

Chapitre 1 : Revue de littérature

La revue de littérature sera séparée en cinq sections distinctes. D'abord, l'ozone troposphérique, puis les matières particulaires, les sulfates, les nitrates en sous-section des matières particulaires et, finalement, les rétrotrajectoires. Dans chacune des sections, une description des polluants, leurs origines et leurs divers impacts seront abordés.

1.1 L'ozone troposphérique

L'ozone troposphérique est une molécule composée de trois atomes d'oxygène (Masclat, 2005). Elle se forme à l'aide d'une molécule d'hydrocarbure tels le méthane (CH_4) ou le monoxyde de carbone (CO), d'un composé organique volatil (COV), d'un composé organique volatil biologique (BCOV) et en présence d'oxydes d'azote (NO_x) (Masclat, 2005; Berner *et al.*, 2012). Ces composés sont d'origines anthropiques ou naturelles. Puisque l'ozone troposphérique n'est pas directement émis dans l'atmosphère, il se définit donc comme un polluant secondaire, issu de la transformation de polluants primaires (Laj *et al.*, 2003; Masclat, 2005; Berner *et al.*, 2012). Pour se former, le NO_2 réagit avec le rayonnement solaire d'une longueur d'onde de 420 nanomètres, ce qui permet la dissociation d'une molécule NO_2 en une molécule de NO et en atome d'O (Fontan, 2003). Puis, l'atome d'O réagit avec la molécule d' O_2 et une molécule M pour produire une molécule d' O_3 et une molécule M^3 (Ehhalt, 2001; Fontan, 2003). Pour avoir lieu, ce processus nécessite un rayonnement ultraviolet (Fontan, 2003; Berner *et al.*, 2012). C'est pourquoi les pics annuels d'ozone ont lieu en été et que les pics journaliers ont lieu durant le jour (Masclat, 2005). En plus, la production d'ozone est inversement proportionnelle au monoxyde d'azote (NO) (Liao *et al.*, 2008; Lebel *et al.*, 2012), puisque le NO réagit avec l' O_3 pour produire une molécule de NO_2 et une molécule d' O_2 (Fontan, 2003). C'est pourquoi, en milieu moins pollué, le niveau ambiant d'ozone est plus élevé qu'en milieu pollué (Pryor *et al.*, 1996; Lebel *et al.*, 2012). Les facteurs météorologiques ont aussi une influence sur la formation de l'ozone (Masclat, 2005). En effet, un temps sans vent, chaud,

³ La molécule M est présente pour des fins de conservation de l'énergie et la quantité de mouvement soit équivalent de chaque côté de la réaction Fontan, Jean-Marc (2003). Les pollutions de l'air : les connaître pour les combattre. Paris, Vuibert: viii, 198 p.

sec et un système d'inversion de subsidence vont favoriser une concentration accrue de polluant à un endroit donné. L'O₃ est aussi un gaz à effet de serre (GES) puissant, le troisième en importance (Arsić *et al.*, 2011; Berner *et al.*, 2012). De plus, il possède un temps de résidence dans l'atmosphère d'une vingtaine de jours (Berner *et al.*, 2012). Il fût découvert dans les années 1830 par un chimiste allemand dénommé Christian Friedrich Schönbein (Fontan, 2003). Oublié un moment, l'ozone troposphérique refait surface dans les années 1950 lorsque les concentrations d'O₃ dans les épisodes de smog se révèlent élevées (Fontan, 2003).

L'ozone troposphérique va varier avec les effets des changements climatiques. Les normes antipollution sévères dans le monde ont permis de diminuer la concentration des précurseurs de l'ozone, ce qui pourrait diminuer sa concentration mondiale (Masclat, 2005; Kawase *et al.*, 2011; Lebel *et al.*, 2012). Néanmoins, selon Kawase *et al.* (2011), en se basant sur les scénarios d'émissions publiés lors du cinquième rapport du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), seul le scénario d'émission RPC (Representative Concentration Pathway) 2,6 permet d'avoir une diminution notable des concentrations d'ozone troposphérique globales en 2100. Les scénarios RCPs 4,5 et 6,0 montrent une stagnation de la concentration de l'ozone tandis que le scénario RCP 8,5 montre une augmentation de la concentration d'ozone de 19 % (Kawase *et al.*, 2011). Cela s'explique par le fait que, paradoxalement, moins il y a de NO, plus la formation d'ozone augmente (Lebel *et al.*, 2012). De plus, avec les changements climatiques, il y a une possibilité d'avoir une accélération de la circulation Brewer-Dobson (Zeng *et al.*, 2010). Cette circulation se traduit par une élévation des parcelles d'air de la troposphère jusqu'à la stratosphère au niveau de l'équateur (Andrews, 2010). Puis elles voyagent vers l'un des pôles (soit le pôle Nord, soit le pôle Sud). La masse d'air redescend par la suite dans la troposphère au-dessus des moyennes/hautes latitudes (cette circulation est plus détaillée dans la section 4.1.1) (Andrews, 2010). Le résultat de cette circulation atmosphérique est une augmentation du flux de l'ozone stratosphérique vers la troposphère (Zeng *et al.*, 2010). Malgré le fait que, dans les climats futurs, l'humidité risque d'être plus élevée, ce qui a un effet destructeur sur les molécules d'ozones, le surplus d'O₃ risque d'être significatif, particulièrement dans l'hémisphère sud (Zeng *et al.*, 2010). Pour l'hémisphère

nord, l'augmentation pourrait être entre 1 et 2 ppbv, lorsque la circulation Brewer-Dobson est à son maximum, soit entre janvier et avril (Zeng *et al.*, 2010).

