

Réunion valorisation / prospective

Air PACA

09 Décembre 2016

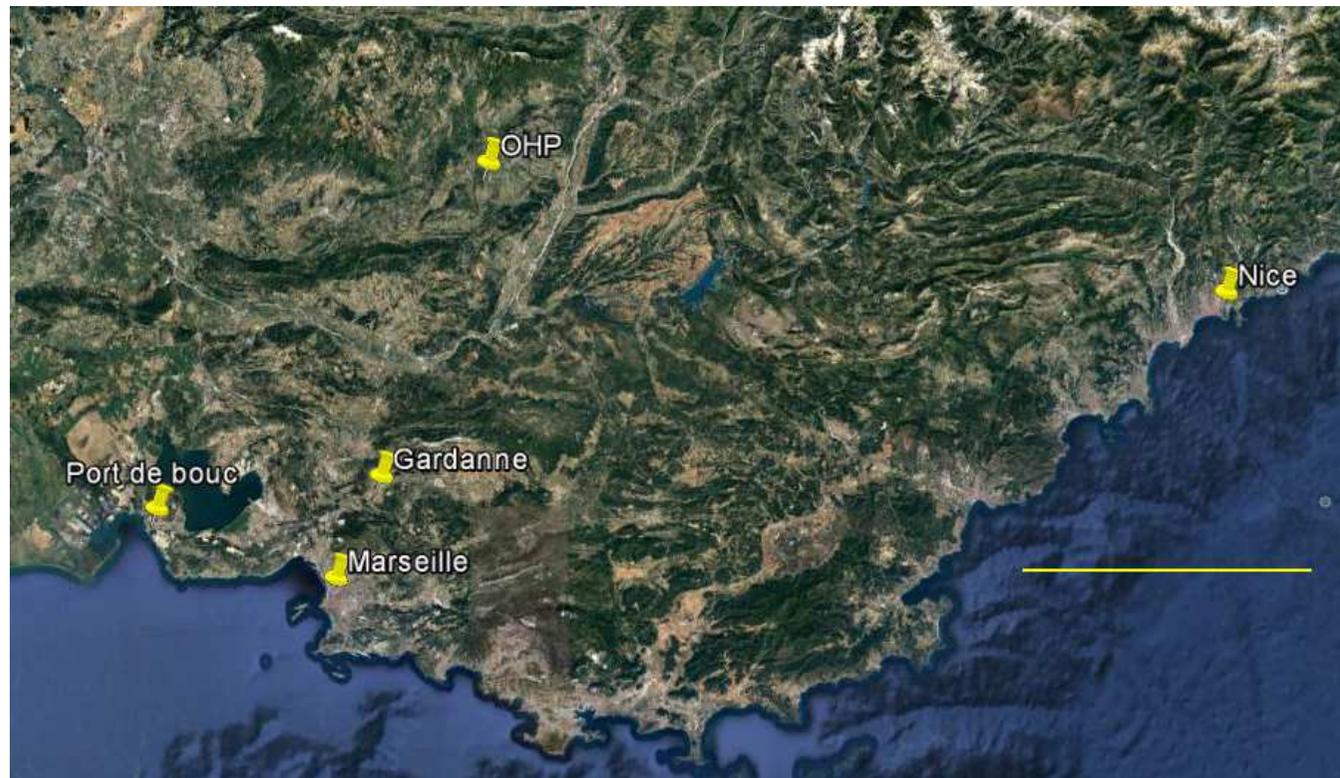
Présentation générale de l'étude « 3 villes »

LGGE / LCME

Objectifs

Etude des sources de PM

- **Caractérisation géochimique**
- **Détermination des contributions des sources**
- **en bonus : approche « proxy santé »**



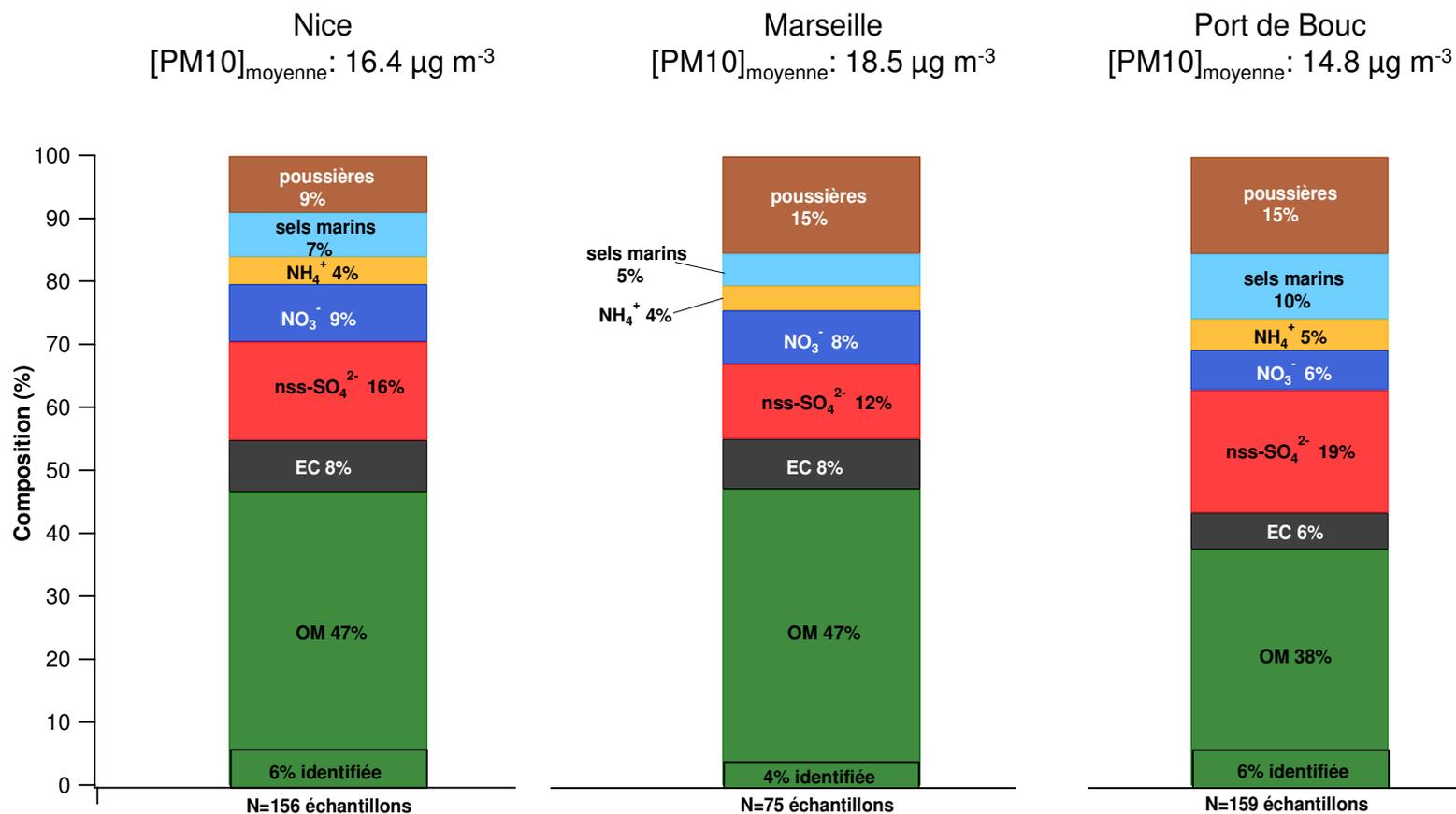
Bilan des analyses chimiques

	Nice	Marseille	Port de Bouc
Période de collecte	Env 01/06/14 à 31/12/16		
N total échantillons	Env 270 (pour chaque site)		
EC/OC, ions, sucres	Env 270		
Métaux / éléments traces	≈ 190	≈ 100**	≈ 220
Autres traceurs orga	≈ 150	≈ 100**	≈ 220
Continuation 2017	67 filtres sur 5 Av et Port de Bouc (ttes les analyses)		

**Analyses LCME sur Nice jusqu'au 26/05/15*

***Prélèvements HV*

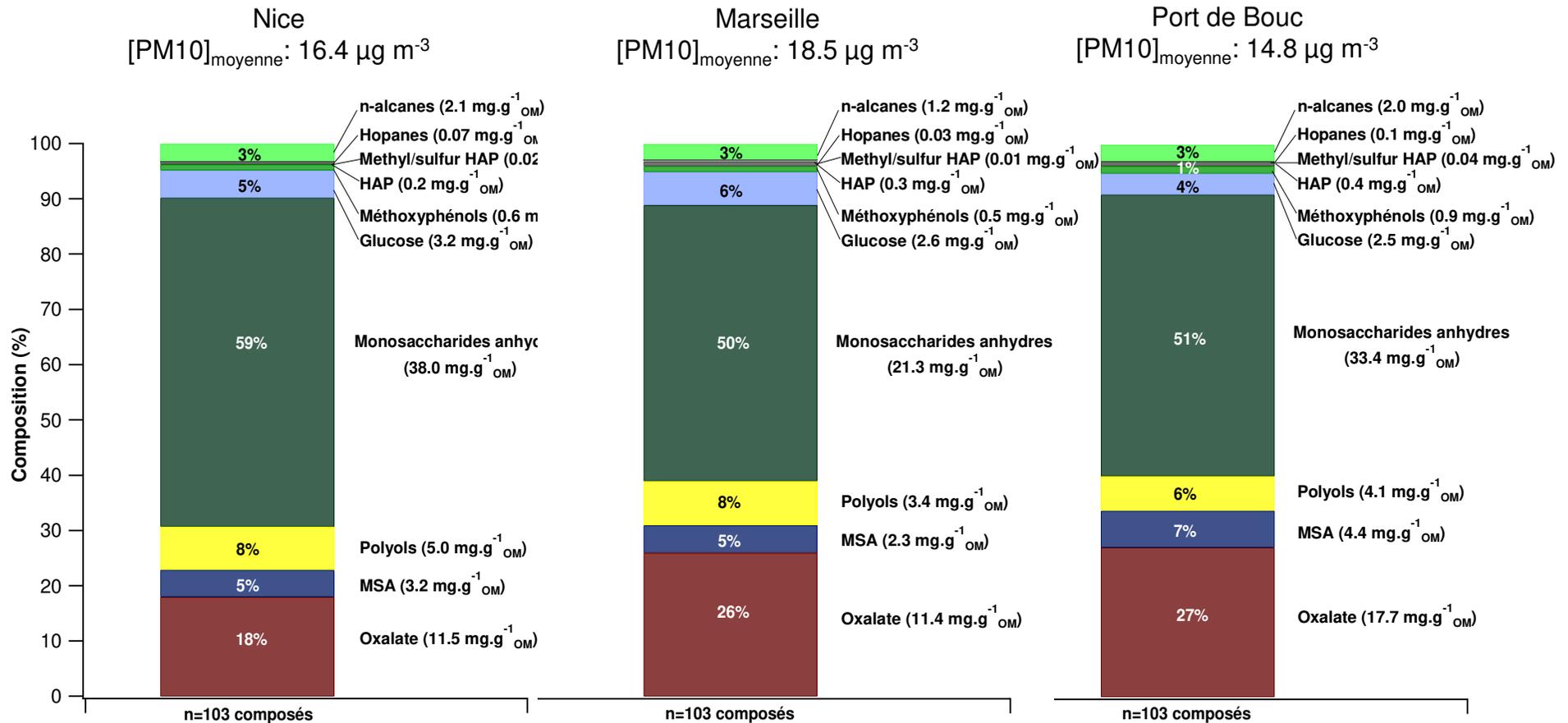
Chimie des PM10 **annuelle** (2014-2015)



- Concentrations et profils chimiques moyens similaires sur les 3 sites
- Plus grande proportion de sulfate à PdB (19%)
- Grandes proportions de OM (inférieure à PdB avec 38%)
- Poussières non négligeables (9-15%)

