



HAL
open science

Effets de la pollution atmosphérique sur la santé : développement de protocoles innovants de simulation d'atmosphères urbaines et d'exposition de modèles précliniques.

Elie Almarj

► To cite this version:

Elie Almarj. Effets de la pollution atmosphérique sur la santé : développement de protocoles innovants de simulation d'atmosphères urbaines et d'exposition de modèles précliniques.. Sciences agricoles. Université Paris Cité, 2023. Français. NNT : 2023UNIP7034 . tel-04506553

HAL Id: tel-04506553

<https://theses.hal.science/tel-04506553>

Submitted on 15 Mar 2024

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

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

Ecole Doctorale Sciences de l'Environnement d'Ile de France - ED129
Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques - UMR 7583

THÈSE

Présentée en vue d'obtenir le grade de
DOCTEUR de l'Université Paris Cité
Chimie de la Pollution Atmosphérique et Physique de l'Environnement

Effets de la pollution atmosphérique sur la santé :
Développement de protocoles innovants de simulation
d'atmosphères urbaines et d'exposition de modèles précliniques

Elie ALMARJ

Dirigée par le professeur **Patrice COLL**
et par la docteure **Sophie LANONE**

Présentée et soutenue publiquement le 19 avril 2023

Devant le jury composé de :

M. Jean-François DOUSSIN , Directeur de recherche, CNRS	Président
M. Abdelwahid MELLOUKI , Directeur de recherche, CNRS	Rapporteur
M. Olivier LE BIHAN , Professeur Associé, IMT Atlantique	Rapporteur
Mme Bénédicte JACQUEMIN , Chargée de recherche, INSERM	Examinatrice
Mme Cécile CŒUR , Maître de conférences, Univ. Littoral Côte d'Opale	Examinatrice
M. Patrice COLL , Professeur, Université Paris Cité	Directeur de thèse
Mme Sophie LANONE , Directrice de recherche, INSERM	Co-directrice de thèse
Mme Aline GRATIEN , Maître de conférences, Université Paris Cité	Invitée

À mon ange au ciel, Papa ...

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon jury de thèse qui a accepté, pour mon plus grand plaisir, d'être présent à ma soutenance pour évaluer mon travail et échanger avec moi dans un cadre me permettant d'évoluer davantage. Je remercie le président du jury, Jean-François DOUSSIN, que j'ai connu au début de ma thèse comme membre et chef de l'équipe MEREIA. Merci Jean-François pour l'aide à coder sur R, que ça soit en présentiel ou même en distanciel. Merci à Abdelwahid MELLOUKI et Olivier LE BIHAN, d'avoir été des rapporteurs minutieux. Et merci à Bénédicte JACQUEMIN et Cécile CŒUR, d'avoir accepté d'être les examinatrices de mes travaux de thèse. Je souhaite également remercier les membres de mon comité de thèse, Olivier LE BIHAN, Gilles FORET et Rachel NADIF pour leurs conseils et suivi.

Je tiens tout aussi à remercier le directeur du Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, mon directeur de thèse et mon « mentor », Patrice COLL de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et d'avoir été amplement patient avec moi au cours de ces 3 années de thèse. Je le remercie pour les moments de partage, de conseils et de blagues. Merci parce que tu m'as aidé à aller jusqu'au bout. Je remercie également ma co-directrice de thèse, Sophie LANONE, pour les échanges scientifiques et l'encadrement de mon travail.

Je souhaite remercier Aline GRATIEN, qui n'a jamais cessé de partager ses connaissances, son aide, son expertise et ses conseils avec moi. Merci pour tous les moments passés à discuter et échanger sur les manipulations et les analyses de filtres. Merci pour ta patience incomparable surtout quand je t'appelais à 23 heures pour te dire « qu'une fuite s'est produite à la SFE » ou que « la pompe de prélèvement des filtres ne fonctionne plus ». Merci pour ta gentillesse et ton soutien envers tous les doctorants.

La plateforme PolluRisk n'aurait pu avoir lieu et se maintenir sans le travail colossal de trois « soldats » du laboratoire. Merci à Mathieu, Edouard et Antonin. Sans votre présence avec moi lors des différentes campagnes expérimentales, je n'aurais pas pu achever tout ce boulot.

Merci à mes « partenaires » lors des différentes campagnes expérimentales : Marion « The One and Only », ZhuYi au rire communicatif, Camilo l'expert en programmation désormais, Lucy l'experte en potentiel oxydant, Céline et Clément.

Je tiens à remercier Thomas BERTIN, pour sa bonne humeur et ses conseils toujours utiles. Merci d'avoir répondu sans hésiter à toute demande que ça soit pour les analyses de filtres ou pour le GC-FID.

Merci à Bénédicte PICQUET-VARRAULT pour les échanges sur la formation du nitrate et sur les simulations. Merci à Benoit LAURENT, je passerai toujours te ramener des petits gâteaux, et Karine DESBOEUFs pour les moments sympas partagés sur le site de l'Université Paris Cité.

Merci à Isabelle COLL, d'avoir répondu à toutes mes questions sur la qualité de l'air et la pollution atmosphérique. Merci pour ton calme permanent.

Merci à mes collègues de MEREIA : Manuela, Vincent, Claudia, Chris, Paola, Raquel, Brigitte, Anil, François, Johannes et Ludovico. Merci à Sergio et Stephanie, le duo de compatriotes. Merci à Diana et Francesco tous les moments partagés, particulièrement autour de quelques verres ou de soirées karaoké !

Je n'oublie pas de remercier :

Mathilde pour les meilleures recommandations de chansons, Charlotte « la musicienne de haut niveau », Taos et Thomas ou les deux très belles rencontres, Caroline, Inès, Naila et Axel, les « vétérans », pour l'accueil amical dès le début de ma thèse.

Merci à l'équipe administrative : Geneviève, Fazia, Pascal, Nathalie, Isabelle et Florence, Mesdames vous êtes les meilleures ! Ce fut un grand plaisir d'être votre voisin au 4^{ème} étage de la MSE ! Merci à Cécile, Servanne, Gaël, Emmanuelle, Mustapha, Guillaume, Adriana des départements technique et informatique.

Merci à mes amis en France et au Liban :

Jean-Baptiste, Rania et Cyprien, avec vous j'ai eu une nouvelle famille et de nouveaux repères en France. Gloria (l'amie d'enfance), Hady et Gracia (les Eid et Khalil). Carl, Charbel, Isabelle, Lamis, Hyam, ML, Elsy, Younes, Sally, les deux Rita, Mathilda ainsi que mes collègues de l'UFR de Pharmacie où j'ai eu le plaisir d'enseigner pour 2 ans lors de ma thèse (Pascal, Florence, Annabelle, Nathalie, Oura, Tarik, Béatrice).

Enfin, ma présence ici aujourd'hui, aurait été compliquée sans le soutien, le support et l'amour inconditionnels de trois femmes qui font toute ma vie. Même à distance, elles ont su me remonter le moral quand il le fallait ! Elles écoutaient toutes mes histoires sans jamais se plaindre. Merci à ma mère et mes deux sœurs, Nathalie et Sérina. Je vous aime et j'espère que vous êtes fières de moi !

Table des matières

Remerciements	5
Liste des abréviations	13
Liste des figures	15
Liste des tableaux	19
Résumé	21
Abstract	21
Introduction	23
Chapitre 1 - Contexte scientifique : la pollution atmosphérique et les effets sur la santé.	27
1.1. L'atmosphère et la pollution atmosphérique	27
1.1.1. Les polluants atmosphériques : leur émission, leur transport et leurs transformations....	27
1.1.2. Les Composés Organiques Volatiles (COV).....	30
a. La volatilité des COV dans l'atmosphère	32
b. Les réactions d'oxydation des COV dans l'atmosphère	33
1.1.3. Les particules (PM)	35
a. La distribution granulométrique des particules dans l'atmosphère	35
b. La composition chimique des particules	37
I. La fraction carbonée.....	38
II. La fraction inorganique	40
1.2. Les polluants atmosphériques réglementés (en France et dans le monde)	41
1.3. Les effets de la pollution atmosphérique sur la santé	44
1.3.1. Généralités sur pollution atmosphérique et santé	44
1.3.2. Interaction des polluants atmosphériques avec les organismes vivants	45
1.3.3. Effets respiratoires de la pollution atmosphérique : état des lieux.....	47
Chapitre 2 - Objectifs et stratégie expérimentale de mes travaux de thèse	50
2.1. Questionnements scientifiques et stratégie	50
2.2. Moyens : développement de la plateforme PolluRisk	53
2.3. Choix des atmosphères cas d'étude	55
2.4. Détermination des concentrations cibles des polluants indicateurs pour la qualification des atmosphères simulées	59
Chapitre 3 - Caractéristiques et mise en œuvre de la plateforme de simulation PolluRisk : ou comment exposer des organismes vivants à des atmosphères simulées en laboratoire ?	62
3.1. Stratégie d'élaboration des campagnes expérimentales	62
3.1.1. Identification des précurseurs gazeux.....	63
3.1.2. Modèle de prédiction des concentrations des polluants gazeux.....	65

3.2. La chambre de simulation atmosphérique CESAM	68
3.2.1. Description de la chambre de simulation atmosphérique CESAM	68
3.2.2. Injection et génération des précurseurs gazeux et particulaires dans CESAM	70
a. Injection de vapeur d'eau	71
b. Injection d'un mélange de COV	71
c. Injection de particules inorganiques	72
d. Injection de particules de suies	73
e. Injection de poussières minérales	74
3.3. Les dispositifs d'exposition des modèles précliniques : les isolateurs	76
3.3.1. Caractéristiques techniques des dispositifs actuels et plus-values par rapport au précédent dispositif d'exposition	76
3.3.2. Dimensionnement des dispositifs d'exposition des souris	79
a. Étude de la stabilité de l'atmosphère des isolateurs après leur perturbation.....	79
b. Transfert des particules de suies vers CESAM puis vers l'isolateur exposé	80
c. Étude de la distribution des particules dans l'isolateur.....	82
3.4. La métrologie de la phase gazeuse	86
3.4.1. L'analyse des polluants indicateurs gazeux.....	87
a. La mesure de la concentration d'ozone O ₃	87
b. La mesure de la concentration des oxydes d'azote NO _x	87
c. La mesure de la concentration du dioxyde de soufre SO ₂	88
3.4.2. L'analyse des Composés Organiques Volatiles.....	89
a. La chromatographie en phase gazeuse couplée au détecteur à ionisation de flamme (GC-FID)	89
b. Le spectromètre de masse à ionisation par transfert de proton et analyse par temps de vol (PTR-TOF-MS)	90
3.5. La métrologie de la phase particulaire	92
3.5.1. La détermination de la distribution en taille et de la concentration des particules.....	93
3.5.2. L'analyse de la composition chimique des aérosols.....	95
a. L'analyse par le spectromètre de masse ACSM.....	95
b. Le prélèvement des particules sur filtres	97
c. L'analyse thermo-optique du carbone organique (OC) et carbone élémentaire (EC) par le SUNSET	99
d. L'analyse moléculaire de la fraction organique	101
I. L'extraction par fluide supercritique couplée à la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse (SFE-GC-MS).....	101
II. La chromatographie liquide ultra performante couplée à la spectrométrie de masse (UPLC-QTOF-MS)	104
3.6. Protocoles de simulation d'atmosphères urbaines (plateforme PolluRisk)	107
Chapitre 4 - Résultats et discussions	111

4.1. Atmosphères de l'isolateur « témoin » (ou isolateur de référence)	111
4.2. Qualification des atmosphères simulées	113
4.2.1. Quantification des polluants indicateurs (NO ₂ , SO ₂ , PM).....	113
4.2.2. Qualification des atmosphères urbaines simulées.....	119
4.3. Analyse des composés gazeux fonctionnalisés	122
4.3.1. Quantification et formation des hydrocarbures mesurés par GC-FID	122
4.3.2. Identification et quantification des produits gazeux d'oxydation photochimique par PTR-ToF-MS.....	129
4.3.3. Comparaison des concentrations de COV oxygénés mesurés par PTR-ToF-MS à celles en atmosphères réelles	135
4.3.4. Détermination du potentiel de formation des AOS pour les COV précurseurs	137
4.4. Analyse des composés particulaires fonctionnalisés	140
4.4.1. Quantification des indicateurs de la composition chimique des particules (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , Cl ⁻ , HOA, OOA) mesurés par ACSM.....	140
4.4.2. Étude de la composition chimique des PM ₁ mesurée par ACSM et comparaison aux mesures en atmosphères réelles	142
4.4.3. Quantification du OC et EC mesurés par le SUNSET et détermination du (OC/EC) _{min} pour l'estimation du POC et SOC	147
4.4.4. Estimation des concentrations de POC et SOC.....	150
4.4.5. Estimation du ratio (OM/OC) pour l'étude de l'aérosol organique	153
4.4.6. Estimation de la concentration massique d'AOS formés	155
4.4.7. Analyse de la fraction organique des particules par SFE-GC-MS	157
4.4.8. Analyse de la fraction organique des particules par UPLC-QToF-MS.....	165
4.4.9. Estimation du ratio (OM/OC) des composés organiques identifiés en phase particulaire.....	168
4.5. Variation de la volatilité des produits d'oxydation identifiés en phases gazeuse et particulaire	170
4.6. Validation de l'intérêt de la plateforme pour les études d'effets de la pollution atmosphérique sur la santé	173
Chapitre 5 - Conclusion générale et perspectives	178
Valorisation de la thèse	187
Participation à des congrès scientifiques - Communications orales.....	187
Participation à des congrès scientifiques - Posters	187
Publications.....	187
Autres communications	188
Bibliographie	191
ANNEXES	209
ANNEXE 1 - Détermination de l'indice global de la qualité de l'air des simulations PolluRisk dans l'isolateur « exposé ».....	209
ANNEXE 2 - Épisodes de pollution atmosphérique à Pékin	210

1. Épisode de pollution particulaire de janvier 2013.....	210
2. Épisode de pollution particulaire de mai 2017.....	213
ANNEXE 3 - Régression linéaire entre [NR-PM₁] (ACSM) et [PM₁] (SMPS).....	214
ANNEXE 4 - Spectres de masse des composés dont les identifications par SFE-GC-MS sont validées	215
ANNEXE 5 - Mécanismes réactionnels illustrant la formation de produits d'oxydation en phases gazeuse et particulaires	218
1. Oxydation du benzène par les radicaux OH et formation du phénol.....	218
2. Oxydation du toluène par les radicaux OH et formation de l'acide benzoïque	218
3. Oxydation du toluène par les radicaux OH et formation des composés nitroaromatiques ...	219
ANNEXE 6 - Régressions linéaires entre (OM/OC)₁ et (OM/OC)₂ vs. O/C.....	221

Liste des abréviations

ACSM : Aerosol Chemical Speciation Monitor

ANSES : Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail

AOS : Aérosol Organique Secondaire

BPCO : BronchoPneumopathie Chronique Obstructive

BSTFA : N,O-Bis(Triméthylsilyl)trifluoroacétamide

C* : Concentration critique ou saturante

CCS : Mobilité ionique

CESAM : Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique

Cm : Concentration massique des particules

COV : Composés Organiques Volatiles

COVNM : Composés Organiques Volatiles Non Méthaniques

CPC : Compteur de noyaux de condensation

D_{ae} : Diamètre aérodynamique

DMA : Analyseur à mobilité différentielle

EC : Carbone élémentaire

ELVOC : Extremely Low Volatile Organic Compounds

E/n : Nombre de Townsend

EPA : Agence de protection de l'environnement des États-Unis

ESI : Source électrospray

GC-FID : Chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme

GC-MS : Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

HOA : Hydrocarbon-like Organic Aerosol

I_g : Indice globale des particules dans l'isolateur

IMRB : Institut Mondor de Recherche Biomédicale

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité

IVOC : Intermediate Volatile Organic Compounds

K_{p,i} : Coefficient de partage

LVOC : Low Volatile Organic Compounds

MCM : Master Chemical Mechanism

m/z : Rapport de masse sur charge

NAC : Composés nitroaromatiques

NR-PM₁ : PM₁ non réfractaires

O/C : Rapport du nombre d'oxygène par rapport au nombre de carbone

OC : Carbone organique

(OC/EC)_{min} : Ratio (OC/EC) minimal

OM : Matière organique particulaire

OM/OC : Rapport de OM par rapport au OC

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

OOA : Oxygenated Organic Aerosol

PM_{0,1} : Particules de diamètre aérodynamique inférieur à 0,1 µm

PM₁ : Particules de diamètre aérodynamique inférieur à 1 µm

PM_{2,5} : Particules de diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 µm

PM₁₀ : Particules de diamètre aérodynamique inférieur à 10 µm

POC : Carbone organique primaire

PRAMMICS : Plateforme Régionale d'Analyse Multi-milieux des Micro-contaminants

PTR-ToF-MS : Spectromètre de masse à ionisation par transfert de proton et analyse par temps de vol

PUF : Particules ultrafines

q_a : Débit du flux d'aérosol

q_{sh} : Débit du flux d'entraînement

SFE-GC-MS : Extraction par fluide supercritique couplée à la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse

SMPS : Spectromètre de mobilité électrique

SOAP : Potentiel de formation des AOS

SOC : Carbone organique secondaire

SOR : Ratio d'oxydation du soufre

SVOC : Semi Volatile Organic Compounds

UPLC-QToF-MS : Chromatographie liquide ultra performante couplée à la spectrométrie de masse

VOC : Volatile Organic Compounds

Z_p : Mobilité électrique

Liste des figures

Figure 1 - Répartition des émissions de NO ₂ en France en fonction des secteurs principaux.....	28
Figure 2 - Répartition des émissions de particules anthropiques de PM ₁₀ en France en fonction des secteurs principaux.	29
Figure 3 - Principaux processus se déroulant dans l'atmosphère impliquant les mécanismes d'émission, de transformations, de transport, de dépôts et d'élimination des polluants atmosphériques gazeux et particulaires, d'origines anthropique et biogénique.....	30
Figure 4 - Voies d'oxydation des COV dans l'atmosphère.	34
Figure 5 - Distribution granulométrique des particules produites dans l'atmosphère.	36
Figure 6 - Composition chimique des PM ₁ urbains à Mexico City.....	37
Figure 7 - Formation des AOS dans l'atmosphère urbaine.	39
Figure 8 - Sources des polluants atmosphériques réglementés (émis et produits).....	42
Figure 9 - Représentation schématique de l'appareil respiratoire humain.	46
Figure 10 - Fractions déposées de particules inhalées dans les différentes régions de l'appareil respiratoire en fonction de leur diamètre.....	47
Figure 11 - Vue de la plateforme PolluRisk.	54
Figure 12 - Émission des SO ₂ , NO _x et PM _{2,5} en Chine entre les années 2010 et 2017.....	56
Figure 13 - Concentrations des NO ₂ et PM _{2,5} à Paris entre les années 2010 et 2017.	58
Figure 14 - Principales étapes de la stratégie de ce travail.....	62
Figure 15 - Sorties graphiques du modèle numérique décrivant les concentrations photostationnaires des produits d'oxydation dans CESAM, 50 heures après l'injection des précurseurs organiques.	66
Figure 16 - Vue de la chambre de simulation CESAM utilisée pour générer des atmosphères.....	69
Figure 17 - Spectre des lampes xénon avec des filtres Pyrex® de 6,5 mm d'épaisseur comparé au spectre solaire déterminé par le modèle TUV NCAR (ensoleillement le 21 juin à midi à 45°N).....	70
Figure 18 - Photographie du dispositif d'injection des particules de sulfate d'ammonium.	72
Figure 19 - Dispositif de génération et d'introduction des particules de suies dans CESAM.	73
Figure 20 - Photographie du dispositif d'introduction des particules de poussières dans CESAM.	75
Figure 21 - Vue d'un dispositif d'exposition (isolateur) utilisé pour héberger les modèles murins.	76
Figure 22 - Vue du dispositif d'exposition précédent (armoire ventilée), ouvert.....	77
Figure 23 - Circulation des fluides dans les isolateurs, le renouvellement d'air opéré conduisant à un temps de résidence de l'ordre de 4 minutes. Des systèmes de filtration permettant de purifier les flux en polluants gazeux et particulaires.....	79
Figure 24 - Concentration du monoxyde de carbone dans l'isolateur « exposé » en fonction du temps, avant et après (pointillés rouges) sa perturbation (entrée de souris).	80
Figure 25 - Concentration massique des particules de suies en fonction du temps suite à leur introduction dans CESAM (initiation du transfert symbolisée par le pointillé rouge).	81
Figure 26 - Concentration massique des particules de suies en fonction du temps suite à leur transfert dans l'isolateur « exposé » depuis CESAM (initiation de ce second transfert symbolisée par le pointillé rouge).	81
Figure 27 - Représentation schématique de l'isolateur « exposé » avec les points de mesure du nombre de particules (A-I) munis des indices I _g (noir), I ₁ (orange) et I ₂ (rouge).	83
Figure 28 - Schéma du principe du PTR-ToF-MS (adapté de Kore Technology LTD, Série II).....	90
Figure 29 - Schéma de fonctionnement du DMA (TSI, Modèle 3080).	93
Figure 30 - Schéma de fonctionnement du CPC (TSI, Modèle 3025).	94
Figure 31 - Schéma de fonctionnement de l'ACSM (Aerodyne).	95

Figure 32 - Photographie du montage de prélèvement des particules sur filtres réalisé dans le cadre de mes travaux de thèse.	97
Figure 33 - Montage de l'analyse thermo-optique du carbone organique et carbone élémentaire....	99
Figure 34 - Dispositif expérimental de la SFE-GC-MS.....	101
Figure 35 - Mécanisme de dérivatisation des composés comprenant des hydrogènes labiles par la BSTFA.....	102
Figure 36 - Système analytique de la SFE-GC-MS.	103
Figure 37 - Dispositif expérimental de l'UPLC-QToF-MS.....	104
Figure 38 - Gradient de la phase mobile d'une analyse UPLC-QToF-MS.	105
Figure 39 - Protocole de simulation d'une atmosphère urbaine représentative de Pékin grâce à la plateforme PolluRisk.	109
Figures 40 (A,B,C) - Boîtes à moustache représentant les concentrations de NO ₂ (A), SO ₂ (B) et PM (C) pour les expériences PolluRisk#7, PolluRisk#8, PolluRisk#10, PolluRisk#11 et PolluRisk#12 simulant l'atmosphère de type Pékin.	116
Figures 41 (A,B) - Boîtes à moustache représentant les concentrations de NO ₂ (A) et PM (B) pour les expériences PolluRisk#6_Oct, PolluRisk#6_Nov et PolluRisk#9 reproduisant l'atmosphère de type Paris.	118
Figure 42 - Contributions des 4 classes de COV pour les simulations PolluRisk#7, PolluRisk#8 et PolluRisk#10 en comparant avec les mesures estivales à Pékin.	125
Figure 43 - Contributions des 4 classes de COV pour les simulations PolluRisk#11 et PolluRisk#12 en comparant avec les mesures hivernales à Pékin.....	126
Figure 44 - Contributions des 4 classes de COV pour la simulation PolluRisk#9 en comparant avec les mesures estivales à Paris.....	127
Figure 45 - Evolution de la concentration de propane mesurée par GC-FID dans l'isolateur « exposé ».	128
Figure 46 - Spectre de masse obtenu par l'analyse PTR-ToF-MS lors d'expérience PolluRisk.....	130
Figure 47 - Contributions des 4 classes de COV aux potentiels de formation des AOS pour les simulations PolluRisk.....	138
Figure 48 - Contribution des différentes fractions à la composition chimique des particules mesurée par l'ACSM.....	141
Figure 49 - Composition chimique des PM ₁ mesurée à Pékin.	142
Figure 50 - Composition chimique des PM ₁ mesurée à Paris.	143
Figure 51 - Contribution du POC et SOC au OC total estimée par la méthode du traceur.	151
Figure 52 - Chromatogrammes résultant de l'analyse de la phase particulaire par SFE-GC-MS pour un filtre (échantillon) correspondant à un prélèvement d'AOS (en mauve) et pour un filtre blanc CESAM (en vert).....	158
Figure 53 - Chromatogrammes résultant de l'analyse de la phase particulaire par SFE-GC-MS pour un filtre (échantillon) correspondant à la simulation d'atmosphères représentatives de Pékin (A) et de Paris (B).....	159
Figure 54 - Spectre de masse de l'acide oxalique dérivatisé.....	162
Figure 55 - Spectre de masse de l'acide benzoïque dérivatisé.	163
Figure 56 - Ratio O/C en fonction de la volatilité C* à 293 K des espèces organiques identifiées parmi les composés gazeux (bleu) et les AOS (rouge).....	171
Figures 57 (A,B) - Diagrammes en radars des résultats des analyses biomédicales effectuées sur les souris saines (A) et atteintes de mucoviscidose (B) exposées à différentes simulations d'atmosphères urbaines.....	175
Figure 58 - Système de combustion (brûleur) des granulés connecté à la chambre de simulation FORTH.	183

Figure 59 - Comparaison des concentrations massiques de PM _{2,5} (µg/m ³) à Pékin en janvier 2011 et janvier 2013.....	211
Figure 60 - Spectre de masse de l'acide glycolique dérivatisé.....	215
Figure 61 - Spectre de masse de l'acide benzoïque dérivatisé.....	215
Figure 62 - Spectre de masse de l'acide succinique dérivatisé.....	216
Figure 63 - Spectre de masse de l'acide oxalique dérivatisé.....	216
Figure 64 - Spectre de masse de l'acide malonique dérivatisé.....	217
Figure 65 - Mécanisme d'oxydation du toluène par les radicaux OH et formation de l'acide benzoïque.	219
Figure 66 - Mécanisme d'oxydation du toluène par les radicaux OH et formation de composés nitroaromatiques.....	220

Liste des tableaux

Tableau 1 - Valeurs cibles des polluants atmosphériques réglementés définies par l’OMS et l’UE.....	43
Tableau 2 - Pénétration des particules atmosphériques dans l’appareil respiratoire en fonction de leurs diamètres.....	46
Tableau 3 - Comparaison des concentrations moyennes des polluants atmosphériques indicateurs mesurées à Paris et Pékin d’après la littérature.	60
Tableau 4 - Comparaison des concentrations moyennes des polluants atmosphériques indicateurs mesurées lors d’épisodes de pollution particulaire à Pékin d’après la littérature.	60
Tableau 5 - Concentrations cibles des polluants indicateurs à atteindre lors des simulations d’atmosphères urbaines.....	61
Tableau 6 - Concentrations moyennes (en ppb) des composés oxygénés majoritaires mesurés à Paris et Pékin.....	64
Tableau 7 - Différences du nombre moyen de particules entre deux points d’un même étage.....	84
Tableau 8 - Différences du nombre moyen de particules entre deux points de deux étages différents.....	84
Tableau 9 - Instruments et techniques analytiques permettant l’analyse de la phase gazeuse dans le cadre de la plateforme PolluRisk.....	86
Tableau 10 - Instruments et techniques analytiques permettant l’analyse de la phase particulaire dans le cadre de la plateforme PolluRisk.....	92
Tableau 11 - Fragments majoritaires et rapports de masse sur charge correspondants détectés par l’ACSM.	96
Tableau 12 - Liste des simulations atmosphériques opérées grâce à la plateforme PolluRisk.	110
Tableau 13 - Concentrations moyennes de NO ₂ , SO ₂ et PM ₁ mesurés dans l’isolateur « témoin » lors des simulations PolluRisk#6_Oct - PolluRisk#12.	111
Tableau 14 - Concentrations des polluants indicateurs lors des simulations d’atmosphères de type Pékin.....	114
Tableau 15 - Concentrations des polluants indicateurs suivis lors des simulations d’atmosphères de type Paris.....	117
Tableau 16 - Correspondance des concentrations moyennes mesurées aux valeurs cibles de NO ₂ , SO ₂ et PM ₁ pour les différentes expériences.....	119
Tableau 17 - Concentrations (moyenne ± écart-type) des COV dans l’isolateur « exposé » mesurés par GC-FID (en ppb).	123
Tableau 18 - Liste des composés identifiés en phase gazeuse avec le PTR-ToF-MS.....	131
Tableau 19 - Concentrations (moyenne ± écart-type) des COV dans l’isolateur « exposé » mesurés par PTR-ToF-MS (en ppb).....	134
Tableau 20 - Concentrations des principaux COV oxygénés mesurées à Pékin et Paris.....	135
Tableau 21 - Composition chimique des particules mesurée par l’ACSM.	140
Tableau 22 - Concentrations en OC et EC et ratios OC/EC pour les différentes expériences.....	148
Tableau 23 - Concentrations de POC et SOC déterminées selon la méthode du traceur.	150
Tableau 24 - Ratios (OM/OC) calculés pour les expériences de simulation d’atmosphères urbaines.....	153
Tableau 25 - Concentrations d’AOS estimées pour les différentes expériences en fonction du facteur de conversion k.	155
Tableau 26 - Fragments caractéristiques de la dérivatisation par la BSTFA (ionisation par impact électronique).....	158
Tableau 27 - Liste des composés identifiés en phase particulaire avec l’analyse SFE-GC-MS.....	161

Tableau 28 - Liste des composés identifiés en phase particulaire avec l'analyse UPLC-QToF-MS.	165
Tableau 29 - Ratio (OM/OC) calculé pour les composés identifiés en phase particulaire.....	168
Tableau 30 - Bilan des différentes simulations atmosphériques (atmosphères de types Paris et Pékin) opérées grâce à la plateforme PolluRisk.	180
Tableau 31 - Gammes de concentrations des trois polluants indicateurs (NO ₂ , SO ₂ , PM ₁) pour la détermination de l'indice individuel de la qualité de l'air de chacun.	209
Tableau 32 - Indices individuels de la qualité de l'air de NO ₂ , SO ₂ et des PM ₁ ainsi que l'indice global des simulations PolluRisk.	209

Résumé

L'Organisation Mondiale de la Santé estime que l'exposition à la pollution atmosphérique est à l'origine de plus de 4 millions de décès prématurés annuels dans le monde. La pollution atmosphérique constitue donc un risque majeur pour la santé. L'évaluation des effets de la pollution atmosphérique sur la santé nécessite des avancées. En effet, les études épidémiologiques et expérimentales ne prennent en compte que des polluants atmosphériques réglementés sans considérer la synergie qui peut exister entre eux, alors que la pollution atmosphérique est un mélange multiphasique de composés gazeux et particulaires interagissant entre eux et avec les paramètres environnementaux. De plus les concentrations étudiées sont rarement dans des gammes réalistes.

L'objectif de ce travail est de mettre en œuvre une plateforme innovante permettant d'étudier les effets de la pollution atmosphérique sur la santé. Pour ce faire, des souris ont été exposées à des situations atmosphériques représentatives d'atmosphères et d'épisodes de pollution atmosphérique urbains réels, simulées en laboratoire. Ces atmosphères simulées ont ensuite été qualifiées. Nous avons ainsi réussi à reproduire des atmosphères urbaines multiphasiques, en simulant au laboratoire leurs phases gazeuse et particulaires. La formation d'aérosols organiques secondaires et de composés organiques volatiles fonctionnalisés confirment la qualité de nos simulations (représentatifs d'atmosphères urbaines), en mettant en évidence l'oxydation de la matière organique. Les résultats des analyses biologiques sur les souris exposées ont mis en évidence la pertinence de la plateforme pour étudier les effets de la pollution atmosphérique sur la santé.

Mots clés : Pollution atmosphérique, chambre de simulation, qualité de l'air, santé.

Abstract

The World Health Organization estimates that exposure to atmospheric pollution causes more than 4 million premature deaths annually worldwide. Atmospheric pollution is therefore a major health risk. However, the assessment of the health effects of atmospheric pollution requires advancements. Indeed, epidemiological and experimental studies only take into account regulated atmospheric pollutants without considering the synergy that may exist between them, whereas atmospheric pollution is a multiphase mixture of gaseous and particulate compounds interacting with each other and with environmental parameters. Moreover, the concentrations studied are rarely within realistic ranges.

The objective of this work is to implement an innovative platform to study the effects of atmospheric pollution on health. To do this, mice were exposed to atmospheric situations representative of real atmospheres and episodes of urban air pollution, simulated in the laboratory. These simulated atmospheres were then qualified. We have thus succeeded in reproducing multiphase urban atmospheres, by simulating their gaseous and particulate phases in the laboratory. The formation of secondary organic aerosols and functionalized volatile organic compounds confirm the quality of our simulations (representative of urban atmospheres), by highlighting the oxidation of organic matter. The results of the biological analyses on the exposed mice have highlighted the relevance of the platform for studying the effects of atmospheric pollution on health.

Keywords: Atmospheric pollution, simulation chamber, air quality, health.

Introduction

L'atmosphère terrestre peut être décrite comme un réacteur chimique multiphasique où plusieurs espèces sont émises et réagissent en continu à des échelles spatio-temporelles très variables. Des composés atmosphériques présents à l'état de traces (< 1%) jouent un rôle important dans l'équilibre radiatif de la Terre et dans les propriétés chimiques de l'atmosphère. Leur abondance a considérablement changé au cours des dernières années. Les activités anthropiques (activités industrielles, activités agricoles, transports routiers, combustions des combustibles fossiles, combustions de la biomasse, etc.) sont notamment corrélées aux variations des niveaux de ces composés à l'état de traces au cours des dernières années.

L'atmosphère est donc un système dynamique où les composés gazeux et particulaires subissent différents processus physico-chimiques. Ils sont émis par différentes sources biogéniques et anthropiques et éliminés par des réactions chimiques et processus physiques atmosphériques. La durée de vie de ces espèces gazeuses et particulaires émises dans l'atmosphère peut varier de quelques secondes (espèces les plus réactives) à plusieurs années (espèces les plus stables). Cette durée de vie dépend, entre autres, de la réactivité de ces composés dans l'atmosphère.

Ces espèces gazeuses et particulaires sont définies comme étant des polluants atmosphériques. La diminution de leur durée de vie dans l'atmosphère entraîne une variabilité spatiotemporelle plus importante. De nombreux pays et sites urbains ont mis en place un réseau de surveillance de la qualité de l'air. Celui-ci comprend de nombreuses stations permettant de caractériser la distribution des polluants atmosphériques afin de définir des réglementations et normes pour la protection de la santé publique.

Ces polluants atmosphériques peuvent subir des réactions photochimiques dans l'atmosphère sous l'action des rayonnements solaires et former des produits secondaires. Ces réactions peuvent être homogènes et avoir lieu dans une seule phase. Elles peuvent aussi être hétérogènes et impliquer plus qu'une seule phase, tels que les gaz qui interagissent avec un liquide ou une surface solide. Les produits de ces réactions chimiques sont différents de leurs précurseurs aux niveaux de leurs propriétés chimiques, de leurs caractéristiques physiques et de leur toxicité.

La pollution atmosphérique est définie comme étant la situation où des substances émises par des activités anthropiques sont présentes à des concentrations suffisamment élevées pour produire des effets mesurables chez les humains, les animaux, les végétaux et les matériaux (**Seinfeld & Pandis, 2006**). La compréhension des processus physico chimiques impliquant les polluants gazeux et particuliers affectant leur devenir dans l'atmosphère est nécessaire. Ces connaissances sont importantes pour évaluer leur impact sur la santé et établir des stratégies de contrôle et de surveillance de la qualité de l'air.

Les études évaluant les effets de la pollution atmosphérique sur la santé ciblent des polluants atmosphériques dits indicateurs (réglementés et surveillés par les organismes officiels) tels que les oxydes d'azote, le dioxyde de soufre, l'ozone et les particules fines et grossières. Cependant, ces études nécessitent des avancées car elles ciblent les polluants atmosphériques individuellement sans considérer les synergies et les interactions existant entre eux. De plus les concentrations évaluées ne sont pas dans des gammes réalistes d'exposition humaine. Enfin, ces études ne prennent pas compte de la composition chimique des particules (fractions organique et inorganique) et des différentes familles chimiques des composés formés dans l'atmosphère.

Dans ce contexte, ce travail de thèse propose de mettre en œuvre une plateforme innovante nécessitant un travail multidisciplinaire entre physico-chimistes de l'atmosphère et biologistes. Cette plateforme vise à reproduire des situations atmosphériques représentatives d'atmosphères multiphasiques réelles. Des modèles précliniques sont exposés à cette pollution atmosphérique simulée pour étudier les effets sur la santé. Cette plateforme se base sur l'utilisation d'une chambre de simulation pour générer expérimentalement des situations atmosphériques au laboratoire. Un parc analytique permet l'analyse et le suivi des polluants gazeux et particuliers formés dans la chambre et transférés aux dispositifs d'hébergement et d'exposition des modèles précliniques. Il s'agit de modèles animaux (souris ou rats par exemple) ou modèles *in vitro* (cultures cellulaires ou cultures tissulaires), utilisés pour étudier et comprendre une maladie ou un traitement particulier avant de le tester sur les humains.

Mes travaux de thèse contribuent au projet « REMEDIA H2020 », projet de recherche européen sur l'exposome humain. Ce dernier est un concept qui regroupe l'ensemble des expositions à des facteurs liés au mode de vie, au comportement et à l'environnement, tout

au long de la vie, depuis la conception et jusqu'à la mort en passant par le développement *in utero*. L'objectif de REMEDIA est d'étudier l'impact de l'exposome, notamment la pollution atmosphérique comme composante principale, sur l'évolution de deux pathologies pulmonaires : la bronchopneumopathie chronique obstructive (BPCO) et la mucoviscidose. Les travaux expérimentaux opérés dans le cadre du projet REMEDIA reposent essentiellement sur l'utilisation de chambres de simulation atmosphérique et l'analyse d'ensembles multiples de données. Ces travaux permettent de fournir ainsi des éléments pour avoir des mesures de prévention et de soin plus adaptées.

Dans ce cadre, et lors de mes travaux de thèse, j'ai contribué à la sélection des composés gazeux et particulaires (spéciation chimique, concentrations) introduits dans la chambre de simulation pour reproduire des situations atmosphériques représentatives d'atmosphères urbaines. J'ai ainsi participé au suivi et à l'ajustement des concentrations mesurées en temps réel lors des campagnes expérimentales et notamment lors des astreintes de nuit (une campagne expérimentale se déroule 24/24 pour toute la durée d'exposition, soit 72h-168h). De plus, j'ai opéré des prélèvements sur filtres et trois types d'analyses hors ligne pour caractériser la phase particulaire formée. Enfin, j'ai mené les différentes analyses de caractérisation chimique et les traitements informatiques et statistiques de l'ensemble des données obtenues en continu lors des expériences d'exposition.

Ce manuscrit de thèse est divisé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre définit le contexte scientifique de ce travail de thèse, en présentant les différents polluants atmosphériques et les mécanismes impliqués dans leur formation et leur réactivité. Une deuxième partie vise à présenter un état de l'art des études des effets de la pollution atmosphérique sur la santé pour souligner le besoin d'avancées à fournir.
- Le deuxième chapitre présente nos objectifs et notre stratégie de travail en partant des besoins scientifiques identifiés dans le **Chapitre 1**.
- Le troisième chapitre se divise en 5 parties. En premier lieu nous présentons notre stratégie expérimentale pour simuler des atmosphères urbaines au laboratoire. La chambre de simulation est ensuite présentée (en qualité d'outil principal de génération

des atmosphères multiphasiques). Nous complétons ce chapitre en présentant les caractéristiques des dispositifs d'exposition des modèles précliniques. Enfin, nous présentons le parc instrumental mis à disposition pour la caractérisation des composés en phases gazeuse et particulaires.

- Le quatrième chapitre vise à présenter les résultats obtenus lors des différentes expériences de simulation atmosphérique. Une caractérisation et une quantification (quand c'est possible) des différents polluants gazeux et particulaires mesurés sont détaillées. Ces résultats permettent de valider nos simulations de situations atmosphériques et d'évaluer leur représentativité par rapport aux atmosphères réelles. Ce chapitre se termine par une discussion de la pertinence de la plateforme pour étudier les effets de la pollution atmosphérique sur la santé en partant de résultats d'analyses biologiques.
- Le dernier chapitre donne une conclusion générale de ce travail de thèse en partant des résultats obtenus. Des perspectives pour la suite des travaux expérimentaux sont également proposées.

Chapitre 1 - Contexte scientifique : la pollution atmosphérique et les effets sur la santé

1.1. L'atmosphère et la pollution atmosphérique

1.1.1. Les polluants atmosphériques : leur émission, leur transport et leurs transformations

L'atmosphère de la Terre est formée de plusieurs couches successives. Celles-ci présentent des variations de la température avec l'altitude. La couche la plus basse de l'atmosphère et la plus proche de la surface de la Terre est la troposphère. Elle s'étend sur une épaisseur de 10 km et renferme près de 80% de la masse de l'atmosphère. La troposphère se caractérise par une diminution de la température avec l'altitude. Ce profil de la température observé dans la troposphère s'explique par l'éloignement progressif de la surface de la Terre et donc par la diminution de la capacité de chauffage par le soleil.

L'atmosphère terrestre est un système multiphasique renfermant des composés gazeux et particulaires. L'atmosphère est principalement constituée de 79% d'azote, 20% d'oxygène et 1% d'argon. De plus, des espèces présentes à l'état de traces contrôlent les propriétés chimiques et les mécanismes réactionnels de l'atmosphère. Il s'agit des polluants atmosphériques qui sont caractérisés par un cycle comprenant les étapes d'émission, de transport, de transformation et de dépôt. Les concentrations de ces polluants s'inscrivent dans une large gamme de concentrations, de quelques ppm à quelques ppt. Les polluants atmosphériques incluent entre autres des composés gazeux carbonés, oxygénés, azotés, soufrés, halogénés et des particules (Finlayson-Pitts & Pitts, Jr., 2000; Seinfeld & Pandis, 2006).

Les polluants primaires sont directement émis de diverses sources naturelles à l'exemple de la combustion de la biomasse végétale ou l'activité volcanique. Ils sont également émis par des sources anthropiques telles que la combustion d'énergie fossile, les émissions des véhicules, des activités industrielles, domestiques ou commerciales, etc.

À titre d'exemple, le secteur du trafic routier constitue la source principale d'émission du dioxyde d'azote (NO₂) en France (environ 60%). Le NO₂ atteint les niveaux les plus élevés à proximité des autoroutes et axes routiers où la densité de circulation est importante. Toutefois, les niveaux de NO₂ semblent diminuer avec les mesures d'amélioration, de renouvellement des véhicules et les nouvelles technologies introduites dans le secteur du trafic routier. Les industries présentes en France constituent la deuxième source majeure d'émission du NO₂. Cette source inclut les émissions dues aux activités de production d'énergie qui contribuent à 25% des concentrations totales de NO₂ émises en France (**Figure 1**) (Charpin *et al.*, 2016; Manisalidis *et al.*, 2020).

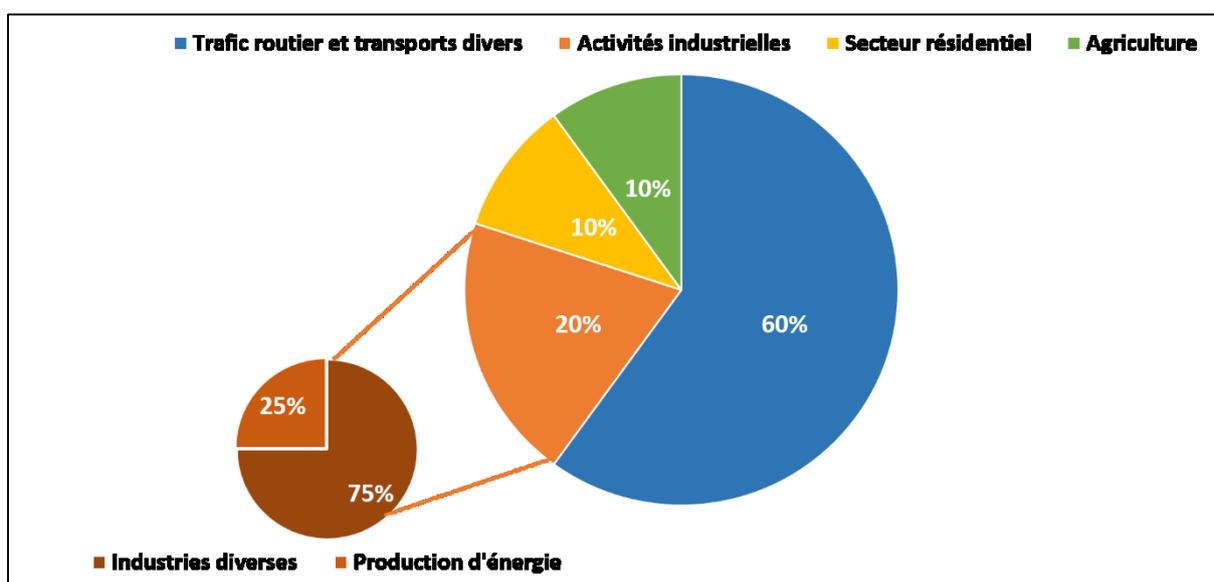


Figure 1 - Répartition des émissions de NO₂ en France en fonction des secteurs principaux.
Source : Figure adaptée de Charpin *et al.* (2016).

D'autre part, plus du tiers des émissions de particules en France proviennent du secteur résidentiel. Environ 85% de ces émissions sont issues des combustions et chauffages au bois, notamment en période hivernale. Les industries contribuent également à 30% des émissions totales de particules en France. La production d'énergie est à l'origine de 30% de ces émissions mesurées dans l'atmosphère urbaine en France (**Figure 2**) (Charpin *et al.*, 2016).

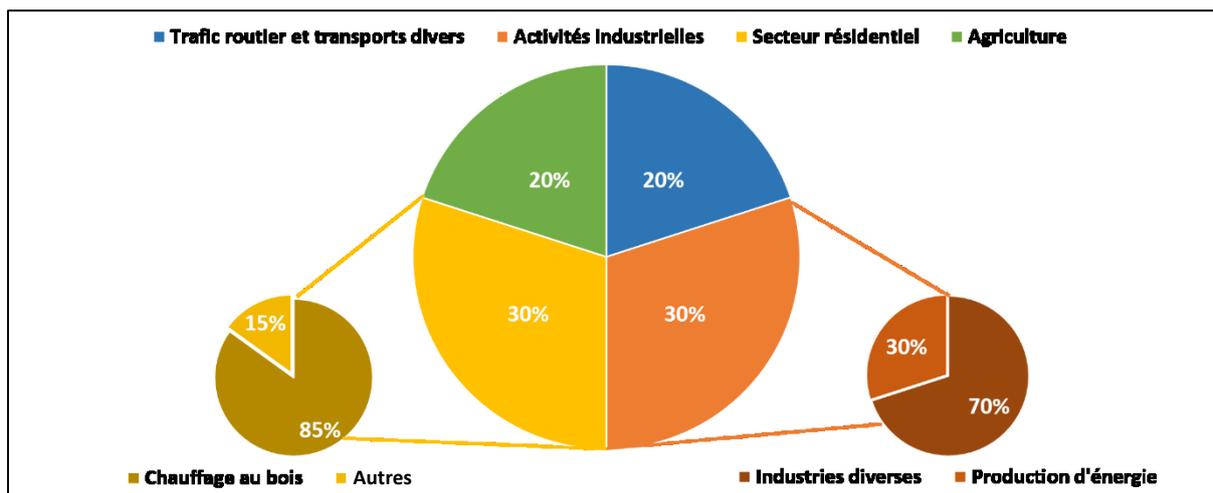


Figure 2 - Répartition des émissions de particules anthropiques de PM₁₀ en France en fonction des secteurs principaux.

Source : Figure adaptée de **Charpin et al. (2016)**.

Les polluants secondaires résultent de réactions d'oxydation des composés primaires dans l'atmosphère sous l'action d'oxydants moléculaires, radicalaires ou du rayonnement solaire. Les réactions chimiques que subissent les polluants atmosphériques peuvent être homogènes : elles ont lieu dans une seule phase. Elles peuvent être hétérogènes en impliquant plus qu'une seule phase (interaction gaz-surface solide, interaction gaz-liquide). Tous les composés chimiques présents dans l'atmosphère, à l'exception des espèces les plus inertes, peuvent réagir et former de nouveaux produits. Ces derniers ont par la suite des états physiques, des propriétés chimiques et des effets de toxicité différents des composés d'origine (**Finlayson-Pitts & Pitts, Jr., 2000; Seinfeld & Pandis, 2006**).

L'élimination des polluants atmosphériques se fait sous forme de dépôt sec ou humide : dissolution dans des gouttelettes, incorporation dans les nuages et dissolution, collision avec des gouttes d'eau qui les éliminent de l'air. Ces différents processus d'émission, de transport et d'élimination des polluants atmosphériques sont schématisés dans la **Figure 3**.

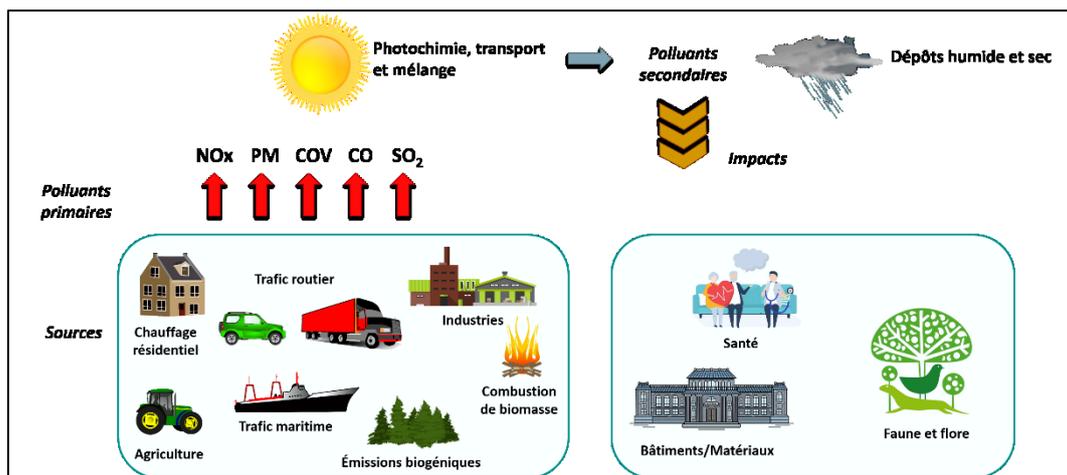


Figure 3 - Principaux processus se déroulant dans l’atmosphère impliquant les mécanismes d’émission, de transformations, de transport, de dépôts et d’élimination des polluants atmosphériques gazeux et particulaires, d’origines anthropique et biogénique.

La pollution atmosphérique se définit comme un mélange complexe de milliers de composés gazeux et particulaires disposant de propriétés physico-chimiques qui varient selon différentes échelles spatio-temporelles. Ces espèces chimiques sont présentes à des concentrations suffisamment élevées pour causer des effets détectables et mesurables sur les êtres vivants et matériaux (Finlayson-Pitts & Pitts, Jr., 2000; Seinfeld & Pandis, 2006; Elichegaray *et al.*, 2010; Charpin *et al.*, 2016; West *et al.*, 2016).

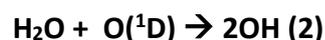
1.1.2. Les Composés Organiques Volatiles (COV)

Les composés organiques volatiles (COV) font partie des polluants atmosphériques gazeux. L’Organisation mondiale de la santé (OMS) classe les composés ayant une température d’ébullition inférieure à 250°C sous pression atmosphérique standard de 101,3 kPa parmi les COV. Ces composés ont des propriétés physico-chimiques et des durées de vie dans l’atmosphère qui leur permettent d’être transportés sur d’importantes distances. Les COV incluent des composés gazeux qui présentent les éléments carbone, hydrogène et des hétéroatomes. Ces composés excluent le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂) et le méthane (CH₄) (en raison de la faible réactivité de ce dernier). Nous parlons alors de composés organiques volatiles non méthaniques ou COVNM. Ils comprennent des composés appartenant à diverses familles chimiques : hydrocarbures aliphatiques, aromatiques, acides carboxyliques, alcools, composés carbonylés, etc. (Finlayson-Pitts & Pitts, Jr., 2000; Seinfeld & Pandis, 2006).

La majorité des COV émis à l'échelle mondiale proviennent à 75%-90% de sources biogéniques (**Guenther *et al.*, 1995**). Les COV biogéniques sont émis par les océans, les forêts, les volcans et les phénomènes naturels de feux de forêts. L'isoprène et les monoterpènes, en particulier l' α -pinène, sont identifiés comme étant les espèces dominantes de COV biogéniques (**Lamb *et al.*, 1987; Finlayson-Pitts & Pitts, Jr., 2000; Seinfeld & Pandis, 2006**). Toutefois, les émissions anthropiques, principalement émises par les véhicules, la combustion de biomasse, les activités agricoles et industrielles, dominent souvent celles issues des végétations dans les zones urbaines en raison des impacts qu'elles ont sur la santé publique, les écosystèmes et le climat (**Finlayson-Pitts & Pitts, Jr., 2000; Seinfeld & Pandis, 2006; Borbon *et al.*, 2013**).

Une fois émis dans l'atmosphère, les COV peuvent subir des réactions d'oxydation qui produisent des polluants secondaires sous formes gazeuse et particulaires. Ces réactions d'oxydation initiées par des oxydants atmosphériques, dont les principaux sont le radical hydroxyle OH, le radical nitrate NO₃ et l'ozone O₃, entraînent la formation d'espèces moins volatiles que les composés primaires.

Le radical OH est l'oxydant diurne principal de l'atmosphère. La photodissociation de l'ozone est une source principale des radicaux OH dans les atmosphères propres et polluées. Cette réaction produit un oxygène à l'état singulet O(¹D) qui réagit avec la vapeur d'eau (omniprésente dans l'atmosphère) et forme les radicaux hydroxyles.



La photolyse de l'acide nitreux (HONO) constitue une deuxième voie de génération des radicaux OH, notamment dans les atmosphères polluées.



La photolyse du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) est une autre source potentielle de radicaux OH dans l'atmosphère.



La photolyse du formaldéhyde constitue une source supplémentaire des radicaux OH dans l'atmosphère.



a. La volatilité des COV dans l'atmosphère

La concentration critique ou saturante C^* est un indicateur qui permet d'exprimer la volatilité des différents composés. Cette concentration saturante C^* correspond à l'inverse du coefficient de partage $K_{p,i}$. Ce coefficient caractérise l'équilibre de partage entre les composés en phase gazeuse et ceux en phases particulaires.

Elle est donnée par l'expression suivante :

$$C^* = \frac{1}{K_{p,i}} = \frac{10^6 \gamma_i P_{i,\text{sat}} \overline{M}_w}{RT}$$

C^* est la concentration critique ou saturante exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

γ_i est la fraction molaire du COV.

$P_{i,\text{sat}}$ est la pression de vapeur saturante exprimée en atm.

\overline{M}_w est la masse molaire moyenne du COV exprimée en g/mol.

R la constante des gaz parfaits. Sa valeur est de $8,2 \times 10^{-5} \text{ atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

T est la température exprimée en Kelvin (K).

Donahue et al. (2006) répartissent les différentes espèces organiques en 4 classes en fonction de leur volatilité exprimée par la valeur de C^* .

- Les composés organiques de faible volatilité ou LVOC (« Low Volatile Organic Compounds ») sont principalement présents dans la phase condensée. Ils ont une concentration saturante qui est inférieure à $10^{-1} \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Les composés organiques semi volatiles ou SVOC (« Semi Volatile Organic Compounds ») sont présents dans la phase condensée et la phase gazeuse. Ils ont une concentration saturante comprise entre 10^{-1} et $10^3 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Les composés organiques de volatilité intermédiaire ou IVOC (« Intermediate Volatile Organic Compounds ») sont majoritairement présents dans la phase gazeuse. Ils ont une concentration saturante comprise entre 10^3 et $10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

- Les composés organiques volatiles (COV) ou VOC (« Volatile Organic Compounds ») sont des composés dont la volatilité est suffisamment élevée pour qu'ils soient uniquement présents dans la phase gazeuse. Leur concentration saturante est supérieure à $10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (**Donahue et al., 2006**)

Donahue et al. (2012) modifient cette répartition en y introduisant une nouvelle classe. Il s'agit des composés organiques de très faible volatilité ou ELVOC (« Extremely Low Volatile Organic Compounds »). Ces composés sont uniquement présents dans la phase condensée.

Les nouvelles gammes de C^* selon **Donahue et al. (2012)** sont donc :

- ELVOC : $C^* < 3 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{m}^3$
- LVOC : $3 \times 10^{-4} < C^* < 0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- SVOC : $0,3 < C^* < 300 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- IVOC : $300 < C^* < 3 \times 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- VOC : $C^* > 3 \times 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

De plus, **Li et al. (2016)** indiquent que la volatilité des composés diminue à mesure que leur masse molaire augmente. En règle générale :

- Les VOC ont une masse molaire inférieure à 160 /mol.
- Les IVOC ont une masse molaire comprise entre 130 et 250 g/mol.
- Les SVOC ont une masse molaire comprise entre 180 et 330 g/mol.
- Les LVOC ont une masse molaire comprise entre 210 et 400 g/mol.
- Les ELVOC ont une masse molaire supérieure à 260 g/mol.

b. Les réactions d'oxydation des COV dans l'atmosphère

La **Figure 4** présente un schéma simplifié des réactions d'oxydation des COV dans l'atmosphère avec des oxydants radicalaires et moléculaires (OH/O₃/NO₃). Les mécanismes d'oxydation photochimique des COV comprennent des étapes initiales similaires. Celles-ci impliquent la formation des radicaux alkyles (R).



Le radical alkyle réagit ensuite avec l'oxygène et forme un radical alkylperoxy (RO₂). Les radicaux RO₂ réagissent principalement avec le monoxyde d'azote (NO) dans les zones

caractérisées par un niveau important d'oxydes d'azote (NOx). Ils génèrent ainsi les radicaux alkoxy (RO).



Les radicaux alkoxy réagissent avec l'oxygène et forment majoritairement des composés carbonylés (R'O ou R'CHO).



Les radicaux RO peuvent également subir des schémas réactionnels différents comprenant :

- la réaction de dissociation pour former un composé carbonylé et un radical alkyle,
- la réaction d'isomérisation pour former des radicaux alkyles (Seinfeld & Pandis, 2006).

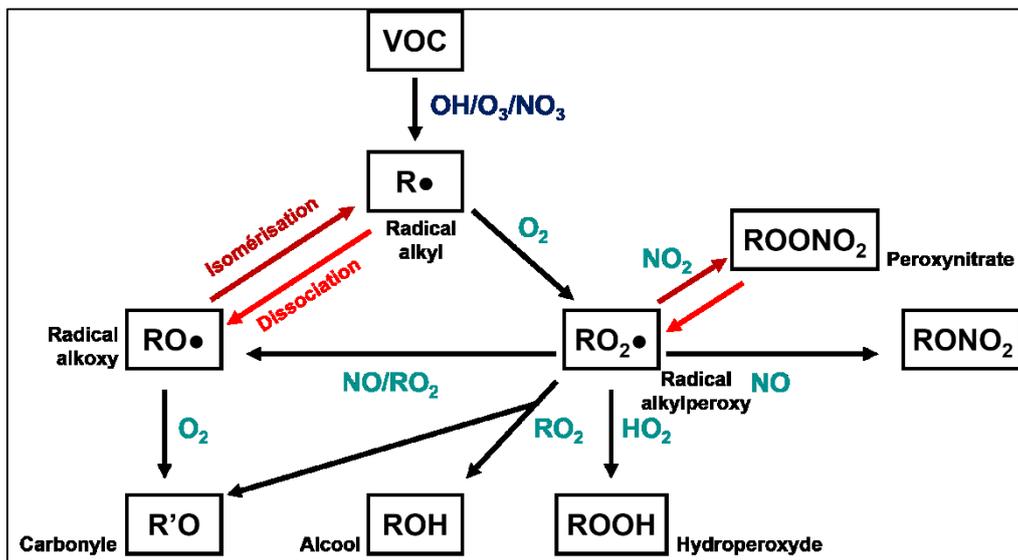


Figure 4 - Voies d'oxydation des COV dans l'atmosphère.

Source : Figure adaptée de Kroll et Seinfeld (2008).

Toutefois, les radicaux RO₂ peuvent réagir avec d'autres radicaux RO₂ ou hydroperoxydes (HO₂) dans les zones à faibles niveaux de NO_x (comme dans les forêts tropicales et boréales éloignées des sources anthropiques de pollution atmosphérique). Ces réactions entraînent l'élimination des espèces radicalaires et la formation d'alcools (ROH), de composés carbonylés (R'O ou R'CHO) ou d'hydroperoxydes (ROOH).



Les mécanismes d'oxydation des COV non méthaniques produisent donc des COV oxygénés. Ils présentent des groupements fonctionnels oxygénés tels que les aldéhydes, les cétones, les

acides carboxyliques ou les alcools. Les COV oxygénés peuvent également être émis par des sources anthropiques primaires, liées à l'utilisation des solvants et à leur volatilisation et aux émissions des véhicules par exemple. Ils peuvent aussi provenir de sources biogéniques. Les COV oxygénés à faible teneur en carbone, en l'occurrence le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, peuvent générer des radicaux OH et HO₂ lorsqu'ils subissent la photolyse dans l'atmosphère. Ceci affecte la capacité oxydante de l'atmosphère (Seinfeld & Pandis, 2006).

1.1.3. Les particules (PM)

a. La distribution granulométrique des particules dans l'atmosphère

Les particules ou les aérosols sont un mélange complexe de gouttelettes solides et liquides incorporées dans un gaz ou mélange gazeux. Les aérosols primaires sont directement émis par diverses sources de pollution. Tandis que les aérosols secondaires résultent des processus de transformation physico-chimiques tels que les phénomènes de conversion gaz-particules ou les réactions d'oxydation.

En raison des différentes formes de particules, nous nous basons sur la définition du diamètre aérodynamique pour les classer en fonction de leur taille. Le diamètre aérodynamique « D_{ae} » représente le diamètre d'une sphère de masse volumique 1 g/cm³ et de même vitesse que les particules. Selon cette définition, nous distinguons les PM₁₀ ou les particules grossières qui ont un diamètre inférieur à 10 µm, les PM_{2,5} ou les particules fines ayant un diamètre inférieur à 2,5 µm, ainsi que les particules ultrafines ou PM_{0,1} (Finlayson-Pitts & Pitts, Jr., 2000; Seinfeld & Pandis, 2006).

De plus, nous distinguons trois processus principaux contrôlant la dynamique et la distribution en taille des particules dans l'atmosphère :

- la nucléation qui correspond au processus de formation d'une nouvelle particule à partir des molécules en phase gazeuse,
- la condensation qui est le mécanisme permettant aux molécules gazeuses de se condenser sur des particules,
- la coagulation qui correspond au mécanisme de collision ou combinaison entre deux particules initiales aboutissant à la formation d'une particule unique (Finlayson-Pitts & Pitts, Jr., 2000; Seinfeld & Pandis, 2006).

La **Figure 5** représente la distribution granulométrique des particules ou la variation du nombre de particules en fonction de leur diamètre, correspondant aux différents modes.

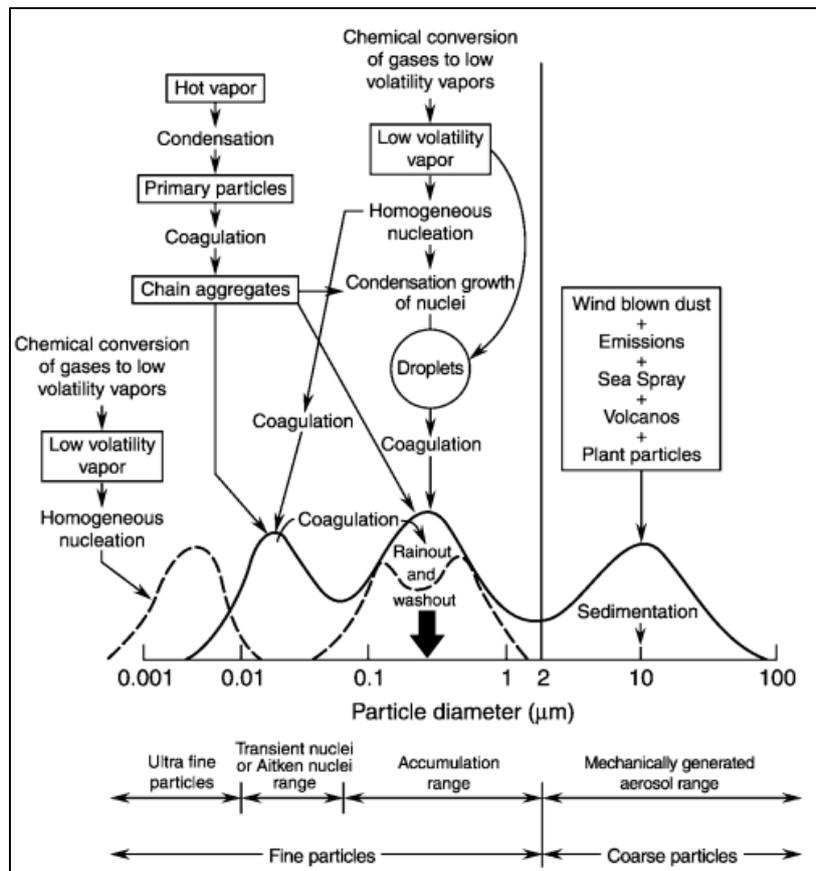


Figure 5 - Distribution granulométrique des particules produites dans l'atmosphère.
Source : Finlayson-Pitts et Pitts, Jr. (2000).