L'ozone troposphérique est catégorisé comme un polluant, puisqu'il a des effets importants sur la santé ainsi que sur les écosystèmes. Il s'agit d'un gaz très agressif dans l'appareil pulmonaire et qui va altérer les capacités respiratoires (Lebel *et al.*, 2012). Concrètement, lorsque les concentrations sont élevées, il peut causer de l'irritation oculaire et de la gorge, de la toux et des crises d'asthme (Lebel *et al.*, 2012). Les personnes les plus à risques sont les personnes âgées, les jeunes enfants ainsi que les personnes souffrant de maladies pulmonaires (Lebel *et al.*, 2012). À long terme, l'exposition chronique à l'ozone peut causer une diminution permanente de la capacité pulmonaire ainsi que des décès prématurés causés par des maladies pulmonaires (Lebel *et al.*, 2012).

D'un point de vue écologique, l'ozone troposphérique a aussi un effet notable. Il s'introduit à l'intérieur des plantes par les stomates (Anav *et al.*, 2011). Il agit ainsi sur les cellules de la feuille avec diverses conséquences, dont la fermeture prématurée des stomates (Anav *et al.*, 2011), l'autodestruction de la cellule (Anav *et al.*, 2011), une diminution de la productivité (Landry *et al.*, 2013), une diminution de la croissance (Landry *et al.*, 2013), une prédisposition aux attaques d'insectes (Landry *et al.*, 2013), ou encore, la création d'un déséquilibre dans la distribution des nutriments à l'intérieur de la plante, causant une croissance accrue des feuilles au détriment du système racinaire, ce qui va engendrer une rétroaction positive quant à l'absorption d'O₃ par la plante (Agathokleous *et al.*, 2015). Les jeunes peuplements d'arbres sont plus susceptibles aux effets de l'ozone que les peuplements plus matures (Landry *et al.*, 2013). Entre les années 1980 et 1990, l'ozone troposphérique a fait diminuer la productivité primaire des plantes aux États-Unis de 2,6 à 6,8 %, ce qui a diminué la capacité des forêts à être des puits de carbone (Anav *et al.*, 2011). Au Canada, à grande échelle, l'ozone n'a pas un grand impact sur la quantité totale de biomasses (Landry *et al.*, 2013). Cela s'explique par plusieurs facteurs. D'abord, les forêts canadiennes sont soumises à un niveau d'ozone plus faible que le seuil de tolérance des arbres, qui se situe entre 70 et 80 ppbv (Landry *et al.*, 2013). De plus, les forêts

canadiennes sont soumises à d'autres types de stress qui ont des impacts plus grands que celui de l'ozone, tels que les perturbations naturelles (feux et insectes) ainsi que les coupes forestières (Landry *et al.*, 2013). Les effets sont mieux définis à l'échelle du peuplement (Landry *et al.*, 2013). L'impact de l'ozone troposphérique dépend beaucoup des espèces. Paradoxalement, cette capacité des arbres à absorber l'ozone permet de réduire la concentration d'ozone dans les villes, bien que les arbres soient des producteurs de BCOV (Manes *et al.*, 2012). En effet, il est possible de considérer que les arbres en milieux urbains rendent un service écosystémique important aux habitants urbains. Ces puits d'ozone ont des impacts qui se calculent économiquement. En effet, selon l'étude de Manes *et al.* (2012), dans la seule ville de Rome, les écosystèmes urbains auraient d'économiser quelques millions de dollars US par année en retirant l'ozone troposphérique de l'air urbain.

1.2 Les matières particulaires (TSP, PM₁₀ et PM_{2.5})

Les matières particulaires sont, dépendamment de la littérature, aussi appelées des aérosols. Il existe néanmoins une distinction entre ces deux termes d'un point de vue des sciences de l'atmosphère. En effet, une particule est de la matière qui est sous forme solide, tandis qu'un aérosol est un mélange de matière sous forme solide et/ou liquide (Laj *et al.*, 2003; Masclet, 2005). Il existe essentiellement trois types importants de particules. Elles sont différenciées par leur diamètre. Il y a les PM₁₀ (*Particulate Matter*), dont le diamètre est égal ou inférieur à 10 µm, les PM_{2.5}, dont le diamètre est égal ou inférieur à 2,5 µm (Masclet, 2005) et les PM_{0.1} dont le diamètre est en dessous 0,1 µm (Shriver-Mazzuoli, 2009). Pour distinguer chacune des particules, la terminologie des PM₁₀ sera « particule grossière ». Pour les PM_{2.5}, elle sera « particule fine » et pour les particules dont le diamètre est inférieur à 0,1 µm, elle sera « particule ultrafine » (Fontan, 2003; Just *et al.*, 2006; Shriver-Mazzuoli, 2009). Une dernière catégorie permet de rassembler tous les types de particules d'un diamètre de 150 µm et moins (McKinnon, 2016), soit les particules totales en suspension (TSP [pour *Total Suspended Particules*]) (Huang *et al.*, 2014). Lorsqu'il sera question de l'ensemble des particules dans l'air, le terme « particule » ou « matière particulaire » sera employé. Étant donné que les TSP regroupent l'ensemble des particules, leurs impacts sur les différentes sphères terrestres ne seront pas décrits. La composition des

