

Caractérisation des particules atmosphériques et identification de sources en milieu urbano- industriel à l'aide de traceurs métalliques

Thèse de Laure Lamaison (juillet 2006)

Département Chimie et environnement

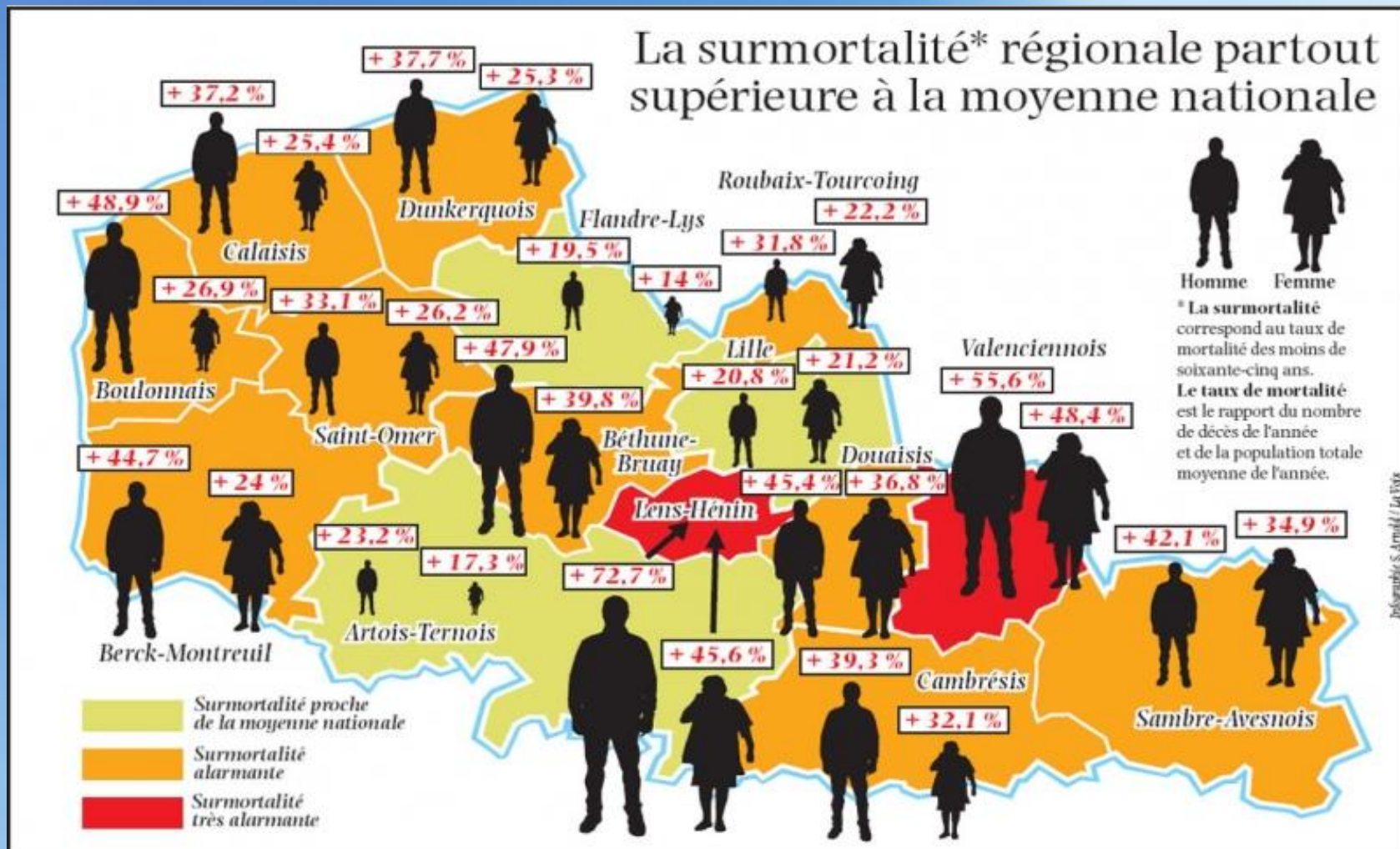
Ecole des Mines de Douai

Equipe “Caractérisation des particules”

E. Perdrix, V. Riffault, L. Alleman, B. Malet

Dans le cadre du programme régional
IRENI (Institut de Recherche en Environnement Industriel)

Étude des traceurs et des sources de particules



Observatoire Régional de la Santé (2009)

PRELEVEMENTS en fonction de la direction du vent

Industries à Dunkerques :
56% des TSP de la région

18 villes,
210000 habitants
255 km²

Emissions en t/an

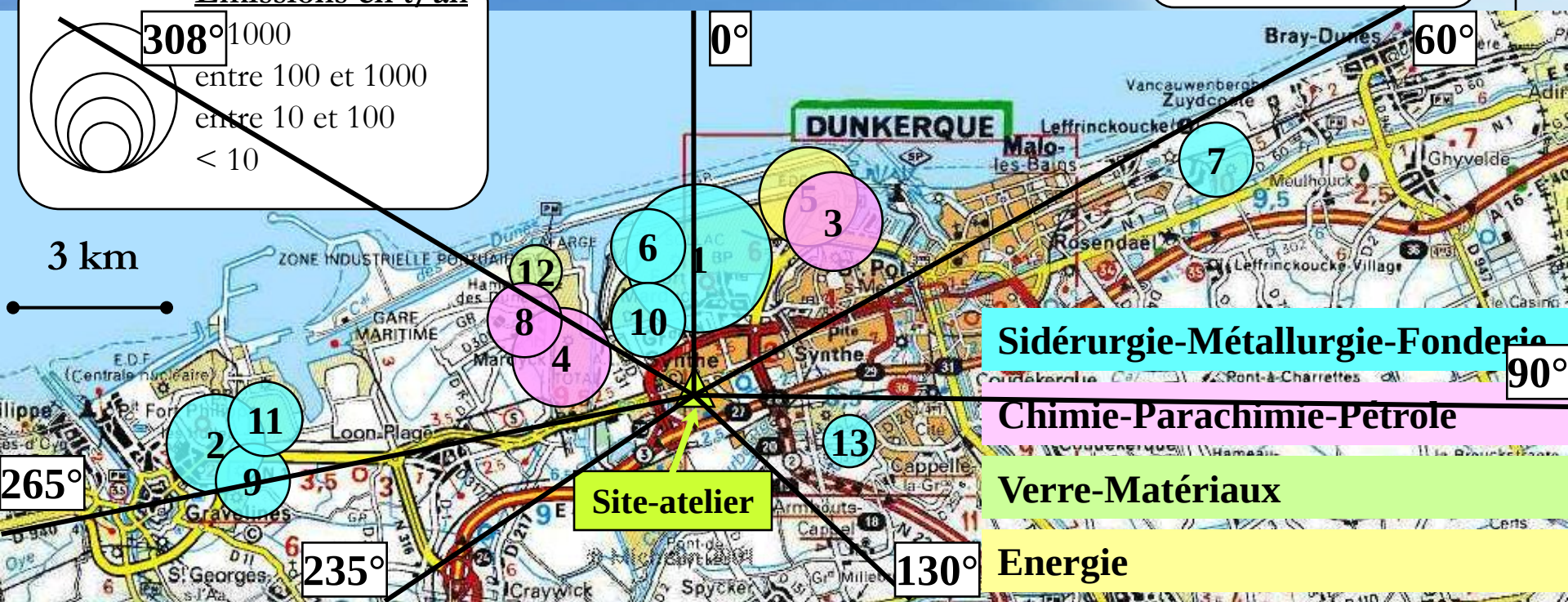
308° 1000

entre 100 et 1000

entre 10 et 100

< 10

3 km



1 : Sidérurgie, 2 : Aluminium par électrolyse, 3 : Raffinage de lubrifiants, 4 : Raffinage de pétrole, 5 : Centrale thermique, 6 : Ferro-manganèse, 7 : Aciers spéciaux de construction mécanique, 8 : Craquage d'hydrocarbures, fabrication de polyéthylène, 9 : Produits enrichis en Ni et Cr, 10 : Laminage de tôles fortes, 11 : Silico-manganèse, 12 : Cimenterie, 13 : Fonderie de bronze

