

La chimie atmosphérique

Contexte, récents développements et applications

Éric Villenave est directeur de l'Observatoire Aquitain des Sciences de l'Univers (OASU), à l'Université de Bordeaux, où il travaille en particulier sur la chimie de l'atmosphère, et chargé de mission au CNRS (INSU) sur la thématique Océan-Atmosphère.

1 La pollution atmosphérique

1.1. Les sources de pollution

Depuis une vingtaine d'années, la pollution atmosphérique est devenue une préoccupation mondiale majeure, et tout particulièrement pour nos concitoyens. Souvent matérialisée par une fumée d'usine quand elle est d'origine industrielle, elle est parfois moins visible et plus sournoise, mais on la voit de loin sous forme d'un brouillard au-dessus des grandes agglomérations (*Figure 1*).

On connaît aussi depuis de nombreuses années le phénomène des pluies acides, qui a été très médiatisé dans les années 1980 ; il faut aussi sa-

voir qu'on en parlait déjà dans des ouvrages du XVIII^e siècle. La *Figure 2* n'est pas la photo d'une forêt en automne mais le résultat sur la forêt de ces pluies rendues acides par la présence d'oxydes de soufre SO_x issus d'émissions industrielles, qui avaient à cette époque par exemple touché en trois ans 50 % de la forêt allemande, l'acidité du sol étant parfois descendue à des pH inférieurs à deux.

Ce type de pollution peut être aussi d'origine naturelle ; la *Figure 3* illustre la plus grosse des dernières éruptions volcaniques, celle du Mont Pinatubo en 1991, qui a émis d'énormes quantités de dioxyde de soufre, ainsi que des particules qui sont montées jusqu'à vingt kilomètres d'altitude dans



Figure 1

La pollution atmosphérique est visible sous plusieurs formes, de manière plus ou moins spectaculaire.

Figure 2

Résultat de pluies acides sur une forêt canadienne.



Figure 3

Éruption volcanique du Mont Pinatubo en 1991 (Philippines).



la stratosphère, presque au niveau de la couche d'ozone, entraînant durant trois ans une diminution de la température globale de 1 °C en haute altitude.

On voit donc que la nature a aussi un impact direct sur l'environnement, l'atmosphère et le climat, et qu'il faut prendre en compte ce facteur.

Une autre source naturelle de pollution atmosphérique est l'érosion éolienne des sols. La **Figure 4** est une image fournie par la NASA, sur laquelle on reconnaît la côte africaine et l'Espagne, et l'on voit un large départ de particules qui partent du Sahara, qui remontent vers le large puis sur l'Europe, et que l'on peut retrouver par exemple jusqu'au Danemark. Les dépôts secs et humides (par la pluie) font que l'on re-

trouve ensuite ces particules d'origine désertique sur tout ce qui nous environne, faisant tout paraître sale. Ces transports de particules peuvent se faire sur des milliers de kilomètres.

La pollution atmosphérique, quelle qu'elle soit, est donc un phénomène global difficile à appréhender.

Un autre exemple de pollution est illustré sur la **Figure 5**, image satellite d'un feu de forêt en Australie. On comprend, vu son importance, que le panache de suies qui diffuse dans l'atmosphère puisse avoir un impact non seulement sur la qualité de l'air mais aussi sur la température en faisant barrière au rayonnement solaire, en l'absorbant ou le diffusant.

La **Figure 6** est une photo prise un jour de « smog » (contraction de smoke + fog) à Londres en 1952. Ce brouillard spectaculaire bien connu était le résultat d'une pollution particulaire qui n'existe plus aujourd'hui à Londres, mais que l'on retrouve couramment dans d'autres mégapoles comme Pékin. Cette photo a été prise en plein jour, ce qui donne une idée de l'importance de cette pollution, à l'issue de laquelle une surmortalité de 3000 décès a été observée. Une inversion de température bloquait l'évacuation des polluants, composés de particules ultra-fines et de dioxyde de soufre, vers le haut de l'atmosphère. Ces particules ultra-fines (de taille submicronique) pénètrent profondément dans le système respiratoire jusqu'aux alvéoles pulmonaires où elles ont un double effet : non seulement elles provoquent une irrita-

tion, mais elles transportent de nombreux polluants organiques persistants ainsi que des métaux, ce qui explique les effets néfastes sur la santé. On peut observer un autre type de smog, que l'on appelle le « smog photochimique » (**Figure 7**). « La magnifique » couleur brune du plafond en dessous du bleu du ciel, bien réelle, résulte d'une pollution photochimique importante observée l'après-midi dans les grandes cités urbaines très industrialisées, une pollution due à des mélanges d'ozone, d'oxydes d'azote, de peroxyacélnitrates et d'oléfines.

1.2. Bilan des types de polluants atmosphériques

Les sources de pollution atmosphérique sont donc diverses et les réactions chimiques qui y sont associées sont complexes. Les **polluants primaires**, qu'ils

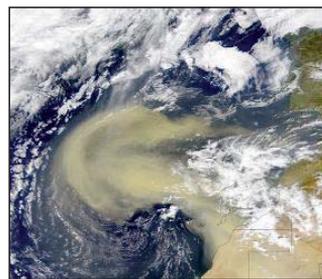


Figure 4

Le transport des particules désertiques. Images satellite du processus d'érosion des sols.



Figure 5

Image satellite d'un feu de forêt (points rouges) en Australie, en 2003.