particules varie selon les lieux d'émissions, mais il existe des constituants de base qui sont généralement toujours présents, comme les métaux lourds, les nitrates, les sulfates, l'ammonium, des acides, et du carbone organique/inorganique (Masclat, 2005; Berner *et al.*, 2012; Boucher *et al.*, 2013; Huang *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2014). Les PM₁₀ vont contenir davantage de métaux lourds et d'éléments basiques alors que les PM_{2.5} vont contenir davantage des éléments tels que le sulfate ou le nitrate (Grantz *et al.*, 2003). Leur origine peut être naturelle (par les feux de forêt, les éruptions volcaniques, l'érosion éolienne, le sel de mer ou le pollen) ou anthropique (par la combustion automobile, les activités industrielles et les centrales électriques au charbon) (Pryor *et al.*, 1996; Beckett *et al.*, 1998; Berner *et al.*, 2012; Watkins *et al.*, 2013). Le ratio entre divers constituants des particules peut servir d'indicateur sur la provenance des particules (Kong *et al.*, 2010). En effet, selon Kong *et al.* (2010), lorsque le ratio entre les nitrates et les sulfates est bas, la source des particules tend à être d'origine stationnaire, alors que lorsque le ratio est haut, la source des particules tend à être d'origine mobile. Par exemple, un ratio de 13 : 1 indiquerait que les particules sont originaires de la combustion de l'essence, alors qu'un ratio de 8 : 1 indiquerait que les particules sont originaires de la combustion du diesel (Kong *et al.*, 2010). De plus, les particules peuvent être soit des polluants primaires (soit par émission directe dans l'atmosphère) tels les PM₁₀, soit des polluants secondaires (issue de la transformation des polluants tels le SO₂ ou les NO_x de la phase gazeuse à la phase solide) tels les PM_{2.5} (Pryor *et al.*, 1996; Grantz *et al.*, 2003). La durée de vie des particules varie énormément, de par la taille des particules (Pryor *et al.*, 1996; Fontan, 2003). Cela varie entre une journée et deux semaines environ dans la troposphère, et jusqu'à un an lorsqu'elles atteignent la stratosphère (Boucher *et al.*, 2013). La météorologie va jouer un rôle important sur la concentration des particules à un endroit donné (Tai *et al.*, 2010; Boucher *et al.*, 2013), particulièrement pour les TSP et les PM₁₀ (Pateraki *et al.*, 2012). D'abord, le facteur ayant le plus d'influence sur les concentrations est la pluie (Tai *et al.*, 2010; Pateraki *et al.*, 2012). Les matières particulaires vont être rabattues, puis se déposer au sol avec la pluie (il s'agit du phénomène de déposition humide). Puis, les températures plus élevées ainsi qu'un système de haute pression vont avoir une influence positive sur les concentrations des particules (Tai *et al.*, 2010; Pateraki *et al.*, 2012). Effectivement, ces phénomènes sont souvent associés à de faibles vents ainsi qu'une inversion de subsidence,

permettant ainsi l'accumulation des polluants dans la basse atmosphère (Tai *et al.*, 2010). Finalement, plus une particule est grosse, plus elle va se déposer près de son lieu d'émission (Grantz *et al.*, 2003). Il s'agit du phénomène de dépôt sec.

Tout comme l'ozone, les particules ont des impacts autant sur le climat, que sur la santé humaine et la biosphère. D'abord, les particules ont un effet direct sur le climat, puisqu'ils sont des éléments refroidissant (Boucher *et al.*, 2013; Roelofs, 2013; Mohapatra *et al.*, 2014). Elles vont réfléchir ou diffuser la lumière, et ce, de manière non négligeable. En effet, selon Boucher *et al.* (2013), la moyenne des modèles de simulation pour l'estimation de l'effet radiatif des aérosols entre 1850 et 2000 serait de $-1,08 \text{ W/m}^2$. Cet effet permet de contrebalancer une partie de la hausse des températures causée par l'augmentation des GES dans l'atmosphère (Boucher *et al.*, 2013). Les particules ont aussi des effets indirects sur le climat. D'abord, certains éléments dans les particules (comme les sulfates) agissent comme des noyaux de condensation (Boucher *et al.*, 2013; Mohapatra *et al.*, 2014). Cela permet donc la formation des nuages bas qui, eux aussi, sont des éléments ayant un effet refroidissant dans l'atmosphère (Boucher *et al.*, 2013; Mohapatra *et al.*, 2014). Ce phénomène est connu sous le nom de « *Cloud albedo effect* » (Andrews, 2010; Berner *et al.*, 2012; Boucher *et al.*, 2013; Mohapatra *et al.*, 2014). Un second effet indirect des particules est connu sous le nom d'« *Albrecht effect* » (Mohapatra *et al.*, 2014). Les particules ont tendance à réduire le nombre de grosses gouttes de pluie au profit de plus petites gouttelettes. Les petites gouttelettes demeurent en suspension dans l'air plus longtemps, puisqu'elles ne sont pas assez volumineuses pour précipiter. Cela se traduit par une durée de vie des nuages plus longue et une augmentation temporelle de l'effet de refroidissement des nuages, ce qui constitue l'« *Albrecht effect* » (Mohapatra *et al.*, 2014). Avec ces effets indirects, l'impact des particules sur le bilan radiatif terrestre total pourrait être entre $-0,6$ à $-2,4 \text{ W/m}^2$ (Roelofs, 2013). Avec les lois antipollution en vigueur, une diminution des particules est attendue, du moins, dans les pays développés (Huang *et al.*, 2014), et la perte du pouvoir réfléchissant qu'il y est associé (Boucher *et al.*, 2013). De plus, l'interaction entre les $\text{PM}_{2.5}$ et les autres polluants à l'étude est importante. D'abord, comme les $\text{PM}_{2.5}$ sont majoritairement issus de la transformation des SO_2 et des NO_x de la forme gazeuse à la forme solide (passant de polluants primaires à un polluant secondaire),

elles partagent des précurseurs avec l'ozone troposphérique (Liao *et al.*, 2008). Il devient alors difficile de réduire l'un des polluants sans faire augmenter l'autre, puisque les concentrations d'ozone augmentent d'une façon inversement proportionnelle avec les concentrations de NO_x (Liao *et al.*, 2008; Lebel *et al.*, 2012). Or, malgré le fait que cette affirmation laisse croire qu'il est impossible de contrôler et diminuer les deux polluants simultanément, Liao *et al.* (2008) affirme dans son étude que les normes de l'EPA pour réduire les émissions de NO_x seront plus efficaces dans les cinq villes de leur étude (qui sont des métropoles américaines) en 2050 qu'en 2001. Et la diminution des NO_x va réduire la concentration des PM_{2.5} en 2050 (Liao *et al.*, 2008).

D'un point de vue sanitaire, les particules sont des polluants très importants. La taille de la particule est déterminante concernant l'impact sur la santé (Charpin, 2004; Lebel *et al.*, 2012). En effet, les PM_{2.5}, en étant plus petite, vont entrer plus profondément dans le système respiratoire et causer plus de dommage que les PM₁₀, qui pénètrent moins profondément (Charpin, 2004).

