

	<p>Martin SCHWELL, Mdc Université Paris 7 Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) schwell@lisa.univ-paris12.fr</p>
<p>Spécialité AIR</p>	
<p>Les aérosols I – physique et chimie</p>	
	
<p>Equipe pédagogique : Martin Schwell, Karine Desboeufs, Emilie Perraudin, Rémi Losno, Jean-Paul Quisefit, Jean-Louis Colin (U Paris Diderot – Paris 7), Evelyne Géhin, Bernard Aumont (U Paris 12 Val de Marne)</p>	
<p>Septembre 2009</p>	<p>Les aérosols I 1</p>

<p>Martin Schwell</p> <hr/>	
<p>Formation et activités :</p>	
<ul style="list-style-type: none">❑ Etudes de chimie aux Universités de Bonn et de Berlin (1988-1994)❑ Thèse de doctorat à l'Université Libre de Berlin sur les aérosols stratosphériques : „Dynamics of HCl uptake by supercooled H₂SO₄ droplets“ (1994-1998)<ul style="list-style-type: none">❑ Étude de l'absorption de gaz et du comportement de congélation des gouttelettes stratosphériques❑ Post-Doc à l'Observatoire de Paris (1998-2001)<ul style="list-style-type: none">❑ Spectroscopie et photochimie des molécules d'intérêt astrophysique (<i>les aérosols sont également très importants en astrochimie !</i>)❑ Photophysique des fullerènes et leurs dérivés❑ Depuis Septembre 2001 : Maître de Conférences à l'UP7<ul style="list-style-type: none">❑ Spécialités : spectrométrie de masse, GC-MS, techniques laser, photoionisation, spectroscopie UV et VUV, single particle laser ablation mass spectrometry (« SPLAM »)	
<p>Septembre 2009</p>	<p>Les aérosols I 2</p>

Livres importantes

- ❑ John H. Seinfeld and Spyros Pandis, „*Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change*“ (Wiley Interscience, 2nd edition 2006)
- ❑ « *Physique et chimie de l'atmosphère* », ~ 30 auteurs, sous la direction de R. Delmas, G. Mégie et V-H Peuch, éditions Belin 2005.
- ❑ Hans R. Pruppacher / James D. Klett, „*Microphysics of Clouds and Precipitation*“ (Kluwer Academic Publishers 1997)
- ❑ André Renoux / Denis Boulaud, „*Les aérosols*“ (*physique*) (Lavoisier, TEC ET DOC 1998).
- ❑ R.M. Harrison / R.E. van Grieken, *Atmospheric Particles*, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, Vol. 5, Wiley 1998)
- ❑ R.P.Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, (3rd ed., Oxford University Press 2002)
- ❑ *Environmental Organic Chemistry*, ed. Schwarzenberg ...

Septembre 2009

Les aérosols I

3

Planning de l'UE « Les aérosols 1 , physique et chimie »

- ❑ Introduction, 2h (Martin Schwell)
- ❑ Physique des aérosols, 15h (Evelyne Géhin)
- ❑ Chimie des aérosols, 12h (Emilie Perraudin, Karine Desboeufs)

Septembre 2009

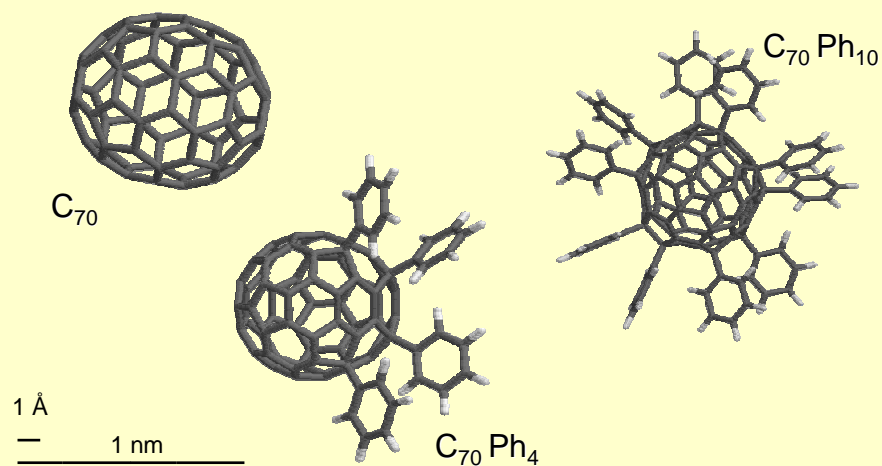
Les aérosols I

4

Les aérosols I - Introduction (2h de cours, Martin Schwell) :

- ❑ Définitions / Terminologie
- ❑ Classification des aérosols
- ❑ Origine et sources de particules et leur variabilité
- ❑ Impacts environnementaux des aérosols
 - ❑ Climat (liés à des processus physico-chimiques; priorité de ce cours)
 - ❑ Visibilité (bref traitement)
 - ❑ Santé (études épidémiologiques; grandes lignes)
 - ❑ *Écosystèmes, végétation (ne pas traité ici)*
 - ❑ *Bâti (spécialité MAPE, ne pas traité ici)*
- ❑ Introduction aux cours suivants sur la chimie des aérosols
- ❑ Formation et mouvement des particules dans l'air
 - ❑ Brève introduction aux cours sur la physique des aérosols
- ❑ Caractérisation et métrologie des aérosols – **les grands principes**
 - ❑ Brève introduction aux cours de métrologie des aérosols

Les fullerènes : Un aérosol ?



Aérosols: Définitions

Un aérosol est....

- ❑ ...un mélange d'un gaz avec des particules solides et/ou liquides, dont la vitesse de chute (*sédimentation*) est négligeable
 - ❑ Donc au moins un système biphasique
 - ❑ Dans ce sens : L'atmosphère terrestre n'est qu'un *aérosol* de composition très variable (spatialement et temporellement)
 - ❑ Couramment, le terme « aérosol » est assimilé à la **fraction particulaire** de l'atmosphère, donc à un *ensemble des particules*, ce n'est pas tout à fait correct !
 - ❑ souvent on « oublie » la phase gazeuse entourant qui est pourtant en interaction permanente avec les particules (l'aérosol est un système très dynamique)
 - ❑ Le **spectre granulométrique** peut s'étendre sur 6 ordres de grandeur

Septembre 2009

Les aérosols I

7

Aérosols: Définitions / terminologie

- ❑ **Fumée et fumées noires :**
 - ❑ Désigne l'ensemble formé par les gaz de combustion et les particules qui l'entraînent
 - ❑ Angl.: „**smoke**“ : Aérosol visible résultant d'une combustion.
 - ❑ Taille des particules: de 10 à 1000 nm (environ)

Septembre 2009

Les aérosols I

8

Aérosols: Définitions / terminologie

❑ **Cendre** (angl. „ash“) :

- ❑ On désigne ainsi un résidu solide des matériaux carbonés subsistant après la combustion

❑ **Cendre volante** (angl. „fly ash“) :

- ❑ Formée de particules de cendre finement divisées et entraînées dans les fumées de combustion

Aérosols: Définitions / terminologie

❑ **Poussière** :

Particules solides de dimensions et de provenances diverses qui peuvent rester un certain temps dans le gaz.

