La composition chimique des particules atmosphériques : quels composants participent à la nocivité des particules ?

Valérie Pernelet-Joly

Chef de l'unité Expologie environnementale
Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (Afsset)
Maisons-Alfort

Ce numéro d'Extrapol fait suite à deux numéros en particulier consacrés aux particules ultra-fines et aux particules dites "grossières". Si ces précédents numéros soulignaient déjà le caractère complexe des particules, en particulier du fait des différentes classes granulométriques existantes, la thématique de ce numéro fait définitivement de cet indicateur de pollution atmosphérique l'un des plus complexes et des plus difficiles à caractériser.

Les particules atmosphériques : quelles origines, quelles compositions ? [1, 2, 3]

Les particules atmosphériques sont constituées d'une part de particules "primaires", c'est-à-dire des particules directement émises par des sources naturelles (érosion de sol, embruns et aérosols marins, volcanisme, etc.) ou anthropiques (combustions, etc.), et d'autre part de particules dites "secondaires", c'est-à-dire de particules formées dans l'air par des processus chimiques complexes, en particulier à partir de précurseurs gazeux présents dans l'atmosphère (oxydes de soufre et d'azote, ammoniac, composés organiques volatiles, etc.).

Constituant atmosphérique aux origines multiples, les particules présentent une large diversité de taille et de composition chimique. Concernant les différentes tailles des PM et leurs effets associés, le lecteur pourra utilement se reporter aux précédents numéros d'Extrapol. En ce qui concerne la composition chimique des particules, les principaux composés sont identifiés ci-dessous :

- des composés carbonés : l'aérosol carboné est constitué d'une composante organique (OC) d'origine primaire et secondaire (secondary organic aerosols ou SOA), regroupant plusieurs centaines de composés organiques différents, et d'une composante "black carbon" (BC) également appelé carbone-suie ou carbone élémentaire (EC), principalement d'origine primaire ;
- des composés minéraux et des sels (carbonate de calcium, chlorure de sodium, etc.) issus de phénomènes érosifs et de remises en suspension de poussières (érosions des sols et des routes, poussières désertiques, embruns, travaux de chantiers, etc.) ;
- des composés inorganiques tels les sulfates et les nitrates essentiellement formés secondairement dans l'atmosphère à partir de l'ammoniac et de formes acides (sulfurique et nitrique) produits par oxydation de soufre et d'azote ;
- des métaux, provenant d'émissions industrielles (sidérurgie, etc.), de phénomènes abrasifs (freinage des véhicules, remise en suspension, etc.), et de la combustion (chauffages, incinération, etc.) ;
- des composés d'origine biogène comme par exemple les pollens, les spores et divers micro-organismes (champignons, bactéries…).

Il serait bien évidemment trop simple et fort imprudent de considérer la composition chimique des particules comme une constante. La composition chimique des PM varie dans l'espace, dans le temps, et en fonction de la fraction granulométrique de ces dernières :

- dans l'espace, car notablement dépendante des sources de pollution présentes sur les zones géographiques où les PM sont collectées ;

- dans le temps, et ce en lien avec les diverses conditions météorologiques influençant les processus chimiques atmosphériques à l'origine de particules secondaires d'une part, et l'intensité des sources émettrices d'autre part, ces deux paramètres pouvant fluctuer dans le temps, amenant à observer une certaine saisonnalité de la composition chimique ;
- enfin en fonction de la classe granulométrique des particules ; si la plupart des composantes se retrouvent dans les différentes fractions granulométriques, leurs parts relatives y sont très variables.

Ces aspects font ainsi des particules atmosphériques l'un des constituants de la pollution de l'air les plus complexes et les plus difficiles à cerner en totalité. Car cerner intégralement les PM reviendrait à connaître précisément comment évoluent dans le temps et dans l'espace à la fois leur concentration en masse, leur concentration en nombre et leur composition chimique. Nous en sommes encore loin. A l'heure actuelle, la mesure massique pour différentes coupures (PM_{10} et $PM_{2,5}$ essentiellement) est la mesure d'exposition la plus développée, et pour laquelle un large corpus de données épidémiologiques est disponible, attribuant aux particules, en particulier les plus fines, un rôle certain dans les effets néfastes à court et long terme, appréciables en termes de morbidité et de mortalité. Mais est-ce suffisant ? Peut-on aller plus loin dans la caractérisation des associations entre exposition aux particules et indicateurs sanitaires ? Que peut-on dire des composants des particules et de leurs liens avec des effets sur la santé ? Influencent-ils les associations observées entre les concentrations massiques et les différents indicateurs sanitaires étudiés ? Ce numéro d'Extrapol vise à apporter des premiers éléments de réponse et de réflexion.