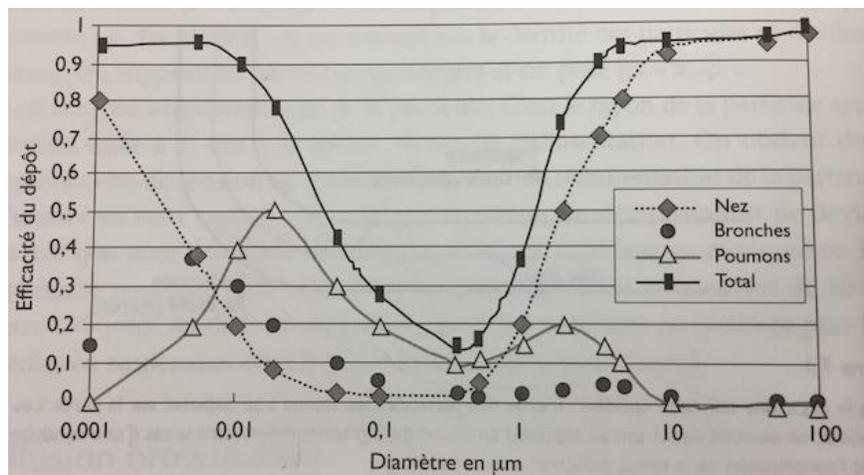


Figure 1.2.1 : Efficacité du dépôt des particules en fonction de leurs diamètres, pour les parties du système respiratoire (Fontan, 2003)

Les plus grosses particules (supérieur à 10 µm) vont être arrêtées par les voies nasales et causer peu de dégâts sur le système pulmonaire (Charpin, 2004; Elichegaray, 2008). La composition des particules est aussi importante, puisqu'elles peuvent transporter des

métaux lourds ou des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), qui sont cancérigènes (Charpin, 2004; Elichegaray, 2008). De plus, il n'existe pas de seuil de concentration sous lequel les particules fines ne représentent aucun risque (Pryor *et al.*, 1996; Lebel *et al.*, 2012). Concrètement, les effets des PM_{2.5} peuvent être, à court terme, une irritation des voies respiratoires, une inflammation des bronches, de l'arythmie et une augmentation de la viscosité sanguine (Lebel *et al.*, 2012). À plus long terme, les conséquences sur la santé sont une diminution permanente de la capacité pulmonaire et une augmentation des décès cardiovasculaires (Lebel *et al.*, 2012). Néanmoins, le plus grand effet des particules sur l'être humain s'effectue de manière indirecte, en agissant sur les écosystèmes et les services écosystémiques (Grantz *et al.*, 2003).

Une fois de plus, les impacts des particules sur les écosystèmes dépendent beaucoup de ses constituants. En plus, les végétaux n'ont pas tous la même résistance, ce qui complexifie la caractérisation des impacts (Beckett *et al.*, 1998; Grantz *et al.*, 2003). Les impacts sont davantage de nature chimique que physique (Grantz *et al.*, 2003). Mis à part lors des forts épisodes de pollution, où il y a une déposition en quantité de particules sur les feuilles (Mohapatra *et al.*, 2014), les effets réfléchissants ne sont pas assez importants pour avoir une influence sur la quantité de lumière reçue par les plantes (Grantz *et al.*, 2003). La modification de l'énergie thermique reçue, en revanche, est suffisante pour avoir un effet négatif sur la productivité primaire (Mohapatra *et al.*, 2014). Finalement, une particule déposée sur une feuille peut entraver les échanges gazeux entre la plante et l'atmosphère, particulièrement les PM₁₀ (Beckett *et al.*, 1998; Mohapatra *et al.*, 2014). D'un point de vue chimique, les particules (en particulier les composantes sulfates et les nitrates) vont modifier la chimie du sol en s'y déposant. Une revue plus détaillée de ces phénomènes sera présentée dans les prochaines sections. Concrètement, la présence de particules, en modifiant la chimie du sol, peut modifier physiologiquement les individus d'un peuplement (Mohapatra *et al.*, 2014), endommager les feuilles par abrasion (Beckett *et al.*, 1998), créer une compétition entre espèces les plus résistantes et les moins résistantes (Mohapatra *et al.*, 2014), diminuer la productivité primaire (Mohapatra *et al.*, 2014) et, selon la phytotoxicité des composantes de la particule fine, la mort de l'individu (Beckett *et al.*, 1998). Les PM_{2.5} en étant plus petite et en interagissant avec d'autres polluants tels l'ozone,

peuvent pénétrées à l'intérieur des plantes et agir de la même manière qu'un herbicide (Grantz *et al.*, 2003). Encore une fois, la capacité de captation des particules par les arbres, tout comme l'ozone précédemment, permet de diminuer la concentration de particules de l'air ambiant, particulièrement en milieu urbain (Beckett *et al.*, 1998). D'abord, en modifiant le trajet des courants d'air en ville ou en permettant une meilleure déposition des particules (Beckett *et al.*, 1998). Puis, les conifères ont la capacité de séquestrer des particules tout au long de l'année, tandis que les feuillus séquestrent beaucoup plus de particules que les conifères, seulement sur une période de temps limité (Beckett *et al.*, 1998). De plus, lorsque les feuilles tombent, une partie des particules se retrouve au sol, accentuant la modification chimique de celui-ci (Beckett *et al.*, 1998). Somme tout, la rentabilité de ce service écosystémique est éprouvée et appliquée dans plusieurs grandes villes au monde (Londres, Chicago), se calculant en millions de dollars par année (Beckett *et al.*, 1998).

