biomasse**

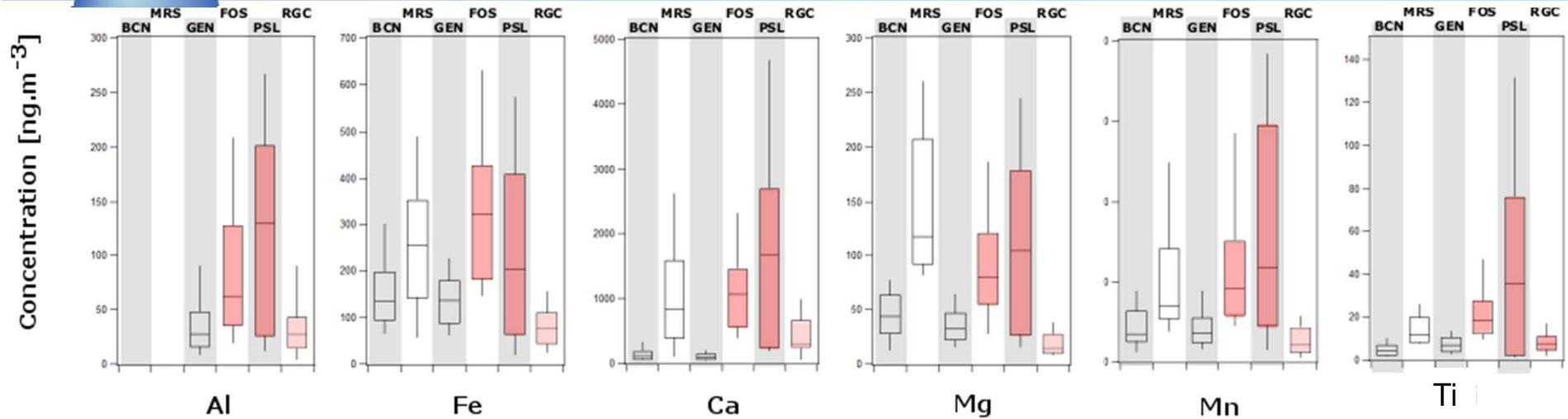


Evolution temporelle de la concentration en OC, levoglucosan, acide vanillique et alcanes pour le site de Fos-sur-Mer

Forte augmentation des alcanes pairs et impairs -> probablement **combustion de déchets**

verts (D. Salameh, 2015)

Eléments traces / métaux



BCN : Barcelona (Spain)

FOS : Fos-sur-Mer (France)

MRS : Marseille (France)

PSL : Port-St-Louis du Rhône (France)

GEN : Genova (Italia)

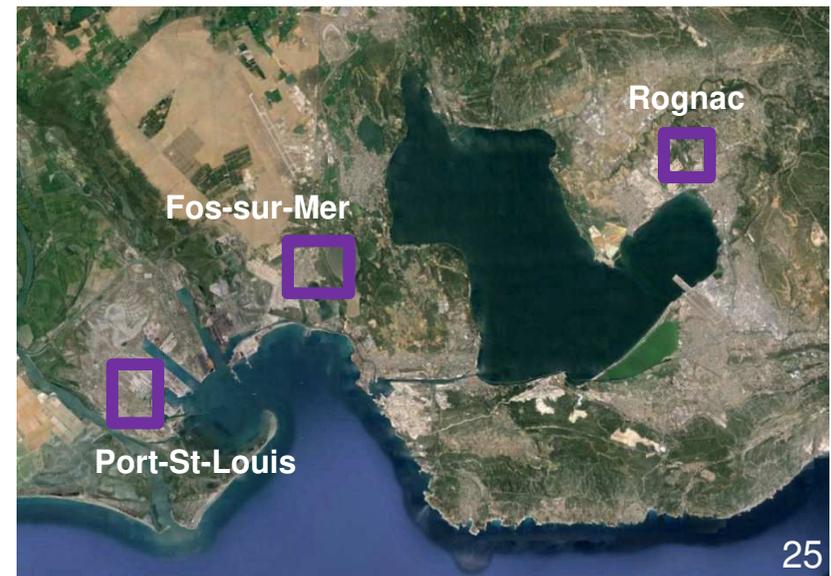
RGC : Rognac (France)