Échantillonneurs et analyseurs

Préleveur bas-débit et impacteurs en cascade sur filtres en Téflon



Distribution granulométrique de 0,03 à 10 μm

PROCEDURE ANALYTIQUE

Echantillons: particules atmosphérique

Contrôle Qualité :

- Blancs, Filtres
- MRC NIST

Minéralisation Acide

3mL HCl, 1 mL HNO₃, 500 µL HF and 4 mL H₂O

**Incertitudes calculées
selon les performances
de la méthode**

ICP-AES

Al, Ba, Ca, Fe,
K, Mg, Mn, Na,
S, Si and Ti

ICP-MS

Ag, Bi, Cd, Ce,
Cs, Cu, Eu, Hf,
La, Mo, Pb, Pd,
Pt, Rb, Rh, Sb,
Sm, Sn, Sr, Th,
U, W, Zn and Zr

DRC-ICP-MS

As, Co, Cr, Ni,
Sc, Se and V

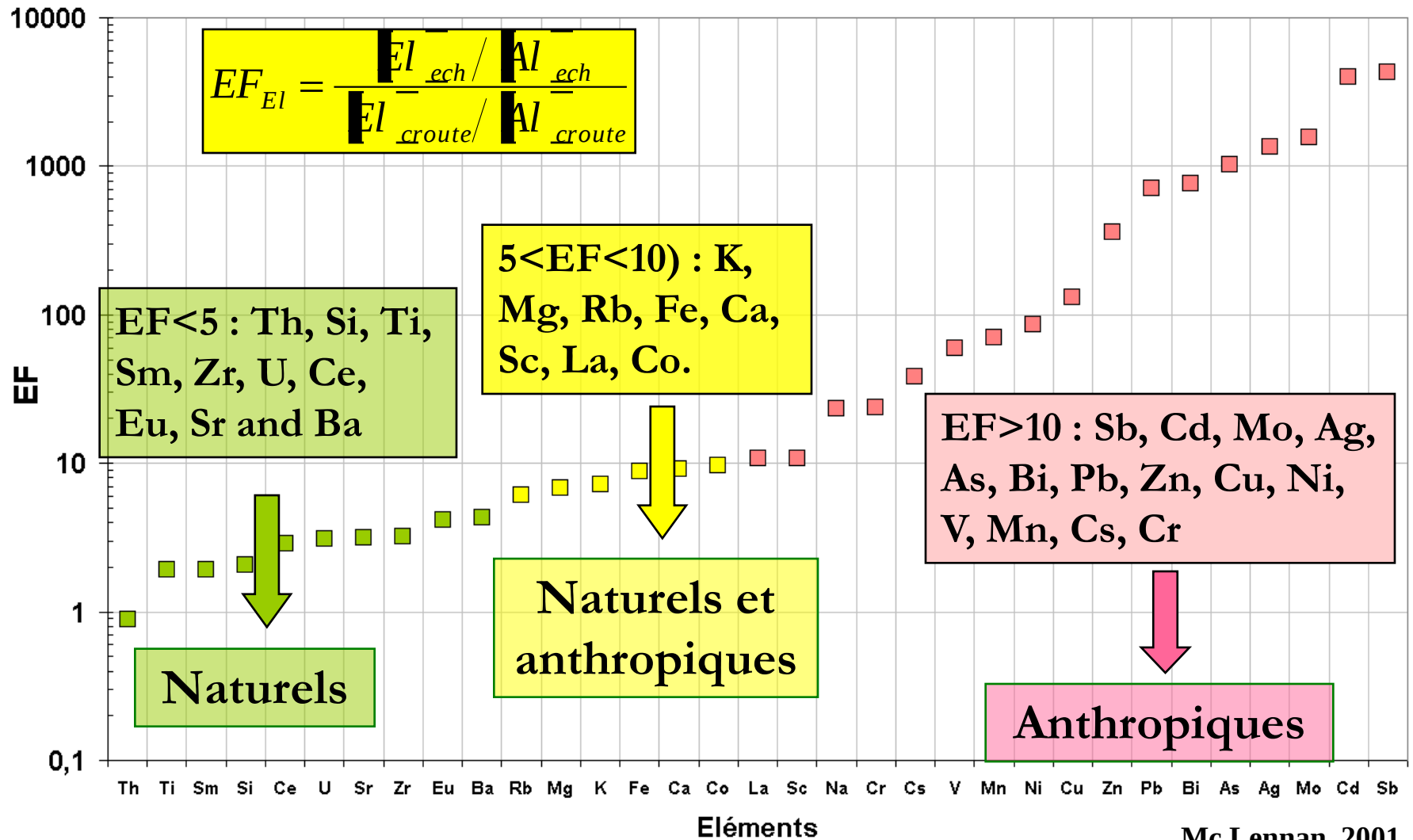
Incertitudes combinées :

- Précision
- Reproductibilité
- Volume d'échantillonnage
- Contaminations

**Incertitudes fonction du
volume d'échantillonnage**

PMF pondérée par les incertitudes

ANALYSE DES DONNEES: Facteurs d'Enrichissement



Mc Lennan, 2001

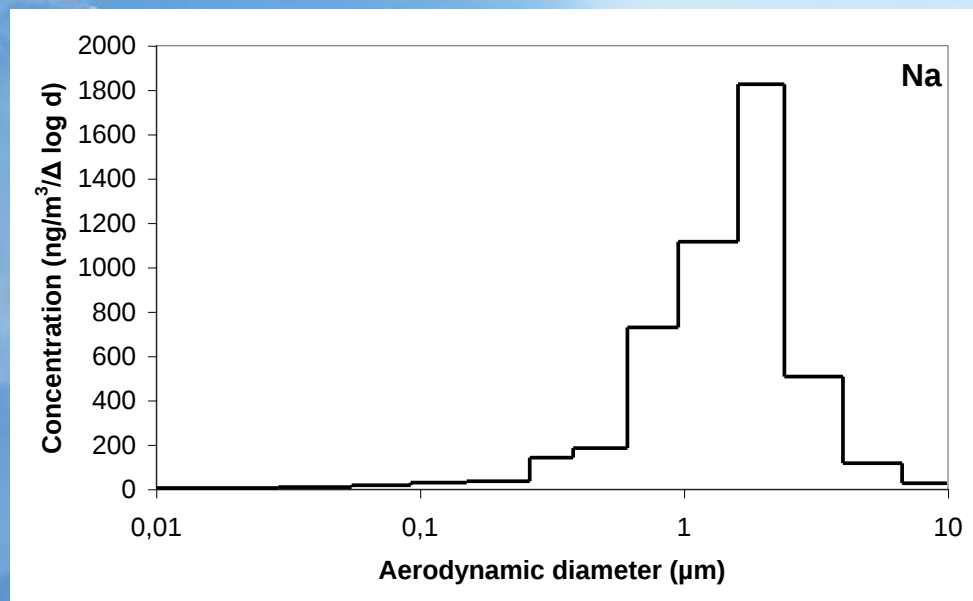
ANALYSE DES DONNEES: répartitions granulométriques

Répartition granulométrique:
permet d'avoir des infos sur le
mode de formation des particules