1.2.1 Les sulfates

Le sulfate (SO_4^{2-}) est un polluant secondaire dans l'atmosphère, c'est-à-dire qu'il est le produit d'une réaction chimique (Masclat, 2005; Berner *et al.*, 2012). Il se produit lors de l'oxydation du dioxyde de soufre (SO_2) sous forme gazeuse avec un radical OH (Berner *et al.*, 2012). Il est l'un des composants principaux dans les particules (Masclat, 2005; Lebel *et al.*, 2012; Watkins *et al.*, 2013). Il se retrouve habituellement dans les particules entre 0,1 et 1 μm de diamètre (Grantz *et al.*, 2003). Toutefois, ces particules peuvent se combiner ensemble pour former de plus grosses particules et se déposer (Grantz *et al.*, 2003). Les émissions de dioxyde de soufre proviennent soit de sources anthropiques (les industries, la combustion fossile et les feux de biomasse), soit de sources naturelles (les volcans ou le sel de mer) (Berner *et al.*, 2012). Comme les sulfates sont des constituants des particules, les conditions météorologiques effectives concernant les concentrations des particules s'appliquent aussi sur les sulfates. Cependant, l'oxydation du SO_2 en sulfates augmente avec un ciel clair (Vallero, 2008), la chaleur (Tai *et al.*, 2010) et un taux d'humidité plus élevée (Lei *et al.*, 2013). De plus, lors d'évènement de smog (contraction du mot « *smoke* » (fumée) et « *fog* » (brouillard), le niveau de sulfates tend à augmenter tardivement lors de l'évènement, alors que le niveau d'ensoleillement est limité (Fontan,

2003; Quan *et al.*, 2015). Cela serait le résultat de réactions hétérogènes aqueuses à l'intérieur du nuage de smog (Quan *et al.*, 2015).

Les sulfates ont une grande influence sur le climat. En effet, c'est la molécule de sulfate qui a la plus grande propriété réfléchissante parmi les aérosols (Berner *et al.*, 2012; Boucher *et al.*, 2013). Il sert aussi de noyau de condensation pour la formation de nuage, et ainsi produire le phénomène de « *Cloud albedo effect* » (Boucher *et al.*, 2013).

En termes de santé publique, il est très difficile d'établir des liens épidémiologiques forts entre les sulfates et la santé (Charpin, 2004). Les effets des sulfates sur l'humain sont indirects, puisque ses effets sur l'environnement sont plus importants et ses effets sur la santé ne sont pas démontrés. D'abord, les sulfates se jumèlent avec la pluie pour créer le phénomène des pluies acides (Masclat, 2005; Vallero, 2008; Berner *et al.*, 2012). Ce phénomène a pour effet de modifier la chimie des sols (Prietzal *et al.*, 2004). Cela se traduit par une perte de la capacité de rétention des nutriments du sol, réduisant du même coup les nutriments disponibles pour les végétaux (Prietzal *et al.*, 2004). Les pluies acides ont aussi un effet important sur les lacs. En effet, l'action acidifiante des sulfates peut causer le déclin des poissons dans les lacs (Jeffries *et al.*, 2003). Au Canada, les pluies acides ont eu pour effet d'augmenter de manière significative l'acidité de la portion supérieure des sols, un épuisement des nutriments, une accélération de la podzolisation des sols (Prietzal *et al.*, 2004) ainsi qu'une augmentation de la minéralisation de l'azote (Gaudio *et al.*, 2015).

1.2.2 Les nitrates

Le nitrate (NO_3^-) est un polluant secondaire dans l'atmosphère, tout comme l'ozone et les sulfates (Masclat, 2005; Berner *et al.*, 2012). Les nitrates se forment lorsqu'une molécule de dioxyde d'azote (NO_2) interagit avec un radical OH pour former une molécule HNO_3 . Cette molécule se dissocie ensuite avec l'eau pour former une molécule de nitrate (Berner *et al.*, 2012). Les nitrates, avec les sulfates et l'ammonium, font partie des constituants principaux des particules (Masclat, 2005; Berner *et al.*, 2012). Les molécules azotées contenues dans les particules sont extrêmement importantes dans le cycle de l'azote

(Vallero, 2008; Berner *et al.*, 2012). En effet, l'azote atmosphérique (N_2), bien qu'il s'agisse d'une composante majoritaire de l'atmosphère (autour de 78% de la composition de l'air ambiant), est très stable chimiquement (Vallero, 2008; Berner *et al.*, 2012). De ce fait, il est plus facile, pour les organismes fixateurs d'azote, d'utiliser l'azote contenu dans les particules afin de compléter le cycle de l'azote (Berner *et al.*, 2012; Tremblay *et al.*, 2015). Le précurseur principal des nitrates, soit les NO_x peut être d'origine anthropique ou naturelle. La source anthropique est principalement la combustion interne d'un moteur à combustion (Masclat, 2005; Berner *et al.*, 2012). De plus, moins la combustion interne est efficace, plus les émissions de NO_x sont grandes (Elichegaray, 2008; Huang *et al.*, 2014).

Les interactions des nitrates avec l'atmosphère sont plus complexes que celles des sulfates. D'abord, les sulfates et les nitrates sont en « compétition » dans l'atmosphère (Lei *et al.*, 2013). Il n'y a pas suffisamment d'éléments basiques pour tous les éléments acides à l'intérieur de l'atmosphère (Lei *et al.*, 2013). Cet élément basique est habituellement l'ammonium (NH_4^+) (Lei *et al.*, 2013). L'association ammonium-sulfate se produit plus facilement que l'association ammonium-nitrate (Lei *et al.*, 2013). Comme démontré dans l'étude de Lei *et al.* (2013), la concentration de nitrates est plus directement liée à la concentration des sulfates qu'à la concentration d'oxyde d'azote, son précurseur (Liao *et al.*, 2008; Lei *et al.*, 2013). Dans une étude visant à comparer les dépôts d'azote sur deux sites, un en milieu urbain et un en milieu rural, les résultats montrent qu'il y avait plus de dépôts d'azote sur le site en milieu rural que sur le site en milieu urbain, même s'il y avait plus de NO_x en milieu urbain qu'en milieu rural (Beyn *et al.*, 2015). Les auteurs, n'ayant pas de réponses concluantes, ont émis l'hypothèse que le surplus de NO_x (quoiqu'ils ne l'aient pas mesuré dans l'étude) provenait de la combustion des moteurs des bateaux voyageant au large du site en milieu rural (Beyn *et al.*, 2015). Or, l'hypothèse de Lei *et al.* (2013) peut être aussi une explication plausible. De plus, dans une étude sur les dépôts humides des nitrates aux Pays-Bas, malgré la diminution des émissions précurseurs de nitrates, celui-ci ne diminue pas autant que les dépôts humides de sulfates sur la durée des données, qui était de 16 ans (van der Swaluw *et al.*, 2011). Les nitrates sont aussi des particules réfléchissantes (Berner *et al.*, 2012; Boucher *et al.*, 2013). Ils sont néanmoins moins puissants que les sulfates (Berner *et al.*, 2012). Ils peuvent aussi servir de noyau de