Le mode nucléation correspond aux particules de diamètre inférieur à 100 nm. Elles sont formées par la condensation de vapeurs chaudes issues des processus de combustion ou par coagulation avec d'autres particules nucléées. Ce mode peut être subdivisé en deux sous-modes : le mode nucléation proprement dit qui est constitué des particules d'un diamètre inférieur à 10 nm et le mode Aitken regroupant les particules de diamètre compris entre 10 et 100 nm. Ces particules sont principalement éliminées par coagulation avec d'autres particules plus grosses. Les modes nucléation et Aitken sont principalement à l'origine de l'augmentation du nombre des particules. En raison de leur diamètre réduit, les particules de ces modes ont une faible contribution à la concentration massique totale des aérosols (Finlayson-Pitts & Pitts, Jr., 2000; Seinfeld & Pandis, 2006).

Le mode accumulation comprend les particules de diamètre compris entre 0,1 et 2,5 μm . Ces particules contribuent majoritairement à la surface des aérosols et considérablement à leur concentration massique totale. Ce mode résulte de la coagulation des particules du mode nucléation et de la condensation des vapeurs sur des particules préexistantes. Les mécanismes d'élimination des particules sont moins efficaces pour ce mode. Les particules s'accumulent donc et présentent une longue durée de vie dans l'atmosphère, allant de quelques jours à quelques semaines. Elles peuvent se déplacer sur de très longues distances dans l'atmosphère.

Le mode grossier ou mécanique se compose principalement des plus grosses particules émises par des processus mécaniques naturels (érosion éolienne des sols, embruns marins, transport des poussières désertiques). Ces particules sont principalement éliminées par la sédimentation (Finlayson-Pitts & Pitts, Jr., 2000; Seinfeld & Pandis, 2006).

b. La composition chimique des particules

Outre les différences de tailles et de formes, les particules atmosphériques présentent une composition chimique qui varie en fonction de leurs sources d'émission. Les particules sont ainsi constituées d'une fraction carbonée et d'une fraction inorganique. Pour illustration, la composition chimique des PM_{10} urbains mesurée à Mexico City est présentée par la **Figure 6**, obtenue suite à une analyse par un spectromètre de masse à temps de vol (ToF-AMS).

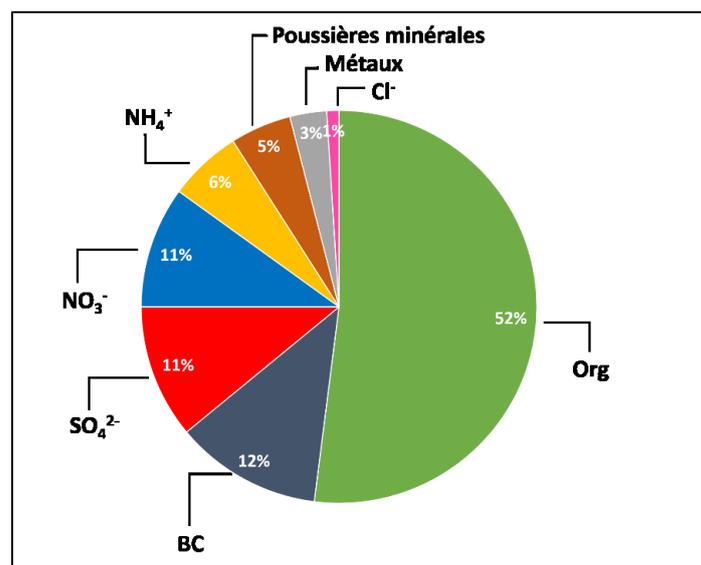


Figure 6 - Composition chimique des PM_{10} urbains à Mexico City.
Source : Figure adaptée de Zhang *et al.* (2015).

La fraction organique et le carbone suie (BC) contribuent majoritairement à la composition chimique des PM₁ urbains à Mexico City, en lien avec les émissions primaires des processus de combustion et les sources secondaires anthropiques et biogéniques (**Zhang *et al.*, 2015**).

I. La fraction carbonée

L'aérosol carboné est l'un des principaux composants chimiques des particules fines dans l'atmosphère. Il contribue à 10-70% en moyenne de la masse totale des particules fines. Les aérosols carbonés affectent le bilan radiatif de la Terre par des forçages radiatifs direct et indirect. L'aérosol carboné est divisé en deux fractions à son tour, en fonction de leurs propriétés chimiques : le carbone élémentaire (EC) et le carbone organique (OC). Une telle classification est basée sur la stabilité chimique et thermique des deux fractions carbonées (**Wu, Wu, et Yu 2019**).

Le carbone élémentaire résulte uniquement des sources primaires telles que les combustions incomplètes, les combustions de combustibles fossiles et les feux de la biomasse. Cette fraction de l'aérosol carboné absorbe les rayonnements solaires dans l'atmosphère et accélère ainsi le réchauffement climatique. Le carbone élémentaire peut se volatiliser à des températures dépassant 550 °C (**Cabada *et al.*, 2004; Seinfeld & Pandis, 2006; Zhou *et al.*, 2023**).

Le carbone organique peut être divisé en carbone organique primaire (POC) et carbone organique secondaire (SOC) en fonction des mécanismes qui permettent leur production. Le carbone organique a principalement l'effet de refroidir l'atmosphère en diffusant les rayonnements solaires (**Zhou *et al.*, 2023**).

Le carbone organique primaire est directement émis dans l'atmosphère par des processus de combustion (émissions des véhicules, combustions des combustibles fossiles). Il résulte de la condensation des vapeurs chaudes issues des processus de combustion.

Le carbone organique secondaire est quant à lui formé par l'oxydation des composés gazeux (biogéniques et anthropiques) à faible pression de vapeur dans l'atmosphère, et constitue principalement les aérosols organiques secondaires (AOS).

Le carbone organique est fonctionnalisé et inclut des composés appartenant à différentes familles chimiques (alcanes, acides carboxyliques, composés carbonylés, etc.) (**Seinfeld & Pandis, 2006**).

Selon **Ji et al. (2014)**, un ratio OC/EC supérieur à 2 indique qu'il y a formation d'AOS dans l'atmosphère. Cette conclusion a été reprise par **Zhang et al. (2017)**. Les AOS résultent de l'oxydation photochimique des COV dans l'atmosphère. Ils sont formés par nucléation de nouvelles particules et par la condensation des vapeurs semi-volatiles sur des particules préexistantes (**Seinfeld & Pandis, 2006**). Les mécanismes de formation des AOS font actuellement l'objet de différentes études visant à améliorer leur connaissance du fait de leur complexité et de celle de la composition chimique des précurseurs (**Wu et al., 2019**).

La **Figure 7** met en évidence la formation des AOS qui peuvent être constitués d'acide sulfurique, de sulfate d'ammonium, de nitrates, de composés organiques et d'éléments traces métalliques.

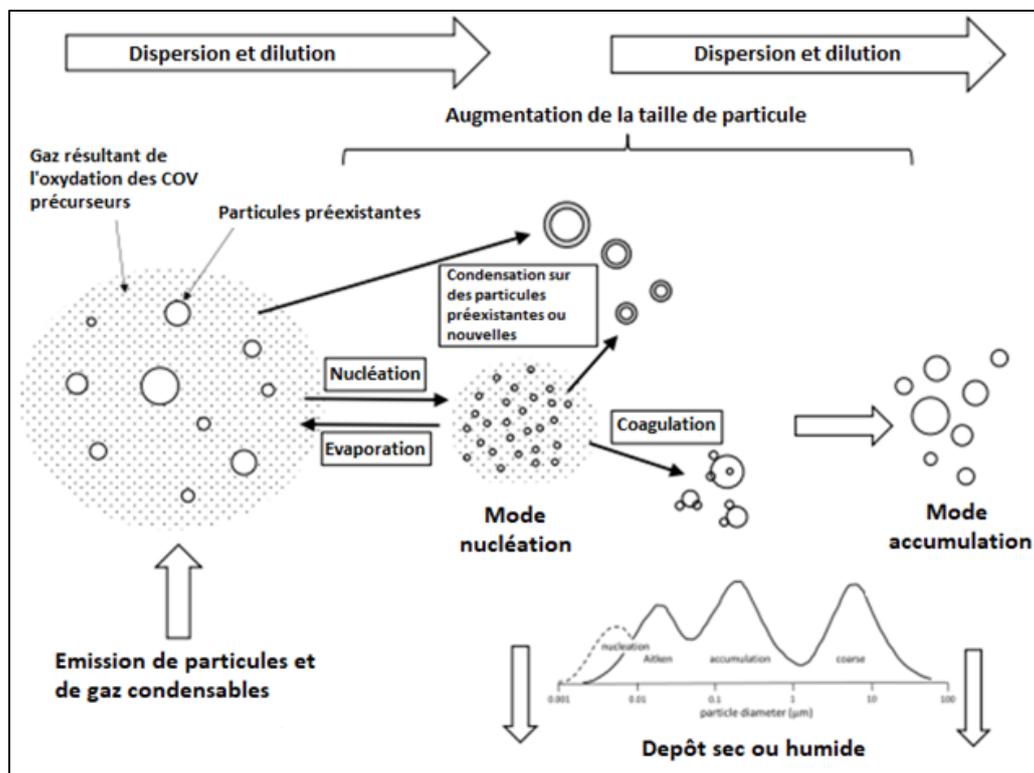


Figure 7 - Formation des AOS dans l'atmosphère urbaine.

Source : Figure adaptée de **Seinfeld & Pandis (2006)**.

Les COV aromatiques sont les principaux contributeurs à la formation des AOS à plus de 90%. Ils sont suivis en moindre mesure par les alcanes, alcènes, COV oxygénés et alcynes. Le toluène constitue le composé aromatique qui favorise le plus la formation des AOS. Les épisodes de pollution aux particules fines sont caractérisés par une augmentation de la formation des AOS dans l'atmosphère (**Mozaffar & Zhang, 2020; Liu et al., 2021**).

En somme, la matière organique particulaire subit des variations saisonnières : en automne et en hiver, elle est favorisée par les émissions résultant de la combustion de biomasse pour les besoins de chauffage résidentiel, alors qu'au printemps et en été, elle résulte des émissions biogéniques et de la formation des AOS (**Bressi *et al.*, 2012**).

II. La fraction inorganique

La fraction inorganique peut également être subdivisée en fraction inorganique primaire et fraction inorganique secondaire.

Les ions hydrosolubles monoatomiques présents dans les aérosols atmosphériques à l'exemple des ions chlorure (Cl^-), fluorure (F^-), sodium (Na^+), potassium (K^+), calcium (Ca^{2+}) ou magnésium (Mg^{2+}) sont directement émis par des sources naturelles (marines ou continentales) ou anthropiques (activités agricoles). Ils constituent la fraction inorganique primaire.

Les ions hydrosolubles polyatomiques à l'exemple du nitrate (NO_3^-), du sulfate (SO_4^{2-}) ou de l'ammonium (NH_4^+), résultent de l'oxydation dans l'atmosphère de gaz précurseurs tels que les oxydes d'azote, le dioxyde de soufre (SO_2) ou l'ammoniac (NH_3). Ils constituent la fraction inorganique secondaire. Cette fraction inorganique secondaire est impliquée dans les propriétés d'acidité des aérosols atmosphériques (**Seinfeld & Pandis, 2006; Bourdrel *et al.*, 2017**).

Enfin, des éléments traces émis par différentes sources naturelles ou anthropiques peuvent exister en phase particulaire. Il s'agit principalement des éléments suivants : le fer (Fe), l'aluminium (Al), le vanadium (V), le chrome (Cr), le cadmium (Cd), le plomb (Pb), etc. En raison de leur capacité à être adsorbés aux surfaces des aérosols et absorbés par le corps humain, ces éléments sont importants dans les études de toxicité des particules atmosphériques (**Seinfeld & Pandis, 2006; Bourdrel *et al.*, 2017**).

1.2. Les polluants atmosphériques réglementés (en France et dans le monde)

La surveillance et la prédiction de la qualité de l'air visent à répondre aux problématiques de santé publique en lien avec la pollution atmosphérique. L'OMS, l'EPA et l'Union Européenne ont ainsi réglementé six polluants : l'O₃, le NO₂, le SO₂, le CO et les particules (PM_{2,5} et PM₁₀) qu'ils ont qualifiés en tant que polluants indicateurs.

L'O₃ n'est pas directement émis par des sources anthropiques. Il résulte des réactions photochimiques entre les oxydes d'azote et les composés organiques volatils. Le NO₂ est émis par le trafic routier, les centrales électriques et les moteurs à essence. De plus, il s'agit d'un marqueur des réactions photochimiques dans l'atmosphère ; il résulte de l'oxydation du NO par l'O₃. Le SO₂ est principalement émis par des processus industriels qui émettent du soufre et par la combustion de combustibles fossiles dans certaines régions du monde. Le CO est principalement émis par les véhicules, les moteurs à essence, le chauffage résidentiel et divers processus industriels. Quant aux particules, elles sont généralement classifiées en fonction de leur taille (PM_{2,5} et PM₁₀). Il est à noter que les PM₁ et les particules ultrafines ou PM_{0,1} ne sont pas incluses dans cette liste de polluants réglementés malgré les indications d'effets sur la santé (**Kurt, Zhang, et Pinkerton 2016; Phairuang et al., 2022**). Les particules sont classées en fonction de leur diamètre aérodynamique qui détermine leurs processus de transport et d'élimination dans l'atmosphère (cf. **section 1.1.3**) ainsi que leurs niveaux de pénétration dans les voies respiratoires. Actuellement, les mesures des PM selon leur concentration massique est la métrique réglementée et adoptée pour évaluer les impacts sur la santé. La **Figure 8** illustre les polluants atmosphériques réglementés émis et formés dans l'atmosphère.

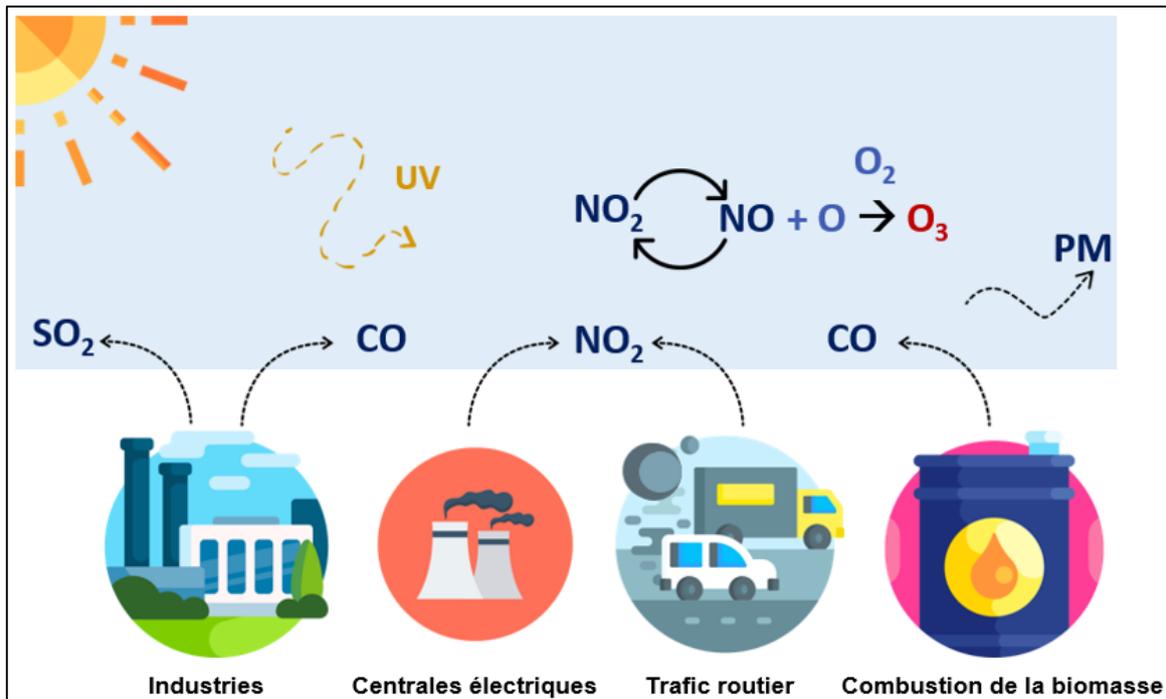


Figure 8 - Sources des polluants atmosphériques réglementés (émis et produits).

À l'échelle mondiale, des organismes de surveillance de la qualité de l'air communiquent quotidiennement des données relatives aux mesures de polluants réglementés qui permettent d'établir des indices de la qualité de l'air (IQA). D'après l'EPA, ces indices permettent de rapporter et de prévoir la qualité de l'air d'une façon quotidienne en prenant en compte les polluants atmosphériques réglementés. Ces indices informent le public sur la bonne qualité ou la pollution de l'air et sur les mesures à prendre pour éviter les effets sur la santé, liés à une mauvaise qualité de l'air.

Le **Tableau 1** présente les valeurs cibles des polluants atmosphériques réglementés, définies par l’OMS et l’UE en 2021. Ces normes permettent de réduire les risques sur la santé attribuables à la pollution atmosphérique. Elles sont utilisées pour élaborer des stratégies de gestion et d’amélioration de la qualité de l’air.

Tableau 1 - Valeurs cibles des polluants atmosphériques réglementés définies par l’OMS et l’UE.

Polluant atmosphérique réglementé	Durée retenue pour le calcul des moyennes	Niveaux définis par l’OMS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Niveaux définis par l’UE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
PM ₁₀	Moyenne annuelle	15	40
	Moyenne sur 24 heures	45	50
PM _{2,5}	Moyenne annuelle	5	25
	Moyenne sur 24 heures	15	ND
NO ₂	Moyenne annuelle	10	40
	Moyenne sur 1 heure	200	200
	Moyenne sur 24 heures	25	ND
O ₃	Moyenne sur 8 heures	100	120
SO ₂	Moyenne sur 1 heure	ND	350
	Moyenne sur 24 heures	40	125
CO	Moyenne sur 8 heures	10 000	10 000
	Moyenne sur 24 heures	4 000	ND

ND : Non disponible.

Les émissions de SO₂, NO₂, PM₁₀ et PM_{2,5} ont diminué dans les états membres de l’UE entre les années 2000 et 2017 de 80%, plus de 45%, plus de 25% et plus de 30% respectivement. En France, les niveaux annuels de polluants atmosphériques indicateurs ont diminué de 5% pour le SO₂, 3% pour le NO₂ et 3,5% pour les PM_{2,5} pour cette même période (**Sicard et al., 2021**).

En plus des polluants indicateurs, les COV ne sont pas réglementés alors qu’ils constituent toujours un problème dans de nombreux pays. Par exemple, les émissions anthropiques de COV sont toujours élevées en Chine et sont estimées à 28,5 millions de tonnes en 2017 (**Wu & Xie, 2018**). Les mesures de contrôle pour réduire les concentrations de COV en Chine semblent insuffisantes pour diminuer la pollution aux PM_{2,5} car elles ne tiennent pas compte des potentiels des différents COV à former des AOS.

En conclusion, les polluants réglementés sont limités en nombre et ne considèrent pas les COV dans l’atmosphère, les classes de particules ultrafines ni leur composition chimique.

1.3. Les effets de la pollution atmosphérique sur la santé

1.3.1. Généralités sur pollution atmosphérique et santé

Des organismes nationaux et internationaux tels que l'OMS, établissent des seuils d'exposition aux polluants atmosphériques indicateurs de la qualité de l'air (PM₁₀, PM_{2,5}, NO₂, SO₂, O₃, CO). Ces seuils sont établis pour répondre aux préoccupations de santé publique. Toutefois, il convient de noter que la pollution atmosphérique représente le 4ème facteur de risque de mortalité prématurée chez l'homme après l'hypertension artérielle, le tabagisme et le risque alimentaire (**Health Effects Institute (HEI) 2020**).

Un des premiers épisodes de pollution atmosphérique documenté par des publications scientifiques est le smog (brouillard photochimique) de Londres de 1952. Du 5 au 9 décembre 1952, l'air ambiant de Londres est devenu très pollué et toxique ; un épais brouillard est apparu, formé par les polluants émis par les cheminées d'industries, d'usines et de maisons locales du fait des conditions météorologiques stagnantes et des basses températures. Les niveaux de dioxyde de soufre accumulés ont atteint un maximum d'environ 0,7 ppm (environ 6 fois la valeur normale enregistrée). Les admissions hospitalières ont augmenté de plus de 48% durant cet épisode de pollution atmosphérique, notamment pour causes respiratoires et/ou cardiaques, entraînant près de 4000 décès supplémentaires par rapport à la même période les années précédentes (**Bell & Davis, 2001; Kelly et Fussell 2015**).

Quatre ans après cet épisode de smog, le Royaume-Uni a mis en place la loi du « Clean Air Act » (1956), visant à réduire et limiter l'utilisation du charbon pour les besoins de combustions domestiques et industrielles. Des mesures renforcées de contrôle et de surveillance de la qualité de l'air ont été mises en place à Londres et surtout dans les industries, permettant notamment de réduire les niveaux de fumées chargées de particules et les concentrations de SO₂ (**Kelly et Fussell 2015; Manisalidis et al., 2020**).

La pollution atmosphérique est depuis qualifiée par l'OMS d'une « urgence silencieuse de santé publique » et de « nouveau tabac ». Depuis 2013, la pollution de l'air extérieur est classée comme étant cancérigène avéré pour l'homme (groupe 1) (**IARC 2013**). Ceci met en relief la gravité de ce problème à l'échelle du globe. Selon l'OMS (2021) (**WHO 2021**), **99% de**

la population mondiale respirent un air avec des niveaux de polluants atmosphériques qui dépassent les valeurs limites définies par l'organisation. Ces niveaux sont principalement atteints chez les habitants des grandes agglomérations urbaines, où les émissions du trafic routier contribuent énormément à la dégradation de la qualité de l'air (**Manisalidis et al., 2020**). Ce constat rejoint la conclusion déjà diffusée dans un rapport de l'Agence Européenne de l'Environnement en 2014, où il était évoqué que 92% de la population de l'Union Européenne habite dans des zones urbaines où les niveaux de particules fines dépassent les recommandations de l'OMS (**Kelly et Fussell 2015**).

Il est intéressant de noter que les effets sanitaires de la pollution atmosphérique ont également des répercussions au niveau économique. En France, ces répercussions sont estimées entre 68 et 97 milliards d'euros par an pour l'ensemble des coûts (sanitaires et non) liés à la pollution particulaire, selon le rapport de la Commission d'enquête du Sénat publié en 2015. Il s'agit de coûts non seulement directement liés au traitement médical du patient, mais aussi liés à la perte de productivité associée ainsi qu'aux coûts intangibles tels que la souffrance, l'anxiété des patients mais aussi celles de leur environnement familial et/ou amical (**Sénat 2015**).

1.3.2. Interaction des polluants atmosphériques avec les organismes vivants

L'homme respire en moyenne 12 000 - 13 000 litres d'air par jour. La voie respiratoire représente la principale voie d'exposition à la pollution atmosphérique. L'appareil respiratoire peut être subdivisé en trois grandes régions (**Figure 9**) :

- les voies aériennes supérieures (région extra thoracique) comprenant le nez, les fosses nasales, les sinus para-nasaux, la bouche, le pharynx et le larynx,
- les voies aériennes inférieures (région trachéobronchique) comprenant la trachée, les bronches et les bronchioles,
- la région alvéolaire formée par les conduits alvéolaires, les sacs alvéolaires et les alvéoles (**Doyle 2006; Sarraçanie 2011**).

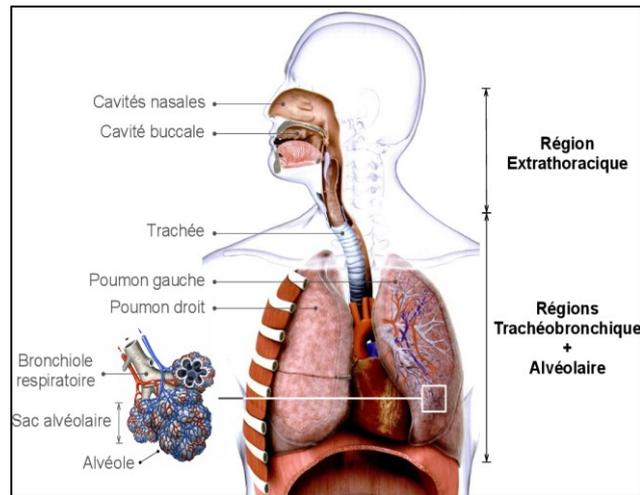


Figure 9 - Représentation schématique de l'appareil respiratoire humain.
Source : Sarracanie (2011).

Les polluants particulaires pénètrent plus ou moins profondément dans l'appareil respiratoire (**Tableau 2**) et des modèles mathématiques ont été développés pour modéliser leur dépôt, en fonction de leur taille, dans les différents compartiments de l'appareil respiratoire.

Tableau 2 - Pénétration des particules atmosphériques dans l'appareil respiratoire en fonction de leurs diamètres.

Taille des particules atmosphériques	Niveau de pénétration dans l'appareil respiratoire
> 10 μm	Narines et voies respiratoires supérieures
2,5 - 10 μm	Zone trachéo-bronchique
1 – 2,5 μm	Bronchioles terminales
< 1 μm	Zone alvéolaire

Source : D'après Manisalidis et al. (2020).

Comme le montre la **Figure 10**, les particules grossières ne se déposent que très peu dans l'appareil respiratoire, tandis que les particules ultrafines se déposent préférentiellement au niveau des alvéoles pulmonaires. Ceci est particulièrement important puisque les alvéoles, et la barrière qu'elles forment avec le compartiment sanguin (barrière alvéolo-capillaire) sont le site des échanges gazeux entre l'air et le sang (surface d'environ 150 m² chez l'homme).

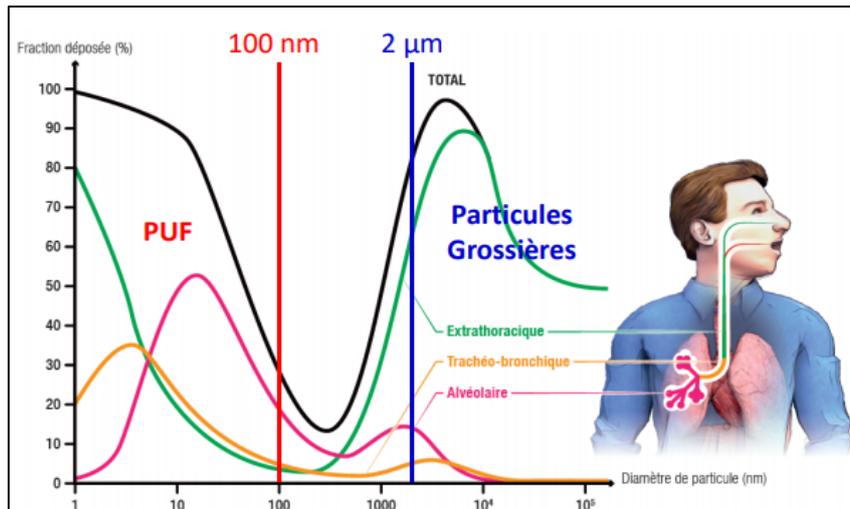


Figure 10 - Fractions déposées de particules inhalées dans les différentes régions de l'appareil respiratoire en fonction de leur diamètre.

Source : L'Institut national de recherche et de sécurité INRS, 2019.

1.3.3. Effets respiratoires de la pollution atmosphérique : état des lieux

Depuis la prise de conscience des potentiels effets de la pollution atmosphérique sur la santé, de nombreuses études épidémiologiques se sont intéressées à décrire ces effets, notamment au niveau respiratoire. L'appareil respiratoire est une cible privilégiée pour les polluants atmosphériques qui peuvent avoir des effets à court ou long terme.

Pour évaluer les impacts de la pollution atmosphérique sur la santé, différentes approches sont utilisées, telles que les études épidémiologiques et les études toxicologiques. Les études épidémiologiques visent à identifier les relations entre l'exposition à la pollution atmosphérique et la santé de la population. Elles reposent sur l'observation et la collection de données auprès de populations exposées à la pollution de l'air. Les études toxicologiques, quant à elles, se concentrent sur l'étude des mécanismes biologiques par lesquels les agents environnementaux, tels que la pollution atmosphérique, peuvent avoir des effets sur la santé.

L'impact de l'exposition à la pollution atmosphérique peut varier en fonction de la nature de l'exposition, qu'il s'agisse de pics de pollution entraînant des effets aigus ou d'une exposition à long terme entraînant des effets chroniques. Il peut également dépendre de l'état initial de morbidité des individus, qu'ils soient en bonne santé ou atteints de pathologies préexistantes, ainsi que de la période de la vie à laquelle les individus sont exposés, allant du stade foetal aux personnes âgées.

Les études épidémiologiques menées auprès d'adultes sains montrent qu'une exposition aiguë à des pics de pollution atmosphérique s'accompagne d'une diminution de la fonction respiratoire. L'exposition chronique à une pollution élevée s'accompagne, quant à elle, d'une fonction respiratoire diminuée chez l'adulte, ainsi que du développement de cancers pulmonaires (**ANSES 2019**).

Les études épidémiologiques montrent également des associations entre la pollution atmosphérique et une augmentation de la morbidité respiratoire liée à l'asthme et à la bronchopneumopathie chronique obstructive (BPCO), l'augmentation des admissions hospitalières pour cause d'infection respiratoire, d'exacerbations caractérisées par une poussée aiguë des symptômes (toux, sifflement, essoufflement, ...) et la diminution de la fonction respiratoire (**Chen et al. (2007)**, **Kelly et Fussell (2015)**, **Downward et al. (2018)**, **Gao et al. (2019)** et **Stafoggia et al. (2022)**).

Il a été observé que l'exposition prénatale (surtout au 3^{ème} trimestre de grossesse) aux polluants atmosphériques est associée à une augmentation des naissances prématurées, notamment des naissances d'enfants de faible poids, ainsi qu'à une atteinte de la fonction pulmonaire en partie liée à un défaut de développement pulmonaire. De plus, l'exposition pendant l'enfance est liée à une diminution de la fonction respiratoire et à une augmentation des admissions hospitalières chez les enfants (**Gauderman et al. (2002)**, **Song et al. (2014)**, **Kurt et al. (2016)**, **Gao et al. (2019)**, **Garcia et al. (2021)** et **Johnson et al. (2021)**).

Les études expérimentales menées sur des modèles murins et destinées à mieux comprendre les mécanismes biologiques sous-jacents à ces effets ont, dans l'ensemble, confirmé l'induction d'atteintes respiratoires décrites chez les sujets/patients, avec notamment une diminution de la fonction pulmonaire (**Wigenstam et al., 2016**; **He et al., 2017**; **N. Li et al., 2017**; **Shang & Sun, 2018**; **Park et al., 2018**).

Les polluants incriminés (que ce soit dans les études épidémiologiques ou expérimentales) sont essentiellement les polluants règlementés : PM₁₀, PM_{2.5} pour la fraction particulaire, et NO₂ et O₃ pour la fraction gazeuse de la pollution atmosphérique.

Malgré la qualité scientifique de ces études, plusieurs points de vigilance doivent être évoqués :

1/ les constituants de la pollution atmosphérique faisant l'objet des différentes études ne représentent qu'une infime partie de la réalité de la pollution atmosphérique ;

2/ la majorité des études n'explore pas la potentielle synergie des polluants ;

3/ les particules ultrafines ne sont pas prises en compte, probablement en lien avec le déploiement limité des stations de mesure dédiées à cette taille de particules ;

4/ seuls les effets liés à la taille des particules sont considérés, et pas (ou peu) en ce qui concerne leur composition chimique/nature élémentaire et la spéciation chimique des COV.

Chapitre 2 - Objectifs et stratégie expérimentale de mes travaux de thèse

2.1. Questionnements scientifiques et stratégie

Comme je l'ai documenté dans le **Chapitre 1**, la plupart des études épidémiologiques ne se concentrent que sur les polluants atmosphériques réglementés, à savoir qui ont été sélectionnés il y a plusieurs dizaines d'années sur la base de quatre critères :

1°/ caractéristiques d'une source de pollution, à une période donnée,

2°/ ayant des effets néfastes connus et quantifiés,

3°/ indispensables à la compréhension de la chimie atmosphérique,

4°/ pour lesquels des techniques de mesure sont disponibles

On peut d'ores et déjà noter que les 3 premiers critères ne sont pas intrinsèques (les sources de pollution évoluent selon les milieux, la connaissance des effets néfastes est limitée pour la plupart de ces indicateurs, quant à la chimie atmosphérique c'est une science jeune pour laquelle les connaissances progressent de manière continue depuis 40 ans). Seule la capacité à mesurer l'entité chimique en s'affranchissant des interférents atmosphériques apparaît comme un critère robuste.

En second lieu les études expérimentales s'appuient fréquemment sur un seul polluant, considéré individuellement, ce qui exclut les impacts de la synergie et des interactions des différents composés atmosphériques. Or, un polluant n'a pas nécessairement les mêmes effets en étant seul ou en combinaison avec d'autres polluants atmosphériques. Ces études ne considèrent pas l'effet cocktail, c'est-à-dire l'exposition à des matrices composées de plusieurs polluants à la fois. La pertinence des études expérimentales existantes peut donc être largement remise en cause du fait de l'absence de prise en compte d'une telle synergie et réactivité entre polluants rendant ainsi difficile l'extrapolation des résultats à la « vraie vie » où l'on est exposé aux polluants secondaires résultant des réactions photochimiques que subissent les polluants primaires dans l'atmosphère. Par exemple, peu d'études évaluent les effets pulmonaires des aérosols secondaires.

Enfin, de nombreuses études « doses-réponses » se basent sur des concentrations de polluants atmosphériques qui ne sont pas dans des gammes réalistes, c'est-à-dire qui se

situent à des valeurs très élevées par rapport aux conditions de terrain, pouvant être 100-1500 supérieures à ces dernières.

L'évaluation des impacts sur la santé des PM, en fonction de leurs sources et/ou de leur composition chimique, démontrent très clairement que des liens de cause à effet existent (exemple : l'exposition aux particules de suies résultant de la combustion des moteurs à diesel a le plus d'impacts sur la santé avec un effet mutagène et un potentiel oxydant plus important que les autres types d'aérosols (**Park et al., 2018**). Néanmoins la diversité des études, ainsi que de leurs qualités, établissent plus de questionnements que de connaissances robustes. Ceci nécessite de mener des études mieux maîtrisées mais surtout mieux ciblées. En effet le critère souvent considéré pour ces études est la distribution en taille de ces PM, critère qui « gomme » à la fois la composition chimique résultant de la source voire de la transformation de ces polluants. Ainsi l'analyse de la composition chimique est une avancée nécessaire aux études épidémiologiques. À minima les sources/origines de ces PM sont donc des informations à prendre en compte, puisqu'elles sont en lien avec leur composition chimique.

L'ambition de ces travaux de thèse est de fournir des avancées pour **1°/** les études expérimentales qui ne prennent en compte actuellement que des modèles atmosphériques mono-polluant et **2°/** les études épidémiologiques qui ne considèrent pas la composante chimique de la pollution atmosphérique. Ces travaux de thèse permettent ainsi d'évaluer l'intérêt d'une nouvelle approche expérimentale pour relier des situations atmosphériques à leurs impacts sur la santé. Il s'agit des études d'exposition qui assurent des avancées nécessaires pour compléter les études épidémiologiques et expérimentales. Elles permettent de mieux comprendre les effets de la pollution atmosphérique sur la santé par le contrôle et le suivi de la composition chimique des particules, de la spéciation chimique des COV et de leurs concentrations.

Cette approche expérimentale se base sur une exploitation adaptée d'un outil développé par les physico-chimistes de l'atmosphère lors des dernières décennies : les chambres de simulation atmosphérique, qui sont en effet les outils les plus avancés pour élucider les processus qui se produisent dans l'atmosphère. Elles jettent les bases des modèles de qualité de l'air et de climat et facilitent également l'interprétation des mesures sur le terrain. L'utilisation de ce type d'outil ambitionne de générer en continu des environnements

représentatifs d'atmosphères urbaines, puis d'y exposer des modèles précliniques (souris) afin d'évaluer leurs effets sur la santé, en ciblant différents organes et pathologies.

Dans ce cadre, les jalons qui ont guidé mes travaux de thèse sont les suivants :

- simuler au laboratoire de la manière la plus fidèle possible certaines situations atmosphériques urbaines, représentatives de certaines « types » d'atmosphères,
- caractériser ces atmosphères types et qualifier leur représentativité par rapport aux atmosphères urbaines réelles,
- relier les concentrations de particules, leur composition chimique et/ou leurs propriétés physiques avec leurs effets sur la santé,
- établir des relations cause à effet entre ces atmosphères urbaines simulées et les effets sur la santé mis en évidence chez les modèles précliniques.

2.2. Moyens : développement de la plateforme PolluRisk

Mes travaux de thèse se sont focalisés à mettre en œuvre une plateforme innovante dénommée « PolluRisk ». Les premiers travaux sur cette plateforme sont décrits dans la publication de **Coll et al. (2018)** : la plateforme PolluRisk résultant de la collaboration interdisciplinaire entre le LISA et l'IMRB (**Coll et al., 2018**).

L'idée derrière cette plateforme est de reproduire en laboratoire l'exposome, défini comme étant un concept qui englobe l'ensemble des expositions aux facteurs environnementaux, aux facteurs en lien avec le mode de vie et le comportement, et auxquels un individu est soumis, de sa conception à sa fin de vie, y compris le développement in utero. Parmi les composantes de l'exposome, la pollution atmosphérique est un socle sur lequel je me suis concentré lors de mes travaux de doctorat (existence d'associations entre les expositions environnementales et les effets sur la santé). La maîtrise de la pollution atmosphérique est une expertise du LISA, ce qui en fait un cas d'étude pertinent pour valider l'intérêt et l'efficacité de la plateforme « PolluRisk ».

J'ai donc été amené à définir les protocoles d'exploitation de cette plateforme, à créer les plans d'expérience des différentes campagnes qui ont été opérées ces trois dernières années, tout en qualifiant les atmosphères simulées. J'ai, bien entendu, suivi les résultats des diagnostics biologiques opérés sur les souris exposées, dans le but de juger de l'efficacité de cette plateforme pour mener des études des effets de la pollution atmosphérique sur la santé.

La plateforme PolluRisk (**Figure 11**) est constituée par les couplages entre :

- La chambre expérimentale de simulation atmosphérique multiphasique (CESAM),
- Les dispositifs d'exposition des modèles murins (isolateurs),
- Un parc analytique connecté à la chambre et aux isolateurs, permettant l'analyse des phases gazeuse et particulaires.



Figure 11 - Vue de la plateforme PolluRisk.

Nous pouvons voir la chambre de simulation CESAM disposée à l'arrière-plan et située sous la bâche kaki occultant la lumière du système d'irradiation. Les dispositifs d'exposition des modèles murins (isolateurs), sont disposés au premier-plan et sont munis de trois entrées à gants pour déplacer les cages à souris. Nous pouvons aussi voir au premier plan une chambre auxiliaire qui sert de réservoir lors de la génération des suies.

Les détails relatifs à cette plateforme et ses différentes composantes, ainsi que les campagnes expérimentales menées, sont présentés dans le **Chapitre 3**.

2.3. Choix des atmosphères cas d'étude

La Chine a connu un important développement économique qui se manifeste par une industrialisation et une urbanisation croissantes, accompagnées d'une augmentation considérable du parc automobile local (un facteur 6 entre les années 1990 et 2004).

La consommation d'énergie a augmenté, le charbon étant la source d'énergie traditionnelle en Chine et répond en grande partie aux besoins énergétiques industriels, de chauffage résidentiel et de cuisine. Ainsi, la consommation du charbon représente plus de 60% des besoins énergétiques en Chine. Il en résulte une pollution de l'air ambiant dans les grandes villes chinoises et agglomérations urbaines, comme dans la capitale Pékin.

Les autorités et populations locales s'intéressent depuis les années 1990 à l'évaluation de la pollution de l'air et des risques sanitaires encourus. C'est pourquoi, un réseau de surveillance des polluants atmosphériques a été mis en place dans les grandes villes chinoises. Les autorités de Pékin ont arrêté toute activité dans les anciennes installations industrielles et ont favorisé la transition vers l'utilisation de charbon moins polluant. Ces mesures ont des effets directs sur les concentrations de SO₂ et de particules. L'usage du charbon à faible teneur en soufre est reconnu pour ses avantages économiques et environnementaux (**Guinot et al., 2007; Chen et al., 2015; Shi et al., 2019**). En ce qui concerne les concentrations en NO_x à Pékin, elles sont élevées à cause des émissions automobiles.

La lutte contre la pollution atmosphérique a connu d'énormes progrès en Chine depuis 2010. Les autorités chinoises ont introduit alors le suivi des concentrations de PM_{2,5} dans le réseau national de surveillance de la qualité de l'air. Cherchant à avoir un meilleur contrôle des niveaux de polluants atmosphériques et à respecter les normes nationales et celles de l'OMS, les mesures de surveillance se sont renforcées davantage à partir de 2013 avec l'implémentation d'un plan d'action pour la prévention et le contrôle de la pollution de l'air en Chine. Celui-ci vise à améliorer la qualité de l'air en Chine avec des mesures strictes de réduction des concentrations de particules entre 2013 et 2017 (**Zheng et al., 2018**). Le gouvernement a ainsi mis en place des mesures de contrôle plus strictes ciblant les centrales électriques (notamment celles fonctionnant au charbon), les industries et le secteur résidentiel (en cherchant à remplacer l'usage du charbon pour les besoins de chauffage et de cuisson).

Les émissions de polluants atmosphériques anthropiques ont diminué entre les années 2010 et 2017 de plus de 60% pour le SO₂, d'environ 20% pour les NOx et de 35% pour les PM_{2,5} (**Figure 12**). La majorité des réductions d'émission a été atteinte à partir de l'année 2013, avec l'implémentation d'un plan d'action pour la qualité de l'air en Chine.

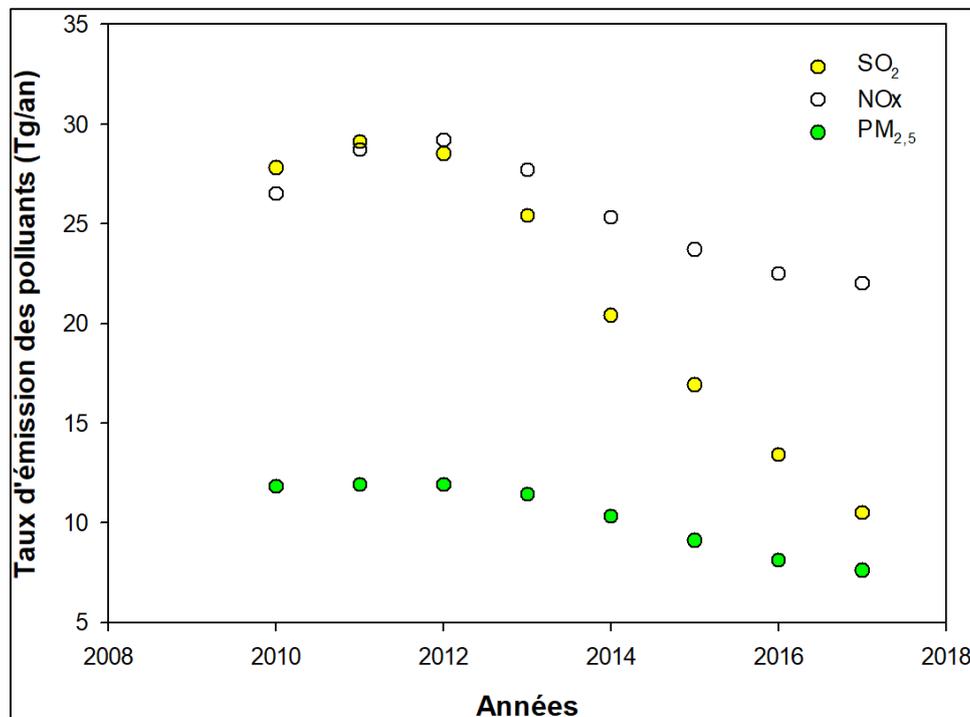


Figure 12 - Émission des SO₂, NOx et PM_{2,5} en Chine entre les années 2010 et 2017.
 Source : Figure adaptée de **Zheng et al. (2018)**.

En ce qui concerne les COV émis dans l'atmosphère, le système de surveillance de la qualité de l'air en Chine ne les suit pas, ces mesures ne sont pas des objectifs prioritaires des études opérées en Chine pendant plusieurs années.

Le cas de la ville de Pékin apparaît ainsi pour mes études comme un cas de pollution urbaine **1°/** variée et **2°/** intense, représentatif de nombreuses grandes mégapoles (bien que chacune ait ses propres spécificités), comme Mexico-City, New Delhi, voire certaines villes influencées de plus par le réchauffement climatique : Téhéran, Le Caire ...

Pour disposer d'un élément de comparaison ou d'intercomparaison, nous prenons le cas de grandes villes de taille plus réduite, se caractérisant par :

- 1/** des bassins de population plus réduits et des sources de pollution plus restreintes,
- 2/** des zones périurbaines moins denses voire partiellement rurales ou agricoles.

Parmi celles-ci, le choix de Paris s'impose à nous comme représentant de cette catégorie de par la géolocalisation de mon unité de Recherche, Paris étant pour cette unité un cas d'étude bien documenté.

Ma stratégie expérimentale va donc s'appuyer sur des simulations de ces deux types d'environnements :

a) Simulations type Pékin : Pékin, capitale de la Chine et l'une des villes les plus peuplées au monde avec plus de 21 millions d'habitants. La pollution atmosphérique constitue un problème particulièrement grave dans les mégapoles en développement comme Pékin. Les polluants atmosphériques proviennent de sources diverses telles que la combustion des combustibles fossiles et du charbon (notamment dans les zones rurales environnantes), la combustion de la biomasse (surtout en hiver), les émissions de véhicules et les émissions des activités industrielles. De plus, des phénomènes météorologiques incontrôlables, telles que les tempêtes de poussières désertiques régionales affectent la qualité de l'air à Pékin (**Guinot et al., 2007; Chen et al., 2015; Shi et al., 2019**).

b) Simulations type Paris : Paris, capitale de la France, a des caractéristiques similaires à celles des grandes villes industrialisées d'Europe et d'Amérique du Nord. Le transport routier constitue la source de pollution atmosphérique principale à Paris.

Les concentrations de NO₂ sont élevées dans les sites de trafic routier à Paris avant 2011 en raison d'une présence généralisée des véhicules à diesel dans la ville. Toutefois, les améliorations technologiques des sources d'émission du NO₂ à Paris (trafic routier, chauffage, activités industrielles) ont entraîné une réduction de ses concentrations atmosphériques (**Figure 13**). Parmi ces mesures, l'expansion des convertisseurs catalytiques pour les véhicules à essence et à diesel a eu un impact direct sur les niveaux de NO₂.

En ce qui concerne les concentrations de PM_{2,5}, celles-ci présentent une tendance à la baisse à partir de 2014 à cause de la réduction des émissions primaires des polluants particulaires, notamment par les véhicules à diesel (une diminution estimée à environ 60% entre les années 2000 et 2012) (**Figure 13**).

La **Figure 13** représente les concentrations de NO₂ et de PM_{2,5} mesurés à Paris entre les années 2010 et 2017.

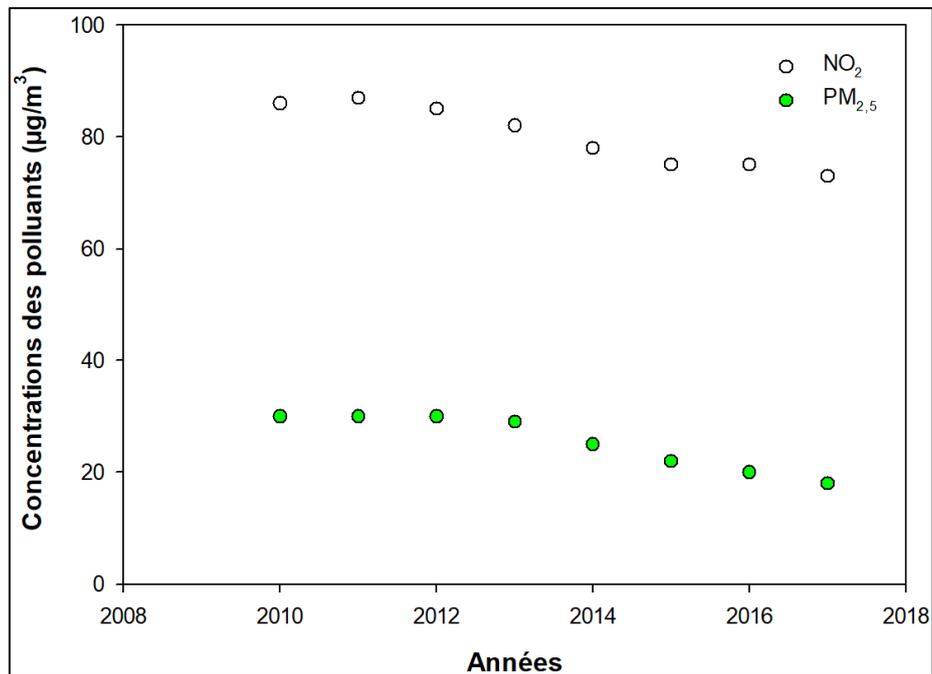


Figure 13 - Concentrations des NO₂ et PM_{2,5} à Paris entre les années 2010 et 2017.
Source : Figure adaptée du rapport **AirParif (2018)**.

En ce qui concerne les concentrations de SO₂, celles-ci ont diminué depuis plusieurs années et présentent une réduction d'un facteur de 100 depuis les années 1950. Cette diminution peut s'expliquer par la réduction du nombre de sites industriels à Paris depuis les années 1950, la réduction de l'utilisation de certains combustibles tels que le charbon (notamment pour le chauffage en hiver) et par la diminution de la teneur en soufre dans les combustibles utilisés. Actuellement, les niveaux de SO₂ mesurés à Paris par le réseau AirParif sont inférieurs à la limite de détection (**AirParif 2018**).

2.4. Détermination des concentrations cibles des polluants indicateurs pour la qualification des atmosphères simulées

Dans le but de réaliser les simulations d'atmosphères et de pollutions atmosphériques urbaines, nous définissons les valeurs cibles de trois polluants atmosphériques indicateurs. Ces concentrations permettent alors de qualifier les atmosphères simulées. Les mesures effectuées lors des simulations comparées à ces valeurs cibles permettent de juger de la pertinence des atmosphères générées et de leur représentativité par rapport aux cas réels.

Le trafic routier contribue majoritairement aux émissions de polluants atmosphériques anthropiques à Paris et Pékin. Je choisis donc le NO_2 , l'un des traceurs de cette source, parmi les polluants indicateurs cibles à suivre lors des expériences. De plus, il s'agit d'un polluant atmosphérique secondaire car il résulte des réactions d'oxydation photochimique du NO . Mon choix inclut également le SO_2 qui est un traceur des émissions dues aux combustions des combustibles fossiles dont le charbon, largement présent en Chine et impactant la qualité de l'air à Pékin. Bien que le recours au charbon pour les besoins de chauffage domestique est à la baisse à Pékin, il reste présent au nord du pays. Le transport régional des polluants provenant de la plaine du nord entraîne ainsi la dispersion des polluants atmosphériques émis par la combustion du charbon dans la capitale chinoise (**Mozaffar & Zhang, 2020; Liu et al., 2021**). Par contre, le SO_2 ne fait plus partie des polluants atmosphériques critiques à Paris. Son niveau est quasiment négligeable à cause de la réduction du nombre d'industries et du contrôle des émissions industrielles qui en sont à l'origine dans la région parisienne. Enfin, nous définissons la concentration massique en particules comme métrique principale pour la quantification des polluants particulaires dans les atmosphères urbaines.

Le **Tableau 3** compare les concentrations moyennes de ces polluants atmosphériques indicateurs observées dans la littérature pour différentes études à Paris et Pékin, en conditions hivernales et estivales (hors épisodes de pollution particulaire). Le **Tableau 4** présente les concentrations moyennes de ces polluants atmosphériques indicateurs relevées dans différentes publications lors d'épisodes hivernaux et estivaux de pollution particulaire à Pékin.

Tableau 3 - Comparaison des concentrations moyennes des polluants atmosphériques indicateurs mesurées à Paris et Pékin d’après la littérature.

	Ségala <i>et al.</i> (2008)	von der Weiden-Reinmüller <i>et al.</i> (2014)		Zhang <i>et al.</i> (2017)		Shi <i>et al.</i> (2019)		Gu <i>et al.</i> (2020)	
Polluant atmosphérique indicateur	Paris ❄️	Paris ❄️	Paris ☀️	Pékin ❄️	Pékin ☀️	Pékin ❄️	Pékin ☀️	Pékin ❄️	Pékin ☀️
	2001	2010	2009	2015	2014	2016	2017	2014	2015
NO ₂ (ppb)	24,7 ± 8.1	14,8 ± 0,3	3,6 ± 0,2	35,99 ± 19,87	21,43 ± 12,51	33,94 ± 16,22	20,11 ± 11,44	33,7 ± 23,1	19,5 ± 11,8
SO ₂ (ppb)	< LOD	0,8	0,2	17,5 ± 10,96	1,89 ± 2,35	5,22 ± 3,89	2,21 ± 2,38	15,9 ± 12,6	5,1 ± 6,7
PM _{2,5} (µg/m ³)	Non mesuré	21,6 ± 0,2	4.2	130 ± 122	84,6 ± 45,6	91,2 ± 63,7	31,4 ± 14,7	57,5 ± 63,1	28,9 ± 22,5

❄️ correspond aux conditions hivernales ☀️ correspond aux conditions estivales

Tableau 4 - Comparaison des concentrations moyennes des polluants atmosphériques indicateurs mesurées lors d’épisodes de pollution particulaire à Pékin d’après la littérature.

	Ji <i>et al.</i> (2014)	Sun <i>et al.</i> (2014)	Shi <i>et al.</i> (2019)
Polluant atmosphérique indicateur	Épisode de pollution particulaire ❄️	Épisode de pollution particulaire ❄️	Épisode de pollution particulaire ☀️
	2013	2013	2017
NO ₂ (ppb)	25-50	30-45	3-25
SO ₂ (ppb)	5-50	10-20	1-10
PM _{2,5} (µg/m ³)	200-600	Non mesuré	60-165

❄️ correspond aux conditions hivernales ☀️ correspond aux conditions estivales

En nous basant sur les concentrations moyennes de NO₂, SO₂ et particules fines observées dans la littérature (**Tableau 3** et **Tableau 4**), nous déterminons les concentrations cibles à atteindre lors des simulations d'atmosphères urbaines représentatives de Paris et Pékin (**Tableau 5**).

Tableau 5 - Concentrations cibles des polluants indicateurs à atteindre lors des simulations d'atmosphères urbaines.

Polluant atmosphérique indicateur	Paris ☀	Paris ❄	Pékin ☀	Épisode de pollution particulaire ❄	Épisode de pollution particulaire ☀
	<i>Été 2009</i>	<i>Hiver 2010</i>	<i>Été 2017</i>	<i>Mai 2017</i>	<i>Janvier 2013</i>
NO₂ (ppb)	5-10	15-25	5-20	25-50	8-30
SO₂ (ppb)	< LOD	< LOD	1-5	20-30	2-10
PM₁ (µg/m³)	5-10	10-25	30-60	150-500	50-150

❄ correspond aux conditions hivernales ☀ correspond aux conditions estivales

Chapitre 3 - Caractéristiques et mise en œuvre de la plateforme de simulation PolluRisk : ou comment exposer des organismes vivants à des atmosphères simulées en laboratoire ?

Dans ce chapitre, je vais présenter la chambre de simulation, les isolateurs ainsi que les techniques analytiques utilisées.

3.1. Stratégie d'élaboration des campagnes expérimentales

La stratégie de ce travail vise à reproduire des situations atmosphériques réelles afin d'y exposer des modèles murins pour l'étude des impacts sur leur santé. Nous jugeons ensuite de la représentativité de ces atmosphères simulées. La **Figure 14** illustre les principales étapes de la stratégie de ce travail.

En premier lieu, nous avons mené des recherches bibliographiques relatives aux atmosphères urbaines et épisodes de pollution atmosphérique à reproduire : Quels polluants sont présents ? Dans quelles gammes de concentrations ? Quels sont les polluants secondaires qui sont formés par oxydation photochimique des précurseurs ?

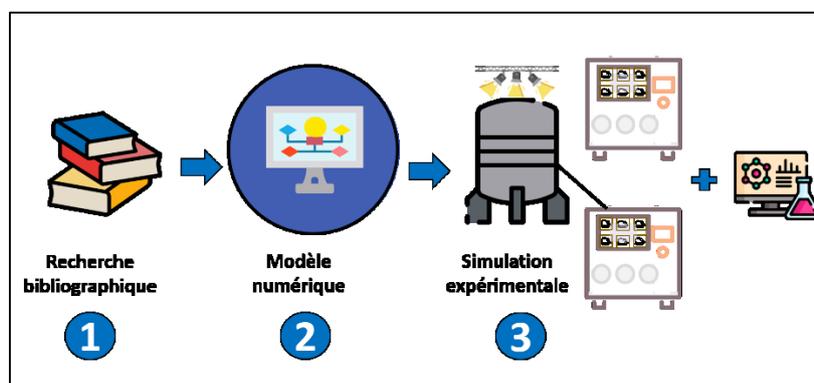


Figure 14 - Principales étapes de la stratégie de ce travail.

L'étape 1 consiste à mener des études bibliographiques sur les atmosphères cas d'étude et les polluants atmosphériques qui y sont mesurés. L'étape 2 consiste à faire un modèle numérique de la photochimie nécessaire pour la formation des polluants atmosphériques secondaires. L'étape 3 consiste à reproduire expérimentalement les atmosphères urbaines ciblées et à y exposer des modèles murins.

3.1.1. Identification des précurseurs gazeux

Établir une liste de précurseurs avec les concentrations relatives à chaque espèce est une étape clé pour se rapprocher le plus possible de la composition chimique réelle de l'atmosphère à simuler. Cependant, la composition de l'atmosphère varie quotidiennement en termes d'espèces et de concentrations. En fonction des différentes conditions climatiques et sources d'émission, les épisodes de pollution atmosphérique peuvent avoir une composition variée. Afin de constituer cette liste de précurseurs, nous nous basons sur plusieurs études ciblant les atmosphères urbaines de Paris et de Pékin.

Les émissions des véhicules et du trafic routier constituent une source majoritaire influençant la qualité de l'air à Paris et Pékin. L'isopentane représente près de 19% des émissions totales de COV dues au trafic routier à Paris. Le benzène, le toluène et les xylènes sont les composés aromatiques les plus détectés. Le toluène contribue à environ 20% des émissions totales de COV dues au trafic routier (**Ait-Helal et al., 2014**). Ces conclusions sont reprises par les travaux de **Baudic et al. (2016)**. Ils identifient l'isopentane et le toluène comme les deux espèces majoritaires dans un tunnel de la banlieue parisienne. L'isopentane représente près de 19% de la masse totale de COV mesurés avec une concentration moyenne de 8,7 ppb et le toluène contribue à plus de 19% avec une concentration moyenne de 7,1 ppb. L'isopentane et le toluène sont donc les deux marqueurs principaux des émissions dues au trafic routier (**Ait-Helal et al., 2014; Baudic et al., 2016**). Enfin, **Baudic et al. (2016)** soulignent que certains alcènes et alcynes légers contribuent à près de 5% de la masse totale de COV mesurés dans le tunnel parisien. Il s'agit par exemple de l'éthylène, du propène et de l'acétylène.

La combustion du bois pour le chauffage résidentiel constitue une source importante de COV dans les zones urbaines, surtout en hiver. Des hydrocarbures à C₂ tels que l'éthylène et l'acétylène (environ 80% des émissions totales), des composés aromatiques à C₆-C₈ ainsi que des espèces oxygénées (acétaldéhyde, acétone, méthanol, acétonitrile) sont considérés comme étant les composés majoritaires. L'acétylène et l'acétonitrile sont des traceurs de la combustion de biomasse (**Gaimoz et al., 2011; Baudic et al., 2016**). En Ile-de-France, plus de 55% des émissions de particules et 12% des émissions totales de COV sont dues à la combustion du bois pour le chauffage résidentiel (**Languille et al., 2020**).

À Pékin, la combustion des combustibles fossiles (dont le charbon) est la deuxième source d'émission de COV. Cette source émet des hydrocarbures aliphatiques, des composés aromatiques et des aldéhydes. Parmi ces composés existent l'acétylène, les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes) et l'acroléine (**Mozaffar & Zhang, 2020; Liu et al., 2021**).

Le **Tableau 6** représente les concentrations de COV oxygénés majoritaires (primaire et secondaire) mesurés à Paris dans le cadre des travaux de **Baudic et al. (2016)** ainsi qu'à Pékin dans le cadre des travaux de **Shao et al. (2009)**.

Tableau 6 - Concentrations moyennes (en ppb) des composés oxygénés majoritaires mesurés à Paris et Pékin.

COV	Baudic et al. (2016)	Baudic et al. (2016)	Shao et al. (2009)
	Paris ❄️	Paris ☀️	Pékin ☀️
	2010	2010	2005
Méthanol	4,5	2,8	11,7
Acétonitrile	0,7	0,3	Non mesuré
Acétone	2,1	1,6	4,4
Formaldéhyde	Non mesuré	Non mesuré	8,8
Acétaldéhyde	1,8	1,1	3,6
Méthacroléine	0,2	0,2	0,3

Sources : Tableau adapté de **Shao et al. (2009)** et **Baudic et al. (2016)**.

L'acétaldéhyde et le méthanol sont les COV oxygénés principaux à Paris. Ils contribuent à 10% de la masse totale de COV mesurés (**Ait-Helal et al., 2014; Baudic et al., 2016**). **Gaimoz et al. (2011)** montrent que le méthanol et l'acétone sont les deux composés oxygénés majoritaires à Paris.

D'autre part, **Yang et al. (2018)** identifient le formaldéhyde comme le composé carbonylé le plus abondant dans l'atmosphère de Pékin. Sa concentration moyenne est de 11 ppb. Ce composé contribue à lui seul à 39% de la concentration totale des 10 composés carbonylés les plus abondants mesurés dans le cadre de cette étude. L'acétone est le deuxième carbonyle le plus abondant avec une concentration moyenne de près de 7 ppb. Il est suivi de l'acétaldéhyde avec une concentration moyenne de plus de 5 ppb (**Yang et al., 2018**). **Liu et al. (2021)** ont également montré que l'acétaldéhyde a une concentration moyenne de l'ordre de 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (5,6 ppb) en 2016 à Pékin. Ces trois composés contribuent à près de 82% de la concentration totale des 10 composés carbonylés les plus abondants à Pékin.

Enfin, les travaux de doctorat de C. Gaimoz ont permis de déterminer la contribution des principales familles chimiques de COV à la masse totale de composés mesurés dans l'atmosphère de Paris et Pékin. L'isopentane, le toluène, le benzène, les m,p-xylènes, le propène et l'acétylène sont les alcanes, aromatiques, alcènes et alcynes principalement émis dans les atmosphères de ces deux villes (**Gaimoz *et al.*, 2011**).

Les COV précurseurs choisis dans le cadre de mes travaux de thèse sont donc l'isopentane, le propène, l'acétylène, le benzène, les m,p-xylènes, le toluène et l'acétaldéhyde.

3.1.2. Modèle de prédiction des concentrations des polluants gazeux

Suite aux études bibliographiques que nous avons effectuées, nous faisons un modèle numérique de la photochimie nécessaire pour la formation des polluants secondaires. Cette étape nous permet de prévoir les précurseurs à introduire dans la chambre CESAM afin de simuler les cibles de manière représentative. L'exécution du modèle prédictif « Master Chemical Mechanism » (MCM) permet d'estimer les concentrations de toutes les espèces gazeuses dans CESAM.

La **Figure 15** représente les sorties graphiques de ce modèle lors des simulations d'atmosphères urbaines représentatives de Paris, réalisées dans le cadre de la plateforme PolluRisk.