① Répartition uni-modale
dans la fraction
grossière des PM_{10}



Procédés de
formation
mécaniques



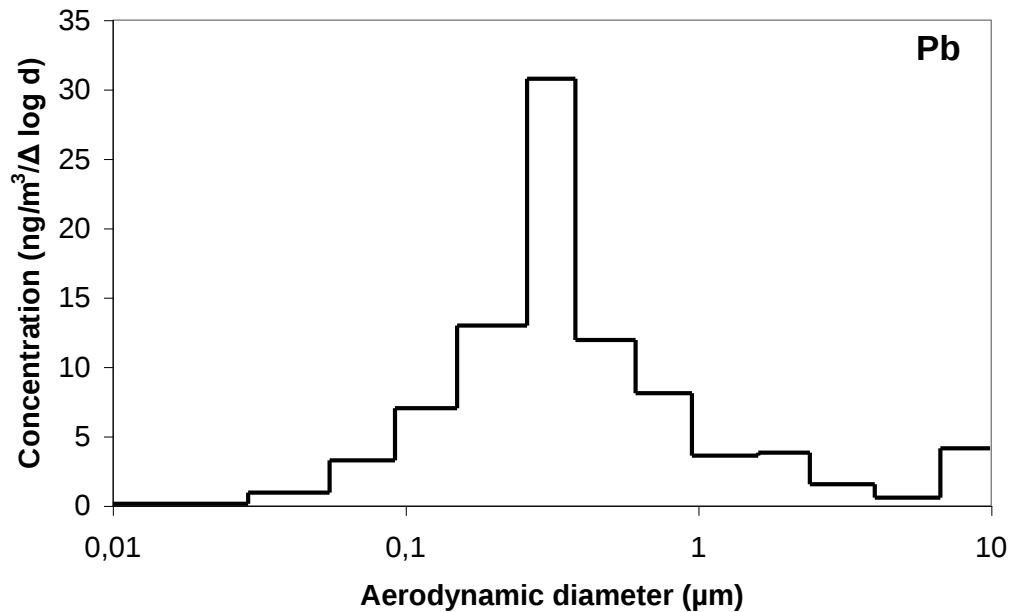
Al, Ca, Eu, Fe, La, Mg, Na,
Sc, Si, Sm, Th, Ti, U et Zr

ANALYSE DES DONNEES: répartitions granulométriques

② Répartition uni-modale
dans la fraction fine
des PM10



Procédé
de combustion



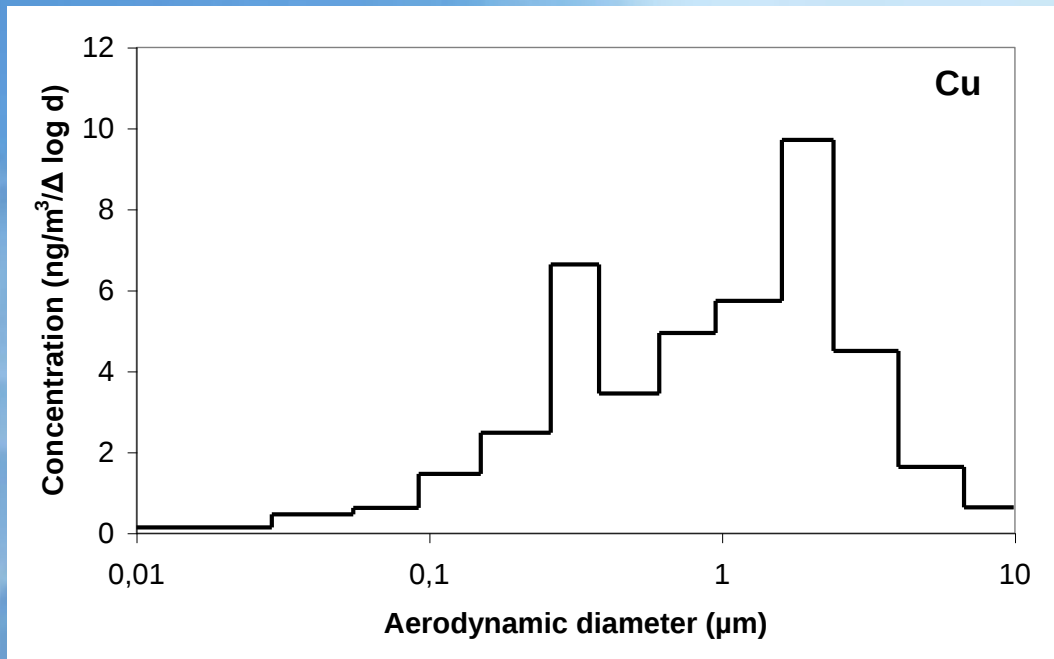
Bi, Cd, Ni, Pb, S, V

ANALYSE DES DONNEES: répartitions granulométriques

③ Répartition bimodale



Sources
multiples



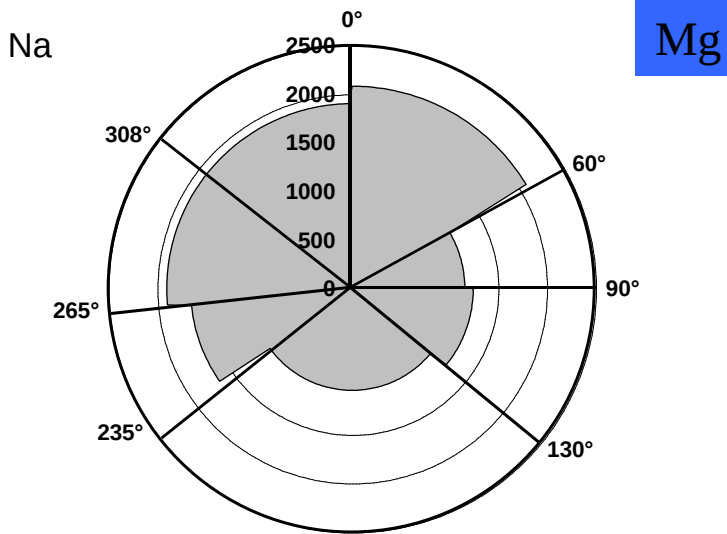
Ag, As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, K,
Mn, Mo, Rb, Sb et Zn

ANALYSE DES DONNEES: roses de pollution

Rose de pollution:

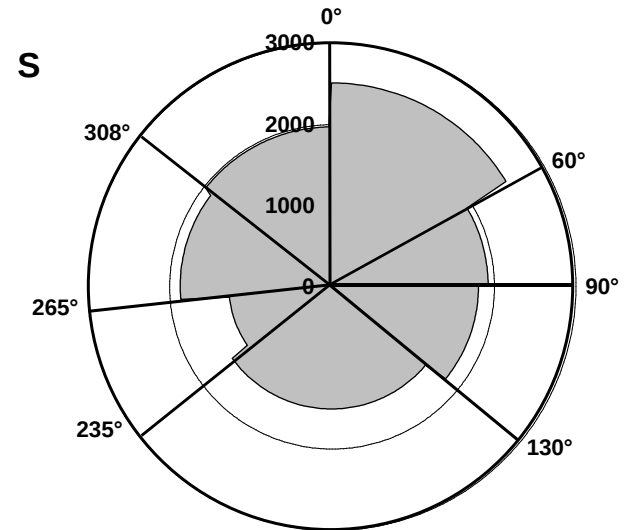
permet d'avoir des infos sur l'origine géographique des éléments

- ① Roses de pollution uniformes pour éléments peu ou pas enrichis: **source diffuse**



Source marine

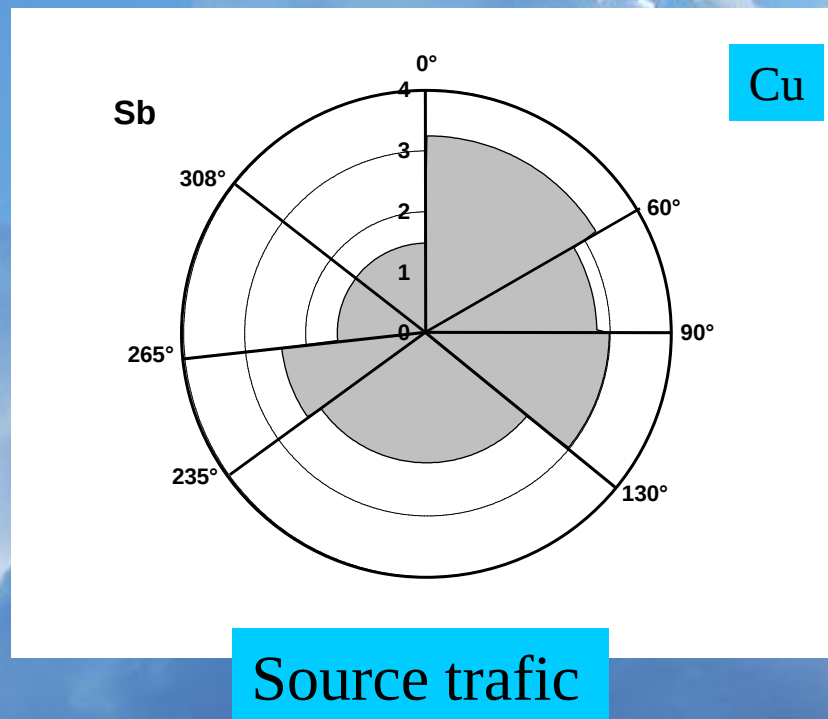
- ② Roses de pollution assez uniformes pour éléments enrichis: **source diffuse**