condensation, tout comme les sulfates et produire le « *Cloud albedo effect* » (Berner *et al.*, 2012). Les effets sur la santé des nitrates sont, tout comme les sulfates, très difficiles à établir, puisqu'il est laborieux d'isoler seulement les effets des nitrates à l'intérieur des effets des particules fines (Charpin, 2004).

D'un point de vue écologique, les nitrates ont des effets très importants. Comme mentionné précédemment, les nitrates atmosphériques font partie intégrante du cycle de l'azote. Comme l'azote est un élément essentiel pour la vie, autant végétale qu'animale (Berner *et al.*, 2012), il est aisé de croire que l'impact de ce surplus serait positif. Néanmoins, le tout est plus complexe. En effet, les nitrates sont connus leurs effets, d'abord eutrophiant, puis, dans une moindre mesure, acidifiants (van der Swaluw *et al.*, 2011). Le surplus d'azote est l'un des facteurs qui diminuent la biodiversité (Payne *et al.*, 2013; Gaudio *et al.*, 2015). Malgré un surplus d'azote, certaines espèces végétales ne peuvent tout simplement pas absorber au-delà d'un certain seuil d'azote, tels les conifères (Grantz *et al.*, 2003). D'autres espèces, plus opportunistes, vont absorber le surplus d'azote pour augmenter leur compétitivité et dominer, tels les feuillus (Grantz *et al.*, 2003). Cela se traduit par une croissance de certaines espèces, au détriment de d'autres, ce qui créer un déséquilibre dans l'écosystème et ultimement, une perte de biodiversité (Grantz *et al.*, 2003). De plus, avec une augmentation des dépôts azotés, il peut y avoir saturation de l'azote dans le sol (Grantz *et al.*, 2003). Cette saturation crée une acidification des sols, une perte de rétention des nutriments, une lixiviation des nutriments, une augmentation permanente d'azote dans les feuilles au détriment du phosphore, une réduction de la productivité causée par la perturbation des fonctions physiologiques, une diminution de la biomasse racinaire, une perte de la qualité de l'eau et une augmentation de la nitrification de l'azote (Grantz *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2011). En ce qui concerne le processus de nitrification, Gaudio (2015), conclut qu'avec les changements climatiques, les endroits où les modélisations prévoient une augmentation de la température et de l'humidité vont aussi avoir une augmentation de la nitrification. En effet, le cycle de l'azote est directement touché par les conditions climatiques (Gaudio *et al.*, 2015). Il va donc avoir une accélération des effets néfastes du surplus d'azote dans ces zones. Par contre, aux endroits où les modélisations prévoient plus

de sécheresses, le manque d'eau risque de contrebalancer les effets négatifs du surplus d'azote (Gaudio *et al.*, 2015).

En résumé, une augmentation d'azote à court terme signifie une augmentation de la croissance et de la productivité de certaines espèces, tandis qu'à long terme, la saturation d'azote est synonyme de perte de productivité et de biodiversité. Néanmoins, les études se contredisent concernant l'augmentation de cette productivité, du moins, dans un premier temps, ainsi que son impact sur la séquestration des gaz à effets de serre (Liu *et al.*, 2011). Dans le cas du Québec, où la limite nordique des feuillus tend à remonter de plus en plus vers le nord et où les modélisations prévoient un temps plus chaud et plus de pluie dans toutes les écorégions (Berteaux *et al.*, 2014), il est possible qu'une augmentation des dépôts azotés par les nitrates atmosphériques accélère le processus de migration, modifiant ainsi la biodiversité du Québec.

1.3 Les rétrotrajectoires

Une rétrotrajectoire peut se définir comme étant le parcours inverse d'une parcelle d'air de son point d'arrivée jusqu'à son point d'origine à un moment donné (Leduc, 1998). Les rétrotrajectoires sont de plus en plus utilisées dans les analyses de la qualité de l'air (Saylan *et al.*, 2009; Hondula *et al.*, 2010; Lu *et al.*, 2012). Précédemment, elles servaient à déterminer le mouvement des parcelles d'air, dans l'optique d'une meilleure connaissance des caractéristiques climatiques d'un lieu. Plus spécifiquement, cette méthode est utilisée dans diverses études au Canada. Une fois de plus, elles sont utilisées pour déterminer les sources d'un polluant atmosphérique (Lin *et al.*, 1997; Owega *et al.*, 2004). Pour calculer les rétrotrajectoires, il existe essentiellement deux méthodes (Hondula *et al.*, 2010). La première méthode consiste à suivre le trajet inverse d'une parcelle d'air en se basant sur la vitesse du vent et sa direction (Leduc, 1998; Hondula *et al.*, 2010). En se basant sur les données d'un modèle météorologique numérique, il devient alors possible de savoir quelles sont la vitesse, l'altitude et la direction de la parcelle d'air à un moment déterminé. Il suffit alors de déterminer un intervalle de temps (dépendamment de la précision du modèle) avant de modifier la direction du vent (Dion, 1998). Cet intervalle est habituellement de 6 heures pour les rétrotrajectoires du Canada (Leduc, 1998; Johnson *et al.*, 2007; Environnement