Angl.: „**dust**“ : Aérosol contenant des particules de taille $< 75 \mu\text{m}$, provenant des processus mécaniques

Aérosols: Définitions / terminologie

❑ Brumes et brouillard :

- ❑ **Brume** (angl. „mist“) : Un terme plutôt vague.
 - ❑ Suspension des gouttelettes dans un gaz. Les tailles sont supérieures au micron.
 - ❑ Visibilité : entre 1 et 2 km
- ❑ **Brouillard** (angl. „fog“) : Une brume épaisse.
 - ❑ Visibilité : inférieure à 1 km.

Aérosols: Définitions / terminologie

- ❑ Angl.: „haze“ = brume

Cependant : le mot „haze“ décrit plutôt des particules solides

Aérosols: Définitions / terminologie

- Angl. „**Smog**“ : mélange de „smoke“ et „fog“
(pas d'équivalent en français), s'applique à une pollution étendue de l'atmosphère par les aérosols (visibilité réduite)
- « **London Smog** » (classique)
 - se caractérisé par la combinaison particules / SO₂
(Le charbon britannique contient beaucoup de soufre)
 - **fumées** à l'origine de la formation d'un **brouillard toxique** (climat humide).
 - Décembre 1952 : hiver très froid à Londres, situation d'inversion stable (pas de ventilation)
 - 4000 personnes morts à la suite d'une épisode de pollution
 - 100.000 malades



La colonne de Nelson à Londres en déc. 1952

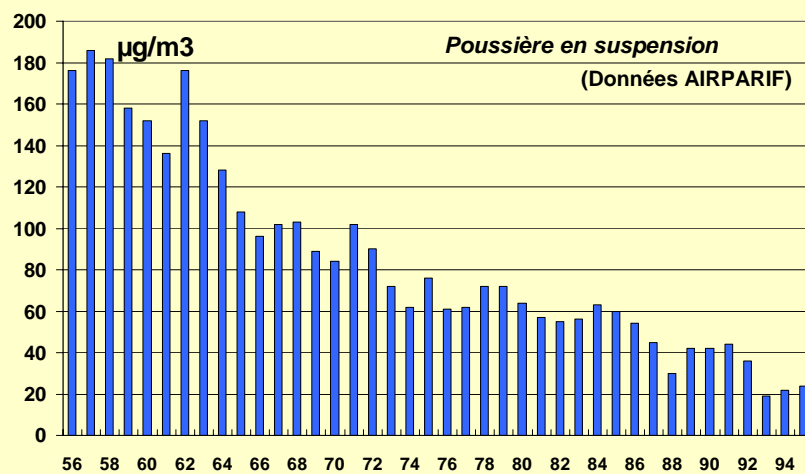
Septembre 2009

Les aérosols I

13

Rôle du chauffage domestique par le charbon dans les grands agglomérations

Masse particulaire à Paris depuis 40 ans



Septembre 2009

Les aérosols I

14

Aérosols: Définitions / terminologie

- ❑ « **Los Angeles Smog** » - un **smog photochimique**:
- ❑ Très différent par rapport au « London Smog »
 - ❑ Découvert en ~1945: Nouveau type de pollution oxydante dans les endroits très ensoleillés et avec fréquentes situations d'inversion.
 - ❑ $\text{HC} + \text{NO}_x + \text{☀} \rightarrow \text{O}_3, \text{NO}_x, \text{PAN}$ (Photooxydants)
 - ❑ Dans les épisodes de photosmog on note la présence d'une **brume jaune-marron (« haze »)**:
 - ❑ 50 % de cette masse d'aérosol est organique.
 - ❑ 95 % de la masse d'aérosol est **secondaire** („AOS“) : on y trouve une variété énorme de composés : HC aliphatiques et aromatiques de longue chaînes, HAP, acides, aldéhydes, peroxydes, esters.
 - ❑ Formation des particules à partir des COV et des COV oxygénés (d'origine anthropique)

Aérosols: Définitions / terminologie

- ❑ « AOS » = Aérosol organique secondaire (>> cf. cours Emilie Perraudin)
 - ❑ Un AOS peut être aussi d'origine *biogénique*, c'est-à-dire formé à partir des COV biogéniques émis par la végétation

Aérosols: Deux classifications systématiques principales

1 - Distinguer : Aérosol primaire et secondaire

- Primaire:** un aérosol émis directement dans l'atmosphère en tant que tel, par exemple:
 - Fumées, autres aérosols de combustion
 - Aérosols issus de la croûte terrestre (érosion des roches et sols, éruptions des volcans, carrières) « **dust** »
 - Sels marins

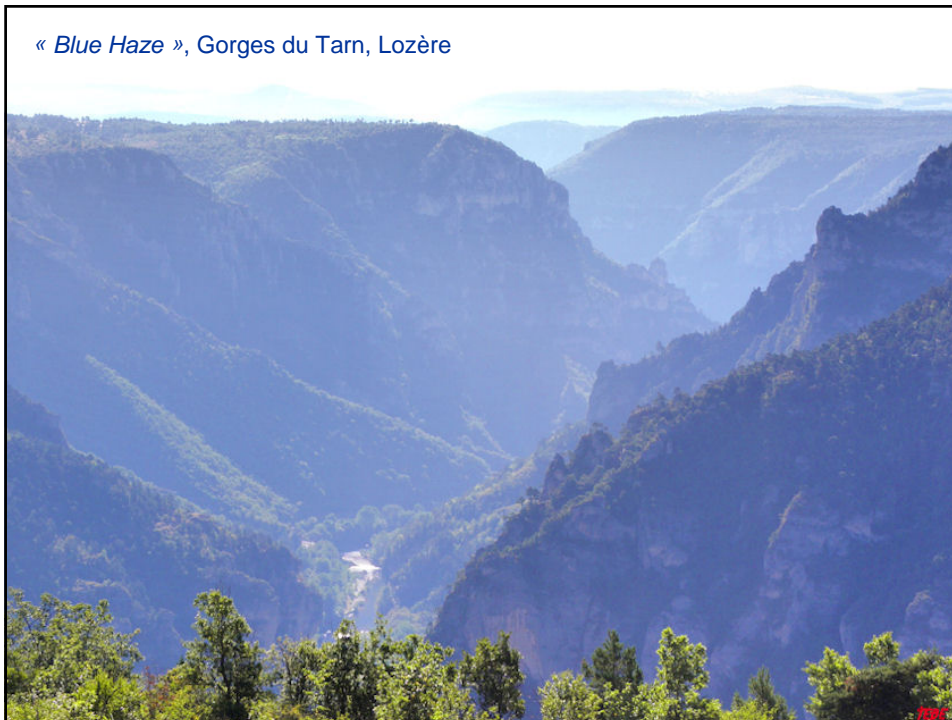
- Secondaire:** un aérosol qui est formé dans l'atmosphère à partir des **précurseurs gazeux**, par exemple:
 - « Los Angeles Smog »
 - « Blue Haze » (brume bleue): AOS d'origine biogénique
 - Sulfates à partir de SO_2
 - Nitrates à partir de NO et NO_2