Figure 6

La colonne Nelson durant le grand smog de Londres en 1952.

Figure 7

Vue aérienne d'un smog photochimique sur Mexico (2010).

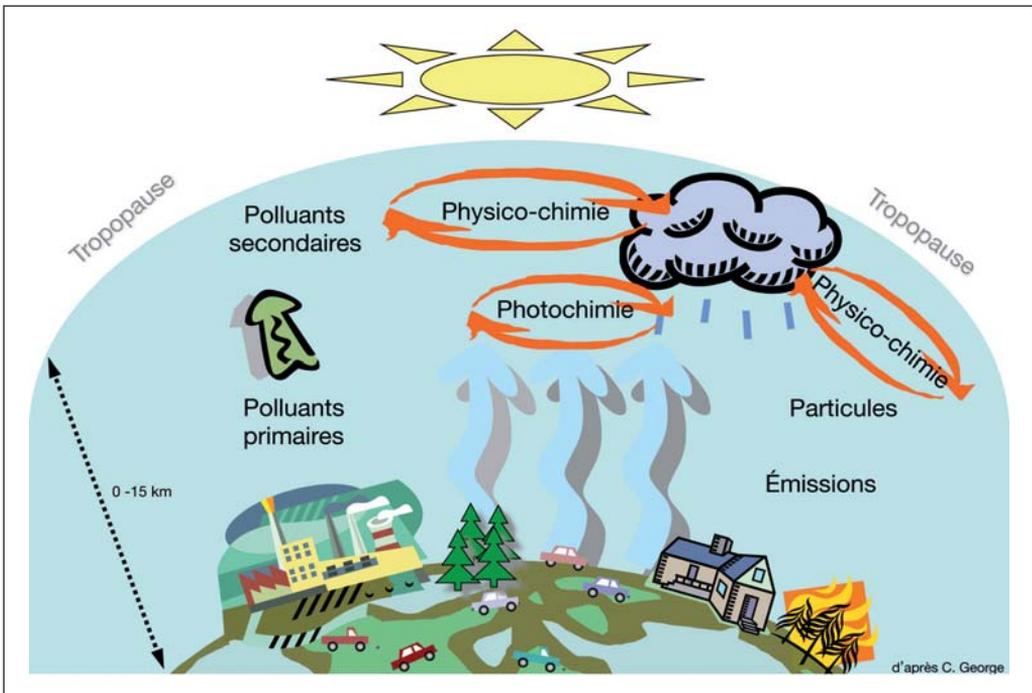


Figure 8

La chimie atmosphérique et les différents types de polluants.

soient gazeux ou particulaires, sont directement émis dans l'air et peuvent se transformer en des **polluants secondaires** qui ont des effets plus ou moins importants. Le polluant secondaire le plus connu est l'ozone, que l'on contrôle diffi-

cilement car il a peu de sources primaires. Les polluants secondaires sont transportés dans l'atmosphère, et selon leur durée de vie, vont interagir avec les nuages à travers des processus photochimiques ou physico-chimiques, puis fi-

niront, par exemple dans un processus de lessivage, par les pluies (*Figure 8*).

2 La chimie atmosphérique comme outil pour comprendre la pollution

2.1. Objectifs de la chimie atmosphérique

La chimie atmosphérique a pour objectif de comprendre l'ensemble des facteurs déterminant la formation des polluants puis leur transport dans l'atmosphère, certains composés ayant des durées de vie très longues : par exemple, l'un des perfluorés (CF_4) a une durée de vie de 50 000 ans !

Il faut aussi améliorer la connaissance des réactions physico-chimiques qui s'y déroulent, de la nature des dépôts secs et humides, et des impacts sur les changements climatiques et sur la santé.

Les chimistes doivent aussi améliorer la modélisation des processus réactionnels par la détermination de leurs paramètres cinétiques et mécanistiques, afin de prévoir la durée de vie des polluants, leurs évolutions et leurs conséquences dans notre atmosphère.

Différentes approches de ces problèmes sont utilisées, qui mobilisent des moyens de différentes importances.

2.2. Les lieux d'expérimentation

2.2.1. Expériences en laboratoire

Les durées de vie des espèces polluantes et leurs dif-



Figure 9

Chambre de simulation atmosphérique au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (CESAM-LISA).

férentes voies de dégradation possibles, à différentes températures et pressions, sont étudiées en laboratoire dans des réacteurs ou dans des chambres de simulation atmosphérique (*Figures 9 et 10*).

Il est parfois nécessaire de construire des chambres de simulations atmosphériques de plusieurs mètres cubes, équipées d'un simulateur solaire pour y coupler des instruments spécifiques complexes, instruments analytiques et techniques spectroscopiques, qui permettront de caractériser tout ce qui se passe à l'intérieur dans des conditions reproduisant les différents types de conditions atmosphériques.