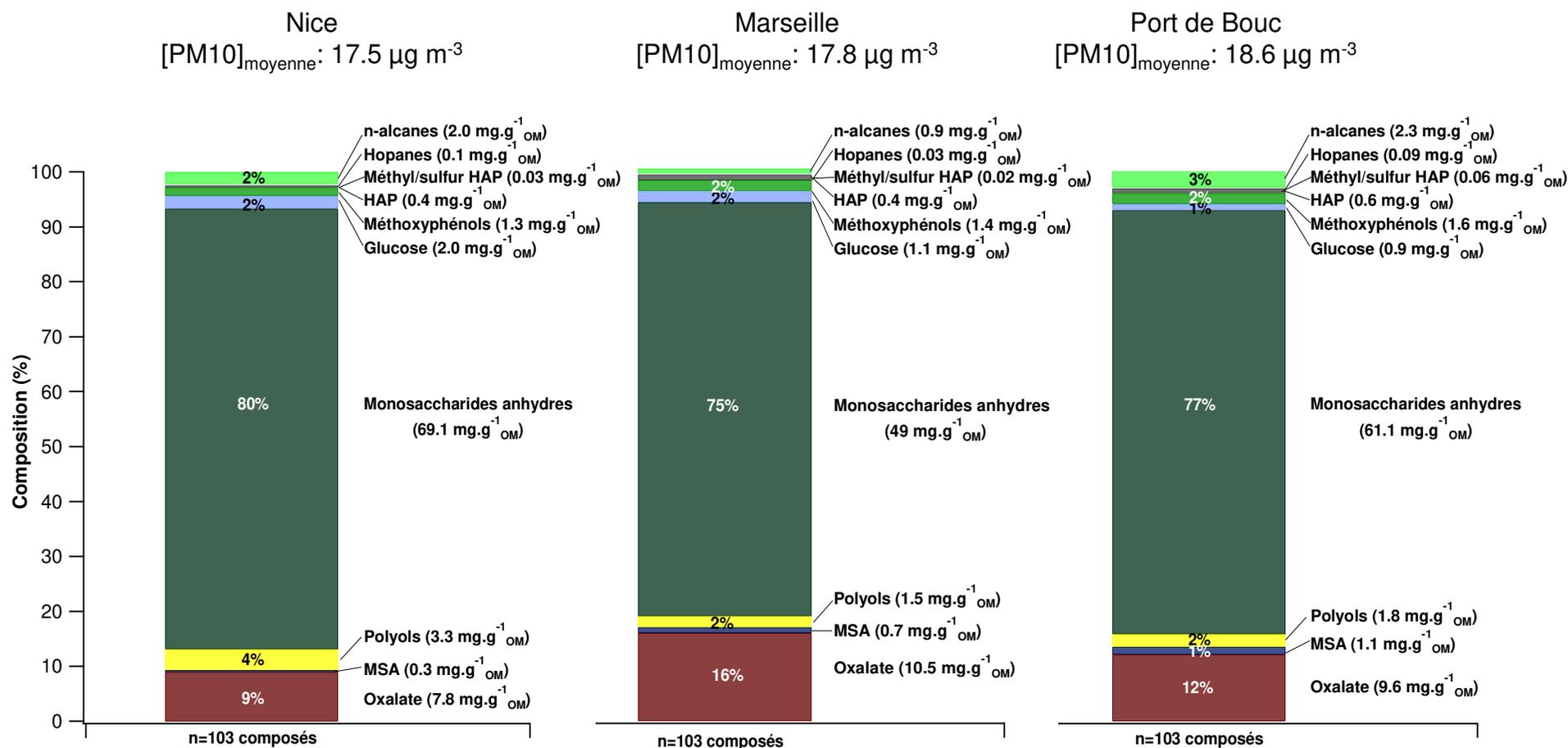
Filtres HiVol

Chimie des PM10 **annuelle** (2014-2015)



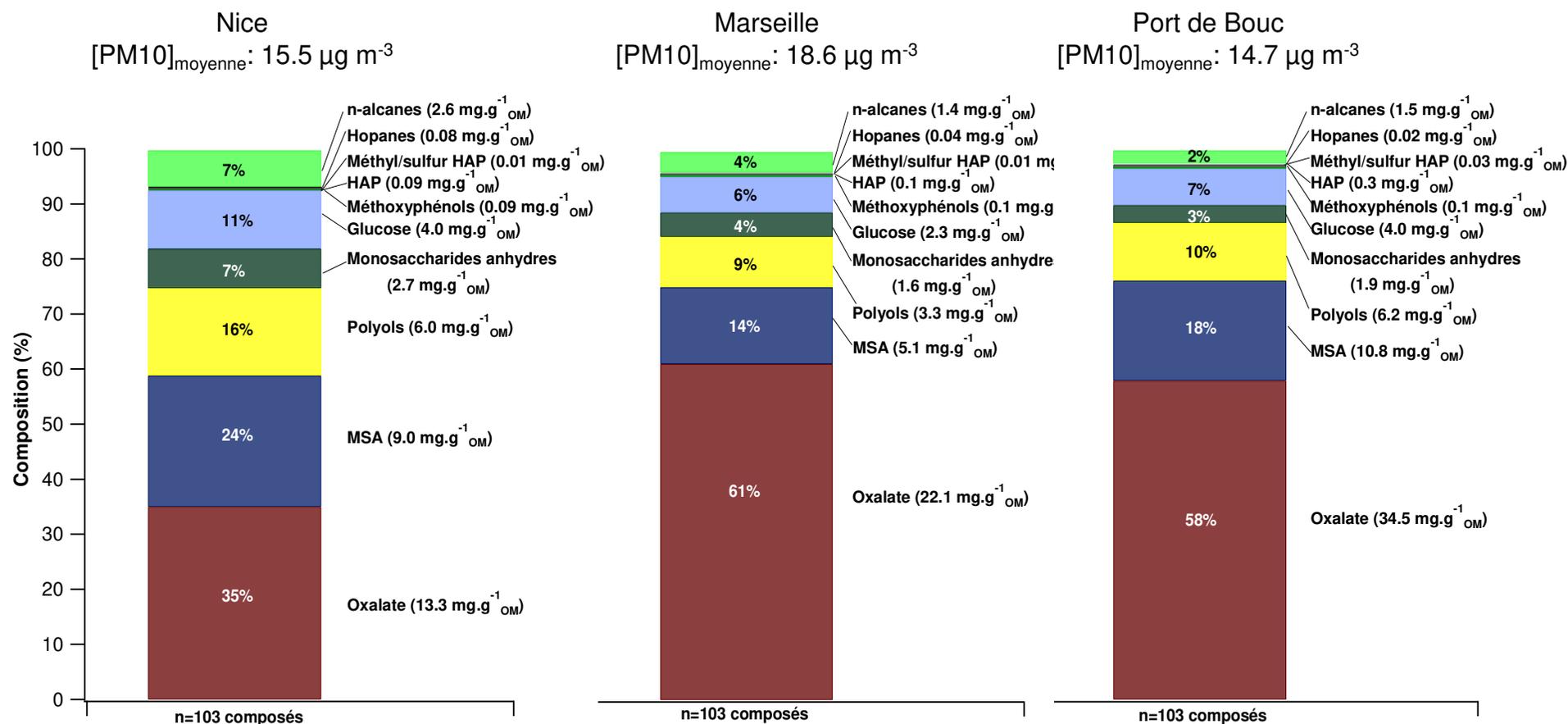
- Sucres largement majoritaires ; proportion plus faible à Marseille
- Oxalate (secondaire) / hopanes / HAP plus concentrés à PdB

Chimie des PM10 Hiver (2014-2015)



- Sucres très largement majoritaires ; proportions plus faibles à Marseille
- Hopanes / HAP plus concentrés à PdB

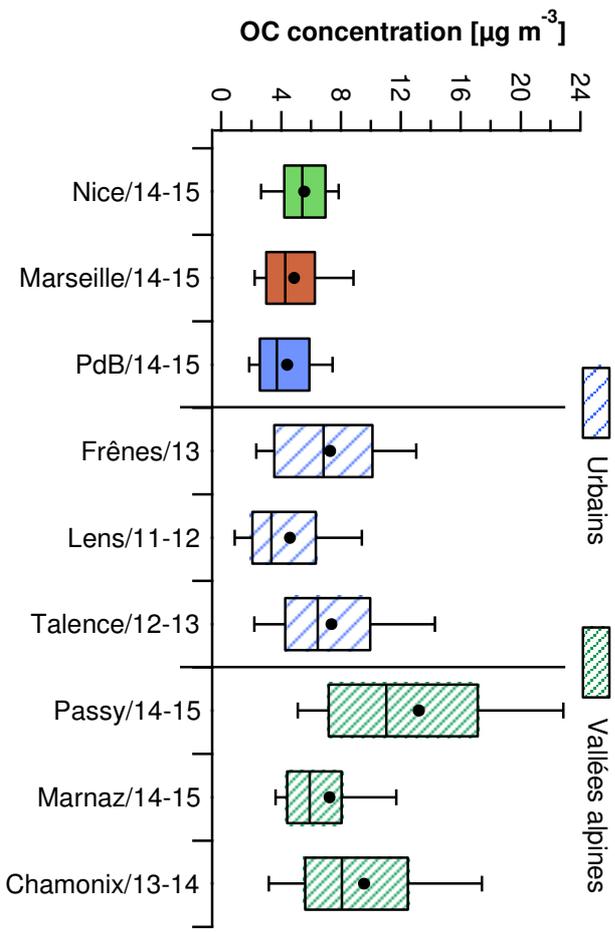
Chimie des PM10 été (2014-2015)



- Pas de sucres en été
- Oxalate (secondaire) très majoritaire (moins à Nice)
- MSA et polyols en proportions relatives importantes
- HAP plus concentrés à PdB