Septembre 2009

Les aérosols I

17

« Blue Haze », Gorges du Tarn, Lozère

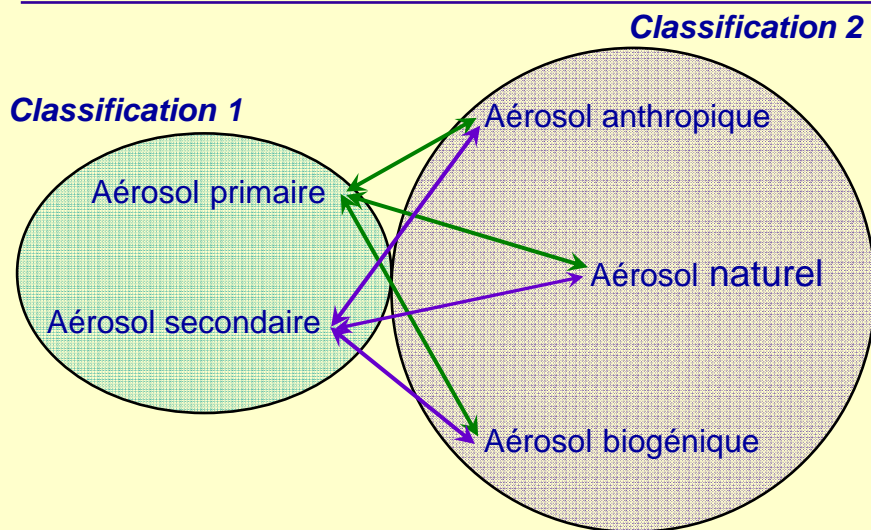


Aérosols: Deux classifications systématiques principales

2 - Distinguer: Aérosol anthropique et naturel

- ❑ **Anthropique** (du à l'homme):
 - ❑ Smog type « London » ou « Los Angeles »
 - ❑ Aérosols primaires liés
 - ❑ à l'activité agricole ou
 - ❑ aux processus industriels (fonderies, cimenteries, centrales d'énergie à combustion....)
 - ❑ à la circulation automobile
- ❑ **Naturel:**
 - ❑ Croûte terrestre (érosion des roches et sols, éruptions des volcans)
 - ❑ Brumes d'eau issus de la mer (> sels marins) et des fleuves
 - ❑ Biogénique (parfois appelé: « biotique »), d'origine biologique
 - ❑ Végétation, débris d'insectes (aérosol d'origine biologique)

Aérosols: 2 classifications systématique principales



Aérosols: classification selon la nature chimique

- Espèces organiques
- Espèce inorganiques
- cf. cours de chimie suivants

Aérosols: classification selon la nature chimique

Autre termes couramment utilisés:

- Carbone élémentaire (EC = (angl.) *elemental carbon*),
 - aussi appelé « inorganic carbone » ou Carbone « black » (BC)
- Carbone organique (OC = organic carbon)
- WSOC, WISOC

Origine / sources de particules: Estimation des émissions globales de particules dans l'atmosphère (Tg/an)						
Type de sources	Composition chimique	Nature	Type de matériel	Production (Tg/an)	Références	
Primaire	Inorganique	Naturelle	Sel de mer	10100	Gong et al., 2002	
			Poussière minérale	0,1 - 1µm : 48 0,1-10,0 µm : 1490	Zender et al., 2003	
	Organique	Anthropique	Combustion de matières fossiles	3,2	Bond et al., 2004	
			Feux des Biomasse	34,6		
	Carbone élémentaire	Anthropique et Biogénique	Naturelle - (Biogénique)	Pollens et débris végétaux	7	Liousse et al., 1996
			Feux de Biomasse	3,3	Bond et al., 2004	
			Combustion de matières fossiles	3,0		
Secondaire	Inorganique	Anthropique	Nitrates	10-19	/	
			Sulfates	111	Koch et al., 1999	
		Naturelle (Biogénique)	Sulfates	32		
			Nitrates	2-8	/	
	Organique	Anthropique	Aromatiques	3,5	Henze et al., 2008	
			Terpènes	18,5	Griffin et al., 1999a, b	
		Naturelle (Biogénique)		19,1	Kanakidou et al., 2005	
			Isoprène	4,6	Tsigaridis et Kanakidou, 2007	
		COV biogéniques	12,2			

Tableau : Thèse F. Gaie-Levrel, 2009 (LISA – Université paris Diderot- Paris 7)

Références citées au diapositive précédent

- Gong, S.L., Barrie, L.A., Lazare, M., *Canadian Aerosol Module (CAM): A size-segregated simulation of atmospheric aerosol processes for climate and air quality models, 2, Global sea-salt aerosol and its budgets*, **J. Geophys. Res.** 107(D24):4779, DOI:10.1029/2001JD002004, **2002**
- Zender, C.S., Bian, H., Newman, D., *Mineral Dust Entrainment and Deposition (DEAD) model: Description and 1990s dust climatology*, **J. Geophys. Res.** 108(D14): 4416, DOI:10.1029/2002JD002775, **2003**
- Bond, T.C., Streets, D.G., Yarber, K.F., Nelson, S.M., Woo, J.-H., Klimont, Z., *A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion*, **J. Geophys. Res.** 109, D14203, DOI:10.1029/2003JD003697, **2004**
- Liousse, C., Penner, J., Chuang, C., Walton, J., Eddleman, H., Cachier, H., *A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols*, **J. Geophys. Res.** 101(D14):19411, **1996**
- Koch, D., Jacob, D., Tegen, I., Rind, D., Chin, M., *Tropospheric sulfur simulation and sulfate direct radiative forcing in the Goddard Institute for Space Studies general circulation model*, **J. Geophys. Res.** 104:23799, **1999**
- Henze, D.K., Seinfeld, J.H., Ng, N.L., Kroll, J.H., Fu, T.-M., Jacob, D.J., Heald, C.L., *Global modeling of secondary organic aerosol formation from aromatic hydrocarbons: high- vs. low-yield pathways*, **Atmos. Chem. Phys.** 8:2405, **2008**
- Griffin, R., Cocker III, D., Seinfeld, J.H., Dabdub, D., *Estimate of Global Atmospheric Organic Aerosol from Oxidation of Biogenic Hydrocarbons*, **Geophys. Res. Lett.** 26:2721, **1999a**.
- Griffin, R., Cocker III, D., Flagan, R., Seinfeld, J.H., *Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons*, **J. Geophys. Res.** 104(D3):3555, **1999b**
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J., *Organic aerosol and global climate modelling: a review*, **Atmos. Chem. Phys.** 5:1053, **2005**
- Tsigaridis, K., Kanakidou, M., *Secondary organic aerosol importance in the future atmosphere*, **Atmos. Environ.** 41:4682, **2007**.