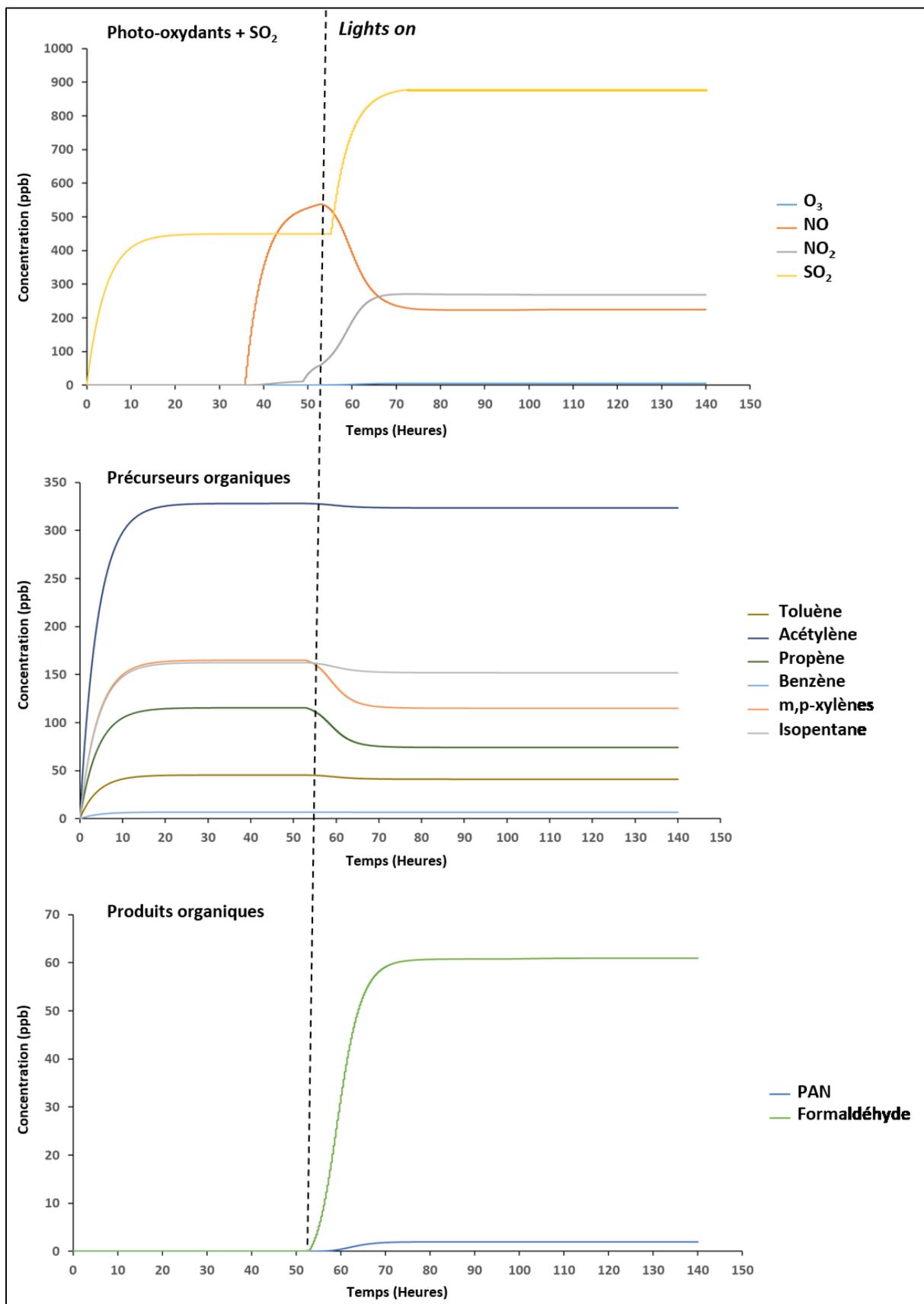


Figure 15 - Sorties graphiques du modèle numérique décrivant les concentrations photostationnaires des produits d'oxydation dans CESAM, 50 heures après l'injection des précurseurs organiques.

Dans le cas présenté, le modèle numérique prend en compte l'injection de 6 précurseurs gazeux dans la chambre de simulation : le toluène, l'acétylène, le propène, le benzène, le m-xylène et l'isopentane. Après 50 heures d'écoulement et de mélange des composés introduits dans la chambre, leurs concentrations atteignent les niveaux visés par l'étude bibliographique réalisée au préalable. Nous pouvons réduire la durée nécessaire au mélange des précurseurs initialement introduits à quelques heures en augmentant les concentrations et les flux de ces composés. Le modèle prend en compte les réactions formant différents produits gazeux et prédit ainsi leurs concentrations photostationnaires au bout de 8 à 9 heures de l'allumage des lampes du système d'irradiation (graphique du bas de la **Figure 15**).

Enfin, nous réalisons la simulation expérimentale de l'atmosphère ou de l'épisode de pollution atmosphérique cas d'étude pour y exposer les modèles murins, selon le protocole décrit à la fin de ce chapitre (cf. **section 3.6**).

3.2. La chambre de simulation atmosphérique CESAM

3.2.1. Description de la chambre de simulation atmosphérique CESAM

Dans cette première partie, je vais décrire les caractéristiques et les capacités de la chambre CESAM puisque c'est un élément central de la plateforme PolluRisk. **Wang et al. (2011)** ont développé cette chambre il y a une dizaine d'années, qui a depuis connu de nombreuses évolutions.

La chambre de simulation CESAM (**Figure 16**) est un réacteur cylindrique en acier inoxydable. Son volume est de 4,2 m³, ce qui permet de travailler avec de très faibles quantités de composés chimiques, similaires à leurs concentrations dans l'atmosphère réelle. CESAM est dotée d'un faible libre parcours moyen, l'influence des interactions du mélange réactionnel avec les parois de la chambre est limitée. Ceci permet de réaliser des études de vieillissement des aérosols en travaillant sur de longues durées pouvant aller jusqu'à 4 jours. Les instruments analytiques connectés à CESAM, ainsi que les prélèvements sur filtres opérés, induisent un prélèvement continu du mélange réactionnel de CESAM. Afin de compenser ces prélèvements, un débit d'air synthétique est introduit dans la chambre (débit de compensation). Cet air synthétique est constitué de 80% de diazote (Messer > 99,99% - H₂O > 5 ppmv) et de 20% de dioxygène (AirLiquide Alphagaz 1). Une surpression de 5-10 mbar est maintenue dans la chambre pour éviter la contamination de cette dernière par l'air extérieur.



Figure 16 - Vue de la chambre de simulation CESAM utilisée pour générer des atmosphères.

Cette chambre est bien entendu évacuée, le système de pompage permettant d'évacuer les composés gazeux et particulaires adsorbés aux parois de la chambre, en conditions d'humidité relative faible ou élevée. CESAM est également munie d'un ventilateur permettant d'homogénéiser efficacement le mélange réactionnel. Ainsi, suite à l'introduction des composés gazeux, leur temps de mélange dans la chambre est d'environ 1 minute (**Wang et al., 2011**).

Trois lampes à arc à haute pression de xénon de 6,5 kW (MH Diffusion® MacBeam™ 4000 résultant en un J_{NO_2} de $8,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) sont disposées symétriquement au-dessus de la chambre. Elles sont utilisées pour irradier le milieu réactionnel. Elles sont munies de filtres en Pyrex®. Ce matériau permet de réduire l'intensité des rayonnements ultraviolets (UV) (notamment pour la zone spectrale inférieure à 300 nm) et de reproduire ainsi le rayonnement solaire au niveau du sol et la photochimie dans la troposphère. Les spectres des lampes du système d'irradiation reproduisent d'une manière fidèle le spectre solaire entre 300 nm et 650 nm (**Figure 17**). Les parois de CESAM sont polies pour fournir une bonne réflexion de la lumière à l'intérieur de la chambre et améliorer l'homogénéité d'éclairage par le système d'irradiation (**Wang et al., 2011**).

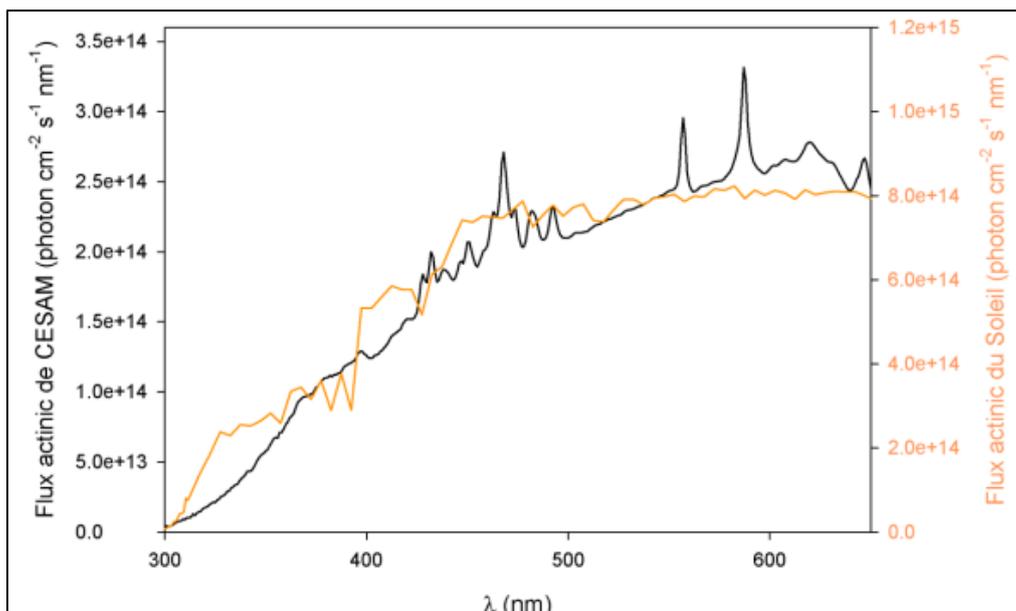


Figure 17 - Spectre des lampes xénon avec des filtres Pyrex® de 6,5 mm d'épaisseur comparé au spectre solaire déterminé par le modèle TUV NCAR (ensoleillement le 21 juin à midi à 45°N).

Source : Figure adaptée de **Wang et al. (2011)** dans le cadre des travaux de doctorat de **Lamkaddam (2017)**.

Comme j'utilise la chambre pour plusieurs jours avec l'irradiation, la température dans CESAM peut augmenter entraînant des conséquences sur les équilibres de partage entre les phases gazeuse et particulaire des espèces semi-volatiles. Ceci a par la suite un effet sur les processus de formation d'AOS. Afin d'éviter l'augmentation de la température, nous utilisons un système de régulation de la température. La chambre CESAM est donc dotée d'une double paroi qui permet la circulation d'un fluide caloporteur (mélange eau/éthylène glycol - 70/30), opéré par un cryothermostat (LAUDA Integral-T 10000 W). Ce système permet ainsi de réduire l'augmentation de la température causée par l'irradiation prolongée, et de la limiter à 1°C au maximum pour 5 heures d'éclairage.

3.2.2. Injection et génération des précurseurs gazeux et particulaires dans CESAM

Afin de reproduire les processus physico-chimiques qui se produisent dans les atmosphères urbaines, j'ai dû :

- 1°/ injecter en avant de la mise en place de l'équilibre photostationnaire différentes espèces gazeuses et particulaires choisies pour leurs caractères nécessaires à l'établissement de processus représentatifs,
- 2°/ générer des espèces clés (exemples : suies, poussières désertiques) pour les processus physico-chimiques atmosphériques.

La **section 3.2.2** présente donc l'ensemble des protocoles qui peuvent être utilisés dans ce cadre.

a. Injection de vapeur d'eau

Nous avons utilisé deux méthodes pour générer puis injecter la vapeur d'eau dans CESAM.

La première méthode est basée sur une génération de vapeur d'eau produite via un autocuiseur. Une fois l'ébullition de l'eau atteinte, on réalise une dépressurisation de cet autocuiseur. La vapeur d'eau est injectée dans CESAM via une ligne directe qui va de l'autocuiseur.

La seconde méthode consiste à chauffer un ballon rempli d'eau ultrapure et directement connecté à CESAM.

La première méthode sert à envoyer l'élément chimique d'eau dans le système. Alors que la seconde méthode a pour but de contrôler la stabilité de l'humidité relative (nous travaillons dans des conditions d'humidité relative entre 30 et 50%).

b. Injection d'un mélange de COV

Un cylindre de gaz comprimés est préparé selon nos besoins expérimentaux (cf. **section 3.1.1**). Certains COV moins volatils peuvent être introduits dans le cylindre en phase liquide, alors que d'autres ne peuvent l'être qu'en phase gazeuse. Pour préparer ce cylindre, nous injectons d'abord les composés liquides à l'aide d'une seringue micrométrique dans une bouteille d'azote B50 vidée. Puis, les composés gazeux sont directement injectés. Pour les composés à l'état gaz, chaque cylindre contenant un COV est **1°/** connecté au cylindre de mélange de COV et **2°/** balayé par de l'azote pur pour faciliter le transfert de la phase gazeuse. Après introduction de tous les COV, le cylindre est comprimé par un flux d'azote jusqu'à une pression de 23 bars. On connecte bien évidemment ce cylindre à la chambre pour permettre l'introduction des précurseurs. Un suivi de ce mélange est effectué, un contrôle du contenu de ce cylindre (quantité/qualité) est établi par des techniques analytiques telles que le PTR-ToF-MS.

c. Injection de particules inorganiques

Nous introduisons des particules inorganiques dites « d'ensemencement », car elles constituent une surface de contact favorisant la condensation des produits d'oxydation semi-volatiles afin de former les AOS. Ces particules inorganiques sont donc introduites en continu dans CESAM. Elles sont générées par nébulisation d'une solution de sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à 10^{-2} M à l'aide d'un atomiseur commercial (TSI, modèle 3075). Le sulfate d'ammonium est utilisé en raison de sa capacité à former des particules d'ensemencement de type sphérique. Etant donné que les particules générées sont humides, nous utilisons un dessiccateur (TSI, modèle 3062) rempli de gel de silice en aval de l'atomiseur et en amont de la chambre de simulation. Ceci permet de sécher les particules et de conserver la maîtrise de l'introduction de vapeur d'eau dans CESAM. Le dispositif décrit est représenté par la **Figure 18**. Deux vannes permettent de contrôler le flux de particules arrivant dans la chambre et par la suite de régler leur niveau en temps réel. La première vanne (**1**) permet de transférer directement les particules dans la chambre, alors que la seconde vanne (**2**) permet de réduire la quantité de particules transférées (par passage à travers un hépafiltre).

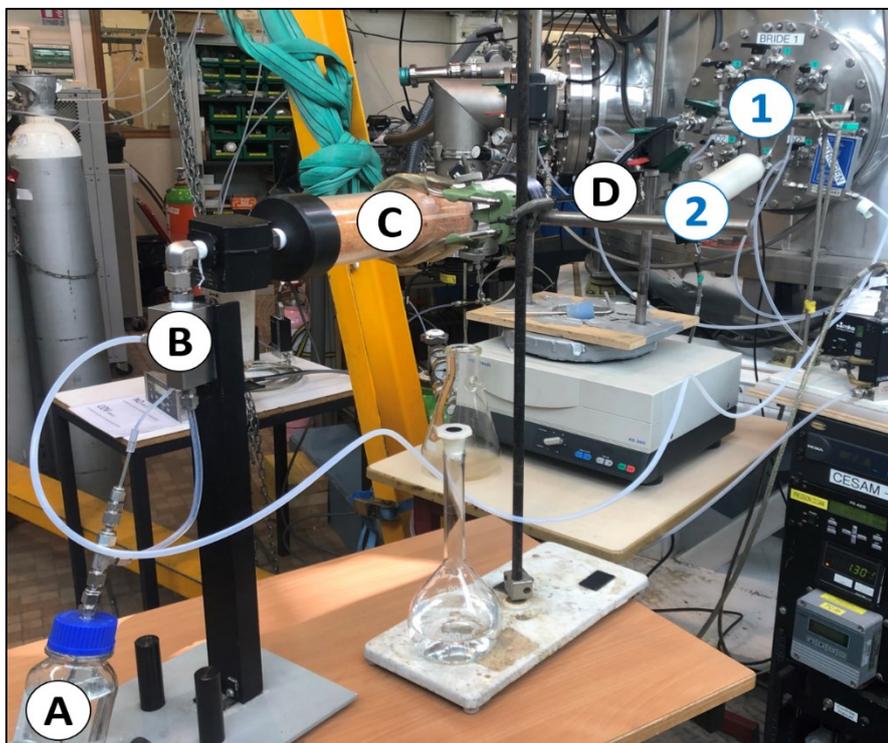


Figure 18 - Photographie du dispositif d'injection des particules de sulfate d'ammonium.

(A) est la solution de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (B) est l'atomiseur et (C) est le dessiccateur. Enfin, (D) est la ligne d'injection des particules vers CESAM, où l'on peut voir les vannes (1) et (2).

d. Injection de particules de suies

La simulation d'atmosphères urbaines implique la génération de particules émises par le trafic routier et par les combustions : les suies. À cette fin, nous utilisons un mini-CAST (modèle 6204-Type C), qui permet de générer des suies réelles par combustion du propane C_3H_8 (CAST = Combustion Aerosol Standard).

Pour produire des suies relativement stables dans le temps, la maîtrise des débits de gaz (C_3H_8 , N_2 , air comprimé) alimentant le mini-CAST sont les paramètres à contrôler (C_3H_8 : 30 ml/min ; N_2 : 2 l/min ; air comprimé : 5 l/min). Ces suies ne sont pas directement injectées dans CESAM, nous utilisons une chambre auxiliaire de 2 m^3 (« CESAMETTE », **Figure 19**). Cette chambre agit comme un « réservoir de suies », que nous injectons directement dans CESAM via une ligne directe et un débitmètre qui maintient constante l'injection (débit de 0,5 l/min). Le dispositif décrit est représenté par la **Figure 19**.

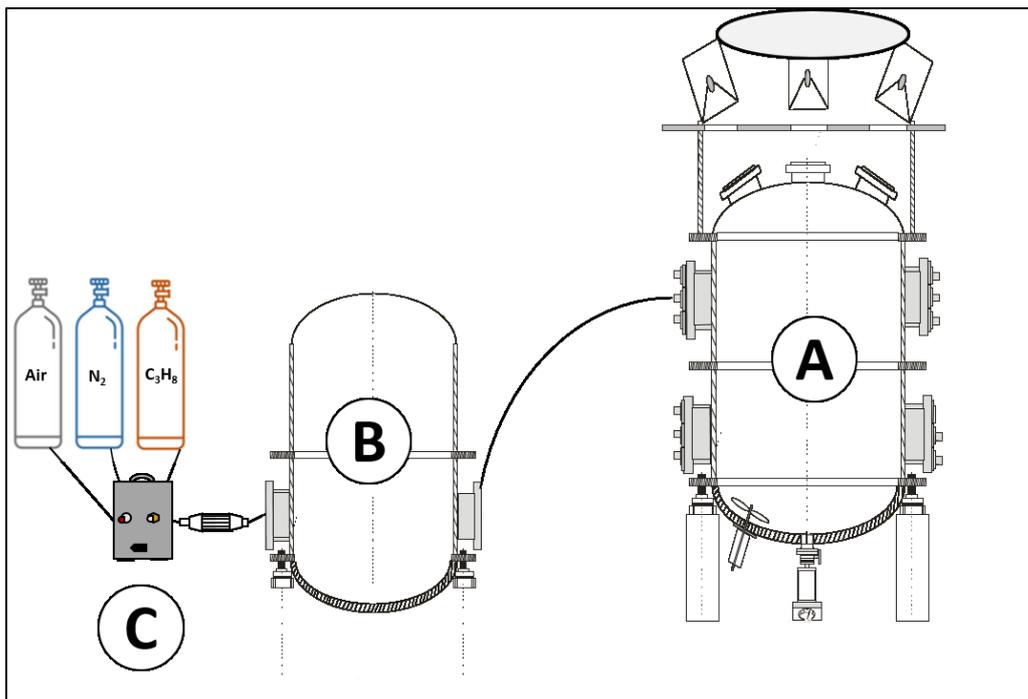


Figure 19 - Dispositif de génération et d'introduction des particules de suies dans CESAM.

(A) est CESAM, (B) est la CESAMETTE (réservoir) et (C) est le mini-CAST.

e. Injection de poussières minérales

Les poussières minérales sont des constituants des particules grossières et proviennent de sources diverses (érosion éolienne, gestion des terres agricoles, remise en suspension par le trafic routier ...). Les éléments minéraux constituant ces poussières ont des proportions qui varient notamment selon les sols à l'origine de leur émission. Parmi les poussières minérales, celles d'origine désertique contribuent à la composition chimique des aérosols émis dans les villes à proximité des déserts (cas de Pékin par exemple). Lors de leur transport, les poussières désertiques peuvent interagir avec d'autres espèces atmosphériques, y compris au sein des atmosphères urbaines. Elles peuvent ainsi contribuer aux transformations chimiques atmosphériques susceptibles d'avoir lieu.

Dans le cas des simulations d'atmosphères urbaines représentatives de Pékin, environ 15 g d'échantillon de sable du désert de Gobi (préalablement tamisés à 1000 μm), sont séchés dans un four à 100°C. Ce sable est ensuite placé dans une fiole à vide, connectée à la chambre. Cette fiole est fixée à une tamiseuse (Retsch AS 200) pour laquelle nous réglons la fréquence de vibration à 70 Hz pendant 5 minutes. Les particules en suspension dans l'entonnoir sont injectées dans la chambre en faisant passer un flux d'azote à 4 l/min (**Figure 20**). Nous réalisons cette injection une fois par jour de façon à simuler une tempête quotidienne de poussières désertiques pouvant avoir lieu à Pékin. L'ensemble de ce protocole a été qualifié par **Di Biagio et al. (2017)**. **Di Biagio et al. (2017)** indiquent également que la durée de vie des poussières minérales est seulement de quelques minutes dans CESAM.

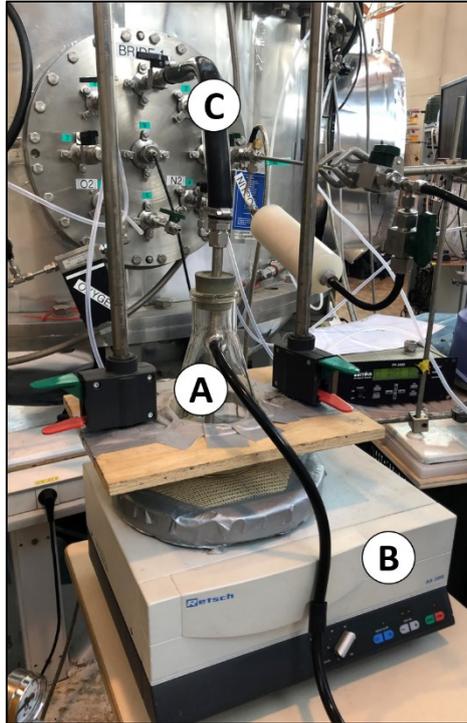


Figure 20 - Photographie du dispositif d'introduction des particules de poussières dans CESAM.

(A) est la fiole à vide contenant le sable désertique, (B) est l'agitateur et (C) est la ligne d'injection des particules vers CESAM.

3.3. Les dispositifs d'exposition des modèles précliniques : les isolateurs

Dans cette partie je vais décrire les caractéristiques des plus récents dispositifs d'exposition utilisés sur la plateforme PolluRisk. Ces dispositifs permettant d'héberger les modèles murins exposés aux situations atmosphériques simulées.

3.3.1. Caractéristiques techniques des dispositifs actuels et plus-values par rapport au précédent dispositif d'exposition

Nous utilisons deux isolateurs en acier inoxydable (I-Box+ Erlab, Noroit®), de volume 0,746 m³ chacun, pour l'exposition des modèles murins (**Figure 21**). Le premier isolateur, cible l'exposition des souris à la pollution atmosphérique simulée ; il est connecté à CESAM par une ligne directe en laiton en quart de pouce. Le second isolateur héberge les souris dites « témoin » ou « contrôle » et est alimenté par l'air filtré de la pièce.



Figure 21 - Vue d'un dispositif d'exposition (isolateur) utilisé pour héberger les modèles murins.

Ce dispositif est muni de trois gants pour déplacer les cages de souris, et d'un écran pour le contrôle de différents paramètres environnementaux (température, humidité relative, surpression et conditions jour/nuit).

Ces dispositifs remplacent l'armoire ventilée (©Techniplast) qui a été utilisée lors des premières expériences opérées avec la plateforme PolluRisk en amont de mes travaux de thèse (**Figure 22**).



Figure 22 - Vue du dispositif d'exposition précédent (armoire ventilée), ouvert.

J'ai rapporté ci-dessous une liste de plus-values liées au changement d'isolateur.

- **Nombre de sujets exposés** : Chaque isolateur permet d'héberger jusqu'à 19 cages réparties sur 3 étages, soit au maximum 95 souris. Par contre, l'armoire à souris ne pouvait contenir que 8 cages seulement, soit au maximum 40 souris.
- **Maintien des conditions stériles** : Désormais, nous utilisons un poste de sécurité microbiologique ou PSM pour l'entrée et la sortie des souris. Avant, l'utilisation de l'armoire ventilée avait lieu dans des conditions non stériles.
- **Suivi et contrôle des paramètres environnementaux** : Nous pouvons suivre et contrôler en direct les paramètres environnementaux mesurés au sein d'un isolateur : température, humidité relative (30-50%) et surpression par rapport à l'air extérieur. Nous arrivons à maintenir la température dans les isolateurs dans une gamme optimale pour les souris (22-25°C) en connectant les dispositifs d'exposition à un système externe de climatisation. Ce suivi et ce contrôle des paramètres environnementaux en temps réel n'étaient pas possible pour l'armoire ventilée.

- **Cycle jour/nuit** : Contrairement à l'armoire ventilée, pour laquelle nous allumons manuellement des lampes néons, nous pouvons régler les conditions jour/nuit d'exposition des organismes vivants selon des cycles bien définis (12 heures dans le cas des souris) dans les isolateurs.
- **Temps de résidence** : Le temps de résidence des polluants au sein de l'isolateur n'excède pas 5 minutes.

$$\frac{1}{\text{Temps de résidence (min)}} = \frac{\text{Débit de renouvellement d'air dans l'isolateur (l/min)}}{\text{Volume de l'isolateur (l)}}$$

$$\frac{1}{\text{Temps de résidence (min)}} = \frac{183 \text{ l/min}}{745,5 \text{ l}} = 0,245 \text{ min}^{-1} \rightarrow \text{Temps de résidence} = 4,07 \text{ min}$$

Alors que le temps de résidence des polluants au sein de l'armoire ventilée est de 25 minutes.

$$\frac{1}{\text{Temps de résidence (min)}} = \frac{\text{Débit de renouvellement d'air dans l'armoire ventilée (l/min)}}{\text{Volume de l'armoire ventilée (l)}}$$

$$\frac{1}{\text{Temps de résidence (min)}} = \frac{6,5 \text{ l/min}}{160 \text{ l}} = 0,04 \text{ min}^{-1} \rightarrow \text{Temps de résidence} = 25 \text{ min}$$

Le temps de résidence des polluants dans l'isolateur est inférieur à celui dans l'armoire ventilée. Ceci permet de réduire les interférences dues aux émissions des souris ainsi qu'à la dégradation de leur nourriture et de leur litière dans les cages.

Ces isolateurs sont alimentés principalement par de l'air ambiant épuré de ses polluants, à 100% pour l'isolateur « témoin » et de l'ordre de 90% pour l'isolateur « exposé », complété pour ce dernier par 10% du mélange simulé dans CESAM (*). L'épuration des polluants est opérée par filtration de l'air entrant, qui se fait par un système d'hépa-filtres permettant l'élimination des particules de plus de 0,3 µm de diamètre et de filtres de charbon actif pour piéger les composés gazeux (**Figure 23**). Les filtres nécessitent un changement régulier pour permettre une filtration efficace, surtout quand ils sont encrassés ou utilisés en continu pour une longue période.

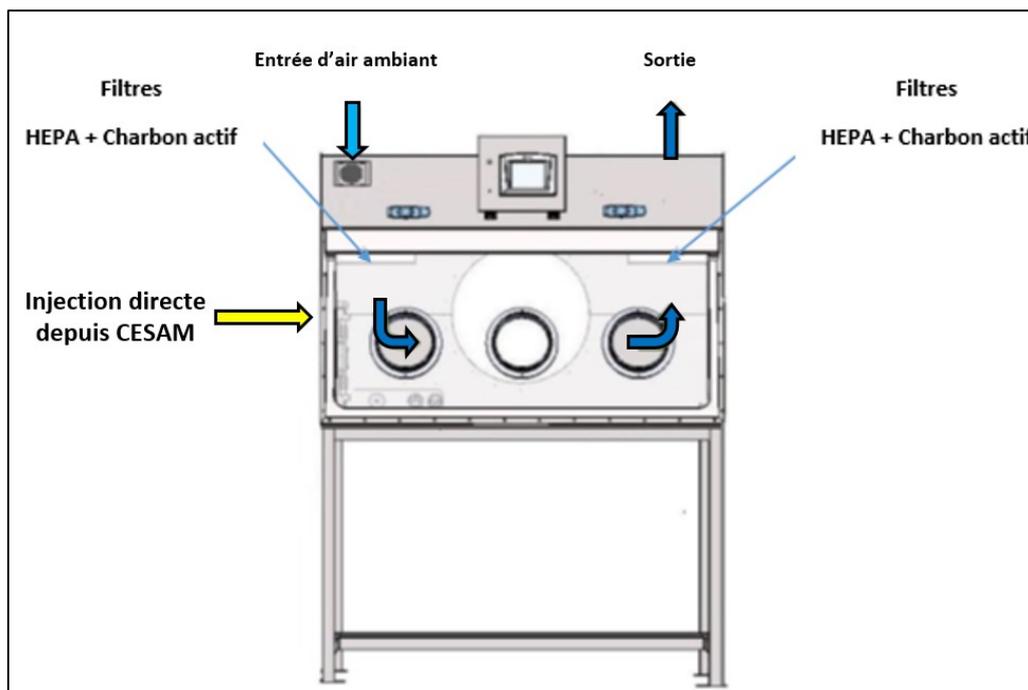


Figure 23 - Circulation des fluides dans les isolateurs, le renouvellement d'air opéré conduisant à un temps de résidence de l'ordre de 4 minutes. Des systèmes de filtration permettant de purifier les flux en polluants gazeux et particulaires.

() La dilution des atmosphères simulées implique des concentrations en polluants gazeux et particulaires plus importantes dans CESAM que lors des expériences précédentes (armoire), puisque c'est l'atmosphère résultante de la dilution qui doit rencontrer les valeurs cibles des simulations. De fait, le ratio observé entre les concentrations dans CESAM et les concentrations dans l'isolateur « exposé » se situent entre 10 et 20 (la connexion de CESAM vers l'isolateur exposé étant directe, cf. **Figure 23**).*

3.3.2. Dimensionnement des dispositifs d'exposition des souris

a. Étude de la stabilité de l'atmosphère des isolateurs après leur perturbation

L'introduction et la sortie des cages de souris perturbent l'atmosphère des isolateurs. L'objectif de ce test est de déterminer la durée nécessaire afin que les concentrations des polluants dans l'isolateur retrouvent leur niveau initial, avant ces perturbations.

Nous générons du monoxyde de carbone par combustion de granulés de bois dans un brûleur connecté à la chambre de simulation. Le CO est transféré vers l'isolateur exposé et mesuré grâce à un analyseur dont l'acquisition des données s'effectuent toutes les 60 secondes. Le graphe de la **Figure 24** représente la concentration du CO dans l'isolateur exposé en fonction du temps. À l'ouverture de l'isolateur pour l'introduction des cages dans l'isolateur (premier

pointillé rouge du graphe de la **Figure 24**), nous observons une diminution des concentrations de CO dans l'isolateur. Celles-ci augmentent de nouveau après la fermeture de l'isolateur (deuxième pointillé rouge du graphe de la **Figure 24**).

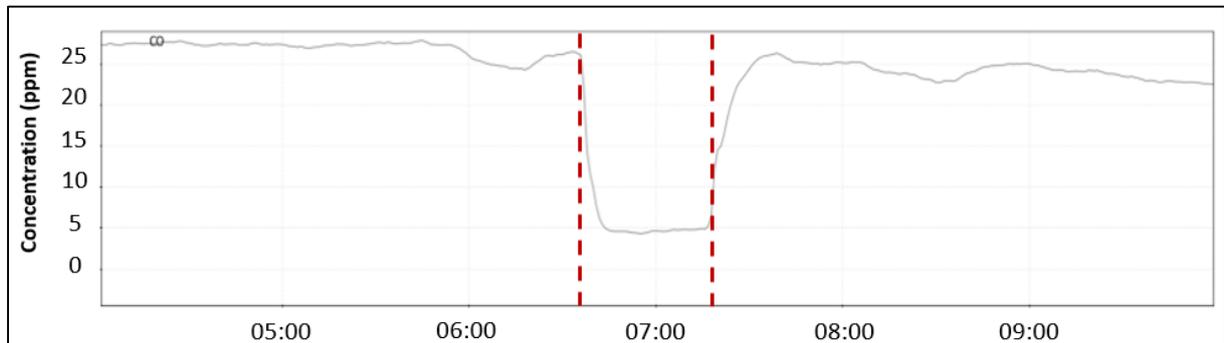


Figure 24 - Concentration du monoxyde de carbone dans l'isolateur « exposé » en fonction du temps, avant et après (pointillés rouges) sa perturbation (entrée de souris).

D'après la **Figure 24**, nous pouvons conclure que la durée nécessaire pour que les concentrations des polluants mesurées dans l'isolateur « exposé » retrouvent leur niveau initial avant les perturbations (liées à l'introduction et à la sortie des cages de souris) est de 20 minutes.

b. Transfert des particules de suies vers CESAM puis vers l'isolateur exposé

Ces tests visent à mesurer les concentrations de suies introduites dans la chambre de simulation CESAM, ainsi que les concentrations transférées vers l'isolateur « exposé ». Nous générons grâce au mini-CAST des particules de suies qui sont ensuite transférées à la CESAMETTE pour 180 secondes. Puis, les suies sont transférées dans la chambre de simulation d'une manière continue à un débit de 0,5 l/min (cf. **section 3.2.2**). La quantification des suies se fait grâce à un spectromètre de mobilité électrique (SMPS) couplé à un compteur de noyaux de condensation (CPC), connectés à la chambre et à l'isolateur « exposé ». L'acquisition des données par le SMPS s'effectue toutes les 180 secondes.

Les **Figure 25** et **Figure 26** représentent la concentration massique des particules de suies mesurées par le SMPS dans CESAM et dans l'isolateur « exposé ».

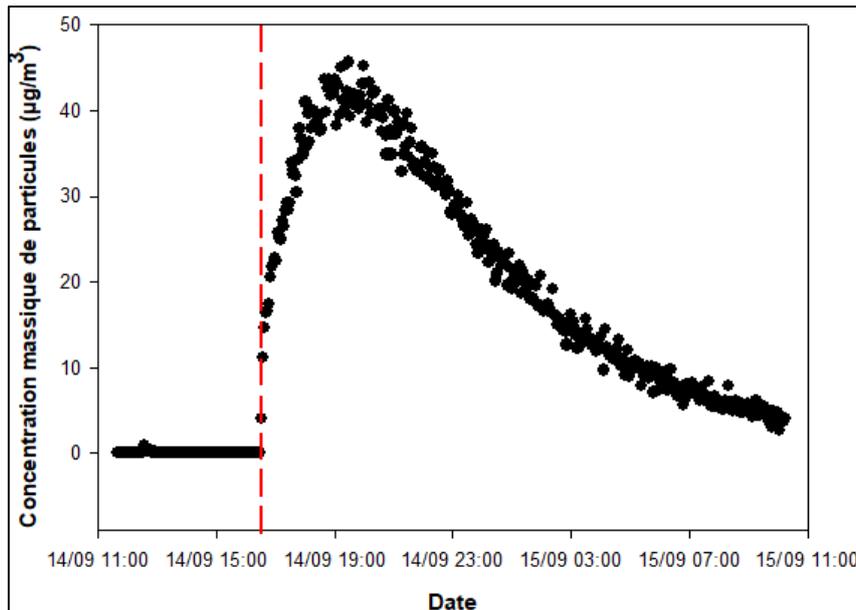


Figure 25 - Concentration massique des particules de suies en fonction du temps suite à leur introduction dans CESAM (initiation du transfert symbolisée par le pointillé rouge).

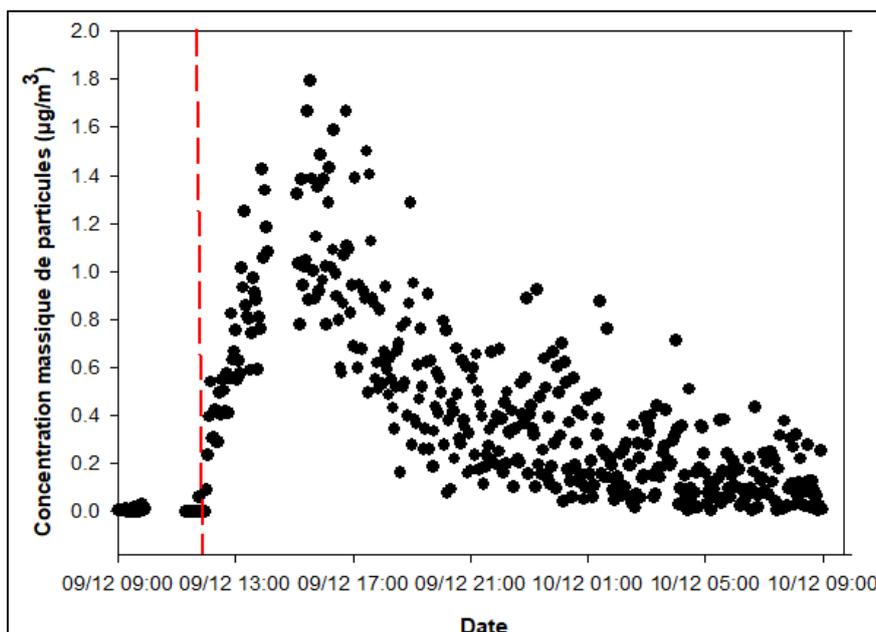


Figure 26 - Concentration massique des particules de suies en fonction du temps suite à leur transfert dans l'isolateur « exposé » depuis CESAM (initiation de ce second transfert symbolisée par le pointillé rouge).

Nous avons mené les tests dont les résultats sont représentés par les **Figure 25** et **Figure 26** à deux dates différentes, pour suivre l'évolution des particules en utilisant le même SMPS et ainsi réduire les incertitudes de mesure. Suite au transfert des particules de suies de la CESAMETTE dans CESAM, la concentration massique des particules de suies augmente pour atteindre un maximum au bout de 3 heures, et diminue de moitié au bout de 7 heures et demi

environ. La concentration maximale de suies est de 45 µg/m³ dans CESAM et de 1,8 µg/m³ dans l'isolateur « exposé ». La différence de concentration est due à la dilution au sein de l'isolateur. Il y a donc une décroissance rapide des concentrations de suies dans la CESAMETTE, et par conséquent dans CESAM puis l'isolateur « exposé », que l'on peut estimer notable après quelques heures. Pour y pallier, nous pouvons générer des particules de suies à plusieurs reprises à des intervalles réguliers sur une journée d'expérience.

c. Étude de la distribution des particules dans l'isolateur

Ce test permet d'étudier la distribution des particules et leur répartition dans l'isolateur.

Nous répartissons le nombre maximal de cages vides sur les trois étages de l'isolateur et nous y introduisons des particules de sulfate d'ammonium générées selon le protocole décrit dans la **section 3.2.2** de ce chapitre. Les concentrations de particules sont mesurées grâce au SMPS connecté à la chambre et au dispositif d'exposition par l'intermédiaire d'un manifold. Nous déplaçons, selon différentes positions dans l'isolateur, un tube souple inerte à l'extrémité de la ligne allant depuis le manifold et traversant le dispositif d'exposition. Ce tube traverse les grilles des cages pour être le plus proche possible du niveau de présence des souris et de leur inhalation des polluants atmosphériques. La mesure en un point dure en moyenne 30 minutes (durée nécessaire pour la stabilisation de l'acquisition des données).

Nous calculons un indice global noté « I_g » qui permet de déterminer les variations des niveaux de particules pour les différents points de mesure. Cet indice prend en compte le nombre de particules présentes à chaque point et il est calculé en appliquant la relation suivante :

$$I_g = \frac{\text{Nombre de particules au point } i}{\text{Nombre de particules au point max}} \times 100$$

Nous déterminons également deux sous-indices I₁ et I₂ correspondant au nombre de particules dont le diamètre est inférieur et supérieur à 100 nm respectivement, cette limite correspond aux particules ultrafines.

Nous calculons ensuite les différences du nombre moyen de particules entre deux points d'un même étage (intra-étage) et de deux étages différents (inter-étages), par la relation suivante :

$$\Delta_N (\%) = \frac{\bar{N}_1 - \bar{N}_2}{\bar{N}_2} \times 100$$

\bar{N}_1 et \bar{N}_2 correspondent aux nombres moyens de particules mesurées.

La **Figure 27** est une représentation schématique de l'isolateur « exposé » avec les 9 points de mesure du nombre de particules, répartis sur les 3 étages. Chaque point est accompagné des indices I_g (en noir), I_1 (en orange) et I_2 (en rouge).

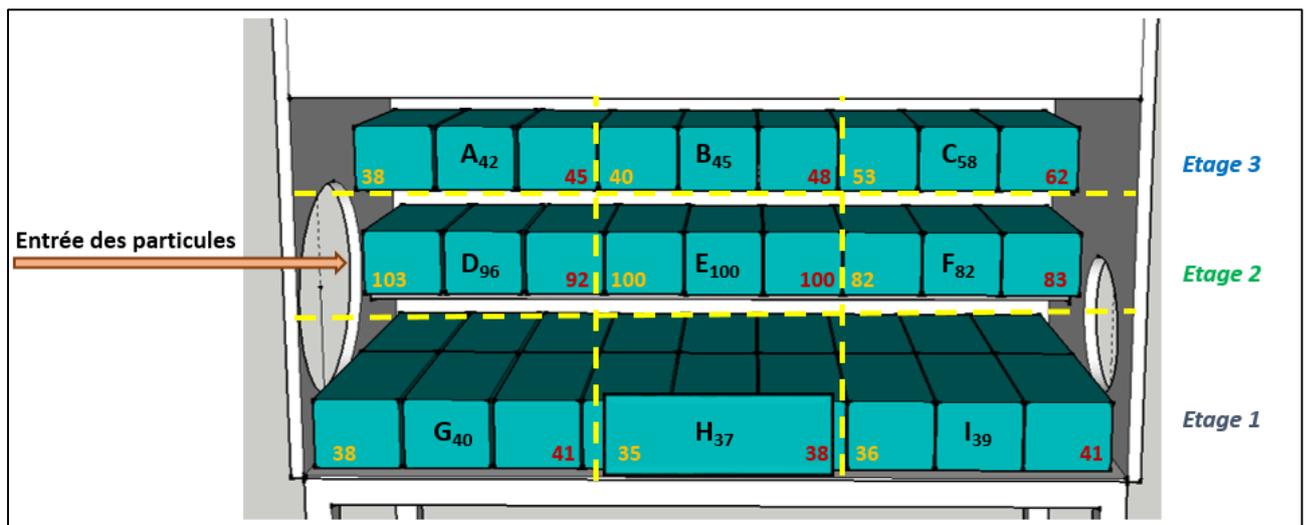


Figure 27 - Représentation schématique de l'isolateur « exposé » avec les points de mesure du nombre de particules (A-I) munis des indices I_g (noir), I_1 (orange) et I_2 (rouge).

Le point E est affecté de l'indice 100 puisqu'il s'agit du point où la concentration des particules est maximale. Il est considéré comme une référence lors du calcul des indices correspondant aux autres points de mesure.

L'introduction des particules transférées depuis CESAM vers l'isolateur se situe au point D. À ce point correspond l'indice I_1 le plus élevé, où la concentration des particules ultrafines est la plus importante. Les particules n'ont subi en ce point aucun processus d'agglomération ou de condensation.

Le **Tableau 7** présente les différences intra-étage du nombre moyen de particules entre deux points d'un même étage.

Tableau 7 - Différences du nombre moyen de particules entre deux points d'un même étage.

Etages	Points		Différences (%)
3	A	B	13
	A	C	4
	B	C	9
2	D	E	11
	D	F	1
	E	F	10
1	G	H	9
	G	I	6
	H	I	4

Le **Tableau 8** présente les différences inter-étages du nombre moyen de particules entre deux points de deux étages différents.

Tableau 8 - Différences du nombre moyen de particules entre deux points de deux étages différents.

Etages	Différences (%)	
1	2	55
1	3	20
2	3	43

La détermination de la distribution des particules dans l'isolateur constitue un moyen d'estimer l'exposition individuelle de chaque souris aux particules en fonction de l'emplacement des cages. Les mesures réalisées à l'aide du SMPS par l'intermédiaire de la ligne connectée au manifold s'effectuent au point E (point central dans l'isolateur) (**Figure 27**). En prenant ce point central comme référence, nous pouvons calculer le nombre de particules pour chacun des 8 autres points en fonction de leur indice global. Ainsi si la concentration mesurée au point E est de 12 000 particules/cm³ par exemple, celle-ci serait de 4 800 particules/cm³ au point G d'indice $I_g = 40$.

De plus, les différences entre deux points différents au sein d'un même étage sont en moyenne inférieures à 10%, et sont donc dans une limite acceptable. Ceci implique que les souris sont exposées à une concentration identique de particules lorsqu'elles sont placées dans des cages sur un même étage. Toutefois, une différence plus importante dépassant 10% est marquée entre les étages. Les concentrations de particules au deuxième étage sont les plus élevées en raison de leur injection directe par le point D et de la diffusion du flux dans l'isolateur à partir de ce point. Les différences du nombre de particules mesurées entre les étages 1 et 2 d'une part et les étages 2 et 3 d'autre part, sont ainsi plus élevées que la différence calculée entre les étages 1 et 3. Donc, les souris ne sont pas exposées aux mêmes

concentrations de particules lorsqu'elles sont placées dans des cages sur des étages différents. Ce résultat permet de guider les biologistes lors du placement des cages des modèles précliniques pour assurer une exposition dans des conditions reproductibles entre les différentes campagnes auxquelles ils participent.

3.4. La métrologie de la phase gazeuse

Une étape clé de ce travail consiste à identifier et analyser les produits d'oxydation en phase gazeuse. Ceci nous permet de valider les mécanismes d'oxydation impliqués et de qualifier les atmosphères simulées. Afin de mener ces analyses, nous utilisons des instruments analytiques variés connectés à la chambre et aux dispositifs d'exposition des modèles murins. C'est ainsi que la composition chimique en phase gazeuse est caractérisée à l'aide d'analyseurs commerciaux de gaz (NO_x, SO₂), d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) et d'un spectromètre de masse à ionisation par transfert de proton et analyse par temps de vol (PTR-ToF-MS).

Le **Tableau 9** synthétise les caractéristiques des différentes techniques analytiques mises en œuvre sur la plateforme.

Tableau 9 - Instruments et techniques analytiques permettant l'analyse de la phase gazeuse dans le cadre de la plateforme PolluRisk.

Instrument ou technique analytique - Référence	Espèces ou composés chimiques mesurés	Limite de détection	Prélèvement (Type - Résolution)
Analyseur d'O₃ - <i>Horiba® APOA 370®</i>	Ozone (O ₃)	0,5 ppb	Continu - Intervalle 1 minute
Analyseur de NO_x - <i>Horiba® APNA 370®</i>	Oxydes d'azote (NO et NO ₂)	0,5 ppb	Continu - Intervalle 1 minute
Analyseur de SO₂ - <i>Horiba® APSA 370®</i>	Dioxyde de soufre (SO ₂)	0,5 ppb	Continu - Intervalle 1 minute
PTR-ToF-MS - <i>Kore Technology LTD, Série II</i>	Composés organiques volatiles (COV) et composés organiques volatiles oxygénés (COVO) ayant une affinité protonique supérieure à celle de l'eau (691 kJ/mol)	100 ppt	Continu - Intervalle 1 minute
AirmoVOC (Utilisé lors d'une seule campagne)	Hydrocarbures à chaîne carbonée C ₂ -C ₆	0,1 ppb	Continu - Intervalle 38 minutes
GC-FID - <i>Perkin Elmer Clarus 680</i>	Hydrocarbures à chaîne carbonée C ₂ -C ₁₀	0,1 ppb	Continu - Intervalle 60 minutes

3.4.1. L'analyse des polluants indicateurs gazeux

Nous utilisons des analyseurs commerciaux qui nous permettent de mesurer des polluants gazeux réglementés, les mesures de leurs concentrations permettant de juger la pertinence de nos simulations par rapport aux atmosphères cas d'étude.

a. La mesure de la concentration d'ozone O₃

La mesure d'O₃ est basée sur l'absorption UV à son maximum, soit à une longueur d'onde de 254 nm. Des composés qui absorbent à la même longueur d'onde que l'ozone, à l'exemple de la vapeur d'eau, peuvent causer des interférences de mesure.

b. La mesure de la concentration des oxydes d'azote NO_x

La mesure des NO_x est basée sur la propriété de chimiluminescence de NO, initiée par la réaction entre NO et O₃. Le gaz analysé réagit avec de l'ozone généré au sein de l'instrument, puis les photons réémis (chimiluminescence) sont détectés à l'aide d'une photodiode selon les réactions **(14)** et **(15)** :

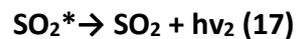
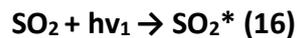


Une partie du NO₂ généré à la suite de la réaction **(14)** atteint l'état excité sous forme de NO₂*. Lorsque ces molécules excitées retournent à l'état fondamental selon la réaction **(15)**, une chimiluminescence est générée dans la gamme de longueurs d'onde de 600 à 3 000 nm.

L'intensité lumineuse est proportionnelle à la concentration en molécules de NO. L'appareil mesure cette intensité et calcule la concentration initiale en NO dans le gaz prélevé. Pour la mesure de NO₂, une autre ligne vise à convertir le NO₂ de l'échantillon prélevé (réduction) en NO, ce qui donne accès par le même principe à la concentration totale des NO_x (NO_x = NO + NO₂ converti). De la différence entre les concentrations de NO_x et les concentrations de NO découle de la concentration de NO₂. D'autres composés azotés, comme l'acide nitrique ou l'acide nitreux par exemple, peuvent causer des interférences de mesure.

c. La mesure de la concentration du dioxyde de soufre SO₂

La mesure du SO₂ est basée sur la propriété de fluorescence UV. Les molécules de SO₂ présentes dans le gaz prélevé sont excitées par un rayonnement ultraviolet. Elles émettent une fluorescence caractéristique dans la gamme de longueurs d'onde de 220 à 420 nm, qui est mesurée par l'instrument. Ce dernier calcule la concentration de SO₂ à partir des changements d'intensité de la fluorescence. Les réactions impliquées lors de cette méthode de mesure sont les suivantes :



La réaction **(16)** représente la formation d'un état excité des molécules de SO₂ qui ont absorbé une quantité d'énergie $h\nu_1$ par le rayonnement ultraviolet. La réaction **(17)** représente la désexcitation de ces molécules de SO₂ et leur retour à l'état fondamental tout en émettant une quantité d'énergie $h\nu_2$. La réaction **(18)** correspond à la décomposition des molécules de SO₂ par le rayonnement émis par les molécules excitées. La réaction **(19)** correspond à l'extinction, c'est-à-dire l'énergie perdue par les molécules excitées qui entrent en collision avec d'autres molécules. Certains hydrocarbures (exemple : m-xylène), le monoxyde d'azote et l'humidité relative peuvent causer des interférences de mesure.

3.4.2. L'analyse des Composés Organiques Volatiles

La complémentarité du GC-FID et du PTR-ToF-MS est nécessaire pour identifier une grande part des composés fonctionnalisés.

a. La chromatographie en phase gazeuse couplée au détecteur à ionisation de flamme (GC-FID)

La chromatographie en phase gazeuse couplée au détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) consiste à quantifier les hydrocarbures à chaîne carbonée C₂ à C₁₀, majoritairement non détectables par le PTRMS.

Une pompe permet le prélèvement des COV à un débit constant de 20 ml/min pendant 30 minutes. Les analytes sont collectés sur un piège ou « trap » refroidi à -30°C. Ce piège subit ensuite un chauffage très rapide à 40°C par seconde jusqu'à atteindre 300°C pendant 5 minutes. Le piège est purgé par le gaz vecteur qui est l'hélium. Les composés sont désorbés du trap et envoyés vers le GC où ils sont séparés et analysés. Les composés sont séparés sur deux colonnes capillaires en fonction de la taille de leur chaîne carbonée. Ainsi, les composés les plus légers qui ont une chaîne carbonée C₂ à C₆ sont séparés sur une colonne Al₂O₃/Na₂SO₄. Les composés les plus lourds qui ont une chaîne carbonée C₆ à C₁₀ sont séparés sur une colonne CP-sil-5CB à 100% de diméthylpolysiloxane.

Lorsque les composés arrivent en tête de la colonne CP-sil, ceux qui sont les plus légers et qui ne sont donc pas retenus sur cette colonne, sont transférés vers la deuxième colonne, qui est alors en charge de leur séparation, les composés les plus lourds étant séparés sur la première colonne. Tous les composés séparés sont détectés par le FID.

Le FID est alimenté par un flux d'air à 450 ml/min ainsi qu'un flux d'hydrogène à 45 ml/min. Il utilise une flamme hydrogène-air à 220°C que traversent les échantillons organiques. Lorsque les composés organiques brûlent dans cette flamme, des ions sont produits. Ces ions génèrent un signal électrique proportionnel à la quantité des composés brûlés. Ce signal est détecté par un électromètre et mesuré sous forme numérique résultant en un chromatogramme.

b. Le spectromètre de masse à ionisation par transfert de proton et analyse par temps de vol (PTR-TOF-MS)

L'intérêt de cette méthode est de caractériser chaque entité chimique par un signal en spectrométrie de masse univoque (signal m/z caractéristique de la structure moléculaire). Un transfert de proton a lieu entre une molécule d'eau protonée ou hydronium et une molécule de gaz si l'affinité protonique de ce dernier dépasse celle de l'eau, soit 691 kJ/mol. Les constituants de l'air comme le diazote (N_2), le dioxygène (O_2), l'argon (Ar) ou le dioxyde de carbone (CO_2) ont tous des affinités protoniques inférieures à celle de l'eau. Ils ne sont donc pas ionisés par cette méthode. Alors que la plupart des composés organiques volatiles ont des affinités protoniques supérieures à celle de l'eau. Ils sont donc ionisés avec peu ou pas de fragmentation et sont détectés par le PTR-ToF-MS dont le schéma est représenté par la **Figure 28**. L'ionisation de ces composés organiques peut être qualifiée d'ionisation « douce », soit de manière synthétique :

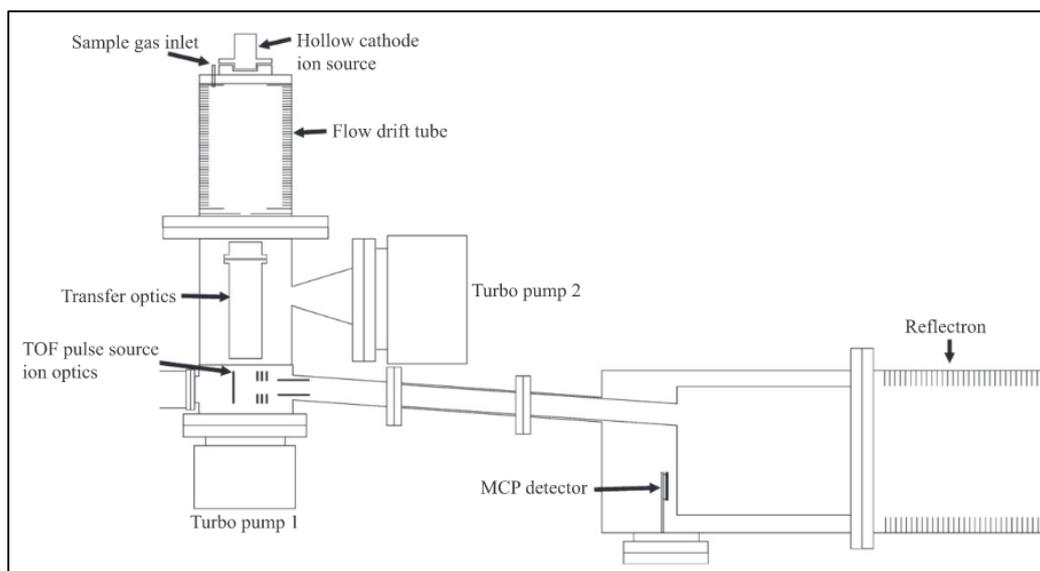


Figure 28 - Schéma du principe du PTR-TOF-MS (adapté de Kore Technology LTD, Série II).
Source : Pang (2015).

Le faisceau d'ions H_3O^+ est créé par une source d'ions (source de décharge lumineuse à cathode creuse). Ce faisceau d'ions est ensuite injecté dans le réacteur de transfert à une pression d'environ 1 mbar. Sous l'influence d'un champ électrique, les ions traversent le tube réacteur. Le gaz analyte est injecté dans le réacteur et les molécules subissent des collisions avec les ions H_3O^+ . Les ions sont accélérés vers l'extrémité de la section

PTR sous l'action d'un gradient de tension, chacun subissant une accélération qui lui est propre.

La valeur du champ électrique divisée par la densité de molécules de gaz donne le nombre de Townsend (E/n). Lorsque la valeur E/n est élevée, les molécules d'analyte peuvent entrer en collision trop énergiquement et entraîner une fragmentation. Cependant, si le rapport E/n est trop faible, les molécules d'eau dans le faisceau primaire commencent à former des amas ou clusters. Cet impact est moins efficace pour ioniser les molécules d'analyte. Les réactions parasites susceptibles d'avoir lieu peuvent être généralisées par les équations suivantes :



La présence de ces clusters de l'eau rend l'interprétation des spectres et l'identification des composés une étape assez compliquée. L'augmentation de l'énergie cinétique des ions en augmentant le champ électrique et par la suite l'utilisation d'un rapport E/n plus important permettent de résoudre ce problème. La gamme du nombre de Townsend favorable pour éviter la fragmentation des molécules organiques est de 120 à 140 T.

Les ions peuvent donc être détectés suivant leur temps de vol (résultant de l'accélération) correspondant à leur énergie cinétique. Le spectromètre de haute résolution ($\Delta M/M = 5000$) permet alors la séparation des ions en fonction de leur rapport de masse sur charge (m/z).

3.5. La métrologie de la phase particulaire

Afin de compléter l'étude des produits d'oxydation auxquels sont soumis les modèles murins, nous réalisons des analyses des concentrations des particules et de leur composition chimique. Le spectromètre de mobilité électrique (SMPS), le spectromètre de masse (ACSM) ainsi que des analyses hors ligne de la fraction organique permettent de répondre à cette finalité. Nos travaux montrent que l'analyse de la composition chimique de la phase particulaire grâce à l'ACSM et l'analyse SUNSET peuvent être complétées davantage. Des techniques analytiques de chromatographie couplée à la spectrométrie de masse permettent de caractériser les espèces chimiques fonctionnalisées de la fraction organique.

Ces instruments et techniques analytiques disposent de caractéristiques qui leur sont spécifiques et qui sont résumées dans le **Tableau 10**.

Tableau 10 - Instruments et techniques analytiques permettant l'analyse de la phase particulaire dans le cadre de la plateforme PolluRisk.

Instrument ou technique analytique - Référence	Mesure	Gamme de mesure	Prélèvement (Type - Résolution)
Analyses en ligne			
SMPS : <i>DMA (TSI modèle 3080)</i> <i>CPC (TSI modèle 3025)</i>	Distribution granulométrique des particules	19,5 - 881,7 nm (Diamètre de mobilité)	Continu - Intervalle 3 minutes
ACSM - <i>Aerodyne</i>	Composition chimique des particules - Espèces non réfractaires (Sulfate SO ₄ , Ammonium NH ₄ , Nitrate NO ₃ , Organiques, Chlorure Cl)	40 nm - 1 µm (Diamètre de mobilité)	Continu - Intervalle 6 minutes
Analyses hors ligne effectuées sur les filtres prélevés			
Analyse OC/EC - <i>Sunset Laboratory Inc.</i>	Analyse de la fraction carbonée - Concentrations massiques en carbone organique (OC) et carbone élémentaire (EC)	Toutes les tailles de particules	Prélèvement sur filtre - 2 heures
SFE-GC-MS - <i>GC (Perkin Elmer Clarus 680)</i> <i>MS (Perkin Elmer Clarus SQ 8C)</i>	Analyse moléculaire de la fraction organique - Espèces semi volatiles à faible poids moléculaire		
UPLC-QToF-MS - <i>UPLC (ACQUITY UPLC I- Class Waters)</i> <i>MS (Vion IMS Q-ToF Waters)</i>	Analyse moléculaire de la fraction organique - Espèces semi volatiles à haut poids moléculaire		

3.5.1. La détermination de la distribution en taille et de la concentration des particules

Le SMPS est constitué de deux compartiments :

- l'analyseur à mobilité différentielle (DMA) (TSI, modèle 3080),
- le compteur de particules (CPC) (TSI, modèle 3025).

Le DMA sépare les particules selon des classes de taille. La **Figure 29** est une représentation schématique simplifiée du fonctionnement de cet analyseur.

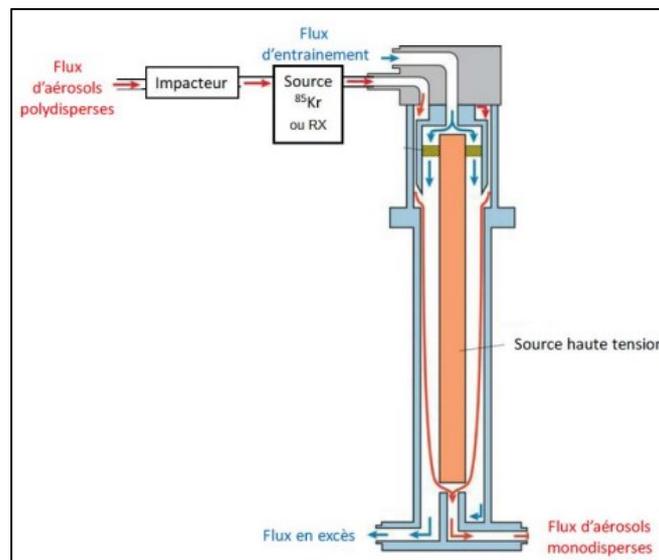


Figure 29 - Schéma de fonctionnement du DMA (TSI, Modèle 3080).

Les particules polydisperses traversent d'abord un impacteur ayant un diamètre de coupure ou « cutoff diameter » de $4,57 \mu\text{m}$ permettant d'éliminer toutes les particules de diamètre supérieur. Les particules qui sortent de l'impacteur sont chargées grâce à une source à rayons X ou radioactive de ^{85}Kr jusqu'à atteindre un état d'équilibre de charges. Quand cet état d'équilibre est atteint, un flux d'air propre et laminaire appelé flux d'entraînement ou « sheath flow rate » entraîne la circulation des particules à travers le DMA. Selon les recommandations techniques de TSI et dans le but d'avoir une bonne résolution, le débit du flux d'entraînement (q_{sh}) doit être 10 fois plus élevé que le débit du flux d'aérosol (q_a) ($q_{sh} = 10 q_a$). Les particules sont ensuite sélectionnées en fonction de leur mobilité électrique, notée Z_p et qui est donnée par l'équation suivante :

$$Z_p = \frac{n \cdot e \cdot C_u}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_{p,m}}$$

n correspond au nombre de charges, e correspond à la valeur de la charge, C_u correspond au facteur de Cunningham (facteur de correction qui dépend de la taille des particules, il s'applique aux particules fines), η correspond à la viscosité de l'air et $D_{p,m}$ correspond au diamètre de mobilité électrique des particules.

Les particules monodisperses échantillonnées atteignent ensuite le CPC dont le principe de fonctionnement est représenté par la **Figure 30**. Les particules non sélectionnées sont évacuées du DMA par le flux d'air en excès.

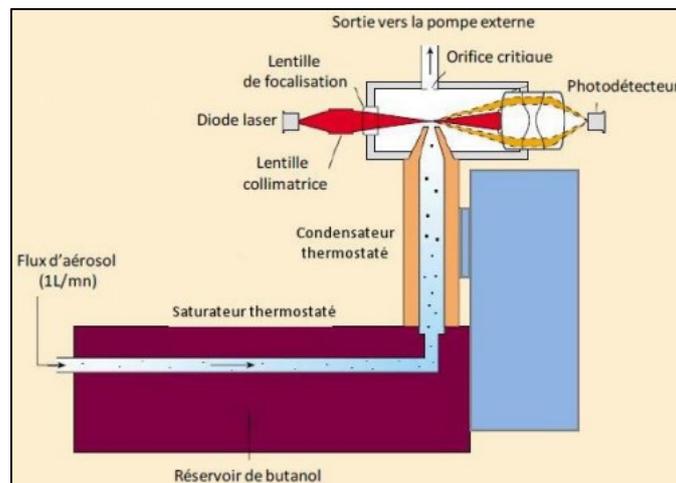


Figure 30 - Schéma de fonctionnement du CPC (TSI, Modèle 3025).

Le CPC est composé d'un réservoir de butanol chauffé à 45°C, ce qui le rend saturé en vapeurs de butanol. Ces vapeurs traversent ensuite le condensateur refroidi et se condensent sur les particules qui augmentent alors de taille. Une source lumineuse de diode laser agit sur les particules et provoque leur diffusion dans le système. Un photodétecteur détecte ces particules et les compte.