Comparaison de la concentration en Al, Fe, Ca, Mg, Mn et Ti pour les trois sites et trois villes portuaires méditerranéennes

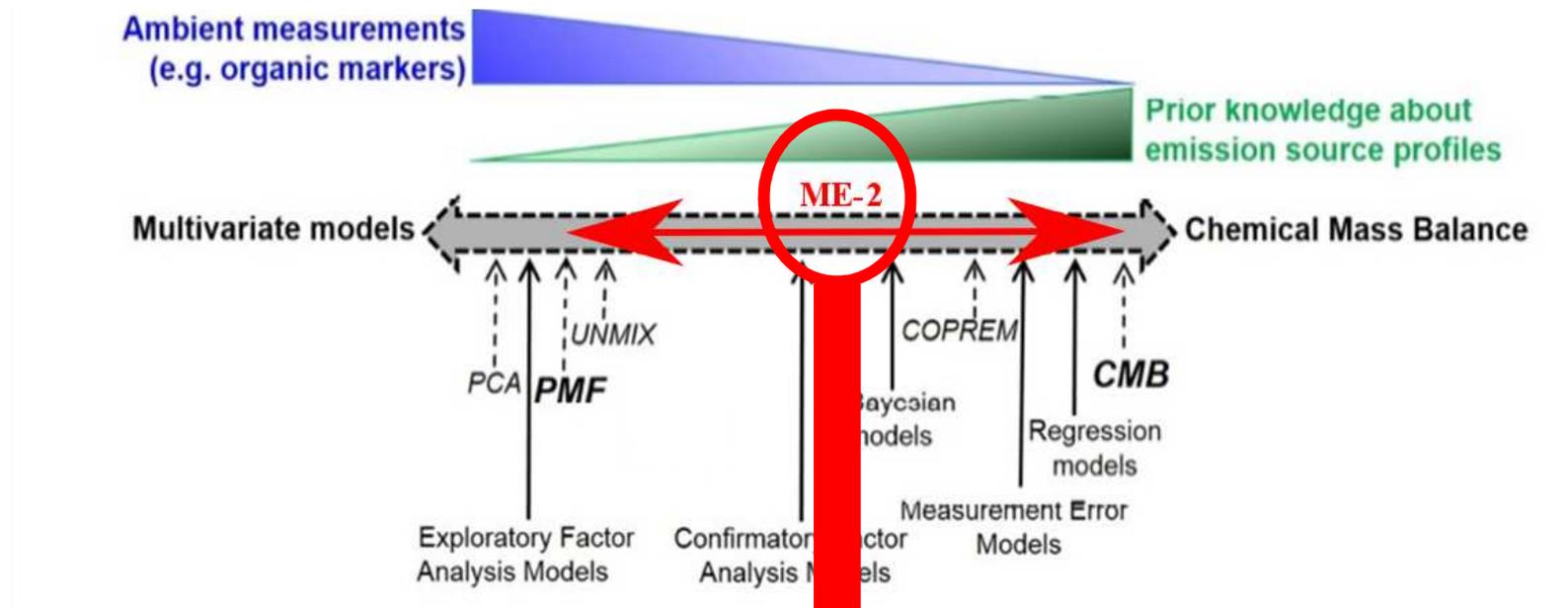
Concentrations en Al, Fe, Ca, Mg, Mn, K, Ti plus élevées pour le site de Fos-sur-Mer et Port-St-Louis



Proximité de l'aciérie et du terminal minéralier



Quelle est la contribution des sources sur la concentration en PM_{2,5} ?