Nombreuses sources de sulfates
particulaires dans le dunkerquois

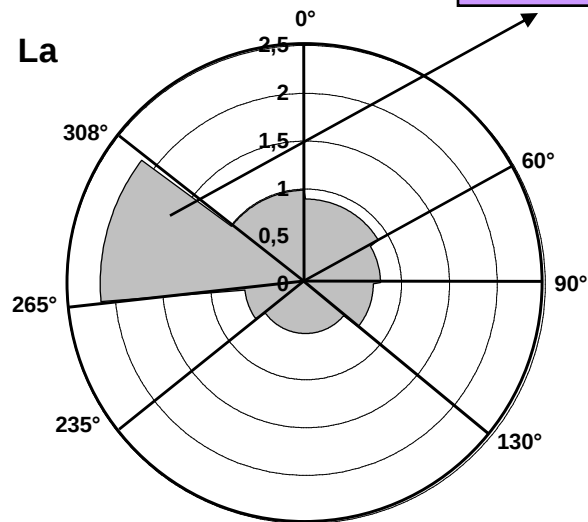
ANALYSE DES DONNEES: roses de pollution

- ③ **Roses de pollution**
montrant une hausse des
concentrations pour des
secteurs urbains et trafic



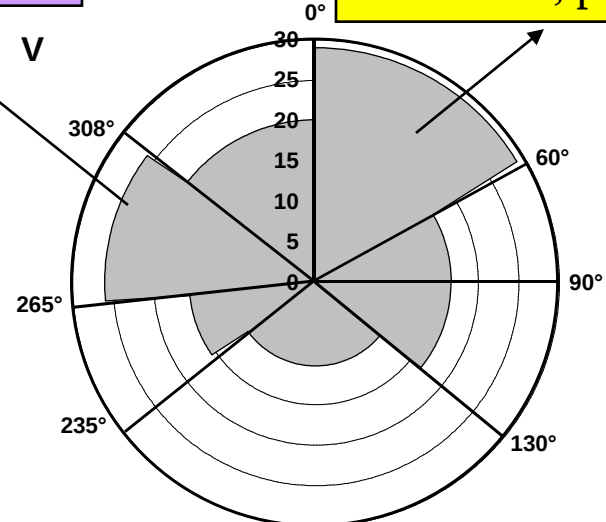
ANALYSE DES DONNEES: roses de pollution

- ④ Roses de pollution montrant une hausse des concentrations pour des secteurs industriels « pétrochimie »



Raffineries de pétrole,
craquage d'hydrocarbures

Source pétrochimie, La utilisé
dans processus de craquage



Raffineries de
lubrifiants, port

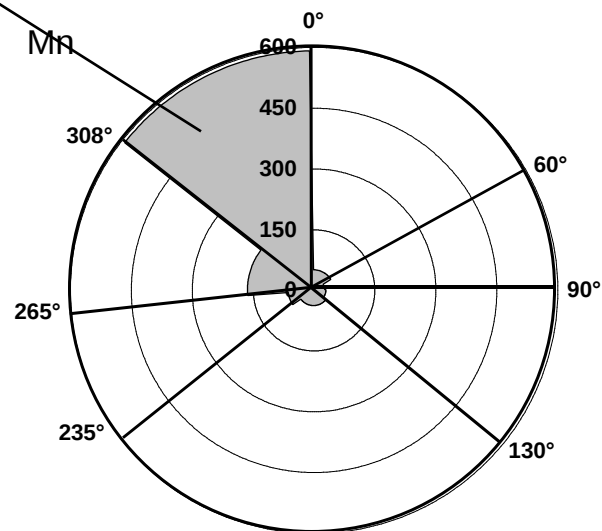
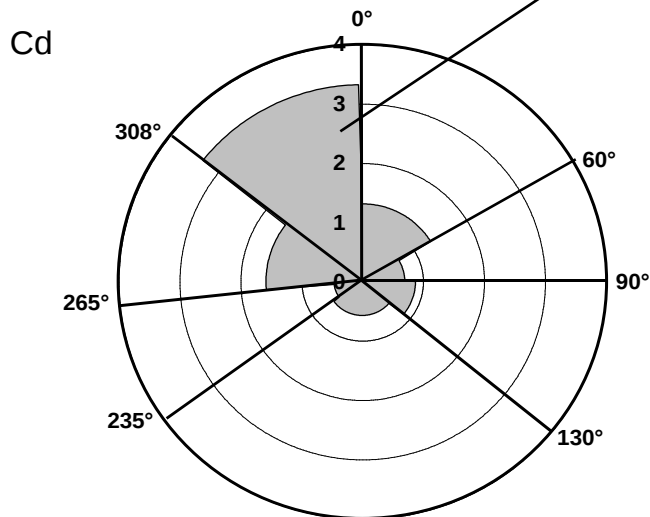
Source combustion
produits pétroliers

Ni

ANALYSE DES DONNEES: roses de pollution

- ⑤ Roses de pollution montrant une hausse des concentrations pour des secteurs industriels « métallurgique »