Variabilité d'une source d'aérosol

- ❑ **Une source, susceptible d'émettre des particules, peut-être définie par :**
 - ❑ Sa localisation
 - ❑ Son extension (Sahara, Amazonas, sources urbaines)
 - ❑ Son fonctionnement
 - ❑ Mode de génération (combustion, érosion, *secondaire, primaire*, nucléation de particules (nucléation homogène ou hétérogène))
 - ❑ Continue ou discontinue
 - ❑ Le type de particules émises
 - ❑ L'intensité (c'est-à-dire la quantité émise)
 - ❑ Son homogénéité à l'émission (lié au mode de fonctionnement)
 - ❑ Sa variabilité dans le temps et dans l'espace

⇒ **Nombreux facteurs de variabilité !**

Septembre 2009

Les aérosols I

25

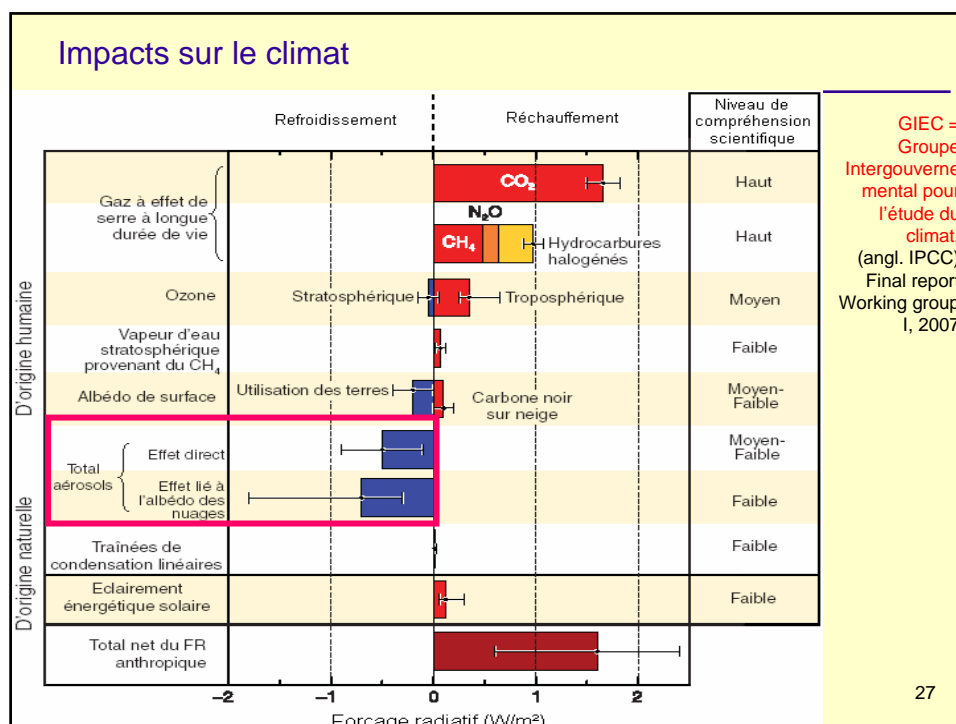
Impacts environnementaux des aérosols

- ❑ Climat (liés à des processus physico-chimiques; priorité de ce cours)
- ❑ Visibilité (très bref traitement)
- ❑ Santé (études épidémiologiques; grands lignes)
- ❑ *Écosystèmes (végétation; ne pas traité ici)*
- ❑ *Bâti (spécialité MAPE, ne pas traité ici)*

Septembre 2009

Les aérosols I

26



Impacts sur le climat

- 1. Impact directs:** liés à l'interaction directe des particules avec le rayonnement électromagnétique du soleil
- 2. Impacts indirects:** liés à l'interaction des nuages formés à partir des aérosols (des CCN plus précisément), avec le rayonnement électromagnétique du soleil

CCN = cloud condensation nuclei

Septembre 2009
Les aérosols I
28

Impact directs sur le climat: liés à l'interaction directe des particules avec le rayonnement électromagnétique du soleil :

PROPRIETES OPTIQUES et TRANSFERT RADIATIF
(cf. cours Stéphane Jaquemoud)

☐ **THERE IS ONLY**
SCATTERING AND ABSORPTION

- **SCATTERING** is a process, which conserves the total amount of energy, but the **direction** in which the radiation propagates may be altered. (fr. "Diffusion")
- **ABSORPTION** is a process that **removes energy** from the electromagnetic radiation field, and converts it to another form.

Septembre 2009

Les aérosols I

29

Impacts directs sur le climat: Propriétés optiques des aérosols - définitions

- **EXTINCTION** (or **ATTENUATION**) is the sum of **scattering** and **absorption**, so it represents the total effect of the medium on the radiation passing *through* the medium.

Atmospheric aerosol particles can scatter and absorb solar radiation

- of wavelengths mainly ranging from the **UV/VISIBLE** to the **INFRARED**
- Scattering and absorption **are both wavelength-dependent**
- Aerosols are thus altering the air temperature and contribute largely to the (net) **green house effect**
- **The green house effect seems to be globally negative (atmospheric cooling)**

Septembre 2009

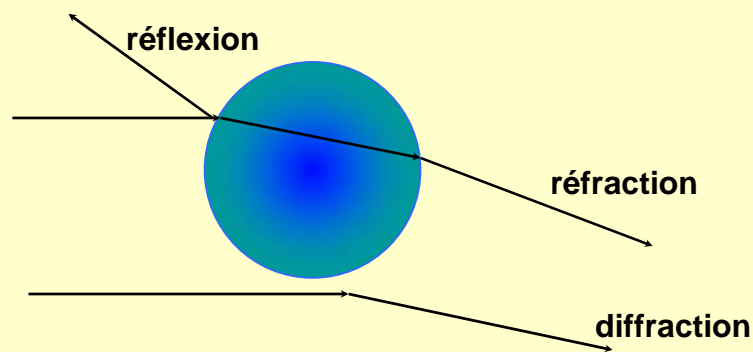
Les aérosols I

30

Impacts directs sur le climat: Propriétés optiques des aérosols - définitions

RAPPEL:

DIFFUSION = Réflexion + réfraction + diffraction



Septembre 2009

Les aérosols I

31

Impacts directs sur le climat: Propriétés optiques des aérosols - définitions

Key parameters that govern the scattering and absorption of radiation by an aerosol particle:

- ❑ the wavelength λ of the incident radiation;
- ❑ the **size** of the particles, expressed as a **dimensional size parameter** $x = \pi D/\lambda$ (where D is the particle diameter);
- ❑ **complex refractive index** m (or optical constant) of a particle: $m = n + i k$ where n is the real part of the refractive index, k is the imaginary part of the refractive index. Both n and k depend *independently* on the wavelength.
- ❑ **The complex refractive depends *originally and only* on the *chemical composition*: that is why we need to know the chemical composition and its dynamic evolution (called "aerosol aging") in order to model the direct climate impacts of aerosols**

Impacts directs sur le climat: Propriétés optiques des aérosols - définitions

<i>Substance</i>	Scattering	Absorption
	n ($\lambda = 532 \text{ nm}$)	k ($\lambda = 532 \text{ nm}$)
Water	1.333	0
Hematite	2.6	1.0
Elemental carbon	1.96	0.66
Organic carbon	1.55	0
NaCl(s)	1.544	0
H₂SO₄(aq)	1.53	0
NH₄HSO₄(s)	1.53	0
(NH₄)₂SO₄(s)	1.52	0
SiO₂	1.55	0

If a particle is made of a mixture of substances an effective refractive index must be calculated.

