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

E. Almarj[1], P. Coll[1], A. Gratien[1], T. Bertin[1], M. Cazaunau[1], E. Pangui[1], A. Bergé[1], C. Gaimoz[1], M. Blayac[2] et S. Lanone[2]

[1] Université de Paris and Univ Paris Est Creteil, CNRS, LISA, F-75013 Paris, France
[2] IMRB - Inserm U955, Faculté de Médecine de Créteil, 8 rue du Général Sarrail, 94010 Créteil cedex, France
*Courriel de l'orateur : elie.almarj@lisa.ipsl.fr

TITLE

Multiphasic Urban Atmosphere Simulation to Study the Health Impacts: Qualitative Analysis of Generated Secondary Organic Aerosols.

RESUME

L'exposition aux polluants atmosphériques engendre des impacts sanitaires chez l'homme, manifestés par des effets aigus ou chroniques. Il s'agit essentiellement d'altérations de la fonction respiratoire, qui se traduisent notamment par l'augmentation du risque de mortalité prématurée. Afin d'étudier les effets sur la santé de cette pollution, nous utilisons la chambre expérimentale de simulation atmosphérique multiphasique CESAM (Créteil, France), dans le cadre d'une plateforme, dénommée PolluRisk, destinée à exposer des modèles précliniques et des cellules à des atmosphères simulées. La réalisation de simulation réaliste d'épisodes de pollution atmosphérique représentatifs de cas urbains dans CESAM permet la génération de polluants secondaires sous l'action d'irradiation artificielle, y compris des aérosols organiques secondaires qui font l'objet de différentes analyses en cours de réalisation.

ABSTRACT

Exposure to atmospheric pollutants lead to health impacts on humans, manifested by acute or chronic effects. These are essentially alterations in the respiratory function which can be clearly seen as an increased risk of premature mortality. In order to study the health impacts of such pollution, we use the atmospheric simulation chamber CESAM (Créteil, France), as part of a platform known as PolluRisk, dedicated to expose preclinical models and cells to simulated atmospheres. Realistic simulation of air pollution episodes representative of urban cases in CESAM allows the generation of secondary pollutants under the action of artificial irradiation, including secondary organic aerosols which are the subject of various analyses in progress.

MOTS-CLÉS : Pollution atmosphérique, Impact sanitaire, Aérosols organiques secondaires, Chambre de simulation /
KEYWORDS: Atmospheric pollution, Health impact, Secondary organic aerosols, Simulation chamber.

INTRODUCTION

Les polluants atmosphériques gazeux et particulaires sont directement émis par des sources diverses (activités industrielles, transports, incendies, activités agricoles, etc.). Ils sont transportés dans l'atmosphère selon différentes échelles, variant de par leur durée de vie et des conditions météorologiques. Ils sont transformés en polluants secondaires sous l'action du rayonnement solaire et de différents oxydants (Elichegaray *et al* (2010) ; Abelsohn *et al* (2011) ; Charpin *et al* (2016)). Parmi ces polluants secondaires, figurent les aérosols secondaires, résultant de l'oxydation des composés organiques volatiles (COV). Les aérosols (PM : Particulate Matter) sont des particules solides ou liquides en suspension dans l'air. Ils présentent une taille allant de quelques nm à plusieurs µm de diamètre et des morphologies différentes. Lorsque leur concentration dans l'atmosphère est élevée, les aérosols provoquent des épisodes de pollution visibles dans plusieurs villes et entrainant des impacts sur le climat, les écosystèmes, les bâtiments et la santé. Ainsi, selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la pollution de l'air due aux particules serait à l'origine de la mort prématurée de 4 millions de personnes dans le monde en 2016 (Finlayson-Pitts and Pitts, Jr (1999) ; Cao *et al* (2012)).

L'ETUDE DES EFFETS DE LA POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE SUR LA SANTÉ

Les études classiques des effets de la pollution atmosphérique sur la santé

DOI : 10.25576/ASFERA-CFA2022-28294 Cet article est publié sous la seule responsabilité de ses auteurs