Sidérurgie, Ferro-
manganèse, cimenterie



Pb, Cd, Mn, As, Bi

ANALYSE DES DONNEES: approche statistique multivariée

MOYEN pour identifier les sources : modèles de type récepteur

$$x_{ij} = \sum_{p=1}^p g_{ip} f_{pj} + e_{ij}$$

Concentration de
l'espèce j dans
l'échantillon i

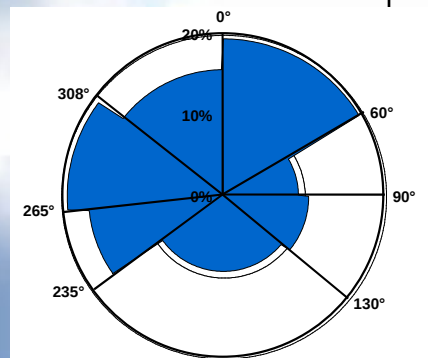
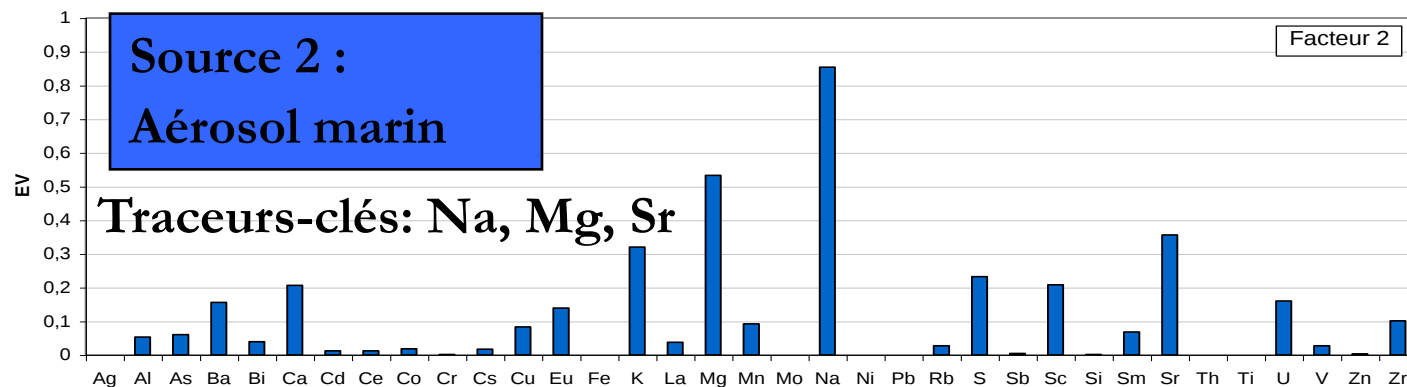
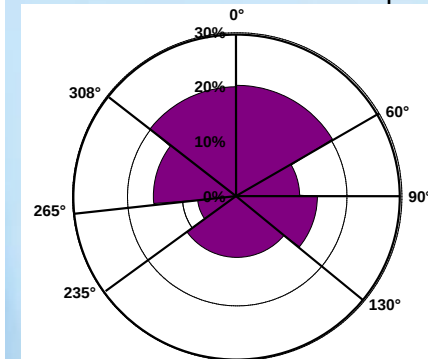
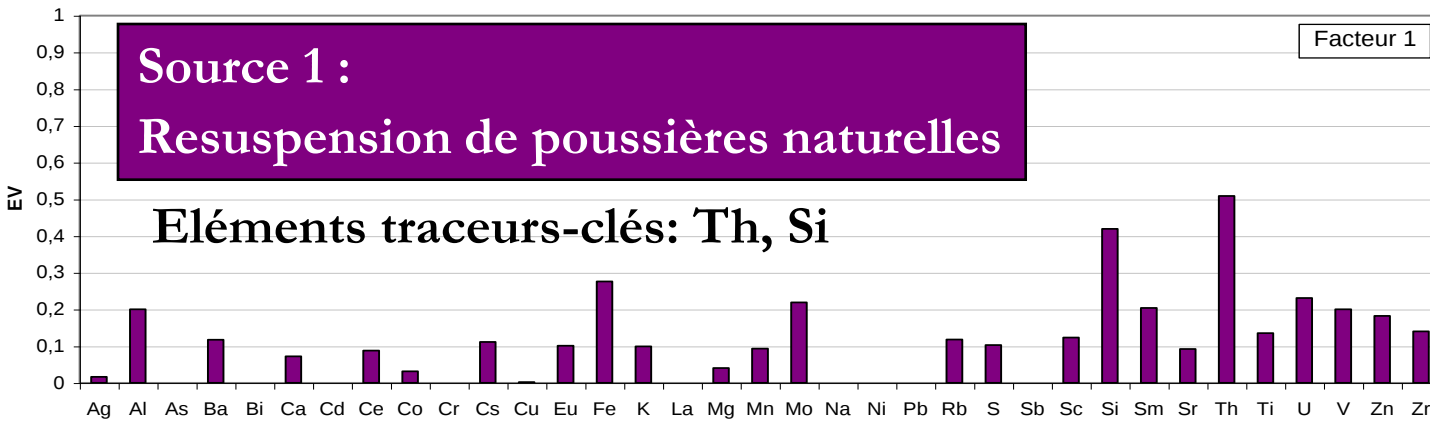
Contribution de la
source p dans
l'échantillon i

Concentration de
l'espèce j dans les
émissions de la
source p

2 méthodes statistiques multivariées ont été utilisés dans cette étude:

- **ACP** : Analyse en Composantes Principales (estimation de p)
- **PMF**: Positive Matrix Factorization

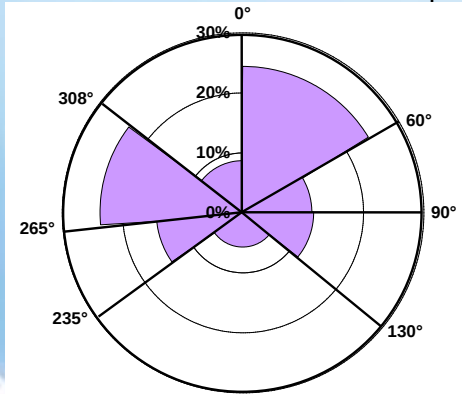
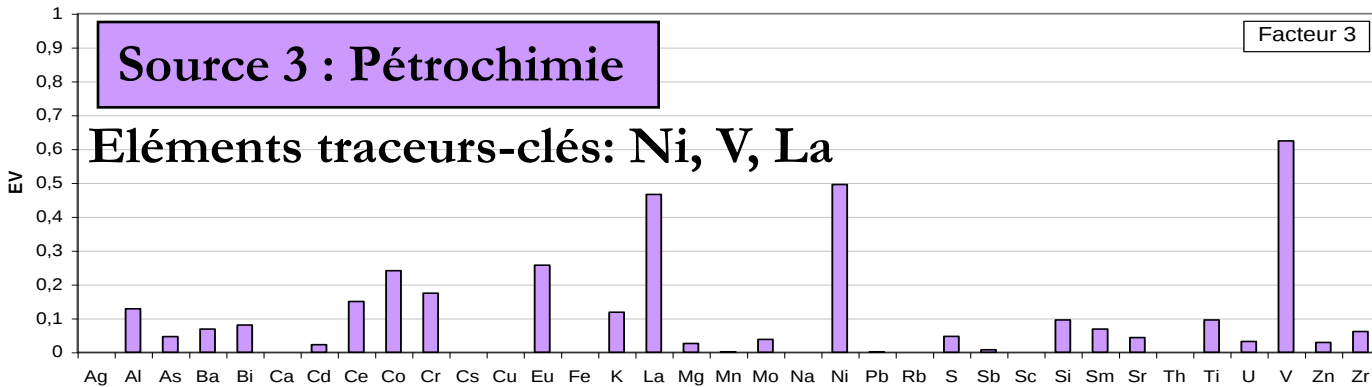
ANALYSE DES DONNEES: identification de sources



ANALYSE DES DONNEES: identification de sources

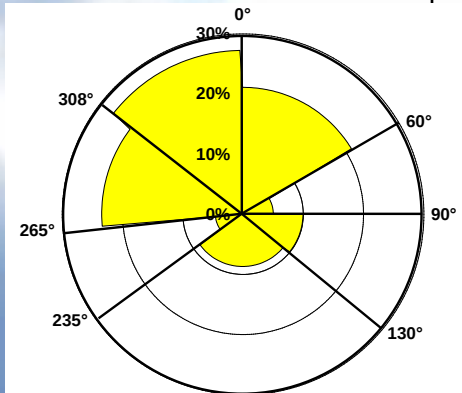
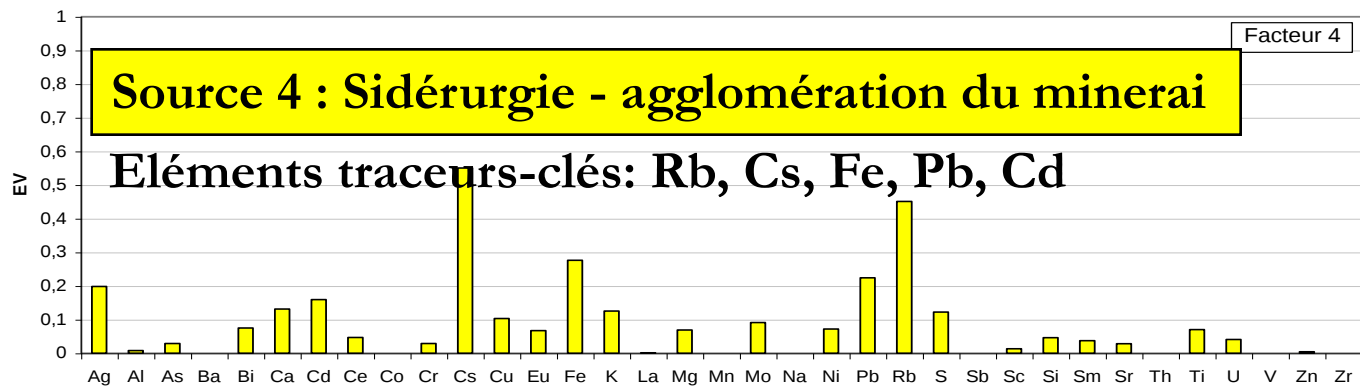
Source 3 : Pétrochimie