Septembre 2009

Les aérosols I

33

Impacts indirects sur le climat:

Définition

- L'impact indirect est lié au rôle des aérosols dans la **formation des nuages**.
- Les gouttes et les cristaux des nuages se forment par condensation d'eau autour de particules liquides ou solides de petites dimensions.
- Ces particules de petites dimensions (<100nm) sont appelées **noyaux de condensation** ou **Cloud Condensation Nuclei** (« CCN »).

Rôle de l'hygroscopicité

- Pour jouer le rôle de CCN, les particules doivent être suffisamment hygroscopiques, c'est à dire qu'elles doivent être composées de quantités suffisantes de matière possédant une affinité avec l'eau.
- Les propriétés hygroscopiques dépendent fortement de la **composition chimique** et de la taille des aérosols.
- La capacité des particules inorganiques à jouer le rôle de CCN est décrite par la **théorie de Köhler** (cf. par exemple livre de H.R. Pruppacher)

Septembre 2009

Les aérosols I

34

Impacts **indirects** sur le climat:

- ❑ Les **sulfates** ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; NH_4HSO_4) et les **particules organiques** ont été identifiés comme étant les principaux CCN. (Kaufman et Tanre, Nature 1994; Novakov et Penner, Nature 1993)
- ❑ La présence de composés organiques induit 65 à 90 % d'augmentation de la concentration en CCN à l'échelle globale (Pierce et al., Atmos. Chem. Phys. 2007).
- ❑ Néanmoins, le lien entre la présence de **composés organiques spécifiques** et les propriétés hygroscopiques des particules n'est pas encore complètement compris. Mais les **propriétés hydrophiles** des ces molécules (par exemple COV oxygénés) jouent certainement un rôle. (sujet de recherche actuelle).

Atmos. Chem. Phys. = Atmospheric Chemistry and Physics

Septembre 2009

Les aérosols I

35

Impacts **indirects** sur le climat:

L'impact indirect de premier type, appelé « effet de Twomey » (Twomey, Atmos. Environ. 1974)

- ❑ L'augmentation de la **concentration des CCN** induit l'**augmentation du nombre de gouttelettes** et la **diminution de leurs rayons**.
- ❑ Pour la même quantité d'eau condensée, les nuages composés de petites gouttelettes diffusent plus que ceux composés de grosses.
- ❑ L'augmentation du nombre de CCN va finalement induire l'**augmentation de la la réflectivité** des nuages formés (Ramanathan et al., Science 2001), et par conséquent l'augmentation de leur albédo (Kaufman et Koren, Science 2006 ; Penner et al., Atmos. Chem. Phys. 2006).
- ❑ Cette modification du bilan radiatif global est estimée à $-0,3$ et $-1,8 \text{ W.m}^{-2}$ (IPCC, 2007). (grande incertitude.....)

Atmos. Environ. = Atmospheric Environment

Septembre 2009

Les aérosols I

36

Impacts **indirects** sur le climat:

L'impact indirect de deuxième type, effet d'Albrecht » (Albrecht, Science 1989)

- ❑ Lié à un **allongement du temps de vie des nuages**.
- ❑ Plus les gouttelettes sont petites, plus les précipitations sont faibles et plus la durée de vie du nuage augmente.
- ❑ La **couverture nuageuse** moyenne sera **plus grande**.
- ❑ Ce 2^e type d'impact indirect est encore plus difficile à estimer que le 1^{er}
- ❑ Mène à la **modification du cycle de l'eau** au niveau global (Ramanathan, Science 2001; PNAS 2005).

PNAS = *Proceedings of the National Academy of Sciences (USA)*

Septembre 2009

Les aérosols I

37

Impact **semi-direct** sur le climat:

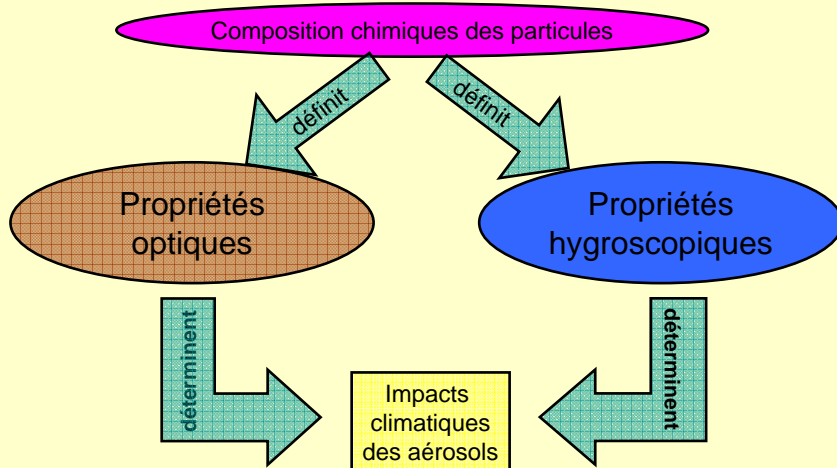
- ❑ **L'absorption du rayonnement solaire** mène à un **réchauffement** de la couche dans laquelle les aérosols sont présents. Ceci entraîne la modification du profil vertical de température et éventuellement la disparition de nuages ou leur moindre extension

Septembre 2009

Les aérosols I

38

Impacts des aérosols sur le climat: résumé



Septembre 2009

Les aérosols I

39

Impacts sur la visibilité



Photographie de la ville de Pittsburgh illustrant la diminution de la visibilité lors de fortes concentrations en aérosol

- (A) 2 juillet 2001, $PM_{2,5} = 45 \mu g \cdot m^{-3}$,
- (B) 18 juillet 2001, $PM_{2,5} = 4 \mu g \cdot m^{-3}$

D'après: <http://cires.colorado.edu/jimenez/AtmChem>

Septembre 2009

Les aérosols I

40

Impacts sur la visibilité

- La formule empirique de Koschmeider permet d'estimer à la distance de visibilité **d** telle que **$d = 3,912 / \epsilon^{\text{ext}}$** (cf. livre par Delmas 2005 cité ci-dessus).
- ϵ^{ext} : somme des **coefficients d'extinction** de toutes les particules et toutes les molécules de gas atténuant la lumière dans la ligne de visée (à 550 nm)

Septembre 2009

Les aérosols I

41

Impacts sur la santé

- Impacts sur l'état de santé
- Comportement des particules dans l'organisme
- Conséquence quant à la qualité de l'air exigée (ne pas traité, pas assez de temps)