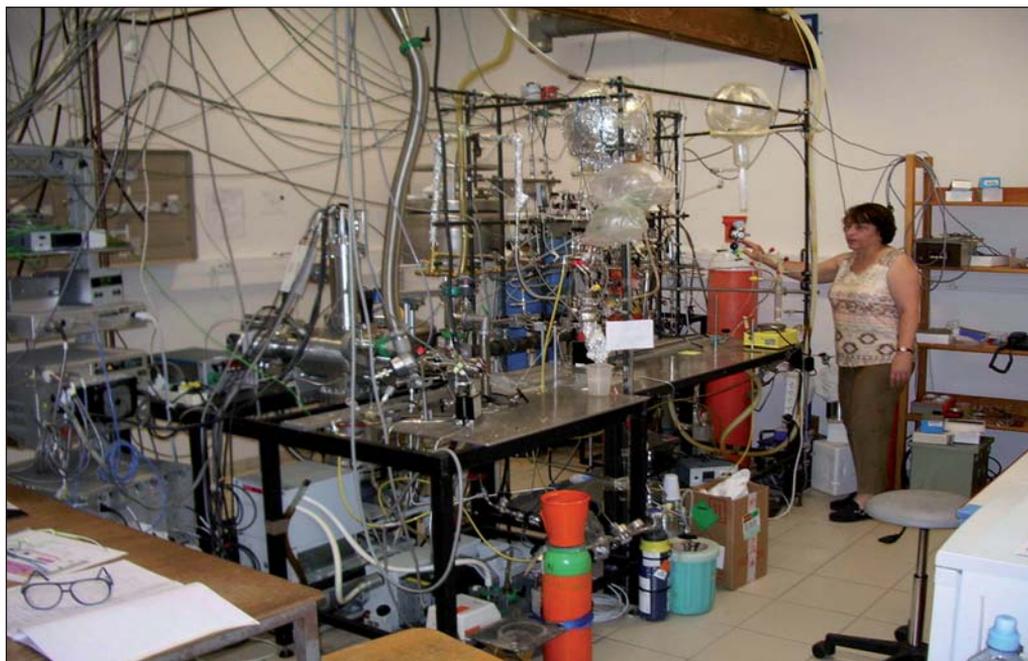


Figure 10

Réacteur à écoulement turbulent couplé à un spectromètre de masse à ionisation chimique (ICARE).

2.2.2. Expériences sur le terrain

De nombreuses études doivent également être réalisées sur le terrain. Certaines sont réalisées en altitude à partir d'un avion comme le montre la **Figure 11** : il s'agit d'un ATR-42 de l'unité SAFIRE MétéoFrance-CNES-INSU, dans lequel sont embarqués les différents appareils de caractérisation de l'atmosphère utilisés en vol lors de campagnes de mesures. Lors d'évènements importants tels que l'éruption du volcan Eyjafjoll en 2011, des moyens nationaux de grande envergure doivent être partagés, et dans cet exemple, des avions appareillés par l'Institut National des Sciences de l'Univers (INSU) volaient pour évaluer la situation atmosphérique, qui a bloqué momentanément

le trafic aérien en Europe du Nord.

Par ailleurs, des ballons stratosphériques sont utilisés pour une meilleure compréhension de la composition de l'atmosphère, comme celui représenté sur la **Figure 12**, qui mesure la concentration de polluants sur une colonne d'air.

2.3. Modéliser pour prévoir

Tous ces moyens expérimentaux permettent non seulement d'établir les données fournies au public, mais aussi celles qui permettent de faire des modélisations et donc d'établir des projections soit de la qualité de l'air, soit du climat. La **Figure 13** montre par exemple la concentration projetée en particules sur l'Europe pour le 25 janvier

Figure 11

Appareils de caractérisation de l'atmosphère dans l'avion ATR-42 de l'unité SAFIRE (MétéoFrance-CNES-INSU).

2012. Il était prévu relativement peu de particules PM10 (c'est-à-dire de diamètres inférieurs à 10 microns), en relation avec une période de temps instable avec de la pluie ce jour-là.

Un autre type de modélisation peut aussi être utilisé pour comprendre des réactions chimiques atmosphériques difficiles à réaliser ou trop coûteuses expérimentalement, et parfois inaccessibles dans la compréhension de leurs différentes étapes. La modélisation de voies de réactions par différentes méthodes de chimie quantique ou de dynamique permet de prévoir quels sont les produits possibles lorsqu'on fait réagir deux composés ensemble (*Figure 14*).



2.4. Le rôle des aérosols atmosphériques

Le rôle des gaz à effet de serre comme le méthane et le dioxyde de carbone sur les changements climatiques a été bien étudié et est relativement bien connu aujourd'hui (voir aussi le *Chapitre de J. Amouroux*) ; celui

Figure 12

Ballons stratosphériques pour mesurer les concentrations d'espèces chimiques dans l'atmosphère. Ces ballons atteignent entre 30 et 40 km d'altitude.