Eléments traceurs-clés: Ni, V, La

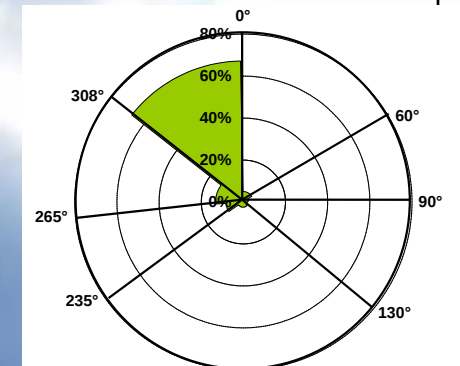
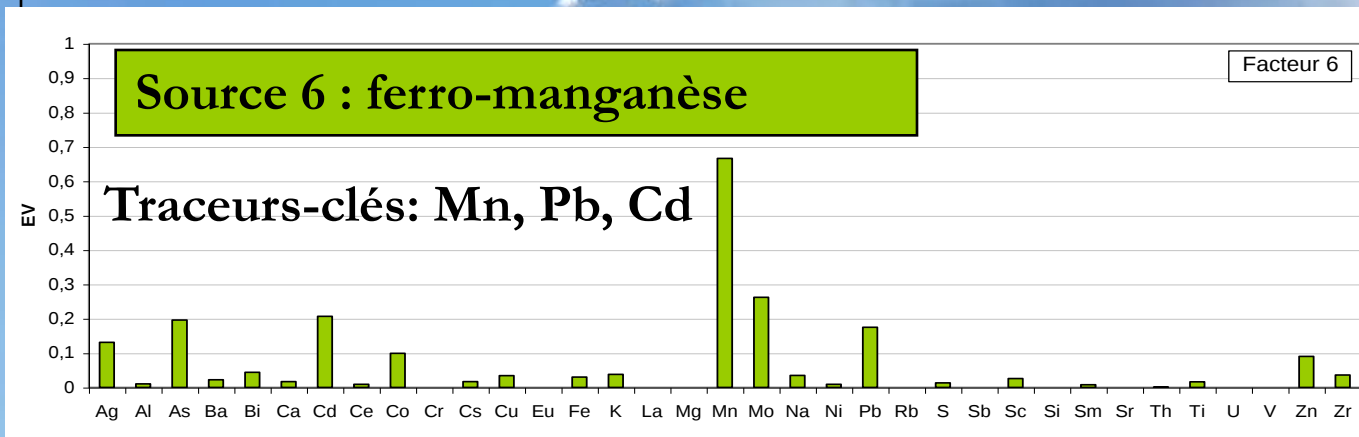
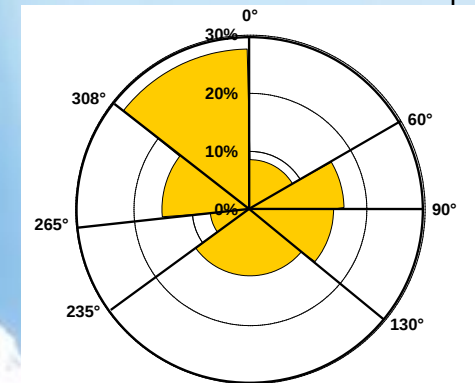
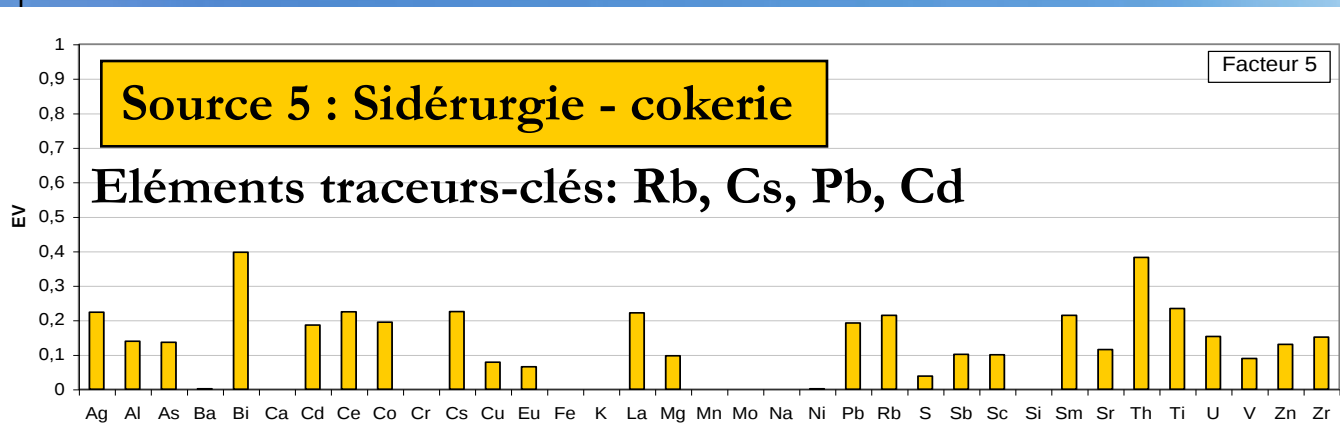


Source 4 : Sidérurgie - agglomération du minerai

Eléments traceurs-clés: Rb, Cs, Fe, Pb, Cd

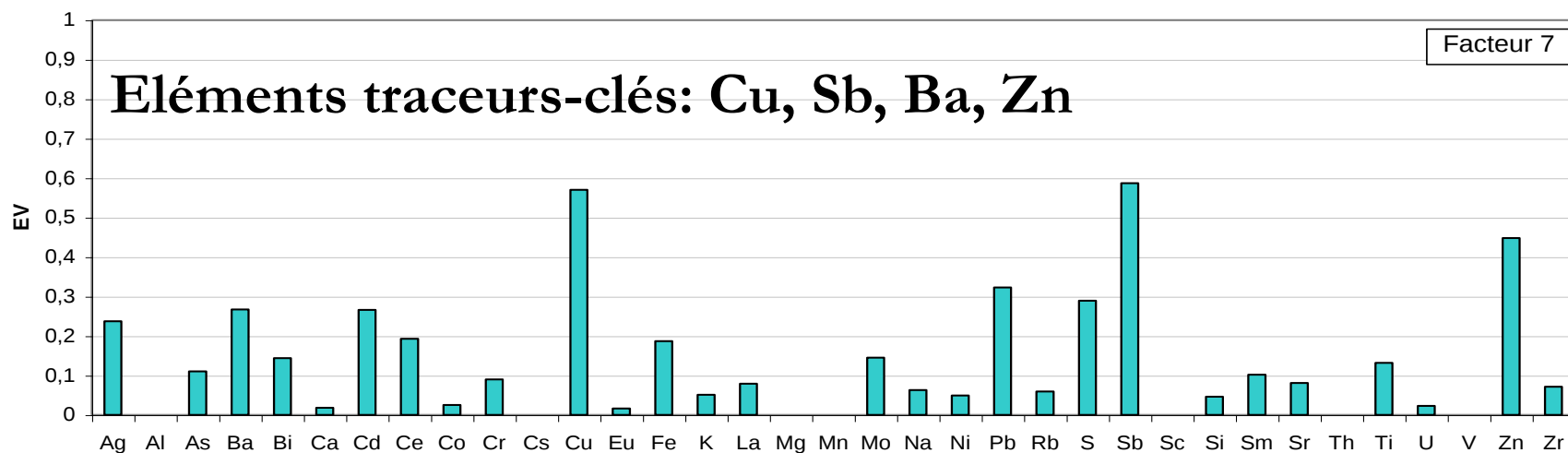
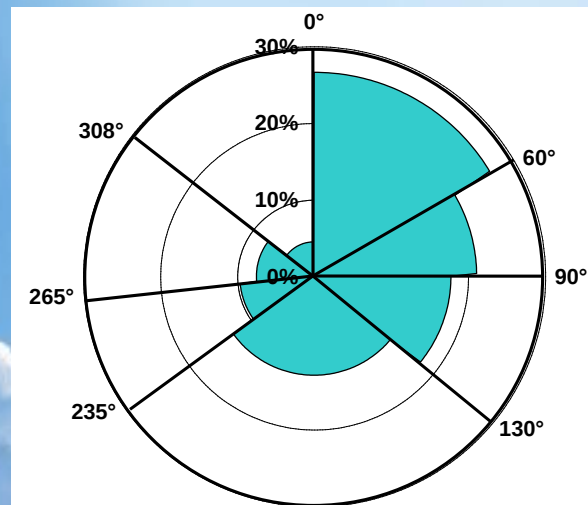