Septembre 2009

Les aérosols I

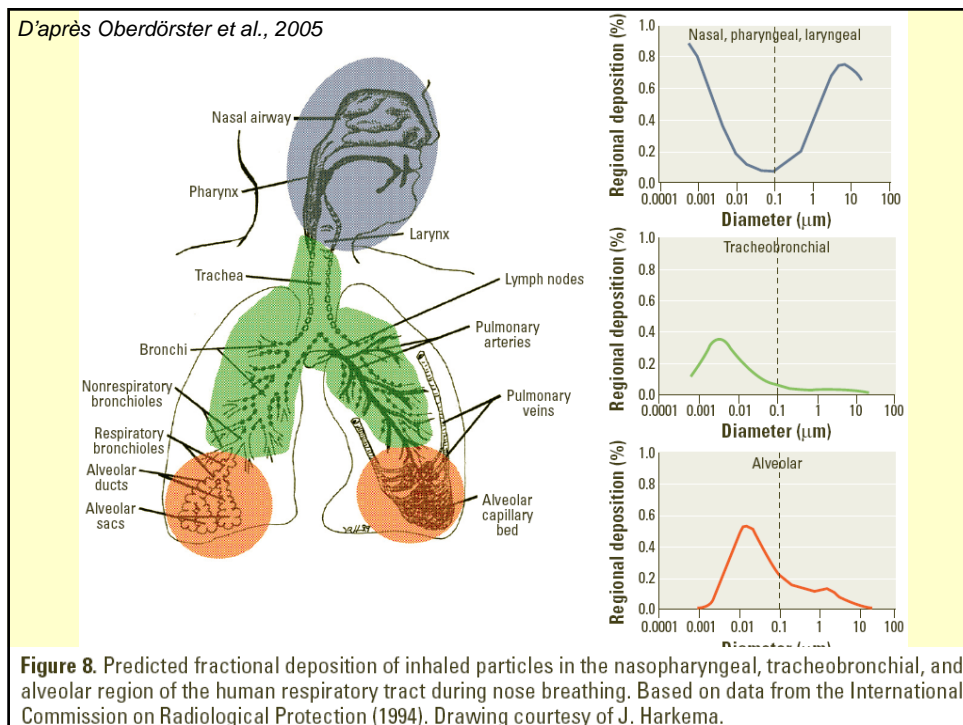
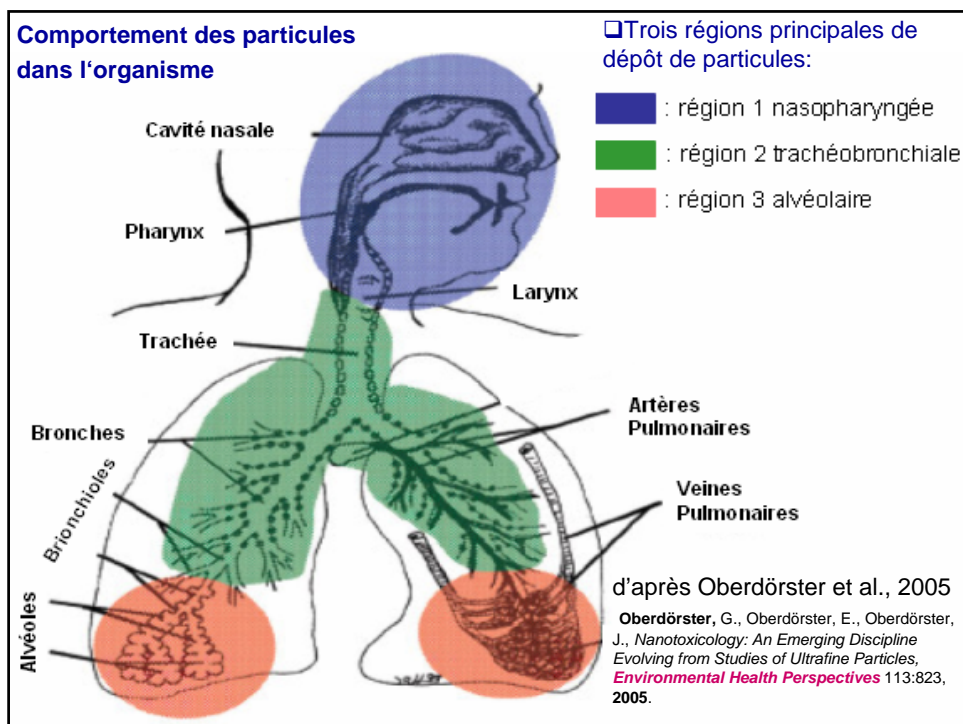
42

Impacts sur la santé

- ❑ **Impacts sur l'état de santé, observés par l'épidémiologie:**
 - ❑ Depuis plusieurs d'années, le lien entre **taux de mortalité et morbidité humaine et concentrations en particules** dans l'atmosphère est bien reconnu
 - ❑ La toxicité induite par les aérosols se concrétise par
 - ❑ une augmentation des symptômes de maladies respiratoires,
 - ❑ la réduction des capacités pulmonaires,
 - ❑ l'apparition de bronchites chroniques et de maladies cardiovasculaires
 - ❑ Peu d'études au niveau des voies aériennes inférieures **chez l'homme**
 - ❑ Échappement Diesel pour les effet à très court terme
 - ❑ Effets à long terme: la fréquence de cancers plus élevé en zones urbaines et industrielles, rôle de la pollution **particulaire** atmosphérique est suspecté.
 - ❑ Les particules fines et ultrafines ont probablement des effets sur des organes intérieurs du corps, tel que le cœur.
 - ❑ La barrière respiratoire peut donc être franchie par au moins une fraction granulométrique des particules.
 - ❑ Ces recherches doivent être poursuivies pour comprendre des mécanismes liés .
 - ❑ Dans les études épidémiologiques, la composition chimique des particules n'est pas considérée en tant que paramètre influençant sur la toxicité des particules. C'est un défaut majeur.

Comportement des particules dans l'organisme

- ❑ La taille des particules détermine leur site de dépôt dans l'appareil respiratoire.
 - ❑ Les dépôts de particules peuvent être observées par scanner, après inhalation d'un aérosol émetteur de rayon X
 - ❑ 3 régions principales de dépôt (cf. diapo suivant)
- ❑ Deux modes d'élimination
 - ❑ clairance mucociliaire, toux (rapide)
 - ❑ clairance macrophagique



Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles

Günter Oberdörster,¹ Eva Oberdörster,² and Jan Oberdörster³

¹Department of Environmental Medicine, University of Rochester, Rochester, New York, USA; ²Department of Biology, Southern Methodist University, Dallas, Texas, USA; ³Toxicology Department, Bayer CropScience, Research Triangle Park, North Carolina, USA

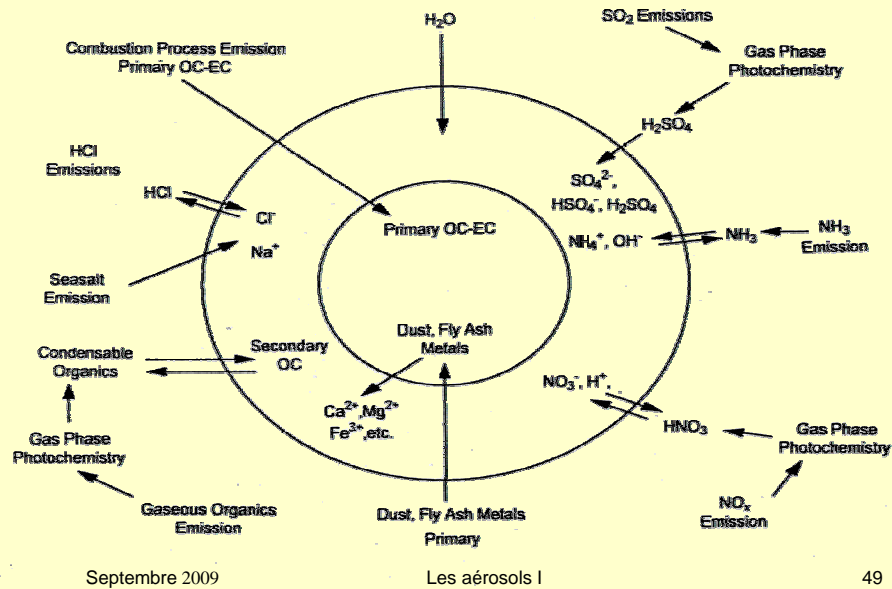
***Environmental Health Perspectives* 113:823, 2005.**