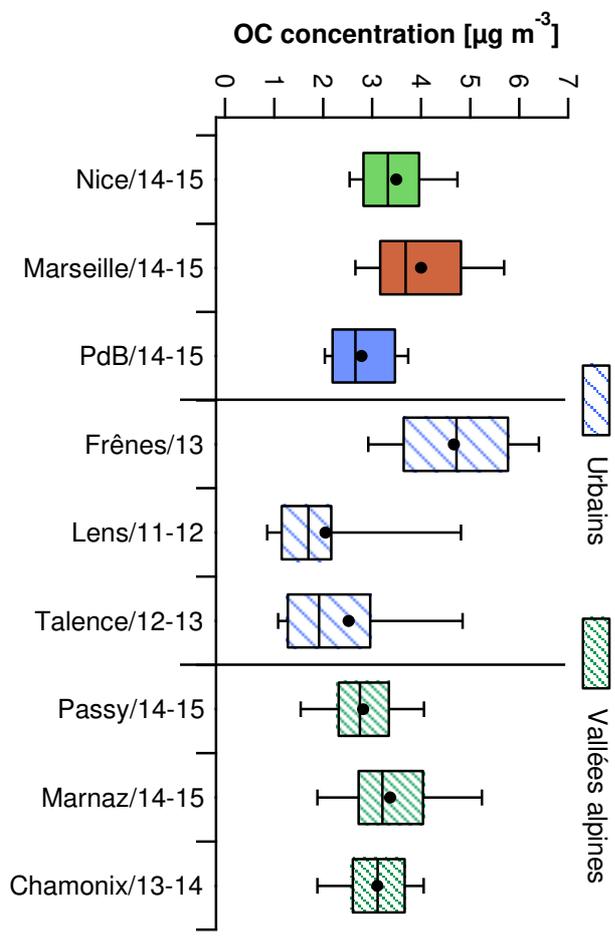
Matière carbonée

Période froide



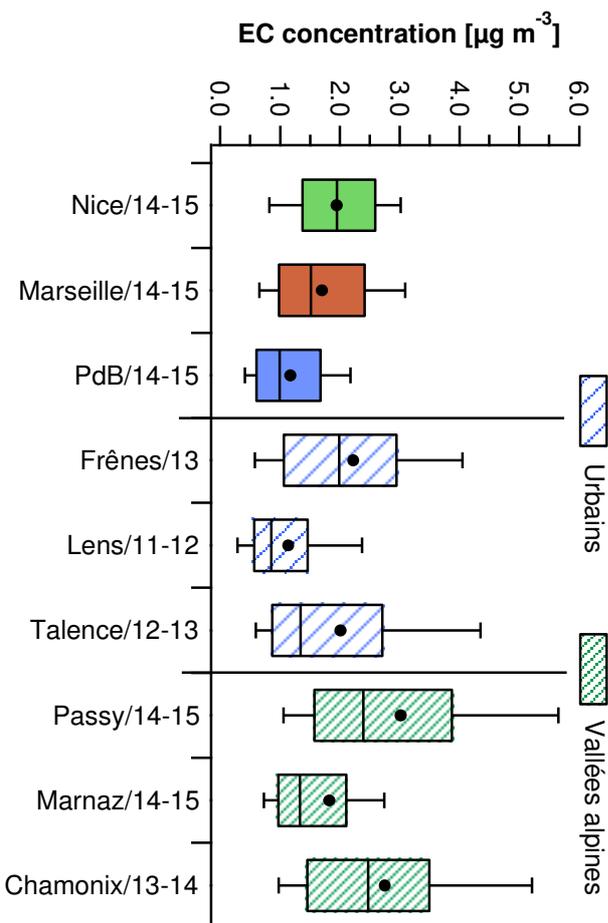
OC

Période chaude



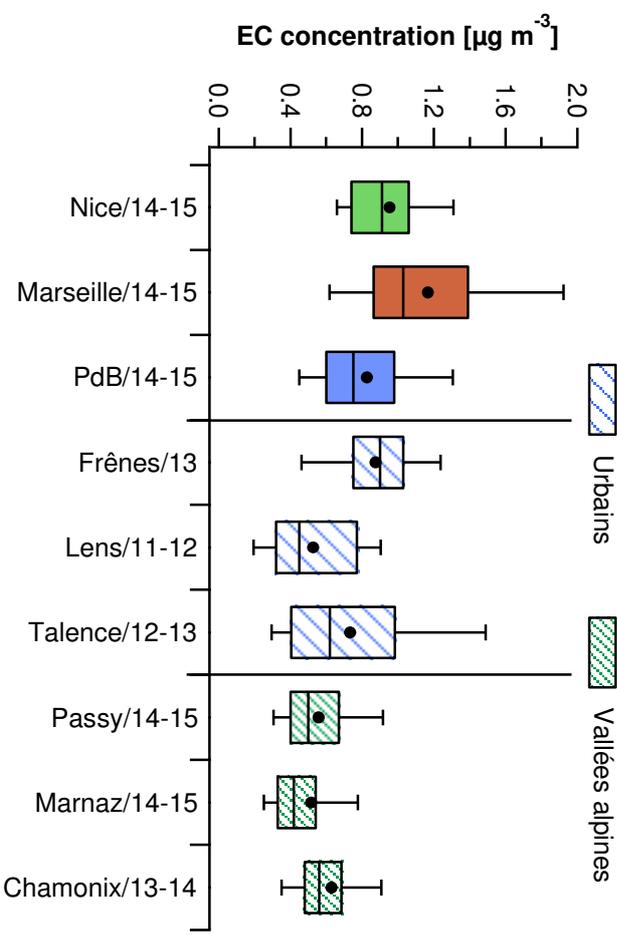
Matière carbonée

Période froide



EC

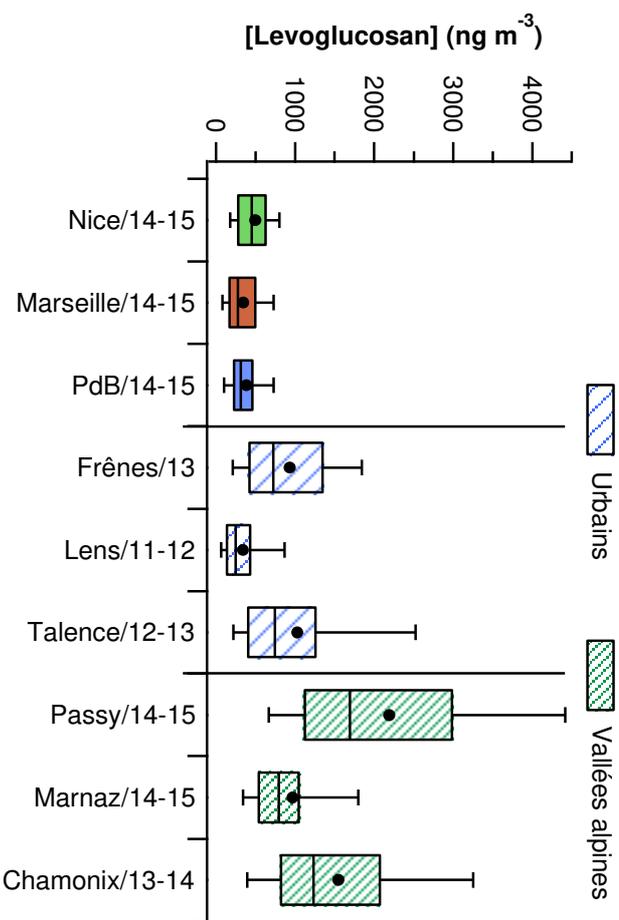
Période chaude



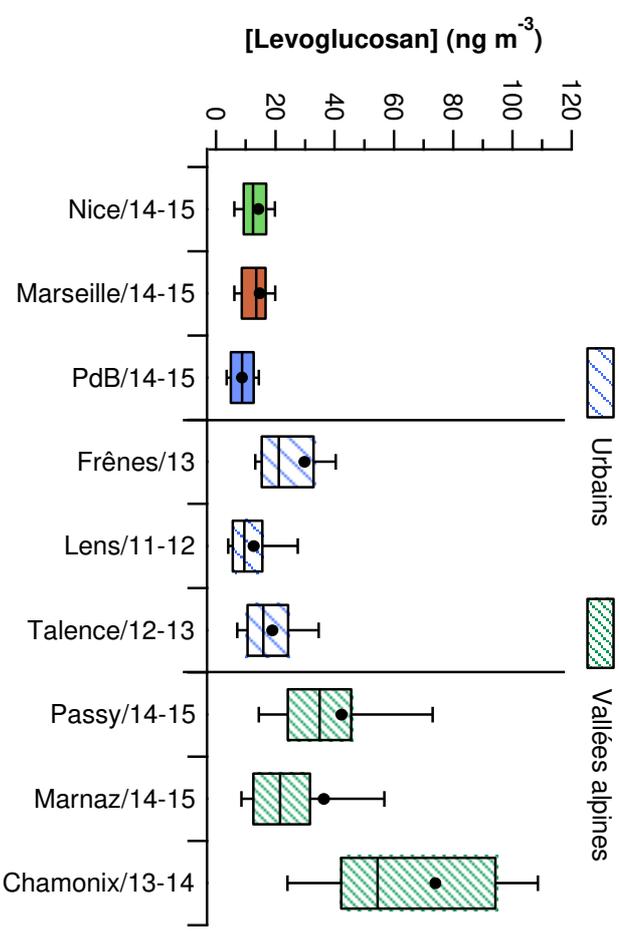
Marqueurs organiques

Levoglucosan (combustion de biomasse)

Période froide

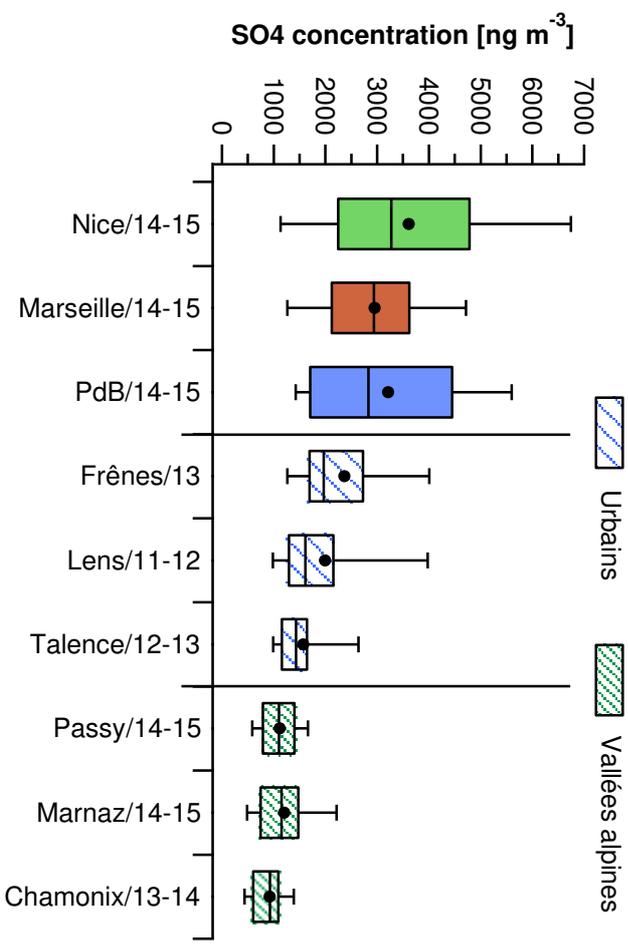
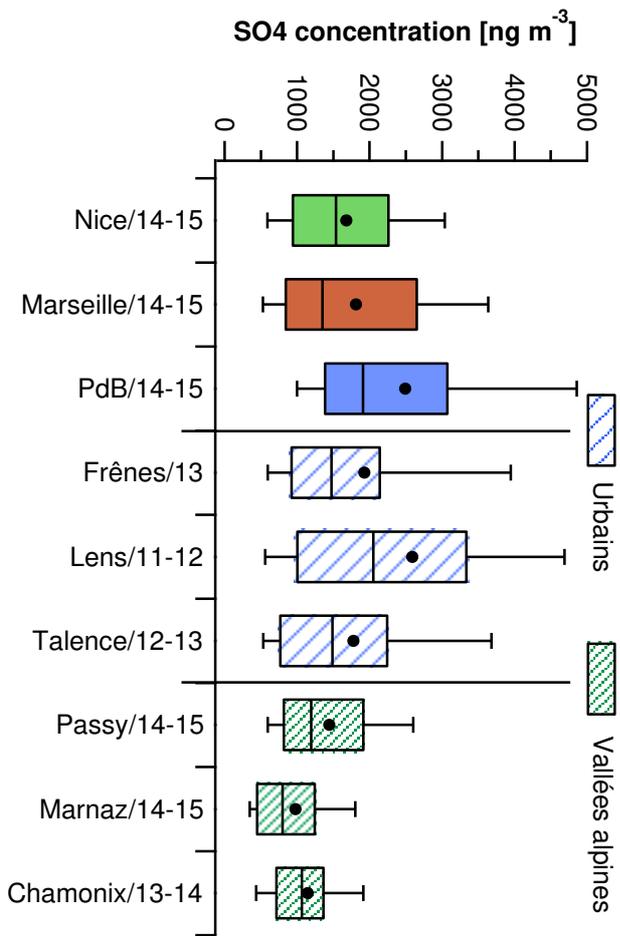


Période chaude



Espèces ioniques

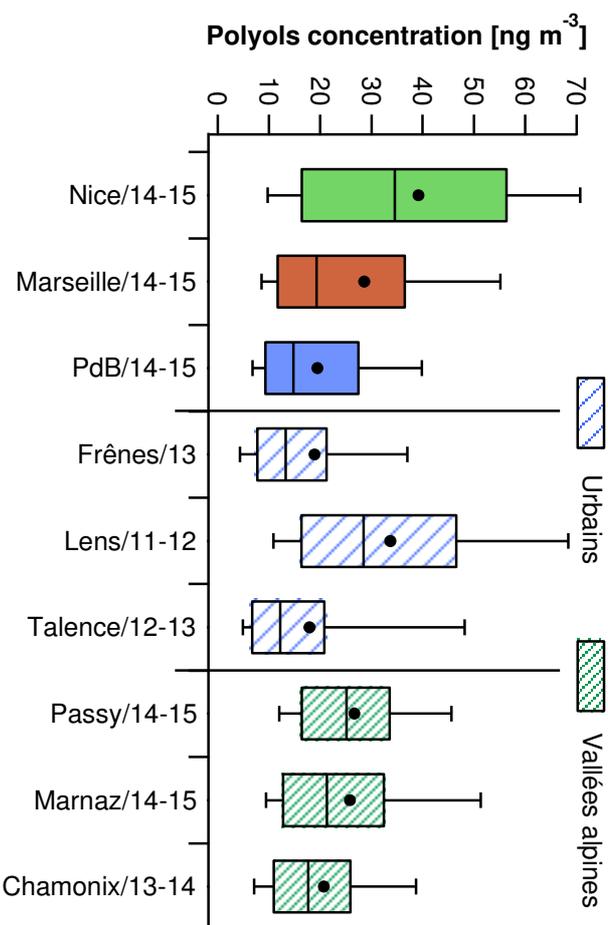
Sulfate



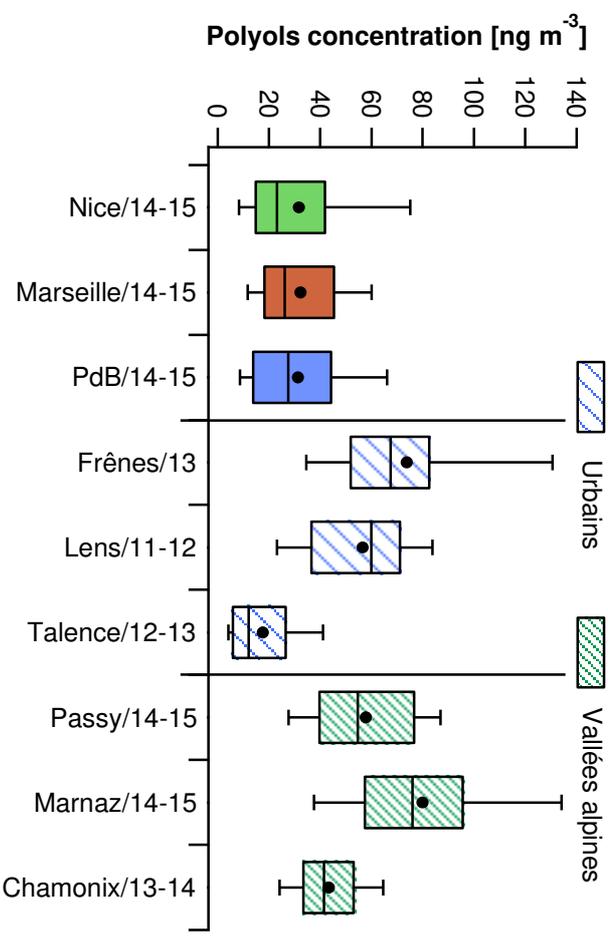
Marqueurs organiques

Polyols (activité fongique des sols)