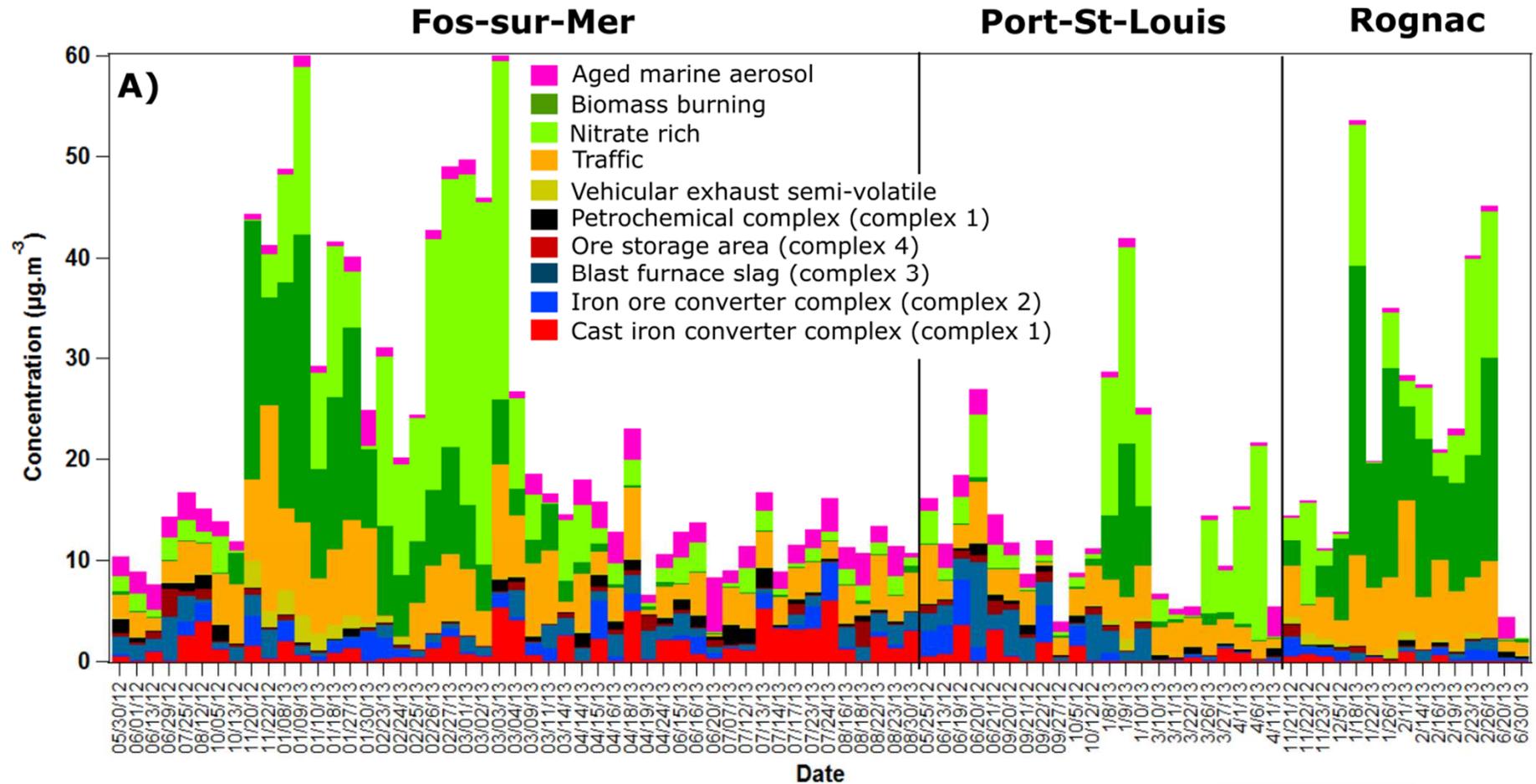


Ajout de contraintes sur quelques marqueurs (**présentation de Dalia S.**)