Des premiers éléments de réponse : la contribution d'Extrapol

Dans ce numéro, des premiers éléments de réponse sont apportés à partir des résultats de six publications de nature épidémiologique récentes (2004 à 2007). Ces six publications font par ailleurs partie de revues scientifiques évoquées ci-après. Quatre d'entre elles s'intéressent à la mortalité, et deux concernent le recours aux services d'urgence pour troubles respiratoires ou cardio-vasculaires. Différentes associations avec plusieurs polluants, dont certains constituants des PM, sont testées dans ces études. Elles ont toutes les six été réalisées aux États-Unis. Elles s'intéressent aux expositions à court terme (deux études de séries temporelles sur le recours aux services d'urgence dans l'agglomération d'Atlanta, une étude cas-croisée sur la mortalité dans la région de Boston et deux autres études de série temporelles sur la mortalité en Californie) à l'exception d'une qui concerne le long terme (étude liée à la cohorte des vétérans militaires américains).

Sans entrer dans une analyse des résultats, atouts et limites de chacune de ces études, exercice auquel les analystes d'Extrapol se sont livrés et dont le résultat est présenté dans les pages qui suivent, nous faisons ici le point sur les principales conclusions rapportées.

- Les deux études de séries temporelles court terme, réalisées dans la région d'Atlanta, indiquent, d'une part, des associations positives et statistiquement significatives entre OC et EC de la fraction $PM_{2,5}$ et certaines pathologies cardio-vasculaires et, d'autre part, une augmentation de l'ordre de 3 % des visites aux urgences pour pneumonie en lien uniquement avec OC selon un modèle uni-polluant, les autres associations avec OC et EC n'apparaissant cependant pas significatives.

- L'étude cas-croisée dans la région de Boston s'est attachée à étudier les associations entre exposition aux fumées noires (considéré comme indicateur "trafic" par les auteurs) et aux sulfates, et des données de mortalité. Les niveaux de fumées noires qui sont utilisés sont des niveaux modélisés aux domiciles des personnes décédées alors que les concentrations de sulfates sont celles mesurées au niveau d'un unique site de mesure fixe. Le risque de décès (toutes causes) augmente avec une élévation du niveau de fumées noires la veille du décès, mais également avec une élévation du niveau de sulfates. A l'issue d'une analyse bivariée, l'association subsiste entre le risque de décès et les fumées noires, alors qu'elle n'est plus significative pour les sulfates.

- Les deux études de séries temporelles californiennes soulignent des associations entre la mortalité et plusieurs composants des particules comme OC, EC, les nitrates et certains métaux (cuivre, potassium, titane et zinc), les associations les plus fortes étant retrouvées pour la mortalité cardio-vasculaire (en lien avec EC, potassium et zinc). De fortes associations ressortent également entre mortalité, sulfates et plusieurs métaux avec une significativité plus fréquente, en période hivernale. On regrettera cependant dans ces études qu'aucune donnée de polluants gazeux n'ait été exploitée.

- Enfin, l'étude basée sur la cohorte des vétérans militaires américains a étudié l'association entre l'exposition à différents indicateurs de pollution ($PM_{2,5}$ et leurs composants, polluants gazeux, densité du trafic) et la mortalité à long terme. Dans les modèles uni-polluants, l'association la plus forte concerne la densité de trafic, mais le dioxyde d'azote (NO_2), les nitrates (NO_3^-), le carbone élémentaire (EC), le nickel et le vanadium sont également significativement associés à la mortalité. Dans les modèles multi-polluants, des associations statistiquement significatives continuent d'être observées pour la densité de trafic, les nitrates et EC.

Quelques éléments d'appréciation complémentaires [4, 5, 6, 7]

- Les éléments présentés ci-après sont tirés de différentes revues récentes (2003 à 2007) de la

littérature scientifique faisant le bilan d'études toxicologiques et épidémiologiques s'intéressant aux caractéristiques physico-chimiques des particules. L'objectif est ici de dresser, pour le lecteur et en quelques lignes, un aperçu, sans prétendre nullement à l'exhaustivité. Nous invitions le lecteur à se reporter plus en profondeur à ces revues pour de plus amples informations ; celui-ci pourra utilement y retrouver les références des études citées ci-dessous.