La détermination de la distribution granulométrique des particules implique la prise en compte de leur forme, leur porosité et de leur masse volumique selon l'hypothèse où les particules sont supposées sphériques et non poreuses. La concentration massique des particules (C_m) peut être alors estimée à partir de la concentration en nombre (N) et du diamètre géométrique (D_i) de chaque classe de taille (i) et de la masse volumique (ρ).

$$C_m = \sum_i N_i \times \frac{\pi}{6} \times D_i^3 \times \rho$$

3.5.2. L'analyse de la composition chimique des aérosols

a. L'analyse par le spectromètre de masse ACSM

L'ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor) (**Figure 31**) est un instrument analytique qui fonctionne grâce à un spectromètre de masse. Il permet de suivre en temps réel les concentrations massiques des composantes non réfractaires (c'est-à-dire les espèces qui sont volatiles à 600°C) des particules submicroniques ou $PM_{1.0}$. L'ACSM permet ainsi la quantification des sulfates (SO_4^{2-}), des nitrates (NO_3^-), de l'ammonium (NH_4^+), de la matière organique (OM) et des chlorures non marins (Cl^-). De plus, cet instrument assure une séparation et quantification des matières particulaires organiques en fonction de leur source. Par exemple, il distingue entre les HOA, en Anglais « Hydrocarbon-like Organic Aerosols », liés aux sources primaires de combustion et OOA, en Anglais « Oxygenated Organic Aerosols », liés aux sources d'aérosols organiques secondaires.

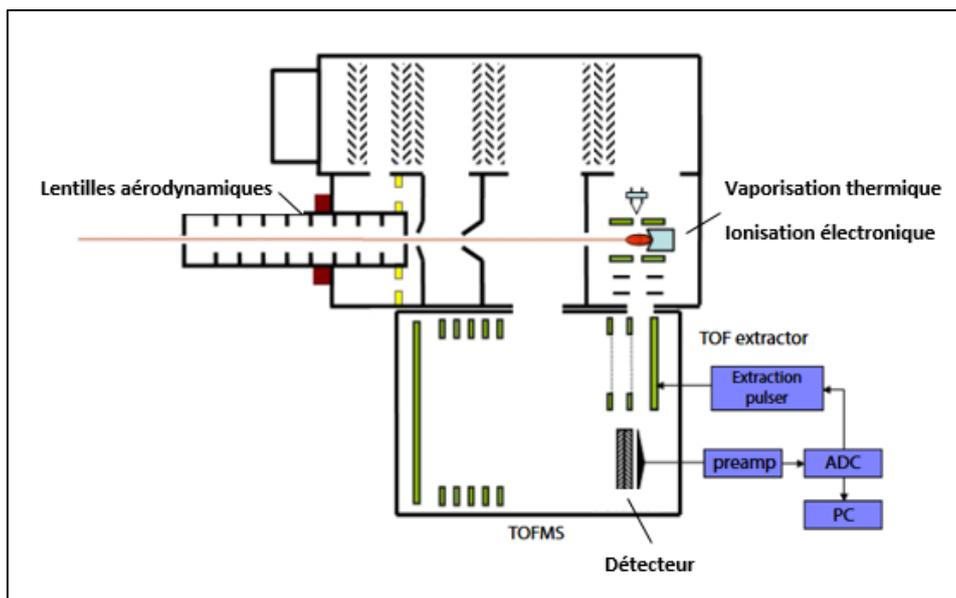


Figure 31 - Schéma de fonctionnement de l'ACSM (Aerodyne).

Source : Fröhlich *et al.* (2013).

L'air est échantillonné à travers une ligne de prélèvement à un débit de 3 l/min. Une partie du flux est prélevée à 0,08 l/min à travers un orifice critique. Ce flux est ensuite dirigé vers un système de lentilles aérodynamiques. Celles-ci disposent d'un diamètre de coupure des $PM_{2.5}$ à 1 μm . L'orifice critique permet de contrôler le débit de l'échantillonnage. Les lentilles aérodynamiques consistent en une série d'ouvertures à diamètre décroissant. Elles

permettent de focaliser les particules submicroniques dans un faisceau étroit dans la chambre à vide de l'ACSM, tandis que les gaz divergent.

À la sortie de la chambre à vide, le faisceau de particules impacte une surface de tungstène poreuse et chauffée à 600°C. Les particules non-réfractaires sont alors vaporisées puis ionisées par impact électronique. Les électrons (70 eV) permettant l'ionisation sont émis par un filament en tungstène disposé perpendiculairement au faisceau de particules dans la zone de vaporisation.

Les ions fragmentés sont séparés et détectés par un spectromètre de masse en fonction de leur rapport m/z. Le **Tableau 11** présente les principaux fragments détectés par l'ACSM ainsi que les rapports de masse sur charge mesurés.

Tableau 11 - Fragments majoritaires et rapports de masse sur charge correspondants détectés par l'ACSM.

Espèces chimiques	Fragments détectés	m/z correspondants
Sulfates (SO₄²⁻)	SO ⁺ , SO ₂ ⁺	48, 64
Nitrates (NO₃)	NO ⁺ , NO ₂ ⁺	30, 46
Ammonium (NH₄⁺)	NH ⁺ , NH ₂ ⁺ , NH ₃ ⁺	15, 16, 17
HOA (C_xH_y)	C _x H _y ⁺	41, 43, 55, 57, 69, etc.
OOA (C_xH_yO_z)	C ₂ H ₃ O ⁺ , CO ₂ ⁺ , etc.	43, 44, etc.
Eau	O ⁺ , HO ⁺ , H ₂ O ⁺	16, 17, 18

Source : Allan *et al.* (2004).

Enfin, **Matthew, Middlebrook, et Onasch (2008)** ont montré qu'une fraction des particules non réfractaires ne se vaporise pas au niveau du vaporisateur. Celle-ci rebondit sur le four et n'est donc pas détectée. La cause de ce phénomène est principalement liée à l'augmentation de la teneur en eau particulaire. Un sécheur (le plus souvent un sécheur à membrane Nafion) est généralement maintenu à l'entrée de la ligne de prélèvement et permet la réduction de la teneur en eau.

b. Le prélèvement des particules sur filtres

Dans le but d'étudier la composition chimique des aérosols organiques secondaires (données complémentaires à l'ACSM), nous réalisons des prélèvements sur filtres des particules formées dans CESAM une fois par jour, et ceci d'une façon quotidienne pendant toute la durée d'une expérience. Les analyses chimiques hors ligne permettent de quantifier le carbone organique des aérosols et d'identifier les espèces secondaires formées.

Nous réalisons alors le montage représenté par la **Figure 32**, comprenant un dénudeur à feuilles de charbon actif, un porte-filtre et une pompe permettant d'aspirer une partie du mélange dans CESAM.

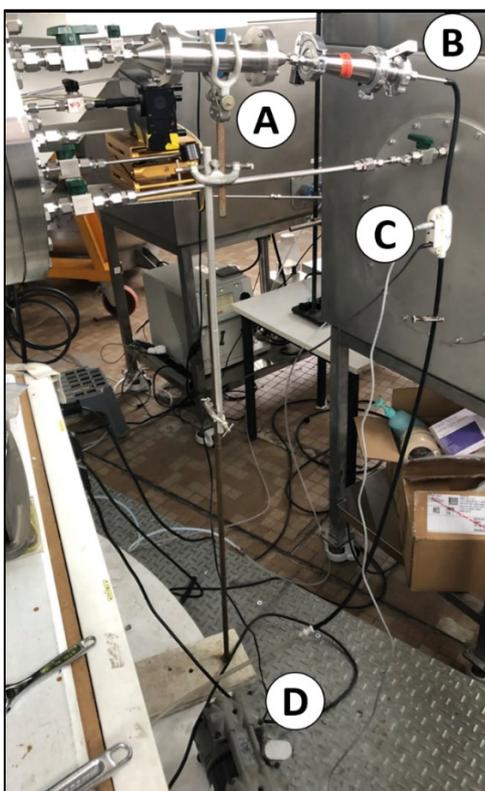


Figure 32 - Photographie du montage de prélèvement des particules sur filtres réalisé dans le cadre de mes travaux de thèse.

(A) est le dénudeur, (B) est le porte-filtre, (C) est le débitmètre et (D) est la pompe.

Les filtres en quartz utilisés (Pall corporation, diamètre 47 mm) sont adaptés pour analyser la fraction organique. Le quartz possède une grande résistance aux solvants organiques et inorganiques ainsi qu'aux températures élevées, allant jusqu'à 950°C. Toutes les manipulations des filtres s'effectuent sous la hotte à flux laminaire. Les filtres sont pyrolysés à 500°C pendant 8 heures avant chaque expérience afin d'éliminer toute trace

d'impureté. Ils sont ensuite maintenus dans du film aluminium, également pyrolysé au préalable, sous la hotte à flux laminaire pour éviter toute contamination. Le dénudeur est disposé en amont du porte-filtre afin de piéger toutes les espèces gazeuses volatiles et les espèces oxydantes telles que l'ozone ou les radicaux OH. Les prélèvements effectués sont ainsi limités à la phase particulaire uniquement. Nous effectuons nos prélèvements sur filtres pendant 2 heures pour un débit de 3 l/min mesuré par un débitmètre connecté au montage (TSI, série 4100).

Nous réalisons, de plus, un prélèvement « blanc CESAM » qui correspond au filtre sans présence d'AOS déposés dessus, c'est-à-dire avant l'injection des précurseurs organiques dans la chambre (seul l'air synthétique est présent dans la chambre). Un filtre « blanc congélation » pour lequel aucun prélèvement n'est effectué est aussi conservé. Il permet d'éliminer les sources de contaminations externes pouvant être présentes sur les autres filtres. Nous conservons l'ensemble des filtres après prélèvement au congélateur à -18°C dans du film aluminium pyrolysé.

Connaissant le débit moyen et la durée de prélèvement nous déterminons le volume prélevé :

$$\text{Volume prélevé (m}^3\text{)} = \text{Débit moyen (l/min)} \times \text{Durée de prélèvement (min)} \times 10^{-3}$$

Le volume prélevé calculé nous permet d'estimer la masse de particules prélevées dans CESAM sur chaque filtre. Ceci est fait en prenant en compte la concentration massique de particules dans CESAM déterminée par le SMPS pour la même période de prélèvement :

$$\text{Masse de particules prélevées (}\mu\text{g)} = \text{Concentration massique (}\mu\text{g/m}^3\text{)} \times \text{Volume prélevé (m}^3\text{)}$$

Nous utilisons cette masse lors dans le cadre des analyses thermo-optiques pour la quantification du carbone organique et carbone élémentaire.

En fonction des expériences, le ratio de transfert entre CESAM et l'isolateur « exposé » est de 10-20 pour les particules. Nous utiliserons ce ratio pour estimer les concentrations d'OC et d'EC dans l'isolateur « exposé ».

c. L'analyse thermo-optique du carbone organique (OC) et carbone élémentaire (EC) par le SUNSET

Dans le but de mesurer les concentrations massiques en carbone organique et carbone élémentaire déposés sur les filtres, nous utilisons l'analyseur thermo-optique (Sunset Laboratory Inc.). L'analyseur est constitué du four ainsi que du compartiment comprenant le FID, le méthaneur et les régulateurs des débits de gaz. À ces parties s'ajoutent les bouteilles de gaz (Air, hélium (He), He/O₂, CH₄/He) et le générateur d'hydrogène, indispensables pour conduire l'analyse. Le montage de l'analyse thermo-optique est représenté par la **Figure 33**.

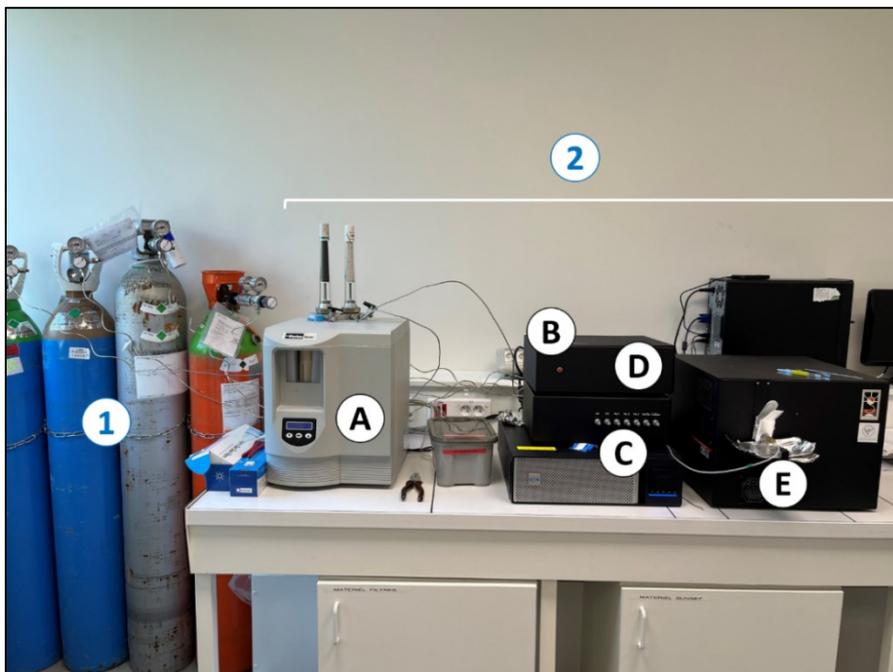


Figure 33 - Montage de l'analyse thermo-optique du carbone organique et carbone élémentaire.

(1) est l'ensemble de bouteilles de gaz utilisées lors des analyses. (2) est le compartiment comprenant le générateur d'hydrogène (A), le FID (B), les régulateurs des débits de gaz (C), le méthaneur (D) et le four d'analyse (E).

À l'aide d'un découpeur, nous effectuons un poinçon au niveau du filtre qu'on appelle « punch », dont la surface est de 1,5 m². Ce punch est analysé pendant 20 minutes dans le four pour permettre la désorption du EC et de l'OC, selon le protocole « EUSAAR2 ».

Suite à la purge du four à l'hélium, un gradient de température permet l'augmentation de la température du four à 870°C. Il se produit alors une désorption thermique du carbone organique qui s'oxyde en CO₂, en présence du dioxyde de manganèse MnO₂ selon la réaction :



Le CO₂ est balayé hors du four dans le flux d'hélium et mélangé avec de l'hydrogène gazeux. Ce mélange traverse un catalyseur au nickel chauffé où le CO₂ est réduit en méthane, qui est ensuite mesuré à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme. Une fois le gradient initial de température complété, le four est refroidi à 550°C.

Un second gradient de température est alors initié dans le flux de gaz oxydant (hélium/oxygène). Le carbone élémentaire est oxydé à la surface du filtre et passe ensuite dans le four oxydant. Le carbone élémentaire est détecté de la même manière que le carbone organique.

Une partie du carbone organique peut être pyrolysée lors du premier gradient de température. Cela peut commencer à se produire à partir d'une température de 300°C selon les composants organiques retenus sur le filtre. Cette pyrolyse du carbone organique entraîne une sous-estimation du OC et une surestimation du EC si elle n'est pas corrigée.

d. L'analyse moléculaire de la fraction organique

I. L'extraction par fluide supercritique couplée à la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse (SFE-GC-MS)

L'extraction par fluide supercritique couplée à la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse SFE-GC-MS (**Figure 34**) (instrument de la « plateforme régionale d'analyse multi-milieux des micro-contaminants » (PRAMMICS)), a été développée dans le cadre des travaux de **Chiappini *et al.* (2006)** et a été utilisée par **Lamkaddam *et al.* (2019)**.



Figure 34 - Dispositif expérimental de la SFE-GC-MS.

(A) est le GC-MS (A) et (B) est la pompe de CO₂.

Le système de la SFE-GC-MS est formé d'une pompe de dioxyde de carbone (CO₂) (Teledyne ISCO D-Series pump controller Model 260D), d'un chromatographe en phase gazeuse (GC) (modèle : Clarus 680) permettant la séparation des composés et d'un spectromètre de masse (MS) (modèle : Clarus SQ 8 C) pour leur détection (instrument Perkin et Elmer).

La pompe Teledyne génère du CO₂ sous une pression de 300 bars et chauffé à 60°C. Dans ces conditions, nous pouvons générer du CO₂ supercritique. Un fluide supercritique dispose de propriétés physiques intermédiaires entre un liquide et un gaz. Ce type de fluide a un pouvoir de solvation très élevé et similaire à celui des liquides ainsi que des propriétés de diffusion proches de celles des gaz. Le CO₂ supercritique permet une solvation efficace des espèces retenues sur les filtres.

Toutefois, compte tenu de son caractère apolaire, le CO₂ supercritique a une faible capacité à extraire les composés polaires. Il s'agit notamment des acides carboxyliques et alcools qui présentent un ou plusieurs hydrogènes labiles dans leurs structures. Par conséquent, pour réduire cette polarité et améliorer l'extraction par le CO₂ supercritique, nous réalisons une étape de dérivatisation au préalable de notre analyse. Celle-ci consiste à utiliser un agent de dérivatisation qui est la N,O-Bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide ou BSTFA, qui entraîne la substitution de l'hydrogène labile des acides et alcools par un groupement triméthylsilyl –Si(CH₃)₃. Le mécanisme d'action de la BSTFA est présenté par la **Figure 35 (Chiappini *et al.*, 2006; Lamkaddam *et al.*, 2019).**

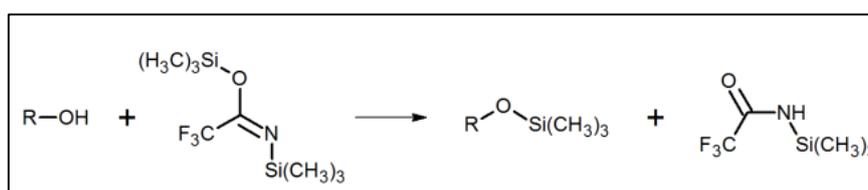


Figure 35 - Mécanisme de dérivatisation des composés contenant des hydrogènes labiles par la BSTFA.

Le filtre en quartz, auquel nous injectons 5 µl d'une solution de BSTFA et 5 µl d'une solution de deux étalons internes à 25 µg/ml, est introduit dans la cellule d'extraction en acier inoxydable. Les étalons internes sont le tridécane (99%, Sigma Aldrich) et l'acide ortho-toluique (99%, Acros Organics). Ils permettent de corriger les erreurs et les dérives dues à l'instrument. Les étalons internes sont choisis de façon à ce qu'ils ne soient pas co-élués avec l'un des composés retenus sur le filtre pour éviter toute surestimation lors de la quantification.

La cellule est ensuite mise en place dans le four d'extraction alimenté par le CO₂ à une pression de 300 bar et à une température de 60°C. Il s'agit de l'étape d'extraction statique qui dure 40 minutes et qui vise à solvater tous les composés retenus sur le filtre. L'étape d'extraction statique est suivie de l'extraction dynamique qui dure 15 minutes. Les composés sont alors piégés dans l'injecteur de la colonne chromatographique refroidi à -20°C par un flux d'azote liquide. Cette étape permet également l'évaporation du CO₂ par détente et son évacuation par la sortie de split (**Figure 36**).

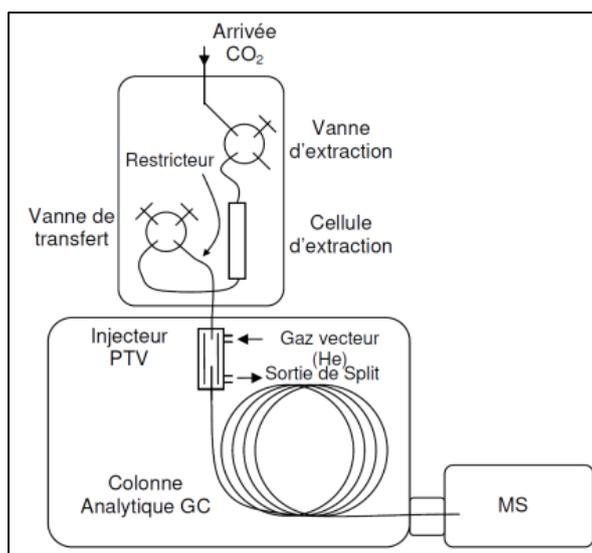


Figure 36 - Système analytique de la SFE-GC-MS.

L'analyse GC débute par un balayage thermique de l'injecteur qui permet d'augmenter rapidement sa température, de -20 à 280°C en 2 minutes. Les composés passent alors en phase gazeuse et sont injectés dans la colonne chromatographique. La séparation des analytes a lieu dans la colonne chromatographique selon leur polarité et leur affinité à la phase stationnaire. Le chromatographe disponible dispose d'une colonne de silice « DBWAX » (colonne Resteck Rxi-5Si/MS, L = 60 m, diamètre interne = 0,25 mm). Le gaz vecteur utilisé est l'hélium avec un débit maintenu constant à 1 ml/min. La température du four est fixée suivant un gradient. D'abord, la température est de 60°C pendant 30 minutes, puis elle augmente de 60°C à 280°C selon une rampe de température de 5°C/min et enfin, elle atteint un plateau à 280°C pendant 7 minutes.

L'analyse GC est suivie d'une détection par le spectromètre de masse (quadrupôle) qui fragmente et ionise les composés par impact électronique à 70 eV. La gamme de rapport m/z pouvant être détectée par notre système analytique s'étend de m/z 50 à m/z 300. Cette gamme correspond à l'analyse des composés semi volatiles et de faible poids moléculaire. L'analyse SFE-GC-MS dure en totalité 81 minutes (**Chiappini et al., 2006; Lamkaddam et al., 2019**).

II. La chromatographie liquide ultra performante couplée à la spectrométrie de masse (UPLC-QTOF-MS)

Dans le but d'analyser l'ensemble des composés organiques présents en phase particulaire à l'échelle moléculaire, nous avons recours à la chromatographie liquide ultra performante (ACQUITY UPLC I-Class (Waters)) couplée au spectromètre de masse Vion IMS Q-TOF (Waters) muni d'une source électrospray (ESI) ou UPLC-QToF-MS (**Figure 37**). Cette technique concerne les composés de plus haut poids moléculaire, non détectés par la SFE-GC-MS.

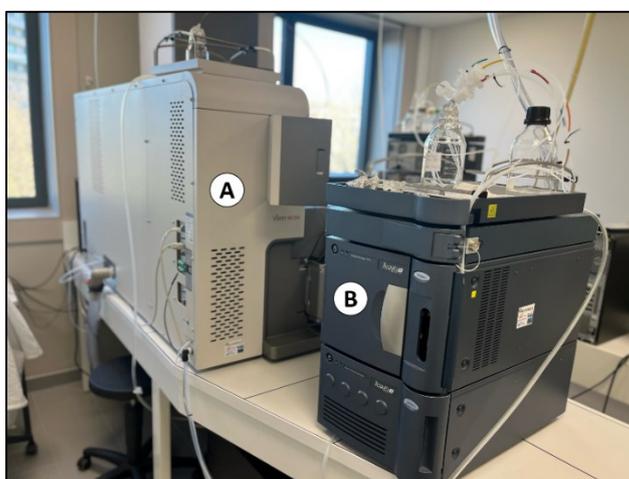


Figure 37 - Dispositif expérimental de l'UPLC-QToF-MS.

(A) est la MS et (B) est l'UPLC.

L'analyse par UPLC-QToF-MS nécessite des étapes préliminaires avant toute séquence analytique. Celles-ci comprennent :

- 1°/ La solubilisation des échantillons,
- 2°/ Le séchage des échantillons sous un flux d'azote,
- 3°/ La remise en solution des échantillons.

Nous découpons les filtres (parties non utilisées pour les analyses SUNSET et SFE-GC-MS) en petits morceaux et nous les transférons dans des flacons contenant 4 ml d'acétonitrile chacun. L'extraction des filtres s'effectue alors à température ambiante à l'aide d'un agitateur (Mini Shaker, VWR) réglé à 1000 tours par minute, pendant 30 minutes. Les échantillons extraits sont filtrés à 0,2 μm (adaptation d'un filtre 0,2 μm sur une seringue en verre sans son piston).

Les extraits sont ensuite évaporés sous un flux d'azote grâce à un système d'évaporation « N-Evap 12 positions (Organomation) ». Ce système permet d'évaporer 12 échantillons simultanément dans des conditions de température et de débit contrôlés. Le système d'évaporation est alimenté par un flux d'azote grâce à un générateur « CALYPSO 35 L/MIN (FDGS-i) ». Le débit d'azote est réglé à 4 l/min pour une pression de 2 bars à l'entrée de l'évaporateur. Chacune des 12 voies d'extraction est munie d'une arrivée de la ligne d'azote. Celle-ci comprend une aiguille en téflon pour permettre le transfert de l'azote dans les flacons à analyser. Les échantillons sont remis en solution en y introduisant 200 µl d'un mélange d'acétonitrile/eau ultrapure (50/50). Les vials d'analyse sont ensuite conservés au congélateur à -18°C jusqu'à leur analyse par UPLC-QToF-MS.

Une séquence analytique est lancée d'une manière automatique par le logiciel de traitement des chromatogrammes et spectres de masse « UNIFI ». Les analyses sont réalisées en phase inverse, sur une colonne « Acquity UPLC BEH » (C18 2,1 x 100 mm 1,7 µm (Waters)) équipée d'une précolonne « Acquity UPLC BEH » (C18 VanGuard 130A 1,7 µm 2,1 mm x 5 mm hybride (Waters)). L'analyse se fait selon un gradient de phase mobile composée de deux solvants organiques :

- Solvant A : Acide Formique/H₂O (0,1/99,9)
- Solvant B : Acide Formique/Acétonitrile (0,1/99,9).

Ce gradient de la phase mobile est présenté dans la **Figure 38**.

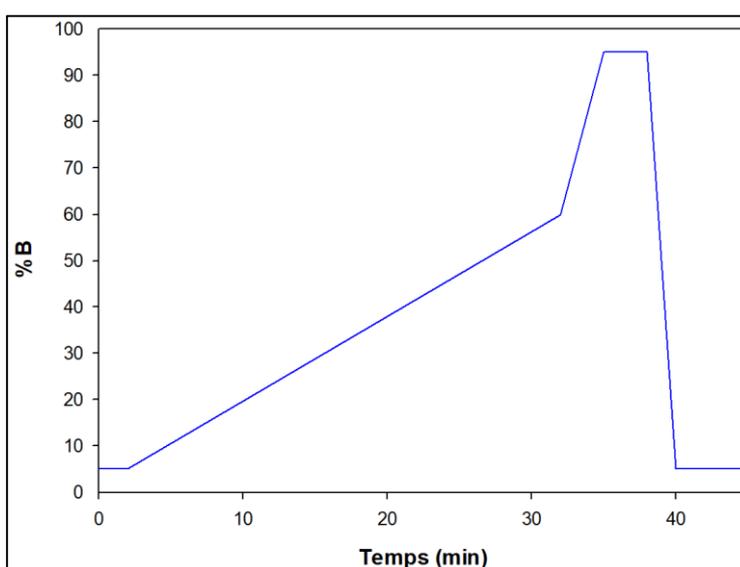


Figure 38 - Gradient de la phase mobile d'une analyse UPLC-QToF-MS.

Les échantillons sont injectés en triplicatas de 2 μ l/réplica. Les séries de réplicas comprennent des injections de blanc solvant (acétonitrile/eau - 50/50), de « blanc congélo » et d'échantillons à analyser.

Le « Vion » combine les performances de la mobilité ionique et de la spectrométrie de masse à temps de vol (Q-ToF). Il permet ainsi des mesures avec une haute résolution dépassant 30 000. Il assure une précision de 2 ppm sur les mesures de masses exactes et de 2% sur les mesures de CCS (mobilité ionique). L'analyse se fait en mode négatif ESI (-) où l'ion détecté a une masse égale à la masse du composé d'origine moins la masse d'un proton. La limite de masse détectable est assez élevée (allant de m/z 50 à m/z 1000). Ce type de détecteur génère une impulsion électromagnétique qui agit sur les ions fragmentés et leur impose une vitesse de déplacement proportionnelle à leur masse. Lorsque la masse varie légèrement entre deux fragments, la vitesse de déplacement varie par la suite et il en découle une séparation des fragments selon la distance qu'ils parcourent.

3.6. Protocoles de simulation d'atmosphères urbaines (plateforme PolluRisk)

Nous commençons toute campagne expérimentale par la vérification de l'état de propreté de la chambre de simulation afin d'éviter toute contamination potentielle par des composés restant adsorbés aux parois de CESAM. La chambre de simulation est ensuite pompée jusqu'à atteindre un vide poussé de 10^{-4} mbar. Puis, nous remplissons la chambre par 800 mbar d'azote fourni par l'évaporation de l'azote liquide contenu dans un réservoir de 225 l et 200 mbar d'oxygène fourni par une bouteille commerciale d'oxygène (Airliquide, Alphagaz 1), afin de créer de l'air synthétique (mélange N_2/O_2 - 80/20). La régulation de l'humidité relative dans le réacteur est maintenue à 35-40%. La vapeur d'eau est introduite dans la chambre par dépressurisation d'un autocuiseur commercial.

Nous ajustons le débit de régulation à une valeur comprise entre 16 et 20 l/min pour compenser la diminution de pression dans la chambre et la maintenir à une pression atmosphérique. Ce débit est fixé pour une surpression dans CESAM de 5 - 10 mbar par rapport à la pression atmosphérique.

Puis, nous introduisons dans CESAM le mélange d'intérêt de COV précurseurs préalablement préparé. Les concentrations de ces COV sont déterminées de façon à avoir des niveaux stables de polluants atmosphériques dans la chambre, tout en étant les plus représentatives d'une atmosphère urbaine ou d'un épisode de pollution atmosphérique réels. Les COV précurseurs sont choisis sur la base de leur nature et non de leur concentration, car il existe des milliers d'espèces dans l'atmosphère (espèces abondantes, entraînant des impacts sur la santé et présentes dans les différentes atmosphères types étudiées). Au bout de 50 heures d'injection des COV, le NO est introduit dans la chambre.

La masse d'air est soumise à l'irradiation artificielle pendant la durée de résidence dans la chambre (environ 4 heures), simulant la photochimie troposphérique qui forme des polluants secondaires. Les particules inorganiques de sulfate d'ammonium introduites grâce au dispositif décrit dans la **section 3.2.2** de ce chapitre constituent des surfaces de contact pour la condensation des produits issus de l'oxydation des COV lors de la formation des AOS.

Dans le cas des expériences dédiées à la simulation de situations atmosphériques représentatives de Pékin, nous introduisons dans la chambre un débit continu de SO_2 (0,15 -

0,2 l/min) fourni par un cylindre préparé pour nos besoins. En outre, nous générons des particules de suies qui sont transférées dans la chambre auxiliaire et injectées une fois par jour dans CESAM. De plus, nous introduisons des particules de poussières minérales provenant du désert de Gobi, situé au nord-ouest de Pékin, pour simuler une tempête de poussières désertiques impactant la capitale chinoise (ces phénomènes naturels surviennent fréquemment, notamment aux printemps, et affectent la qualité de l'air à Pékin). Les étapes de génération et d'introduction de ces particules sont décrites dans la **section 3.2.2** de ce chapitre.

Avant chaque expérience, les deux dispositifs d'exposition sont désinfectés par du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). L'introduction des souris dans les isolateurs dure environ 15-20 minutes et la fermeture des dispositifs correspond au temps initial (t=0) des expériences d'exposition. Les souris sont hébergées dans des cages (5 souris/cage) au sein des deux isolateurs. Ces cages contiennent de la litière propre, de la nourriture et de l'eau (dans des biberons) pour les souris. Nous contrôlons pour toute la durée d'exposition (3-7 jours) la température (22 - 25°C) et l'humidité relative (30 - 50%) à l'intérieur des isolateurs. Les conditions jour/nuit d'exposition des souris sont automatiquement ajustées dans les isolateurs selon des cycles bien définis de 12 heures.

L'atmosphère simulée est surveillée et caractérisée par différents instruments et techniques permettant l'analyse des phases gazeuse et particulaire (cf. **sections 3.4 et 3.5** de ce chapitre). La **Figure 39** illustre le protocole de simulation d'une atmosphère urbaine représentative de Pékin grâce à la plateforme PolluRisk.

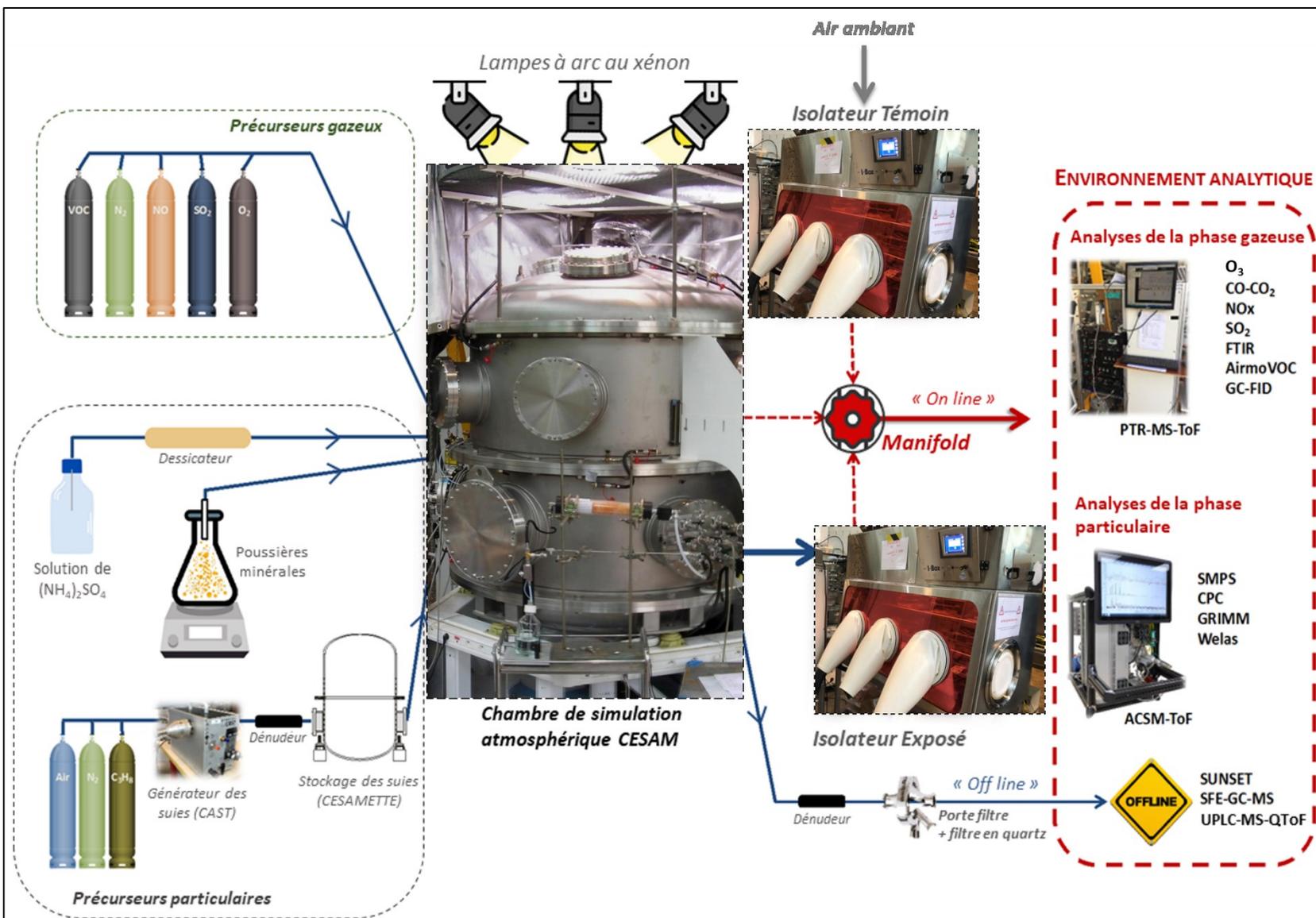


Figure 39 - Protocole de simulation d'une atmosphère urbaine représentative de Pékin grâce à la plateforme PolluRisk.

Dans l'ensemble, nous avons mené 8 expériences différentes entre octobre 2020 et mars 2022, dans le cadre de mes travaux de doctorat. Le **Tableau 12** présente les différentes expériences et les atmosphères cas d'étude simulées.

Tableau 12 - Liste des simulations atmosphériques opérées grâce à la plateforme PolluRisk.

Campagne expérimentale	Durée d'exposition	Situations atmosphériques simulée
PolluRisk#6_Oct	7 jours	Paris ☀️ - Hors pic de pollution particulaire
PolluRisk#6_Nov	3-7 jours	Paris ❄️ - Hors pic de pollution particulaire
PolluRisk#7	3-7 jours	Pékin ☀️ - Hors pic de pollution particulaire
PolluRisk#8	3-7 jours	Pékin ☀️ - Hors pic de pollution particulaire
PolluRisk#9	3 jours	Paris ☀️ - Hors pic de pollution particulaire
PolluRisk#10	3-7 jours	Pékin ☀️ - Pic de pollution particulaire
PolluRisk#11	3 jours	Pékin ❄️ - Pic de pollution particulaire
PolluRisk#12	3-7 jours	Pékin ❄️ - Pic de pollution particulaire

❄️ correspond aux conditions hivernales ☀️ correspond aux conditions estivales

CESAM, les isolateurs « exposé » et « témoin » ainsi que les instruments analytiques sont connectés par des lignes en inox à un manifold ou connecteur en verre. Le manifold facilite ainsi les commutations ou switch entre les différents compartiments de mesure grâce à des vannes manuelles à trois voies.

Chapitre 4 - Résultats et discussions

Dans ce chapitre, tous les résultats des analyses en ligne (phases gazeuse et particulaire) correspondent aux mesures effectuées dans l'isolateur « exposé », à l'exception de la première section dédiée à la qualification des mesures opérées dans l'isolateur « témoin » lors des différentes campagnes. Par contre les résultats des analyses hors ligne (filtres) correspondent aux mesures effectuées sur CESAM. Ces résultats sont donc « projetés » en terme de concentrations estimées dans l'isolateur via des calculs basés sur le ratio de dilution évoqué dans la **section 3.3.1**.

4.1. Atmosphères de l'isolateur « témoin » (ou isolateur de référence)

Le **Tableau 13** présente les concentrations moyennes de NO₂, SO₂ et PM₁ mesurés dans l'isolateur « témoin ».

Tableau 13 - Concentrations moyennes de NO₂, SO₂ et PM₁ mesurés dans l'isolateur « témoin » lors des simulations PolluRisk#6_Oct - PolluRisk#12.

Simulations \ Polluants	NO ₂ (ppb)	SO ₂ (ppb)	PM ₁ (µg/m ³)
PolluRisk#6_Oct	3,63 ± 0,68	-	1,31 ± 1,6
PolluRisk#6_Nov	1,48 ± 1,56	-	0,04 ± 0,05
PolluRisk#7	0,96 ± 0,18	0,88 ± 0,19	0,19 ± 1,17
PolluRisk#8	1,87 ± 0,69	1,41 ± 0,47	0,84 ± 3,46
PolluRisk#9	4,21 ± 0,68	-	0,29 ± 1,25
PolluRisk#10	4,6 ± 1,35	1,04 ± 0,4	0,3 ± 1,08
PolluRisk#11	1,09 ± 1,36	2,55 ± 0,58	0,42 ± 1,87
PolluRisk#12	4,21 ± 1,8	1,1 ± 0,55	0,57 ± 1,37

Notre stratégie de travail consiste à maintenir une atmosphère contrôlée dont la matrice est similaire (paramètres environnementaux identiques) que celle de l'isolateur « exposé » (PolluRisk#6). Cependant, pour les simulations suivantes, l'isolateur « témoin » est uniquement alimenté par l'air ambiant épuré en raison de la détection de signaux de NO₂ et SO₂ (**Tableau 13**). Ce choix de stratégie est détaillé dans la partie qui suit. Nous avons couplé l'isolateur « témoin » à CESAM lors des deux simulations PolluRisk#6 sans aucun transfert de polluants de la chambre. Les concentrations moyennes de NO₂ mesurées lors de ces expériences (notamment PolluRisk#6_Oct) sont plus élevées que celles attendues (système de filtration). De ce fait, nous avons découplé l'isolateur « témoin » de la chambre lors des simulations PolluRisk#7 - PolluRisk#_12.

Toutefois, des concentrations en NO₂ supérieures aux moyennes mesurées dans l'isolateur « témoin » sont observées pour les simulations PolluRisk#9, PolluRisk#10 et PolluRisk#12. D'après les données de la station de la qualité de l'air du LISA, des pics de pollution locale à Créteil (sources locales telles que le trafic routier) favorisés par les conditions météorologiques, coïncident avec les périodes de ces trois expériences. Nous pouvons en conclure que l'isolateur n'est pas totalement étanche par rapport aux polluants existant dans l'air ambiant, et que les concentrations mesurées en NO₂ résultent de son transfert de l'air ambiant. Toutefois, les concentrations de NO₂ dans l'isolateur « témoin » ne sont pas impactantes au niveau de la santé : en moyenne, elles sont 3 à 14 fois inférieures aux niveaux seuils fixés par l'OMS pour une exposition journalière et jusqu'à 24 fois inférieures aux concentrations dans l'isolateur « exposé ».

En ce qui concerne le SO₂, l'absence de panache de pollution dans Paris et sa banlieue implique l'existence d'une autre source des signaux détectés dans l'isolateur « témoin ». Les concentrations moyennes observées seraient dues à des interférences de l'analyseur potentiellement causées par d'autres composés gazeux présents dans le milieu et qui absorbent le rayonnement fluorescent dans la même gamme spectrale que le SO₂. Il s'agit notamment des hydrocarbures (à l'exemple de l'éthylène ou du xylène) et du monoxyde d'azote (résultant des pics de pollution locale). Cependant, les concentrations de SO₂ dans l'isolateur « témoin » n'ont pas d'impact sur la santé : elles sont 6 à 17 fois inférieures aux niveaux seuils recommandés par l'OMS pour une exposition journalière et jusqu'à 25 fois inférieures aux concentrations dans l'isolateur « exposé ».

Enfin, le taux d'abattement des particules entre la chambre CESAM et l'isolateur « témoin » pour les deux simulations PolluRisk#6, dépasse 99%. Et suite au découplage entre l'isolateur « témoin » et CESAM, les concentrations moyennes de particules restent basses et constantes (< 1 µg/m³). Ces observations permettent de valider l'efficacité du système d'hépa-filtres pour l'élimination des polluants particuliers de l'isolateur « témoin ». Les concentrations moyennes de particules dans l'isolateur « témoin » sont 11 à 375 fois inférieures aux niveaux seuils recommandés par l'OMS pour une exposition journalière aux particules fines, validant l'absence d'effets sur la santé des souris de l'isolateur de référence.

4.2. Qualification des atmosphères simulées

Cette qualification répond à certains des objectifs de la thèse, puisqu'elle vise à évaluer la représentativité des atmosphères simulées vis-à-vis des atmosphères réelles. Pour cela, nous suivons tout particulièrement les concentrations des polluants atmosphériques indicateurs mesurées lors des différentes expériences dans l'isolateur « exposé », pour les comparer aux gammes cibles fixées.

4.2.1. Quantification des polluants indicateurs (NO₂, SO₂, PM)

Lors de nos mesures, nous nous sommes focalisés sur les PM₁ à 4 titres.

1/ Il s'agit de la classe de particules qui constitue la plus grande proportion des PM_{2,5} comme le prouvent les résultats du GRIMM. Celui-ci mesure la distribution granulométrique des particules de diamètre supérieur (200 nm - 35 µm) à celles mesurées par le SMPS (19,5 - 881,7 nm). Les PM₁ représentent une contribution de plus de 99% à la concentration massique totale des particules mesurées par le GRIMM, pour toutes les simulations réalisées.

2/ Les PM₁ (ainsi que les particules de plus petit diamètre) peuvent atteindre la zone alvéolaire et s'y déposer. Ces particules ont un potentiel élevé à former des espèces réactives de l'oxygène (ROS) et à causer un stress oxydant au niveau des macrophages de souris, comme le montrent les travaux de **Li et al. (2003)**.

3/ Outre la relation entre le diamètre des particules et leur capacité de pénétration intrapulmonaire, les particules les plus petites ont une grande surface spécifique et donc auraient une plus grande capacité à adsorber des espèces chimiques toxiques (**WHO 2013; Kelly et Fussell 2015**).

4/ Les PM₁ en milieux urbains contribuent largement aux particules fines. Par exemple en Europe, leur proportion dépasse 70% et en Chine, cette fraction de particules contribue à plus de 50% des concentrations totales d'aérosols, notamment lors des épisodes de pollution particulaire (**Y. Zhang et al., 2017**).

Le SMPS permet d'obtenir la distribution granulométrique en nombre des particules pour une gamme de diamètre de 19,5 à 881,7 nm. Toutefois, la métrique adoptée dans les réglementations de qualité de l'air se basent sur la concentration massique des particules. Nous calculons la concentration massique des particules, considérées de forme sphérique non

poreuse, en faisant le produit du nombre de particules (N) par leur masse volumique (ρ) et leur volume (V).

$$C_m = N \times \rho \times V$$

$$C_m = N \times \rho \times \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$$

$$C_m = N \times \rho \times \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3$$

Si l'on sort du système SI pour utiliser des unités classiques de la qualité de l'air, nous obtenons cette équation finale permettant le calcul de la concentration massique des particules.

$$C_m (\mu g/m^3) = N \times \rho \times \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3 \times 10^{-9}$$

Dans le cas des simulations atmosphériques étudiées dans ce manuscrit, les particules de sulfate d'ammonium sont les particules majoritairement introduites (particules dites « d'ensemencement »). Nous utilisons alors pour le calcul de C_m la masse volumique du $(NH_4)_2SO_4$ qui est de 1,77 g/cm³. Les résultats qui suivent correspondent aux mesures effectuées dans l'isolateur « exposé ».

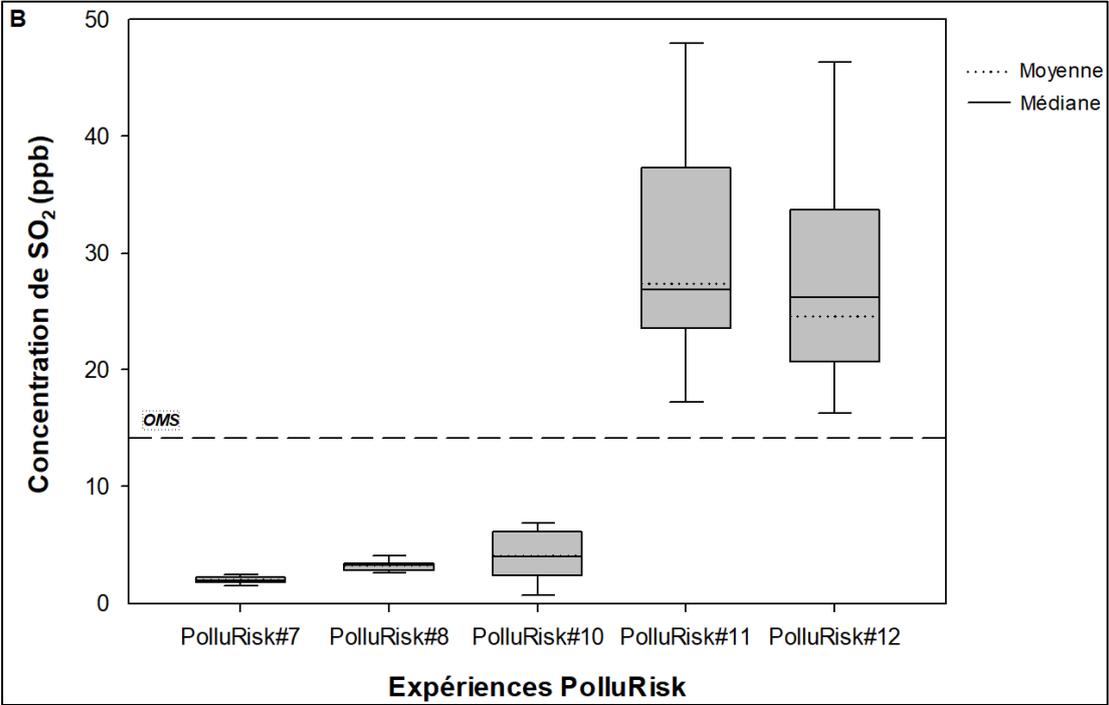
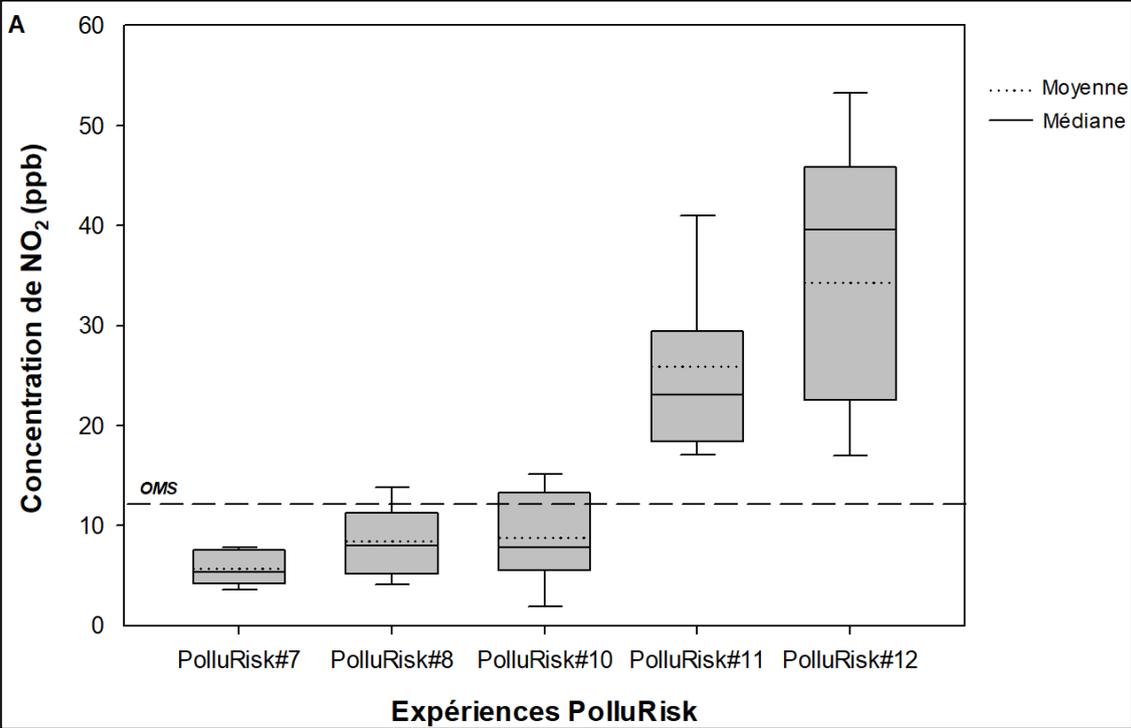
Le **Tableau 14** présente les concentrations moyennes de NO₂, SO₂ et des PM₁ pour les simulations d'atmosphère de type Pékin. Les concentrations de NO₂ et SO₂ sont données en ppb, et les concentrations des PM₁ en µg/m³. Un code couleur (vert, jaune, rouge) donne l'indice global de la qualité de l'air (bon, moyen, mauvais) associé à l'atmosphère simulée sur la base des seuils de l'OMS, selon les détails de l'**annexe 1**.

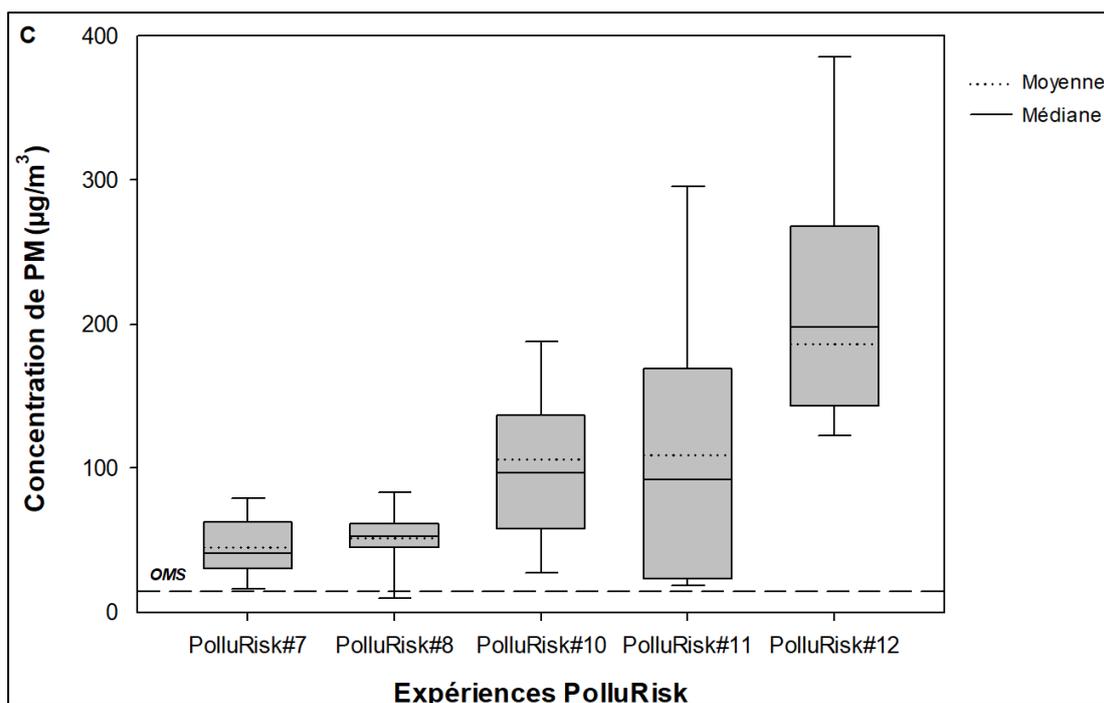
Tableau 14 - Concentrations des polluants indicateurs lors des simulations d'atmosphères de type Pékin.

Polluant atmosphérique mesuré	PolluRisk#7	PolluRisk#8	PolluRisk#10	PolluRisk#11	PolluRisk#12
NO ₂ (ppb)	5,69 ± 1,62	8,44 ± 3,35	8,87 ± 4,26	26,15 ± 9,87	36,04 ± 15,36
SO ₂ (ppb)	2,01 ± 0,28	3,25 ± 0,46	2,37 ± 1,09	32,6 ± 18,56	27,82 ± 14,17
PM ₁ (µg/m ³)	45,11 ± 22,02	51,39 ± 25,6	100,24 ± 63,06	181,69 ± 106,47	213,65 ± 122,59
Jugement sur la base des seuils de l'OMS					

Les **Figures 40 (A,B,C)** présentent les concentrations des polluants indicateurs (dans l'isolateur « exposé ») sous forme de boîtes à moustache. Les lignes hachurées indiquent les limites d'exposition définies par l'OMS. Celles-ci correspondent à 25 µg/m³, 40 µg/m³ et 15 µg/m³ pour des expositions moyennes de 24 heures au NO₂, SO₂ et aux PM_{2,5} respectivement. Etant donné que l'OMS n'a pas défini de norme pour les PM₁, nous nous basons sur la valeur limite

des PM_{2,5} pour la comparaison (cf. **Tableau 1**), ce qui est suffisant pour montrer que les critères de qualité vis-à-vis de la pollution particulaire ne sont pas satisfaits.





Figures 40 (A,B,C) - Boîtes à moustache représentant les concentrations de NO₂ (A), SO₂ (B) et PM (C) pour les expériences PolluRisk#7, PolluRisk#8, PolluRisk#10, PolluRisk#11 et PolluRisk#12 simulant l'atmosphère de type Pékin.

Les segments de droites dans les boîtes, les lignes en pointillés et les boîtes représentent respectivement la concentration médiane, la concentration moyenne et l'écart interquartile, ceci pour les trois polluants indicateurs NO₂ (A), SO₂ (B) et PM (C). La base et le sommet de la boîte correspondent au premier quartile Q1 (25^{ème} percentile) et troisième quartile Q3 (75^{ème} percentile) respectivement. Les limites des moustaches correspondent aux valeurs les plus basses et les plus élevées à moins de 1,5 fois l'écart interquartile de Q1 et Q3. La ligne horizontale hachurée traversant les boîtes correspond aux valeurs limites de l'OMS pour l'exposition journalière au NO₂ (25 µg/m³ = 12,2 ppb), SO₂ (40 µg/m³ = 14 ppb) et pour les PM_{2,5} (15 µg/m³).

Lors des expériences visant à reproduire des situations atmosphériques représentatives de la ville de Pékin, les concentrations moyennes de NO₂, SO₂ et PM varient respectivement entre 5,69 ± 1,62 ppb (11,68 µg/m³) pour PolluRisk#7 et 36,04 ± 15,36 ppb (74,01 µg/m³) pour PolluRisk#12 dans le cas du NO₂, entre 2,01 ± 0,28 ppb (5,74 µg/m³) pour PolluRisk#7 et 32,6 ± 18,56 ppb (93,14 µg/m³) pour PolluRisk#11 dans le cas du SO₂, et entre 45,11 ± 22,02 µg/m³ pour PolluRisk#7 et 213,65 ± 122,59 µg/m³ pour PolluRisk#12 dans le cas des PM₁.

Les concentrations moyennes de NO₂ et SO₂ pour les expériences PolluRisk#7, PolluRisk#8 et PolluRisk#10 sont inférieures aux limites respectives de l'OMS. Toutefois, ces expériences présentent des concentrations moyennes de PM₁ qui dépassent les limites de l'OMS. Les concentrations des trois polluants indicateurs dépassent les limites de l'OMS pour

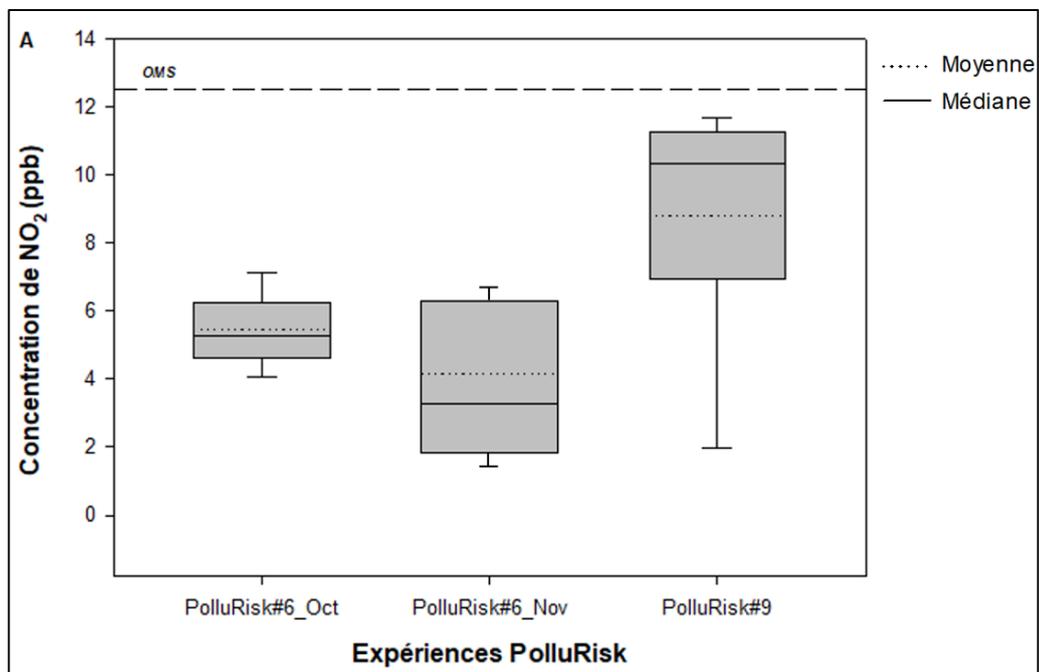
PolluRisk#11 et PolluRisk#12, et de plus les concentrations de PM₁ dépassent de 12 et 14 fois les normes de l’OMS pour PolluRisk#11 et #12 respectivement (**Figures 40 (A, B, C)**).

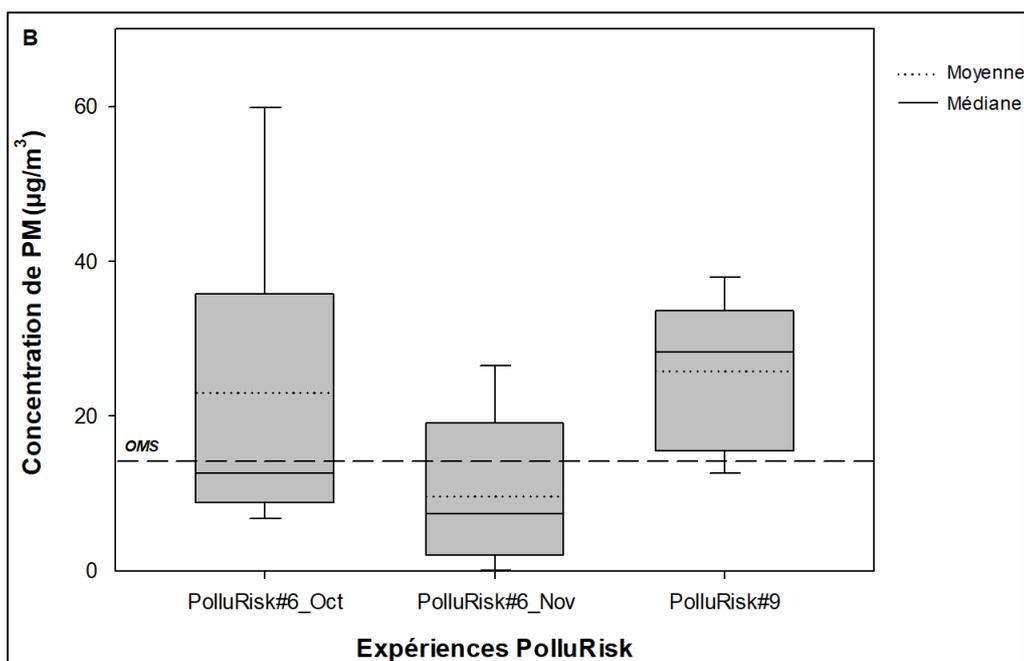
Le **Tableau 15** présente les concentrations moyennes de NO₂ et PM₁ pour les simulations d’atmosphère de type Paris. Un code couleur (vert, jaune, rouge) donne l’indice global de la qualité de l’air (bon, moyen, mauvais) simulé sur la base des seuils de l’OMS, selon les détails de l’**annexe 1**.

Tableau 15 - Concentrations des polluants indicateurs suivis lors des simulations d’atmosphères de type Paris.

Polluant atmosphérique mesuré	PolluRisk#6_Oct	PolluRisk#6_Nov	PolluRisk#9
NO ₂ (ppb)	5,49 ± 1,05	4,13 ± 3,35	9,37 ± 2,66
PM ₁ (µg/m ³)	22,86 ± 17,46	10,87 ± 8,75	25,83 ± 10,42
Jugement sur la base des seuils de l’OMS			

Les **Figures 41 (A,B)** présentent les concentrations des polluants indicateurs (dans l’isolateur « exposé ») sous forme de boîtes à moustache. Les lignes hachurées indiquent les limites d’exposition moyenne de 24 heures définies par l’OMS.





Figures 41 (A,B) - Boîtes à moustache représentant les concentrations de NO₂ (A) et PM (B) pour les expériences PolluRisk#6_Oct, PolluRisk#6_Nov et PolluRisk#9 reproduisant l’atmosphère de type Paris.

Le symbolisme adopté dans les figures précédentes est le même que les **Figures 40 (A,B,C)**.

Les concentrations moyennes de NO₂ et PM₁ pour ces expériences varient respectivement entre $4,13 \pm 3,35$ ppb ($8,48 \mu\text{g}/\text{m}^3$) pour PolluRisk#6 et $9,37 \pm 2,66$ ppb ($19,24 \mu\text{g}/\text{m}^3$) pour PolluRisk#9 dans le cas du NO₂ et entre $10,87 \pm 8,75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour PolluRisk#6 et $25,83 \pm 10,42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les PM₁ (**Figures 41 (A,B)**).

La simulation PolluRisk#6_Nov est celle où les concentrations en polluants atmosphériques indicateurs sont les plus faibles parmi toutes les expériences réalisées. PolluRisk#7 est la simulation où les concentrations en polluants atmosphériques indicateurs sont les plus faibles parmi les 5 expériences simulant la pollution atmosphérique à Pékin. Alors que les simulations PolluRisk#11 et PolluRisk#12 sont les plus polluées, sur la base des trois polluants indicateurs. L’ensemble des expériences simulant des atmosphères représentatives de Paris présentent des concentrations en polluants indicateurs inférieures à celles des expériences simulant des atmosphères de type Pékin.

4.2.2. Qualification des atmosphères urbaines simulées

Dans le but de qualifier les atmosphères simulées et de vérifier leur représentativité par rapport aux atmosphères urbaines réelles (cf. **sections 2.3 et 2.4** du **Chapitre 2**), nous comparons les différentes concentrations moyennes (**Tableau 14 et Tableau 15**) aux valeurs cibles définies au préalable (**Tableau 5**). Le **Tableau 16** montre l'adéquation de ces concentrations moyennes, pour les différentes expériences, aux valeurs cibles de NO₂, SO₂ et PM₁ ainsi que les indices globaux de la qualité de l'air identifiés d'après la méthode décrite dans l'**annexe 1**.