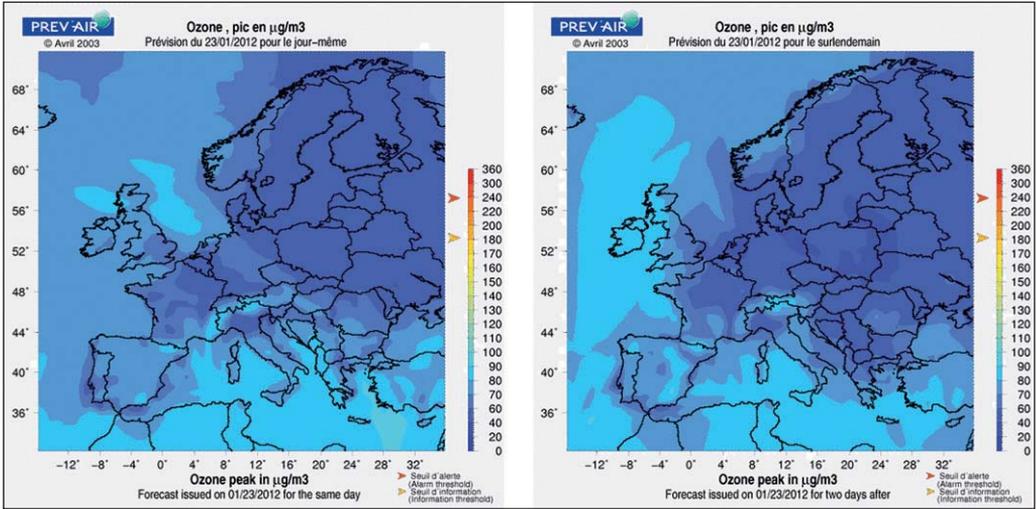


Figure 13

Développement d'outils de modélisation pour effectuer des prévisions et projections de la composition atmosphérique. Cartes d'Europe de la pollution en particules PM10 prévues les 23 et 25 janvier 2012.

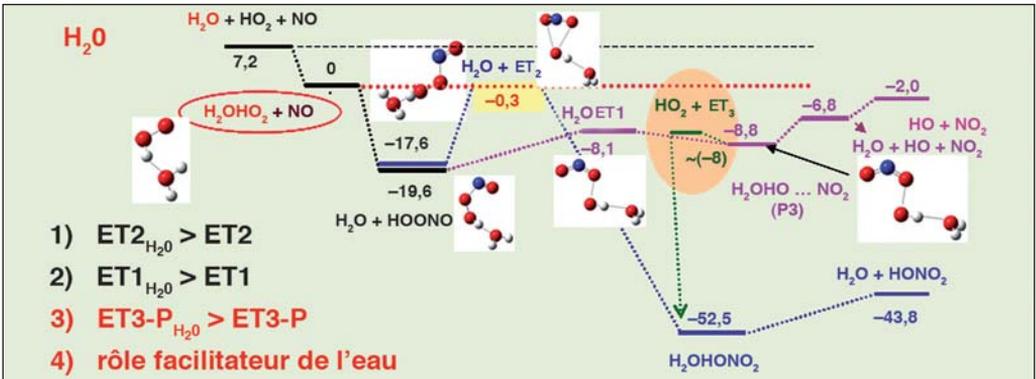
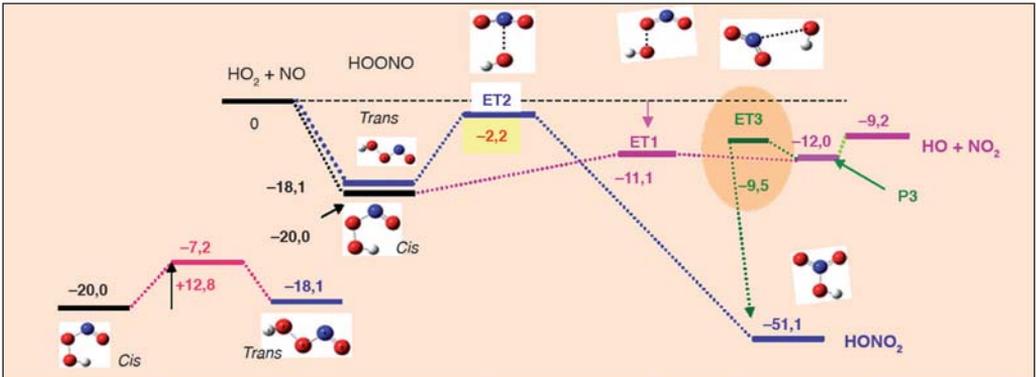


Figure 14

Modélisation de voies de réactions par la chimie quantique : calculs ab initio. ET = État de transition ; P = puits de potentiel.

des aérosols l'est beaucoup moins alors que l'on sait qu'ils peuvent avoir des effets directs ou indirects sur le refroidissement de la planète.

Prenons l'exemple d'une famille de composés comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), qui se trouvent en partie adsorbés sur des particules de suie (**Figure 15**). 90 % de ces composés, formés lors

de la combustion incomplète de matières organiques, sont de sources anthropiques : chauffage résidentiel, transports routiers, production industrielle, incinérateurs, centrales thermiques, feux de biomasse... Leur concentration est à l'état de trace (quelques ng à plusieurs centaines de ng par m³), mais les HAP sont pour beaucoup cancérigènes et considérés

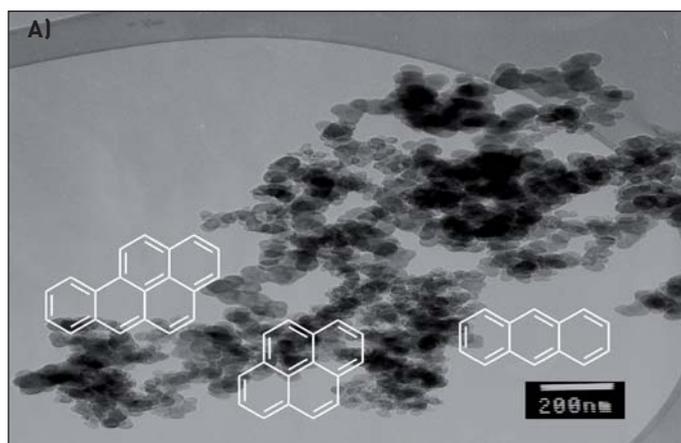


Figure 15

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).
 A) Adsorption sur des particules de suie ; B) exemples de HAP.