+

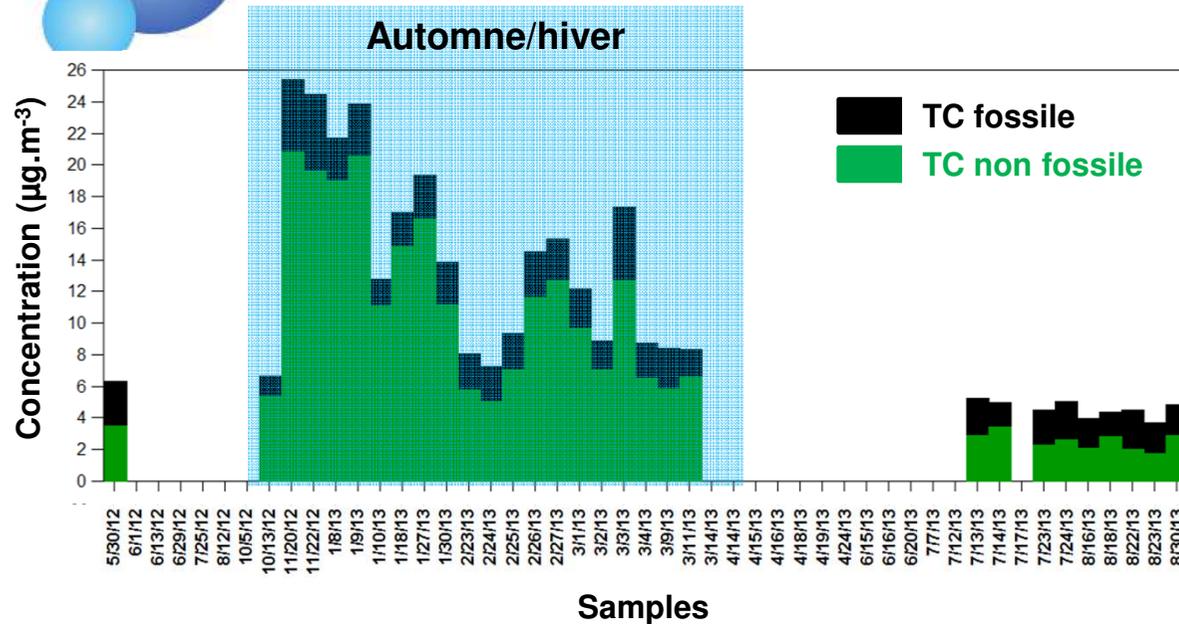
Contraire 5 facteurs avec les profils industriels obtenus

Résultats de la modélisation



Analyses radiocarbone

Concentrations de carbone fossile et non-fossile



Période printemps/été

60% de **TC est non-fossile**
($4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

Période Automne hiver

Augmentation de la concentration du
TC_{nf} (70-90%)
(entre 8 et $22 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

TC_f reste relativement stable

Augmentation de l'OC observée pour les échantillons prélevés pendant les épisode d'automne/hiver