Canada *et al.*, 2014). Cette méthode est davantage utilisée dans les études de courte durée (quelques jours tout au plus) (Hondula *et al.*, 2010). La seconde méthode nécessite plus d'information sur la parcelle d'air. En effet, la méthode de la classification synoptique spatiale (spatial synoptic classification (SSC)) permet de retracer le point d'origine d'une parcelle d'air en étudiant des facteurs synoptiques journaliers à l'intérieur de celle-ci comme la composition de la pluie et la pression atmosphérique (Hondula *et al.*, 2010). Les classifications diffèrent selon les sources et les degrés de précision. Les classes d'air de base, pour l'Amérique du Nord, sont les masses d'air continental arctique, maritime arctique, polaire maritime, polaire continental, tropical maritime. (Hondula *et al.*, 2010; Aguado *et al.*, 2013).

1.4 Résumé de la revue littéraire

Les impacts de ces polluants sont divers et non négligeables. L'ozone et les particules ont des impacts sur la santé, sur les écosystèmes ainsi que sur le climat. Les sulfates et les nitrates sont, quant à eux, beaucoup plus nocifs pour l'environnement que sur la santé (du moins, selon les études épidémiologiques). Indirectement, ces effets se répercutent sur l'humain. De plus, ces polluants s'influencent les uns sur les autres et leurs interactions avec les différentes sphères terrestres sont hautement complexes. L'ozone, qui est un gaz à effet de serre puissant, tend à augmenter dans les régions urbaines et diminuer dans les régions rurales tandis que les émissions de son précurseur principal, les NO_x , tendent à diminuer. La diminution des concentrations de NO_x n'est pas synonyme d'une diminution des concentrations de nitrates, qui varie selon les concentrations de sulfates. Ces variations vont avoir une influence sur les concentrations de $\text{PM}_{2.5}$. Comme les concentrations du précurseur des sulfates diminuent (SO_2), les concentrations de sulfates diminuent aussi, ce qui favorise la formation des nitrates. La figure 1.4.1 permet de schématiser les interrelations entre les divers polluants à l'étude.

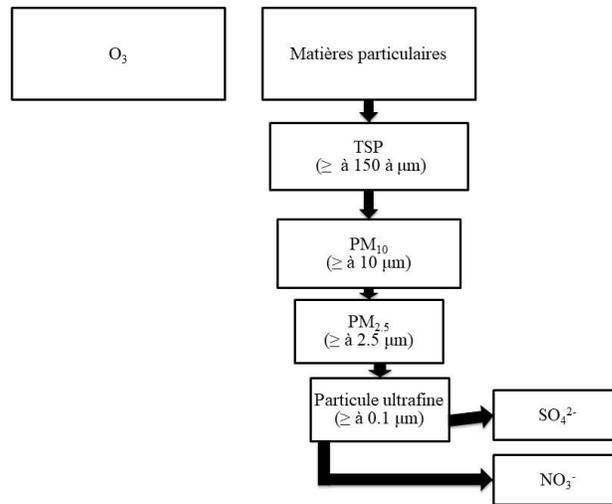


Figure 1.4.1 : Schéma des interrelations entre les polluants à l'étude

1.5 Problématique de recherche

L'état des connaissances des polluants atmosphériques augmente partout autour du globe. Les études épidémiologiques, biologiques et climatiques permettent de bien cerner les diverses propriétés des polluants et leurs impacts sur la santé humaine et sur l'écosystème. Les particules et aérosols sont des polluants dont les effets climatiques restent difficiles à modéliser, puisqu'ils interagissent de manière complexe avec l'environnement. Les diverses études montrent le caractère complexe de la formation de l'ozone troposphérique ainsi que des interactions entre l'ozone, les particules, les sulfates, les nitrates et leurs précurseurs. Ils ont des effets importants sur la biosphère et sur l'atmosphère. En plus, les polluants à l'étude ont des impacts sur les changements climatiques. Et les changements climatiques ont aussi un impact sur la formation, la répartition et les concentrations des polluants. Somme toute, les conséquences de la pollution sont relativement bien étudiées. Cependant, l'état des connaissances de ces polluants au Québec n'est plus à jour. En effet, les dernières données analysées concernant les particules fines ($PM_{2.5}$) et l'ozone troposphérique remontent à 2009, à notre connaissance (Lebel *et al.*, 2012). Il existe des études plus récentes qui regardent la pollution en lien avec d'autres sujets d'étude et une échelle géographique plus fine (Goldberg *et al.*, 2013). Ces données sont issues d'analyse portant essentiellement sur la qualité de l'air par rapport à la santé publique. En ce qui

concerne les TSP, les PM₁₀, les sulfates et les nitrates, il n'y a aucune analyse de ces polluants pour le Québec, bien que leurs impacts sur la nature soient non négligeables.

Dans ce cadre, un bilan temporel et spatial de ces polluants permettrait de mettre à jour le portrait de la qualité de l'air au Québec. La mise à jour des données sur l'ozone et des PM_{2.5} ainsi l'analyse des données des TSP, des PM₁₀, des sulfates et les nitrates qui n'ont jamais été dépouillés contribueraient à une meilleure connaissance de la qualité de l'air au Québec. Puis, cette étude peut servir d'aide à la décision. En cernant les positions géographiques problématiques et en intégrant les rétrotrajectoires, elle permet aux dirigeants d'agir de manière spécifique contre les sources de pollutions atmosphériques.

Ceci introduit la question de la recherche, qui se divise en deux grandes parties. D'abord, est-ce que la qualité de l'air au Québec par rapport aux polluants à l'étude s'est améliorée? Deuxièmement, d'où provient la pollution sur une plus longue distance?