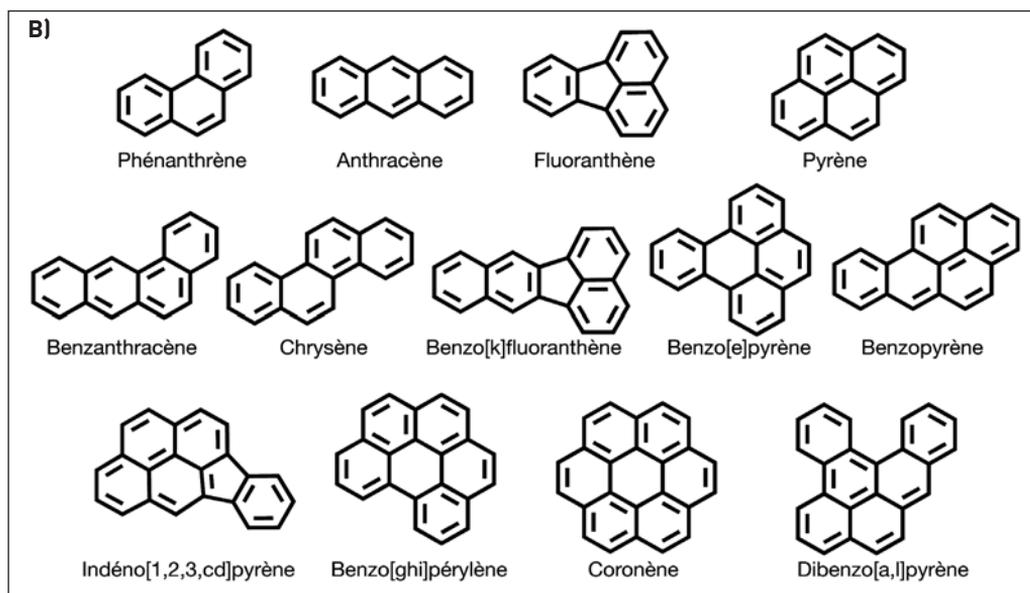
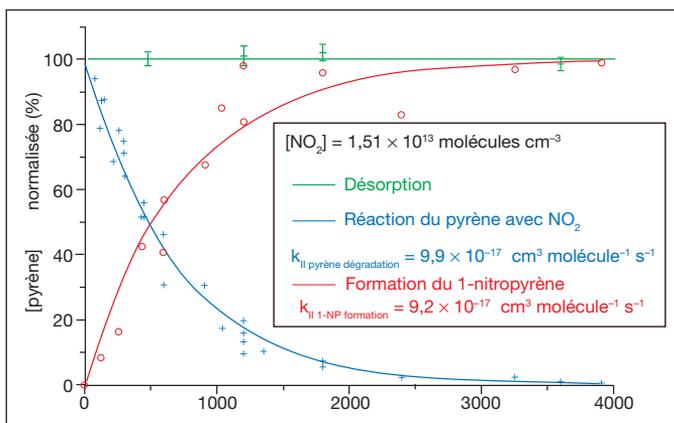


Figure 16

Réactivité hétérogène du pyrène particulaire avec NO_2 à 295 K.



comme polluants prioritaires par les agences environnementales gouvernementales.

Le pyrène particulaire est un modèle d'étude pour les HAP.

La Figure 16 résume les résultats d'une étude cinétique de la réaction hétérogène du pyrène particulaire avec le dioxyde d'azote NO_2 (gazeux) pour donner du 1-nitropyrène.

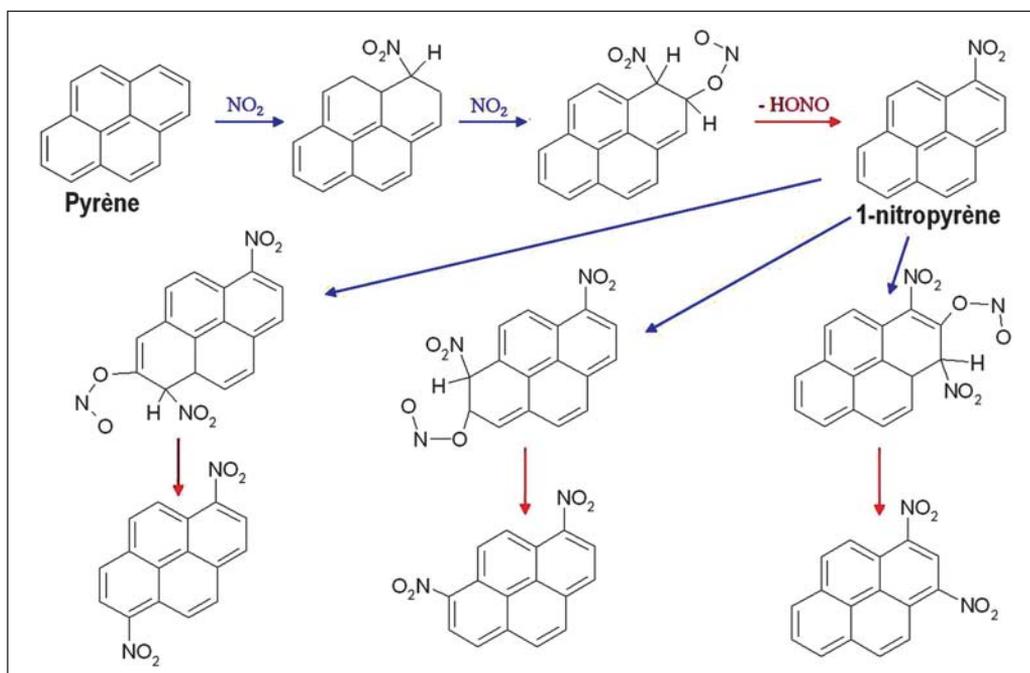
La courbe bleue montre la décroissance du pyrène et la courbe rouge la croissance correspondante du 1-nitropyrène.