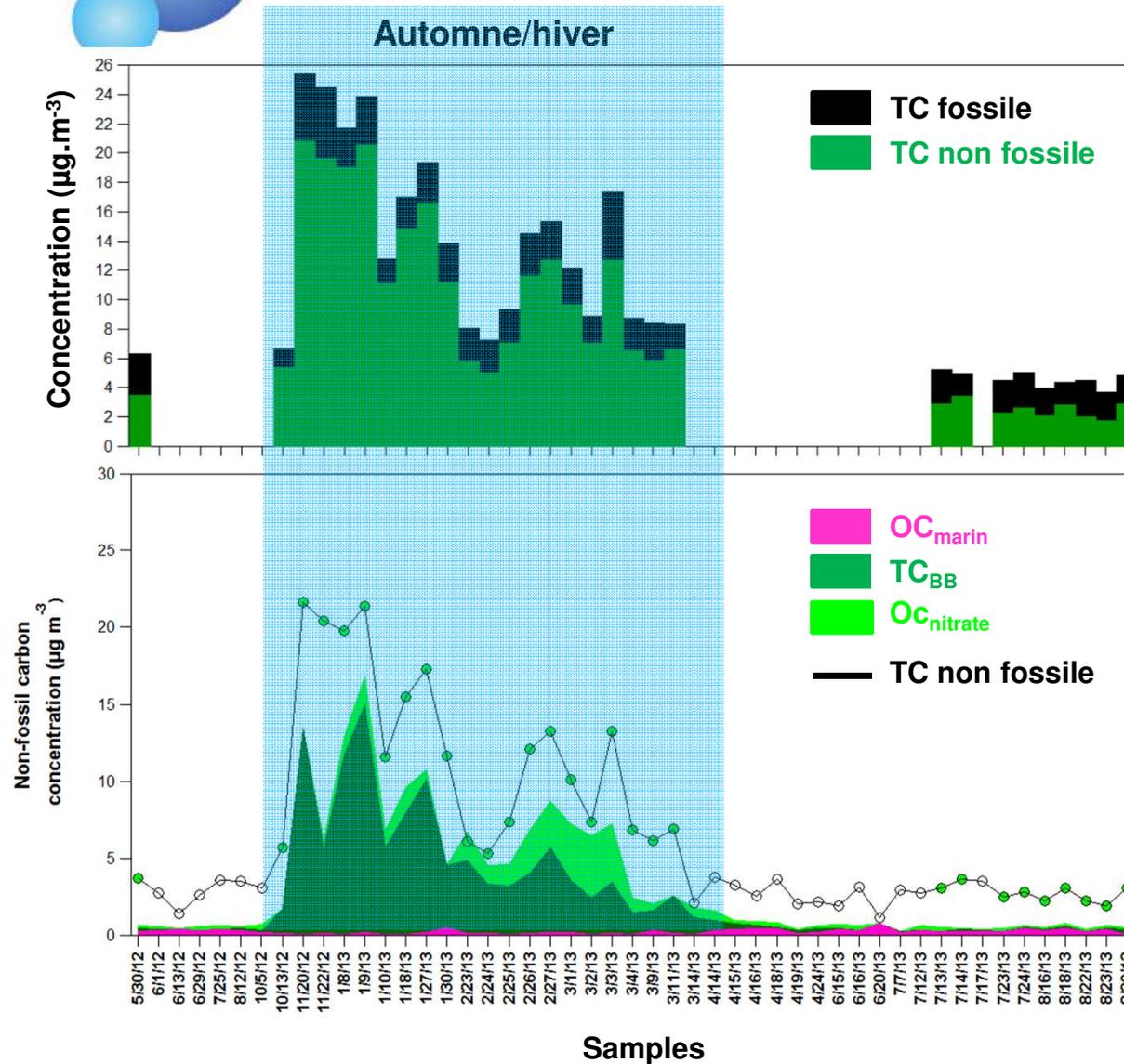
=

apport de carbone moderne

Confirmation de l'impact fort de la source de combustion de biomasse lors des épisodes d'automne et d'hiver