Les études classiques déjà effectuées sur les effets de la pollution atmosphérique sur la santé sont réparties en études épidémiologiques et études expérimentales. Les études épidémiologiques ont permis de mettre en évidence l'existence d'impacts sanitaires de la pollution atmosphérique et de les analyser. Les études expérimentales ont étudié ces effets par des expositions aux polluants effectuées au laboratoire et ciblant des organismes vivants ou cellules. L'inconvénient majeur des études épidémiologiques est qu'elles sont difficiles à interpréter vu qu'il est très difficile de savoir réellement à quoi on est exposé tout au long de la vie. Des facteurs de confusion peuvent exister et influencer les résultats, il n'est toujours pas évident de lier les polluants et les maladies. Les études expérimentales présentent l'inconvénient majeur de considérer des polluants individuellement, sans prendre en compte la synergie qui existe entre eux. Elles consistent le plus souvent à mener des études d'exposition aigüe et non chronique. Ces études se basent sur l'utilisation de concentrations importantes de polluants, dépassant celles dans l'atmosphère réelle ou ils existent à l'état de traces (Coll *et al* (2018)).

La simulation atmosphérique et la plateforme « PolluRisk »

C'est ainsi que le développement d'une plateforme innovante nommée « PolluRisk » vise à éviter ces inconvénients et mieux étudier les effets de la pollution atmosphérique sur la santé (Coll *et al* (2018)). Cette plateforme vise à étudier l'impact des pollutions urbaines complexes simulées d'une manière réaliste sur des organismes vivants. Elle comprend l'ensemble du système formé par : la chambre expérimentale de simulation atmosphérique multiphasique (CESAM), hébergée par le laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques à Créteil (LISA, UMR CNRS 7583), assurant la génération contrôlée et maitrisée des atmosphères représentatives des grandes cités urbaines, les isolateurs couplés à la chambre permettant l'exposition des organismes vivants aux polluants générés dans CESAM, et les divers instruments analytiques connectés à CESAM et aux isolateurs, visant à analyser et étudier les phases gazeuse et particulaire. La chambre de simulation CESAM est constituée d'un réacteur en acier inoxydable de volume 4,2 m^3. Cet important volume permet le recours à des concentrations très faibles de précurseurs introduits dans le milieu, afin de reproduire leur niveau à l'état de traces dans l'atmosphère réelle. CESAM permet l'étude des aérosols sur une longue durée de vie (quelques jours) en fonction de la taille des particules et de l'état de propreté des parois de la chambre. Celle-ci est munie d'un système d'irradiation artificielle constitué de trois lampes à arc à haute pression de xénon, surmontant la chambre et munies de filtres en pyrex pour atténuer l'intensité des rayons ultraviolets (UV). Ce système assure ainsi une simulation de l'irradiation solaire dans la troposphère (Wang *et al* (2011)).

ANALYSE DE LA FRACTION ORGANIQUE DES AÉROSOLS SECONDAIRES PAR SFE-GC-MS

Les aérosols organiques secondaires (AOS) se forment dans l'atmosphère par nucléation de nouvelles particules. Celles-ci résultent de réactions d'oxydations photochimiques de précurseurs gazeux sous formes de composés organiques volatiles menant à des produits de plus faible volatilité et qui sont à l'origine de nouvelles particules. Ces produits secondaires peuvent également se condenser sur des particules préexistantes et former des AOS (Goldstein et Galbally (2007)). Afin de caractériser la fraction organique des aérosols formés lors des simulations d'atmosphères urbaines, un porte-filtre muni d'un filtre en quartz, pyrolysé au préalable, est connecté à la chambre CESAM. Celui-ci permet, en régulant le débit à 3 l/min, de collecter les aérosols générés, tout en maintenant une durée de prélèvement d'1 à 2 heures. Les filtres sont ensuite récupérés et conservés au congélateur afin de pouvoir analyser la phase particulaire à l'échelle moléculaire par différentes techniques. L'extraction par fluide supercritique couplée à la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse SFE-GC-MS, mise en œuvre par l'équipe du LISA et constituant un instrument de la « plateforme régionale d'analyse multi-milieux des micro-contaminants » (PRAMMICS) est présentée par la suite ((Chiappini *et al* (2006)).