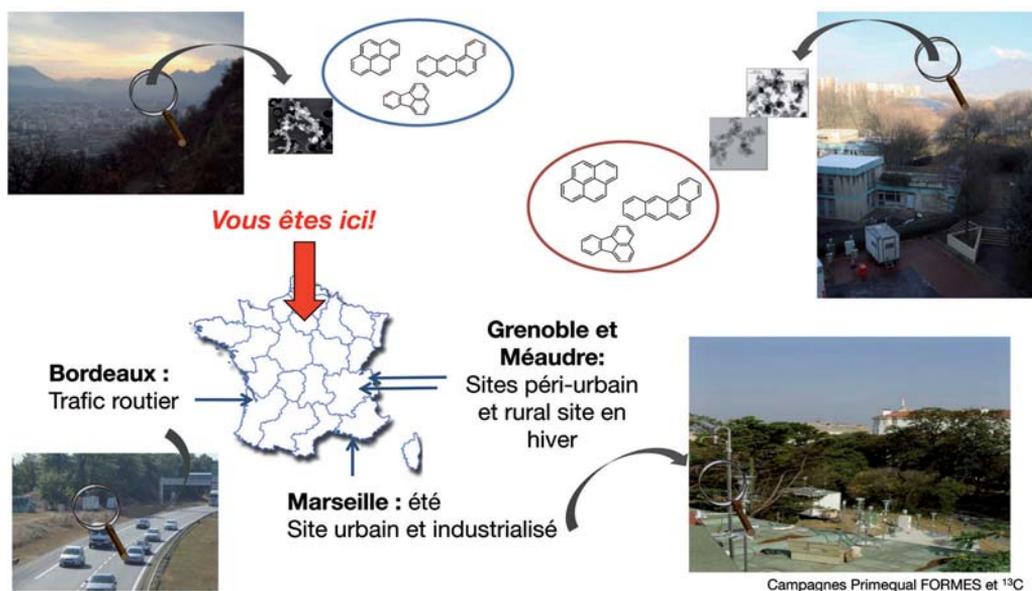
La Figure 17 résume les différentes étapes du mécanisme de cette réaction étudiée ici dans l'obscurité.

La connaissance de l'ensemble de ces données

Figure 17

Mécanisme proposé pour la réaction hétérogène [Pyrène + NO_2].





permettra de rechercher les produits de réactions qui vont exister dans l'atmosphère et de pouvoir prévoir leur évolution car ils sont souvent plus toxiques que les composés parents.

Les sites de campagne de mesure sur le terrain, partie ludique du métier de chimiste de l'atmosphère, sont variés : autoroutier, ville, montagne... ! (Figure 18)

Les expériences et analyses sont réalisées dans des camions aménagés en véritables laboratoires dans lesquels sont embarqués des équipements matériels lourds, outils de recherche indispensables, et beaucoup plus complexes que ceux utilisés classiquement dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air (Figure 19).

Si l'on veut lutter contre ce type de pollution atmosphérique, il est important de connaître et d'identifier les différentes sources de HAP

particulaires. Sans entrer dans le détail de la méthode, ces sources sont notamment identifiées à partir de l'analyse du rapport isotopique du carbone 13 (Encart : « *Le traçage par isotopie des molécules pour traquer le polluant* »). Les résultats obtenus sont résumés sur la Figure 20.

Une fois les prélèvements sur le terrain effectués et les sources de HAP particulières identifiées, il faut ensuite localiser géographiquement ces sources, et pour cela, étudier d'où viennent les masses d'air analysées. Ceci est réalisé par exemple à partir de calculs de rétrotrajectoires, à partir de paramètres météorologiques dont un exemple est représenté sur la Figure 21.

Par exemple, quand on effectue une mesure dans le vent à Arcachon, on sait qu'il vient de la mer, c'est-à-dire de l'Ouest, mais on oublie parfois de regarder d'où sont issues ces masses d'air ; parfois, elles

Figure 18

Campagne de mesures sur le terrain.