Période froide

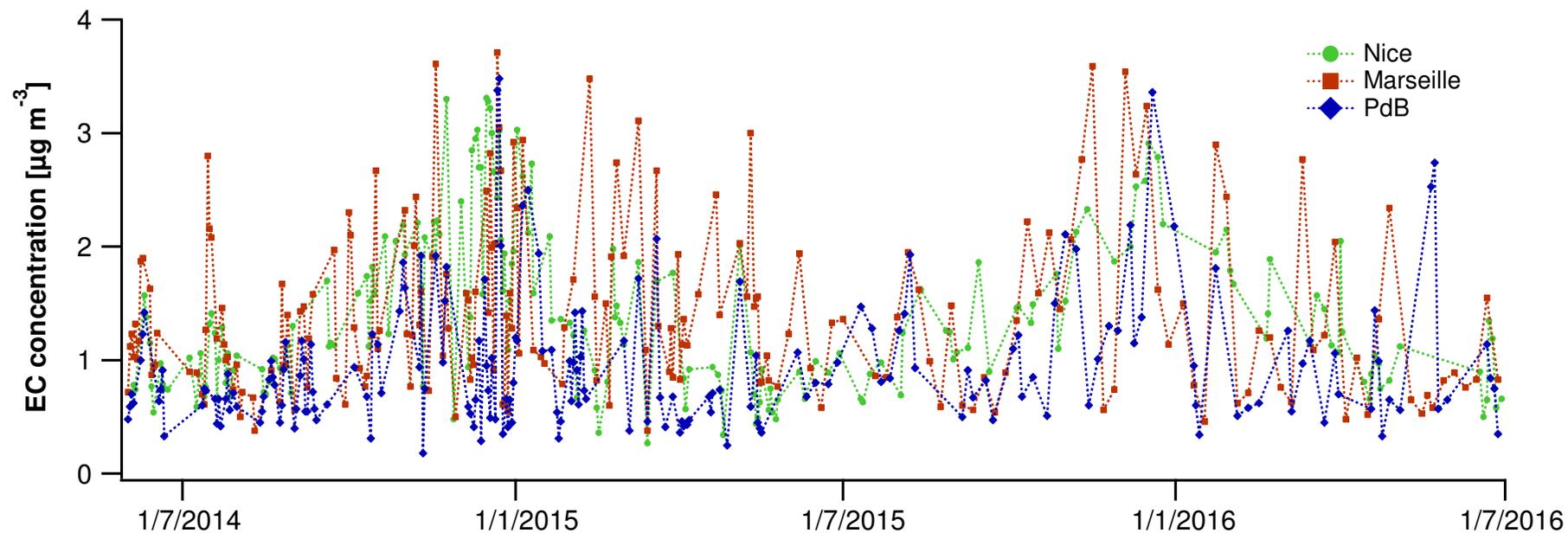


Période chaude



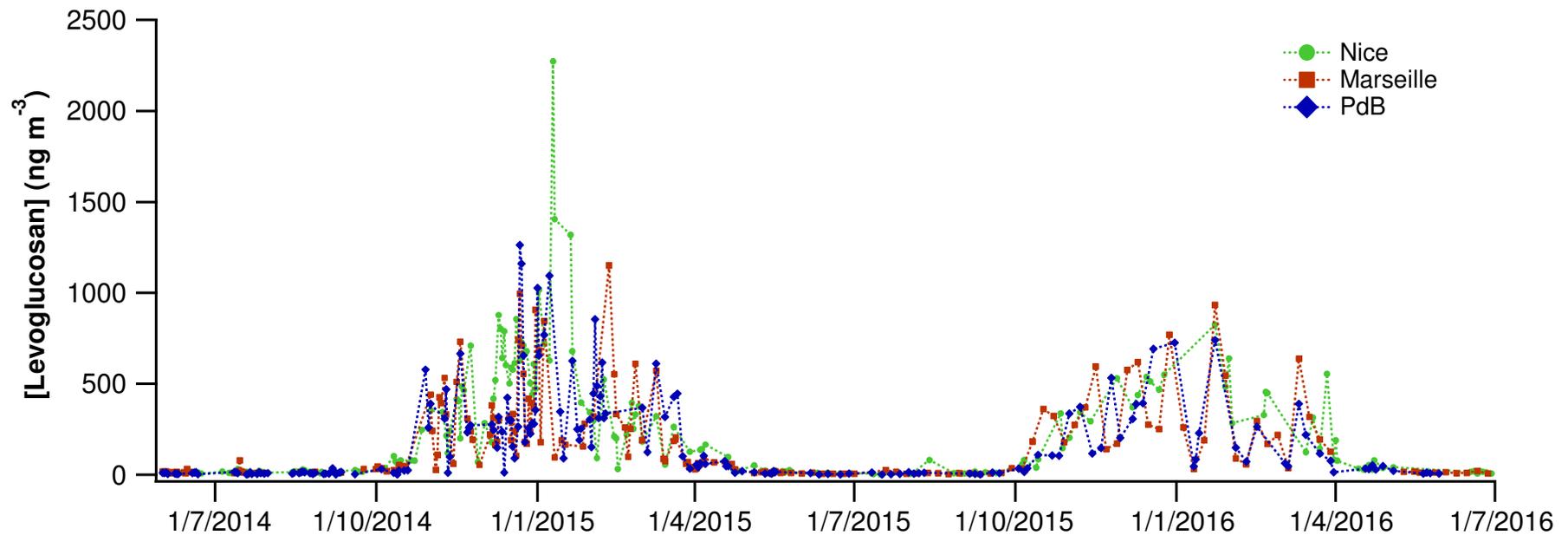
Variations temporelles de la chimie des PM10

Matière carbonée **EC**



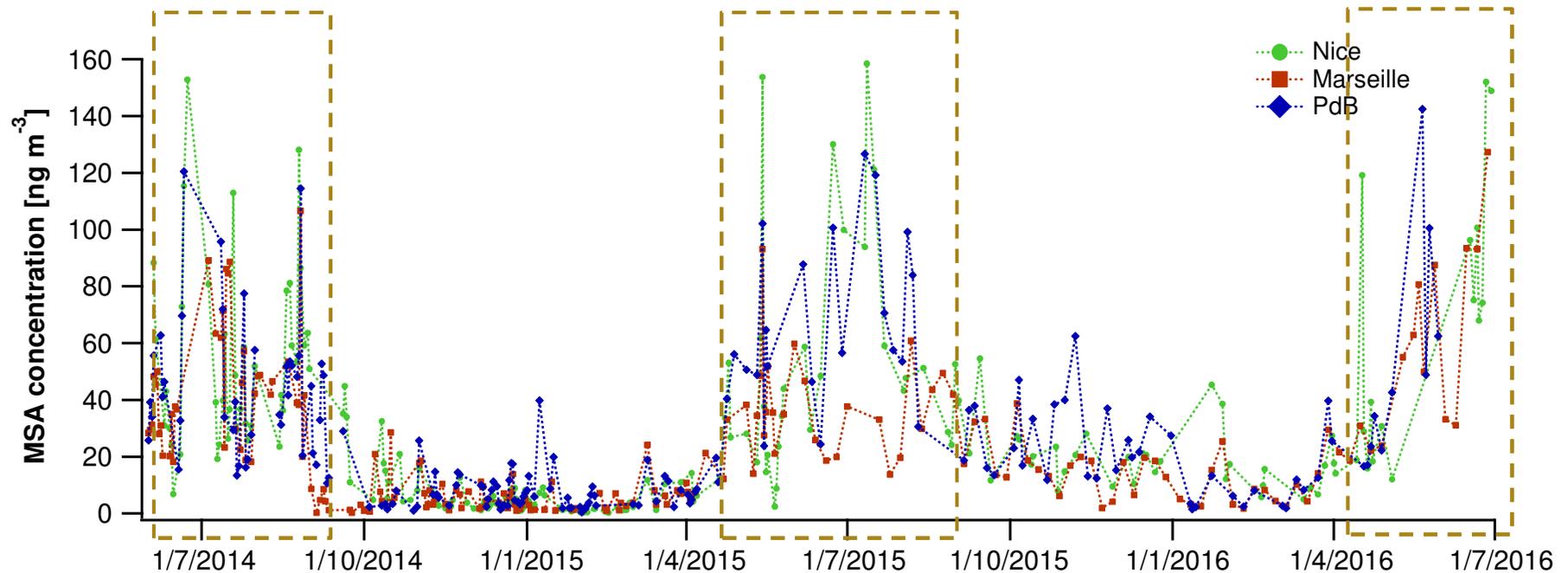
Variations temporelles de la chimie des PM10

Marqueurs organiques *Levoglucosan (combustion de biomasse)*



Variations temporelles de la chimie des PM10

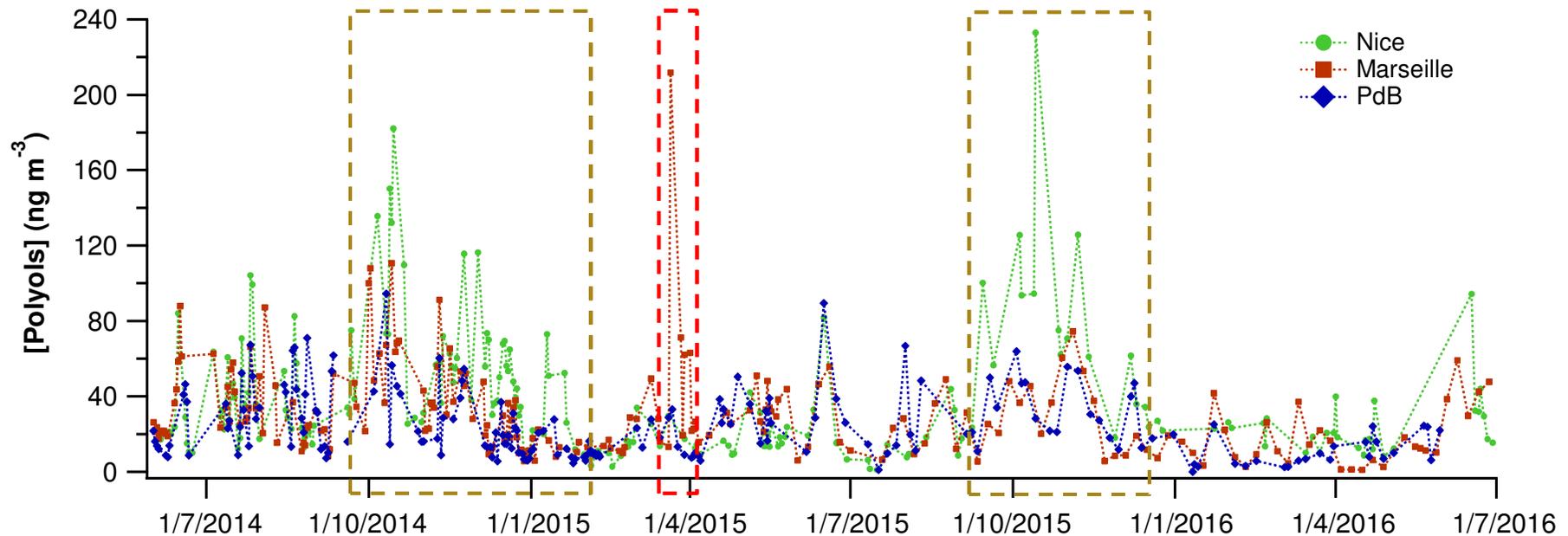
Marqueurs organiques *MSA (biogénique marin)*



- Evolutions saisonnières classiques du MSA (des maxima en période chaude)
- Episodes communs aux 3 villes: 25/07/14; 14/05/15