ANALYSE DES DONNEES: identification de sources

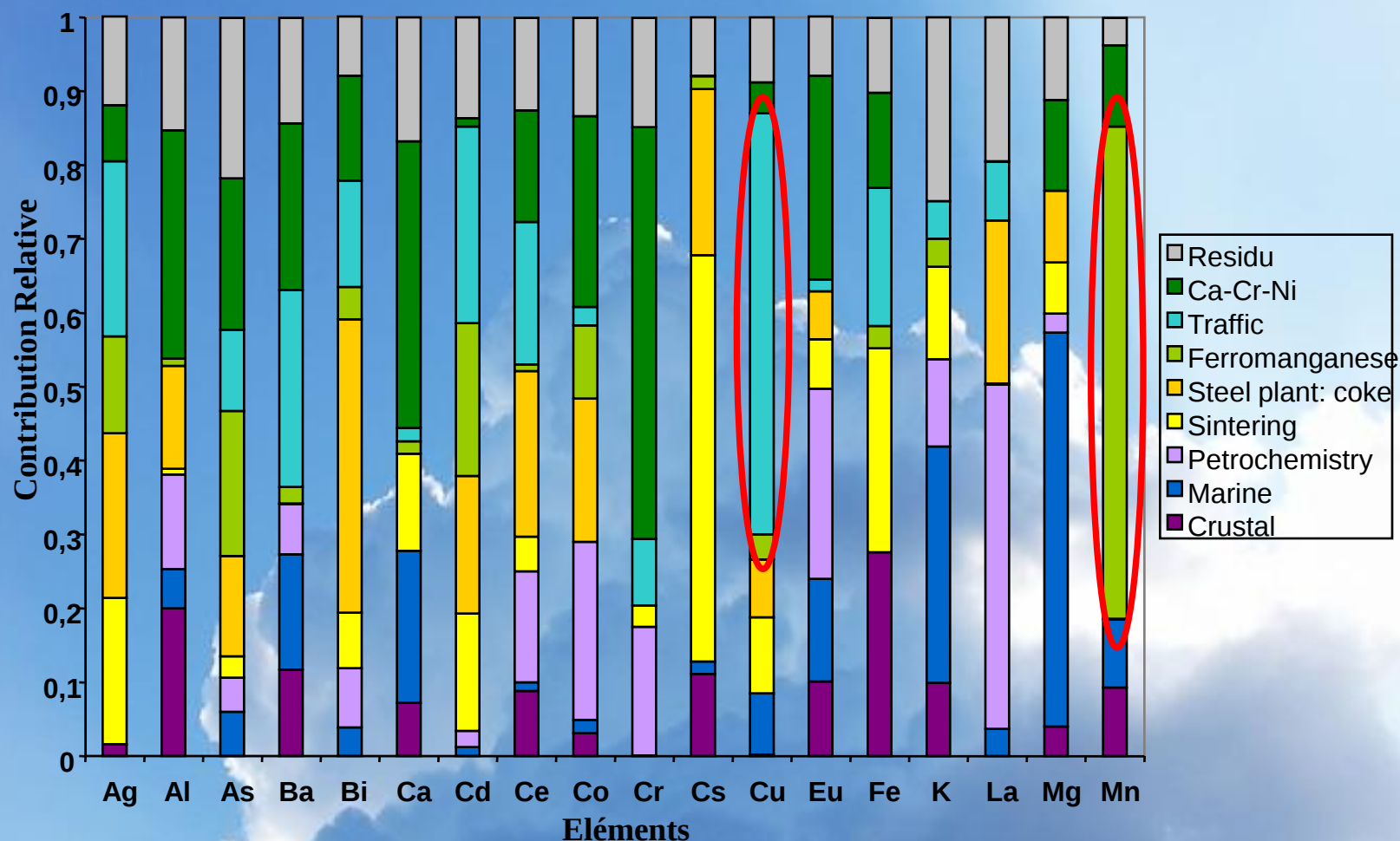


ANALYSE DES DONNEES: identification de sources

Source 7 : Transport routier

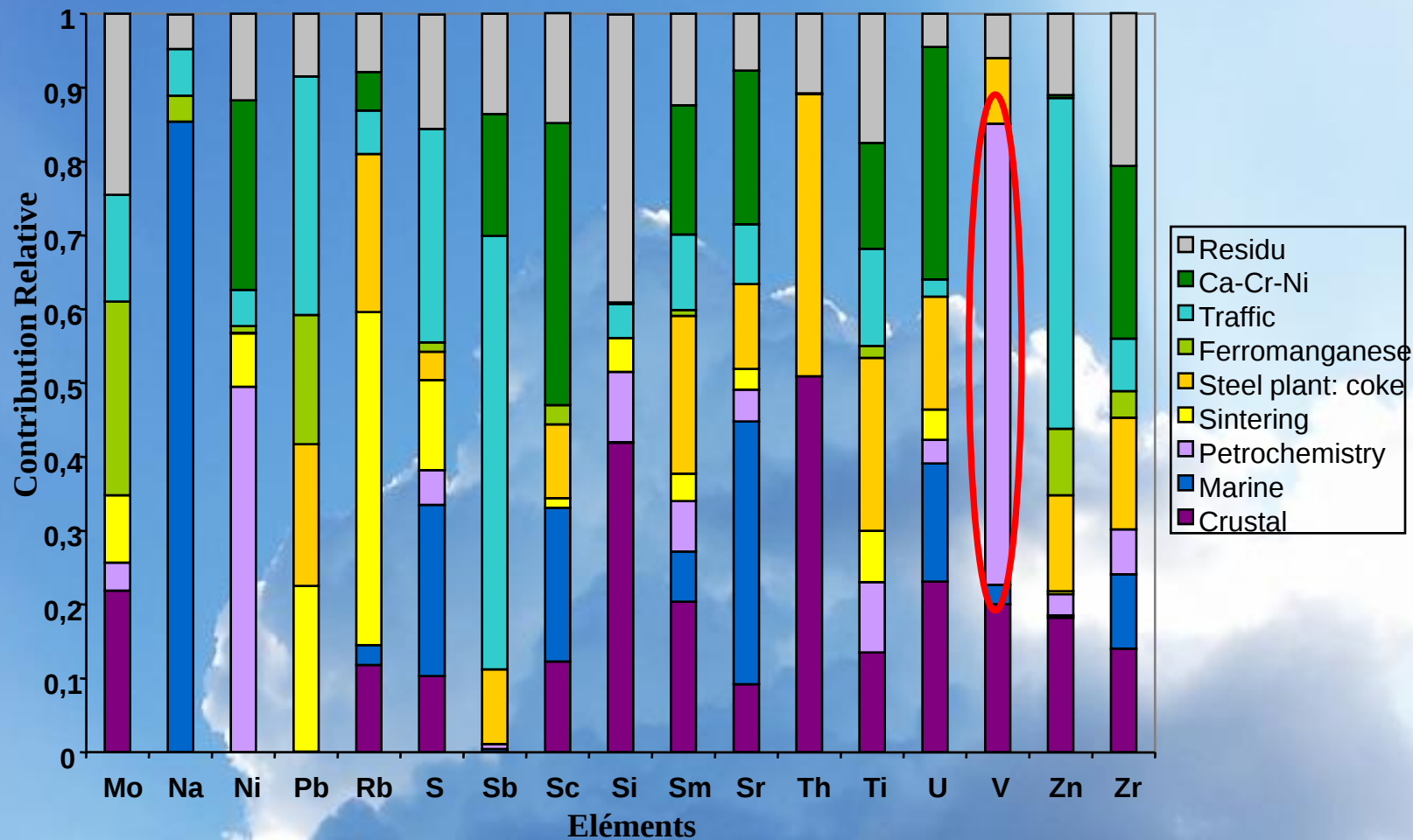


ANALYSE DES DONNEES: contribution relative des sources



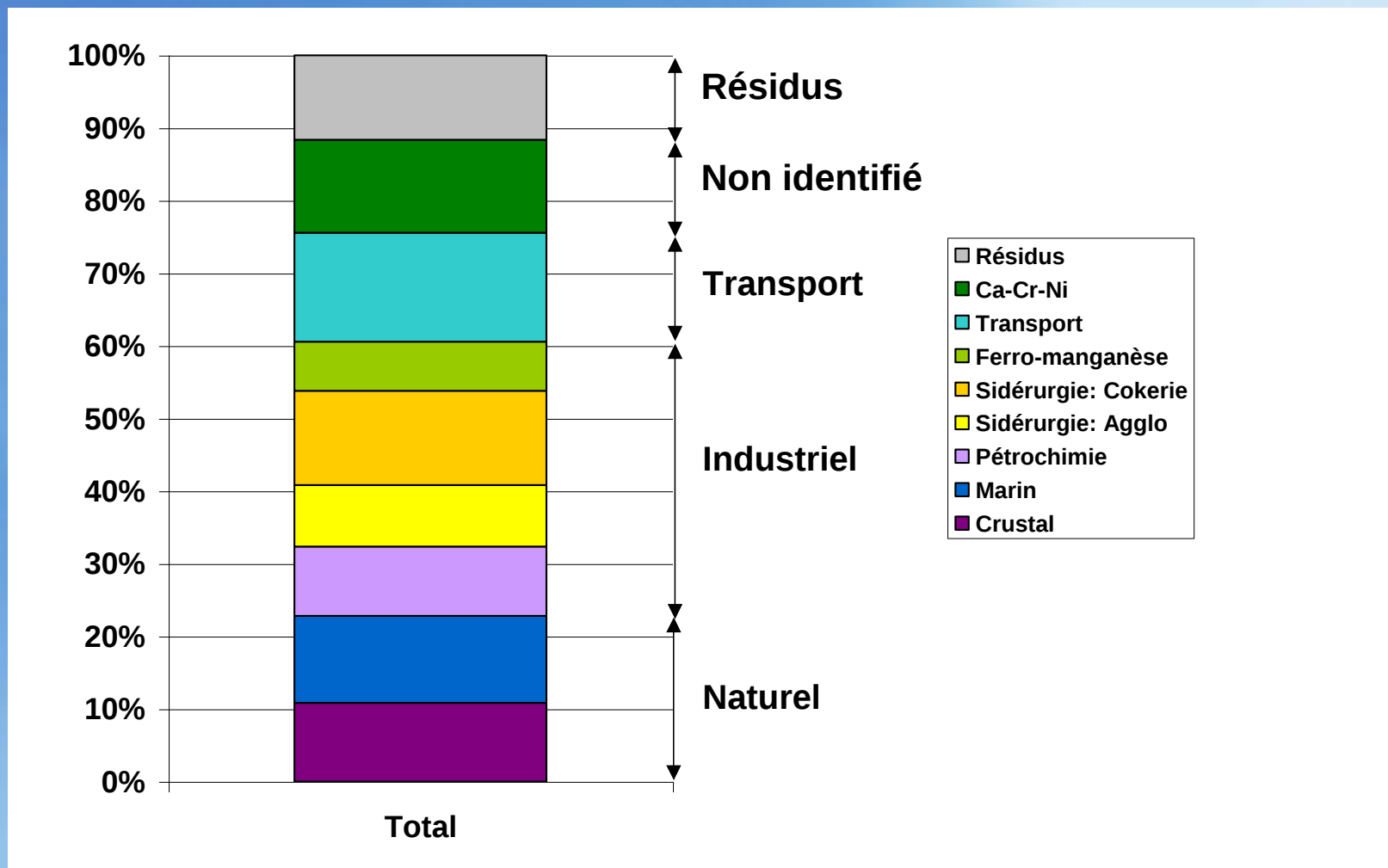
Contribution relative des 8 sources aux teneurs des 35 éléments

ANALYSE DES DONNEES: contribution relative des sources



Contribution relative des 8 sources aux teneurs des 35 éléments

ANALYSE DES DONNEES: contribution relative des sources



Contribution des sources pondérée par la fréquence des vents

Conclusions

- ⇒ Métaux lourds: en-dessous des valeurs limites européennes mais dépendant des directions du vent et présents sur les particules les plus fines.
- ⇒ Prélèvements spécifiques et originaux permettant de tracer des roses de pollution et donc une première identification des sources de métaux.
- ⇒ Analyse d'un grand nombre d'éléments avec des éléments peu ou pas analysés et pourtant étant des traceurs plus spécifiques: exemple de Cs pour la sidérurgie et de La pour le crackage.
- ⇒ Modèle PMF: a permis l'obtention de profils de sources très spécifiques et bien distincts malgré la complexité du site.
- ⇒ Capable de distinguer deux sources géographiquement proche et émettant les mêmes éléments Pb et Cd: ferromanganèse et sidérurgie.
- ⇒ Méthodologie applicable à tout site multi-influencé.

Valorisation des travaux

2 Publications:

- Lamaison, L.; Alleman, L.Y.; Robache, A.; Galloo, J.C. (2009) Quantification of Trace Metalloids and Metals in Airborne Particles Applying Dynamic Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Applied Spectroscopy*, 63, 1, 87-91.