Tableau 16 - Correspondance des concentrations moyennes mesurées aux valeurs cibles de NO₂, SO₂ et PM₁ pour les différentes expériences.

Simulation	Atmosphère urbaine cas d'étude	Adéquation aux valeurs cibles de NO ₂	Adéquation aux valeurs cibles de SO ₂	Adéquation aux valeurs cibles de PM	Jugement sur la base des seuils de l'OMS
PolluRisk#6_Oct	Paris	✓	-	✓	Orange
PolluRisk#6_Nov	Paris	✓	-	✓	Vert
PolluRisk#7	Pékin	✓	✓	✓	Orange
PolluRisk#8	Pékin	✓	✓	✓	Orange
PolluRisk#9	Paris	✓	-	✓	Orange
PolluRisk#10	Pékin	✓	✓	✓	Rouge
PolluRisk#11	Pékin	✓	✓	✓	Rouge
PolluRisk#12	Pékin	✓	✓	✓	Rouge

Les variations saisonnières agissent sur la composition chimique des polluants atmosphériques, leur évolution et leur transport dans l'atmosphère. L'exposition individuelle à la pollution atmosphérique dépend de différents facteurs tels que les conditions météorologiques, la durée passée à l'extérieur et la distance par rapport aux sources de pollution. Les conditions météorologiques (saisons, températures) influencent l'exacerbation de certaines pathologies (à l'exemple de la mucoviscidose). Dans le contexte de notre travail, il est important d'envisager les variabilités saisonnières lors des simulations atmosphériques.

Nous pouvons conclure que les atmosphères urbaines simulées lors des expériences PolluRisk#7 et PolluRisk#8 se ressemblent et sont représentatives de l'atmosphère de Pékin en conditions estivales.

Les niveaux de polluants gazeux indicateurs émis par le trafic routier (NO₂) et la combustion du charbon (SO₂) présentent actuellement une tendance de décroissance à Pékin. Cette diminution est principalement liée à :

- l'amélioration du parc automobile à Pékin,
- l'application des techniques de filtration des émissions industrielles,
- la limitation de la consommation du charbon traditionnel,
- et au recours au charbon à faible taux de soufre pour les besoins de chauffage et de cuisson résidentiels à Pékin.

Nous avons également simulé des épisodes de pollution atmosphérique caractérisée par de fortes concentrations en PM₁ (PolluRisk#10), et de plus de fortes concentrations en NO₂ et SO₂ (PolluRisk#11 et PolluRisk#12). Ces épisodes simulés sont ainsi représentatifs de l'atmosphère de Pékin (Ji *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2014; Han *et al.*, 2019; Shi *et al.*, 2019). Jiang *et al.* (2019) indiquent que les épisodes de pollution atmosphérique sont définis pour des concentrations en PM₁ qui dépassent 100 µg/m³ en moyenne, alors qu'une situation atmosphérique est qualifiée de « propre » pour des concentrations en PM₁ qui sont inférieures à 20 µg/m³.

Les simulations PolluRisk#11 et PolluRisk#12 sont représentatives d'épisodes de pollution intense. Ceux-ci sont résultent d'une forte consommation de combustibles fossiles pour assurer les besoins de chauffage, ce qui entraîne des niveaux de polluants qui dépassent les normes de qualité de l'air (cf. **Annexe 2**).

La pollution atmosphérique particulaire à Pékin n'est pas uniquement influencée par les mesures de contrôle des activités anthropiques, mais elle est également affectée par les conditions météorologiques et les processus de formation et de transformation des aérosols dans l'atmosphère comme l'indiquent **Gu *et al.* (2020)**.

Les concentrations moyennes de NO₂ et PM₁ lors des simulations PolluRisk#6_Oct et PolluRisk#9 correspondent aux valeurs cibles définies. Les atmosphères urbaines simulées lors des expériences PolluRisk#6_Oct et PolluRisk#9 sont représentatives de l'atmosphère de Paris en conditions estivales. En atmosphères urbaine et périurbaine parisiennes, les concentrations de NO₂ varient largement d'un site à un autre, en raison des variabilités des sources d'émission (notamment au niveau des conditions du trafic routier et des véhicules) et de la topographie agissant sur la dispersion des polluants atmosphériques. Les données d'AirParif montrent que ces concentrations diminuent d'une façon continue depuis la fin du XX^{ème} siècle suite aux mesures d'amélioration introduites aux niveaux des véhicules et de leur

technologie. Cette amélioration du parc automobile a aussi des effets sur la diminution des concentrations de particules fines qui sont majoritairement émises par l'échappement des voitures (**AirParif 2018**).

Toutefois, les concentrations de PM₁ lors de PolluRisk#6_Nov rejoignent la limite basse des valeurs cibles définies pour cette expérience. Cette diminution des concentrations de PM₁ est liée à une diminution du flux de sulfate d'ammonium, introduit en continue lors des simulations et constituant les surfaces de contact pour la condensation des AOS (cf. **Chapitre 3**). La concentration moyenne de PM₁ lors de la simulation PolluRisk#6_Nov étant 10,87 µg/m³, celle-ci se rapproche des moyennes annuelles de particules fines en situations de fond urbain et périurbain (8-14 µg/m³), mesurées par les stations d'AirParif dans l'agglomération parisienne. Quant au NO₂, la concentration moyenne lors de la simulation PolluRisk#6_Nov (environ 8,5 µg/m³) se rapproche des moyennes annuelles en fond urbain et périurbain (10 µg/m³) (**AirParif 2018**). La concentration moyenne de NO₂. Nous avons néanmoins réussi à simuler une atmosphère représentative de l'atmosphère de Paris en conditions hivernales même si l'atmosphère simulée se rapproche de celle d'un site de fond urbain.

En conclusion, nous avons réussi à reproduire des situations atmosphériques représentatives d'atmosphères urbaines cas d'étude, sur la base de comparaisons avec des concentrations cibles de polluants atmosphériques indicateurs. Afin de valider et caractériser nos simulations d'atmosphères urbaines multiphasiques, nous procédons à l'étude des produits d'oxydation en phases gazeuse et particulaires grâce à un parc analytique varié. Les différentes approches pour traiter et exploiter les données résultant de ces analyses sont présentées dans la suite.

4.3. Analyse des composés gazeux fonctionnalisés

La composition chimique de la phase gazeuse est suivie à l'aide de différents instruments analytiques connectés à la chambre et aux isolateurs (cf. **Chapitre 3**). Cette partie présente les résultats relatifs aux identifications des composés gazeux et à leur quantification, quand c'est possible. Grâce à l'analyse par GC-FID, nous déterminons les concentrations d'hydrocarbures formés par la combustion du propane pour la génération des suies. De plus, le PTR-ToF-MS nous permet d'identifier des COV oxygénés produits par les mécanismes d'oxydation photochimique.

4.3.1. Quantification et formation des hydrocarbures mesurés par GC-FID

L'analyse par GC-FID nous a permis de détecter et de quantifier 29 hydrocarbures dont 8 composés aromatiques lors des simulations d'atmosphères urbaines. Pour des raisons d'indisponibilité de l'instrument, nous n'avons pas pu utiliser le GC-FID lors de PolluRisk#6. Le **Tableau 17** synthétise les moyennes des concentrations de COV mesurés par GC-FID. Toutes les concentrations sont données en ppb et celles qui sont inférieures à la limite de détection sont labellées par « < LOD ».

Tableau 17 - Concentrations (moyenne \pm écart-type) des COV dans l'isolateur « exposé » mesurés par GC-FID (en ppb).

Dans le cas de l'expérience PolluRisk#7 un AirmoVOC a été utilisé ne donnant pas accès aux hydrocarbures de plus de 6 atomes de carbone.

Hydrocarbure	PolluRisk#7	PolluRisk#8	PolluRisk#9	PolluRisk#10	PolluRisk#11	PolluRisk#12
<i>Alcanes</i>						
(*) Ethane - C ₂ H ₆	Non mesuré	2,9 \pm 1,2	1,6 \pm 1,3	2,9 \pm 1,6	3,9 \pm 1,7	3,6 \pm 2,2
(*) Propane - C ₃ H ₈	11,8 \pm 48	5,9 \pm 16,4	0,8 \pm 0,7	13,2 \pm 56,5	25,4 \pm 97,8	22,7 \pm 59,2
(*) Isobutane - C ₄ H ₁₀	0,3 \pm 0,2	0,5 \pm 0,4	0,6 \pm 0,7	0,8 \pm 0,6	1,3 \pm 1,1	0,9 \pm 0,7
(*) n-butane - C ₄ H ₁₀	1,3 \pm 0,7	1,3 \pm 1,2	1,7 \pm 1,7	1,7 \pm 1,2	2,2 \pm 1,4	1,6 \pm 1,1
(*) Isopentane - C ₅ H ₁₂	8,8 \pm 5	7,9 \pm 2,8	4,7 \pm 2,7	6,7 \pm 2,3	6,7 \pm 2,4	37,6 \pm 61,3
(*) n-pentane - C ₅ H ₁₂	0,3 \pm 0,3	3,4 \pm 11,4	0,7 \pm 0,6	1,8 \pm 10,7	16,1 \pm 51,7	3,4 \pm 20,8
(*) Isohexane - C ₆ H ₁₄	< LOD	< LOD	0,2 \pm 0,3	0,2 \pm 0,2	0,1 \pm 0,1	< LOD
(*) n-hexane - C ₆ H ₁₄	0,1 \pm 0,1	< LOD	0,2 \pm 0,1	0,1 \pm 0,1	0,1 \pm 0,1	< LOD
n-heptane - C ₇ H ₁₆	Non mesuré	< LOD	< LOD	0,9 \pm 0,8	< LOD	0,5 \pm 0,3
n-octane - C ₈ H ₁₈	Non mesuré	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
(*) 2,2,4-trimethylpentane - C ₈ H ₁₈	Non mesuré	0,4 \pm 0,3	0,3 \pm 0,2	0,3 \pm 0,1	< LOD	0,1 \pm 0,1
<i>Alcènes</i>						
(*) Ethylène - C ₂ H ₄	1,4 \pm 0,7	0,8 \pm 0,7	0,7 \pm 0,5	1,3 \pm 0,7	2,4 \pm 1,7	1 \pm 0,6
(*) Propène - C ₃ H ₆	3,4 \pm 6,3	2,4 \pm 1,1	0,8 \pm 0,4	1,3 \pm 0,5	3,5 \pm 1,4	18,6 \pm 30,8
(*) 1-butène - C ₄ H ₈	< LOD	0,4 \pm 0,1	0,6 \pm 0,2	1,1 \pm 0,2	0,3 \pm 0,1	0,2 \pm 0,1
Trans-2-butène - C ₄ H ₈	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0,1 \pm 0,1
Cis-2-butène - C ₄ H ₈	< LOD	< LOD	0,1 \pm 0,1	< LOD	0,1 \pm 0,1	0,1 \pm 0,1
(*) 1-pentène - C ₅ H ₁₀	0,1 \pm 0,1	< LOD	< LOD	0,1 \pm 0,1	< LOD	0,1 \pm 0,2
Trans-2-pentène - C ₅ H ₁₀	2,9 \pm 1,9	0,7 \pm 0,2	0,4 \pm 0,1	0,1 \pm 0,1	0,1 \pm 0,1	0,1 \pm 0,1
1,3-butadiène - C ₄ H ₆	< LOD	< LOD	< LOD	0,3 \pm 0,1	0,2 \pm 0,1	0,1 \pm 0,1
(*) Isoprène - C ₅ H ₈	1,5 \pm 3,3	0,2 \pm 0,1	0,1 \pm 0,1	0,2 \pm 0,1	< LOD	0,1 \pm 0,1
<i>Alcynes</i>						
(*) Acétylène - C ₂ H ₂	16,7 \pm 12,6	30,7 \pm 7,8	9,3 \pm 3,2	20,5 \pm 7,9	14,1 \pm 5,3	28,7 \pm 46,5

Hydrocarbure	PolluRisk#7	PolluRisk#8	PolluRisk#9	PolluRisk#10	PolluRisk#11	PolluRisk#12
<i>Composés aromatiques</i>						
(*) Benzène - C ₆ H ₆	0,69 ± 0,22	0,6 ± 0,4	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1	2,4 ± 2,9
(*) Toluène - C ₇ H ₈	2,1 ± 1,1	2,1 ± 0,8	1,7 ± 0,8	1,7 ± 0,6	1,8 ± 0,6	11,4 ± 18,4
(*) Ethylbenzène - C ₈ H ₁₀	Non mesuré	< LOD	< LOD	0,5 ± 0,9	< LOD	0,1 ± 0,1
(*) m,p-xylènes - C ₈ H ₁₀	2,22 ± 1,28	1,9 ± 0,9	0,8 ± 0,2	0,8 ± 0,5	1,8 ± 0,7	30 ± 45
(*) o-xylène - C ₈ H ₁₀	Non mesuré	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	< LOD	0,1 ± 0,1
1,3,5-triméthylbenzène - C ₉ H ₁₂	Non mesuré	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
1,2,4-triméthylbenzène - C ₉ H ₁₂	Non mesuré	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0,1 ± 0,1
1,2,3-triméthylbenzène - C ₉ H ₁₂	Non mesuré	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

Les COV mesurés par GC-FID ont les concentrations les plus basses pour l'expérience PolluRisk#9. Ces concentrations sont les plus élevées pour l'expérience PolluRisk#12. De plus, les concentrations moyennes de composés aromatiques mesurées lors de PolluRisk#12 sont environ 6, 8 et 17 fois plus élevées pour le toluène, le benzène et les m,p-xylènes respectivement que celles mesurées lors de PolluRisk#11. Nous observons également des concentrations élevées de propane lors des expériences simulant l'atmosphère de type Pékin.

D'après les travaux de **Li et al. (2020)**, les alcanes sont les espèces dominantes à Pékin et contribuent à plus de 60% de la concentration totale des COV en été et près de 55% en hiver. Les aromatiques sont les espèces qui dominent ensuite avec une contribution de plus de 20% à la concentration totale des COV en été et plus de 25% en hiver. Les alcènes sont les troisièmes contributeurs à environ 10% en été et plus de 15% en hiver. Enfin l'acétylène, alcyne majoritaire, représente 5% en moyenne pour toutes les saisons. **Li et al. (2020)** se basent dans leur analyse sur les 20 COV les plus abondants dans l'atmosphère de Pékin, et que nous considérons pour notre comparaison. Ces composés sont marqués par un astérisque (*) dans le **Tableau 17**. La **Figure 42** représente les proportions des quatre classes de COV pour les simulations PolluRisk#7, PolluRisk#8 et PolluRisk#10 en comparant avec les résultats de **Li et al. (2020)** pour les mesures estivales. La **Figure 43** représente ces proportions en comparant les simulations PolluRisk#11 et PolluRisk#12 avec les résultats de **Li et al. (2020)**.

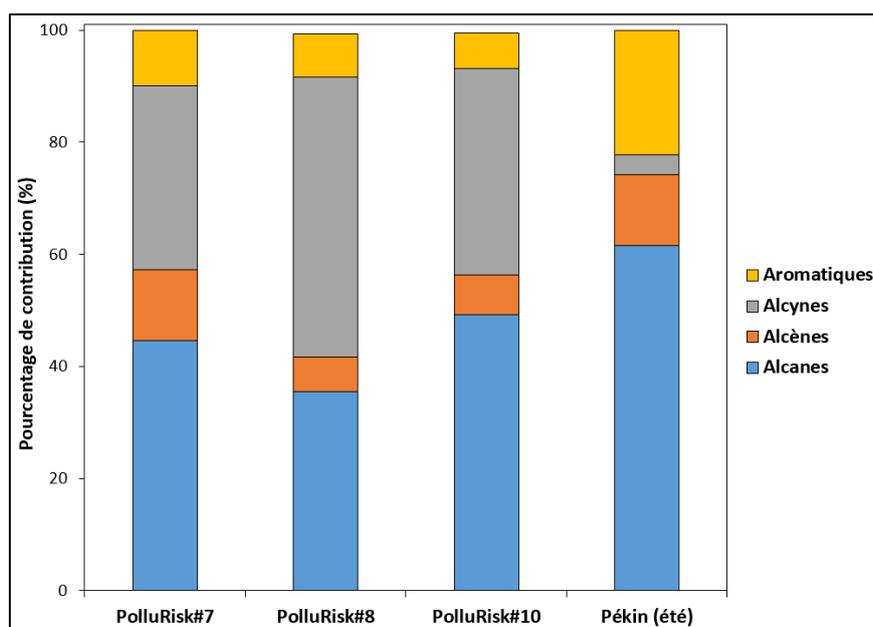


Figure 42 - Contributions des 4 classes de COV pour les simulations PolluRisk#7, PolluRisk#8 et PolluRisk#10 en comparant avec les mesures estivales à Pékin.

Source : Mesures à Pékin d'après **Li et al. (2020)**.

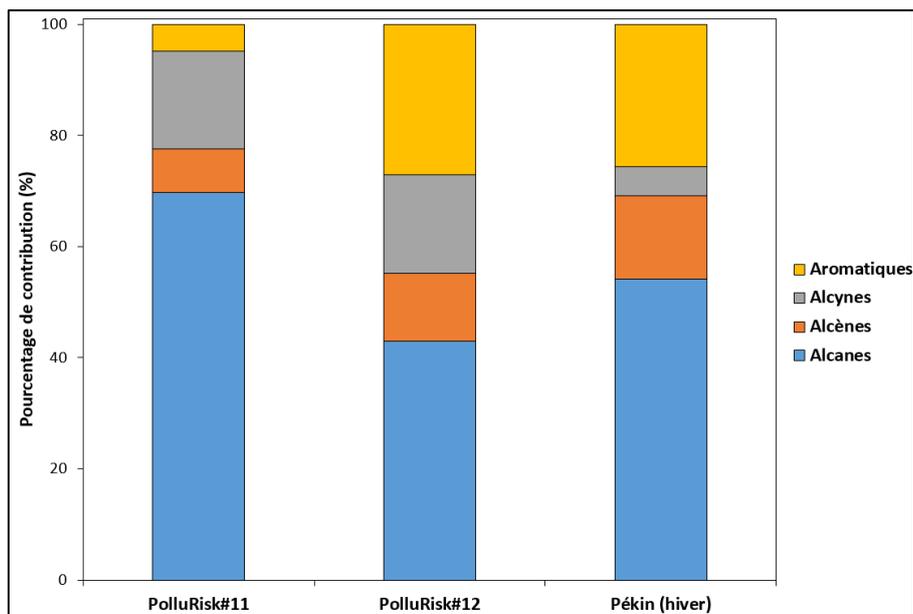


Figure 43 - Contributions des 4 classes de COV pour les simulations PolluRisk#11 et PolluRisk#12 en comparant avec les mesures hivernales à Pékin.

Source : Mesures à Pékin d'après **Li et al. (2020)**.

Les **Figure 42** et **Figure 43** montrent que lors de nos expériences simulant les atmosphères de type Pékin, nous avons réussi à simuler les principales espèces d'hydrocarbures mesurées à Pékin. Cependant, nous relevons une diminution de la contribution des composés aromatiques (à l'exception de la simulation PolluRisk#12) et une augmentation de la contribution de l'acétylène par rapport aux concentrations moyennes mesurées dans l'atmosphère de Pékin. Les concentrations d'acétylène à Pékin sont en baisse en raison des mesures de contrôle des processus de combustion (dont l'acétylène est le principale traceur) établies par les autorités chinoises (**Li et al., 2020**). Nous évaluerons par la suite l'impact de la diminution des concentrations de composés aromatiques sur la phase particulaire, et notamment sur la proportion de la fraction organique.

Boynard et al. (2014) ont montré que les alcanes contribuent les plus à la concentration totale des COV à Paris, en été et en hiver (40-53%), suivis des composés aromatiques (27-47%), des alcènes (8-22%) et de l'acétylène (environ 5%). En se basant sur les concentrations des principaux COV marqués par un astérisque (*) dans le **Tableau 17**, nous obtenons la **Figure 44** représentant les proportions de ces composés et leur comparaison aux résultats de **Boynard et al. (2014)**.

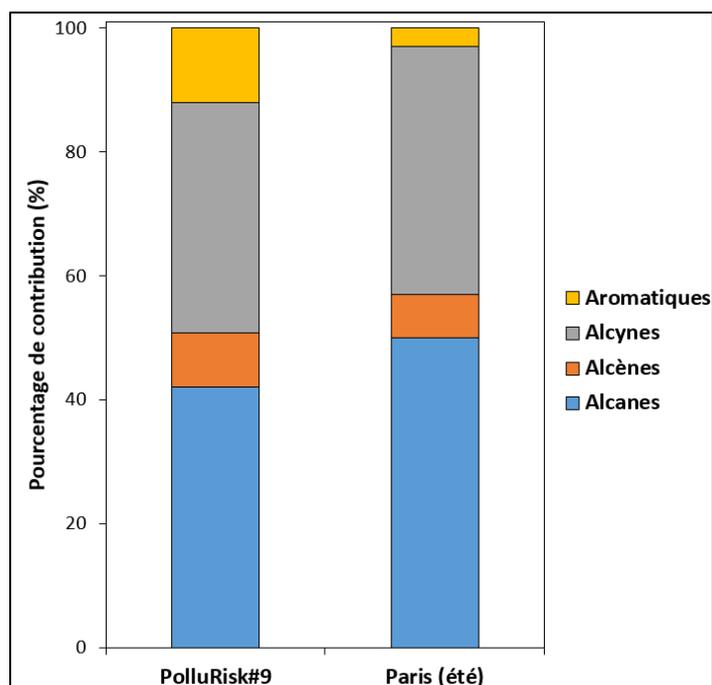


Figure 44 - Contributions des 4 classes de COV pour la simulation PolluRisk#9 en comparant avec les mesures estivales à Paris.

Source : Mesures à Paris d'après **Boynard et al. (2014)**.

La **Figure 44** montre que nous avons réussi à simuler les hydrocarbures des 4 classes principales lors de l'expérience simulant l'atmosphère de type Paris. Les proportions des hydrocarbures aliphatiques simulées se rapprochent de leur contribution en atmosphère urbaine réelle, d'après les travaux de **Boynard et al. (2014)**. Cependant, nous observons une augmentation de la contribution des composés aromatiques simulés par rapport aux mesures en atmosphère réelle.

Les mesures des concentrations moyennes élevées en propane dans l'isolateur exposé, se traduisant par des pics ponctuels (**Figure 45**), peuvent s'expliquer par un relargage dans l'air ambiant de cet hydrocarbure en provenance du système de génération des suies.

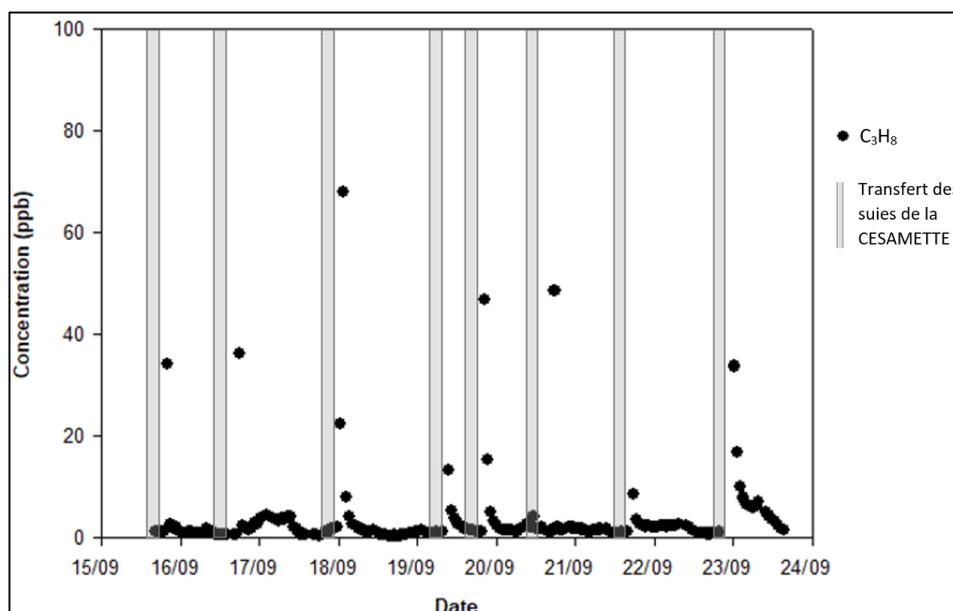


Figure 45 - Evolution de la concentration de propane mesurée par GC-FID dans l'isolateur « exposé ».

Les zones grises indiquent le début du transfert quotidien des suies générées par le mini-CAST de la CESAMETTE vers CESAM et vers l'isolateur « exposé ». Nous remarquons que les pics de propane sont atteints à la suite de la génération des suies et de leur transfert dans la chambre et puis dans l'isolateur. Les hydrocarbures mesurés par GC-FID ne résultent pas de réactions d'oxydation photochimique des précurseurs, mais de leur réaction avec les produits de combustion. Ce relargage de polluants gazeux par le système de génération des suies serait dû à des problématiques liées au dénudeur connecté en amont de la CESAMETTE et en aval du mini-CAST. De plus, les feuilles de charbon actif nécessitent un changement régulier lors des expériences, surtout que nous procédons à une génération quotidienne de suies avec un transfert continu sur 3 à 7 jours consécutifs.

En conclusion, les résultats obtenus mettent en évidence la présence d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques mesurés en atmosphères urbaines.

4.3.2. Identification et quantification des produits gazeux d'oxydation photochimique par PTR-ToF-MS

Les composés ayant une affinité protonique inférieure à celle de l'eau, comme les alcanes légers ne sont pas ionisés. En règle générale, plus le composé est lourd, plus il a tendance à avoir une affinité protonique importante. La fonctionnalisation des composés chimiques augmente donc l'affinité protonique. C'est le cas des COV oxygénés qui sont majoritairement ionisables et donc détectables par PTR-ToF-MS (cf. [Chapitre 3](#)).

Les spectres de masse donnés par PTR-ToF-MS sont affectés par une source d'erreur principale à laquelle nous devons remédier en commençant l'exploitation des données. Il s'agit de l'effet de saturation des pics par le bruit de fond. Comme nous disposons de plusieurs spectres pour une seule expérience réalisée dans les mêmes conditions expérimentales, nous pouvons réduire le bruit et améliorer la qualité du signal par la suite en moyennant tous les spectres d'un même échantillon. Cette procédure est réalisée dans la limite où tous les spectres d'une même expérience sont correctement alignés en termes d'échelles pour l'axe des abscisses m/z . Par conséquent, moyennner les spectres nécessite d'abord de définir un axe m/z commun. Nous pouvons ensuite évaluer et identifier les signaux relatifs aux valeurs m/z sélectionnées. Cet axe des abscisses commun résulte d'une calibration en masse adéquate de tous les spectres obtenus. La soustraction de la ligne de base nous permet de supprimer les artefacts systématiques, généralement attribués à la surcharge de molécules ionisées qui atteignent le détecteur au début de l'expérience.

La position du pic mesuré par PTR-ToF-MS est déterminée par la valeur m/z du COV protoné, tandis que l'aire du pic représente le nombre d'ions qui atteignent le détecteur MS pendant toute la durée d'acquisition des données. Nous cherchons à identifier ces différents rapports m/z en se basant sur nos connaissances des mécanismes physico-chimiques dans l'atmosphère et des produits d'oxydation pouvant se former par les précurseurs. Toutefois, le PTR-ToF-MS présente une limitation instrumentale. Il ne peut pas distinguer entre les isomères d'un même composé, c'est-à-dire les composés chimiques de même formule moléculaire mais de structures différentes. Il ne peut non plus distinguer entre des composés ayant des valeurs de m/z très proches. D'où, la séparation de ces signaux spectraux dans le

but d'identifier les COV formés par l'oxydation des précurseurs organiques pourrait s'avérer comme une tâche compliquée à mener.

La **Figure 46** représente un spectre de masse d'une de nos expériences de simulation atmosphérique pour les fragments supérieurs à m/z 75.

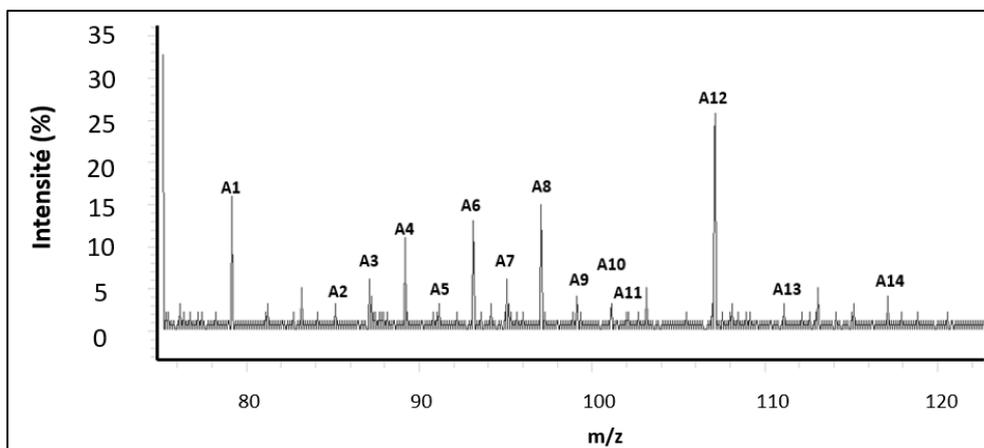


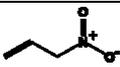
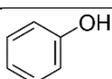
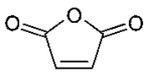
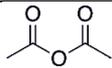
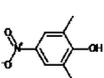
Figure 46 - Spectre de masse obtenu par l'analyse PTR-ToF-MS lors d'expérience PolluRisk.

Par souci de clarté, ce spectre de masse représente une partie des composés identifiés pour des m/z supérieurs à 75.

Certains pics sont munis d'un numéro d'identification (A1-A14) correspondant à des composés du **Tableau 18**. En effet, l'analyse par PTR-ToF-MS a permis l'identification de 38 composés, parmi lesquels 33 produits d'oxydation gazeux (**Tableau 18**). Ces composés correspondent à des identifications déjà prouvées dans d'autres études (60% des 33 produits d'oxydation formés). Les masses restantes sans être confirmées correspondent à des détections qui ne sont pas observées dans d'autres études, à notre connaissance. Nous observons une variété de familles chimiques avec des acides carboxyliques, des aldéhydes, des cétones, des anhydrides, des alcools et des composés disposant du groupement « nitro ». La position des fonctions chimiques et groupements pour les différentes molécules du **Tableau 18** est uniquement illustrative puisque le PTR-ToF-MS est incapable de discriminer les isomères potentiellement formés.

Tableau 18 - Liste des composés identifiés en phase gazeuse avec le PTR-ToF-MS.

m/z - (M-H) ⁺	Masse exacte (M) et formule moléculaire	Composé identifié	Structure proposée	Références
31,0185	30,01 - CH ₂ O	Formaldéhyde		Andino <i>et al.</i> (1996) - Mo <i>et al.</i> (2009) - Li, Qi, et Cocker (2017) - Lau <i>et al.</i> (2021)
33,0329	32,03 - CH ₄ O	Méthanol		Mo <i>et al.</i> (2009)
41,0375	40,03 - C ₃ H ₄	Propadiène		
42,0288	41,03 - C ₂ H ₃ N	Acétonitrile		
43,0498	42,05 - C ₃ H ₆	Propène		Mo <i>et al.</i> (2009)
45,0274	44,03 - C ₂ H ₄ O	Acétaldéhyde		Mo <i>et al.</i> (2009) - Li, Qi, et Cocker (2017) - Lau <i>et al.</i> (2021)
47,0233	46,02 - CH ₂ O ₂	Acide formique		Mo <i>et al.</i> (2009) - Li, Qi, et Cocker (2017) - Wang <i>et al.</i> (2020) - Lau <i>et al.</i> (2021)
48,0062	47,00 - HNO ₂	Acide nitreux		
55,0329	54,02 - C ₄ H ₆	Butadiène		Mo <i>et al.</i> (2009)
57,0476	56,04 - C ₄ H ₈	Butène		
59,0401	58,03 - C ₃ H ₆ O	Acétone		Mo <i>et al.</i> (2009)
61,0198	60,02 - C ₂ H ₄ O ₂	Acide acétique		Mo <i>et al.</i> (2009) - Li, Qi, et Cocker (2017) - Wang <i>et al.</i> (2020) - Lau <i>et al.</i> (2021)
62,0175	61,02 - CH ₃ NO ₂	Nitrométhane		
62,9996	62,04 - C ₂ H ₆ O ₂	Ethylène glycol		
69,0528	68,04 - C ₅ H ₈	Isoprène		
71,0502	70,04 - C ₄ H ₆ O	Méthacroléine		
73,0286	72,02 - C ₃ H ₄ O ₂	Méthylglyoxal		Andino <i>et al.</i> (1996) - Jang et Kamens (2001) - Kleindienst <i>et al.</i> (2004) - Ji <i>et al.</i> (2017) - Li, Qi, et Cocker (2017) - Lau <i>et al.</i> (2021)
74,0392	73,02 - C ₂ H ₃ NO ₂	Nitroéthène		
75,0255	74,00 - C ₂ H ₂ O ₃	Acide glyoxylique		Jang et Kamens (2001)
77,0058	76,02 - C ₂ H ₄ O ₃	Acide glycolique		Kleindienst <i>et al.</i> (2004)

m/z - (M-H) ⁺	Masse exacte (M) et formule moléculaire	Composé identifié	Structure proposée	Références
79,0359	78,05 - C ₆ H ₆	Benzène (A1)		
85,0365	84,02 - C ₄ H ₄ O ₂	1,4-dioxo-2-butène (A2)		Jang et Kamens (2001)
88,0141	87,03 - C ₃ H ₅ NO ₂	Nitropropène		
89,0329	88,02 - C ₃ H ₄ O ₃	Acide pyruvique (A3)		Kleindienst <i>et al.</i> (2004) - Sato, Hatakeyama, et Imamura (2007) - Mo <i>et al.</i> (2009) - Lu <i>et al.</i> (2020)
87,0372	86,00 - C ₃ H ₂ O ₃	2-oxopropane-1,3-dial (A4)		Kleindienst <i>et al.</i> (2004)
91,0107	89,99 - C ₂ H ₂ O ₄	Acide oxalique (A5)		Mo <i>et al.</i> (2009) - Lu <i>et al.</i> (2020)
93,0449	92,06 - C ₇ H ₈	Toluène (A6)		
95,0088	94,04 - C ₆ H ₆ O	Phénol (A7)		Jang et Kamens (2001)
96,9866	96,06 - C ₆ H ₈ O	2,4-diméthylfurane (A8)		
98,9966	98,00 - C ₄ H ₂ O ₃	Anhydride maléique (A9)		Jang et Kamens (2001) - Sato, Hatakeyama, et Imamura (2007) - Li, Qi, et Cocker (2017)
101,0196	100,02 - C ₄ H ₄ O ₃	2,3-dioxobutanal (A10)		Jang et Kamens (2001) - Kleindienst <i>et al.</i> (2004)
103,0238	102,03 - C ₄ H ₆ O ₃	Anhydride acétique (A11)		
107,0551	106,08 - C ₈ H ₁₀	Xylène (A12)		
111,0086	110,04 - C ₆ H ₆ O ₂	Catéchol (A13)		
113,0014	112,02 - C ₅ H ₄ O ₃	Anhydride citraconique		Jang et Kamens (2001) - Sato, Hatakeyama, et Imamura (2007) - Li, Qi, et Cocker (2017)
117,0448	116,01 - C ₄ H ₄ O ₄	Acide maléique (A14)		Sato, Hatakeyama, et Imamura (2007)
121,0212	120,01 - C ₃ H ₄ O ₅	Acide tartronique		
168,0047	167,06 - C ₈ H ₉ NO ₃	Diméthylnitrophénol		

Les concentrations des composés identifiés par PTR-ToF-MS sont calculées en appliquant l'équation déterminée par de **Gouw & Warneke (2007)** et **Michoud *et al.* (2017)**.

$$[X] = \frac{i_{X_net}}{500 \cdot i_{H_3O^+} + 250 \cdot X_r \cdot i_{H_3O^+(H_2O)}} \times \frac{150\,000}{R_{f,X}}$$

[X] est la concentration de la masse détectée.

i_{X_net} est le signal net relatif à la masse détectée.

$i(H_3O^+)$ et $i(H_3O^+(H_2O))$ sont les signaux relatifs aux masses $m/z = 21$ et $m/z = 39$ pour éviter toute saturation du détecteur.

X_r est le facteur de sensibilité du signal à l'humidité relative. Il est important d'effectuer des calibrations à différentes valeurs d'humidité relative pour déterminer la valeur de X_r . Ainsi la sensibilité X_r ne dépend plus de l'humidité relative.

$R_{f,X}$ est le coefficient de réponse du PTR-ToF-MS déterminé expérimentalement pour chaque composé.

Le **Tableau 19** résume les moyennes et les écarts-types des concentrations de COV mesurés lors des différentes expériences par PTR-ToF-RMS. Toutes les concentrations sont données en ppb.

Tableau 19 - Concentrations (moyenne \pm écart-type) des COV dans l'isolateur « exposé » mesurés par PTR-ToF-MS (en ppb).

COV	PolluRisk#6_Oct	PolluRisk#6_Nov	PolluRisk#7	PolluRisk#8	PolluRisk#9	PolluRisk#10	PolluRisk#11	PolluRisk#12
<i>Composés aromatiques</i>								
Benzène - C ₆ H ₆	0,5 \pm 0,2	0,4 \pm 0,2	0,69 \pm 0,22	0,55 \pm 0,2	0,4 \pm 0,12	0,7 \pm 0,7	0,6 \pm 0,15	2,15 \pm 1,18
Toluène - C ₇ H ₈	1,7 \pm 0,7	1,6 \pm 0,5	2,1 \pm 1,1	1,96 \pm 0,41	1,6 \pm 0,1	1,85 \pm 0,45	1,9 \pm 0,6	10,35 \pm 10,1
Xylène - C ₈ H ₁₀	0,9 \pm 0,2	0,8 \pm 0,5	2,22 \pm 1,28	1,9 \pm 0,9	0,73 \pm 0,1	1 \pm 1,6	1,5 \pm 0,5	29,6 \pm 8,18
<i>Aldéhydes</i>								
Acétaldéhyde - CH ₃ CHO	3,1 \pm 1,2	2,8 \pm 1	6,88 \pm 2,35	11,03 \pm 5,65	4 \pm 1,4	7,97 \pm 2,87	5 \pm 3,5	12,92 \pm 13,1
Méthacroléine - C ₄ H ₆ O	0,07 \pm 0,07	0,06 \pm 0,05	0,03 \pm 0,02	0,03 \pm 0,01	0,09 \pm 0,04	0,06 \pm 0,03	0,03 \pm 0,01	0,08 \pm 0,09
Méthylglyoxal - C ₃ H ₄ O ₂	0,3 \pm 0,2	0,3 \pm 0,1	0,16 \pm 0,04	0,16 \pm 0,03	0,32 \pm 0,18	0,2 \pm 0,04	0,1 \pm 0,05	0,18 \pm 0,04
<i>Cétones</i>								
Acétone - C ₃ H ₆ O	0,66 \pm 0,68	0,55 \pm 0,4	0,28 \pm 0,09	0,48 \pm 0,28	0,31 \pm 0,18	1,16 \pm 0,44	0,3 \pm 0,05	0,28 \pm 0,16
<i>Acides carboxyliques</i>								
Acide formique - HCOOH	1,96 \pm 0,36	1,6 \pm 0,5	1,41 \pm 1,01	4,34 \pm 3,19	2,63 \pm 1,89	2,39 \pm 1	0,6 \pm 0,2	0,82 \pm 0,65
Acide acétique - CH ₃ COOH	1,54 \pm 0,62	1,45 \pm 0,4	1,94 \pm 0,45	2,52 \pm 1,07	1,63 \pm 0,62	2,81 \pm 0,74	0,4 \pm 0,1	0,94 \pm 0,67
<i>Alcools</i>								
Méthanol - CH ₃ OH	1,1 \pm 0,7	0,95 \pm 0,5	1,97 \pm 1,287	1,72 \pm 0,89	1,05 \pm 0,6	1,89 \pm 0,75	0,5 \pm 0,05	1,19 \pm 1,06
<i>Composés azotés</i>								
Acétonitrile - CH ₃ CN	0,09 \pm 0,02	0,08 \pm 0,01	0,06 \pm 0,02	0,09 \pm 0,01	0,2 \pm 0,04	0,06 \pm 0,02	0,1 \pm 0,05	0,1 \pm 0,09

4.3.3. Comparaison des concentrations de COV oxygénés mesurés par PTR-ToF-MS à celles en atmosphères réelles

Le **Tableau 20** présente les concentrations des principaux COV oxygénés (en ppb) mesurées lors d'études précédentes menées à Pékin et Paris.

Tableau 20 - Concentrations des principaux COV oxygénés mesurées à Pékin et Paris.

Etude	Ville, saison	Acétaldéhyde	Méthanol	Acétone	Acide formique	Acide acétique
Liu <i>et al.</i> , 2015	Pékin, été	2,72	14,96	3,96	ND	ND
Huang <i>et al.</i> , 2020	Pékin, été	2,9	19,7	4,16	ND	ND
	Shenzen, hiver	1,98	11,61	3,93	1,35	2,13
	Shenzen, été	2,28	12,65	3,47	1,81	2,97
Ait-Helal <i>et al.</i> , 2014	Paris, hiver	1,2	ND	1,71	ND	ND
	Paris, été	0,62	ND	1,34	ND	ND
Baudic <i>et al.</i> , 2016	Paris, été	1,89	4,12	2,24	ND	ND

ND : Non disponible.

Les différents COV oxygénés mesurés lors des expériences PolluRisk#6 - PolluRisk#12 correspondent à des composés déjà identifiés dans des études de terrain. Toutefois, les concentrations mesurées (**Tableau 19**) sont inférieures à celles obtenues dans ces études (**Tableau 20**). Par exemple, les concentrations du méthanol lors des simulations PolluRisk#7, PolluRisk#8 et PolluRisk#9 sont inférieures de 7-8 fois à celle mesurée par Liu *et al.* (2015) à Pékin en été, et de 4 fois à celle mesurée par Baudic *et al.* (2016) à Paris en été. Cette différence de concentration peut être expliquée par la contribution importante de sources primaires, biogéniques et anthropiques, à l'émission de COV oxygénées en atmosphères urbaines réelles.

En effet, le méthanol est émis par des sources anthropiques primaires (56 - 75%) à Pékin (Zhu *et al.*, 2019). Selon cette même étude, les sources biogéniques représentent le deuxième contributeur à l'émission du méthanol à Pékin, à environ 11% en hiver et 25% en été. L'acétone et l'acide acétique sont aussi émis par des sources anthropiques primaires (plus de 50%) (Zhu *et al.*, 2019). L'acétone provient des processus de combustion, de l'usage et de l'évaporation des solvants et des procédés industriels (Liu *et al.*, 2015). L'utilisation des solvants dans les processus industriels est l'une des sources principales de COV oxygénés et contribuent à 20-30% des émissions totales de ces composés à Pékin et Paris dont notamment l'acétone, le méthanol et l'acétaldéhyde (Baudic *et al.*, 2016; Mozaffar & Zhang, 2020; Liu *et al.*, 2021). L'acétaldéhyde est largement lié à une formation secondaire en été et aux sources

anthropiques en hiver, alors que l'acide formique est majoritairement produit par des processus photochimiques (Zhu *et al.*, 2019). Le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone représentent plus de 82% des composés carbonylés les plus abondants dans l'atmosphère de Pékin, comme l'ont indiqué Yang *et al.* (2018). Cette conclusion rejoint les travaux de Chen *et al.* (2014) qui montrent que ces trois espèces carbonylées sont majoritaires à Pékin et dominant (plus de 80%) la totalité des aldéhydes et des cétones mesurés en hiver et en été. Ces espèces étant détectées par PTR-ToF-MS lors de nos simulations, permettent de conclure à leur représentativité par rapport aux atmosphères urbaines cas d'étude. En complément, Baudic *et al.* (2016) ont montré que le méthanol et l'acétone sont les deux COV oxygénés majoritaires dans l'atmosphère de Paris. L'élévation de leur concentration, ainsi que celle de l'acétonitrile (marqueur de la combustion de biomasse) en hiver est liée à l'augmentation de la contribution de la combustion de bois pour le chauffage résidentiel. Cette source représente une part importante (environ 50%) de la concentration totale de COV émis en hiver. En comparant à nos résultats, nous retrouvons ces composés lors des simulations d'atmosphère de Paris, formés par voie réactionnelle secondaire.

Pour conclure, l'analyse des COV par PTR-ToF-MS a permis d'identifier plusieurs produits d'oxydation gazeux. Parmi les 33 produits d'oxydation identifiés par le PTR-ToF-MS, 13 sont identifiés pour la première fois en comparant avec les études en chambres de simulation et les études de terrains (à Paris et à Pékin) ciblant les COV oxygénés traceurs des émissions anthropiques. Nous avons mis en évidence des composés fonctionnalisés comprenant des carbonylés, des alcools et des acides carboxyliques. Ceci indique la capacité de nos simulations à reproduire des processus d'oxydation photochimique en phase gazeuse. De plus, ces résultats mettent en valeur la représentativité des espèces formées par rapport aux composés détectés en atmosphères urbaines réelles. Toutefois, les concentrations sont inférieures dans l'ensemble à celles relevées en atmosphères urbaines réelles en raison de l'absence de la contribution des sources primaires, majoritaires dans ces cas d'étude. Cependant, l'analyse d'étalons standards en utilisant une technique d'ionisation plus dure comme la GC-MS, basée sur l'impact électronique est utile pour la suite des analyses. Cette technique permet de confirmer ou d'infirmer certaines identifications non validées dans le cadre de ces travaux. Une quantification par passage d'étalons est nécessaire pour valider les COV identifiés pour lesquels nous n'avons pas pu estimer les concentrations.

4.3.4. Détermination du potentiel de formation des AOS pour les COV précurseurs

L'identification des COV qui agissent comme précurseurs pour la formation des AOS est importante pour le contrôle de la pollution aux particules fines. Toutefois, la formation des AOS est complexe et les voies réactionnelles et les mécanismes impliqués ne sont pas entièrement élucidés, rendant les mesures directes des AOS difficiles. À cet effet, l'estimation indirecte des AOS est une pratique utile et implique le calcul du potentiel de formation des AOS (SOAP) prenant compte de la contribution des COV précurseurs.

Les réactions d'oxydation des composés à moins de 6 atomes de carbone forment des produits qui ont une pression de vapeur élevée les empêchant de former des aérosols dans l'atmosphère par la suite. Les COV ayant au moins 6 atomes de carbone peuvent donc former des aérosols dans l'atmosphère (**Grosjean et Seinfeld 1989; Grosjean 1992**). De plus, les composés aromatiques ont un potentiel de formation des aérosols organiques secondaires qui est le plus élevé parmi les COV.

Nous pouvons estimer le potentiel de formation des AOS de chaque espèce (i) ($SOAP_i$) en multipliant la concentration émise de cette espèce ($[COV]$) par le potentiel déterminé par rapport au toluène considéré égal à 100 ($SOAP^*$). La méthode de calcul du potentiel $SOAP_i$ est détaillée dans les travaux de **Niu et al. (2016)** et **Zhang et al. (2021)** où sont répertoriés les $SOAP^*$ de la plupart des COV précurseurs d'AOS émis par des sources anthropiques.

$$SOAP_i = [COV] \times SOAP^*$$

$SOAP$ et $[COV]$ sont exprimés en ppb (**Niu et al., 2016; Zhang et al., 2021**).

Le calcul du potentiel de formation des AOS selon l'équation ci-dessus permet de déduire les pourcentages de contribution des principales familles d'hydrocarbures, représentés par la **Figure 47**.

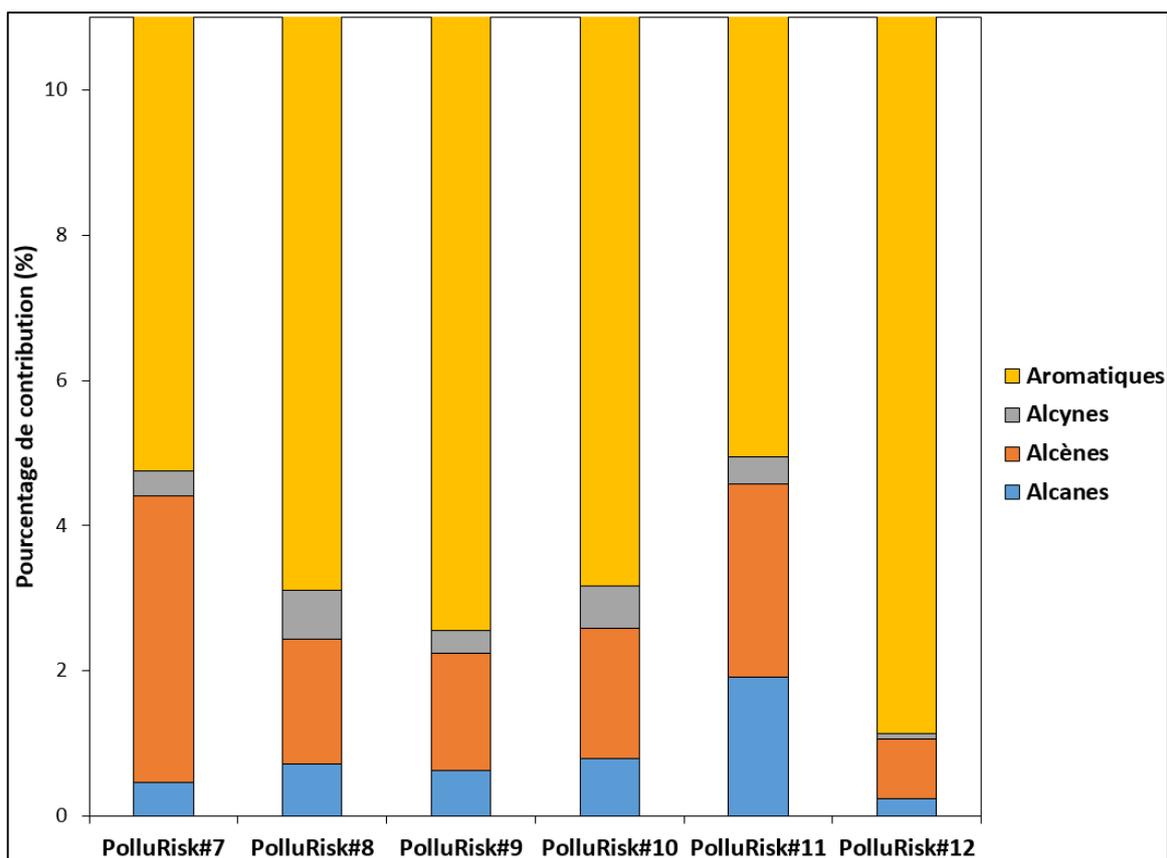


Figure 47 - Contributions des 4 classes de COV aux potentiels de formation des AOS pour les simulations PolluRisk.

La **Figure 47** montre que les composés aromatiques ont la contribution majoritaire à la formation des AOS lors des simulations PolluRisk (95,05-98,86%), suivis des alcènes (0,83-3,94%), des alcanes (0,24-1,91%) et des alcynes (0,06-0,67%). L'ordre de contribution des quatre classes de COV est donc Aromatiques > Alcènes > Alcanes > Alcynes pour toutes les simulations, ce qui correspond aux estimations établies en atmosphères urbaines réelles (**Zhang *et al.*, 2021**). Le $SOAP_i$ est proportionnel à la concentration de précurseurs (i) introduits dans la chambre de simulation. L'augmentation des concentrations de précurseurs aromatiques, introduits dans CESAM lors de PolluRisk#12 se traduit par une augmentation de leur contribution, notamment pour le toluène et les m,p-xylènes. Ces valeurs élevées de $SOAP_i$ entraînent une formation plus importante d'aérosols organiques secondaires.

Selon l'étude de **Zhang *et al.* (2017)** menée à Pékin, le toluène et les m,p-xylènes contribuent à 43,24% et 37,72% respectivement à la formation des AOS. La contribution des composés aromatiques à la formation des AOS est estimée à plus de 80% par rapport à tous les COV mesurés dans le cadre de l'étude de **Zhang *et al.* (2017)**, et à plus de 96% d'après l'étude de **Zhang *et al.* (2021)**. Les BTEX sont donc les précurseurs qui contribuent le plus à la formation

des AOS. Nos simulations permettent donc de reproduire des composés précurseurs qui ont des potentiels de formation d'AOS se rapprochant des mesures en atmosphères réelles.

Le calcul du potentiel de formation d'AOS pour les COV précurseurs permet de mettre en évidence leur capacité à former des aérosols lors de nos simulations expérimentales et leur capacité à contribuer à la fraction organique particulaire. Les composés aromatiques sont donc les précurseurs majoritairement impliqués dans la formation des AOS, et leur réduction est nécessaire pour la mise en place de mesures de contrôle de la pollution aux particules fines.

4.4. Analyse des composés particulaires fonctionnalisés

Les études épidémiologiques et expérimentales montrent que la concentration massique des particules n'est pas une mesure suffisante pour évaluer efficacement les effets de l'exposition aux PM sur la santé. Il est donc nécessaire d'évaluer la composition chimique des aérosols ainsi que leurs sources, et de les relier aux effets sur la santé, car les relations actuellement établies dans ce domaine sont relativement limitées (à l'exception des études ciblant les émissions dues au trafic routier) (Solomon *et al.*, 2012).

La composition chimique (fractions inorganique et organique) de la phase particulaire simulée est donc suivie en ligne à l'aide de l'ACSM connecté à la chambre et aux isolateurs. Des techniques analytiques appliquées hors ligne sur les filtres prélevés lors des campagnes expérimentales permettent de quantifier la fraction carbonée des aérosols et de déterminer sa composition moléculaire (cf. Chapitre 3).

4.4.1. Quantification des indicateurs de la composition chimique des particules (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , HOA, OOA) mesurés par ACSM

Le **Tableau 21** présente les moyennes et les écarts-types ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) des indicateurs de la composition chimique des particules mesurés par l'ACSM. La **Figure 48** représente la contribution de chaque fraction à la composition chimique totale et les diagrammes circulaires représentent la contribution des fractions organiques HOA et OOA.

Tableau 21 - Composition chimique des particules mesurée par l'ACSM.

Expérience	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Cl^-	HOA	OOA
PolluRisk#6_Oct	22,47 ± 26,55	0,58 ± 0,48	10,83 ± 12,17	0,01 ± 0,02	0,98 ± 1,1	2,01 ± 1,5
PolluRisk#6_Nov	17,49 ± 7,8	1,03 ± 0,44	9,28 ± 4,12	0,01 ± 0,02	0,51 ± 0,4	0,48 ± 0,7
PolluRisk#7	49,48 ± 21,75	0,53 ± 0,34	20,67 ± 9,02	0,01 ± 0,02	1,91 ± 1,8	2,6 ± 2,4
PolluRisk#8	24,75 ± 12,22	2,81 ± 2,83	15,81 ± 10,24	0,02 ± 0,03	2,72 ± 2,9	3,84 ± 3,45
PolluRisk#9	39,49 ± 33,83	1,76 ± 1,49	15,09 ± 13,09	0,01 ± 0,04	1,72 ± 1,7	1,27 ± 1,1
PolluRisk#10	51,99 ± 116,39	3,55 ± 9,17	36,5 ± 82,49	0,02 ± 0,03	3,43 ± 3,5	2,29 ± 2,4
PolluRisk#11	134,48 ± 116,13	11,42 ± 30,9	40,35 ± 48,62	0,1 ± 0,3	2,15 ± 2,2	0,38 ± 0,3
PolluRisk#12	91,87 ± 84,18	44,03 ± 101,25	40 ± 37,32	0,1 ± 0,25	2,29 ± 2,1	5,35 ± 4,85

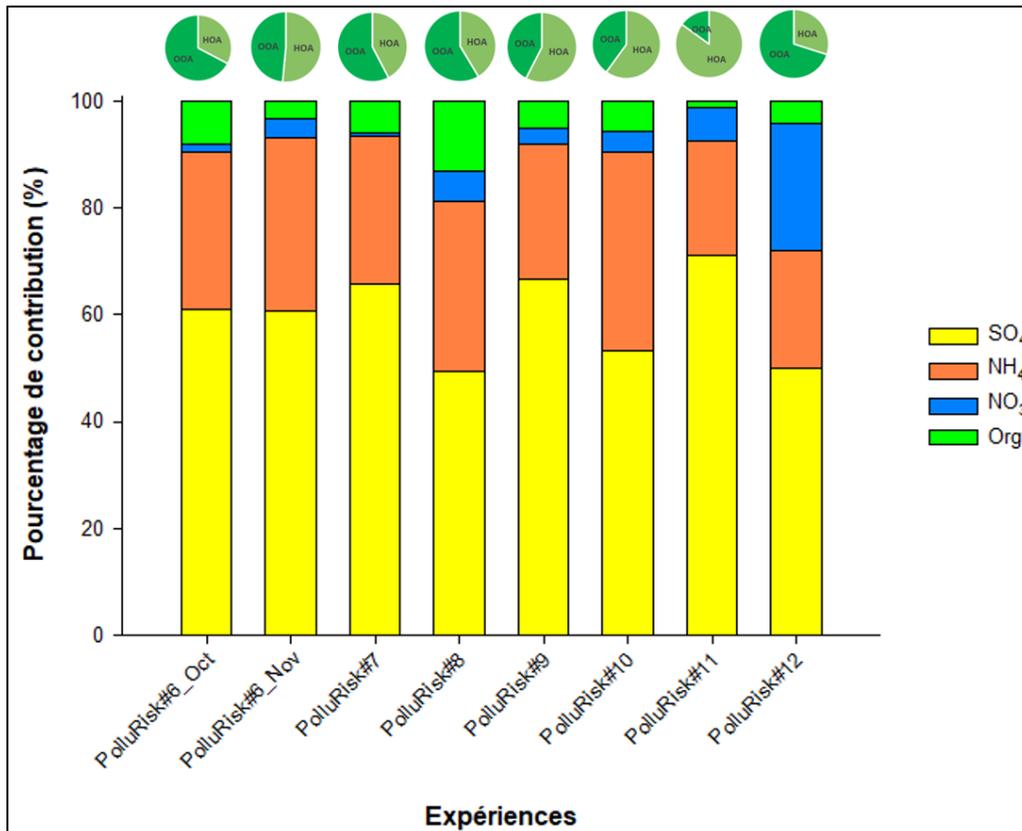


Figure 48 - Contribution des différentes fractions à la composition chimique des particules mesurée par l'ACSM.

La **Figure 48** montre que les particules générées lors des simulations d'atmosphères représentatives de Pékin (PolluRisk#7, PolluRisk#8, PolluRisk#10, PolluRisk#11, PolluRisk#12) sont dominées par le sulfate (environ 58% en moyenne) suivi de l'ammonium (environ 28%), alors que la fraction organique ne dépasse pas 7% en moyenne. Il s'agit également du cas des simulations PolluRisk#6 et PolluRisk#9, où la fraction inorganique secondaire ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$) contribue majoritairement à plus de 94% à la composition chimique des PM_{10} . Lors des simulations PolluRisk, les nitrates contribuent à 8% en moyenne à la composition chimique des PM_{10} , avec une proportion qui est la plus importante pour la simulation PolluRisk#12 (24%).

4.4.2. Étude de la composition chimique des PM₁ mesurée par ACSM et comparaison aux mesures en atmosphères réelles

Les études menées à Pékin montrent que les fractions inorganiques de sulfate et d'ammonium ont une contribution qui s'élève à 30-35% de la concentration massique totale des PM₁, comme le montre la **Figure 49**. La fraction organique domine la composition chimique des PM₁ mesurée dans l'atmosphère de Pékin à plus de 40% (**Figure 49**) (**Sun et al., 2012; Huang et al., 2019; Jiang et al., 2019**).

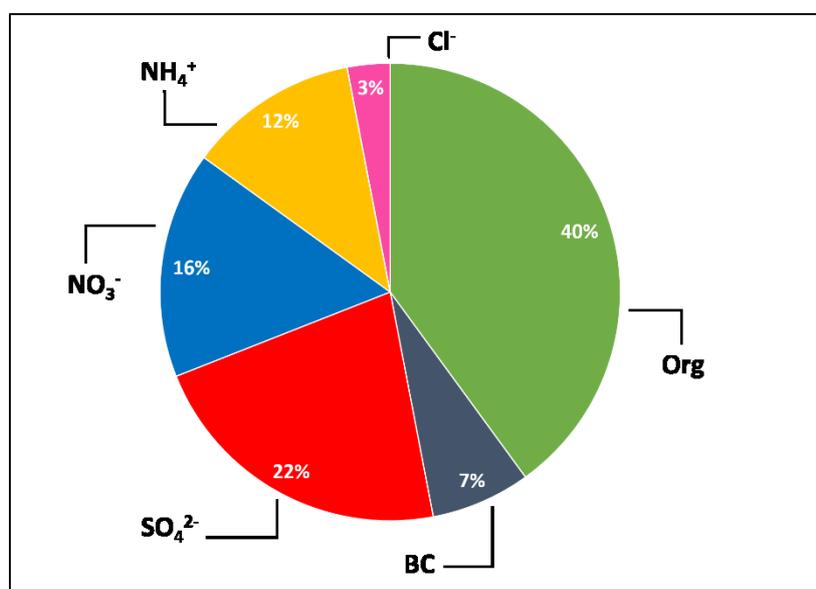


Figure 49 - Composition chimique des PM₁ mesurée à Pékin.
Source : Figure adaptée de **Sun et al. (2014)**.

L'analyse des PM₁ dans l'atmosphère de Paris montre que la composition chimique des particules est largement dominée par la fraction organique (> 50% en moyenne) (**Figure 50**). La fraction inorganique contribue à plus de 40% de la concentration massique totale des PM₁ à Paris. Le sulfate est le composé inorganique majoritaire et représente plus de 25% de la concentration massique des PM₁ (**Figure 50**).

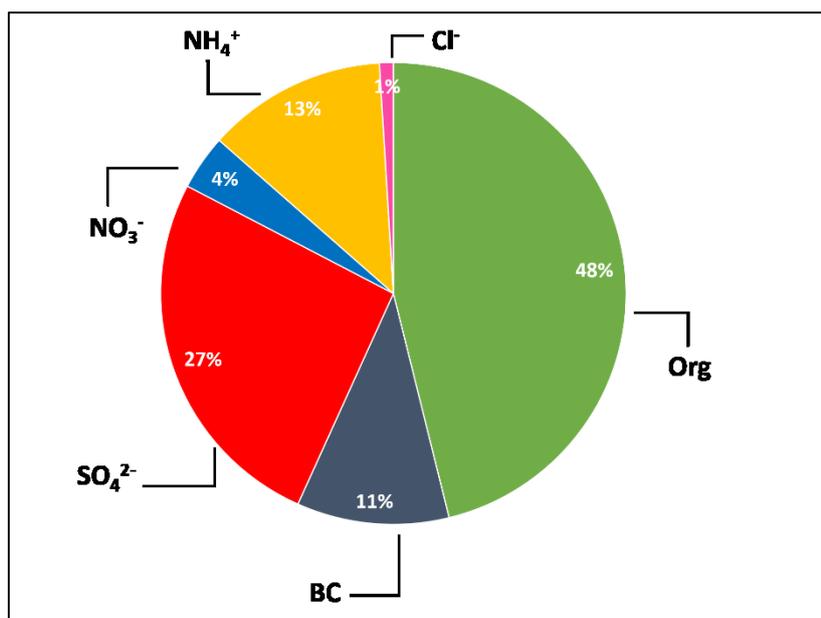


Figure 50 - Composition chimique des PM₁ mesurée à Paris.

Source : Figure adaptée de **von der Weiden-Reinmüller et al. (2014)**.

Nous remarquons donc que lors des simulations PolluRisk opérées, nous avons réussi à qualitativement reproduire les principaux indicateurs de la composition chimique des particules. Cependant, nous relevons une différence de la contribution des différentes fractions simulées par rapport à leurs proportions en atmosphères urbaines réelles. Nos simulations présentent ainsi un enrichissement en sulfate et en ammonium et un appauvrissement en nitrate et fraction organique. Cet écart observé dans la contribution des fractions inorganiques et organique entre nos simulations expérimentales et les atmosphères réelles est dû à plusieurs raisons.

1/ L'utilisation d'une solution de sulfate d'ammonium pour générer en continu des particules d'ensemencement constitue la source principale des particules de sulfates et d'ammonium.