Variations temporelles de la chimie des PM10

Marqueurs organiques *Polyols (activité fongique des sols)*

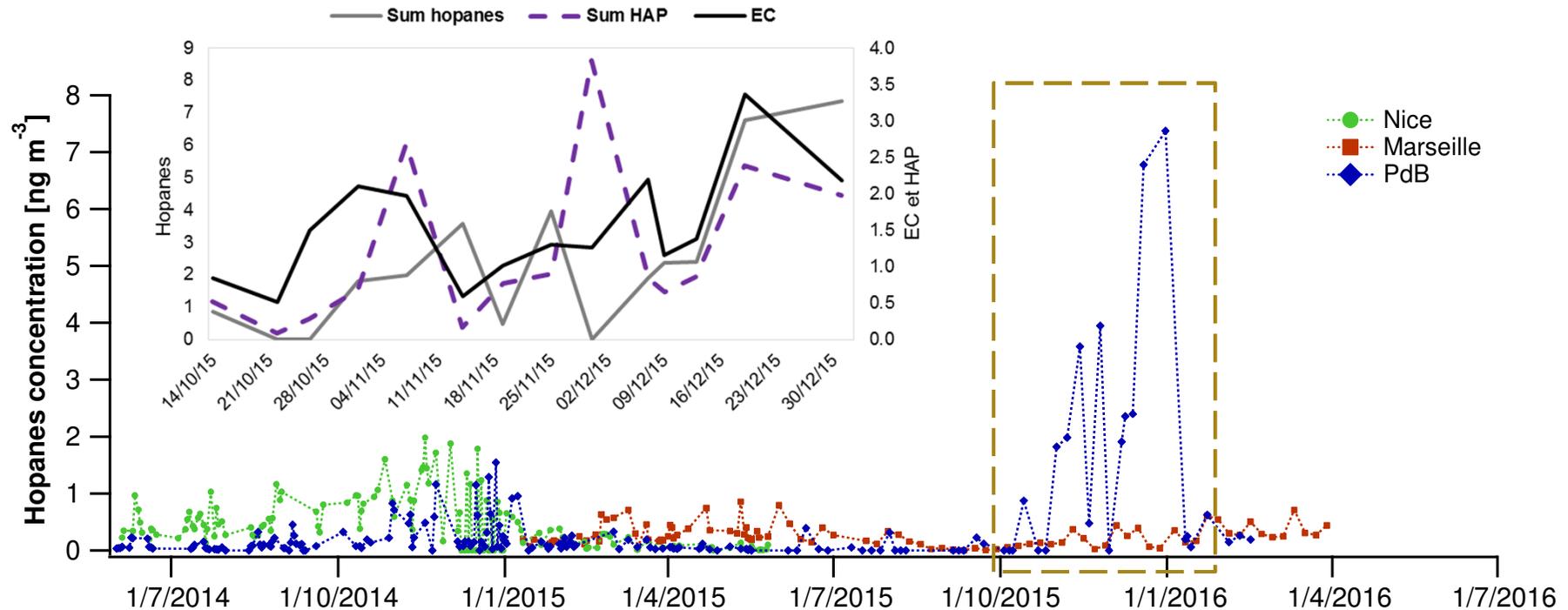


- Episodes de fortes [Polyols] à Nice (du 21/09 au 20/01/15 et du 14/09 et 07/12/15)
- Un maxima à Marseille (21/03/2015; 212 ng m⁻³)

→ → → **Episodes particuliers/sources additionnelles en période froide?**

Variations temporelles de la chimie des PM10

Marqueurs organiques Hopanes (combustions fossiles)

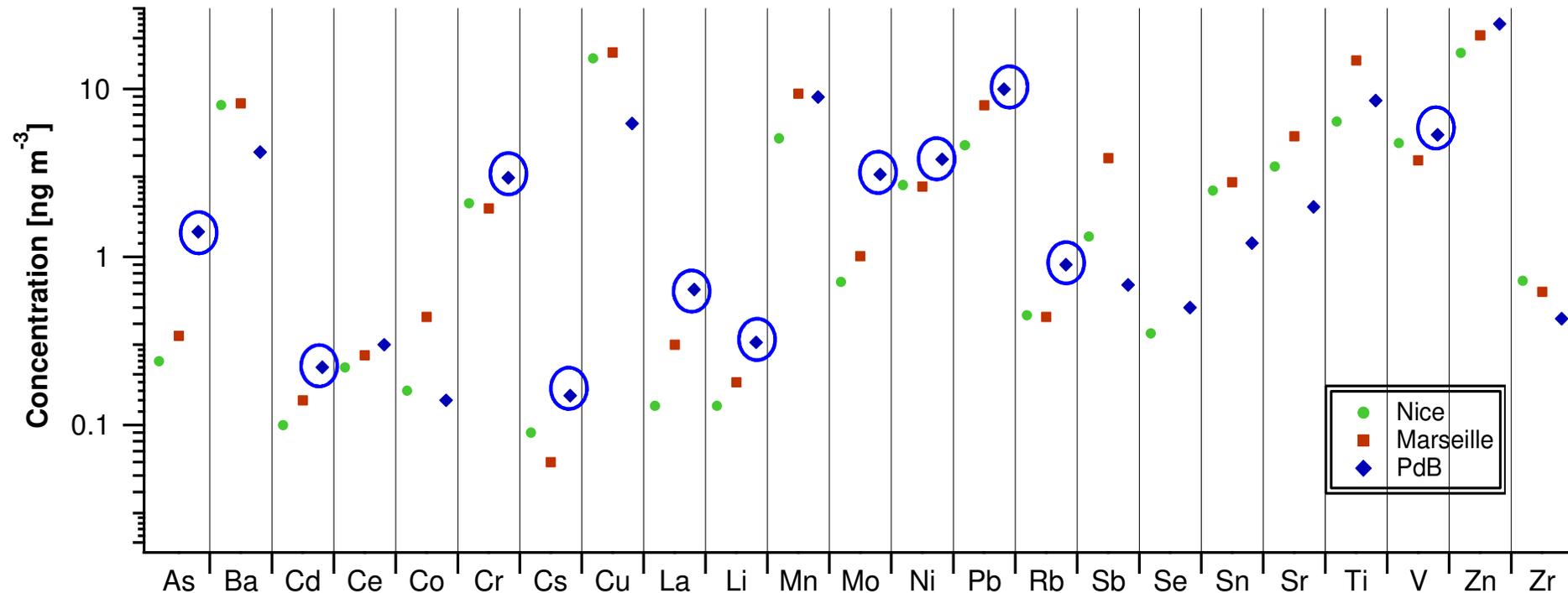


➤ De fortes [hopanes] observées à PdB entre mi-Oct et fin dec 2015 (max 7.4 ng m^{-3} le 31/12)

→ → → **Episodes particuliers ou source particulière** sur ce site par rapport à la période froide 2014-2015?

Composition élémentaire

➤ Autres métaux:



➤ PdB présente des concentrations + importantes en :

- [As] (facteur 4 à 6) ; [La] 2 à 5 ; [Li] 2; [Mo] 3 à 4; [Cs] 2 à 3; [Rb] 2; [Pb] 1 à 2; [Cd] 1.5 à 2; [Cr] ~1.5; [Ni] 1.4
- [V] à PdB (5.3 ng m⁻³) légèrement + élevée qu'à Nice (4.7 ng m⁻³) et MRS (3.7 ng m⁻³)

↔↔↔ **traceurs de combustion de fioul lourd et traceurs industriels**

➤ **Grandes observations qui caractérisent les 3 villes:**

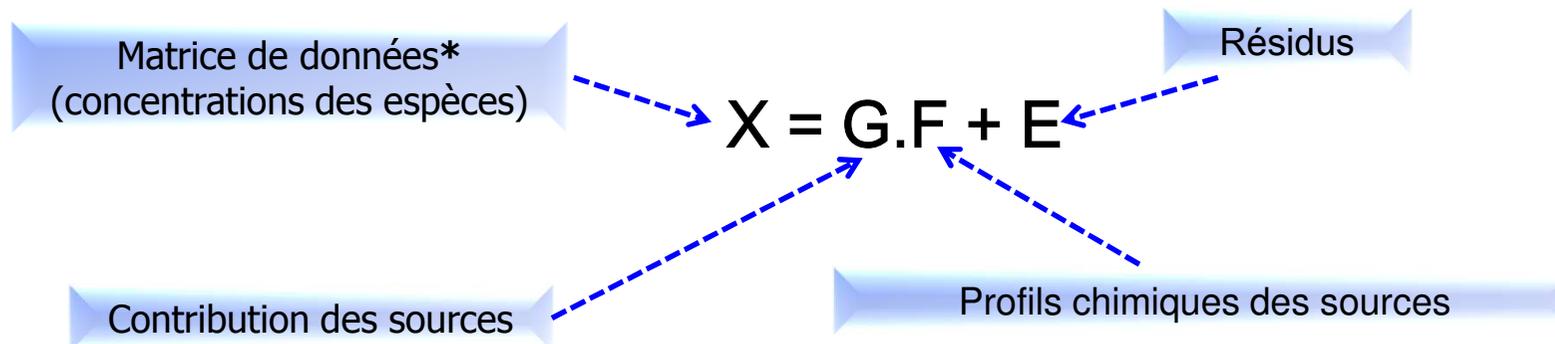
- Larges proportions de OM: 38-47% en moy. annuelle, et 43-57% en hiver
- Plus grande proportion de sulfate à PdB (19% en moyenne annuelle)
- Poussières + importantes à Marseille et PdB (été, 21%)

- Sucres largement majoritaires (75-80% en hiver)
- Hopanes / HAP plus concentrés à PdB (ex. BaP max. de 2 ng m⁻³) et des concentrations élevées du BNT(2,1)
- Oxalate très majoritaire (moins à Nice, max de 61% à Marseille en été)

- Marseille (Ca, Co, Sb, Sn, Sr, Ti) ; PdB (As, Cd, Cr, Cs, La, Li, Ni, V)

Principe

➤ Application de la PMF 5.0 (logiciel US - EPA)



Principe:

- Basée sur la corrélation interne du jeu de données (i.e rassemble dans le même facteur des parts d'espèces chimiques qui évoluent de façon similaire)
- **Difficulté à distinguer 2 facteurs qui ne varient pas de façon indépendante**
- Alternative complémentaire est la **PMF avec contrainte (ME-2)**
 - **Avantage: permet à l'utilisateur d'intégrer de contraintes supplémentaires (profils chimiques et/ou contributions de sources) → solutions + réalistes géo-chimiquement**

Variables d'entrée

	Nice	Incertitudes
Matrice d'entrée	120*53	
Matière carbonée	OC, EC	Gianini et al. (2012)
Ions	MSA, Cl, NO ₃ , SO ₄ , Na ⁺ , NH ₄ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	Gianini et al. (2012)
Métaux	As, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, V, Zn	Gianini et al. (2012)
Marqueurs organiques	Levoglucosan, mannosan, ΣPolyols, HAP (BaP, BghiP, DBahA, IP), n-alcanes (C21 au C33), hopanes (HP3, HP4, HP5), vanilline, acétosyringone, acide vanillique, acide syringique	Gianini et al. (2012)

Facteurs identifiés (solution à 8 facteurs):

1. Industriel/HFO combustion + marin biogénique (Ni, V, Co, SO₄, MSA)
2. Biogénique des sols (polyols, n-alcanes)
3. Traffic routier (EC, Ca, Cu, Fe, Mn, Mo, Sb, Sn, Ti, Zn, HAP, alcanes, hopanes)
4. BB1 (levo, mannosan, et une contribution de 10% des HAP)
5. Sels marins (Cl, Na⁺, Mg²⁺)
6. Sels marins vieilliss (NO₃, Na⁺, Mg²⁺, Se)
7. BB2 (Levo, mannosan, une + forte contribution des HAP, et des methoxyphenols)
8. Secondaire inorganique (NH₄, SO₄, NO₃, As, Zn)

Analyses PMF + contraintes

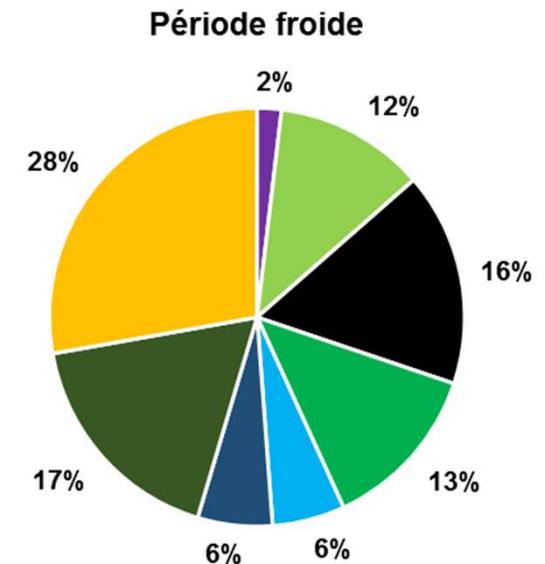
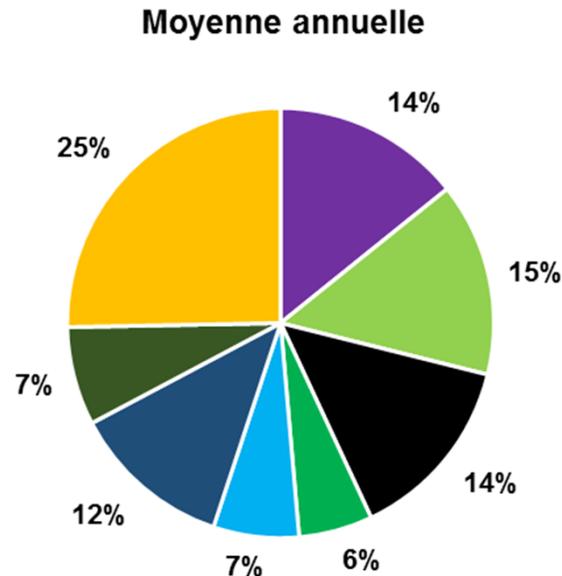
Liste des contraintes appliquées sur les espèces chimiques dans les différents facteurs (contraintes pertinentes de point de vue géochimique)