Le système de la SFE-GC-MS

Le système de la SFE-GC-MS est formé d'une pompe de dioxyde de carbone (CO_2) supercritique permettant l'extraction des composés, d'un chromatographe en phase gazeuse (GC) permettant la séparation de ces composés et d'un spectromètre de masse (MS) pour la détection de ceux-ci. Le CO_2 supercritique permet d'extraire les AOS récupérés sur les filtres. Toutefois, ce fluide dispose d'une faible polarité ce qui l'empêche d'extraire les composés polaires à l'exemple des acides carboxyliques et alcools. D'où, la dérivatisation de ces composés ayant un ou plusieurs hydrogènes labiles est requise. Elle a lieu par l'utilisation de l'agent bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (BSTFA). L'hydrogène labile des acides carboxyliques et alcools est substitué par un groupement triméthylsilyl $–Si(CH_3)_3$. Le filtre en quartz est introduit dans la cellule d'extraction en acier inoxydable. 5 µL d'une solution de l'agent de dérivatisation ainsi que 5 µL d'une solution des deux étalons internes, le tridécane et l'acide ortho-toluique, à 25 $µg.mL^{-1}$ sont injectés sur le filtre. La cellule est ensuite mise en place dans le four d'extraction alimentée par le CO_2 à une pression de 300 bar et à une

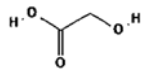
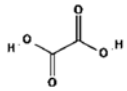
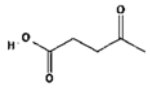
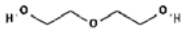
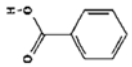
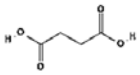
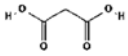
DOI : 10.25576/ASFERA-CFA2022-28294 Cet article est publié sous la seule responsabilité de ses auteurs

température de 60°C. Il s'agit de l'étape d'extraction statique qui dure 40 minutes. Celle-ci est suivie de l'étape d'extraction mobile de la totalité des analytes pour une durée de 15 minutes. Les composés sont alors piégés dans l'injecteur à -20°C, refroidi par un flux d'azote liquide. Un balayage thermique de l'injecteur permet une augmentation rapide de sa température, de -20 à 280°C en 2 minutes. La séparation des analytes a lieu dans la colonne chromatographique selon leur polarité et leur affinité à la phase stationnaire suivie d'une détection par le spectromètre de masse qui fonctionne avec une ionisation par impact électronique ((Chiappini *et al* (2006)).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Plusieurs campagnes ont été effectuées en partenariat avec la plateforme « PolluRisk » pour simuler les atmosphères de type Pékin et Paris afin d'étudier les impacts sanitaires d'une pollution atmosphérique de ces modèles urbains. A titre d'exemple, lors de la campagne expérimentale menée du 6 au 15 avril 2021, des COV sont introduits au préalable en tant que précurseurs représentatifs des polluants émis dans l'atmosphère de Pékin. Il s'agit de l'isopentane, du propène, de l'acétylène, du benzène, du toluène, du m-xylène et de l'acétaldéhyde. 10 filtres différents, soit un filtre par jour, sont récupérés et conservés par la suite. Le tableau 1 présente les composés dérivatisés identifiés suite à une analyse préliminaire par SFE-GC-MS de la fraction organique des aérosols collectés sur trois filtres (12, 13 et 14 avril 2021). Les temps de rétention des différents pics chromatographiques, les fragments caractéristiques ainsi que les masses molaires des composés y sont également indiqués.

Tableau 1. Composés dérivatisés identifiés par analyse SFE-GC-MS sur les filtres collectés

Composés dérivatisés identifiés	Temps de rétention (min)	Fragments majoritaires des composés dérivatisés (m/z)	Masse molaire et Masse molaire dérivatisé	Structures
Acide glycolique	37,55	59 - 66 - 73 - 75 - 133 - 147 - 161 - 177 - 205	76 / 271	
Acide oxalique	38,59	59 - 66 - 73 - 133 - 147 - 190 - 219	90 / 285	
Acide levulinique ou 4-oxopentanoïque	38,86	55 - 61 - 73 - 75 - 99 - 129 - 145 - 173	116 / 311	
Diéthylène glycol	40,83	66 - 73 - 75 - 88 - 103 - 117 - 147	106 / 301	
Acide benzoïque	40,96	51- 73 - 75 - 77 - 105 - 135 - 179 - 194	122 / 317	
Acide butanedioïque ou succinique	42,59	55 - 73 - 75 - 129 - 147- 247	118 / 313	
Acide propanedioïque ou malonique	43,34	66 - 73 - 75 - 103 - 147 - 148 - 233	104 / 299	

DOI : 10.25576/ASFERA-CFA2022-28294 Cet article est publié sous la seule responsabilité de ses auteurs

La chromatographie en phase gazeuse et la détection par spectrométrie de masse ont pu mettre en évidence la formation de l'acide benzoïque (1) et l'acide oxalique (2) en phase particulaire collectée sur les filtres analysés. Ces deux composés sont des produits d'oxydation du toluène, l'un des précurseurs initialement introduits, comme le montre les deux voies (A) et (B) du mécanisme de photo-oxydation de la figure 1. Ce résultat est en accord avec les conclusions faites par Lu *et al* (2020).