2/ Une fraction du sulfate provient de l'oxydation du SO₂ lorsqu'il est introduit dans la chambre de simulation (simulations d'atmosphères représentatives de Pékin). Ces expériences présentent une concentration moyenne en sulfates qui dépasse d'environ 3 fois celle qui vise à reproduire l'atmosphère de Paris ($70,5 \pm 43,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $26,5 \pm 11,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement). Pour évaluer le degré d'oxydation du soufre dans la phase particulaire, nous calculons le ratio d'oxydation du soufre (SOR) qui est un indicateur utile pour évaluer les

transformations secondaires. Nous calculons le ratio SOR selon l'équation utilisée dans le cadre des travaux de **Huang et al. (2019)**, **Jiang et al. (2019)** et **Seo et al. (2020)**.

$$\text{SOR} = \frac{S_{\text{SO}_4^{2-}}}{S_{\text{SO}_4^{2-}} + S_{\text{SO}_2}}$$

S correspond à la concentration massique du composé en question exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

En calculant ce ratio pour les expériences où nous avons introduit du SO_2 dans la chambre de simulation, nous obtenons les valeurs suivantes de SOR : 0,54 (PolluRisk#12) ; 0,59 (PolluRisk#11) ; 0,73 (PolluRisk#8) ; 0,88 (PolluRisk#10) et 0,9 (PolluRisk#7). L'augmentation des concentrations massiques en sulfates et dioxyde de soufre (PolluRisk#11 et PolluRisk#12) entraîne une diminution de la valeur de SOR. D'après les travaux de **Huang et al. (2019)** et **Jiang et al. (2019)**, un ratio SOR qui dépasse 0,1 confirme qu'il y a formation du sulfate par oxydation photochimique du SO_2 . De plus, pour les simulations PolluRisk#11 et PolluRisk#12, nous retrouvons une moyenne de SOR de $0,56 \pm 0,04$ qui se rapproche de la valeur moyenne obtenue par **Jiang et al. (2019)** (0,45) lors de l'étude d'épisodes de pollution particulaire à Pékin que nous avons simulés par ces deux expériences.

3/ La présence d'une faible fraction de composés aromatiques dans le mélange gazeux de précurseurs entraîne une faible contribution de la fraction organique particulaire. Comme nous l'avons montré dans la **section 4.3.4** de ce chapitre, les composés aromatiques présentent le potentiel de formation des AOS le plus important (**H. Zhang et al., 2017**). En augmentant leur contribution parmi les précurseurs gazeux, nous arrivons à augmenter la concentration de la fraction organique particulaire. Ceci est observé pour PolluRisk#12, où la concentration massique de la fraction organique identifiée par ACSM est la plus importante parmi toutes les expériences, toutefois sa contribution reste inférieure à celle des autres fractions.

Les nitrates constituent 15 à 25% de la composition chimique totale des PM_1 à Pékin (**Sun et al., 2012; Sun et al., 2014; Huang et al., 2019; Jiang et al., 2019**) et proviennent principalement de l'oxydation photochimique du NO_2 . En l'absence de concentrations élevées de NO_2 , les concentrations de nitrates restent faibles. C'est pourquoi, l'augmentation des concentrations de NO_2 lors de PolluRisk#12 (près de 1,5 fois par rapport à PolluRisk#11, 4 fois

par rapport à PolluRisk#8 et PolluRisk#10 et 6 fois par rapport à PolluRisk#7) (**Tableau 14**) pour la simulation d'épisode de pollution atmosphérique intense, est à l'origine de l'augmentation de la contribution de nitrates par rapport aux autres expériences.

Selon **Guinot et al. (2007)**, le rapport $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ est en moyenne de 0,5 à Pékin et il atteint 0,86 à Paris, avec une moyenne de 0,84 pour les villes européennes. Ce rapport permet de mettre en évidence l'importance des sources de trafic routier dans les villes européennes (dont Paris). Alors que pour Pékin, il traduit l'enrichissement de l'aérosol en sulfates. Concrètement, le rapport obtenu pour nos simulations expérimentales traduit l'importante concentration en sulfates et la réduction des nitrates. Il varie entre 0,01 (PolluRisk#7) et 0,11 (PolluRisk#8). PolluRisk#12 est la seule expérience pour laquelle $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ (0,48) se rapproche des valeurs relevées en atmosphère de Pékin.

Il est important de préciser que les cations (métaux de transition et protons acides) associés aux sulfates et nitrates ainsi que les composés absorbés par ces aérosols (les hydrocarbures aromatiques polycycliques par exemple) seraient responsables -d'une manière sous-jacente- des effets observés sur la santé et attribués aux aérosols inorganiques secondaires. Nous ne pouvons donc pas exclure la capacité des aérosols inorganiques secondaires à influencer la biodisponibilité d'autres composés et donc leurs effets sur la santé (**Cassee et al., 2013; Kelly et Fussell 2015**).

D'autre part, la fraction organique OOA montre une forte corrélation avec les espèces inorganiques secondaires de sulfate ($r^2 = 0,65 - 0,99$) et nitrate ($r^2 = 0,63 - 0,96$) pour toutes les expériences. Cette corrélation élevée permet de valider que la production secondaire est à l'origine de cette fraction particulaire (OOA). De plus, les fractions organiques HOA et OOA montrent une faible corrélation entre elles, confirmant leur origine de sources différentes (primaire et secondaire). Ces résultats rejoignent les conclusions faites par **Sciare et al. (2011)**, **Sun et al. (2012)** et **Jiang et al. (2019)**.

Nous notons que les concentrations massiques de NR-PM₁ mesurées par l'ACSM ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{Org} + \text{Cl}^-$) sont positivement corrélées avec les concentrations massiques de PM₁ obtenues par le SMPS ($r^2 = 0,93$) (cf. **Annexe 3**). Toutefois, l'écart observé entre les concentrations de NR-PM₁ et la droite de régression serait dû à la densité utilisée lors du calcul

de la concentration massique par le SMPS, celle-ci étant estimée à 1,77 (cf. **section 4.2.1**). Or, en réalité il est difficile d'estimer la densité d'un mélange complexe de particules où il y a différentes contributions de fractions inorganiques et organiques.

Pour conclure, nous avons réussi à reproduire la variabilité de la composition chimique des particules incluant les fractions inorganique et organique. Cependant, en raison de l'utilisation en continu d'une solution de sulfate d'ammonium pour générer les particules dites d'ensemencement, les concentrations de sulfate et d'ammonium sont plus importantes que celles des autres composantes des PM₁. Elles dépassent les concentrations mesurées dans les atmosphères urbaines réelles à simuler.

4.4.3. Quantification du OC et EC mesurés par le SUNSET et détermination du $(OC/EC)_{min}$ pour l'estimation du POC et SOC

Suite à l'analyse thermo-optique de chaque punch représentant un filtre (échantillon), nous pouvons calculer les masses de carbone organique et carbone élémentaire qui leur correspondent. Pour déterminer ces masses, nous avons besoin de connaître l'aire de la zone active du filtre sur laquelle la phase particulaire est déposée. Etant donné que les filtres utilisés sont de forme circulaire, l'aire de la zone active est donnée par la relation :

$$\text{Aire du filtre (cm}^2\text{)} = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2$$

r et d sont le rayon et le diamètre de la zone active exprimés en cm, sachant que d = 45 mm.

En multipliant les masses de OC et EC par unité de surface ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) mesurées par l'analyseur par l'aire de la zone active du filtre, nous déterminons les masses déposées en μg .

$$\text{Quantité de OC ou EC } (\mu\text{g}) = \text{Quantité } (\mu\text{g}/\text{cm}^2) \times \text{Aire du filtre (cm}^2\text{)}$$

Or, celles-ci représentent les masses prélevées pendant 120 minutes, durée à laquelle correspond un volume de prélèvement (cf. [Chapitre 3](#)). Le rapport de la masse calculée de OC ou EC par ce volume donne la concentration massique correspondante pour chaque filtre.

$$\text{Concentration massique de OC ou EC } (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{\text{Masse de OC ou EC } (\mu\text{g})}{\text{Volume prélevé (m}^3\text{)}}$$

Suivant le protocole « EUSAAR2 » utilisé lors de l'analyse thermo-optique, nous obtenons les concentrations de OC₁, OC₂, OC₃ et OC₄ aux températures 200°C, 300°C, 450°C et 650°C respectivement dans une atmosphère d'hélium. Les concentrations d'EC₁, EC₂, EC₃ et EC₄ sont obtenues à des températures de 500°C, 550°C, 700°C et 850°C respectivement. Nous pouvons alors calculer les concentrations totales d'OC et d'EC selon les équations suivantes :

$$\text{OC} = \text{OC}_1 + \text{OC}_2 + \text{OC}_3 + \text{OC}_4 + \text{OP}$$

$$\text{EC} = \text{EC}_1 + \text{EC}_2 + \text{EC}_3 + \text{EC}_4 - \text{OP}$$

OP est le carbone organique pyrolysé.

Disposant des concentrations massiques en OC et EC pour chaque filtre échantillon, nous pouvons calculer le ratio OC/EC qui est un indicateur de l'oxydation de la matière

organique. Le **Tableau 22** présente les concentrations en OC et EC ainsi que les ratios OC/EC, avec les valeurs moyennes, minimales et maximales pour les différentes expériences.

Tableau 22 - Concentrations en OC et EC et ratios OC/EC pour les différentes expériences.

Expérience	OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			OC/EC		
	Min	Max	$\mu \pm \sigma$	Min	Max	$\mu \pm \sigma$	Min	Max	$\mu \pm \sigma$
PolluRisk#7	4,15	6,83	$5,2 \pm 1,01$	0,62	1,24	$0,97 \pm 0,23$	4,93	6,46	$5,4 \pm 0,93$
PolluRisk#8	1	7	$2,8 \pm 1,96$	0,21	2,88	$0,85 \pm 0,87$	2,43	5,12	$4,02 \pm 0,95$
PolluRisk#9	1,72	7,14	$4,05 \pm 2,79$	0,6	1,49	$1,1 \pm 0,46$	2,67	4,8	$3,45 \pm 1,17$
PolluRisk#10	2,09	8,49	$4,01 \pm 2,29$	0,69	1,63	$0,98 \pm 0,35$	2,75	5,22	$3,97 \pm 0,98$
PolluRisk#11	2,95	12,27	$8,05 \pm 4,72$	1,09	3,54	$2,69 \pm 1,38$	2,54	3,54	$2,93 \pm 0,54$
PolluRisk#12	2,83	8,66	$4,92 \pm 2,34$	1,23	3,09	$1,79 \pm 0,68$	1,51	6,68	$2,98 \pm 1,87$

μ : moyenne, σ : écart-type

Les concentrations moyennes en OC et EC sont les plus élevées pour l'expérience PolluRisk#11 ($8,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $2,69 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivement) et les plus basses pour l'expérience PolluRisk#8 ($2,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $0,85 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivement).

Les études expérimentales suggèrent que l'effet du carbone élémentaire sur la santé ne serait pas dû à son action directe au niveau de l'organisme vivant, mais plutôt en tant que transporteur de nombreux composés chimiques résultant des processus de combustion. Ces composés ont des effets sur la santé qui varient en fonction des organes ciblés (poumons, circulation systémique ...) (**Cassee et al., 2013; Kelly et Fussell 2015**). De même, la production des ROS et donc l'accroissement du stress oxydant et de l'inflammation sont associés à l'exposition à la fraction semi-volatile du OC (résultant des processus d'oxydation photochimique dans l'atmosphère) (**Cassee et al., 2013; Kelly et Fussell 2015**).

Afin de contrôler les niveaux de PM dans l'atmosphère, il est important d'estimer les concentrations massiques en POC et SOC. Le contrôle des sources de combustion permet de diminuer les concentrations de POC dans l'atmosphère. Toutefois, lorsque la concentration de SOC dépasse celle de POC, la régulation des concentrations d'OC dans l'atmosphère n'est pas efficace par le simple contrôle des concentrations de POC. Il est donc nécessaire de quantifier la fraction secondaire de carbone organique. Cependant, les mesures directes de SOC sont difficiles en raison de la complexité de leurs mécanismes de formation dans l'atmosphère. La plupart des études évalue indirectement la concentration de SOC en se basant sur les mesures d'OC et d'EC (**Ji et al., 2016; Wan et al., 2022; Yoo et al., 2022**). Étant donné l'implication du SOC à la génération d'espèces réactives à l'oxygène qui sont liées au stress oxydant et qui

participent à l'inflammation chez les individus, il est important d'évaluer la contribution cette fraction carbonée (**Kaskaoutis et al., 2020**).

Parmi les méthodes choisies pour la détermination de la concentration du SOC, celle qui se base sur l'EC comme traceur. En effet, la majorité du EC (inerte dans l'atmosphère) est directement émise par des sources primaires de combustion similaires à celles du POC. Cette similarité permet l'utilisation du EC comme un traceur pour calculer la concentration du POC. La concentration d'OC change en continu après l'émission du POC dans l'atmosphère en raison de la formation du SOC. Nous utilisons le ratio primaire $(OC/EC)_{pri}$, supposé constant lors de la période de mesure, pour l'estimation des concentrations de POC et SOC. Le principal avantage de cette méthode est qu'elle utilise des mesures directes ou ambiantes de EC et OC, facilement disponibles lors des analyses thermo-optiques (**Srivastava et al., 2018**). Le ratio minimal $(OC/EC)_{min}$ est utilisé pour représenter ce ratio primaire étant donné les difficultés liés à son estimation, comme le mentionne diverses publications. Cette approche est utilisée pour la première fois par **Castro et al. (1999)** et elle est depuis reprise par plusieurs études (**Ji et al., 2014; Zhang et al., 2017; Zhu et al., 2019; Yoo et al., 2022; Zhou et al., 2023**).

4.4.4. Estimation des concentrations de POC et SOC

Le carbone organique primaire (POC) se calcule selon l'équation :

$$\text{POC } (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \text{EC } (\mu\text{g}/\text{m}^3) \times \left(\frac{\text{OC}}{\text{EC}}\right)_{\text{pri}} + \text{OC}_{\text{non-comb}} (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

POC est la concentration massique en carbone organique primaire.

EC est la concentration massique en carbone élémentaire.

$\left(\frac{\text{OC}}{\text{EC}}\right)_{\text{pri}}$ est le ratio de carbone organique et carbone élémentaire émis par les sources primaires de combustion.

$\text{OC}_{\text{non-comb}}$ est la concentration massique en carbone organique primaire émis par des sources non liées à la combustion (débris de végétaux, pollen). Sa contribution à la concentration totale en OC dans les PM est négligeable. La plupart du OC dans les particules résulte de processus de combustion.

Le carbone organique secondaire est par la suite estimé selon l'équation :

$$\text{SOC } (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \text{OC}_{\text{total}} (\mu\text{g}/\text{m}^3) - \text{POC } (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

SOC est la concentration massique en carbone organique secondaire.

OC_{total} est la concentration massique totale en carbone organique.

Les concentrations de POC et SOC calculées selon la méthode déjà présentée, sont données dans le **Tableau 23**.

Tableau 23 - Concentrations de POC et SOC déterminées selon la méthode du traceur.

Expérience	(OC/EC)min	POC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SOC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
PolluRisk#7	4,93	4,78 ± 1,15	0,42 ± 0,81
PolluRisk#8	2,43	2,07 ± 2,13	0,73 ± 0,44
PolluRisk#9	2,67	2,95 ± 1,22	1,1 ± 1,79
PolluRisk#10	2,75	2,69 ± 0,95	1,32 ± 1,46
PolluRisk#11	2,54	6,83 ± 3,51	1,21 ± 1,95
PolluRisk#12	1,51	2,71 ± 1,02	2,21 ± 2,34

Selon *Ji et al. (2014)*, *Ji et al. (2016)* et *Kaskaoutis et al. (2020)*, le ratio OC/EC des PM permet de renseigner sur la source des particules carbonées en distinguant entre les émissions primaires et la formation des AOS. Quand la valeur de ce ratio dépasse 2, la contribution des AOS est plus importante. Cette conclusion est reprise lors des travaux de *Zhang et al. (2017)*,

Xu et al. (2021) et **Zhou et al. (2023)** qui montrent l'existence d'une association entre l'augmentation du ratio OC/EC et la formation de carbone organique secondaire. Toutefois, l'élévation du ratio OC/EC peut être liée aux émissions de combustion de biomasse comme l'indiquent **Ji et al. (2016)**. Cet indicateur seul n'est donc pas suffisant pour juger de l'état d'oxydation de la matière organique et de la formation d'AOS. Par exemple, le ratio OC/EC moyen de 2,98 pour PolluRisk#12 est l'un des plus bas parmi les 7 expériences (**Tableau 22**) alors que la concentration de carbone organique secondaire pour cette expérience est la plus élevée (**Tableau 23**). Ceci est dû à l'augmentation de la contribution des composés aromatiques lors de la préparation du mélange de gaz précurseurs introduits dans CESAM qui suggère une augmentation de la formation secondaire des aérosols organiques. La contribution du SOC au OC total pour PolluRisk#12 rejoint ces conclusions (44,93%) (**Figure 50**).

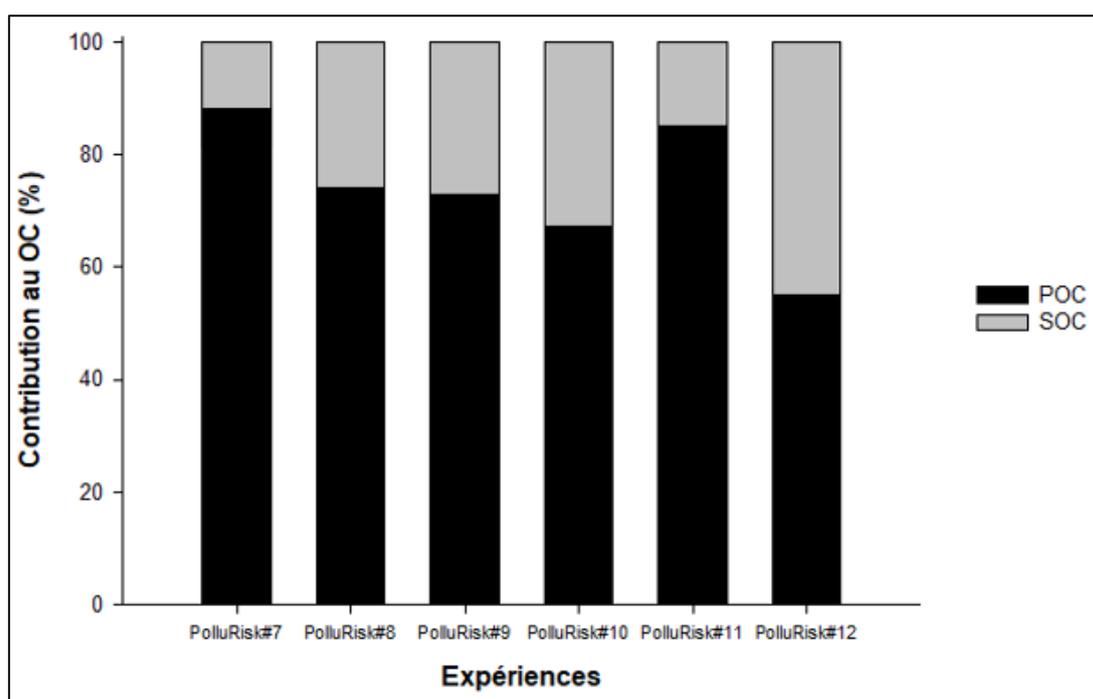


Figure 51 - Contribution du POC et SOC au OC total estimée par la méthode du traceur.

Partant des conclusions déjà présentées, les aérosols simulés lors de PolluRisk#9 ont une concentration moyenne en carbone organique secondaire ($1,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) inférieure de près de trois fois à celle mesurée à Paris (de l'ordre de $2,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (**Favez et al., 2007**). Alors que les concentrations en SOC estimées pour les simulations des atmosphères PolluRisk#7, PolluRisk#8 et PolluRisk#10 rejoignent la gamme déterminée par **Xu et al. (2021)** à Pékin en été ($0-6 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Les concentrations de SOC lors de PolluRisk#11 et PolluRisk#12 sont

inférieures (entre 1 et 3 fois) à celles mesurées à Pékin par **Wan et al. (2022)** en hiver (3,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Cependant, la contribution du SOC au OC total lors de PolluRisk#12 se rapproche des proportions mesurées à Pékin en hiver lors d'épisodes de pollution particulaire. L'augmentation de la contribution de SOC souligne le rôle important de la pollution secondaire en hiver à Pékin, comme l'indiquent **Zhou et al. (2023)**.

Toutefois, nous observons une divergence entre les concentrations de SOC (analyseur thermo-optique) et de OOA (ACSM). Différents facteurs pourraient expliquer cet écart :

1/ La différence des tailles de particules ciblées par les deux techniques d'analyse : l'ACSM est destiné aux particules de moins d'1 μm alors que l'analyseur thermo-optique permet d'étudier les particules de diamètre supérieur.

2/ La résolution temporelle des résultats qui est plus précise dans le cas de l'ACSM.

3/ La concentration de SOC correspond à la masse de carbone dans l'AOS (éliminant toute considération de l'oxygène et de l'azote présents dans les particules). Par contre l'OOA, correspond à l'AOS dans sa totalité.

Enfin, nous évaluons l'influence potentielle de précurseurs gazeux (notamment NO_2) et de facteurs environnementaux (tels que l'humidité relative) sur la formation du SOC. Les concentrations de SOC estimées par la méthode de traceur présentent une corrélation positive ($r^2 > 0,6$) avec les concentrations de NO_2 . En effet, les concentrations de NO_x peuvent influencer la capacité oxydante de l'atmosphère en générant des radicaux OH supplémentaires et favorisent ainsi la formation du SOC, comme l'ont montré **Zhou et al. (2023)**. Quant à l'humidité relative, celle-ci favorise la formation du SOC pour des valeurs qui ne dépassent pas 75% (**Zhou et al., 2023**), comme c'est le cas lors de nos simulations.

4.4.5. Estimation du ratio (OM/OC) pour l'étude de l'aérosol organique

Le ratio de matière organique par rapport au carbone organique OM/OC est un paramètre supplémentaire permettant l'étude de la composition chimique de l'aérosol organique (Xing *et al.* 2013). L'estimation de la concentration en matière organique est assez complexe en raison de sa composition chimique qui varie avec les échelles spatio-temporelles (sources, emplacement géographique, saison, période de la journée). Le ratio OM/OC est largement influencé par l'état d'oxydation dans l'aérosol organique. L'augmentation du nombre d'atomes d'oxygène dans un aérosol induit une augmentation du ratio OM/OC. Le ratio OM/OC permet donc de décrire le degré d'oxydation ou de fonctionnalisation des composés organiques présents en phase condensée.

En se basant sur les études précédentes, la concentration de carbone organique pyrolysé (détecté entre 550°C et 870°C lors des analyses thermo-optiques) est proportionnelle à la concentration du carbone organique oxygéné. De ce fait, nous utilisons les concentrations de carbone organique total et de carbone organique pyrolysé pour estimer le ratio OM/OC selon l'équation utilisée par Chan *et al.* (2009):

$$\frac{OM}{OC} = \frac{1 + 8,07 \times PC - 2,17}{OC + PC}$$

En appliquant cette relation aux résultats des différentes expériences, nous obtenons les ratios OM/OC du **Tableau 24**.

Tableau 24 - Ratios (OM/OC) calculés pour les expériences de simulation d'atmosphères urbaines.

Expérience	PolluRisk#7	PolluRisk#8	PolluRisk#9	PolluRisk#10	PolluRisk#11	PolluRisk#12
(OM/OC)	0,91	1,29	1,52	1,81	1,27	1,9

Ce ratio est un marqueur supplémentaire de la formation d'une fraction organique secondaire importante : l'augmentation de ce ratio est liée au vieillissement de la matière organique. Ce ratio est le plus important pour les expériences PolluRisk#9, PolluRisk#10 et PolluRisk#12. Il est le plus faible pour les expériences PolluRisk#7, PolluRisk#11 et PolluRisk#8.

Les valeurs obtenues du ratio OM/OC rejoignent les résultats obtenus dans d'autres publications. Selon Turpin & Lim (2001), le ratio OM/OC moyen pour l'aérosol urbain primaire et secondaire est de 1,6 et 2,1, respectivement. Hallquist *et al.* (2009) définissent la gamme de OM/OC pour les aérosols urbains âgés à 1,6-1,8. Plus les processus de vieillissement sont

importants, plus ce ratio tend vers 2,1. En se basant sur ce qui a été présenté, nous pouvons conclure que les simulations PolluRisk#7, PolluRisk#8, PolluRisk#9 et PolluRisk#11 ont des valeurs de OM/OC qui se rapprochent des moyennes identifiées pour les aérosols urbains fraîchement émis, d'où la fraction organique primaire est dominante. Alors que pour les simulations PolluRisk#10 et PolluRisk#12, les valeurs de OM/OC se rapprochent des ratios identifiés pour les aérosols ayant subi des processus de vieillissement, d'où la fraction organique secondaire est dominante.

Enfin, **Huang et al. (2010)** ont trouvé que le ratio OM/OC moyen à Pékin est de 1,38 pour les aérosols organiques primaires et 1,78 pour les aérosols organiques secondaires. Les ratios calculés pour les simulations PolluRisk#8, PolluRisk#10, PolluRisk#11 et PolluRisk#12 se rapprochent de ces moyennes et rejoignent les conclusions relatives aux contributions de POC et SOC. Alors que le ratio calculé pour PolluRisk#9 se rapproche de la valeur déterminé par **Crippa et al. (2013)** à Paris en situation de pollution (1,62).

4.4.6. Estimation de la concentration massique d'AOS formés

Zhang *et al.* (2017) ont estimé la concentration moyenne d'AOS formés dans l'atmosphère selon la relation :

$$[\text{AOS}] (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \text{SOC} (\mu\text{g}/\text{m}^3) \times k$$

[AOS] correspond à la concentration massique moyenne en AOS formés par l'oxydation photochimique des précurseurs.

k correspond au facteur de conversion du carbone organique en aérosol organique. Il traduit la présence de fonctions chimiques dans la phase particulaire. Il est donc lié à la formation des AOS.

En général, k varie entre 1,2 et 1,8 pour l'aérosol organique urbain. Guinot *et al.* (2007) indiquent que la valeur de ce facteur à Pékin est de l'ordre de 1,7. Le chauffage résidentiel au charbon en hiver contribue majoritairement au carbone organique particulaire à Pékin et à l'augmentation du facteur k. En été, l'activité photochimique et les combustions de biomasse sont plus importantes, entraînant des valeurs élevées de k. Ce facteur varie entre 1,4 et 1,8 pour les villes européennes où les sources d'émission principales sont dues au trafic routier. En conclusion, le facteur k est un marqueur du vieillissement des particules urbaines. Sa valeur traduit les sources d'émission principales.

Les résultats d'estimation de la concentration d'AOS pour les différentes expériences de simulation atmosphérique sont présentés dans le **Tableau 25**. Nous utilisons les concentrations de SOC déterminées par la méthode de traceur (**Tableau 23**). La valeur de k considérée est également indiquée, en se basant sur les travaux de Guinot *et al.* (2007).

Tableau 25 - Concentrations d'AOS estimées pour les différentes expériences en fonction du facteur de conversion k.

Expérience	Valeur de k	AOS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
PolluRisk#7	1,7	0,71
PolluRisk#8	1,7	1,24
PolluRisk#9	1,6	1,76
PolluRisk#10	1,7	1,39
PolluRisk#11	1,7	0,87
PolluRisk#12	1,7	3,88

Ce tableau confirme une formation secondaire d'aérosol organique qui est la plus importante pour PolluRisk#12. Les résultats montrent toutefois qu'effectivement la formation d'aérosols organiques secondaires lors de PolluRisk#11 est faible.

Pour conclure, nous avons analysé la composition chimique des aérosols grâce à l'ACSM et nous avons identifié la fraction inorganique secondaire comme étant majoritaire lors de nos simulations. À cette caractérisation s'ajoutent les résultats de l'analyse de la fraction carbonée en partant de différentes relations empiriques déjà validées. À cet effet, nous avons estimé les contributions de POC et SOC au carbone organique total, ainsi que le ratio OM/OC et la concentration d'AOS comme des indicateurs de l'oxydation de la phase particulaire. Les résultats obtenus montrent une augmentation de la formation secondaire du carbone organique pour la simulation PolluRisk#12, résultant d'une augmentation des contributions des composés aromatiques qui ont des potentiels de formation d'AOS élevés. Ces résultats s'ajoutent à la caractérisation de la composition chimique effectuée par l'ACSM et qui a permis d'identifier la fraction inorganique secondaire comme étant majoritaire lors de nos simulations.

Enfin, il est important de considérer les limitations liées aux méthodes de prélèvement sur filtres (analyses hors-ligne) où elles peuvent présenter des artefacts conduisant à une surestimation et/ou une sous-estimation des concentrations des espèces particulières. L'adsorption des composés gazeux non-captés par le dénudeur sur les filtres induit une surestimation des concentrations des composés particuliers (artefact positif). La volatilisation de composés semi-volatiles retenus sur les filtres conduit à une sous-estimation des concentrations des composés particuliers (artefact négatif). Ces artefacts dépendent des paramètres physiques tels que la température du milieu, la pression de vapeur des composés et les débits de prélèvement.

4.4.7. Analyse de la fraction organique des particules par SFE-GC-MS

Dans le but de caractériser à l'échelle moléculaire les composés formés dans la fraction de carbone organique, nous avons recours à des techniques de chromatographie couplée à la spectrométrie de masse pour identifier les différents AOS.

L'analyse d'un échantillon inconnu se base sur le traitement de chaque pic du chromatogramme correspondant. Quand deux pics ne sont pas co-élus, chacun est caractérisé par un temps de rétention ainsi qu'un spectre de masse du composé identifié. Ces deux caractéristiques peuvent être déterminées et extraites par le logiciel de traitement des données « TurboMass ». Un composé a une identification probable ou certaine quand sa formule moléculaire correspond à celle d'un composé susceptible de se former par réaction photochimique des précurseurs dans l'atmosphère. Les composés qui ont un faible degré de cyclisation, les acides carboxyliques, les alcools et les composés carbonylés sont principalement pris en compte lors de ces identifications. Ces composés présentent surtout des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et potentiellement en faible proportion du soufre et de l'azote.

D'une part, l'identification des composés formés est probable en comparant le spectre de masse obtenu (composé inconnu) à des spectres de référence dans la base de données interne au logiciel de traitement « TurboMass » ou à des spectres résultant d'autres travaux expérimentaux impliquant l'analyse des filtres. Cependant, la base de données associée à une bibliothèque du NIST, n'est pas exhaustive. L'identification des composés dérivatisés est donc complexe. D'autre part, la caractérisation des composés formés est certaine suite à l'analyse d'étalons standards commerciaux ou synthétisés au laboratoire selon la même technique chromatographique employée pour les filtres. L'identification certaine se base ainsi sur la correspondance entre les spectres de masse et les temps de rétention.

Afin d'identifier les composés dérivatisés, nous nous référons aux fragments caractéristiques résultant de la dérivatisation par la BSTFA. Ces fragments caractéristiques ainsi que l'interprétation relative à leur présence dans les spectres de masse sont présentés dans le **Tableau 26**.

Tableau 26 - Fragments caractéristiques de la dérivatisation par la BSTFA (ionisation par impact électronique).

m/z détecté	Fragment correspondant	Interprétation
73	$[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$	Présence d'un seul hydrogène labile au moins
75	$[\text{HO}=\text{Si}(\text{CH}_3)_2]^+$	Présence d'un seul hydrogène labile au moins
117	$[\text{COO}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$	Présence d'une fonction carboxyle
147	$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]^+$	Présence de deux hydrogènes labiles au moins

La **Figure 52** présente un chromatogramme d'un filtre (échantillon) prélevé lors d'une expérience PolluRisk de simulation d'atmosphères urbaines et un chromatogramme d'un filtre blanc CESAM.

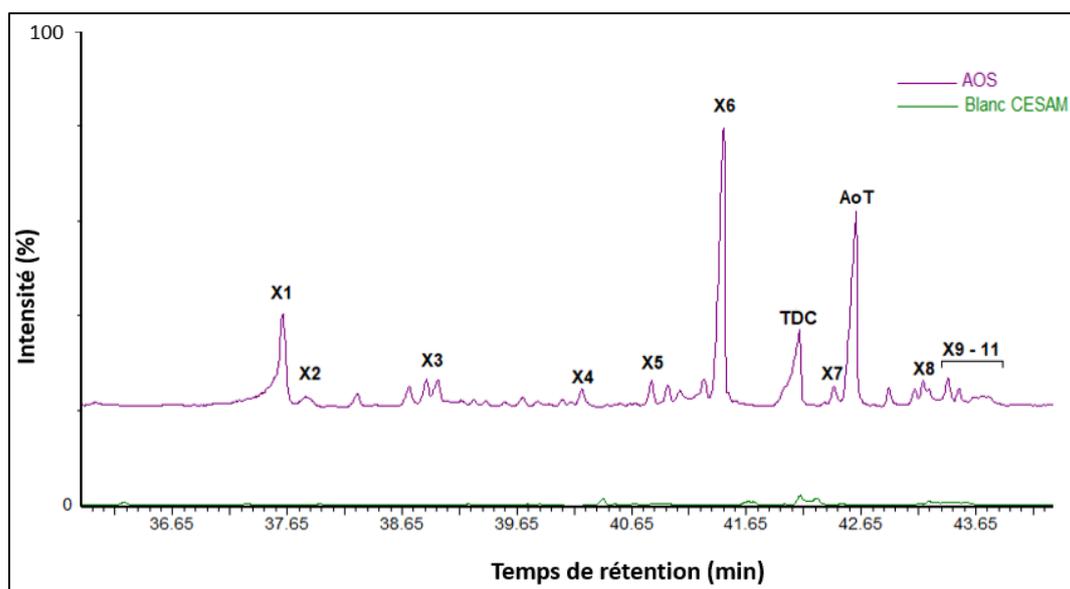


Figure 52 - Chromatogrammes résultant de l'analyse de la phase particulaire par SFE-GC-MS pour un filtre (échantillon) correspondant à un prélèvement d'AOS (en mauve) et pour un filtre blanc CESAM (en vert).

Les numéros d'identification Xi correspondent aux composés identifiés. TDC (tridécano) et AoT (acide o-toluïque) sont les deux étalons internes utilisés pour l'analyse.

L'analyse systématique des filtres blanc CESAM prélevés sur la chambre avant l'introduction de précurseurs organiques pour toutes les expériences de simulation donne des résultats satisfaisants. En effet, le chromatogramme d'un filtre blanc CESAM est dépourvu de contaminations ou de présence de composés organiques. Le chromatogramme du filtre blanc CESAM ne présente que les pics relatifs aux étalons internes. Ceci confirme la formation d'AOS pour le filtre échantillon analysé et leur absence pour le filtre blanc de la chambre.

Les **Figure 53 (A et B)** représentent les chromatogrammes de filtres (échantillons) issus d'expériences différentes de simulation d'atmosphères urbaines (représentatives de Pékin et Paris).

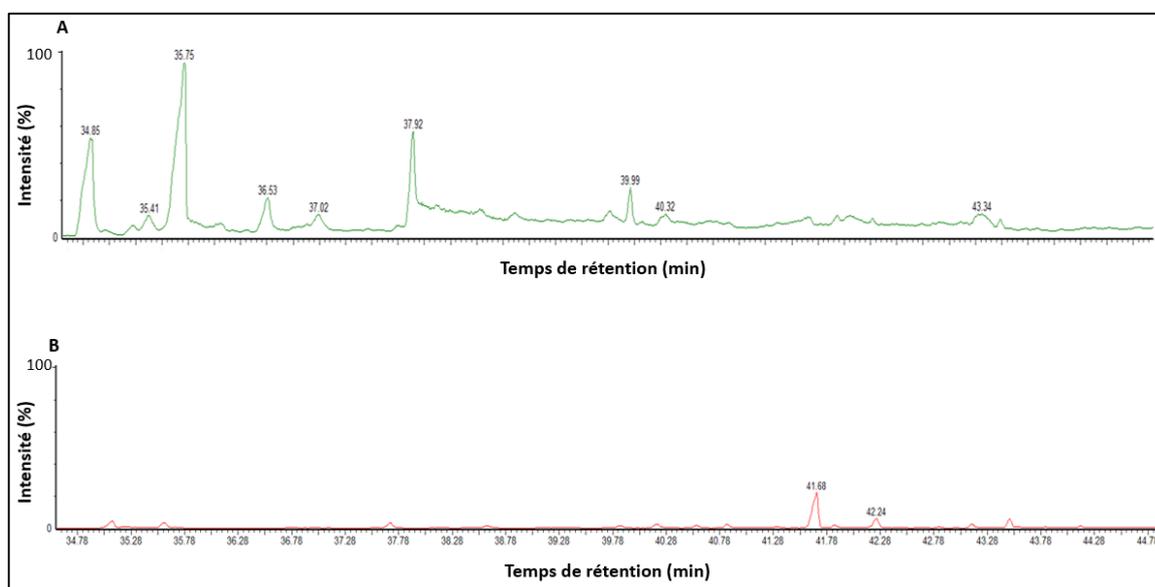


Figure 53 - Chromatogrammes résultant de l'analyse de la phase particulaire par SFE-GC-MS pour un filtre (échantillon) correspondant à la simulation d'atmosphères représentatives de Pékin (A) et de Paris (B).

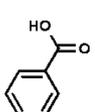
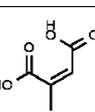
Nous distinguons trois régions caractéristiques sur un chromatogramme résultant d'une analyse SFE-GC-MS.

- La première région s'étend entre 30 et 35 minutes. Cette région est due aux effets de l'excès de la BSTFA sur le filtre. Il s'agit d'une zone de contamination par la BSTFA et n'est donc pas exploitable lors des identifications. Toutefois, cette zone présente un intérêt pour notre démarche analytique : elle permet de valider l'efficacité de la dérivation des composés retenus sur les filtres.
- La deuxième région constitue la zone d'étude réelle et s'étend entre 35 et 60 minutes. Cette région nous permet de caractériser les composés recherchés en faisant attribuer à chaque pic un spectre de masse correspondant.
- La troisième région s'étend au-delà de 60 minutes. Les pics observés en cette zone sont des pics récurrents et fréquents pour toutes les analyses quel que soit l'échantillon considéré. Cette zone n'est donc pas exploitable dans la mesure où il faudra distinguer entre les pics propres aux composés (s'ils existent) et ceux relevant d'une contamination.

L'ensemble des pics du chromatogramme **(B)** (expérience PolluRisk#9 simulant l'atmosphère de type Paris) ont des intensités inférieures à celles des pics du chromatogramme **(A)** (expérience PolluRisk#12 simulant l'atmosphère de type Pékin). Cette observation est liée à la concentration en matière organique OM (cf. **sections 4.4.4-4.4.6** de ce chapitre). L'augmentation de la concentration en matière organique et donc en composés secondaires identifiés en phase particulaire est directement associée à une augmentation de l'intensité des pics du chromatogramme correspondant.

Parmi les composés formés en phase particulaire, nous avons identifié 11 composés correspondant à 80% des pics majoritaires du chromatogramme grâce à la technique de SFE-GC-MS. Ces composés sont présentés dans le **Tableau 27**. Chaque composé est muni d'un numéro d'identification (X1-X11) correspondant à un pic du chromatogramme de l'échantillon (**Figure 52**). La méthode d'identification de chaque molécule est également indiquée.

Tableau 27 - Liste des composés identifiés en phase particulaire avec l'analyse SFE-GC-MS.

Composé	Masse (g/mol)	Masse dérivatisée (g/mol)	Structure	Références	Méthode d'identification	Xi
Acides carboxyliques						
Acide glycolique	76	220		Kleindienst <i>et al.</i> (2004)	Etalon standard	X2
Acide pyruvique	88	160		Kleindienst <i>et al.</i> (2004) - Sato, Hatakeyama, et Imamura (2007)	NIST	X10
Acide oxalique	90	234		Lu <i>et al.</i> (2020)	Etalon standard	X1
Acide malonique	104	248		Sato, Hatakeyama, et Imamura (2007)	Etalon standard	X4
Acide levulinique	116	188		Sato, Hatakeyama, et Imamura (2007)	NIST / Expérience	X3
Acide succinique	118	262		Sato, Hatakeyama, et Imamura (2007) - Lanzafame <i>et al.</i> (2021)	Etalon standard	X7
Acide benzoïque	122	194		Forstner <i>et al.</i> (1997) - Jang et Kamens (2001) - Sato, Hatakeyama, et Imamura (2007) - Lu <i>et al.</i> (2020) - Srivastava <i>et al.</i> (2022)	Etalon standard	X5
Acide citraconique	130	274		Sato, Hatakeyama, et Imamura (2007)	NIST	X9
Alcools						
Glycérol	92	308			NIST / Expérience	X6
Diéthylène glycol	106	250			NIST	X8
Phénoxyéthanol	138	210			NIST	X11

L'identification est certaine pour 5 composés suite au passage d'étalons standards analysés par la SFE. L'identification des 6 composés restants est potentielle et se base sur la bibliothèque du NIST et sur les résultats d'analyse de filtres prélevés dans le cadre d'autres campagnes de terrains. De plus, ces composés sont répartis en deux familles chimiques principales : les acides carboxyliques et les alcools. Ces produits issus des réactions d'oxydation possèdent 2 à 8 atomes de carbone. Il s'agit d'espèces formées par les processus de fragmentation et de fonctionnalisation. Cette liste comprend trois composés identifiés pour la première fois, faisant tous partie de la famille des alcools. Cependant, d'autres alcools et composés phénoliques ont été mis en évidence par d'autres études comme étant des produits d'oxydation des précurseurs aromatiques introduits.

Dans le but de valider l'identification des composés détectés, nous prenons les exemples de l'acide oxalique qui a un temps de rétention de 36,5 minutes et l'acide benzoïque qui a un temps de rétention de 40,5 minutes. Les **Figure 54** et **Figure 55** montrent les spectres de masse de l'acide oxalique et l'acide benzoïque dérivatisés, respectivement.

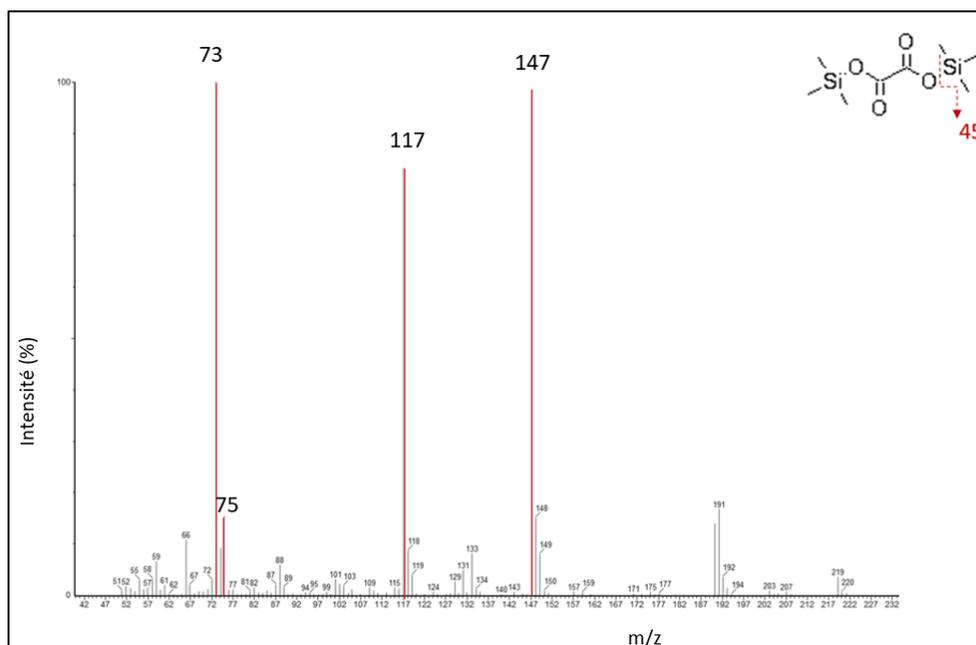


Figure 54 - Spectre de masse de l'acide oxalique dérivatisé.

La présence des ions 73 et 75 indique que le composé détecté a une fonction avec un hydrogène labile : fonctions carboxyle ou hydroxyle. L'ion 117 confirme que le composé possède une fonction carboxyle. L'ion 147 indique que ce composé possède plusieurs hydrogènes labiles (**Tableau 26**). Deux fonctions carboxyles sont donc dérivatisées par la

BSTFA. L'ion 191 peut être expliqué par la perte de trois groupements méthyles (-CH₃) d'un groupement triméthylsilyle (-Si(CH₃)₃).

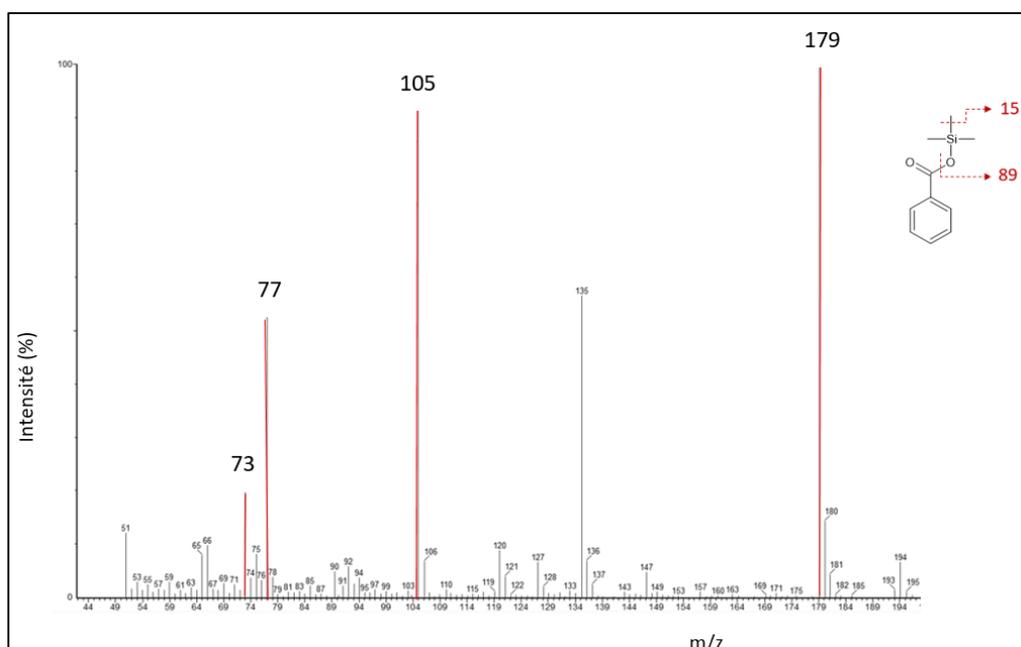


Figure 55 - Spectre de masse de l'acide benzoïque dérivatisé.

La présence de l'ion 73 indique que le composé détecté a une fonction avec un hydrogène labile. De plus l'ion 77 est un marqueur de composés aromatiques. L'ion 179 peut être expliqué par la perte d'une fonction méthyle du groupement triméthylsilyle. L'ion 105 peut être expliqué par la perte du groupement (-OSi(CH₃)₃).

Parmi les composés organiques identifiés en phase particulaire lors de nos simulations, l'acide oxalique, l'acide benzoïque, l'acide glycolique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide méthylmaléique (citraconique), l'acide pyruvique et le glycérol sont des AOS dont la présence est déjà validée dans l'atmosphère urbaine de Pékin. L'acide succinique, un des marqueurs de l'oxydation du toluène, est principalement identifié en saison chaude (**Ho et al., 2007; Yang et al., 2016; Haque et al., 2019**). Ce composé est aussi fréquemment identifié dans l'atmosphère de Paris comme étant un produit d'oxydation du toluène, considéré comme traceur principal des émissions du trafic routier (**Lanzafame et al., 2021**).

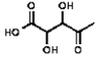
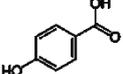
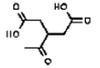
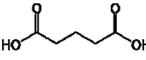
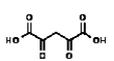
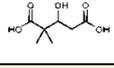
Pour conclure, l'analyse de la phase particulaire par SFE-GC-MS a permis d'identifier 11 produits d'oxydation. Nous avons mis en évidence des composés fonctionnalisés comprenant des alcools et des acides carboxyliques. Cependant, la technique de la SFE-GC-MS ne peut pas détecter les composés de haut poids moléculaire. Cette limitation est

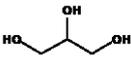
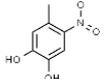
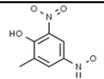
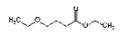
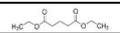
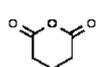
essentiellement due aux paramètres de la méthode analytique employée. Il s'agit notamment de la température de l'injecteur et de la colonne chromatographique. Les composés de hauts poids moléculaires ne peuvent donc pas être élués dans ces conditions. C'est ainsi que dans le but de remédier à cette limitation, nous avons recours à une technique analytique complémentaire qui permet l'analyse et l'identification de ces composés.

4.4.8. Analyse de la fraction organique des particules par UPLC-QToF-MS

Nous avons identifié 18 composés particuliers grâce à la technique d'UPLC-QToF-MS. Ces composés sont présentés dans le **Tableau 28**. Tout comme pour la SFE-GC-MS, le passage d'étalons standards permet de valider 4 identifications listées dans le **Tableau 28**. L'identification des autres composés reste probable car elle se réfère uniquement à la base de données interne du logiciel de traitement (UNIFI, Waters) et à la littérature disponible. La base de données du logiciel comprend actuellement 134 composés. L'ensemble des composés identifiés sont répartis en six familles chimiques principales : les acides carboxyliques, les alcools, les esters, les cétones, les anhydrides et les composés nitroaromatiques. Le traitement des données se fait d'une manière automatique par le logiciel.

Tableau 28 - Liste des composés identifiés en phase particulaire avec l'analyse UPLC-QToF-MS.

Composé	Masse molaire (g/mol)	Structure	Références	Méthode d'identification
Acides carboxyliques				
Acide 2,3-dihydroxy-4-oxopentanoïque ou DHOPA	148,03		Kleindienst <i>et al.</i> (2004) - Hu <i>et al.</i> (2008) - Lanzafame <i>et al.</i> (2021) - Lau <i>et al.</i> (2021)	Etalon standard
Acide maléique	116,06		Sato, Hatakeyama, et Imamura (2007) - Hu <i>et al.</i> (2008)	Base de données
Acide hydroxybenzoïque	138,03		Jang et Kamens (2001) - He <i>et al.</i> (2020)	Base de données
Acide 3-acétylpentanedioïque	174,06		Hu <i>et al.</i> (2008)	Base de données
Acide glutarique	132,04		Hu <i>et al.</i> (2008) - He <i>et al.</i> (2020)	Base de données
Acide 2,4-dioxopentanedioïque	159,98			Base de données
Acide benzoïque	122,03		Forstner <i>et al.</i> (1997) - Jang et Kamens (2001) - Sato, Hatakeyama, et Imamura (2007) - Lu <i>et al.</i> (2020) - Srivastava <i>et al.</i> (2022)	Etalon standard
Acide 3-hydroxy-4,4-diméthylglutarique ou HDMGA	176,06			Base de données
Cétones				
2,4-dinitrocyclohexanone	188,06			Base de données

Composé	Masse molaire (g/mol)	Structure	Références	Méthode d'identification
Alcools				
Glycérol	92,06		Hu <i>et al.</i> (2008)	Base de données
4-méthyl-5-nitrocatechol (#)	169,03		Lanzafame <i>et al.</i> (2021)	Etalon standard
4-nitro-m-crésol (#)	153,04		Sato, Hatakeyama, et Imamura (2007)	Base de données
2-méthyl-4-nitrophénol (#)	153,04		Forstner <i>et al.</i> (1997) - Jang et Kamens (2001) - Lanzafame <i>et al.</i> (2021)	Etalon standard
Dinitro-o-crésol (#)	198,02			Base de données
Esters				
Diéthyl succinate	174,08			Base de données
Diéthyl glutarate	188,10			Base de données
Anhydrides				
Anhydride glutarique	114,07			Base de données
Composés azotés				
3-nitrotoluène	137,05		Forstner <i>et al.</i> (1997) - Jang et Kamens (2001) - Sato, Hatakeyama, et Imamura (2007)	Base de données

Les composés nitroaromatiques sont marqués par le symbole (#).

D'après le **Tableau 28**, nous avons identifié (d'une façon certaine ou probable) 5 composés nitroaromatiques (NAC) grâce à l'analyse UPLC-QToF-MS. Comme l'indiquent **Ren *et al.* (2022)**, ces composés présentent les groupements hydroxyles (-OH) et nitro (NO₂) sur un noyau aromatique. La source la plus importante des composés nitroaromatiques est l'oxydation photochimique des COV aromatiques d'origine anthropique en présence des NO_x. Le trafic routier, la combustion du charbon et la combustion de la biomasse constituent des sources primaires importantes des NAC (**Lanzafame *et al.*, 2021; Ren *et al.*, 2022**). La formation des NAC à la suite de nos simulations est liée à la présence de benzène et toluène en tant que précurseurs organiques anthropiques et à la présence des NO_x dans le milieu, comme le montrent **Wan *et al.* (2022)**.

L'étude de **Ren *et al.* (2022)** menée à Pékin souligne que pour une augmentation des concentrations de NO₂ au-delà de 30 ppb, la formation des nitrates dans la phase particulaire et par la suite des NAC est plus importante. Ils ajoutent que l'augmentation des concentrations de toluène au-delà de 0,6 ppb favorise la formation des NAC. Cette même étude montre que

la nitration du toluène est une source plus importante aux NAC que la nitration des xylènes à Pékin, l'été. **Lanzafame *et al.* (2021)** montrent que les NAC ont des concentrations plus importantes à Paris en hiver qu'en été, en raison de l'augmentation des concentrations de leurs précurseurs émis par la combustion de biomasse et le chauffage résidentiel.

En plus des NAC, le DHOPA (marqueur de l'oxydation du toluène), l'acide maléique, l'acide hydroxybenzoïque, l'acide glutarique, l'acide benzoïque et le glycérol sont des AOS détectés dans l'atmosphère urbaine Pékin (**Ho *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2016; Haque *et al.*, 2019; He *et al.*, 2020**).

L'analyse de la phase particulaire par UPLC-QToF-MS a donc permis de mettre en évidence des composés fonctionnalisés comprenant des alcools, des acides carboxyliques, des esters et des composés carbonylés. Cette technique a permis d'identifier des composés de plus hauts poids moléculaire que ceux détectés par la SFE-GC-MS.

Pour conclure, l'analyse moléculaire des composés organiques particuliers formés lors des simulations PolluRisk a permis de mettre en évidence :

- 1/** l'existence de mécanismes d'oxydation photochimique multiphasique,
- 2/** la présence d'AOS traceurs d'émissions anthropiques dans les atmosphères urbaines cas d'étude.

La validation des identifications d'AOS doit être complétée par une quantification grâce à l'utilisation d'étalons standards adaptés.

Donc, l'analyse de la composition chimique de la phase particulaire par différentes techniques en ligne et hors ligne, montre une représentativité des espèces formées par rapport aux composés détectés en atmosphères urbaines réelles. Nous ne simulons pas uniquement des particules concentrées, mais nous reproduisons également leur composition chimique.

4.4.9. Estimation du ratio (OM/OC) des composés organiques identifiés en phase particulaire

Le ratio OM/OC des AOS est un indicateur de leur oxydation (cf. **section 4.4.5**). Nous pouvons estimer ce ratio pour chacun des composés identifiés en phase particulaire en utilisant les ratios atomiques O/C, H/C et N/C (

Tableau 29) d'après l'une des deux équations suivantes identifiées par **Hallquist et al. (2009)** (OM/OC)₁ et **Brown et al. (2013)** (OM/OC)₂:

$$\left(\frac{OM}{OC}\right)_1 = \frac{1,26 \times O/C}{1,18}$$

$$\left(\frac{OM}{OC}\right)_2 = \frac{(12 + 1 \times H/C + 16 \times O/C + 14 \times N/C)}{12}$$

Tableau 29 - Ratio (OM/OC) calculé pour les composés identifiés en phase particulaire.

Composé identifié	(OM/OC) ₁	(OM/OC) ₂
Acide levulinique	1,94	1,93
Acide pyruvique	2,44	2,44
Acide glycolique	2,44	2,42
Acide succinique	2,44	2,46
Acide malonique	2,86	2,89
Acide oxalique	3,07	3,17
DHOPA	2,44	2,47
Acide maléique	2,44	2,42
Acide hydroxybenzoïque	1,72	1,64
Acide 3-acetyl-pentanedioïque	2,07	2,07
Acide glutarique	2,19	2,20
Acide 2,4-dioxopentanedioïque	2,69	2,67
Acide benzoïque	1,54	1,45
Acide 3-hydroxy-4,4-diméthylglutarique	2,07	2,09
Glycérol	2,44	2,56
4-méthyl-5-nitrocatéchol	1,90	2,01
4-nitro-m-crésol	1,72	1,82
2-méthyl-4-nitrophénol	1,72	1,82
Dinitro-o-crésol	2,07	2,35
Diméthylnitrophénol	1,66	1,75
Diéthyl succinate	1,81	1,81
Diéthyl glutarate	1,73	1,73
2,4-dinitrocylcohexanone	2,23	2,61
Anhydride glutarique	1,94	1,90
3-nitrotoluène	1,55	1,64
Diéthylène glycol	2,13	2,21
Phénoxyéthanol	1,50	1,44
Acide citraconique	2,19	2,17

Nous observons un accord des valeurs d'OM/OC calculées d'après les deux équations déjà présentées. Ces valeurs sont comprises entre $(OM/OC)_1 = 1,5$ ou $(OM/OC)_2 = 1,44$ pour le phénoxyéthanol et $(OM/OC)_1 = 3,07$ ou $(OM/OC)_2 = 3,17$ pour l'acide oxalique. Ce ratio augmente avec l'augmentation du ratio atomique O/C ($O/C = 0,25$ pour le phénoxyéthanol et $O/C = 1,5$ pour l'acide oxalique). Les ratios OM/OC et O/C sont linéairement corrélés ($r^2 > 0,98$) (cf. **Annexe 6**) comme l'ont montré **Aiken et al. (2008)** et repris **Porter et al. (2021)** pour les aérosols organiques urbains et vieillis. De plus, les ratios OM/OC calculés pour chacun des composés du

Tableau 29 correspondent à des valeurs caractérisant les aérosols urbains d'après **Hallquist et al. (2009)** qui définissent cette gamme pour des valeurs allant de 1,6 à 1,8. Les ratios O/C et OM/OC augmentent avec la photochimie et avec la formation d'AOS. Selon **Y. Zhang et al. (2017)**, des ratios OM/OC se rapprochant de 2,5 sont des indicateurs du vieillissement de l'aérosol organique. L'augmentation de ce ratio au-delà de 2,5 (allant jusqu'à 3,5) est un marqueur d'aérosols organiques plus oxydés.

4.5. Variation de la volatilité des produits d'oxydation identifiés en phases gazeuse et particulaire

Dans le but d'expliquer la répartition des composés identifiés par PTR-ToF-MS, SFE-GC-MS et UPLC-QToF-MS en fonction des phases condensées et gazeuse, nous nous basons sur l'étude de la variation du ratio O/C des différentes espèces en fonction de leur volatilité. Le ratio O/C calculé pour les espèces identifiées en phases gazeuse et particulaires donne une indication sur l'état d'oxydation des composés et sur les mécanismes impliqués. Ce ratio est calculé en divisant le nombre total d'oxygène dans la formule moléculaire par le nombre total de carbone.

La **Figure 56** présente la variation du ratio O/C pour tous les composés identifiés dans le cadre de mes travaux de thèse, en fonction de leur volatilité (C^*). Nous avons déterminé les concentrations de saturation C^* des produits d'oxydation identifiés grâce à la plateforme web en ligne « UManSysProp5 » :

(http://umansysprop.seaes.manchester.ac.uk/tool/vapour_pressure).

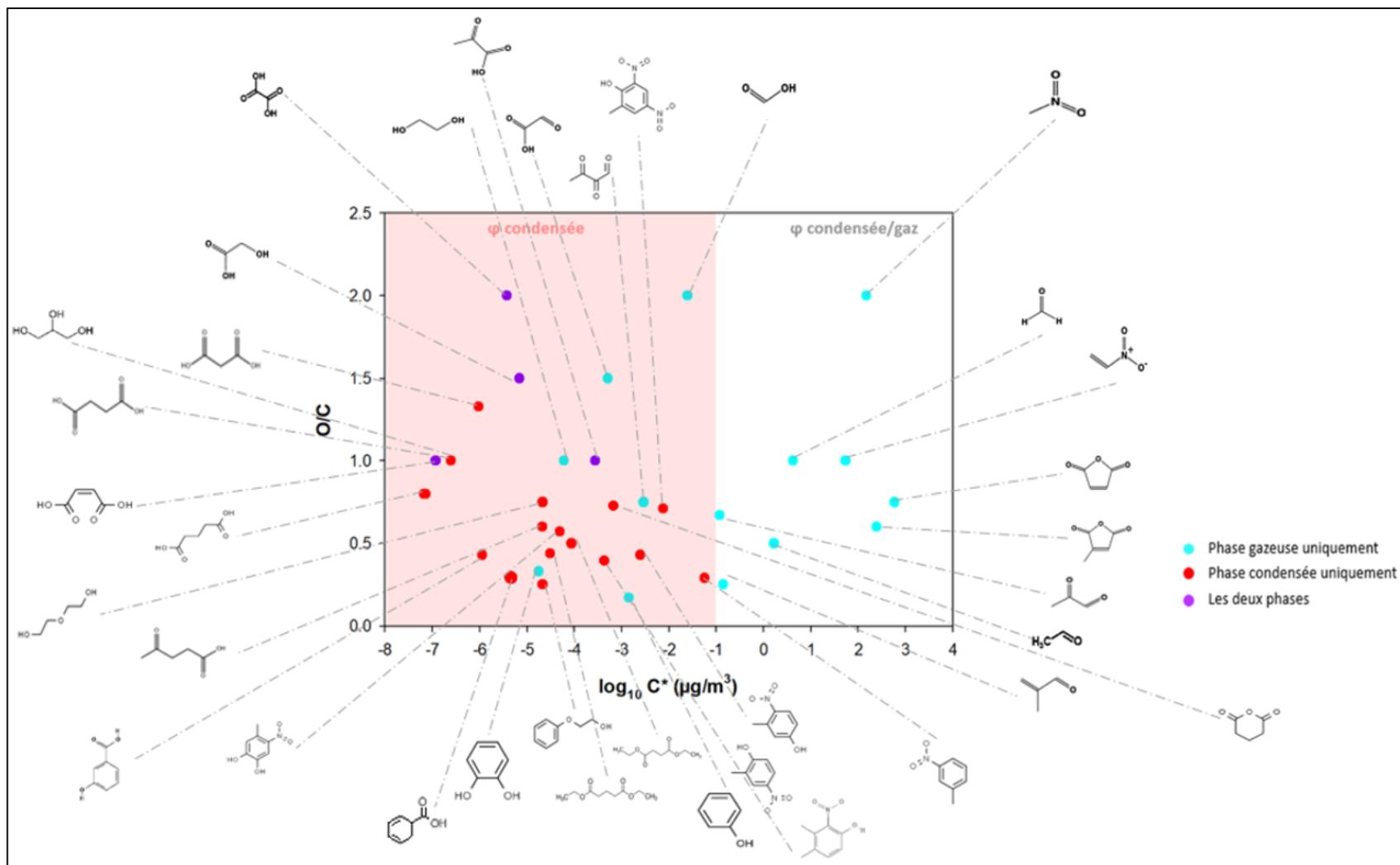


Figure 56 - Ratio O/C en fonction de la volatilité C^* à 293 K des espèces organiques identifiées parmi les composés gazeux (bleu) et les AOS (rouge).

Les couleurs de fond indiquent la gamme de volatilité des composés qui existent essentiellement en phase condensée (fond rouge) ($C^* < 10^{-1} \mu\text{g}/\text{m}^3$) ou dans les deux phases (fond blanc) ($10^{-1} < C^* < 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Les COV secondaires et les AOS formés ont des ratios O/C allant de 0,33 à 2 et de 0,25 à 2 respectivement. Ces ratios traduisent l'état d'oxydation des composés formés. La majorité des composés gazeux identifiés sont dans la gamme de volatilité correspondant aux composés semi-volatiles (SVOC) ($10^{-1} < C^* < 10^3 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Tous les AOS identifiés sont dans la gamme de volatilité des composés peu volatiles (LVOC) ($C^* < 10^{-1} \mu\text{g}/\text{m}^3$) prouvant leur contribution à la phase condensée.

La volatilité est affectée à la fois par la masse molaire et la polarité des molécules. Par conséquent, la structure moléculaire et la ou les fonctions chimiques d'une molécule sont deux paramètres importants à considérer en évaluant la répartition des composés en fonction de leur volatilité. L'augmentation de la chaîne carbonée entraîne une augmentation des forces de van der Waals et par la suite une réduction de la volatilité des molécules. En effet, selon **Wang et al. (2020)**, chaque atome de carbone supplémentaire réduit le $\log C^*$ de 0,44.