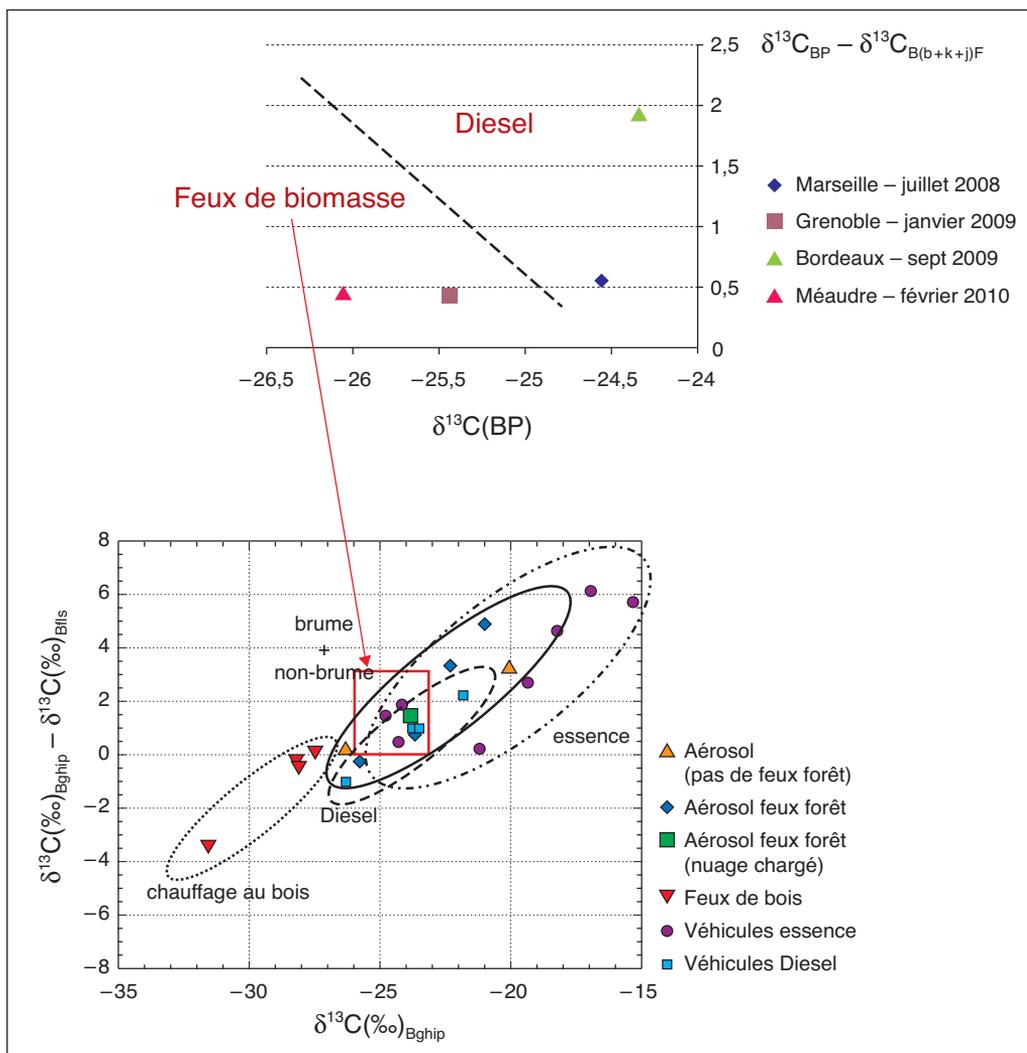
Figure 19

Nouveau camion-laboratoire mobile à Bordeaux, le « Barracuda », à l'aventure vers l'étude de l'air !

LE TRAÇAGE PAR ISOTOPIE DES MOLÉCULES POUR TRAQUER LE POLLUANT

Les **traceurs isotopiques** sont utilisés dans de nombreux domaines tels que la chimie, la biologie, la médecine ou la géologie, en vue de réaliser le suivi de molécules dans divers processus, que ce soit dans des réactions chimiques, dans des métabolismes du corps humain ou dans leur cheminement dans l'environnement (air, sol, eau). Ainsi un HAP issu de la combustion de bois aura une signature isotopique naturellement différente du même HAP issu des gaz d'échappement d'une automobile, la signature d'un composé fossile étant différente de celle d'un composé biogénique.

Parfois, il s'agit de remplacer un ou plusieurs atomes de la molécule à suivre par un autre isotope du même élément chimique (par exemple, remplacement du carbone ^{12}C par le carbone 13 (^{13}C) ou l'hydrogène ^1H par le deutérium D), et cet isotope est parfois radioactif. Il conduira à des comportements semblables à ceux de l'atome qu'il remplace, à la différence qu'il peut être distingué par différentes méthodes de mesure telles que la RMN (voir le **Chapitre de M. Rohmer**, notamment l'**Encart « La résonance magnétique nucléaire (RMN), outil quotidien du chimiste pour étudier les molécules organiques »**), ou encore la spectrométrie de masse (voir le **Chapitre de M. Coquery/S. Martin Ruel**).



viennent du Pays Basque, mais parfois aussi de la région parisienne puis elles passent au large au niveau de la Vendée avant de revenir par l'Ouest sur Arcachon. Ainsi, l'image d'un vent parfaitement pur qui vient de la mer n'est pas toujours vraie, aussi il est important parfois de connaître la trajectoire antérieure des masses d'air.

Enfin, l'étude d'un aérosol atmosphérique, pour être

complète, doit aussi évaluer, dans un but sanitaire, l'évolution de sa génotoxicité (Figure 22). Par exemple, lors de son transport dans l'atmosphère, un HAP particulaire peut réagir avec l'ozone ou avec des radicaux et former des produits de plus en plus génotoxiques. L'identification de tous ces produits est extrêmement difficile, complexe, et l'on ne les connaît pas encore tous.

Figure 20

Caractérisation des sources de HAP par isotopie ^{13}C , en mesurant le rapport isotopique $\delta^{13}\text{C}$. Comparaison des compositions isotopiques (^{13}C) des HAP (Guillon, 2011).