	Constraints
Factor 1: Industriel/HFO + MSA	Levo/Manno/methoxyphenols/polyols=0
Factor 2: Biogénique des sols	Levo/Manno/methoxyphenols/HAP/hopanes = 0 Polyols: pull up maximally EC: pull down maximally
Factor 3: Traffic routier	Levo/Manno/methoxyphenols = 0 Hopanes: pull up maximally
Factor 4 et 7: BB1 et BB2	Levo/Manno/methoxyphenols: pull up maximally
Factor 5: Sels marins	Mg/Na = 0.119

Analyses PMF + contraintes

Contributions des sources aux PM

- Industriel/HFO combustion + marin biogénique
- Biogénique des sols
- Traffic routier
- BB1
- Sels marins
- Sels marins vieillis
- BB2
- Secondaire inorganique



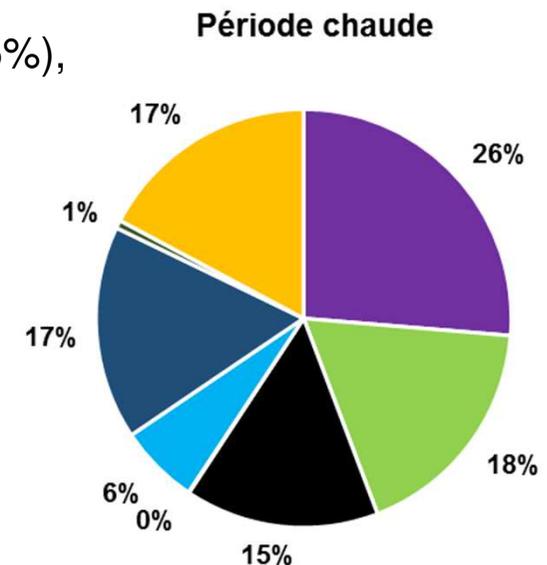
Moyenne annuelle: secondaire inorganique (25%), biogénique (15%), industriel/MSA (14%), trafic (14%), et sels marins vieillis (12%)

En période froide:

- Total BB (30%), inorganique secondaire (28%), trafic (16%)

En période chaude:

- Industriel/MSA (26%), polyols (18%), sels marins vieillis (17%)

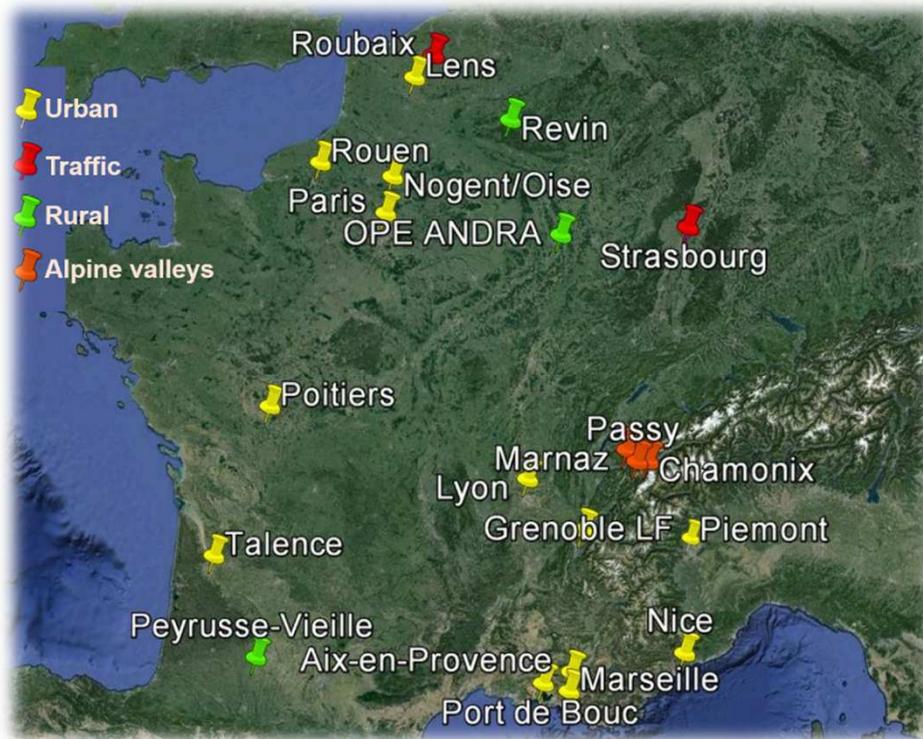


Prochaines étapes ...

- Inter-comparaison des profils chimiques et des contributions des sources estimées dans les 3 villes (évaluation de l'impact des sources majeures de PM)
- Comparaison avec d'autres études de la région (ex., APICE 2011-2012)
- **Intégration dans le projet SOURCES (ADEME)**

□ Objectif du projet SOURCES (2015-2018)

Détermination d'une méthodologie standard et harmonisée pour la quantification des sources de PM en France à l'aide du modèle EPA-PMF5.0 avec contraintes



✓ Sites étudiés (n=20):

- 11 urbains (jaune)
- 1 industriel: Port de Bouc
- 2 trafic: Roubaix, Strasbourg
- 3 rural: Revin, Peyrusse, OPE ANDRA
- 3 vallées alpines: Passy, Marnaz, Chamonix

- ✓ Filtres journaliers de PM (24h) ont été collectés tous les 3 jours (au moins 120 filtres/an)

✓ Spéciation chimique détaillée des PM

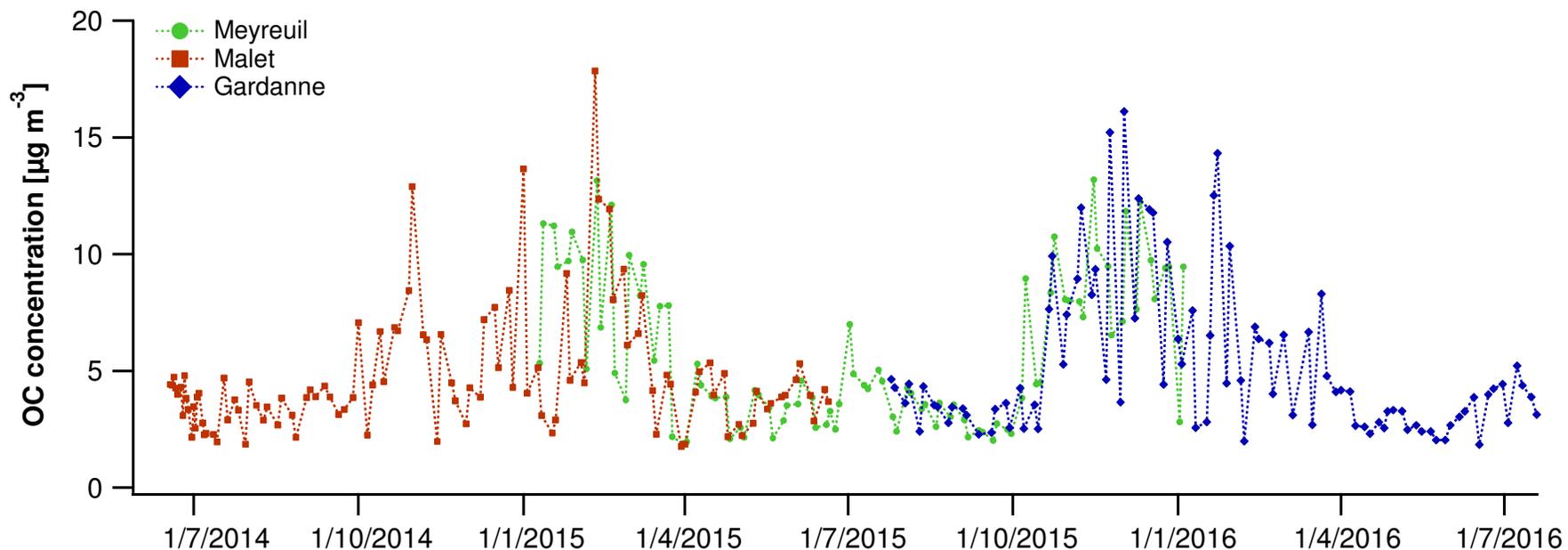
Vision synthétique des sources de PM en France et de leur profil chimique

Caractérisation géochimique des sites EON

	Meyreuil	Malet	Gardanne
1^{er} échantillon reçu	10/01/15	18/06/14	25/07/15
Dernier échantillon	04/01/16	20/06/15	19/07/16
N échantillons	92	108	108
OC, EC	92	108	91
Ions/sucres	91	96	68
Métaux/éléments traces	45	48	34
Blancs analysés	14	25	14

Variations temporelles de la chimie des PM10

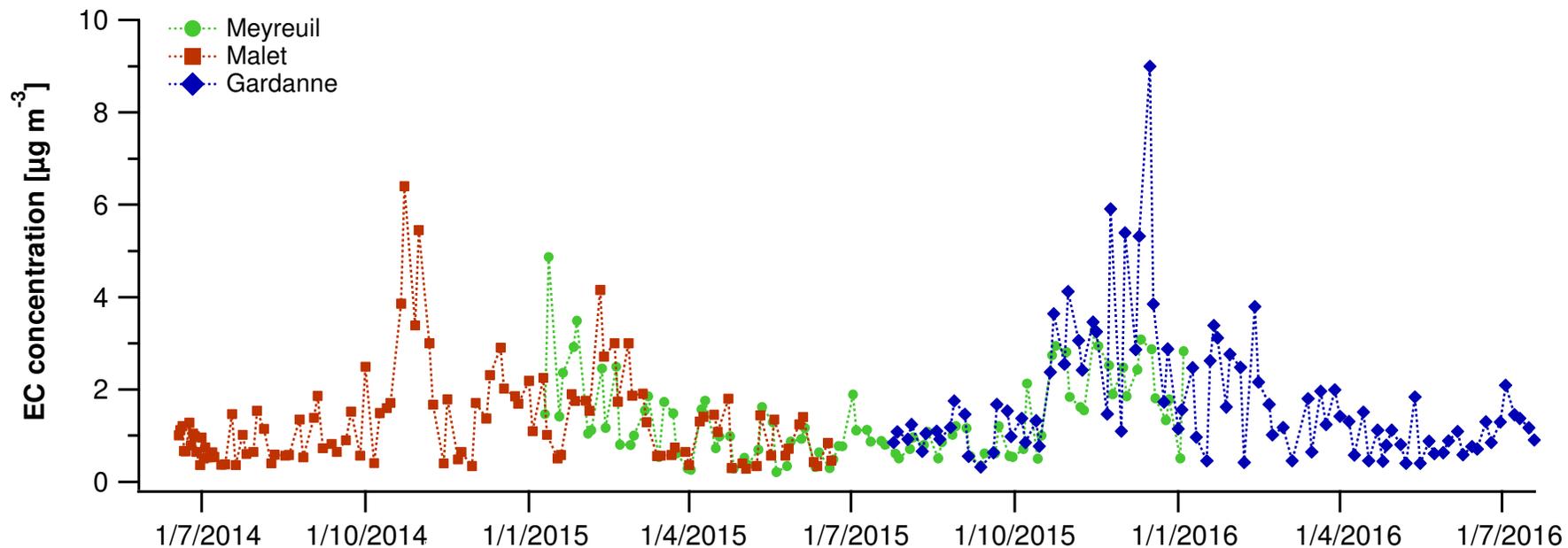
OC



➤ [OC] + importantes en période froide

Variations temporelles de la chimie des PM10

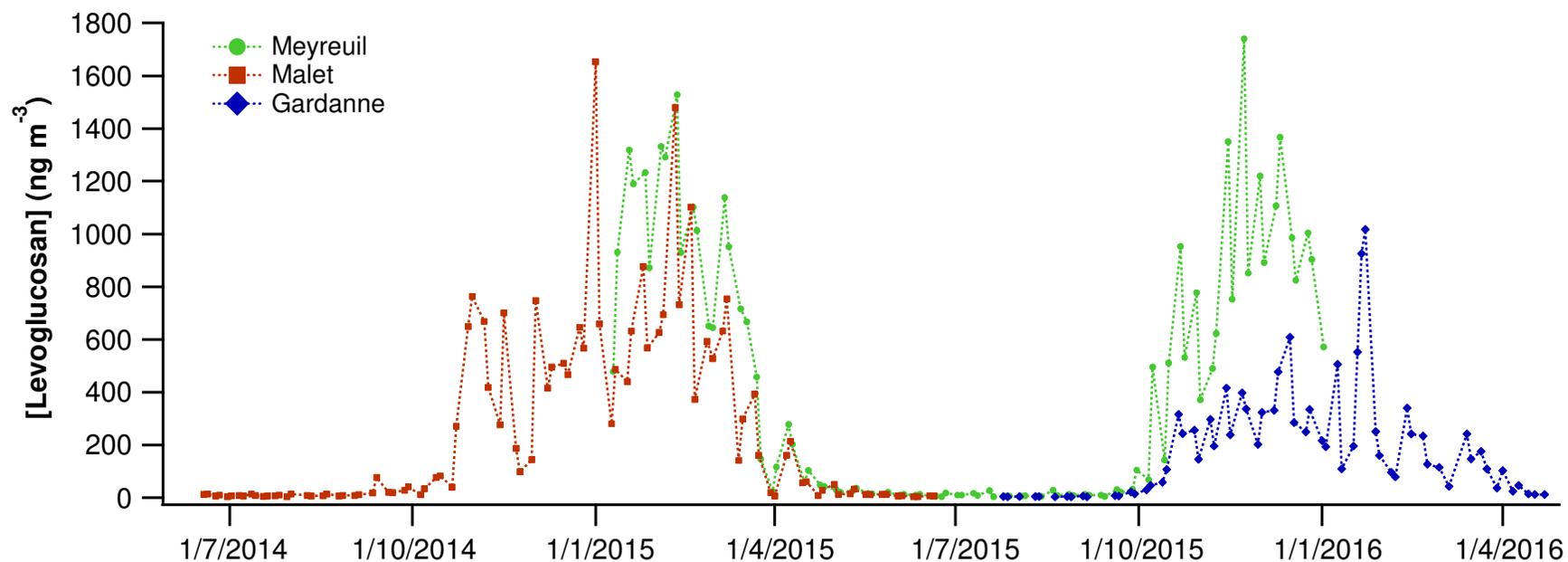
EC



➤ [EC]: évolutions comparables à [OC]