Cependant, la fonctionnalité est considérée comme un facteur déterminant. La nature des groupes fonctionnels présents dans un composé joue un rôle majeur dans la volatilité. En général, un groupe fonctionnel oxygéné a un effet qui est plus important sur la volatilité que l'augmentation de la chaîne carbonée. Toutefois la nature exacte du groupe oxygéné est importante. Les groupes fonctionnels polaires, tels que les aldéhydes et les cétones, favorisent les interactions dipôle-dipôle et entraînent ainsi une diminution du $\log C^*$ de l'ordre de 1,35 et 0,94 respectivement. Les groupes fonctionnels qui permettent d'établir des liaisons hydrogène entre les molécules entraînent une diminution encore plus importante de la volatilité. Il s'agit des groupements hydroxyles et carboxyles qui diminuent le $\log C^*$ de 2,23 et 3,58 respectivement (**Wang et al., 2020**). Ceci pourrait expliquer la raison pour laquelle les composés gazeux tels que le catéchol, le phénol, l'éthylène glycol, l'acide glyoxylique et le 2,3-dioxobutanal ont une faible volatilité (faible valeur de $\log C^*$) (**Figure 56**). La présence de plus d'une seule fonction oxygénée pour ces composés, y compris une/des fonction(s) hydroxyle(s), entraînerait la diminution des valeurs de $\log C^*$.

4.6. Validation de l'intérêt de la plateforme pour les études d'effets de la pollution atmosphérique sur la santé

Les différentes simulations que j'ai réalisées pendant ma thèse s'intègrent dans plusieurs projets visant à étudier les conséquences de l'exposition à la pollution atmosphérique sur la santé et notamment sur le poumon, le cerveau, le cœur, les intestins ou encore le muscle. Dans la suite, j'ai fait le choix de présenter les résultats en lien avec 3 de ces travaux (en détaillant le premier) afin d'illustrer la pertinence de notre approche. Cette section répond donc au dernier objectif de ma thèse permettant de juger de l'efficacité de la plateforme PolluRisk pour mener des études sur les effets de la pollution atmosphérique sur la santé.

Le premier travail a pour objectif d'étudier l'impact de la pollution atmosphérique sur une pathologie pulmonaire d'origine génétique, la mucoviscidose. Il s'agit d'une maladie caractérisée par une obstruction des voies respiratoires par le mucus, une colonisation bactérienne chronique des voies respiratoires et une inflammation persistante. Cette inflammation est caractérisée par une infiltration des neutrophiles dans les voies respiratoires. L'obstruction des voies respiratoires par le mucus est causée par une altération de la clairance mucociliaire. Cette étude présente l'intérêt d'évaluer les effets de la pollution atmosphérique sur les poumons, premier organe de validation de nos simulations comme étant un organe en « prise directe » avec l'atmosphère. La finalité du travail est d'évaluer la réaction d'individus vulnérables à une exposition à la pollution atmosphérique urbaine.

Deux souches de souris adultes porteuses de mucoviscidose sont exposées à la pollution simulée : des souris présentant des atteintes pulmonaires, ou d'autres présentant uniquement des atteintes digestives de la maladie (représentatives d'un stade plus précoce de la maladie). Les résultats de ces travaux menés dans le cadre de la thèse de M. Blayac (**Blayac 2022**) montrent qu'une exposition aigue (pendant 3 jours) à la pollution atmosphérique (souris saines et pathologiques exposées simultanément) peut non seulement aggraver un phénotype pulmonaire déjà existant, mais aussi en faire apparaître un chez les souris initialement atteintes uniquement au niveau digestif. En se basant sur les analyses physico-chimiques des polluants générés, nous remarquons que ces effets ne varient pas linéairement avec les concentrations des polluants. Cependant, nous observons des effets

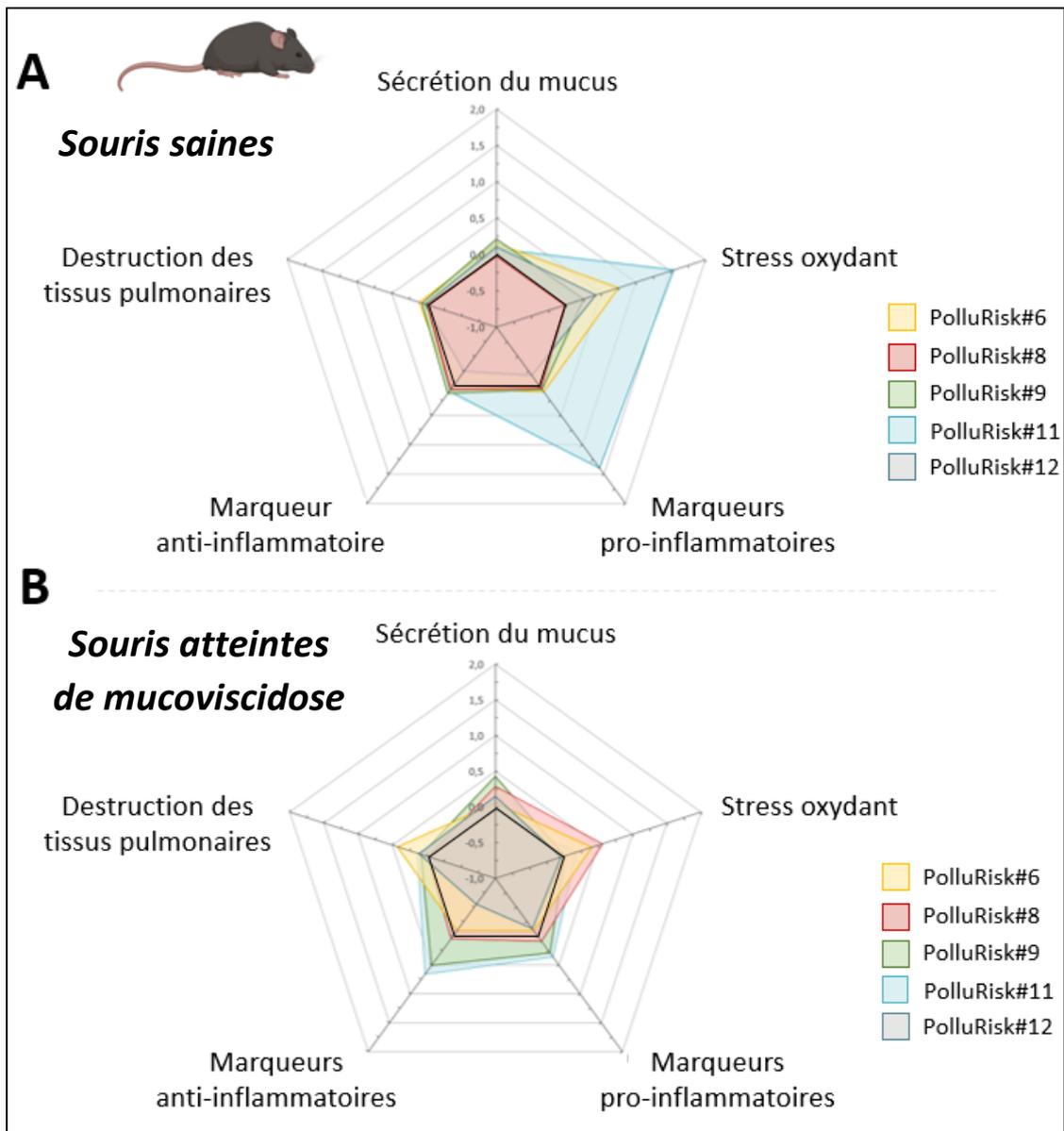
plus marqués dans les cas où les souris sont exposées à des atmosphères avec une contribution de composés secondaires importante, notamment les AOS et les nitrates secondaires.

Pour investiguer davantage ces résultats, nous nous basons sur des diagrammes en radars (**Figures 57 (A,B)**), résumant les résultats d'analyses biomédicales effectuées sur les souris exposées lors des différentes expériences.

Les radars des **Figures 57 (A,B)** prennent en compte différents paramètres analysés en raison de leur pertinence pour la physiopathologie de la mucoviscidose et pour les effets connus de la pollution atmosphérique sur ces paramètres. L'analyse se base sur des échelles qui permettent de mesurer les réponses en fonction des différentes situations atmosphériques simulées auxquelles sont exposées les souris.

Les paramètres considérés sont :

- L'inflammation, qui est la composante principale à l'origine d'une progression de la maladie chez les patients.
- Le stress oxydant, qui est en lien avec l'inflammation chez les patients. Dans un contexte inflammatoire, il se produit un déséquilibre entre les molécules pro-oxydantes et les défenses anti-oxydantes, en faveur des espèces pro-oxydantes. Le stress oxydant a une fonction délétère pour les cellules.
- Le remodelage pulmonaire, qui se manifeste par le développement d'emphysème chez les patients atteints de mucoviscidose.



Figures 57 (A,B) - Diagrammes en radars des résultats des analyses biomédicales effectuées sur les souris saines (A) et atteintes de mucoviscidose (B) exposées à différentes simulations d'atmosphères urbaines.

Le diagramme en radar de la **Figures 57 (A)** montre que les souris saines manifestent de faibles effets sur la santé suite à l'exposition aux simulations PolluRisk#6, PolluRisk#9 et PolluRisk#12. Ces effets sont surtout marqués au niveau du stress oxydant. Par contre, les souris saines exposées à la simulation PolluRisk#11 manifestent les effets les plus importants sur la santé, notamment avec une augmentation du stress oxydant et des marqueurs pro-inflammatoires. Enfin, les souris saines exposées à la simulation PolluRisk#8, ne manifestent aucun effet sur la santé.

Le diagramme en radar de la **Figures 57 (B)** montre que, quelle que soit la simulation, les souris malades présentent des atteintes de leur santé. Ces effets se manifestent au niveau de tous les paramètres mesurés (sécrétion du mucus, stress oxydant, marqueurs pro-inflammatoires, marqueurs anti-inflammatoires, remodelage pulmonaire).

Les effets observés chez les souris saines exposées lors de l'expérience PolluRisk#11 peuvent être expliqués par l'augmentation des concentrations de sulfates et de carbone organique primaire. En effet, les concentrations de ces deux fractions particulaires dépassent celles mesurées dans les autres expériences (cf. **Tableau 21 et Tableau 23**). Les effets observés chez les souris atteintes de mucoviscidose montrent une variabilité en fonction des expériences. Ces effets ne peuvent pas être attribués à une seule nature de polluants atmosphériques ni à une seule fraction de la composition chimique des particules. Il s'agit plutôt d'une combinaison de plusieurs paramètres liés à la taille, la composition chimique et la concentration des particules ainsi que la spéciation chimique et la concentration des polluants gazeux, sans oublier l'état d'oxydation des polluants atmosphériques.

L'observation d'effets variables sur la santé des souris atteintes de mucoviscidose (et exposées aux différentes atmosphères simulées) montre que les souris malades sont plus susceptibles à développer une réponse biologique que les souris saines, suite à une exposition à la pollution atmosphérique. Contrairement aux études *in vitro*, où la représentativité de la composition chimique des PM est faible par rapport aux atmosphères réelles, nos simulations ont permis de simuler des particules reproduisant la composition chimique des aérosols réalistes. Des études ont associé entre l'exposition aux aérosols organiques secondaires d'origine anthropique et l'observation d'effets d'inflammation plus importants (**Li et al., 2021; Lau et al., 2023**).

j

Le deuxième travail permet d'étudier les associations entre l'exposition précoce (notamment *in utero*) à la pollution atmosphérique, et le développement de pathologies à l'âge adulte. Des souris gestantes sont exposées pendant leur dernière semaine de gestation, à des simulations atmosphériques de type Paris ou Pékin. Les analyses biomédicales menées permettent d'évaluer les impacts sur la santé respiratoire chez la descendance tout au long de leur vie. La finalité du travail est de déterminer l'association entre l'exposition précoce à la pollution atmosphérique et la susceptibilité à développer la BPCO. Les résultats de ces travaux menés

dans le cadre de la thèse de Z. Lu (**Lu 2022**) montrent qu'une exposition à la pollution atmosphérique *in utero* serait à l'origine d'un défaut de maturation pulmonaire observé à l'adolescence chez les souris, mais aussi d'une susceptibilité particulière à la fumée de cigarette à l'âge adulte. Cette susceptibilité à développer la BPCO est la plus importante dans les cas où les souris sont exposées à des atmosphères de type Pékin et pourrait être associée à la présence de SO₂ et aux concentrations élevées en particules lors de ces simulations.

Enfin, le troisième travail, étudiant les impacts d'une exposition précoce à la pollution atmosphérique, cible particulièrement les atteintes intestinales chez le jeune adulte. Dans ce contexte, les résultats faisant partie de la publication de **Guilloteau et al. (2022)** montrent que l'exposition *in utero* à une atmosphère simulant le cas de Pékin cause des effets qui dépendent du sexe de la descendance. Une atteinte du développement intestinal est plus importante chez les souris mâles, alors que les femelles ont une immunité intestinale plus altérée. Ces effets observés suggèrent que l'exposition précoce à la pollution atmosphérique serait à l'origine du développement de pathologies intestinales à l'âge adulte, caractérisées par des atteintes spécifiques selon le sexe.

Ces travaux, et pour les différentes atmosphères types simulées, montrent que les souris « exposé » sont plus impactées que les souris « témoin ».

En conclusion, les résultats obtenus montrent que la plateforme PolluRisk permet de simuler des situations atmosphériques (représentatives d'atmosphères et d'épisodes de pollution atmosphérique urbains réels) qui affectent différemment les marqueurs biomédicaux des effets sur la santé. Les travaux conduits montrent l'importance de considérer la pollution atmosphérique dans son ensemble en raison des différentes réactions chimiques impliquées et des nouveaux polluants formés. L'approche classique considérant les polluants individuels cacherait cette synergie et pourrait conduire à une mauvaise évaluation des effets sur la santé.

Chapitre 5 - Conclusion générale et perspectives

Cette thèse vise à reproduire au laboratoire d'une manière reproductible des situations atmosphériques urbaines, afin d'exposer des modèles murins à ces dernières et d'étudier les effets de la pollution atmosphérique sur leur santé (en appréhendant cette pollution atmosphérique comme une somme de divers composantes). Grâce à des analyses ciblées des phases gazeuse et particulaires (des techniques en ligne et hors ligne), nous avons caractérisé ces atmosphères et qualifié leur représentativité par rapport aux atmosphères urbaines types, sélectionnées comme cas d'étude. En utilisant les résultats (analyses biomédicales et de fonctionnement du poumon) obtenus sur les modèles murins exposés, nous avons pu juger de l'efficacité de nos simulations quant à leurs liens avec les effets sur la santé.

Dans le but de mener ces travaux, nous avons notamment mis en œuvre une **plateforme innovante (PolluRisk)** couplant la **chambre de simulation** CESAM pour la génération des atmosphères, les **isolateurs** où sont hébergés les modèles murins exposés, et le **parc analytique** dédié à la caractérisation des polluants formés. Nous avons à cet effet simulé des situations atmosphériques, représentatives de deux atmosphères urbaines : celle de Pékin et celle de Paris. La première est caractérisée par une pollution atmosphérique intense et provenant de sources multiples, alors que la seconde est choisie comme cas d'étude en raison de sa taille réduite et de ses sources pollution plus limitées.

La **représentativité** des simulations opérées par rapport aux atmosphères urbaines cas d'étude a été évaluée sur la base d'une **comparaison des polluants mesurés (NO₂, SO₂, PM₁) avec des concentrations cibles**. La pertinence des atmosphères simulées a été également évaluée grâce à **l'identification d'espèces gazeuses et particulaires, dont la nature est identique à celle des composés observés en atmosphères réelles** et dont les **concentrations se rapprochent des niveaux relevés dans ces cas**. Ces caractérisations ont permis de **mettre en évidence des mécanismes d'oxydation multiphasique, ainsi que des AOS traceurs de précurseurs anthropiques dans les atmosphères urbaines**.

Enfin, les résultats des analyses opérées sur les souris nous ont permis de valider l'efficacité de notre approche expérimentale pour l'étude des effets de la pollution atmosphérique sur la

santé. Ces effets sont estimés en se basant sur différents paramètres mesurés chez des souris exposées aux situations atmosphériques simulées. À titre d'exemple, l'analyse des paramètres biomédicaux liés à l'inflammation et au stress oxydant chez des souris atteintes de mucoviscidose montre que celles-ci présentent **plus d'effets que les souris saines au niveau de leur santé pulmonaire. L'exposition des souris atteintes de mucoviscidose à la pollution atmosphérique simulée augmente la sévérité de la maladie chez celles-ci.** Ces résultats mettent en évidence le **lien entre l'exposition à la pollution atmosphérique et l'exacerbation d'un phénotype pulmonaire préexistant** ou le **développement d'atteintes pulmonaires. La composition chimique (espèces gazeuses et particulaires) et les concentrations des polluants formés ont une influence directe sur les effets observés chez les souris exposées.** Les simulations caractérisées par une **augmentation de la formation secondaire de polluants**, notamment de carbone et d'aérosols secondaires (par exemple, expériences PolluRisk#9 et PolluRisk#12) ainsi qu'une **augmentation des concentrations** mesurées (par exemple, expériences PolluRisk#11 et PolluRisk#12) sont celles qui entraînent le plus d'impacts au niveau de la santé des souris. À cet effet, nous pouvons conclure quant à **l'importance d'étudier les effets de la pollution atmosphérique en tant que mélange multiphasique, et non pas en étudiant les polluants de manière dissociée sans prendre en compte leur synergie** (comme c'est le cas des études épidémiologiques et expérimentales menées jusqu'à présent).

Le **Tableau 30** présente les marqueurs mesurés et quantifiés pour les différentes simulations d'atmosphères urbaines ainsi que les marqueurs non étudiés. La couleur de fond indique la présence (vert) ou l'absence (rouge) de ces marqueurs lors de nos simulations. Les cases jaunes identifient les marqueurs pour lesquels les concentrations mesurées lors de nos simulations sont inférieures à celles en atmosphères urbaines réelles. Il faut donc rajouter une contribution de sources (primaires) supplémentaires pour atteindre des concentrations plus réalistes.

Tableau 30 - Bilan des différentes simulations atmosphériques (atmosphères de types Paris et Pékin) opérées grâce à la plateforme PolluRisk.

Les cases vertes identifiant les marqueurs mesurés, les cases rouges identifiant ceux qui ne sont pas présents lors des simulations et les cases jaunes identifiant les marqueurs mesurés mais en dehors des gammes de concentrations observées en atmosphères réelles.

Marqueurs \ Simulations	Atmosphère de type Paris	Atmosphère de type Pékin
Polluants gazeux		
NO ₂		
SO ₂	<i>Non applicable</i>	
Alcanes		
Alcènes		
Alcynes		
Hydrocarbures aromatiques		
Composés oxygénés		
Composés halogénés	<i>Non applicable</i>	
Polluants particulaires - Distribution granulométrique		
PM _{0,1}		
PM ₁		
PM _{2,5}		
PM ₁₀		
Polluants particulaires - Composition chimique		
SO ₄ ²⁻		
NO ₃ ⁻		
NH ₄ ⁺		
Cl ⁻		
Métaux		
AOS		
EC		
POC		
SOC		
Hydrocarbures aromatiques polycycliques		

Sur la base des conclusions présentées, j'ai identifié plusieurs perspectives visant à :

- 1/ améliorer les protocoles expérimentaux opérés au laboratoire,
- 2/ optimiser la représentativité des simulations de situations atmosphériques par rapport aux atmosphères urbaines réelles.

1/ Amélioration des protocoles expérimentaux opérés au laboratoire.

1/ Comme déjà évoqué dans ce manuscrit, nous avons effectué des prélèvements d'aérosols sur filtres au niveau de la chambre de simulation, à proximité de la ligne de transfert connectant CESAM à l'isolateur « exposé ». Bien que nos résultats soient représentatifs de la

fraction particulaire carbonée réellement formée et des mécanismes qui en sont à l'origine, ils présentent toutefois des incertitudes liées à : **1°/** l'estimation des concentrations en tenant compte du taux de transfert entre CESAM et l'isolateur et **2°/** une absence de prélèvements sur filtres correspondant aux différents événements pour une même journée d'expérimentation. D'où, nous pouvons envisager de **réaliser simultanément des prélèvements d'aérosols aux niveaux de la chambre et des deux isolateurs à différents moments**. En plus de l'analyse des aérosols organiques dans la chambre et dans l'isolateur « exposé », nous pouvons établir une spéciation chimique des particules au niveau de l'isolateur « témoin » étant donné que nous n'avons pas de recul sur cette qualification lors des simulations précédentes (sachant que l'efficacité du système d'hépa-filtres pour éliminer les particules a été validée dans ce manuscrit).

2/ À l'état actuel des simulations, les particules de poussière minérale ont une durée de vie limitée suite à leur injection dans la chambre. Nous pouvons **accroître cette durée dans CESAM et par la suite le transfert des particules** dans l'isolateur en assurant une remise en suspension des poussières désertiques. Celle-ci est réalisée grâce à une vibration prolongée (le montage étant le même que celui qui est décrit dans ce manuscrit) dont la durée dépasse celle déjà admise lors des simulations précédentes. Ainsi, nous pouvons **augmenter la contribution des poussières minérales aux particules mesurées et favoriser la formation d'aérosols grossiers**. De plus, l'augmentation de la part de la fraction minérale est importante, notamment pour les simulations d'atmosphères de type Pékin où elle atteint plus de 60% de la composition des PM₁₀ et près de 20% de la composition des PM_{2,5} (**Guinot et al., 2007**).

2/ Optimisation de la représentativité des simulations atmosphériques par rapport aux atmosphères urbaines réelles.

Dans le but d'améliorer la représentativité des situations atmosphériques simulées expérimentalement par rapport aux atmosphères urbaines réelles, il faut intégrer certaines composantes qui manquent actuellement ou qui sont présentes à de faibles concentrations (cf. **Tableau 30**).

1/ D'abord, nous avons montré que les concentrations de **COV oxygénés** sont inférieures à celles mesurées en atmosphères urbaines. Le méthanol, l'acétone, le

formaldéhyde et l'acide acétique, tous identifiés comme produits de nos simulations, sont des COV qui sont majoritairement émis par des sources primaires anthropiques, à l'exemple des processus de combustion et de l'utilisation de solvants (Liu *et al.*, 2015; Zhu *et al.*, 2019). La diminution de leur concentration est donc en lien avec leur formation par voie secondaire uniquement. **L'augmentation de leur contribution aux précurseurs introduits initialement dans la chambre**, aura non seulement des conséquences sur la proportion de composés oxygénés par rapport aux COV totaux, mais également sur la fraction particulaire organique car ces composés (notamment l'acétone et l'acétaldéhyde) sont capables de former des AOS (Niu *et al.*, 2016).

2/ Dans le but d'avoir une meilleure représentativité de l'AOS formé et augmenter ses concentrations lors de nos simulations, il est important d'augmenter la contribution des précurseurs organiques dont le SOAP est important. En particulier, l'augmentation des concentrations des composés aromatiques (réalisée lors de PolluRisk#12) est une solution envisageable. Parallèlement, il est essentiel de diminuer la fraction particulaire inorganique secondaire en : **a/** réduisant le flux des particules de sulfate d'ammonium nébulisées à partir de leur solution et introduit dans la chambre et **b/** favorisant une formation d'AOS par nucléation de nouvelles particules sans recours à une surface de contact pour la condensation. Nous évitons à cet effet, l'utilisation de la solution de sulfate d'ammonium pour générer des particules dites d'ensemencement. Ceci assure une augmentation de la fraction organique et une diminution de la fraction inorganique secondaire dont les gaz précurseurs (SO_2 , NO_2) sont les principaux contributeurs.

Cependant, l'augmentation des concentrations des précurseurs gazeux organiques, bien qu'essentielle, n'est pas suffisante pour accroître largement la fraction organique qui domine la composition chimique de l'aérosol fin urbain. Pour ce faire, nous pouvons directement introduire des aérosols carbonés primaires dans la chambre de simulation. Ces particules résultant de processus de combustion de biomasse (sous forme de granulés ou pellets de bois, par exemple) subissent alors un vieillissement sous l'action de l'irradiation artificielle, ce qui contribue largement à la fraction particulaire organique (**Figure 58**).



Figure 58 - Système de combustion (brûleur) des granulés connecté à la chambre de simulation FORTH.

Cette photo a été prise lors de la campagne de simulation atmosphérique (Octobre-Novembre 2022) opérée dans le cadre d'une collaboration entre l'équipe de P. Coll (*LISA, CESAM*) et S. Pandis (*Université de Patras, FORTH*) pour le projet européen *REMEDIA*.

Ces processus de combustion sont responsables de la génération d'espèces gazeuses et particulaires plus fonctionnalisées, pouvant inclure des hydrocarbures aromatiques polycycliques ou certains COV oxygénés (le méthanol, par exemple). Les HAP sont à l'origine de produits d'oxydation qui incluent des composés polaires, y compris des quinones, impliqués dans les effets sur la santé, notamment au niveau cellulaire et dans l'initiation de la réponse inflammatoire (**Park et al., 2018**).

3/ Les composés organosulfatés, résultant d'interaction entre le sulfate particulaire et d'autres composés organiques dans l'atmosphère, sont présents dans les aérosols urbains et sont liés à des effets sur la santé. Ils peuvent contribuer à environ 30% de la fraction organique des PM₁₀. Cependant, les mécanismes de formation de ces composés ont surtout été étudiés pour les COV biogéniques (**Duporté et al., 2020**). Il est donc intéressant d'évaluer **l'effet de l'acidification (en présence de l'acide sulfurique) des particules dites d'ensemencement sur la formation des AOS d'origine anthropique, dont les composés organosulfatés**. L'analyse de filtres prélevés en continu lors de cette expérience permet de mettre en évidence la formation de tels composés.

4/ Les métaux sont des constituants des aérosols urbains fins et proviennent de sources différentes. **Bressi et al. (2014)** montrent qu'à Paris, des aérosols non émis par l'échappement et résultant typiquement de l'usure des freins, des pneus, des surfaces des routes et de l'abrasion par les poussières, peuvent avoir une composition importante en métaux lourds (Fe, Cu, Mn, Sb). Bien qu'il existe une large littérature sur les effets des émissions de moteurs de véhicules sur la santé, la toxicité des autres particules n'a pas été étudiée de manière approfondie alors qu'il s'agit actuellement d'une composante importante de la pollution atmosphérique urbaine. De plus, des éléments traces métalliques tels que le plomb ou le nickel peuvent être présents dans les aérosols émis par la combustion de biomasse. La présence de ces métaux résulte de leur absorption par la biomasse dans l'eau et le sol. À ces sources s'ajoutent les émissions des industries de métaux (production de fer et d'acier par exemple) et d'incinération de déchets, entre autres.

De même, **Schleicher et al. (2011)** ont montré que l'aérosol fin à Pékin contient une fraction métallique qui varie en fonction des sources d'émission et des conditions météorologiques. Par exemple, en hiver, les concentrations de métaux lourds détectés dans les PM sont élevées en raison d'émissions importantes par les processus de combustion (combustion de charbon pour le chauffage, combustion de charbon industriel ...). En automne, les particules sont transportées par des vents régionaux de zones fortement industrialisées, menant à des concentrations élevées de plomb, cadmium et cuivre. Par contre, au printemps, des tempêtes de poussières minérales (provenant des zones arides et semi-arides) dominent et entraînent une augmentation des concentrations des éléments terrigènes et une diminution de celles des métaux dans les particules.

Compte tenu des éléments présentés, il est important **d'introduire la composante métallique lors des prochaines simulations en raison de son impact sur la qualité de l'air et par la suite sur la santé**. Pour ce faire, la nébulisation d'une solution de sulfate de fer (II) ou de cuivre (II) pourrait être une amélioration expérimentale. Une analyse gravimétrique des filtres prélevés (différence de la masse des filtres avant et après le prélèvement) permet d'estimer la contribution des métaux, connaissant la concentration massique totale des PM et la contribution des fractions organique et inorganique.

Les aérosols contenant des métaux peuvent interagir avec les précurseurs photochimiques et par conséquent influencer la formation des AOS. Le fer peut ainsi catalyser l'oxydation du SO₂ dans l'atmosphère (réactions de Fenton) en produisant des ROS qui peuvent influencer la formation d'AOS, et qui sont aussi liés à des effets sur la santé (**Chu et al., 2017**). Comparé aux autres métaux solubles dans l'eau et présents dans les aérosols, le fer est considéré comme l'un des principaux précurseurs des ROS (**Oakes et al., 2012**).

5/ D'autres polluants particuliers non réglementés voient leurs intérêts pour leurs effets croître, notamment pour les risques qu'ils entraînent sur la santé. C'est le cas des **microplastiques** (particules dont le diamètre est inférieur ou égal à 5 µm) et fibres résultant de la décomposition de matériaux plus volumineux (textiles, pneus ...), et qui peuvent être en suspension dans l'air. Il existe des preuves d'associations entre le travail en industrie textile et l'exposition au nylon ainsi que le développement de symptômes respiratoires et pathologies pulmonaires. Des symptômes similaires ont été relevés chez les travailleurs en industries de polyéthylène et polypropylène. Les effets des microplastiques sur la santé seraient liés aux composés chimiques qui y sont adhérents (comprenant les additifs incorporés pendant leur fabrication) et les contaminants accumulés dans l'environnement (**Barroso et al., 2002; Thompson et al., 2004; Atis 2005**).

Partant des points exposés dans cette section, il est important de rappeler que les particules proviennent de divers types de sources d'émission. Les principaux composants présents dans les particules fines sont généralement similaires dans différentes régions géographiques, mais leurs proportions varient considérablement en fonction des émissions et des sources locales. Ainsi, **la composition et les propriétés physico-chimiques des particules influencent leur toxicité**, en plus de leur diamètre aérodynamique et de leur capacité à se déposer dans l'appareil respiratoire. **L'identification des sources de particules pour étudier leur toxicité permet de les réglementer selon une approche plus efficace**. Pour mieux étudier les effets des particules sur la santé, il est donc intéressant de procéder à une répartition de leurs **sources d'émission** en partant des données de **spéciation chimique**. À cet effet, des liens sont établis entre les PM (en fonction de leurs sources) et les effets observés sur la santé, ce qui est une approche différente à étudier les effets des PM d'après leur concentration massique totale.

Valorisation de la thèse

Participation à des congrès scientifiques - Communications orales

- **Congrès de la SFSE « Multiexpositions, conditions de vie et santé : de la connaissance à l'action » - Lille, France (En ligne) - Novembre 2020**

LES CHAMBRES DE SIMULATION ATMOSPHÉRIQUE : UN ATOUT POUR ETUDIER LES IMPACTS DE LA POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE SUR LA SANTÉ.

Al Marj E., Coll P., Cazaunau M., Doussin J.F., Gratien A., Pangui E., Bergé A., Di Biagio C., Coll I., Foret G., Coman A., Blayac M., Lu Z. et Lanone S.

- **Congrès Français sur les Aérosols - CFA - Paris, France - Mai 2022**

SIMULATION D'ATMOSPHÈRES URBAINES MULTIPHASIQUES POUR L'ÉTUDE DES EFFETS SUR LA SANTÉ : ANALYSE QUALITATIVE DES AÉROSOLS ORGANIQUES SECONDAIRES GÉNÉRÉS.

Al Marj E., Coll P., Gratien A., Bertin T., Cazaunau M., Pangui E., Bergé A., Gaimoz C., Blayac M. et Lanone S.

Participation à des congrès scientifiques - Posters

- **13th International Conference on Air Quality, Science and Applications - Thessaloniki, Grèce - Juin 2022**

IMPACT OF URBAN AIR QUALITY ON HEALTH STUDIED AT THE LABORATORY: THE POLLURISK PLATFORM.

Al Marj E., Coll P., Cazaunau M., Bergé A., Gratien A., Bertin T., Pangui E., Gaimoz C., Blayac M., Lu Z., Der Vartanian A., Jamain S., Chevaillier S., Noyalet G., Doussin J.-F., Coll I. and Lanone S.

- **Récipiendaire du Prix du Meilleur Poster « Young Researcher »**

Publications

1. Secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of an urban-like volatile organic compounds (VOCs) mixture using an atmospheric simulation chamber: studying the molecular composition. *Air Quality, Atmosphere & Health, En préparation.*

Al Marj E., Coll P., Gratien A., Blayac M., Cazaunau M., Pangui E., Bergé A., Chevaillier S., Noyalet G., Gaimoz C., Bertin T., Doussin J.-F., Coll I., Lanone S.

2. Une nouvelle approche expérimentale pour identifier les liens entre pollution atmosphérique et santé. *La Météorologie, En préparation.*

Al Marj E., Coll P., Macias Rodriguez J.C., Blayac M., Buisson C., Lanone S.

3. Murine in utero exposure to simulated complex urban air pollution disturbs offspring gut maturation and microbiota during intestinal suckling-to-weaning transition in a sex-dependent manner. *Particle and Fiber Toxicology, 2022.*

Guilloteau E., Coll P., Lu Z., Djouina M., Cazaunau M., Waxin C., Bergé A., Caboche S., Gratien A., **Al Marj E.**, Hot D., Dubuquoy L., Launay D., Vignal C., Lanone S., Body-Malapel M.

Autres communications

1. European Respiratory Society Congress - Barcelone, Espagne - Septembre 2022

IMPACTS OF AIR POLLUTION ON THE PULMONARY MORBIDITY OF CYSTIC FIBROSIS: AN EXPERIMENTAL STUDY.

Blayac M., Yegen C-H., **Al Marj E.**, Cazaunau M., Bergé A., Souktani R., Coll P. and Lanone S.

2. 13th International Conference on Air Quality, Science and Applications - Thessaloniki, Grèce - Juin 2022

IMPACT OF URBAN AIR QUALITY ON HEALTH STUDIED AT THE LABORATORY WITH THE POLLURISK PLATFORM: PRELIMINARY RESULTS OF INNOVATIVE STUDIES AT THE LABORATORY.

Coll P., Blayac M., Lu Z., Der Vartanian A., Jamain S., Relaix F., Derumeaux G., Cazaunau M., Bergé A., **Al Marj E.**, Gratien A., Bertin T., Pangui E., Gaimoz C., Chevaillier S., Noyalet G., Doussin J.-F. and Lanone S.

3. American Thoracic Society International Conference - San Francisco, Etats-Unis - Mai 2022

IMPACTS OF AIR POLLUTION ON THE PULMONARY MORBIDITY OF CYSTIC FIBROSIS: AN EXPERIMENTAL STUDY.

Blayac M., **Al Marj E.**, Cazaunau M., Bergé A., Souktani R., Coll P. and Lanone S.

4. Journées Sciences de la Vie de Créteil - Édition 2022 - Créteil, France - Mars 2022

ACUTE IMPACTS OF AIR POLLUTION ON THE PULMONARY MORBIDITY OF CYSTIC FIBROSIS.

Blayac M., Al Marj E., Cazaunau M., Bergé A., Souktani R., Coll P. and Lanone S.

5. Journées de Recherche Respiratoire - Brest, France - Mars 2022

IMPACT DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE SUR LE COURS PULMONAIRE DE LA MUCOVISCIDOSE.

Blayac M., Al Marj E., Cazaunau M., Bergé A., Souktani R., Coll P. and Lanone S.

6. EGU General Assembly - Vienne, Autriche (En ligne) - Mai 2020

HOW ATMOSPHERIC SIMULATION CHAMBERS CAN HELP TO INVESTIGATE THE IMPACT OF AIR QUALITY ON HEALTH.

Coll P., Cazaunau M., Doussin J.F., Pangui E., Gratien A., Formenti P., Coll I., Foret G., Gaimoz C., Michoud V., Di Biagio C., Al Marj E., Blayac M., Lu Z., Der Vartanian A., Jamain S., Derumeaux G., Pini M., Relaix F., Boczkowski J. and Lanone S.

7. 12th International Conference on Air Quality, Science and Applications - Thessaloniki, Grèce (En ligne) - Mai 2020

HOW ATMOSPHERIC SIMULATION CHAMBERS CAN HELP TO INVESTIGATE THE IMPACT OF AIR QUALITY ON HEALTH.

Coll P., Cazaunau M., Doussin J.F., Pangui E., Gratien A., Formenti P., Coll I., Foret G., Gaimoz C., Michoud V., Di Biagio C., Al Marj E., Blayac M., Lu Z., Der Vartanian A., Jamain S., Derumeaux G., Pini M., Hüe S., Relaix F., Boczkowski J. and Lanone S.

8. South African Science and Innovation Days - Pretoria, Afrique du Sud - Décembre 2019

ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND AEROSOLS: HOW ATMOSPHERIC SIMULATION CHAMBERS CAN ADDRESS AIR QUALITY'S IMPACT ON HEALTH.

Coll P., Cazaunau M., Doussin J.F., Pangui E., Gratien A., Formenti P., Coll I., Foret G., Gaimoz C., Michoud V., Di Biagio C., Al Marj E., Blayac M., Lu Z., Der Vartanian A., Jamain S., Derumeaux G., Pini M., Hüe S., Relaix F., Boczkowski J. and Lanone S.

Bibliographie

- Aiken, Allison C., Peter F. DeCarlo, Jesse H. Kroll, Douglas R. Worsnop, J. Alex Huffman, Kenneth S. Docherty, Ingrid M. Ulbrich, Claudia Mohr, Joel R. Kimmel, Donna Sueper, Yele Sun, Qi Zhang, Achim Trimborn, Megan Northway, Paul J. Ziemann, Manjula R. Canagaratna, Timothy B. Onasch, M. Rami Alfarra, Andre S. H. Prevot, Josef Dommen, Jonathan Duplissy, Axel Metzger, Urs Baltensperger, et Jose L. Jimenez. 2008. « O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry ». *Environmental Science & Technology* 42(12):4478-85. doi: 10.1021/es703009q.
- AirParif. 2018. « Air Quality in the Paris Region - Summary 2017 ».
- Ait-Helal, W., A. Borbon, S. Sauvage, J. A. de Gouw, A. Colomb, V. Gros, F. Freutel, M. Crippa, C. Afif, U. Baltensperger, M. Beekmann, J. F. Doussin, R. Durand-Jolibois, I. Fronval, N. Grand, T. Leonardis, M. Lopez, V. Michoud, K. Miet, S. Perrier, A. S. H. Prévôt, J. Schneider, G. Siour, P. Zapf, et N. Locoge. 2014. « Volatile and Intermediate Volatility Organic Compounds in Suburban Paris: Variability, Origin and Importance for SOA Formation ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 14(19):10439-64. doi: 10.5194/acp-14-10439-2014.
- Allan, James D., Alice E. Delia, Hugh Coe, Keith N. Bower, M. Rami Alfarra, Jose L. Jimenez, Ann M. Middlebrook, Frank Drewnick, Timothy B. Onasch, Manjula R. Canagaratna, John T. Jayne, et Douglas R. Worsnop. 2004. « A Generalised Method for the Extraction of Chemically Resolved Mass Spectra from Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer Data ». *Journal of Aerosol Science* 35(7):909-22. doi: 10.1016/j.jaerosci.2004.02.007.
- Andino, Jean M., James N. Smith, Richard C. Flagan, William A. Goddard, et John H. Seinfeld. 1996. « Mechanism of Atmospheric Photooxidation of Aromatics: A Theoretical Study ». *The Journal of Physical Chemistry* 100(26):10967-80. doi: 10.1021/jp952935l.
- ANSES. 2019. « Particules de l'air ambiant extérieur Effets sanitaires des particules de l'air ambiant extérieur selon les composés, les sources et la granulométrie Impact sur la pollution atmosphérique des technologies et de la composition du parc de véhicules automobiles circulant en France ».
- Atis, S. 2005. « The Respiratory Effects of Occupational Polypropylene Flock Exposure ». *European Respiratory Journal* 25(1):110-17. doi: 10.1183/09031936.04.00138403.
- Barroso, E., M. D. Ibañez, F. I. Aranda, et S. Romero. 2002. « Polyethylene Flock-Associated Interstitial Lung Disease in a Spanish Female ». *European Respiratory Journal* 20(6):1610-12. doi: 10.1183/09031936.02.00030102.
- Baudic, Alexia, Valérie Gros, Stéphane Sauvage, Nadine Locoge, Olivier Sanchez, Roland Sarda-Estève, Cerise Kalogridis, Jean-Eudes Petit, Nicolas Bonnaire, Dominique Baisnée, Olivier Favez, Alexandre Albinet, Jean Sciare, et Bernard Bonsang. 2016. « Seasonal Variability and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the

- Paris Megacity (France) ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 16(18):11961-89. doi: 10.5194/acp-16-11961-2016.
- Bell, M. L., et D. L. Davis. 2001. « Reassessment of the Lethal London Fog of 1952: Novel Indicators of Acute and Chronic Consequences of Acute Exposure to Air Pollution. » *Environmental Health Perspectives* 109(suppl 3):389-94. doi: 10.1289/ehp.01109s3389.
- Blayac, Marion. 2022. « Impacts de la pollution atmosphérique sur le phénotype pulmonaire de la mucoviscidose : étude expérimentale sur deux modèles précliniques. » Université Paris-Est Créteil.
- Borbon, Agnes, J. B. Gilman, W. C. Kuster, N. Grand, S. Chevaillier, A. Colomb, C. Dolgorouky, V. Gros, M. Lopez, R. Sarda-Esteve, J. Holloway, J. Stutz, H. Petetin, S. McKeen, M. Beekmann, C. Warneke, D. D. Parrish, et J. A. de Gouw. 2013. « Emission Ratios of Anthropogenic Volatile Organic Compounds in Northern Mid-Latitude Megacities: Observations versus Emission Inventories in Los Angeles and Paris: VOC EMISSION RATIOS IN MODERN MEGACITIES ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 118(4):2041-57. doi: 10.1002/jgrd.50059.
- Bourdrel, Thomas, Marie-Abèle Bind, Yannick Béjot, Olivier Morel, et Jean-François Argacha. 2017. « Cardiovascular Effects of Air Pollution ». *Archives of Cardiovascular Diseases* 110(11):634-42. doi: 10.1016/j.acvd.2017.05.003.
- Boynard, Anne, Agnès Borbon, Thierry Leonardis, Barbara Barletta, Simone Meinardi, Don R. Blake, et Nadine Locoge. 2014. « Spatial and Seasonal Variability of Measured Anthropogenic Non-Methane Hydrocarbons in Urban Atmospheres: Implication on Emission Ratios ». *Atmospheric Environment* 82:258-67. doi: 10.1016/j.atmosenv.2013.09.039.
- Bressi, M., J. Sciare, V. Ghersi, N. Bonnaire, J. B. Nicolas, J. E. Petit, S. Moukhtar, A. Rosso, N. Mihalopoulos, et A. Féron. 2012. *A one-year comprehensive chemical characterisation of fine aerosol (PM_{2.5}) at urban, suburban and rural background sites in the region of Paris (France). preprint*. Aerosols/Field Measurements/Troposphere/Chemistry (chemical composition and reactions). doi: 10.5194/acpd-12-29391-2012.
- Bressi, M., J. Sciare, V. Ghersi, N. Mihalopoulos, J. E. Petit, J. B. Nicolas, S. Moukhtar, A. Rosso, A. Féron, N. Bonnaire, E. Poulakis, et C. Theodosi. 2014. « Sources and Geographical Origins of Fine Aerosols in Paris (France) ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 14(16):8813-39. doi: 10.5194/acp-14-8813-2014.
- Brown, Steven G., Taehyoung Lee, Paul T. Roberts, et Jeffrey L. Collett. 2013. « Variations in the OM/OC Ratio of Urban Organic Aerosol next to a Major Roadway ». *Journal of the Air & Waste Management Association* 63(12):1422-33. doi: 10.1080/10962247.2013.826602.
- Cabada, Juan C., Spyros N. Pandis, Ramachandran Subramanian, Allen L. Robinson, Andrea Polidori, et Barbara Turpin. 2004. « Estimating the Secondary Organic Aerosol

- Contribution to PM_{2.5} Using the EC Tracer Method Special Issue of *Aerosol Science and Technology* on Findings from the Fine Particulate Matter Supersites Program ». *Aerosol Science and Technology* 38(sup1):140-55. doi: 10.1080/02786820390229084.
- Cassee, Flemming R., Marie-Eve Héroux, Miriam E. Gerlofs-Nijland, et Frank J. Kelly. 2013. « Particulate Matter beyond Mass: Recent Health Evidence on the Role of Fractions, Chemical Constituents and Sources of Emission ». *Inhalation Toxicology* 25(14):802-12. doi: 10.3109/08958378.2013.850127.
- Chan, T. W., L. Huang, W. R. Leitch, S. Sharma, J. R. Brook, J. G. Slowik, J. P. D. Abbatt, P. C. Brickell, J. Liggio, S. M. Li, et H. Moosmüller. 2009. *Determination of OM/OC Ratios and Specific Attenuation Coefficients (SAC) in Ambient Fine PM at a Rural Site in Southern Ontario: Implications for Emission Sources, Particle Aging, and Radiative Forcing*. preprint. Aerosols/Field Measurements/Troposphere/Chemistry (chemical composition and reactions). doi: 10.5194/acpd-9-14315-2009.
- Charpin, D., J. C. Pairon, I. Annesi-Maesano, D. Caillaud, F. de Blay, G. Dixsaut, B. Housset, J. C. Meurice, I. Roussel, D. Zmirou, P. Delaval, et J. C. Dalphin. 2016. « La pollution atmosphérique et ses effets sur la santé respiratoire. Document d'experts du groupe pathologies pulmonaires professionnelles environnementales et iatrogéniques (PAPPEI) de la Société de pneumologie de langue française (SPLF) ». *Revue des Maladies Respiratoires* 33(6):484-508. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rmr.2016.04.002>.
- Chen, Tze-Ming, Ware G. Kuschner, Janaki Gokhale, et Scott Shofer. 2007. « Outdoor Air Pollution: Nitrogen Dioxide, Sulfur Dioxide, and Carbon Monoxide Health Effects ». *The American Journal of the Medical Sciences* 333(4):249-56. doi: 10.1097/MAJ.0b013e31803b900f.
- Chen, W. T., M. Shao, S. H. Lu, M. Wang, L. M. Zeng, B. Yuan, et Y. Liu. 2014. « Understanding Primary and Secondary Sources of Ambient Carbonyl Compounds in Beijing Using the PMF Model ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 14(6):3047-62. doi: 10.5194/acp-14-3047-2014.
- Chen, Wei, Lei Yan, et Haimeng Zhao. 2015. « Seasonal Variations of Atmospheric Pollution and Air Quality in Beijing ». *Atmosphere* 6(11):1753-70. doi: 10.3390/atmos6111753.
- Chiappini, L., E. Perraudin, R. Durand-Jolibois, et J. F. Doussin. 2006. « Development of a supercritical fluid extraction–gas chromatography–mass spectrometry method for the identification of highly polar compounds in secondary organic aerosols formed from biogenic hydrocarbons in smog chamber experiments ». *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 386(6):1749-59. doi: 10.1007/s00216-006-0744-3.
- Chu, Biwu, John Liggio, Yongchun Liu, Hong He, Hideto Takekawa, Shao-Meng Li, et Jiming Hao. 2017. « Influence of Metal-Mediated Aerosol-Phase Oxidation on Secondary Organic Aerosol Formation from the Ozonolysis and OH-Oxidation of α -Pinene ». *Scientific Reports* 7(1):40311. doi: 10.1038/srep40311.

- Coll, Patrice, Mathieu Cazaunau, Jorge Boczkowski, Maëva Zysman, Jean-François Doussin, Aline Gratien, Geneviève Derumeaux, Maria Pini, Claudia Di Biagio, Édouard Panguï, Cécile Gaimoz, Sophie Hüe, Frédéric Relaix, Audrey Der Vatanian, Isabelle Coll, Vincent Michoud, Paola Formenti, Gilles Forêt, Laurence Thavaratnasingam, Adela Amar, Mickaël Lacavalerie, Margaux Mäder, et Sophie Lanone. 2018. « POLLURISK: AN INNOVATIVE EXPERIMENTAL PLATFORM TO INVESTIGATE HEALTH IMPACTS OF AIR QUALITY ». P. 557-65 in. Naples, Italy.
- Crippa, Monica, Imad El Haddad, Jay G. Slowik, Peter F. DeCarlo, Claudia Mohr, Maarten F. Heringa, Roberto Chirico, Nicolas Marchand, Jean Sciare, Urs Baltensperger, et André S. H. Prévôt. 2013. « Identification of Marine and Continental Aerosol Sources in Paris Using High Resolution Aerosol Mass Spectrometry: AEROSOL SOURCES IN PARIS USING HR-TOF-MS ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 118(4):1950-63. doi: 10.1002/jgrd.50151.
- Di Biagio, Claudia, Paola Formenti, Yves Balkanski, Lorenzo Caponi, Mathieu Cazaunau, Edouard Panguï, Emilie Journet, Sophie Nowak, Sandrine Caquineau, Meinrat O. Andreae, Konrad Kandler, Thuraya Saeed, Stuart Piketh, David Seibert, Earle Williams, et Jean-François Doussin. 2017. « Global Scale Variability of the Mineral Dust Long-Wave Refractive Index: A New Dataset of in Situ Measurements for Climate Modeling and Remote Sensing ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 17(3):1901-29. doi: 10.5194/acp-17-1901-2017.
- Donahue, N. M., J. H. Kroll, S. N. Pandis, et A. L. Robinson. 2012. « A Two-Dimensional Volatility Basis Set – Part 2: Diagnostics of Organic-Aerosol Evolution ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 12(2):615-34. doi: 10.5194/acp-12-615-2012.
- Donahue, N. M., A. L. Robinson, C. O. Stanier, et S. N. Pandis. 2006. « Coupled Partitioning, Dilution, and Chemical Aging of Semivolatile Organics ». *Environmental Science & Technology* 40(8):2635-43. doi: 10.1021/es052297c.
- Downward, George S., Erik J. H. M. van Nunen, Jules Kerckhoffs, Paolo Vineis, Bert Brunekreef, Jolanda M. A. Boer, Kyle P. Messier, Ananya Roy, W. Monique M. Verschuren, Yvonne T. van der Schouw, Ivonne Sluijs, John Gulliver, Gerard Hoek, et Roel Vermeulen. 2018. « Long-Term Exposure to Ultrafine Particles and Incidence of Cardiovascular and Cerebrovascular Disease in a Prospective Study of a Dutch Cohort ». *Environmental Health Perspectives* 126(12):127007. doi: 10.1289/EHP3047.
- Doyle, Melanie Lynn. 2006. « Using Smog Chambers to Estimate the Toxic Effects of Reactive Atmospheric Mixtures ». University of North Carolina, Chapel Hill.
- Duporté, G., P. M. Flaud, J. Kammer, E. Geneste, S. Augagneur, E. Panguï, H. Lamkaddam, A. Gratien, J. F. Doussin, H. Budzinski, E. Villenave, et E. Perraudin. 2020. « Experimental Study of the Formation of Organosulfates from α -Pinene Oxidation. 2. Time Evolution and Effect of Particle Acidity ». *The Journal of Physical Chemistry A* 124(2):409-21. doi: 10.1021/acs.jpca.9b07156.

- Elichegaray, C., S. Bouallala, A. Maitre, et M. Ba. 2010. « État et évolution de la pollution atmosphérique ». *Revue Française d'Allergologie* 50(4):381-93. doi: <https://doi.org/10.1016/j.reval.2009.08.003>.
- Favez, Olivier, Hélène Cachier, Jean Sciare, et Yvon Le Moullec. 2007. « Characterization and Contribution to PM_{2.5} of Semi-Volatile Aerosols in Paris (France) ». *Atmospheric Environment* 41(36):7969-76. doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.09.031.
- Finlayson-Pitts, Barbara J., et James N. Pitts, Jr. 2000. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere - Theory, Experiments, and Applications*. San Diego, California: Academic Press.
- Forstner, Hali J. L., Richard C. Flagan, et John H. Seinfeld. 1997. « Secondary Organic Aerosol from the Photooxidation of Aromatic Hydrocarbons: Molecular Composition ». *Environmental Science & Technology* 31(5):1345-58. doi: 10.1021/es9605376.
- Fröhlich, R., M. J. Cubison, J. G. Slowik, N. Bukowiecki, A. S. H. Prévôt, U. Baltensperger, J. Schneider, J. R. Kimmel, M. Gonin, U. Rohner, D. R. Worsnop, et J. T. Jayne. 2013. « The ToF-ACSM: A Portable Aerosol Chemical Speciation Monitor with TOFMS Detection ». *Atmospheric Measurement Techniques* 6(11):3225-41. doi: 10.5194/amt-6-3225-2013.
- Gaimoz, Cécile, Stéphane Sauvage, Valérie Gros, Frank Herrmann, Jonathan Williams, Nadine Locoge, Olivier Perrussel, Bernard Bonsang, Odile d'Argouges, Roland Sarda-Estève, et J. Sciare. 2011. « Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part II: source apportionment using positive matrix factorisation ». *Environmental Chemistry* 8:91-103.
- Gao, Nannan, Chunhou Li, Jiadong Ji, Yanli Yang, Shaoting Wang, Xinlun Tian, et Kai-Feng Xu. 2019. « Short-Term Effects of Ambient Air Pollution on Chronic Obstructive Pulmonary Disease Admissions in Beijing, China (2013–2017) ». *International Journal of Chronic Obstructive Pulmonary Disease* Volume 14:297-309. doi: 10.2147/COPD.S188900.
- Garcia, Erika, Mary B. Rice, et Diane R. Gold. 2021. « Air Pollution and Lung Function in Children ». *Journal of Allergy and Clinical Immunology* 148(1):1-14. doi: 10.1016/j.jaci.2021.05.006.
- Garmash, Olga, Matti P. Rissanen, Iida Pullinen, Sebastian Schmitt, Oskari Kausiala, Ralf Tillmann, Defeng Zhao, Carl Percival, Thomas J. Bannan, Michael Priestley, Åsa M. Hallquist, Einhard Kleist, Astrid Kiendler-Scharr, Mattias Hallquist, Torsten Berndt, Gordon McFiggans, Jürgen Wildt, Thomas F. Mentel, et Mikael Ehn. 2020. « Multi-Generation OH Oxidation as a Source for Highly Oxygenated Organic Molecules from Aromatics ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 20(1):515-37. doi: 10.5194/acp-20-515-2020.
- Gauderman, W. James, G. Frank Gilliland, Hita Vora, Edward Avol, Daniel Stram, Rob McConnell, Duncan Thomas, Fred Lurmann, Helene G. Margolis, Edward B. Rappaport, Kiros Berhane, et John M. Peters. 2002. « Association between Air Pollution and Lung Function Growth in Southern California Children: Results from a Second Cohort ».

- American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 166(1):76-84. doi: 10.1164/rccm.2111021.
- de Gouw, J., et C. Warneke. 2007. « Measurements of volatile organic compounds in the earths atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry ». *Mass Spectrom. Rev.* 26(2):223.
- Grosjean, Daniel. 1992. « In Situ Organic Aerosol Formation during a Smog Episode: Estimated Production and Chemical Functionality ». *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 26(6):953-63. doi: 10.1016/0960-1686(92)90027-I.
- Grosjean, Daniel, et John H. Seinfeld. 1989. « Parameterization of the Formation Potential of Secondary Organic Aerosols ». *Atmospheric Environment (1967)* 23(8):1733-47. doi: 10.1016/0004-6981(89)90058-9.
- Gu, Yifang, Ru-Jin Huang, Yongjie Li, Jing Duan, Qi Chen, Weiwei Hu, Yan Zheng, Chunshui Lin, Haiyan Ni, Wenting Dai, Junji Cao, Quan Liu, Yang Chen, Chunying Chen, Jurgita Ovadnevaite, Darius Ceburnis, et Colin O'Dowd. 2020. « Chemical Nature and Sources of Fine Particles in Urban Beijing: Seasonality and Formation Mechanisms ». *Environment International* 140:105732. doi: 10.1016/j.envint.2020.105732.
- Guenther, Alex, C. Nicholas Hewitt, David Erickson, Ray Fall, Chris Geron, Tom Graedel, Peter Harley, Lee Klinger, Manuel Lerdau, W. A. Mckay, Tom Pierce, Bob Scholes, Rainer Steinbrecher, Raja Tallamraju, John Taylor, et Pat Zimmerman. 1995. « A Global Model of Natural Volatile Organic Compound Emissions ». *Journal of Geophysical Research* 100(D5):8873. doi: 10.1029/94JD02950.
- Guilloteau, Eva, Patrice Coll, Zhuyi Lu, Madjid Djouina, Mathieu Cazaunau, Christophe Waxin, Antonin Bergé, Ségolène Caboche, Aline Gratien, Elie Al Marj, David Hot, Laurent Dubuquoy, David Launay, Cécile Vignal, Sophie Lanone, et Mathilde Body-Malapel. 2022. « Murine in Utero Exposure to Simulated Complex Urban Air Pollution Disturbs Offspring Gut Maturation and Microbiota during Intestinal Suckling-to-Weaning Transition in a Sex-Dependent Manner ». *Particle and Fibre Toxicology* 19(1):41. doi: 10.1186/s12989-022-00481-y.
- Guinot, Benjamin, Hélène Cachier, Jean Sciare, Yu Tong, Wang Xin, et Yu Jianhua. 2007. « Beijing aerosol: Atmospheric interactions and new trends ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112(D14). doi: <https://doi.org/10.1029/2006JD008195>.
- Hallquist, M., J. C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N. M. Donahue, C. George, A. H. Goldstein, J. F. Hamilton, H. Herrmann, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jang, M. E. Jenkin, J. L. Jimenez, A. Kiendler-Scharr, W. Maenhaut, G. McFiggans, Th F. Mentel, A. Monod, A. S. H. Prevot, J. H. Seinfeld, J. D. Surratt, R. Szmigielski, et J. Wildt. 2009. « The Formation, Properties and Impact of Secondary Organic Aerosol: Current and Emerging Issues ». *Atmos. Chem. Phys.*
- Han, Bin, Yunlong Wang, Rui Zhang, Wen Yang, Zhiqiang Ma, Wei Geng, et Zhipeng Bai. 2019. « Comparative Statistical Models for Estimating Potential Roles of Relative Humidity and Temperature on the Concentrations of Secondary Inorganic Aerosol: Statistical

- Insights on Air Pollution Episodes at Beijing during January 2013 ». *Atmospheric Environment* 212:11-21. doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.05.025.
- Haque, Md. M., K. Kawamura, D. K. Deshmukh, C. Fang, W. Song, B. Mengying, et Y. L. Zhang. 2019. « Characterization of organic aerosols from a Chinese megacity during winter: predominance of fossil fuel combustion ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 19(7):5147-64. doi: 10.5194/acp-19-5147-2019.
- He, Fang, Baoling Liao, Jinding Pu, Chenglong Li, Mengning Zheng, Lingmei Huang, Yumin Zhou, Dongxing Zhao, Bing Li, et Pixin Ran. 2017. « Exposure to Ambient Particulate Matter Induced COPD in a Rat Model and a Description of the Underlying Mechanism ». *Scientific Reports* 7(1):45666. doi: 10.1038/srep45666.
- He, Xiao, Qiongqiong Wang, X. H. Hilda Huang, Dan Dan Huang, Min Zhou, Liping Qiao, Shuhui Zhu, Ying-ge Ma, Hong-li Wang, Li Li, Cheng Huang, Wen Xu, Douglas R. Worsnop, Allen H. Goldstein, et Jian Zhen Yu. 2020. « Hourly Measurements of Organic Molecular Markers in Urban Shanghai, China: Observation of Enhanced Formation of Secondary Organic Aerosol during Particulate Matter Episodic Periods ». *Atmospheric Environment* 240:117807. doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117807.
- Health Effects Institute (HEI). 2020. *State of Global Air 2020 - A Special Report on Global Exposure to Air Pollution and its Health Impacts*. Boston, MA.
- Ho, K. F., J. J. Cao, S. C. Lee, Kimitaka Kawamura, R. J. Zhang, Judith C. Chow, et John G. Watson. 2007. « Dicarboxylic Acids, Ketocarboxylic Acids, and Dicarbonyls in the Urban Atmosphere of China ». *Journal of Geophysical Research* 112(D22):D22S27. doi: 10.1029/2006JD008011.
- Hu, Di, Qijing Bian, Teresa W. Y. Li, Alexis K. H. Lau, et Jian Zhen Yu. 2008. « Contributions of Isoprene, Monoterpenes, β -Caryophyllene, and Toluene to Secondary Organic Aerosols in Hong Kong during the Summer of 2006 ». *Journal of Geophysical Research* 113(D22):D22206. doi: 10.1029/2008JD010437.
- Huang, Ru-Jin, Yichen Wang, Junji Cao, Chunshui Lin, Jing Duan, Qi Chen, Yongjie Li, Yifang Gu, Jin Yan, Wei Xu, Roman Fröhlich, Francesco Canonaco, Carlo Bozzetti, Jurgita Ovadnevaite, Darius Ceburnis, Manjula R. Canagaratna, John Jayne, Douglas R. Worsnop, Imad El-Haddad, André S. H. Prévôt, et Colin D. O'Dowd. 2019. « Primary Emissions versus Secondary Formation of Fine Particulate Matter in the Most Polluted City (Shijiazhuang) in North China ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 19(4):2283-98. doi: 10.5194/acp-19-2283-2019.
- Huang, X. F., L. Y. He, M. Hu, M. R. Canagaratna, Y. Sun, Q. Zhang, T. Zhu, L. Xue, L. W. Zeng, X. G. Liu, Y. H. Zhang, J. T. Jayne, N. L. Ng, et D. R. Worsnop. 2010. « Highly Time-Resolved Chemical Characterization of Atmospheric Submicron Particles during 2008 Beijing Olympic Games Using an Aerodyne High-Resolution Aerosol Mass Spectrometer ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 10(18):8933-45. doi: 10.5194/acp-10-8933-2010.
- IARC. 2013. « Air Pollution and Cancer ».

- Jang, Myoseon, et Richard M. Kamens. 2001. « Characterization of Secondary Aerosol from the Photooxidation of Toluene in the Presence of NO_x and 1-Propene ». *Environmental Science & Technology* 35(18):3626-39. doi: 10.1021/es010676+.
- Ji, Dongsheng, Liang Li, Yuesi Wang, Junke Zhang, Mengtian Cheng, Yang Sun, Zirui Liu, Lili Wang, Guiqian Tang, Bo Hu, Na Chao, Tianxue Wen, et Hongyan Miao. 2014. « The Heaviest Particulate Air-Pollution Episodes Occurred in Northern China in January, 2013: Insights Gained from Observation ». *Atmospheric Environment* 92:546-56. doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.04.048.
- Ji, Dongsheng, Junke Zhang, Jun He, Xiaoju Wang, Bo Pang, Zirui Liu, Lili Wang, et Yuesi Wang. 2016. « Characteristics of Atmospheric Organic and Elemental Carbon Aerosols in Urban Beijing, China ». *Atmospheric Environment* 125:293-306. doi: 10.1016/j.atmosenv.2015.11.020.
- Ji, Yuemeng, Jun Zhao, Hajime Terazono, Kentaro Misawa, Nicholas P. Levitt, Yixin Li, Yun Lin, Jianfei Peng, Yuan Wang, Lian Duan, Bowen Pan, Fang Zhang, Xidan Feng, Taicheng An, Wilmarie Marrero-Ortiz, Jeremiah Secrest, Annie L. Zhang, Kazuhiko Shibuya, Mario J. Molina, et Renyi Zhang. 2017. « Reassessing the Atmospheric Oxidation Mechanism of Toluene ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114(31):8169-74. doi: 10.1073/pnas.1705463114.
- Jiang, Qi, Fei Wang, et Yele Sun. 2019. « Analysis of Chemical Composition, Source and Processing Characteristics of Submicron Aerosol during the Summer in Beijing, China ». *Aerosol and Air Quality Research* 19(6):1450-62. doi: 10.4209/aaqr.2018.12.0480.
- Johnson, Natalie M., Aline Rodrigues Hoffmann, Jonathan C. Behlen, Carmen Lau, Drew Pendleton, Navada Harvey, Ross Shore, Yixin Li, Jingshu Chen, Yanan Tian, et Renyi Zhang. 2021. « Air Pollution and Children's Health—a Review of Adverse Effects Associated with Prenatal Exposure from Fine to Ultrafine Particulate Matter ». *Environmental Health and Preventive Medicine* 26(1):72. doi: 10.1186/s12199-021-00995-5.
- Kaskaoutis, Dimitris G., Georgios Grivas, Christina Theodosi, Maria Tsagkaraki, Despina Paraskevopoulou, Iasonas Stavroulas, Eleni Liakakou, Antonis Gkikas, Nikolaos Hatzianastassiou, Cheng Wu, Evangelos Gerasopoulos, et Nikolaos Mihalopoulos. 2020. « Carbonaceous Aerosols in Contrasting Atmospheric Environments in Greek Cities: Evaluation of the EC-Tracer Methods for Secondary Organic Carbon Estimation ». *Atmosphere* 11(2):161. doi: 10.3390/atmos11020161.
- Kelly, Frank J., et Julia C. Fussell. 2015. « Air Pollution and Public Health: Emerging Hazards and Improved Understanding of Risk ». *Environmental Geochemistry and Health* 37(4):631-49. doi: 10.1007/s10653-015-9720-1.
- Kleindienst, T. E., T. S. Conner, C. D. McIver, et E. O. Edney. 2004. « Determination of Secondary Organic Aerosol Products from the Photooxidation of Toluene and Their Implications in Ambient PM_{2.5} ». *Journal of Atmospheric Chemistry* 47(1):79-100. doi: 10.1023/B:JOCH.0000012305.94498.28.