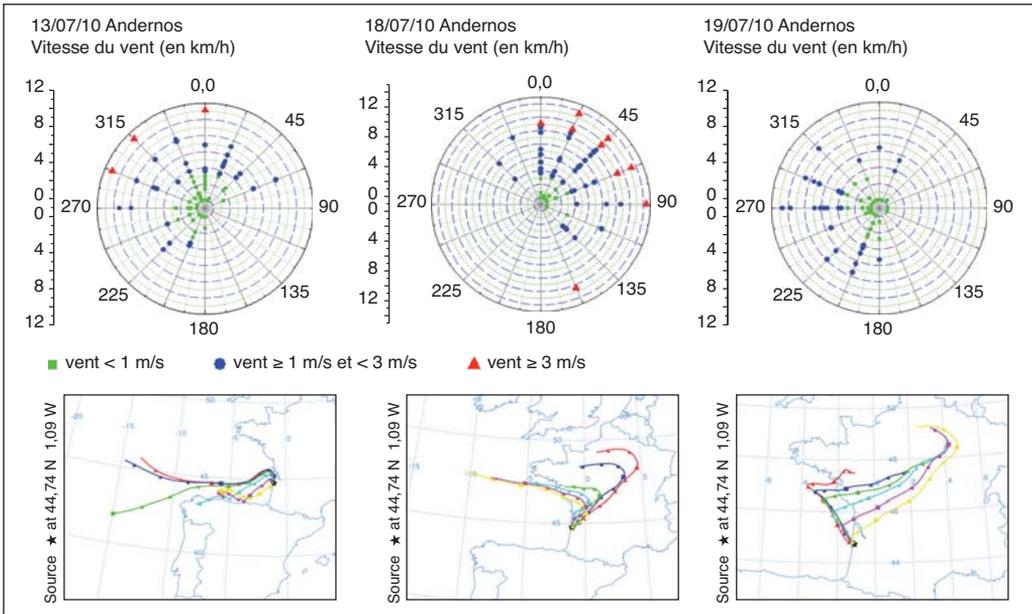
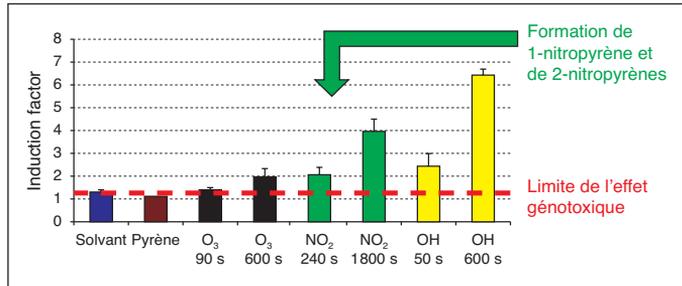


Figure 21

Exemples de modélisation de rétrotrajectoires et d'analyse météorologique.
Calculs : NOAA HYSPLIT.

Figure 22

De l'exposition aux HAP à la génotoxicité. Mesure de la capacité d'une substance à induire des dommages à l'ADN.



Comprendre l'atmosphère pour préserver l'environnement et notre santé : une alliance pluridisciplinaire où la chimie tient une grande place

La chimie atmosphérique est donc une science qui présente des aspects très variés. Elle se pratique autant sur le terrain qu'en laboratoire et utilise du matériel allant du classique au matériel lourd et sophistiqué.

De nombreux aspects de la chimie interviennent. Des méthodologies analytiques très performantes sont développées pour analyser les ultra-traces dans différents environnements. On doit aussi réaliser des études de cinétiques et de réactivité dans des phases hétérogènes pour établir des mécanismes de réaction qui permettront d'expliquer la formation de produits de réactions que l'on sait potentiellement toxiques. Il faut savoir s'appuyer sur des modèles de chimie théorique pour mieux comprendre ces voies de réactions, et tenter ensuite d'identifier les sources des composés, notamment par différentes méthodologies de traçage de sources dont l'isotopie moléculaire. Enfin, on doit être capable de prélever ces particules sur le terrain et suivre l'évolution de l'écotoxicité.

C'est donc tout un panel de compétences qui doit être mobilisé, et qui peut ensuite servir d'aide à la décision pour faire évoluer en partenariat avec les organismes concernés la législation européenne sur l'évolution de la qualité de l'air.

Crédits photographiques

Fig. 2 : Yann Arthus Bertrand.

Fig. 4 : source : NASA SeaWiFS.

Fig. 5 : image courtesy MODIS Rapid Response Team at NASA GSFC. Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) image of the fires (red dots) was acquired January 22, 2003, around 11:30 a.m. local time.

Fig. 6 : Licence CC-SA-2.0, N. T. Stobbs (geograph.org.uk).

Fig. 7 : Licence CC-AS-3.0, Fidel Gonzalez.

Fig. 8 : Figure adaptée de C. George.

Fig. 9 : LISA/CNRS, photo : J.-F. Doussin.

Fig. 10 : ICARE/CNRS, photo : É. Villenave.

Fig. 11 : www.safire.fr

Fig. 12 : CNRS Photothèque/LPC2E – B. Gaubicher, Laboratoire de physique et chimie de l'environnement et de l'espace (LPC2E), Orléans.

Fig. 13 : PREV'Air, www.prevoir.org.

Fig. 14 : source : Rayez *et coll.*

Fig. 19 : photos : É. Villenave.