- Alleman Laurent Y., Laure Lamaison, Esperanza Perdrix, Antoine Robache and Jean-Claude Galloo. PM10 source identification using metal concentrations with positive matrix factorization and wind sectoring in a Northern French industrial zone, *Atmos. Research*, soumis.

6 communication orales:

- Lamaison L., L.Y. Alleman, J. Rimetz, E. Perdrix, A. Robache and J. C. Galloo, Source identification of particulate matter in an urban and industrial area, Dunkerque, Northern France. European Aerosol Conference 2005, Ed: W. Maenhaut, p 385, Ghent, Belgium.
- Aboukaïs A., L. Aimoz, L. Alleman, R. Bocquet, E. Bychkov, M. Choël, D. Courcot, K. Deboudt, H. Delbarre, P. Flament, L. Lamaison, H. Laversin, F. Ledoux, J-F Léon, M. Milochova, E. Perdrix, J. Rimetz, J-P Sawerysyn, S. Sobanska and E. Zhilinskaya (2006) The IRENI Project: an integrated approach for the assessment of industrial aerosol sources in urbanised areas, *IUAPPA*, Lille, France, 6-8 September 2006.
- Lamaison L. , L. Y. Alleman, J. Rimetz, E. Perdrix, A. Robache and J.-C. Galloo (2006) Trace element determination to fingerprint particle sources in an urban and industrialized coastal site of Northern France, *IUAPPA*, Lille, France, 6-8 September 2006.
- Lamaison L. , L. Y. Alleman, Juliette Rimetz, Esperanza Perdrix, Antoine Robache and Jean-Claude Galloo (2006) Source Tracer Identification in the Urban and Industrialized Coastal Site, Dunkerque, Northern France. *7th IAC 2006*, St Paul, Mn, USA, 11-15 September 2006
- Rimetz J., L. Lamaison, L. Y. Alleman, E. Perdrix, S. Sobanska, C. Brémard (2006) Size-resolved inorganic chemical composition of PM10 in an urban and industrialised coastal site. *7th IAC 2006*, St Paul, Mn, USA, 11-15 September 2006.
- Rimetz-Planchon J., Alleman L. Y., Perdrix E., Sobanska S., Brémard C. (2008). Composition of PM10 in an urban and industrialized harbor under different air quality regimes, *EAC Thessaloniki* (Greece) august 2008.