- Kroll, Jesse H., et John H. Seinfeld. 2008. « Chemistry of Secondary Organic Aerosol: Formation and Evolution of Low-Volatility Organics in the Atmosphere ». *Atmospheric Environment* 42(16):3593-3624. doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.01.003.
- Kurt, Ozlem Kar, Jingjing Zhang, et Kent E. Pinkerton. 2016. « Pulmonary Health Effects of Air Pollution »: *Current Opinion in Pulmonary Medicine* 22(2):138-43. doi: 10.1097/MCP.0000000000000248.
- Lamb, Brian, Alex Guenther, David Gay, et Hal Westberg. 1987. « A National Inventory of Biogenic Hydrocarbon Emissions ». *Atmospheric Environment (1967)* 21(8):1695-1705. doi: 10.1016/0004-6981(87)90108-9.
- Lamkaddam, Houssni. 2017. « Etude en atmosphère simulée de la formation d'Aérosol Organique Secondaire issue de la photooxydation du n-dodécane : Impact des paramètres environnementaux. » Créteil.
- Lamkaddam, Houssni, Aline Gratien, Manon Ropion, Edouard Pangui, et Jean-François Doussin. 2019. « Kinetic Study of the Temperature Dependence of OH-Initiated Oxidation of *n*-Dodecane ». *The Journal of Physical Chemistry A* 123(44):9462-68. doi: 10.1021/acs.jpca.9b07704.
- Languille, Baptiste, Valérie Gros, Jean-Eudes Petit, Cécile Honoré, Alexia Baudic, Olivier Perrussel, Gilles Foret, Vincent Michoud, François Truong, Nicolas Bonnaire, Roland Sarda-Estève, Marc Delmotte, Anaïs Feron, Franck Maisonneuve, Cécile Gaimoz, Paola Formenti, Simone Kotthaus, Martial Haeffelin, et Olivier Favez. 2020. « Wood Burning: A Major Source of Volatile Organic Compounds during Wintertime in the Paris Region ». *Science of The Total Environment* 711:135055. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135055.
- Lanzafame, G. M., D. Srivastava, O. Favez, B. A. M. Bandowe, P. Shahpoury, G. Lammel, N. Bonnaire, L. Y. Alleman, F. Couvidat, B. Bessagnet, et A. Albinet. 2021. « One-year measurements of secondary organic aerosol (SOA) markers in the Paris region (France): Concentrations, gas/particle partitioning and SOA source apportionment ». *Science of The Total Environment* 757:143921. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143921>.
- Lau, Yik-Sze, Man-Nin Chan, Hon-Yin Poon, Yan Tan, Shun-Cheng Lee, Jianjun Li, et Kin-Fai Ho. 2021. « Chemical Composition of Gas and Particle Phase Products of Toluene Photooxidation Reaction under High OH Exposure Condition ». *Atmosphere* 12(7):915. doi: 10.3390/atmos12070915.
- Lau, Yik-Sze, Hon-Yin Poon, Bruce Organ, Hsiao-Chi Chuang, Man-Nin Chan, Hai Guo, Steven Sai Hang Ho, et Kin-Fai Ho. 2023. « Toxicological Effects of Fresh and Aged Gasoline Exhaust Particles in Hong Kong ». *Journal of Hazardous Materials* 441:129846. doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.129846.
- Li, Jianjun, Jin Li, Gehui Wang, Kin Fai Ho, Wenting Dai, Ting Zhang, Qiyuan Wang, Can Wu, Lijuan Li, Li Li, et Qi Zhang. 2021. « Effects of Atmospheric Aging Processes on in Vitro

- Induced Oxidative Stress and Chemical Composition of Biomass Burning Aerosols ». *Journal of Hazardous Materials* 401:123750. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123750.
- Li, Lijie, Li Qi, et David R. Cocker. 2017. « Contribution of methyl group to secondary organic aerosol formation from aromatic hydrocarbon photooxidation ». *Atmospheric Environment* 151:133-39. doi: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.11.064>.
- Li, Naijian, Fang He, Baoling Liao, Yuming Zhou, Bing Li, et Pixin Ran. 2017. « Exposure to Ambient Particulate Matter Alters the Microbial Composition and Induces Immune Changes in Rat Lung ». *Respiratory Research* 18(1):143. doi: 10.1186/s12931-017-0626-6.
- Li, Ning, Constantinos Sioutas, Arthur Cho, Debra Schmitz, Chandan Misra, Joan Sempf, Meiyang Wang, Terry Oberley, John Froines, et Andre Nel. 2003. « Ultrafine Particulate Pollutants Induce Oxidative Stress and Mitochondrial Damage. » *Environmental Health Perspectives* 111(4):455-60. doi: 10.1289/ehp.6000.
- Li, Qianqian, Guijin Su, Chuanqi Li, Pengfei Liu, Xiaoxi Zhao, Chenglong Zhang, Xu Sun, Yujing Mu, Mingge Wu, Qingliang Wang, et Bohua Sun. 2020. « An Investigation into the Role of VOCs in SOA and Ozone Production in Beijing, China ». *Science of The Total Environment* 720:137536. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137536.
- Li, Y., U. Pöschl, et M. Shiraiwa. 2016. « Molecular corridors and parameterizations of volatility in the chemical evolution of organic aerosols ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 16(5):3327-44. doi: 10.5194/acp-16-3327-2016.
- Liu, Y., B. Yuan, X. Li, M. Shao, S. Lu, Y. Li, C. C. Chang, Z. Wang, W. Hu, X. Huang, L. He, L. Zeng, M. Hu, et T. Zhu. 2015. « Impact of Pollution Controls in Beijing on Atmospheric Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) during the 2008 Olympic Games: Observation and Modeling Implications ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 15(6):3045-62. doi: 10.5194/acp-15-3045-2015.
- Liu, Yafei, Liuwei Kong, Xingang Liu, Yuepeng Zhang, Chenlu Li, Yingying Zhang, Chen Zhang, Yu Qu, Junling An, Depeng Ma, Qinwen Tan, Miao Feng, et Shuping Zha. 2021. « Characteristics, Secondary Transformation, and Health Risk Assessment of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) in Urban Beijing, China ». *Atmospheric Pollution Research* 12(3):33-46. doi: 10.1016/j.apr.2021.01.013.
- Lu, Tingting, Mingqiang Huang, Weixiong Zhao, Changjin Hu, Xuejun Gu, et Weijun Zhang. 2020. « Influence of Ammonium Sulfate Seed Particle on Optics and Compositions of Toluene Derived Organic Aerosol in Photochemistry ». *Atmosphere* 11(9):961. doi: 10.3390/atmos11090961.
- Lu, Zhuoyi. 2022. « Prenatal exposure to air pollution: a susceptible factor to develop Chronic Obstructive Pulmonary Disease. » Université Paris-Est Créteil.
- Manisalidis, Ioannis, Elisavet Stavropoulou, Agathangelos Stavropoulos, et Eugenia Bezirtzoglou. 2020. « Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review ». *Frontiers in Public Health* 8:14. doi: 10.3389/fpubh.2020.00014.

- Matthew, Brendan M., Ann M. Middlebrook, et Timothy B. Onasch. 2008. « Collection Efficiencies in an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer as a Function of Particle Phase for Laboratory Generated Aerosols ». *Aerosol Science and Technology* 42(11):884-98. doi: 10.1080/02786820802356797.
- Michoud, V., J. Sciare, S. Sauvage, S. Dusanter, T. Léonardis, V. Gros, C. Kalogridis, N. Zannoni, A. Féron, J. E. Petit, V. Crenn, D. Baisnée, R. Sarda-Estève, N. Bonnaire, N. Marchand, H. L. DeWitt, J. Pey, A. Colomb, F. Gheusi, S. Szidat, I. Stavroulas, A. Borbon, et N. Locoge. 2017. « Organic carbon at a remote site of the western Mediterranean Basin: sources and chemistry during the ChArMEx SOP2 field experiment ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 17(14):8837-65. doi: 10.5194/acp-17-8837-2017.
- Mo, Jinhan, Yinping Zhang, Qiujian Xu, Yongfa Zhu, Jennifer Joaquin Lamson, et Rongyi Zhao. 2009. « Determination and Risk Assessment of By-Products Resulting from Photocatalytic Oxidation of Toluene ». *Applied Catalysis B: Environmental* 89(3-4):570-76. doi: 10.1016/j.apcatb.2009.01.015.
- Mozaffar, Ahsan, et Yan-Lin Zhang. 2020. « Atmospheric Volatile Organic Compounds (VOCs) in China: a Review ». *Current Pollution Reports* 6(3):250-63. doi: 10.1007/s40726-020-00149-1.
- Niu, He, Ziwei Mo, Min Shao, Sihua Lu, et Shaodong Xie. 2016. « Screening the Emission Sources of Volatile Organic Compounds (VOCs) in China by Multi-Effects Evaluation ». *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 10(5):1. doi: 10.1007/s11783-016-0828-z.
- Oakes, M., E. D. Ingall, B. Lai, M. M. Shafer, M. D. Hays, Z. G. Liu, A. G. Russell, et R. J. Weber. 2012. « Iron Solubility Related to Particle Sulfur Content in Source Emission and Ambient Fine Particles ». *Environmental Science & Technology* 46(12):6637-44. doi: 10.1021/es300701c.
- Pang, Xiaobing. 2015. « Biogenic Volatile Organic Compound Analyses by PTR-TOF-MS: Calibration, Humidity Effect and Reduced Electric Field Dependency ». *Journal of Environmental Sciences* 32:196-206. doi: 10.1016/j.jes.2015.01.013.
- Park, Minhan, Hung Soo Joo, Kwangyul Lee, Myoseon Jang, Sang Don Kim, Injeong Kim, Lucille Joanna S. Borlaza, Heungbin Lim, Hanjae Shin, Kyu Hyuck Chung, Yoon-Hyeong Choi, Sun Gu Park, Min-Suk Bae, Jiye Lee, Hangyul Song, et Kihong Park. 2018. « Differential Toxicities of Fine Particulate Matters from Various Sources ». *Scientific Reports* 8(1):17007. doi: 10.1038/s41598-018-35398-0.
- Phairuang, Worrador, Muhammad Amin, Mitsuhiro Hata, et Masami Furuuchi. 2022. « Airborne Nanoparticles (PM_{0.1}) in Southeast Asian Cities: A Review ». *Sustainability* 14(16):10074. doi: 10.3390/su141610074.
- Porter, William C., Jose L. Jimenez, et Kelley C. Barsanti. 2021. « Quantifying Atmospheric Parameter Ranges for Ambient Secondary Organic Aerosol Formation ». *ACS Earth and Space Chemistry* 5(9):2380-97. doi: 10.1021/acsearthspacechem.1c00090.

- Ren, Yanqin, Jie Wei, Gehui Wang, Zhenhai Wu, Yuanyuan Ji, et Hong Li. 2022. « Evolution of Aerosol Chemistry in Beijing under Strong Influence of Anthropogenic Pollutants: Composition, Sources, and Secondary Formation of Fine Particulate Nitrated Aromatic Compounds ». *Environmental Research* 204:111982. doi: 10.1016/j.envres.2021.111982.
- Sarracanie, Mathieu. 2011. « Imagerie quantitative du dépôt d'aérosols dans les voies aériennes par résonance magnétique de l'hélium-3 hyperpolarisé ». Université Paris-Sud, Paris.
- Sato, Kei, Shiro Hatakeyama, et Takashi Imamura. 2007. « Secondary Organic Aerosol Formation during the Photooxidation of Toluene: NO_x Dependence of Chemical Composition ». *The Journal of Physical Chemistry A* 111(39):9796-9808. doi: 10.1021/jp071419f.
- Schleicher, Nina J., Stefan Norra, Fahe Chai, Yizhen Chen, Shulan Wang, Kuang Cen, Yang Yu, et Doris Stüben. 2011. « Temporal Variability of Trace Metal Mobility of Urban Particulate Matter from Beijing – A Contribution to Health Impact Assessments of Aerosols ». *Atmospheric Environment* 45(39):7248-65. doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.08.067.
- Sciare, Jean, Odile d'Argouges, Roland Sarda-Estève, Cécile Gaimoz, Cristina Dolgorouky, Nicolas Bonnaire, Olivier Favez, Bernard Bonsang, et Valérie Gros. 2011. « Large Contribution of Water-Insoluble Secondary Organic Aerosols in the Region of Paris (France) during Wintertime: WINTERTIME WATER-INSOLUBLE SOA ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 116(D22):n/a-n/a. doi: 10.1029/2011JD015756.
- Ségala, Claire, David Poizeau, Mounir Mesbah, Sylvie Willems, et Manuel Maidenberg. 2008. « Winter Air Pollution and Infant Bronchiolitis in Paris ». *Environmental Research* 106(1):96-100. doi: 10.1016/j.envres.2007.05.003.
- Seinfeld, John H., et Spyros N. Pandis. 2006. *Atmospheric Chemistry And Physics - From Air Pollution to Climate Change*. 2nd edition. Hoboken, New Jersey: ohn Wiley & Sons, Inc.
- Sénat. 2015. *Rapport de la comission d'enquête sur le coût économique et financier de la pollution de l'air*.
- Seo, Jihoon, Yong Bin Lim, Daeok Youn, Jin Young Kim, et Hyoun Cher Jin. 2020. « Synergistic Enhancement of Urban Haze by Nitrate Uptake into Transported Hygroscopic Particles in the Asian Continental Outflow ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 20(12):7575-94. doi: 10.5194/acp-20-7575-2020.
- Shang, Yanan, et Qinghua Sun. 2018. « Particulate Air Pollution: Major Research Methods and Applications in Animal Models ». *Environmental Disease* 3(3):57. doi: 10.4103/ed.ed_16_18.
- Shao, Min, Sihua Lu, Ying Liu, Xin Xie, Chichung Chang, Shan Huang, et Zhongmin Chen. 2009. « Volatile Organic Compounds Measured in Summer in Beijing and Their Role in

Ground-level Ozone Formation ». *Journal of Geophysical Research* 114:D00G06. doi: 10.1029/2008JD010863.

Shi, Zongbo, Tuan Vu, Simone Kotthaus, Roy M. Harrison, Sue Grimmond, Siyao Yue, Tong Zhu, James Lee, Yiqun Han, Matthias Demuzere, Rachel E. Dunmore, Lujie Ren, Di Liu, Yuanlin Wang, Oliver Wild, James Allan, W. Joe Acton, Janet Barlow, Benjamin Barratt, David Beddows, William J. Bloss, Giulia Calzolari, David Carruthers, David C. Carslaw, Queenie Chan, Lia Chatzidiakou, Yang Chen, Leigh Crilley, Hugh Coe, Tie Dai, Ruth Doherty, Fengkui Duan, Pingqing Fu, Baozhu Ge, Maofa Ge, Daobo Guan, Jacqueline F. Hamilton, Kebin He, Mathew Heal, Dwayne Heard, C. Nicholas Hewitt, Michael Hollaway, Min Hu, Dongsheng Ji, Xujiang Jiang, Rod Jones, Markus Kalberer, Frank J. Kelly, Louisa Kramer, Ben Langford, Chun Lin, Alastair C. Lewis, Jie Li, Weijun Li, Huan Liu, Junfeng Liu, Miranda Loh, Keding Lu, Franco Lucarelli, Graham Mann, Gordon McFiggans, Mark R. Miller, Graham Mills, Paul Monk, Eiko Nemitz, Fionna O'Connor, Bin Ouyang, Paul I. Palmer, Carl Percival, Olalekan Popoola, Claire Reeves, Andrew R. Rickard, Longyi Shao, Guangyu Shi, Dominick Spracklen, David Stevenson, Yele Sun, Zhiwei Sun, Shu Tao, Shengrui Tong, Qingqing Wang, Wenhua Wang, Xinming Wang, Xuejun Wang, Zifang Wang, Lianfang Wei, Lisa Whalley, Xuefang Wu, Zhijun Wu, Pinhua Xie, Fumo Yang, Qiang Zhang, Yanli Zhang, Yuanhang Zhang, et Mei Zheng. 2019. « Introduction to the Special Issue "In-Depth Study of Air Pollution Sources and Processes within Beijing and Its Surrounding Region (APHH-Beijing)" ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 19(11):7519-46. doi: 10.5194/acp-19-7519-2019.

Sicard, Pierre, Evgenios Agathokleous, Alessandra De Marco, Elena Paoletti, et Vicent Calatayud. 2021. « Urban Population Exposure to Air Pollution in Europe over the Last Decades ». *Environmental Sciences Europe* 33(1):28. doi: 10.1186/s12302-020-00450-2.

Solomon, Paul A., Maria Costantini, Thomas J. Grahame, Miriam E. Gerlofs-Nijland, Flemming R. Cassee, Armistead G. Russell, Jeffrey R. Brook, Philip K. Hopke, George Hidy, Robert F. Phalen, Paulo Saldiva, Stefanie Ebel Sarnat, John R. Balmes, Ira B. Tager, Halûk Özkaynak, Sverre Vedal, Susan S. G. Wierman, et Daniel L. Costa. 2012. « Air Pollution and Health: Bridging the Gap from Sources to Health Outcomes: Conference Summary ». *Air Quality, Atmosphere & Health* 5(1):9-62. doi: 10.1007/s11869-011-0161-4.

Song, Qingkun, David C. Christiani, null Xiaorong Wang, et Jun Ren. 2014. « The Global Contribution of Outdoor Air Pollution to the Incidence, Prevalence, Mortality and Hospital Admission for Chronic Obstructive Pulmonary Disease: A Systematic Review and Meta-Analysis ». *International Journal of Environmental Research and Public Health* 11(11):11822-32. doi: 10.3390/ijerph111111822.

Srivastava, Deepchandra, Olivier Favez, Emilie Perraudin, Eric Villenave, et Alexandre Albinet. 2018. « Comparison of Measurement-Based Methodologies to Apportion Secondary Organic Carbon (SOC) in PM_{2.5}: A Review of Recent Studies ». *Atmosphere* 9(11):452. doi: 10.3390/atmos9110452.

- Srivastava, Deepchandra, Tuan V. Vu, Shengrui Tong, Zongbo Shi, et Roy M. Harrison. 2022. « Formation of Secondary Organic Aerosols from Anthropogenic Precursors in Laboratory Studies ». *Npj Climate and Atmospheric Science* 5(1):22. doi: 10.1038/s41612-022-00238-6.
- Stafoggia, Massimo, Bente Oftedal, Jie Chen, Sophia Rodopoulou, Matteo Renzi, Richard W. Atkinson, Mariska Bauwelinck, Jochem O. Klompmaker, Amar Mehta, Danielle Vienneau, Zorana J. Andersen, Tom Bellander, Jørgen Brandt, Giulia Cesaroni, Kees de Hoogh, Daniela Fecht, John Gulliver, Ole Hertel, Barbara Hoffmann, Ulla A. Hvidtfeldt, Karl-Heinz Jöckel, Jeanette T. Jørgensen, Klea Katsouyanni, Matthias Ketzel, Doris Tove Kristoffersen, Anton Lager, Karin Leander, Shuo Liu, Petter L. S. Ljungman, Gabriele Nagel, Göran Pershagen, Annette Peters, Ole Raaschou-Nielsen, Debora Rizzuto, Sara Schramm, Per E. Schwarze, Gianluca Severi, Torben Sigsgaard, Maciek Strak, Yvonne T. van der Schouw, Monique Verschuren, Gudrun Weinmayr, Kathrin Wolf, Emanuel Zitt, Evangelia Samoli, Francesco Forastiere, Bert Brunekreef, Gerard Hoek, et Nicole A. H. Janssen. 2022. « Long-Term Exposure to Low Ambient Air Pollution Concentrations and Mortality among 28 Million People: Results from Seven Large European Cohorts within the ELAPSE Project ». *The Lancet Planetary Health* 6(1):e9-18. doi: 10.1016/S2542-5196(21)00277-1.
- Sun, Yele, Qi Jiang, Zifa Wang, Pingqing Fu, Jie Li, Ting Yang, et Yan Yin. 2014. « Investigation of the Sources and Evolution Processes of Severe Haze Pollution in Beijing in January 2013: Sources and Evolution of Haze Pollution ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 119(7):4380-98. doi: 10.1002/2014JD021641.
- Sun, Yele, Zifa Wang, Huabin Dong, Ting Yang, Jie Li, Xiaole Pan, Ping Chen, et John T. Jayne. 2012. « Characterization of Summer Organic and Inorganic Aerosols in Beijing, China with an Aerosol Chemical Speciation Monitor ». *Atmospheric Environment* 51:250-59. doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.01.013.
- Thompson, Richard C., Ylva Olsen, Richard P. Mitchell, Anthony Davis, Steven J. Rowland, Anthony W. G. John, Daniel McGonigle, et Andrea E. Russell. 2004. « Lost at Sea: Where Is All the Plastic? » *Science* 304(5672):838-838. doi: 10.1126/science.1094559.
- Turpin, Barbara J., et Ho-Jin Lim. 2001. « Species Contributions to PM_{2.5} Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass ». *Aerosol Science and Technology* 35(1):602-10. doi: 10.1080/02786820119445.
- Wan, Zichao, Kai Song, Wenfei Zhu, Ying Yu, Hui Wang, Ruizhe Shen, Rui Tan, Daqi Lv, Yuanzheng Gong, Xuena Yu, Shiyi Chen, Limin Zeng, Shengrong Lou, Yijun Yu, et Song Guo. 2022. « A Closure Study of Secondary Organic Aerosol Estimation at an Urban Site of Yangtze River Delta, China ». *Atmosphere* 13(10):1679. doi: 10.3390/atmos13101679.
- Wang, J., J. F. Doussin, S. Perrier, E. Perraudin, Y. Katrib, E. Pangu, et B. Picquet-Varrault. 2011. « Design of a New Multi-Phase Experimental Simulation Chamber for Atmospheric Photochemistry, Aerosol and Cloud Chemistry Research ». *Atmospheric Measurement Techniques* 4(11):2465-94. doi: 10.5194/amt-4-2465-2011.

- Wang, Mingyi, Dexian Chen, Mao Xiao, Qing Ye, Dominik Stolzenburg, Victoria Hofbauer, Penglin Ye, Alexander L. Vogel, Roy L. Mauldin, Antonio Amorim, Andrea Baccharini, Bernhard Baumgartner, Sophia Brilke, Lubna Dada, António Dias, Jonathan Duplissy, Henning Finkenzeller, Olga Garmash, Xu-Cheng He, Christopher R. Hoyle, Changhyuk Kim, Alexander Kvashnin, Katrianne Lehtipalo, Lukas Fischer, Ugo Molteni, Tuukka Petäjä, Veronika Pospisilova, Lauriane L. J. Quéléver, Matti Rissanen, Mario Simon, Christian Tauber, António Tomé, Andrea C. Wagner, Lena Weitz, Rainer Volkamer, Paul M. Winkler, Jasper Kirkby, Douglas R. Worsnop, Markku Kulmala, Urs Baltensperger, Josef Dommen, Imad El-Haddad, et Neil M. Donahue. 2020. « Photo-Oxidation of Aromatic Hydrocarbons Produces Low-Volatility Organic Compounds ». *Environmental Science & Technology* 54(13):7911-21. doi: 10.1021/acs.est.0c02100.
- von der Weiden-Reinmüller, S. L., F. Drewnick, Q. J. Zhang, F. Freutel, M. Beekmann, et S. Borrmann. 2014. « Megacity Emission Plume Characteristics in Summer and Winter Investigated by Mobile Aerosol and Trace Gas Measurements: The Paris Metropolitan Area ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 14(23):12931-50. doi: 10.5194/acp-14-12931-2014.
- West, J. Jason, Aaron Cohen, Frank Dentener, Bert Brunekreef, Tong Zhu, Ben Armstrong, Michelle L. Bell, Michael Brauer, Gregory Carmichael, Dan L. Costa, Douglas W. Dockery, Michael Kleeman, Michal Krzyzanowski, Nino Künzli, Catherine Liousse, Shih-Chun Candice Lung, Randall V. Martin, Ulrich Pöschl, C. Arden Pope, James M. Roberts, Armistead G. Russell, et Christine Wiedinmyer. 2016. « “What We Breathe Impacts Our Health: Improving Understanding of the Link between Air Pollution and Health” ». *Environmental Science & Technology* 50(10):4895-4904. doi: 10.1021/acs.est.5b03827.
- WHO. 2013. *Review of evidence on health aspects of air pollution - REVIHAAP Project*.
- WHO. 2021. *WHO global air quality guidelines*.
- Wigenstam, Elisabeth, Linda Elfsmark, Anders Bucht, et Sofia Jonasson. 2016. « Inhaled Sulfur Dioxide Causes Pulmonary and Systemic Inflammation Leading to Fibrotic Respiratory Disease in a Rat Model of Chemical-Induced Lung Injury ». *Toxicology* 368-369:28-36. doi: 10.1016/j.tox.2016.08.018.
- Wu, Cheng, Dui Wu, et Jian Zhen Yu. 2019. « Estimation and Uncertainty Analysis of Secondary Organic Carbon Using 1 Year of Hourly Organic and Elemental Carbon Data ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 124(5):2774-95. doi: 10.1029/2018JD029290.
- Wu, Rongrong, et Shaodong Xie. 2018. « Spatial Distribution of Secondary Organic Aerosol Formation Potential in China Derived from Speciated Anthropogenic Volatile Organic Compound Emissions ». *Environmental Science & Technology* 52(15):8146-56. doi: 10.1021/acs.est.8b01269.
- Xing, L., T. M. Fu, J. J. Cao, S. C. Lee, G. H. Wang, K. F. Ho, M. C. Cheng, C. F. You, et T. J. Wang. 2013. « Seasonal and Spatial Variability of the OM/OC Mass Ratios and High Regional Correlation between Oxalic Acid and Zinc in Chinese Urban Organic Aerosols ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 13(8):4307-18. doi: 10.5194/acp-13-4307-2013.

- Xu, Jingsha, Deepchandra Srivastava, Xuefang Wu, Siqi Hou, Tuan V. Vu, Di Liu, Yele Sun, Athanasia Vlachou, Vaios Moschos, Gary Salazar, Sönke Szidat, André S. H. Prévôt, Pingqing Fu, Roy M. Harrison, et Zongbo Shi. 2021. « An Evaluation of Source Apportionment of Fine OC and PM_{2.5} by Multiple Methods: APHH-Beijing Campaigns as a Case Study ». *Faraday Discussions* 226:290-313. doi: 10.1039/D0FD00095G.
- Yang, Fan, Kimitaka Kawamura, Jing Chen, Kinjai Ho, Shuncheng Lee, Yuan Gao, Long Cui, Tieguan Wang, et Pingqing Fu. 2016. « Anthropogenic and Biogenic Organic Compounds in Summertime Fine Aerosols (PM_{2.5}) in Beijing, China ». *Atmospheric Environment* 124:166-75. doi: 10.1016/j.atmosenv.2015.08.095.
- Yang, Xue, Likun Xue, Tao Wang, Xinfeng Wang, Jian Gao, Shuncheng Lee, Donald R. Blake, Fahe Chai, et Wenxing Wang. 2018. « Observations and Explicit Modeling of Summertime Carbonyl Formation in Beijing: Identification of Key Precursor Species and Their Impact on Atmospheric Oxidation Chemistry ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 123(2):1426-40. doi: 10.1002/2017JD027403.
- Yoo, Ha Young, Ki Ae Kim, Yong Pyo Kim, Chang Hoon Jung, Hye Jung Shin, Kwang Ju Moon, Seung Myung Park, et Ji Yi Lee. 2022. « Validation of SOC Estimation Using OC and EC Concentration in PM_{2.5} Measured at Seoul ». *Aerosol and Air Quality Research* 22(4):210388. doi: 10.4209/aaqr.210388.
- Zhang, Chen, Xingang Liu, Yingying Zhang, Qinwen Tan, Miao Feng, Yu Qu, Junling An, Yijun Deng, Ruixiao Zhai, Zheng Wang, Nianliang Cheng, et Shuping Zha. 2021. « Characteristics, Source Apportionment and Chemical Conversions of VOCs Based on a Comprehensive Summer Observation Experiment in Beijing ». *Atmospheric Pollution Research* 12(3):230-41. doi: 10.1016/j.apr.2020.12.010.
- Zhang, Hao, Hong Li, Qingzhu Zhang, Yujie Zhang, Weiqi Zhang, Xuezhong Wang, Fang Bi, Fahe Chai, Jian Gao, Lingshuo Meng, Ting Yang, Yizhen Chen, Qi Cheng, et Fenmei Xia. 2017. « Atmospheric Volatile Organic Compounds in a Typical Urban Area of Beijing: Pollution Characterization, Health Risk Assessment and Source Apportionment ». *Atmosphere* 8(12):61. doi: 10.3390/atmos8030061.
- Zhang, Renyi, Gehui Wang, Song Guo, Misti L. Zamora, Qi Ying, Yun Lin, Weigang Wang, Min Hu, et Yuan Wang. 2015. « Formation of Urban Fine Particulate Matter ». *Chemical Reviews* 115(10):3803-55. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00067.
- Zhang, Yunjiang, Lili Tang, Philip L. Croteau, Olivier Favez, Yele Sun, Manjula R. Canagaratna, Zhuang Wang, Florian Couvidat, Alexandre Albinet, Hongliang Zhang, Jean Sciare, André S. H. Prévôt, John T. Jayne, et Douglas R. Worsnop. 2017. *Field characterization of the PM_{2.5}; Aerosol Chemical Speciation Monitor: insights into the composition, sources and processes of fine particles in Eastern China. preprint.* Aerosols/Field Measurements/Troposphere/Chemistry (chemical composition and reactions). doi: 10.5194/acp-2017-233.
- Zheng, Bo, Dan Tong, Meng Li, Fei Liu, Chaopeng Hong, Guannan Geng, Haiyan Li, Xin Li, Liqun Peng, Ji Qi, Liu Yan, Yuxuan Zhang, Hongyan Zhao, Yixuan Zheng, Kebin He, et Qiang Zhang. 2018. « Trends in China's Anthropogenic Emissions since 2010 as the

Consequence of Clean Air Actions ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 18(19):14095-111. doi: 10.5194/acp-18-14095-2018.

Zhou, Ruizhi, Caiqing Yan, Qiaoyun Yang, Hongya Niu, Junwen Liu, Fanli Xue, Bing Chen, Taomeizi Zhou, Haibiao Chen, Junyi Liu, et Yali Jin. 2023. « Characteristics of Wintertime Carbonaceous Aerosols in Two Typical Cities in Beijing-Tianjin-Hebei Region, China: Insights from Multiyear Measurements ». *Environmental Research* 216:114469. doi: 10.1016/j.envres.2022.114469.

Zhu, Bo, Yu Han, Chuan Wang, Xiaofeng Huang, Shiyong Xia, Yingbo Niu, Zixuan Yin, et Lingyan He. 2019. « Understanding Primary and Secondary Sources of Ambient Oxygenated Volatile Organic Compounds in Shenzhen Utilizing Photochemical Age-Based Parameterization Method ». *Journal of Environmental Sciences* 75:105-14. doi: 10.1016/j.jes.2018.03.008.

ANNEXES

ANNEXE 1 - Détermination de l'indice global de la qualité de l'air des simulations PolluRisk dans l'isolateur « exposé »

Pour déterminer l'**indice global** de la qualité de l'air des simulations réalisées dans le cadre de la plateforme PolluRisk, nous nous basons sur les seuils de références et les objectifs intermédiaires définis par l'OMS. Ces derniers sont proposés comme étapes progressives pour réduire les concentrations de polluants atmosphériques cherchant à améliorer la qualité de l'air et réduire les effets sur la santé (WHO 2021). À l'aide des gammes de concentrations (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) du **Tableau 31**, nous déterminons l'**indice individuel** de chaque polluant.

Tableau 31 - Gammes de concentrations des trois polluants indicateurs (NO_2 , SO_2 , PM_{10}) pour la détermination de l'indice individuel de la qualité de l'air de chacun.

Indice \ Polluant	NO_2	SO_2	PM_{10}
Bon	0 - 25	0 - 40	0 - 15
Moyen	25 - 50	40 - 50	15 - 37,5
Dégradé	50 - 120	50 - 125	37,5 - 75
Mauvais	> 120	> 125	> 75

L'**indice individuel le plus élevé** (« bon » étant le plus bas, « mauvais » étant le plus élevé) représente l'**indice global de la qualité de l'air de la simulation entière**. Le **Tableau 32** présente les indices individuels de chaque polluant pour chacune des simulations, ainsi que l'indice global de celle-ci.

Tableau 32 - Indices individuels de la qualité de l'air de NO_2 , SO_2 et des PM_{10} ainsi que l'indice global des simulations PolluRisk.

Simulation \ Indice	Indice du NO_2	Indice du SO_2	Indice des PM_{10}	Indice global
PolluRisk#6_Oct		-		
PolluRisk#6_Nov		-		
PolluRisk#7				
PolluRisk#8				
PolluRisk#9		-		
PolluRisk#10				
PolluRisk#11				
PolluRisk#12				

Ces indices de la qualité de l'air sont des codes couleurs simples permettant de communiquer aux populations des informations relatives aux concentrations de polluants atmosphériques dans l'air ambiant. Ces indices donnent des indications sur la qualité de l'air et ses effets sur la santé, nécessaires pour la prise d'actions réduisant la pollution atmosphérique.

ANNEXE 2 - Épisodes de pollution atmosphérique à Pékin

1. Épisode de pollution particulaire de janvier 2013

En janvier 2013, la Chine a connu cinq épisodes sévères de pollution atmosphérique. Ils sont parmi les plus importants de la dernière décennie, notamment ceux du 9 au 15 janvier 2013 et du 25 au 31 janvier 2013. Les valeurs cibles des polluants particuliers ont été largement dépassées. Les concentrations massiques de particules fines dans l'air de Pékin ont atteint 700 à 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne à certaines heures lors de ces épisodes. Ces concentrations sont 10 fois supérieures aux normes de la qualité de l'air en Chine, définies à 75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour une exposition moyenne de 24 heures. Les activités à l'air libre ont été interdites par conséquent et les cas d'hospitalisations pour causes respiratoires ont nettement augmenté (*Ji et al., 2014; Han et al., 2019*).

Ji et al. (2014) expliquent que les niveaux importants de particules fines et ultrafines enregistrées durant les épisodes de pollution atmosphérique de janvier 2013 sont liés à un apport de polluants particuliers du sud de la plaine du nord, à proximité de Pékin. Les masses d'air provenant du nord favorisent ainsi le transport et l'accumulation continus des particules, la formation d'une brume régionale et par la suite la génération d'épisodes de pollution atmosphérique aux échelles régionale et locale.

Les deux épisodes majeurs de pollution atmosphérique aux particules fines durant cette période peuvent être résumés comme suit :

- Le premier épisode est caractérisé par une augmentation brusque des concentrations de $\text{PM}_{2,5}$ sur une durée de quelques heures. Les concentrations maximales de particules sont enregistrées le 12 janvier 2013. Les niveaux de $\text{PM}_{2,5}$ mesurés à Pékin atteignent près de 1 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à certaines heures. Il s'agit des valeurs les plus élevées jamais enregistrées en Chine. De plus, les concentrations de $\text{PM}_{2,5}$ sont supérieures à 350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dans la majeure partie de la province de Hebei, voisine de Pékin (*Ji et al., 2014; Han et al., 2019*).
- Le deuxième épisode est caractérisé par une augmentation continue des particules fines sur environ 5 jours, entre le 25 et le 31 janvier 2013. Les concentrations maximales de $\text{PM}_{2,5}$ dépassent 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à Pékin, avec des pics atteignant plus de 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à certaines heures (*Ji et al., 2014; Han et al., 2019*).

La **Figure 59** représente une comparaison des concentrations moyennes de $PM_{2,5}$ à Pékin en janvier 2011 et en janvier 2013. Les concentrations de PM augmentent considérablement en janvier 2013 avec une moyenne de $200 \pm 152 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en comparant avec la moyenne mesurée en janvier 2011 ($43 \pm 53 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Ces résultats montrent que la qualité de l'air ambiant à Pékin est dégradée en parallèle des épisodes de pollution atmosphérique particulaire accompagnés de brume dense.

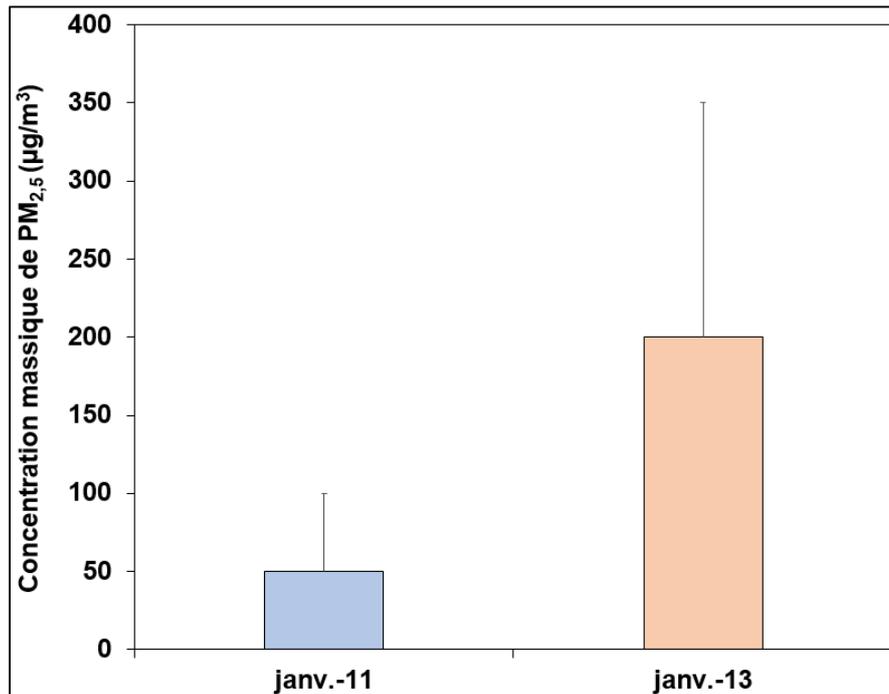


Figure 59 - Comparaison des concentrations massiques de $PM_{2,5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) à Pékin en janvier 2011 et janvier 2013.

Source : Figure adaptée de **Ji et al. (2014)**.

Pour comprendre les épisodes de pollution aux particules fines, **Ji et al. (2014)** soulignent l'importance de l'identification des causes de ces épisodes et de leurs caractéristiques, qui consistent à déterminer :

- la contribution des émissions locales des particules,
- l'effet du transport à longue distance,
- les liens entre les émissions de particules, leurs précurseurs ainsi que les phénomènes de transport et transformation qu'ils subissent.

Ainsi, les causes de tels phénomènes sont :

- les conditions météorologiques stagnantes : une humidité relative élevée (>75-80%), une faible vitesse du vent, une couche d'inversion basse,

- les émissions importantes de polluants atmosphériques, surtout par le chauffage résidentiel au charbon,
- la production rapide d'aérosols inorganiques secondaires, avec les composantes de sulfate, nitrate et d'ammonium (SNA).

Sun et al. (2014) montrent que lors de ces épisodes de pollution atmosphérique caractérisés par d'importants brouillards mélangés aux poussières, l'augmentation des sulfates est la plus marquée par rapport aux situations qualifiées de « propres ». C'est ainsi que la contribution des espèces inorganiques secondaires augmente, alors que la contribution des espèces organiques diminue.

Lors de ces épisodes, les niveaux d'ozone troposphérique mesurés sont quasi-nuls alors que les concentrations maximales de NO₂ et de SO₂ atteignent des moyennes journalières de l'ordre de 120 µg/m³ et 150 µg/m³. L'oxydation du SO₂ est à l'origine de la formation des sulfates secondaires. Ces réactions sont déclenchées par des oxydants comme l'ozone troposphérique ou l'ion ferrique (Fe³⁺). Or, les périodes d'études des épisodes de pollution de 2013 à Pékin, correspondent à des concentrations très faibles d'ozone. D'où, l'oxydant principal serait le fer provenant des poussières désertiques et de la combustion du charbon, notamment au nord de la Chine où les températures sont les plus basses. L'oxydation des oxydes d'azote forme le nitrate secondaire. Les réactions entre l'ammoniac et l'acide sulfurique et/ou l'acide nitrique atmosphériques, résultant du SO₂ et des NO_x, mènent à l'ammonium secondaire. La formation des SNA nécessite donc :

- la présence de gaz précurseurs : SO₂, NH₃, NO_x,
- la présence d'oxydants catalyseurs : O₃, Fe³⁺,
- des conditions météorologiques adéquates.

Comme indiqué, les paramètres environnementaux ont une influence sur les aérosols formés lors de ces épisodes. L'humidité relative affecte la composition et la distribution en taille des aérosols. La température élevée entraîne la dissociation de certains aérosols secondaires comme le nitrate d'ammonium (NH₄NO₃). Alors que la température faible inhibe l'émission d'ammoniac. Toutefois, à des niveaux faibles de températures et avec une consommation importante de charbon, **Han et al. (2019)** ont prouvé que les émissions de gaz précurseurs de SNA augmentent, ce qui mène à la formation d'espèces particulières

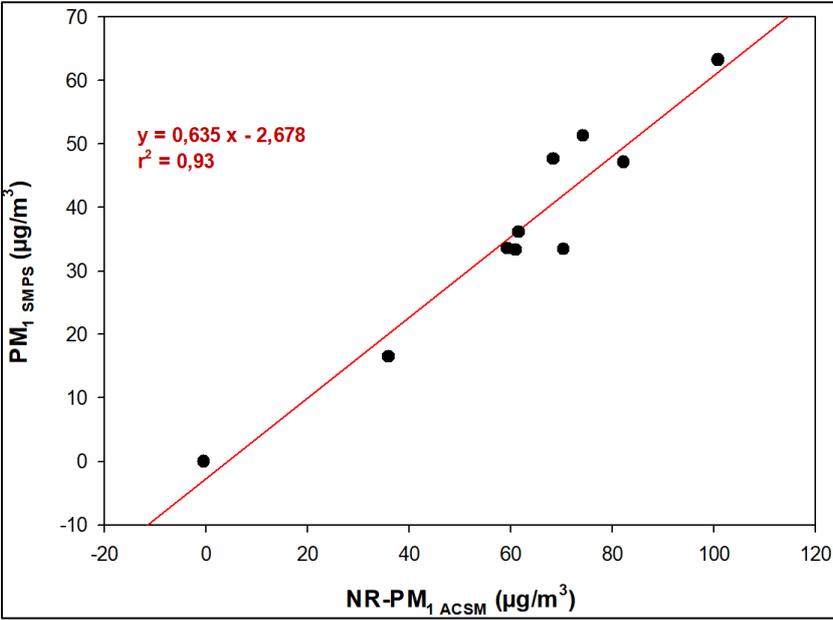
secondaires. Cet effet de la température est important jusqu'à $-2,7^{\circ}\text{C}$, à partir duquel il commence à diminuer progressivement avec l'augmentation des températures, et devient négligeable à partir de $-0,5^{\circ}\text{C}$. De plus, **Han *et al.* (2019)**, ont montré que les concentrations des SNA augmentent exponentiellement avec l'humidité relative. Les pics de SNA sont atteints pour des valeurs d'humidité relative dépassant 75%. Alors que les faibles niveaux d'humidité relative combinés aux températures élevées le jour, sont des conditions défavorables à la formation des SNA.

2. Épisode de pollution particulaire de mai 2017

Shi *et al.* (2019) ont évalué l'impact d'épisodes de pollution particulaire sur la qualité de l'air à Pékin. Les travaux menés montrent l'existence de deux événements de pollution particulaire estivaux, de moindre intensité par rapport aux épisodes hivernaux, qui ont lieu en mai et juin 2017. Ces épisodes n'ont pas dépassé 24 heures. L'air qui arrive sur Pékin provient des régions du sud et du sud-est. Celui-ci est accompagné de températures et d'humidité relative plus élevées.

Les concentrations de NO_x et SO_2 mesurées lors de ces épisodes de pollution particulaire estivale sont inférieures à celles enregistrées en hiver. Les NO_x proviennent principalement de sources d'émission locales. Toutefois les concentrations de $\text{PM}_{2.5}$ dépassent les normes et recommandations de qualité de l'air à Pékin. Les concentrations de particules fines enregistrées lors de cette période s'étendent de 90 à $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne (**Shi *et al.*, 2019**).

ANNEXE 3 - Régression linéaire entre [NR-PM₁] (ACSM) et [PM₁] (SMPS)



ANNEXE 4 - Spectres de masse des composés dont les identifications par SFE-GC-MS sont validées

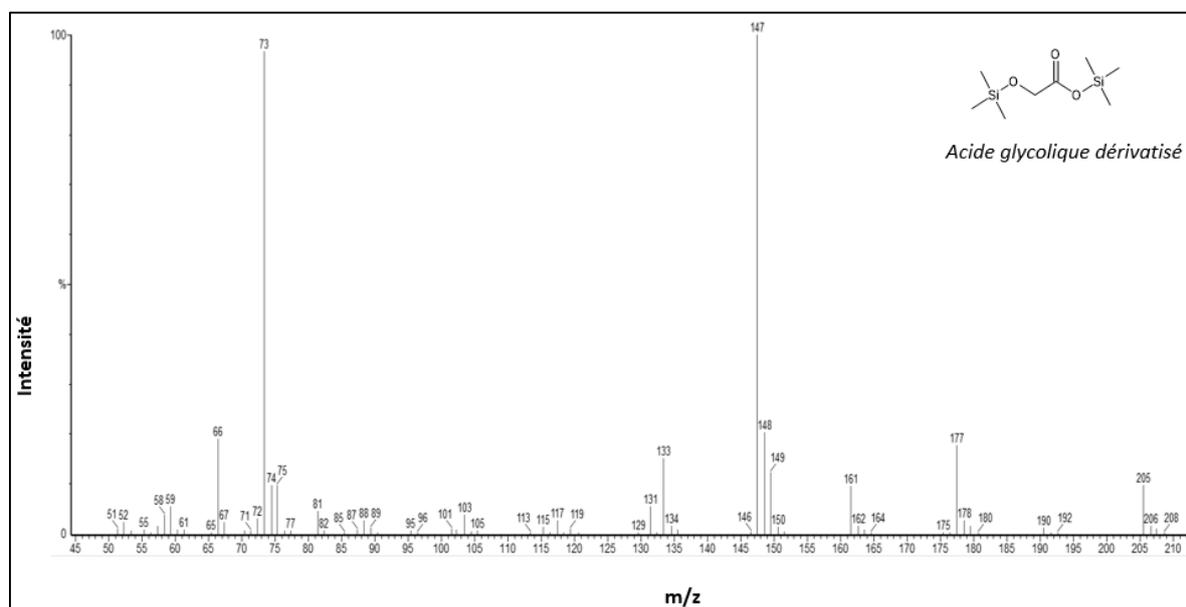


Figure 60 - Spectre de masse de l'acide glycolique dérivatisé.

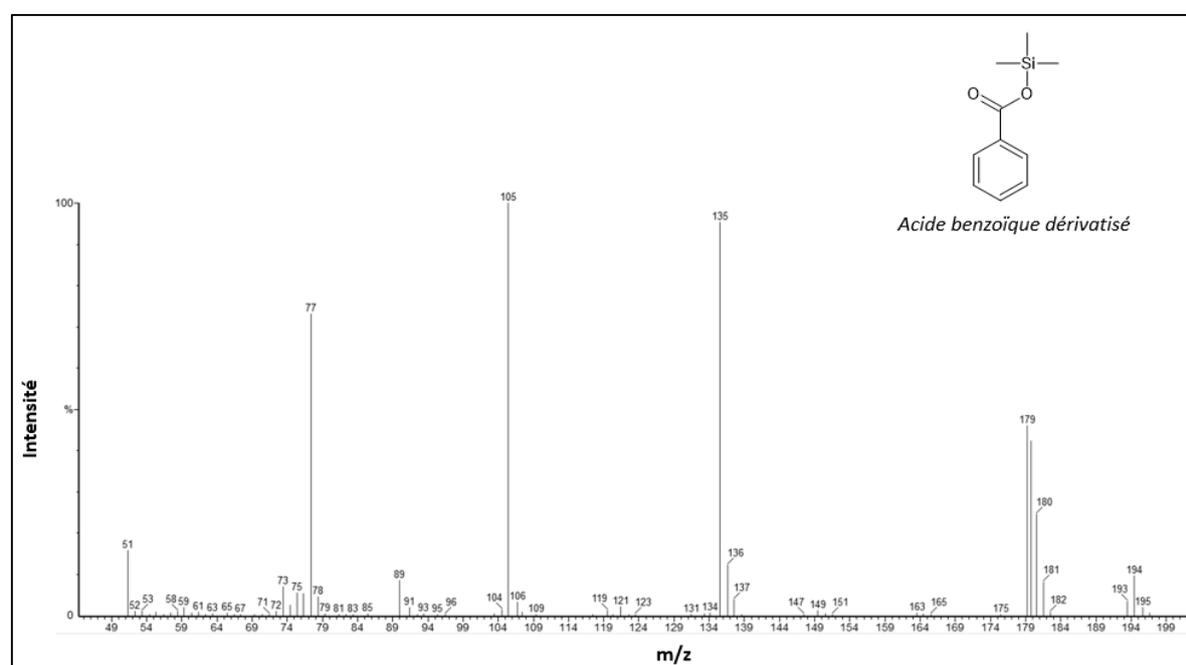


Figure 61 - Spectre de masse de l'acide benzoïque dérivatisé.

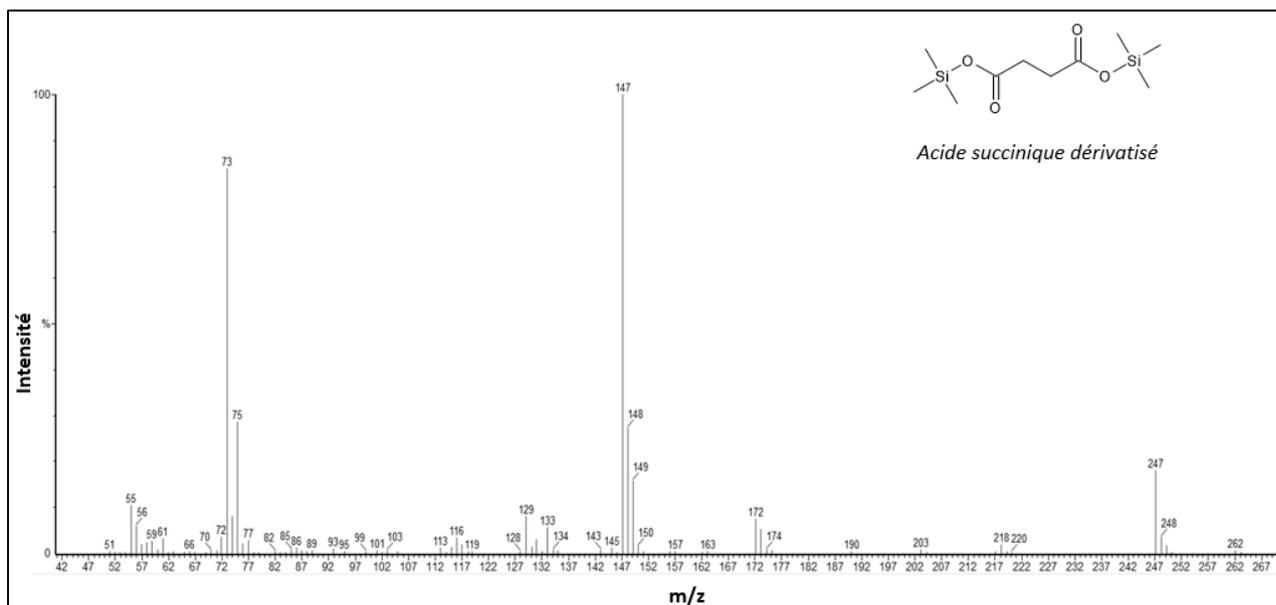


Figure 62 - Spectre de masse de l'acide succinique dérivatisé.

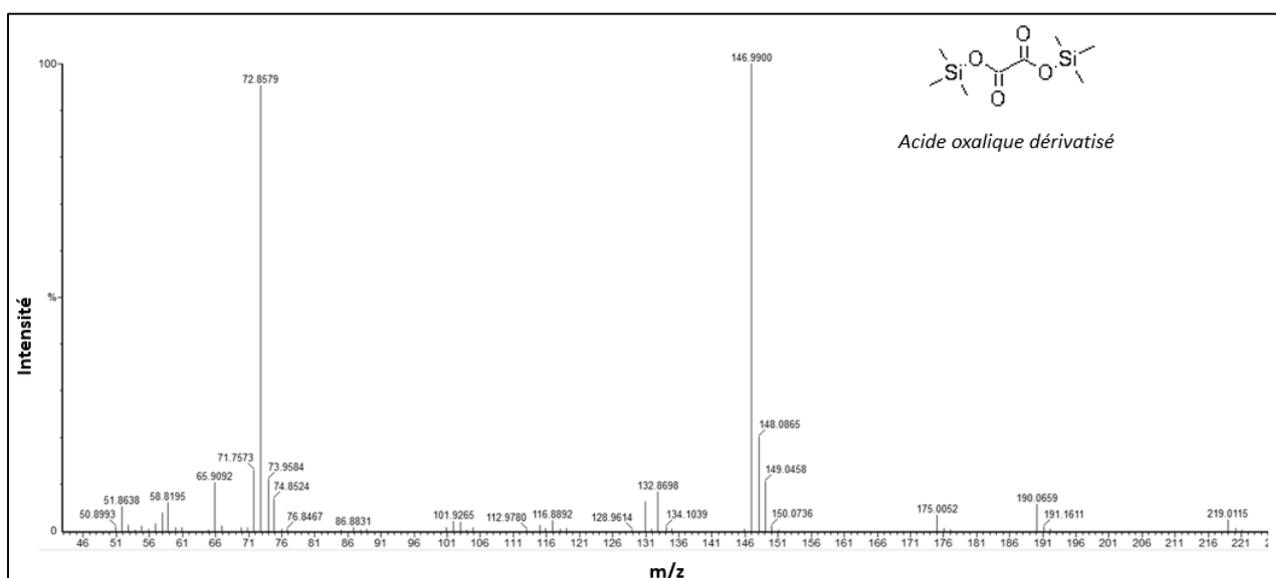


Figure 63 - Spectre de masse de l'acide oxalique dérivatisé.

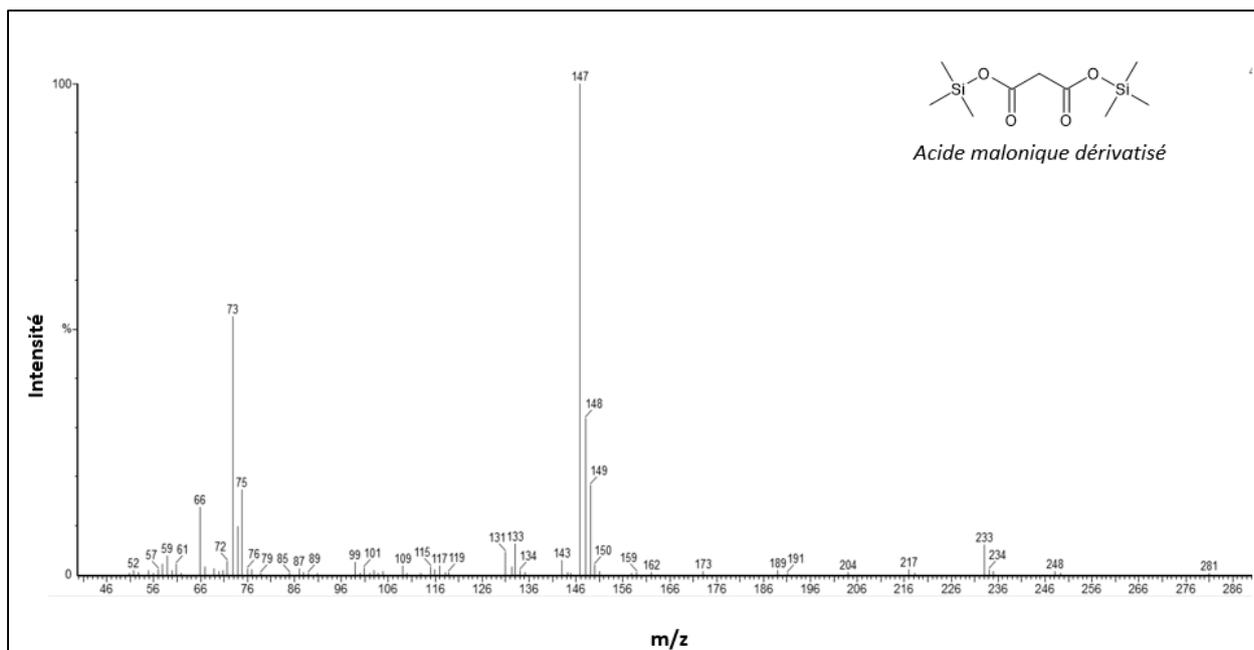


Figure 64 - Spectre de masse de l'acide malonique dérivatisé.

ANNEXE 5 - Mécanismes réactionnels illustrant la formation de produits d'oxydation en phases gazeuse et particulaires

Dans le but de mettre en évidence la différence de structures et de fonctions chimiques au niveau des produits d'oxydation, nous présentons dans la suite des exemples de mécanismes d'oxydation des composés aromatiques précurseurs. Ces mécanismes sont à l'origine de la formation de produits identifiés par les différentes techniques analytiques déjà présentées en phases gazeuse et particulaire.

1. Oxydation du benzène par les radicaux OH et formation du phénol

L'oxydation du benzène C_6H_6 par les radicaux OH a lieu principalement via l'addition de OH au cycle aromatique. L'arrachement d'atome d'hydrogène du cycle aromatique est une voie réactionnelle mineure. L'addition de OH forme un radical C_6H_7O . Selon l'étude de **Garmash *et al.* (2020)** environ 60% de ces radicaux forment le phénol C_6H_6O ensuite. Le cycle aromatique est conservé, la molécule C_6H_6O est formée par addition d'un radical OH. La fraction restante du radical C_6H_7O réagit avec l'oxygène moléculaire O_2 et aboutit à la formation d'un radical peroxy $C_6H_7O_3$. Ce radical RO_2 peut subir une endo-cyclisation, où RO_2 attaque sa propre double liaison résultant en un radical alkyle R. Ce radical réagit alors à nouveau avec O_2 et forme un radical peroxy bicyclique $C_6H_7O_5$ (**Garmash *et al.*, 2020**). Les réactions qui suivent conduisent généralement à la terminaison radicalaire et à une fragmentation moléculaire potentielle. Le processus d'oxydation séquentielle est communément appelé vieillissement et conduit en général à une éventuelle fragmentation des produits retenus en phase gazeuse.

2. Oxydation du toluène par les radicaux OH et formation de l'acide benzoïque

La réaction du toluène avec les radicaux OH peut se dérouler selon deux voies. Une voie majoritaire (90%) où il y a addition de OH au cycle aromatique et formation d'un radical méthyl-hydroxycyclohexadiényle. Et une voie minoritaire (10%) qui résulte d'un arrachement d'un hydrogène du groupement méthyle et formation d'un radical alkyle C_7H_7 . Ce radical réagit avec l'oxygène pour former un radical peroxy RO_2 . Ce radical réagit ensuite avec NO et forme un radical alkoxy et NO_2 . Le radical alkoxy RO réagit à son tour avec O_2 et forme le

benzaldéhyde (produit de première génération car il se forme suite à une seule attaque du radical OH). Le radical OH peut arracher un hydrogène du groupement carbonyle formant un radical RO. Celui-ci réagit avec l'oxygène pour former un radical peroxy qui réagit avec un autre radical RO₂ ou HO₂ et forment alors un acide carboxylique qui est l'acide benzoïque (produit de nième génération). Le radical peroxy peut également réagir avec NO pour former un radical alkoxy RO et NO₂. Ce radical alkoxy peut arracher un hydrogène d'une autre molécule de toluène ou d'une molécule d'un composé carbonylé et former l'acide benzoïque (Figure 65).

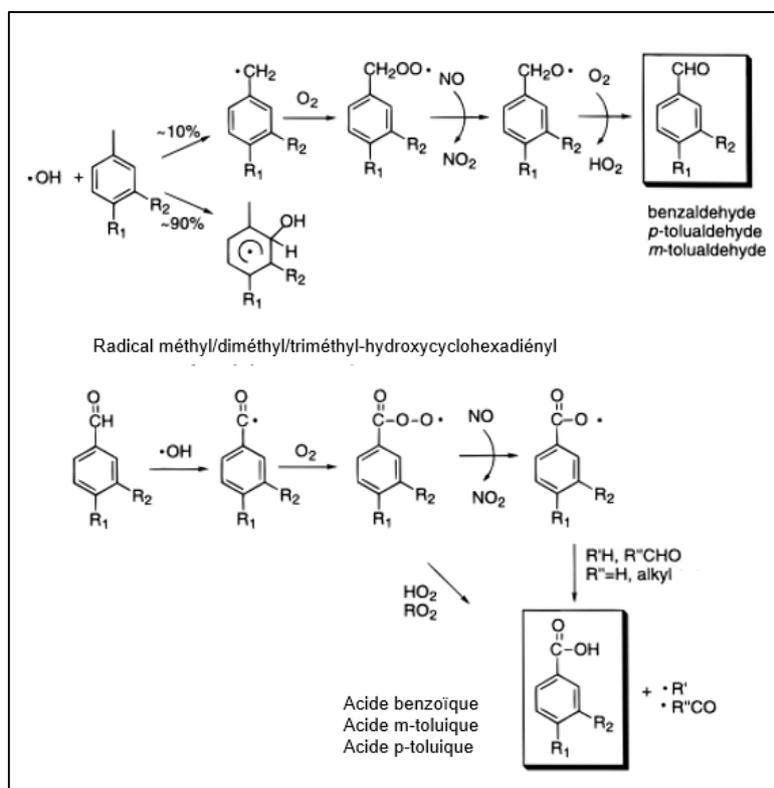


Figure 65 - Mécanisme d'oxydation du toluène par les radicaux OH et formation de l'acide benzoïque.
Source : Forstner *et al.* (1997).

3. Oxydation du toluène par les radicaux OH et formation des composés nitroaromatiques

Le radical méthylhydroxycyclohexadiényle peut réagir avec NO₂, notamment dans les expériences de simulation atmosphérique où les niveaux de NO_x sont importants. Les crésols correspondants (o,m,p-crésols) se forment en fonction de la position du OH sur le cycle aromatique (produits de première génération). OH peut ensuite réagir avec un crésol et lui arracher un atome d'hydrogène de son groupement hydroxyle. Le radical méthylphénoxy

résultant de l'arrachement d'un atome d'hydrogène peut ensuite réagir avec NO₂ et former divers composés nitroaromatiques (produits de nième génération) (**Figure 66**). Les positions du radical -O• et du groupement méthyle -CH₃ (illustratives pour cette figure) déterminent la position d'addition du NO₂ au cycle. En règle générale, les groupements alkyles et OR d'un cycle aromatique sont en positions ortho et para (OR est le plus fort énergétiquement). Le NO₂ s'ajoute en positions ortho et para par rapport à l'oxygène du groupement OR (**Forstner et al., 1997**).

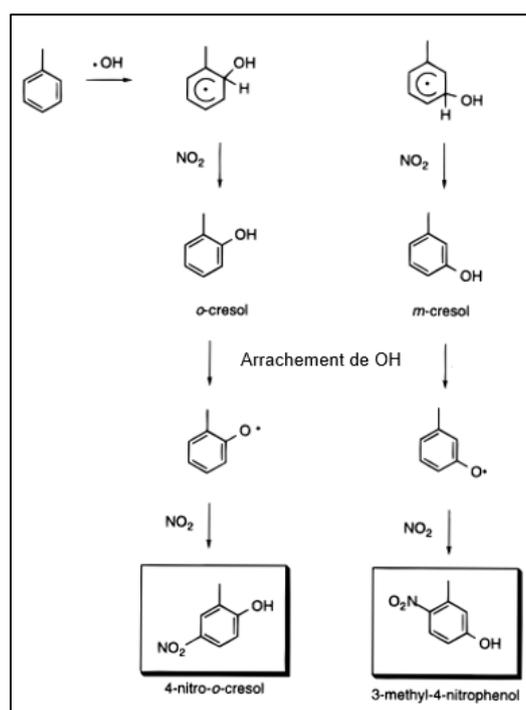


Figure 66 - Mécanisme d'oxydation du toluène par les radicaux OH et formation de composés nitroaromatiques.

Source : **Forstner et al. (1997)**.

Ces résultats mettent en valeur les différents mécanismes de formation des produits d'oxydation. Ces réactions sont multi-étapes et les produits détectés en phases gazeuse et particulaires résultent de plusieurs attaques oxydantes, et non d'une seule attaque par le OH. Ceci valide la fonctionnalisation des composés identifiés qui est à l'origine de la variation de leur volatilité.

ANNEXE 6 - Régressions linéaires entre $(OM/OC)_1$ et $(OM/OC)_2$ vs. O/C