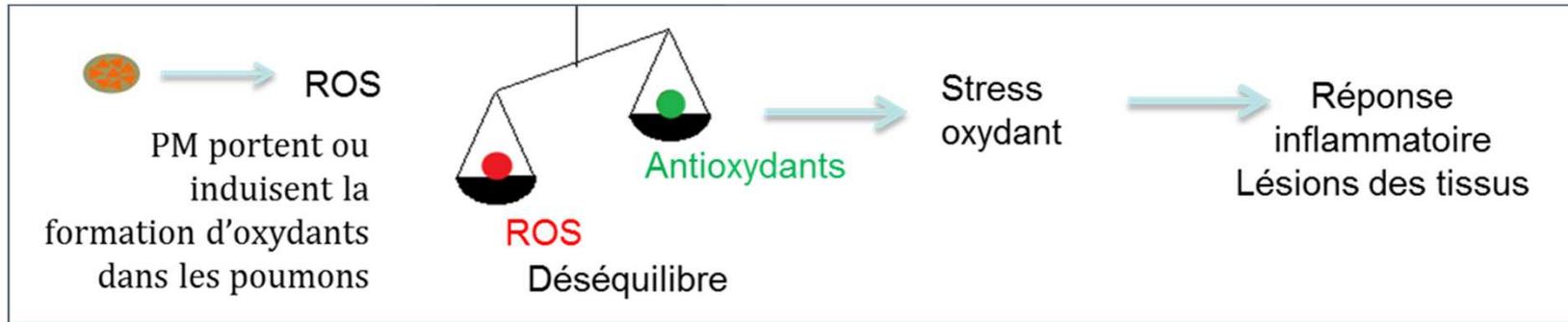
Variations temporelles de la chimie des PM10

Levoglucosan

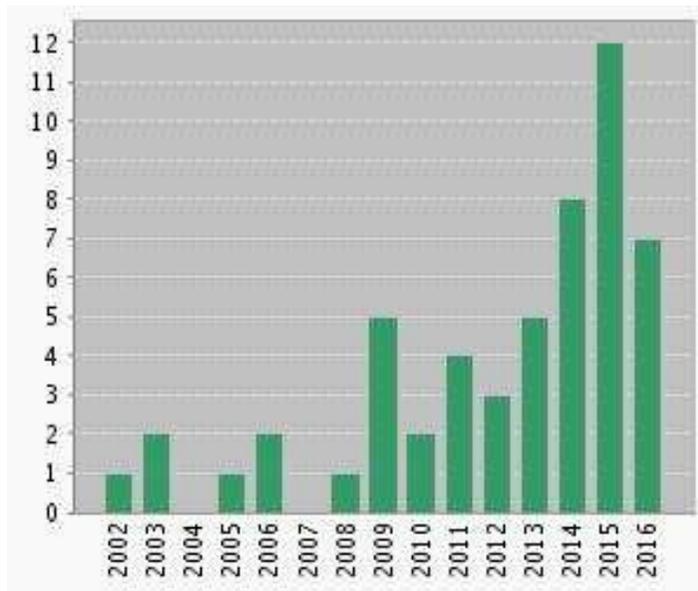


➤ [Levoglucosan] $\approx 1.7 \mu\text{g m}^{-3}$ à Malet et Meyreuil

Potentiel oxydant des PM



Résultats pour papier sur "DTT assay" + "PM"



Données PO issues des travaux de thèse de A. Calas (thèse en préparation, LTHE)

Que sur une partie de Nice

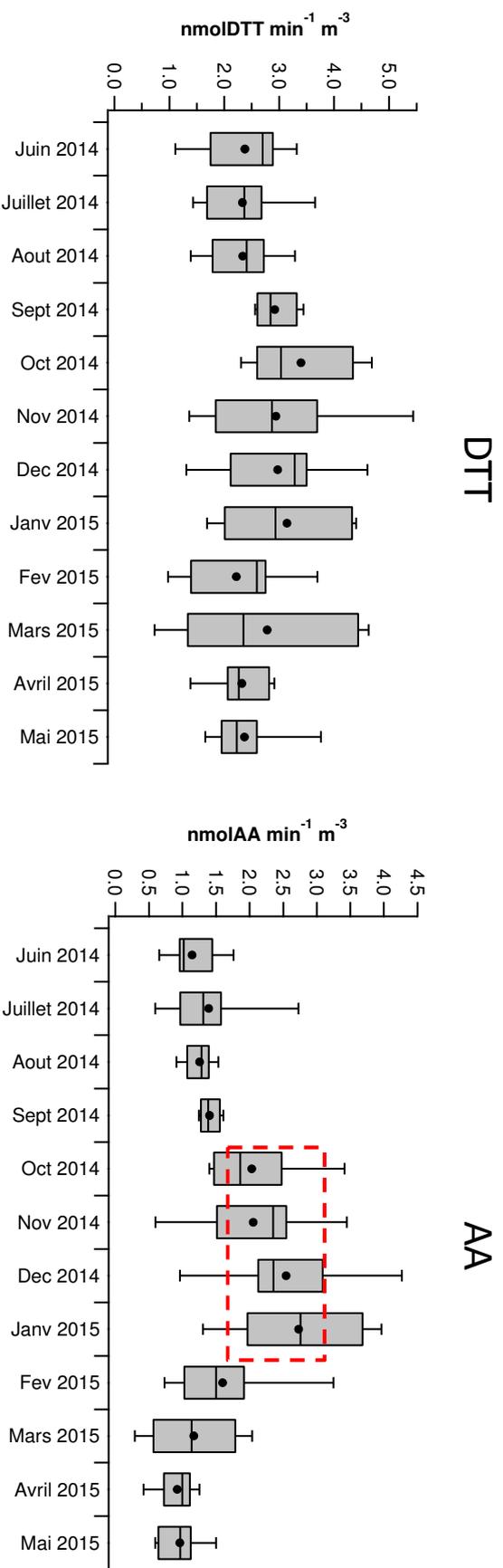
1 an

Juin 14 – Mai 15

Deux tests (AA et DTT)

Potentiel oxydant des PM

PO_DTT et PO_AA (Nice)

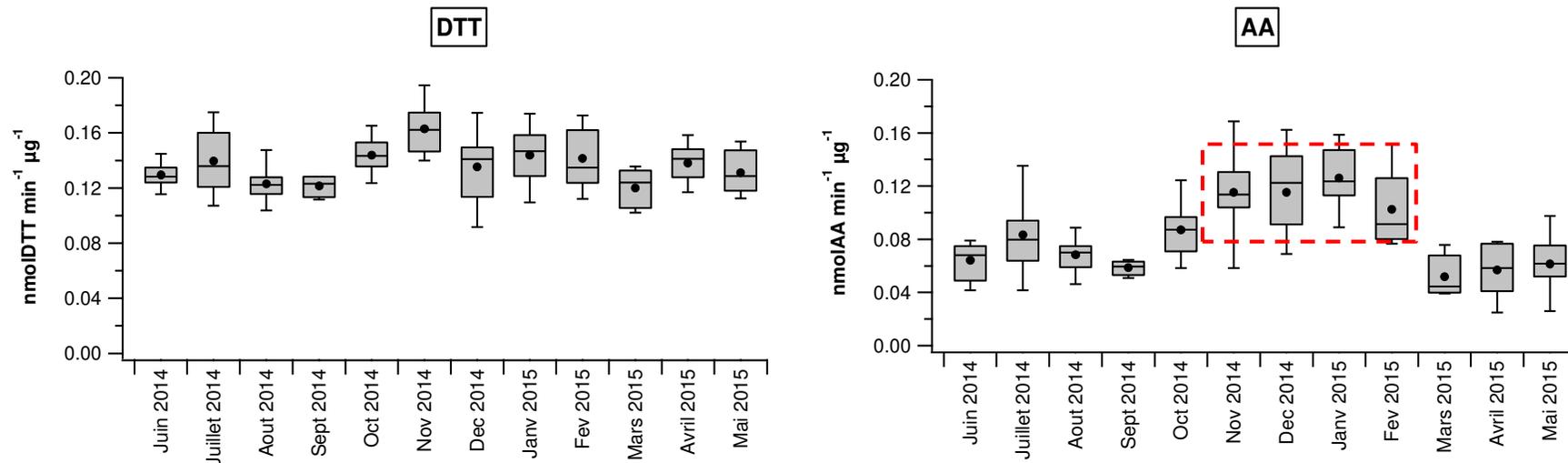


Mesures par m³

- PO_AA : plus forte variabilité saisonnière, maxima en période froide
- Effet de concentrations

Potentiel oxydant des PM

PO_DTT et PO_AA (Nice)



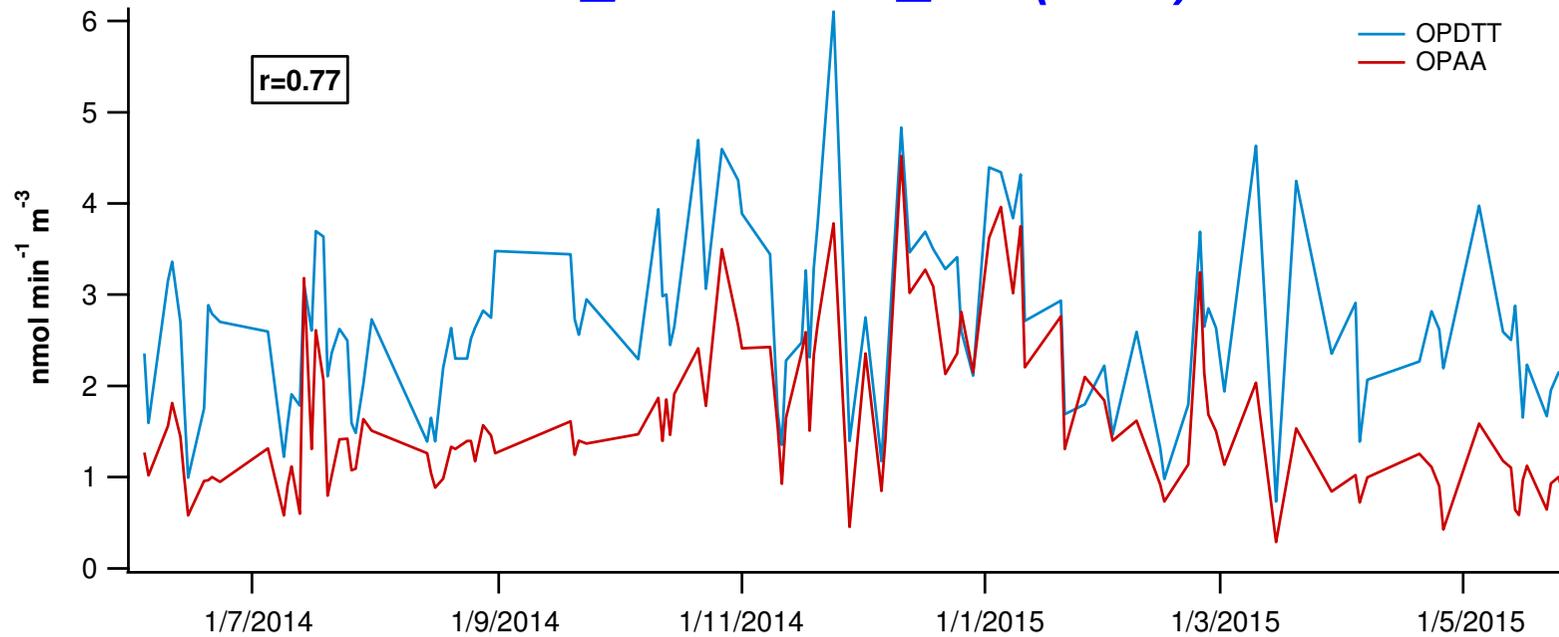
Normalisé par $\mu\text{g PM}$

(impact intrinsèque de la nature des PM)