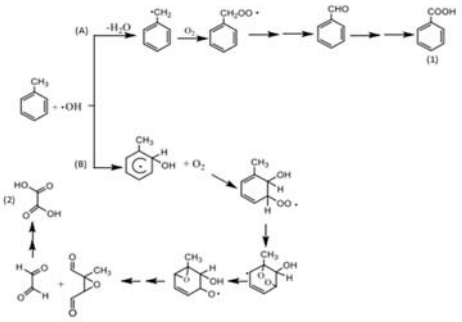


Figure 2. Mécanisme de photo-oxydation du toluène d'après Lu *et al* (2020).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ces données préliminaires mettent en évidence les composés dans la fraction organique des aérosols secondaires générés, et ceci pour tous les filtres collectés lors des différentes campagnes expérimentales. D'autres techniques analytiques et instruments sont employés pour effectuer des analyses variées de la fraction organique de la phase particulaire. C'est le cas de l'analyse des composés de plus haut poids moléculaire par UPLC-QTOF-MS et de la détermination des concentrations en masse du carbone organique (OC) et carbone élémentaire (EC) dans chaque filtre par l'analyseur « Sunset Laboratory Inc. » à titres d'exemples. Actuellement, l'effet des pollutions simulées par CESAM sur la santé reste à déterminer. C'est ainsi que des expériences in-vitro sur les modèles précliniques exposés aux polluants et visant à étudier les impacts sur la santé respiratoire, cérébrale, musculaire (etc.) sont en cours de réalisation.

Références

Abelsohn, A., & M. Stieb, D. (2010). Effets de la pollution de l'air sur la santé : Une approche pour conseiller les patients à l'aide de la cote air santé. *Canadian Family Physician, 57, 280-287*.

Cao, J., Chow, J., Frank, L., & Watson, J. (2013). Evolution of PM2.5 measurements and standard in the U.S and Future Perspectives for China. *Aerosol and Air Quality Research*, *13, 1197-1211*. https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.11.0302.

Charpin, D., Pairon, J.C., Annesi-Maesano, I., Caillaud, D., De Blay, F., Dixsautf, G., Housset, B., Meurice, J.C, Roussel, I., Zmirouj, D., Delaval, P., & Dalphin, J.C. (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, 484-508*. https://doi.org/10.1016/j.rmr.2016.04.002.

Chiappini, L., Perraudin, E., Durand-Jolibois, R. & Doussin, J.F. (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, 1749-1759*. https://doi.org/10.1007/s00216-006-0744-3.

Coll, P., Cazaunau, M., Boczkowski, J., Zysman, M., Doussin, J.F., Gratien, A., Derumeaux, G., Pini, M., Di Biagio, C., Pangui, E., Gaimoz, C., Hüe, S., Relaix, F., Der Vatanian, A., Coll, I., Michoud, V., Formenti, P., Forêt, G., Thavaratnasingam, L., Amar, A., Lacavalerie, M., Mäder, M., & Lanone, S. (2018). Pollurisk: An innovative experimental platform to investigate health impacts of air quality. *WIT Transactions on Ecology and the Environment, 230, 557-565*. https://doi.org/10.2495/AIR180521.

Elichegaray, C., Bouallala, S., Maitre, A. & Ba, M. (2010). État et évolution de la pollution atmosphérique. *Revue française d'allergologie, 50, 381-393*. https://doi.org/10.1016/j.reval.2009.08.003.

Finlayson-Pitts, B.J., & Pitts, Jr, J.N. (1999). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere - Theory, Experiments, and Applications* (1st ed.). Academic Press (Chapter 4).

Lu, T., Huang, M., Zhao, W., Hu, C., Gu, X., & Zhang, W. (2020). Influence of Ammonium Sulfate Seed Particle on Optics and Compositions of Toluene Derived Organic Aerosol in Photochemistry. *Atmosphere, 11, 961-978*. https://doi.org/10.3390/atmos11090961.

Wang, J., Doussin, J.F., Perrier, S., Perraudin, E., Katrib, Y., Pangui, E., & Picquet-Varrault, B. (2011). Design of a new multi-phase experimental simulation chamber for atmospheric photosmog, aerosol and cloud chemistry research. *Atmospheric Measurement Techniques, 4, 2465-2494*. https://doi.org/10.5194/amt-4-2465-2011.