Analyses radiocarbone

Concentrations de carbone fossile et non-fossile



Le modèle ME-2 capture bien les variations du carbone moderne

Mais sous-estime la concentration en carbone moderne même si on inclut

l'OC_{nitrate} rich

Analyses radiocarbone

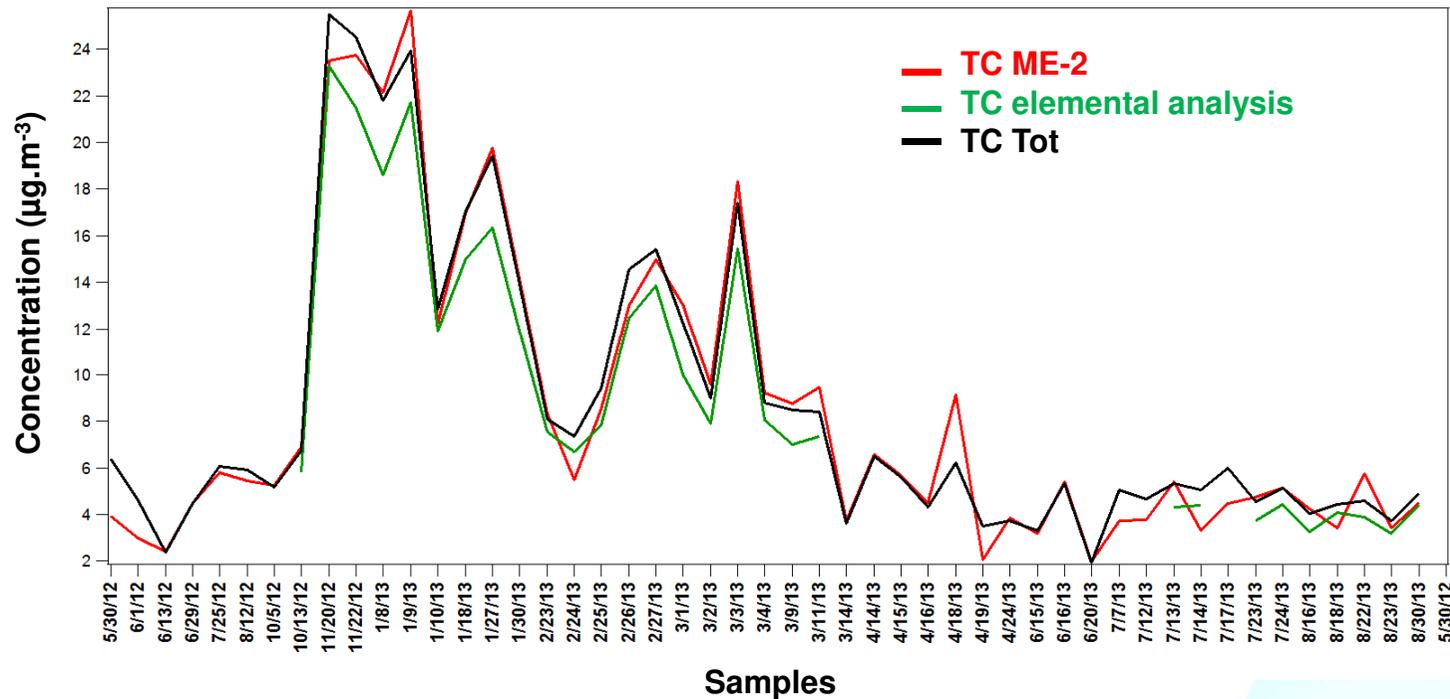
2 hypothèses

ME-2 a du mal à redistribuer l'OC et l'EC entre les sources non-fossiles et fossiles

Hypothèse validée

ME-2 ne reconstitue pas bien les concentrations en TC

Hypothèse réfutée



Comparaison entre TC modélisé et TC mesuré

ME-2 a du mal à redistribuer l'OC et l'EC entre les sources non-fossiles et fossiles



Correction du modèle grâce aux analyses de ^{14}C



Redistribution de l'OC et de l'EC entre la source du trafic et la source de combustion de biomasse.

Hypothèse :

En Automne/hiver, la totalité du carbone moderne issue de la combustion de biomasse