Septembre 2009 Les aérosols I 47

Introduction aux cours suivants

Septembre 2009 Les aérosols I 48

Une fois dans l'air: **réactivité chimique et vieillissement**
cf. cours suivants sur la chimie des aérosols



Une fois dans l'air: **réactivité chimique et vieillissement**
cf. cours suivants sur la chimie des aérosols

- **Processus multiphasiques**
 - Interaction des 3 phases
 - Chimie complexe, difficile à comprendre et à modéliser

Aérosols: prochains cours de chimie

Chimie des aérosols, distinction:

- Espèces organiques
- Espèce inorganiques

Septembre 2009

Les aérosols I

51

Chimie des aérosols
(12h de cours; Karine desboeufs, Emilie Perraudin)

La fraction organique de l'aérosol (6h d cours , Emilie Perraudin):

- Aérosol primaire / Aérosol de combustion ; aérosols organiques secondaires : formation/vieillessement, principaux précurseurs (anthropiques et biogéniques), partition gaz/particules des espèces organiques (ex. HAP), description d'un épisode de pollution photochimique.
Caractérisation des AOS, mesures en chambre de simulation, spectrométrie de masse appliquée à l'analyse chimique des aérosols

La fraction inorganique des particules atmosphériques (6h de cours, Karine Desboeufs)

- Sels minéraux : sels de mer, poussières terrigènes, sels minéraux secondaires, techniques d'analyse ;
Fraction insoluble : alumino-silicates, oxydes métalliques, autres métaux, techniques d'analyse ; le carbone inorganique particulaire et sa mesure, processus de mélanges et cas d'études (6h, K.D.)

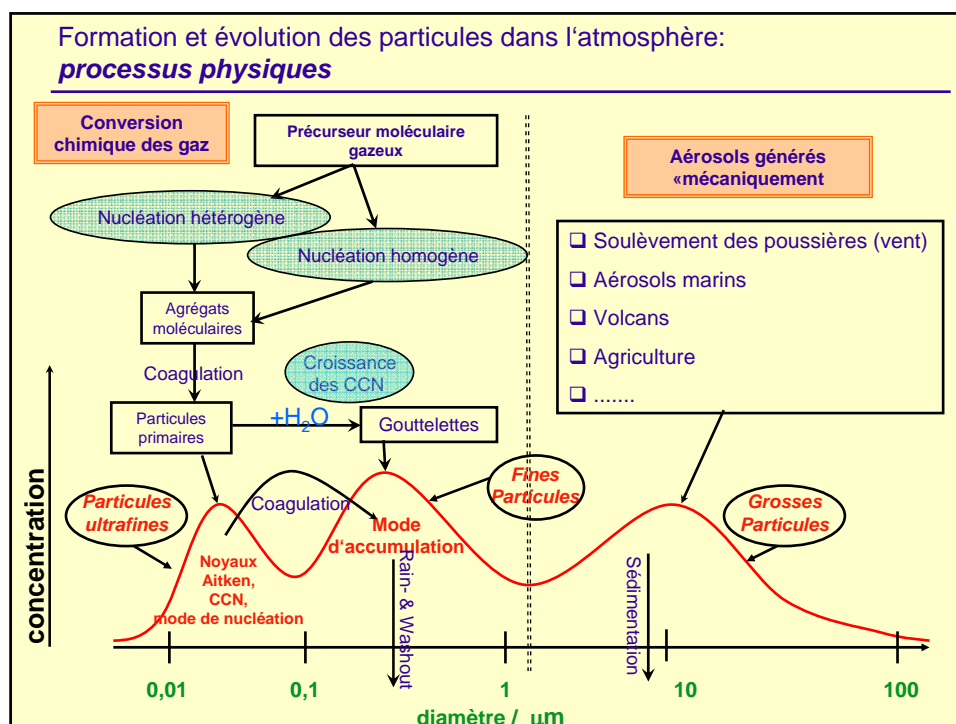
Réactivité des aérosols:

- Réactions hétérogènes et chimie multiphasique. Transferts de masse. Chimie dans les gouttelettes nuageuses

Septembre 2009

Les aérosols I

52



Formation des particules par nucléation

- ❑ **Nucleation** is a process by which gas molecules aggregate together to form a cluster. When the number of molecules in the cluster is large enough (reaching a **critical size**), the cluster becomes stable and can grow further by condensation of additional molecules.
- ❑ **Heterogeneous nucleation** occurs when the gas forms a critical cluster on an **existing surface**, such as of an existing particle.
- ❑ **Homogeneous nucleation** occurs when the gas nucleates without the aid of a surface to nucleate upon.

Une fois produites...

☐ **Mouvement des particules dans l'atmosphère et phénomènes liées:**

☐ 9h de cours, 6h de TD par Evelyne Géhin

Septembre 2009

Les aérosols I

55

Physique des aérosols (9h de cours/ 6h de TD ; Evelyne Géhin)

☐ **Caractéristiques physiques des aérosols (1h cours, 1 h TD) :**

☐ Les différents diamètres (Stokes, diamètre aérodynamique, de volume équivalent), Masse volumique apparente des particules, facteur de correction de densité, Facteur de forme dynamique, mobilité dynamique.

☐ **Etablissement d'une granulométrie (2h cours, 2 h TD):**

☐ Distribution cumulée, distributions différentielles (relative, logarithmique), distribution en nombre, en surface, en volume, loi lognormale, écart type géométrique.

☐ **Cinétique des gaz et aérosols (1h cours, 1 h TD) :**

☐ Libre parcours moyen et coefficient de diffusion des particules dans un gaz, libre parcours moyen apparent, temps de relaxation et distance d'arrêt de l'aérosol. Vitesse de diffusion.

☐ **Mouvement d'un aérosol sous l'action d'une force extérieure (1h cours, 1 h TD) :**

☐ Régimes continu, intermédiaire, moléculaire. Vitesse de sédimentation : application au calcul des pertes dans un tube.