Fraction carbonée : carbone élémentaire (EC), carbone organique (OC)

Si différentes études en laboratoire indiquent que, globalement, la fraction carbonée des particules est vraisemblablement nocive, les composés spécifiques de cette fraction particulaire ne sont pas encore bien caractérisés sur le plan de leurs mécanismes toxiques. Au sein de cette fraction, une famille de composés chimiques semble cependant se distinguer pour ses effets : les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques). Par exemple, chez l'animal, les HAP contenus dans des particules urbaines ont été impliqués dans des mécanismes mutagènes (Sommers et al., 2004). Plusieurs études suggèrent ainsi que les particules carbonées servent de noyaux sur lesquels sont adsorbées différentes espèces chimiques, rendant ainsi très complexe l'interprétation des réponses toxicologiques associées à ce type de matériel carboné. Concernant les études épidémiologiques, force est de constater que peu d'entre elles ont spécifiquement concerné la fraction carbonée des particules. Ce sont généralement des liens indirects qui sont suggérés : plusieurs études relient différents événements sanitaires à des indicateurs environnementaux tels que la proximité au trafic routier, par exemple, source de pollution impliquant indirectement OC et EC. Au delà, des études de séries temporelles (dont celle de Metzger analysée dans ce numéro d'Extrapol) suggèrent que l'exposition à court terme aux composants carbonés des PM (EC et OC) puisse être associée à des admissions hospitalières pour cause cardio-vasculaire et à la mortalité, de façon équivalente ou plus fortement que les $PM_{2,5}$ en masse (Metzger et al., 2004, Mar et al., 2000).

On note au final que les études toxicologiques et épidémiologiques convergent vers des associations vraisemblables entre effets sur la santé et composante carbonée des particules. Les données actuellement disponibles ne sont cependant pas suffisantes pour avancer des conclusions non équivoques permettant de relier impact sanitaire et composés carbonés spécifiques. Les composés les plus incriminés à l'heure actuelle restent les HAP et leurs dérivés nitrés et oxydés.

Fraction inorganique secondaire

Les sulfates secondaires, en tant qu'acide ou sel d'ammonium, principalement présents dans la fraction fine des particules, sont probablement, vis-à-vis de leurs potentiels effets nocifs sur la santé, les composés qui ont été le plus étudiés parmi l'ensemble des composants chimiques des particules. Dans leur vaste revue consacrée à la toxicologie des aérosols inorganiques secondaires, en particulier les sulfates et nitrates (incluant des formes acides), Schlesinger et Cassee (2003) concluent que les données toxicologiques disponibles ne corroborent pas de rôle des aérosols inorganiques secondaires ambiants dans l'apparition d'effets sur la santé, alors que cela est pourtant suggéré par différentes études épidémiologiques. Cela serait lié au fait que les concentrations atmosphériques en inorganiques secondaires, tel le SO_4^{2-}, sont généralement beaucoup plus faibles que celles auxquelles il convient d'être exposé pour observer des effets sur la santé (tel que cela est généralement le cas dans les études d'exposition contrôlée). Ces auteurs indiquent par ailleurs que les aérosols secondaires à retenir pour leur potentiel toxique sont vraisemblablement ceux présentant une forte acidité (acide sulfurique, acide nitrique, bisulfate d'ammonium).

Les études de séries temporelles analysées dans ces revues, et qui se sont intéressées aux sulfates, rapportent pour la plupart des associations faibles, voire non statistiquement significatives. A l'opposé, deux études nationales américaines basées sur la cohorte ACS (American Cancer Society Cohort) rapportent des associations notables : l'exposition aux sulfates (SO_4^{2-}) serait significativement associée (après ajustement d'autres facteurs de risque) aussi bien avec la mortalité toutes causes qu'avec la mortalité cardio-vasculaire et par cancer du poumon (Pope et al., 1995, 2002 ; Krewski et al., 2000).