Contribution des sources après correction

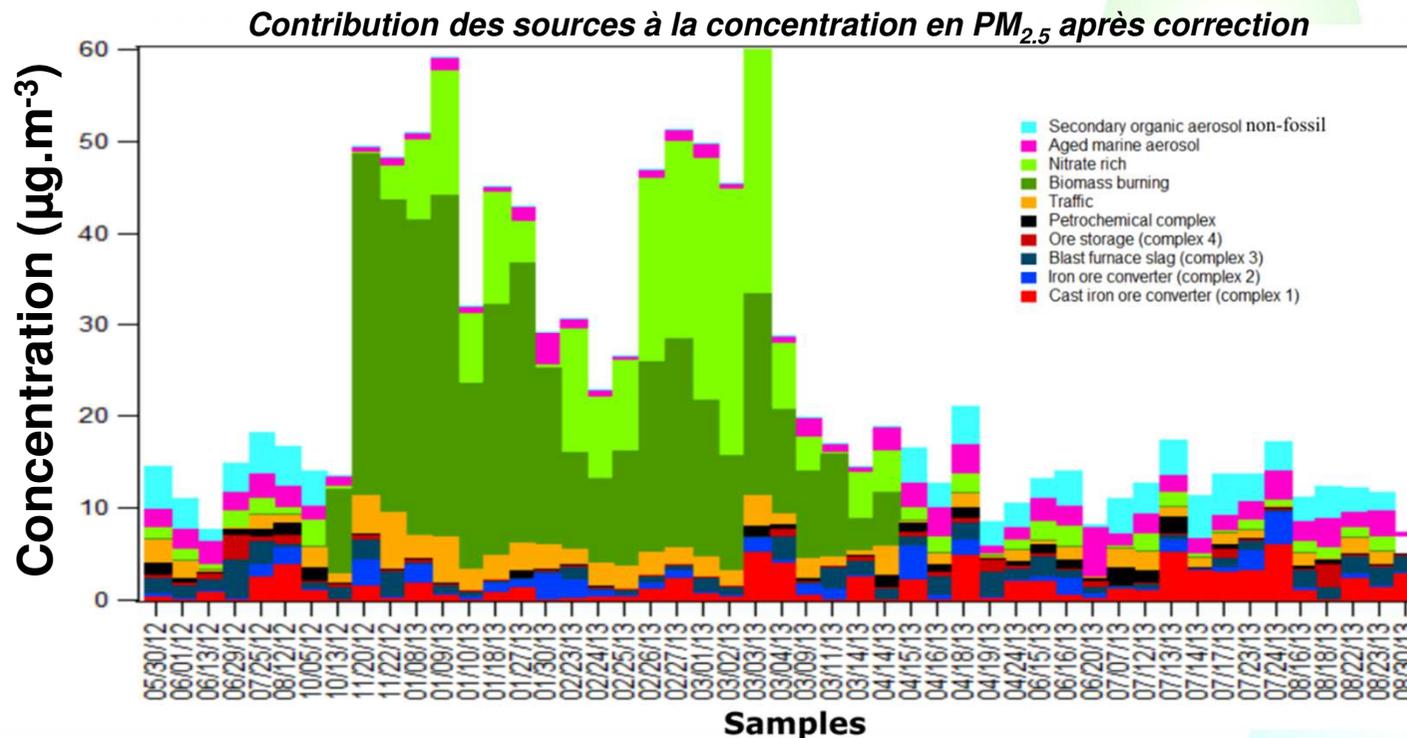
Combustion de biomasse est la source majoritaire lors des épisodes de pollution de l'automne et de l'hiver (63 % et 50 %)

Source véhiculaire diminue d'un facteur 5 et est relativement stable pour tous les échantillons (5 et 12 %)

Sources industrielles majoritaires lors des épisodes de pollution du printemps et de l'été (36 % à 43 %)