☐ **Evolution de la granulométrie d'un aérosol (4 h cours, 2 h TD):**

☐ Coagulation thermique (régime moléculaire), évolution de l'aérosol mono dispersé, évolution de l'aérosol poly dispersé, activation des noyaux, condensation, évaporation (régime continu, intermédiaire, moléculaire)

Septembre 2009

Les aérosols I

56

Aérosols: Caractérisation et métrologie, les grands principes

Septembre 2009

Les aérosols I

57

Propriétés et paramètres caractéristiques de l'aérosol à mesurer

- ❑ **Concentration total ou partiel** (TSP, PM₂₀, PM_{2,5}, PM₁), *en masse ou en nombre...*
- ❑ **Distribution en taille = granulométrie**, (*en masse ou en nombre,...*)
- ❑ **Granulométrie de la surface**
- ❑ **Surface spécifique** (> théorie BET; important en chimie hétérogène)
- ❑ **Nature chimique** (« minéral », « organique »...)
- ❑ **La composition chimique plus détaillée**
 - ❑ Spécifier quelle classe chimique on veut caractériser.
Exemples: sels marins, métaux lourdes, TC, BC, OC, EC, WSOC, WISOC, molécules spécifique (« *spéciation moléculaire* ») telles que PAH, composés d'impact sanitaire,
- ❑ **Morphologie** (fibres, grains de sable, suies etc...)
- ❑ **Propriétés optiques**, indice de réfraction complexe, interaction avec un rayonnement électromagnétique, à quelle longueur d'onde ?? (⇒ climatologie)
- ❑ **Etat microphysique** (solide, liquide, sous-refroidissement, >>important pour les taux des réactions chimiques hétérogènes)
- ❑ **Hygroscopicité** (⇒ climatologie)
- ❑ **Nombre de charges électriques** portées par particule

Septembre 2009

Les aérosols I

58

Aérosols: Caractérisation et métrologie, les grands principes

- ❑ Pour chaque campagne de mesure, le choix de l'instrumentation doit être conditionné par les questions suivantes :
 - ❑ **LE BUT PRINCIPAL DE L'ETUDE (BIEN DEFINIR, c'est le plus important!)**
 - ❑ Très courant en recherche environnementale: Identifier une source polluante par un aérosol observé sur le terrain. Cela passe souvent par la détermination de la composition chimique des particules et de leur granulométrie (*principal component analysis, Source apportionment*)
 - ❑ Définition des traceurs (souvent il est moins simple et moins coûteux de mesurer le traceur d'une source, au lieu d'analyser un aérosol entièrement en terme de chimie et granulométrie)
 - ❑ Quelles sont les paramètres de l'aérosol que l'on désire de connaître, et pourquoi ?
 - ❑ Quelles sont les conditions dans lesquelles s'effectue la mesure ?
 - ❑ Quelle est la résolution spatiale et temporelle de l'étude ?
 - ❑ Quelles sont les sites de prélèvement et sont-ils pertinentes par rapport au but de l'étude ?

Septembre 2009

Les aérosols I

59

Aérosols: Caractérisation et métrologie, les grands principes

- ❑ Distinguer mesures physiques et chimiques

Physique:

- ❑ Granulométrie (taille des particules)
 - ❑ Méthodes optiques (*cours métrologie 1 (AIRrech/pro)*)
 - ❑ Particules fines: Analyseur de mobilité différentielle (DMA)
 - ❑ Particules ultrafines : Compteurs de noyaux de condensation (CNC)
 - ❑ *cours métrologie 1 (AIRrech/pro)*
 - ❑ DMA + CNC = SMPS (analyse fines + ultrafines)
 - ❑ Particules < 10nm : Air ion spectrometer
- ❑ Masse particulaire
 - ❑ Classique: pesage d'un filtre ou d'une surface d'impaction
 - ❑ Mesures dynamiques de la masse particulaire contenu dans l'air
 - ❑ *cours D. Boulaud métrologie 2 (AIRpro)*
- ❑ Morphologie
 - ❑ Microscopie électronique (spécialité MAPE)

Septembre 2009

Les aérosols I

60

Aérosols: Caractérisation et métrologie, les grands principes

Distinguer mesures physiques et chimiques

Chimie:

- Classique: Distinguer les prélèvement (collecte) et analyse
 - Prélèvement :
 - Collection par filtration (TP métrologie 2, AIRpro)
 - Collection par impacteurs (cours métrologie 2, AIRpro)
 - Collection par champs de forces
 - (cours physique Aérosols I, AIRrech/pro)
 - Chimie analytique appliqué pour l'analyse des aérosols
 - préparation de l'échantillon (TP métrologie 2, AIRpro)
 - appareil analytiques (AAS, ICP-AES, FX, GC-MS, LC-MS) (TP métrologie 2, AIRpro)
- plus récent: analyse en temps réel de la composition chimique
 - analyse thermo-optique
 - spectrométrie de masse pour aérosols

Septembre 2009

Les aérosols I

61

Exemple d'une question clé en métrologie des aérosols:
Quelles sont les conditions dans lesquelles s'effectue la mesure ? :

- Conditions thermohydrauliques ?
 - Température
 - Pression
 - débit du fluide vecteur
- Exploitation du système de mesure ?
 - Fréquence de mesure
 - Rapidité d'acquisition
 - Analyse des données (on-line ou off-line)
 - Coûts

- Cf. cours Denis Boulaud, *Métrologie 1 (AIRrech/pro) : conditions de mesures, méthodes de prélèvement*

Septembre 2009

Les aérosols I

62

Exemple d'une question clé en métrologie chimique des particules:

Composition chimique: étude *'on-line'* ou *'off-line'* ?

Etude *'off-line'*:

- Collection des aérosols sur le terrain (filtre ou impacteur), analyse à posteriori au laboratoire
- Avantages :**
 - Simplicité du prélèvement
 - Chimie analytiques sur des appareils +/- communs
 - robuste, fiabilité des résultats, procédures d'exploitation connus
 - beaucoup de données de la littérature (car méthode classique),
 - comparaisons, conclusions
- Désavantages :**
 - Délai entre prélèvement et mesure analytique
 - Transformation chimique de l'échantillon lors du passage au labo
 - Résolution temporelle très réduite (heures à jours)
 - impossibilité de l'étude des effets dynamiques (par ex. l'évolution chimique de l'aérosol dans l'air)

Septembre 2009

Les aérosols I

63

Exemple d'une question clé en métrologie chimique des particules:

Composition chimique: étude *'on-line'* ou *'off-line'* ?

Etude *'on-line'*:

- Prélèvement d'aérosols avec analyse en temps réel :
 - Thermal Desorption Chemical Ionisation Mass Spectrometry (TD-CIMS)
 - Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI)
 - Direct Sample Introduction GC-MS
 - AMS (Aerosol Mass Spectrometer, soc. Aerodyne)
 - Single Particle Laser Ablation Mass Spectrometry
- Avantages :**
 - Données disponibles immédiatement
 - L'étude est complète plus rapidement
 - Chimie : Pas des „artefacts filtres“
 - Résolution temporelle sur l'échelle de la seconde/minutes (étude de la formation et transformation des aérosols)
- Désavantage :**
 - Appareils chers
 - Difficile à adapter à des conditions thermohydrauliques sévères
 - Difficile de faire des mesures de routine, compliqué à manipuler
 - Etudes aéroportées très difficiles (études en échelles spatiales plus vastes)
 - Il faut embaucher un expert....

Septembre 2009

Les aérosols I

64

Fin du cours

Septembre 2009

Les aérosols I

65