In fine, concernant le rôle joué par les sulfates (SO_4^{2-}) dans une relation exposition-risque, on observe un manque de cohérence entre la toxicologie et l'épidémiologie. Plusieurs facteurs explicatifs peuvent être avancés : i) un manque de distinction entre SO_4^{2-} secondaire et SO_4^{2-} primaire potentiellement associé à des traces métalliques, ii) des différences entre la forme du SO_4^{2-} utilisé dans les études toxicologiques et celle retrouvée dans l'air ambiant, iii) des interactions entre le SO_4^{2-} et d'autres constituants des particules amenant à des effets nocifs sur la santé, iv) une inadéquation des données d'exposition (mesures issues de stations représentatives de secteurs géographiques étendus) utilisées dans les études épidémiologiques.

Traces métalliques

Les études toxicologiques suggèrent que des métaux de transition tels que le vanadium, le fer, le nickel, le chrome, le cuivre, le zinc et le manganèse comptent parmi les composants des particules présentant un potentiel toxique. Cependant, les études expérimentales sont généralement conduites avec des concentrations en métaux supérieures à celles retrouvées dans l'air ambiant.

Une récente étude d'exposition sub-chronique à des particules atmosphériques concentrées (concentrated ambient particles : CAPs) suggère que des effets biologiques apparaissent aux faibles concentrations en métaux, telles que celles observées dans l'air ambiant, plus particulièrement pour le vanadium et le nickel (Maciejczyk & Chen, 2005). Les études épidémiologiques s'intéressant au rôle des métaux sont très peu nombreuses. Des informations peuvent cependant être tirées d'études d'intervention telle que celle menée dans la vallée de l'Utah par exemple : la réduction de la composante métallique (notamment vanadium, fer, cuivre, zinc et plomb) des particules atmosphériques, associée à la fermeture d'une usine sidérurgique, aurait conduit à une amélioration de l'état de santé de la population locale (Ghio AJ. 2004). A l'heure actuelle, concernant ces composants métalliques des particules, les études épidémiologiques disponibles restent insuffisantes.

Éléments terrigènes

Les éléments terrigènes des particules atmosphériques sont mesurés au travers des quantités de silice, calcium ou magnésium. Ces composants se retrouvent le plus souvent dans le mode "grossier" des particules. Les données actuellement disponibles, qu'il s'agisse de résultats toxicologiques ou épidémiologiques, ne sont pas suffisamment robustes pour avancer des conclusions non équivoques. Gardons également à l'esprit que cette fraction terrigène des particules atmosphériques peut vraisemblablement être "contaminée" par des composés tels des composés carbonés (HAP) ou métalliques liés à l'influence d'émissions anthropiques.

• Enfin, une publication récente [8] peut compléter cet aperçu. Cette étude a eu pour objectif de déterminer si la composition chimique (EC, OC, sulfate, nitrate et divers métaux) des $PM_{2,5}$ modifie l'association entre les concentrations journalières de $PM_{2,5}$ et la mortalité. Elle concerne 25 communautés américaines réparties dans 9 états. Les données utilisées (pollution et mortalité) couvrent les années 2000 à 2005. Les auteurs rapportent que de plus importantes proportions d'aluminium, d'arsenic, de sulfate, de silice et de nickel modifient significativement l'association existante entre les décès non accidentels et les concentrations massiques de $PM_{2,5}$. Ils concluent que la seule masse des PM n'est pas un paramètre suffisant pour évaluer les effets sur la santé d'une exposition aux particules.

In fine, on observe que les résultats d'études toxicologiques et épidémiologiques peuvent être divergents quant à la responsabilité de certains composants des particules atmosphériques dans des effets nocifs sur la santé. Au delà, force est de constater que les études épidémiologiques qui se sont intéressées aux composants de particules sont encore assez peu nombreuses et concernent généralement le carbone élémentaire, le carbone organique et les sulfates. Si des associations sont mises en évidence, il convient d'être vigilent dans l'interprétation de ces résultats, en particulier vis-à-vis de la représentativité des données d'exposition d'une part, et d'autre part, de la présence dans l'atmosphère de nombreux co-polluants (notamment gazeux), pouvant interagir.

Ainsi, les données d'exposition revêtent à notre sens une importance majeure : la qualité des indicateurs d'exposition utilisés dans les études épidémiologiques, leur représentativité spatiale et temporelle, l'existence de co-expositions, sont des paramètres essentiels à considérer.