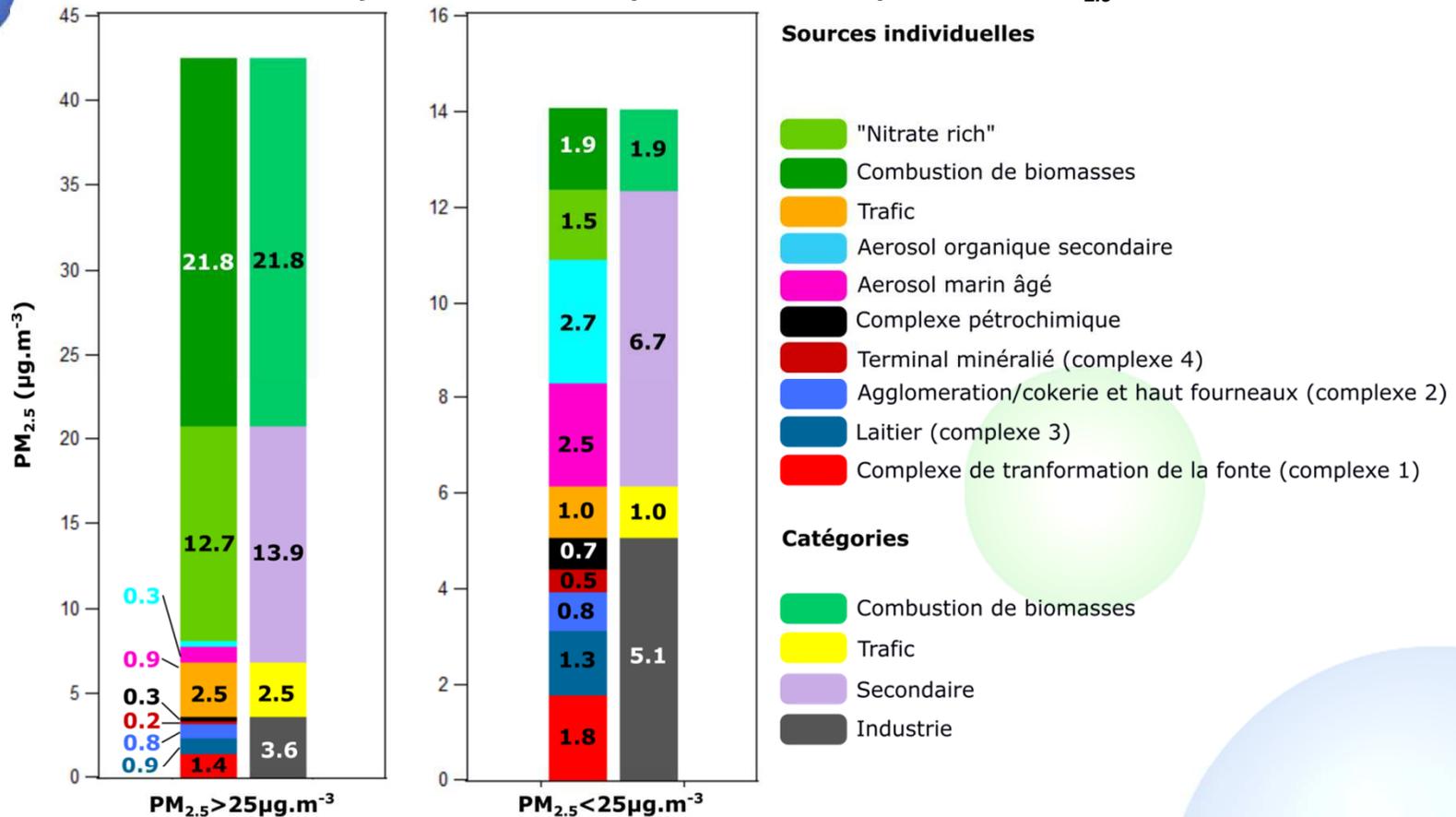
Sources secondaires importantes lors des épisodes de pollution du printemps et de l'été

SOA non-fossile: 21- 25 %
Secondaire marin âgé: 17 %



Contribution des sources aux PM_{2.5}

Contribution moyenne des sources pendant et hors épisodes de PM_{2.5}



Source de **combustion de biomasse** est la source majoritaire lors des épisodes de PM_{2.5} suivi par la source de **nitrate d'ammonium** (attestant de l'impact régional de la pollution)

Sources secondaires et **sources industrielles** majoritaires en dehors des épisodes de pollution en PM_{2.5}

Nécessité d'analyses complémentaires telles que les analyses de radiocarbone afin de contrôler et le cas échéant de corriger les résultats issus de la modélisation

La source de combustion de biomasse est la source majoritaire lors des épisodes de $PM_{2.5}$ suivie par la source de nitrate d'ammonium

Sources industrielles sont les sources majoritaires pour les échantillons prélevés au printemps et en été (36 et 43 %) suivies par les sources secondaires



Sources industrielles a une faible contribution aux épisodes de $PM_{2.5}$ mais modifient considérablement la nature de l'aérosol

Industries sont des fortes émettrices de particules ultrafines (excepté les zones de stockage) enrichie en SO_4^{2-} , métaux et éléments traces (Ca, Fe, Al, etc.)

→ Problèmes pour la santé ?

→ Evolution de la réglementation





Merci pour votre attention