- PO_AA : plus forte variabilité saisonnière, maximums en période froide
- PO_DTT : assez stable au cours de l'année

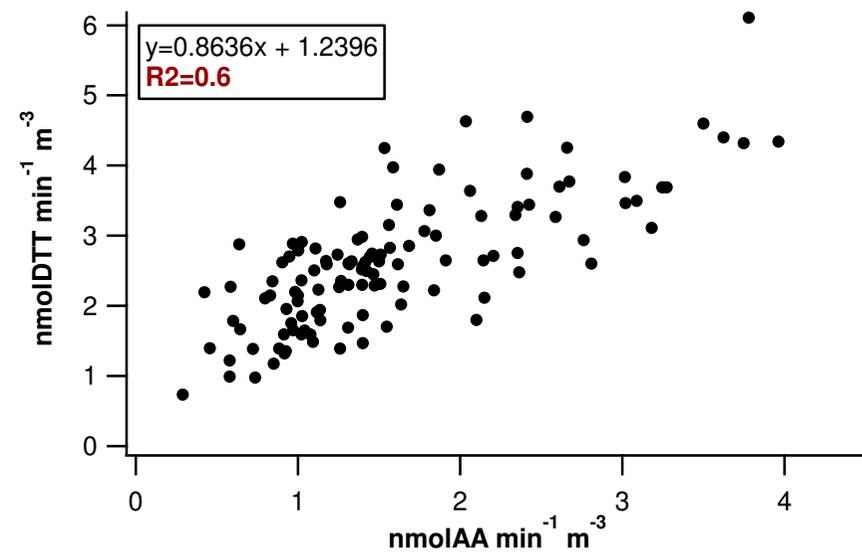
Potentiel oxydant des PM

PO_DTT et PO_AA (Nice)

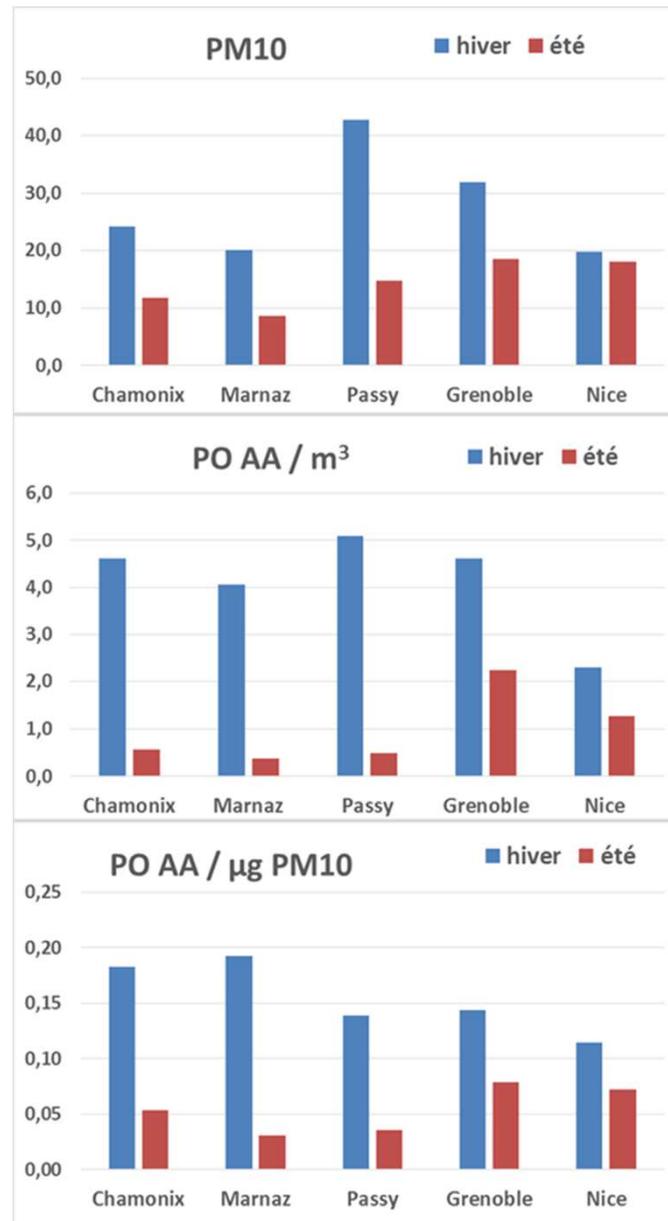


Mesures par m^3

- Fortes valeurs du PO en période froide
- Corrélation entre les 2 tests
- Mais non linéarité



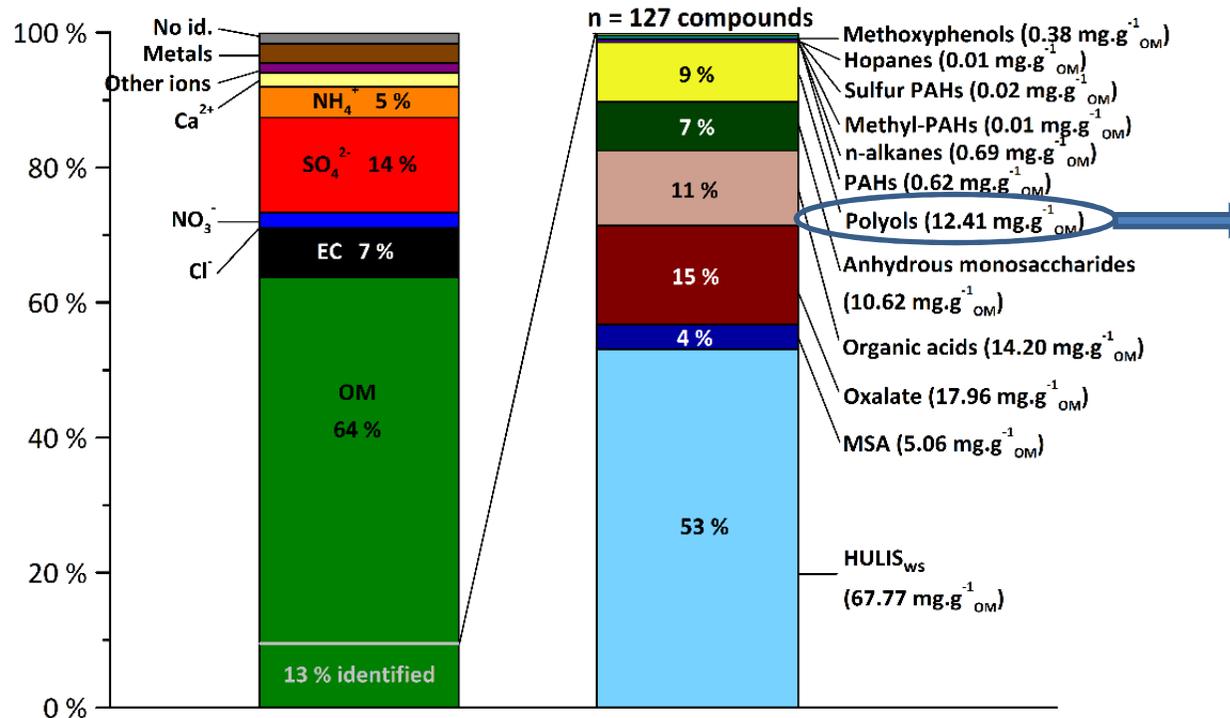
Potentiel oxydant des PM



Relation PO et chimie des PM

- Mise en place de 2 autres tests (ESR et DCFH)
- CDD pour analyse des échantillons SOURCES (dont « 3 villes ») pour 3 tests
- M2R de S Weber (Fev – Juin 17) sur relation chimie – sources - PO

Questionnement sur les polyols



Bilan de masse moyen des PM₁₀ à Passy (Arve) (été 2014)

Les polyols (arabitol, mannitol etc ...) peuvent représenter une fraction importante des PM atmosphériques.

Ils sont peu étudiés dans les PM, alors que leur rôle est bien connu en microbiologie des sols.

Q1 : quelles sont les évolutions de concentrations des polyols rencontrées dans les PM atmosphériques au sein de différents types d'environnements ?

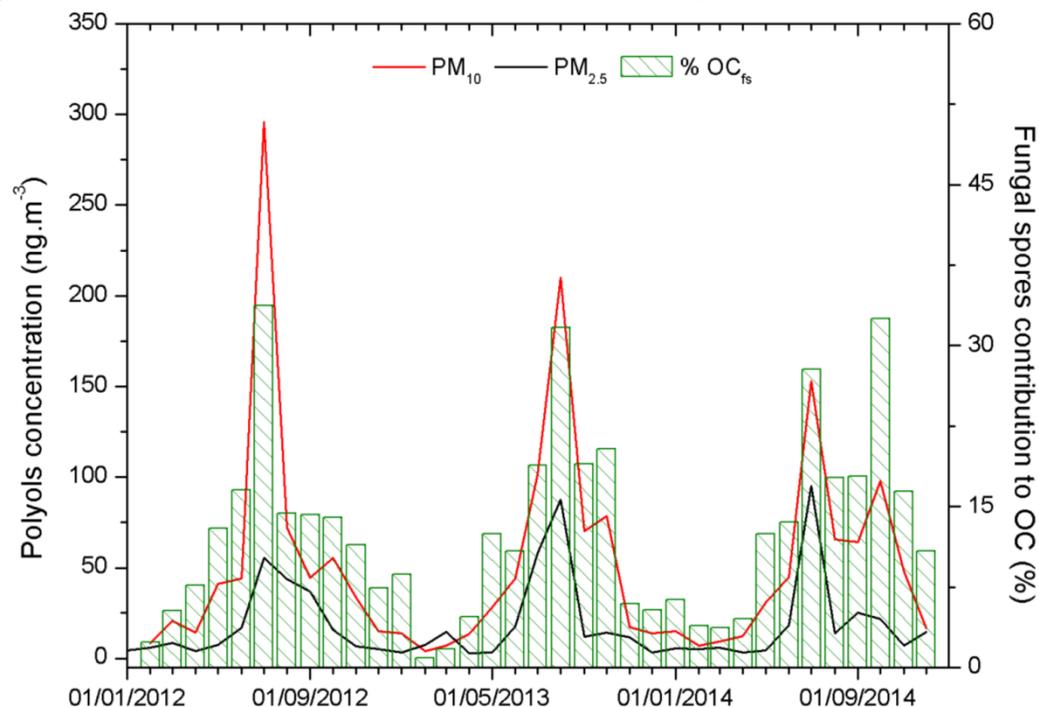
Q2 : quels sont les processus d'émissions de ces polyols à partir des sols ?

Q3 : quelles relations entre émissions et microbiologie des sols ?

Q4: Quels impacts sanitaires ?

Chimie des PM à l'OPE

Golly et al, in prep



En moyenne mensuelle

- La source « émissions fongiques des sols » représente une fraction dominante de la matière organique en été
- Les espèces sont plutôt dans la fraction grossière des PM (entre PM₁₀ et PM_{2,5}), en accord avec des processus liés à la remise en suspension

Station OPE/Andra de Houdelaincourt:

- Concentrations élevées de ces espèces, avec une fraction dominante de l'OC
- Bonne connaissance de la chimie des PM et des cycles saisonniers
- Connaissances existantes sur la microbiologie des sols
- Infrastructures existantes pour mise en place d'une campagne de terrain

Objectifs

Les objectifs proposés pour CAREMBIOS (projet LEFE / EC2CO) et la thèse d'A. Samaké (début au 01/10/16) sont de :

1. Caractériser les propriétés physico-chimiques et microbiologiques des sols qui sont susceptibles d'influencer et de piloter la teneur des PM en polyols,
 2. Préciser les principaux mécanismes conduisant à la remobilisation des polyols vers l'atmosphère,
 3. Caractériser chimiquement ces émissions biogéniques primaires et quantifier leur contribution aux PM atmosphériques ainsi que leur impact sanitaire.
- **Site de l'OPE : site de fond « régional » à caractéristique agricole**
 - Série des données et de filtres existants + infrastructures
 - **Site de fond « forestier » à sols non travaillés région grenobloise**
 - Nouveau site