1.6 Objectif général et objectifs spécifiques

Pour s'assurer de bien répondre aux questions de recherche, il est important de définir des objectifs clairs et précis. L'objectif principal de ce mémoire est de dresser un bilan de l'évolution des polluants O₃, TSP, PM₁₀, PM_{2.5}, SO₄²⁻ et NO₃⁻ sur le territoire québécois. Pour y parvenir, deux grands objectifs spécifiques ont été identifiés.

Le premier objectif spécifique consiste à caractériser et décrire l'état et les dynamiques des polluants sur le territoire à l'étude. Pour y parvenir, plusieurs sous-objectifs ont été identifiés. D'abord, analyser les données pour chaque station afin d'établir la tendance à long terme. Le deuxième sous-objectif consiste à examiner les différences entre les saisons et/ou les différences diurnes/nocturnes afin d'établir des cycles intra-annuels de façon à analyser les cycles particuliers de chaque contaminant. Cela permettra d'avoir un bilan des polluants beaucoup plus complet et détaillé, permettant de mieux comprendre les dynamiques journalières et saisonnières des polluants. Par la suite, le troisième sous-objectif consiste à vérifier s'il existe des différences entre les dépassements de normes des

concentrations des polluants en milieu urbain et en milieu rural. Le quatrième sous-objectif est de définir une catégorisation des stations afin de regarder comment l'environnement immédiat influence les concentrations de polluants.

Le second objectif spécifique consiste à évaluer la provenance des polluants de l'extérieur du Québec (soit le reste du Canada et des États-Unis) pour l'O₃ et les PM_{2.5}. Cet objectif permettra de répondre à la deuxième question de recherche.

1.7 Hypothèses

Tout comme la question de recherche se divise en deux parties distinctes, il y a deux grandes hypothèses de recherche, chacune concernant l'une des questions de recherche. D'abord, la première hypothèse de recherche se décrit ainsi : le bilan de la qualité de l'air au Québec montre une nette diminution des concentrations de SO₄²⁻ et une stagnation ou une légère diminution des concentrations de NO₃⁻. Les concentrations des TSP et des PM₁₀ suivent la même tendance des PM_{2.5}, soit celui de la diminution, tandis que les concentrations d'O₃ suivent leur tendance à la diminution en milieux ruraux et à l'augmentation en milieux urbains.

Cette hypothèse se base, premièrement, sur les études spécifiant que la diminution de la concentration de SO₄²⁻ diminue de manière linéaire avec le SO₂ (Lei *et al.*, 2013; Gaudio *et al.*, 2015). En s'appuyant sur les données de Lebel *et al.* (2012), il est possible de voir que les concentrations de SO₂ sont en diminution au Québec. Puisque le SO₂ diminue, produisant ainsi moins de SO₄²⁻, la formation de NO₃⁻ pourra prendre un peu plus d'ampleur, ayant une plus grande disponibilité d'élément basique (Lei *et al.*, 2013). Toutefois, puisqu'il y a aussi une diminution des NO_x (Lebel *et al.*, 2012), la concentration des nitrates ne devrait donc pas varier énormément dans le laps de temps de l'étude. En ce qui concerne les TSP et PM₁₀, puisque les concentrations de PM_{2.5} diminuent dans la province, il est plus que plausible que les concentrations des TSP et des PM₁₀ diminuent aussi (Lebel *et al.*, 2012). Puis, les concentrations de PM_{2.5} devraient suivre la même tendance qu'entre 1998 et 2009, soit la tendance à la diminution. Néanmoins, il est aussi

probable que la tendance change, puisqu'à partir de 2006, les concentrations des PM_{2.5} semblent se stabiliser (Lebel *et al.*, 2012). Finalement, les concentrations d'O₃ ayant diminué dans les régions rurales jusqu'en 2009, elles devraient continuer de suivre cette tendance, à moins d'une augmentation des NO_x émis près des régions rurales ou bien par des conditions météorologiques favorables à la formation d'O₃ (Lebel *et al.*, 2012). Dans les milieux urbains, comme la tendance est à l'augmentation des concentrations d'O₃ par une diminution des émissions des NO_x, cette tendance devrait normalement continuer d'augmenter, à moins d'une augmentation de la concentration des NO_x en villes ou par des conditions météorologiques défavorables à la formation d'O₃ (Masclat, 2005; Lebel *et al.*, 2012). Il est donc très peu probable que l'ozone troposphérique en milieux urbains et en milieux ruraux suivent une tendance identique, puisque les facteurs qui jouent sur les concentrations sont différents et varient différemment. Néanmoins, rien ne porte à croire que l'évolution des concentrations d'ozone en milieux urbains et ruraux va varier de leurs tendances actuelles (soit d'une augmentation pour l'ozone en milieux urbains et une diminution pour l'ozone en milieux ruraux).

La deuxième hypothèse se décrit ainsi : la provenance des polluants émis hors du territoire du Québec voyageant à l'intérieur d'une parcelle d'air sur le Québec provient essentiellement des États-Unis.

Cette hypothèse se base principalement sur le rapport d'étape de 2012 sur la qualité de l'air au Canada-États-Unis, produit par la Commission mixte internationale. Selon ce rapport, les émissions des polluants précurseurs des nitrates, des sulfates et de l'ozone ont diminué grandement depuis 1990, dans un rayon de 500 km de part et d'autre la frontière (Commission mixte internationale, 2013). Par exemple, les émissions de SO₂ (précurseur des sulfates) ont diminué de 67 % aux États-Unis et 57 % au Canada (Commission mixte internationale, 2013). Dans les faits, les deux pays se sont entendus à des plafonds d'émissions pour chacun des polluants précurseurs, dans différentes sphères d'émissions (soit le transport, les industries, la production d'électricité) à ne pas dépasser. Puis, les émissions des polluants précurseurs ont aussi diminué sur le territoire canadien, avec des

plafonds d'émission plus bas que les États-Unis. L'hypothèse la plus probable est qu'avec la diminution des émissions des polluants précurseurs au Canada et aux États-Unis, la provenance des polluants qui voyageant à l'intérieur d'une parcelle d'air ont comme provenance les États-Unis.