Perspectives

Comme en témoignent les publications analysées dans ce numéro d'Extrapol, les études épidémiologiques disponibles, en lien avec la composition chimique des particules, concernent pour la plupart le territoire américain. En 2000, l'US-EPA a mis en place un réseau de sites de mesure au travers des États-Unis permettant de faire de la spéciation des particules ($PM_{2,5}$ Speciation Trends Network – STN). L'objectif est de produire des données sur la composition chimique des particules dans le cadre du programme national américain de surveillance de la qualité de l'air. Ce réseau comporte plus de 200 sites de mesure, gérés de l'échelle locale à l'échelle nationale, et fournissant des données tous les 3 à 6 jours. On comprend dès lors que la disponibilité de telles données, depuis l'année 2000, favorise la mise en œuvre de travaux épidémiologiques s'intéressant aux composants chimiques des particules sur le territoire américain.

En France, de tels travaux ne peuvent pour l'instant être envisagés car les données de spéciation chimique des particules existantes sur le territoire sont très peu nombreuses, récentes, et ont généralement été acquises à l'occasion de campagnes de mesures spécifiques et ponctuelles. Elles ont en particuliers été produites par certaines AASQA[1], le LCSQA[2], ou bien encore certaines équipes de recherche (CNRS – LSCE[3] par exemple), et sont, pour certaines, en cours de publication.

Il conviendrait donc, dans un avenir proche, d'encourager et de développer à l'échelle du territoire français des travaux de recherche, des études, visant à caractériser la composition chimique des particules atmosphériques ainsi que leur variabilité dans le temps et dans l'espace. Outre la progression de la connaissance, de tels travaux devront également permettre l'utilisation des

[1] *Association agréée de surveillance de la qualité de l'air.*
[2] *Laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air.*
[3] *Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement.*

données produites par exemple dans le cadre d'études épidémiologiques. Cela suppose qu'en amont de leur mise en œuvre, des échanges, des partenariats puissent se tisser entre métrologistes, expologues et épidémiologistes dès l'élaboration des protocoles. Notons enfin que ces travaux seraient idéalement à concevoir de façon à pouvoir répondre à de réels enjeux environnementaux et de santé publique.

Néanmoins, de tels résultats à venir ne doivent pas retarder la mise en œuvre de mesures de gestion visant à diminuer la pollution atmosphérique particulaire : sur le plan des connaissances sanitaires, et en particulier au vu du corpus de données épidémiologiques disponibles, l'implication des particules, en particuliers les plus fines, dans des effets néfastes à court et long terme, n'est pas à remettre en cause.

Références bibliographiques

[1] Ouvrage de la documentation française – Primequal-Predit – Collection Synthèses. Pollution par les particules atmosphériques: état des connaissances et perspectives de recherche. 2005; 279 pages.

[2] Laj P, Sellegri K. Les aérosols atmosphériques: impacts locaux, effets globaux. Revue française des laboratoires, 2003; 349: 23-34.

[3] Putaud JP, Raes F, Van Dingenen R, Brüggemann E, Facchini MC, Decesari S. *et al.* A European aerosol phenomenology – 2: Chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. Atmos. Environ., 2004; 38 (16): 2579-95.

[4] Schlesinger RB, Kunzli N, Hidy GM, Gotschi T, Jerrett M. The health relevance of ambient particulate matter characteristics: coherence of toxicological and epidemiological inferences. Inhal. Toxicol., 2006; 18 (2): 95-125. Review.

[5] Schlesinger RB, Cassee F. Atmospheric secondary inorganic particulate matter: the toxicological perspective as a basis for health effects risk assessment. Inhal. Toxicol., 2003; 15: 197-235. Review.

[6] Schwarze PE, Ovrevik J, Lag M, Refsnes M, Nafstad P, Hetland RB, Dybing E. Particulate matter properties and health effects: consistency of epidemiological and toxicological studies. Human & Exp. Toxicol., 2006; 25:559-579. Review.

[7] Schlesinger RB. The health impact of common inorganic components of fine particulate matter (PM2,5) in ambient air: a critical review. Inhal. Toxicol., 2007; 19 (10): 811-832. Review.

[8] Franklin M, Koutrakis P, Schwartz J. The role of particle composition on the association between $PM_{2,5}$ and mortality. Epidemiology, 2008 sept.; 19 (5): 680-689.