



# **Caractérisation de l'aérosol atmosphérique en milieu urbain**

Rapport final

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

*O.BLANCHARD*

*AIRE*

*Direction des Risques Chroniques*

*Convention 115/2003*

**DECEMBRE 2003**

# Caractérisation de l'aérosol atmosphérique en milieu urbain

Rapport final

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

**DECEMBRE 2003**

**CONVENTION 115/2003**

FINANÇÉE PAR LA DIRECTION DES PREVENTIONS DES POLLUTIONS ET DES RISQUES  
(DPPR)

**R.AUJAY - M.ROSE - O.LE BIHAN - B.BESSAGNET - O.BLANCHARD**

**P.GARNOUSSI - H.MARFAING (AIRPARIF)**

**S.LEMEUR - V.DELMAS (AIRNORMAND)**

Ce document comporte 48 pages

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	O.Le Bihan - O.Blanchard	R.Perret	M.Ramel
<b>Qualité</b>	Direction des Risques Chroniques	Direction des Risques Chroniques	Direction des Risques Chroniques
<b>Visa</b>			

## TABLE DES MATIERES

<b>1. RÉSUMÉ .....</b>	<b>3</b>
<b>2. INTRODUCTION .....</b>	<b>4</b>
<b>3. PREMIERE PARTIE : ÉTUDE D'UN FACTEUR CORRECTIF.....</b>	<b>5</b>
3.1 rappel des travaux antérieurs.....	5
3.2 nature des essais .....	5
3.3 description des échantillonneurs .....	6
3.4 assurance et contrôle qualité.....	10
3.5 résultats.....	11
3.6 discussion .....	20
<b>4. DEUXIEME PARTIE : ÉTUDE DES ÉPISODES HIVERNAUX.....</b>	<b>24</b>
4.1 objectifs .....	24
4.2 nature des essais .....	24
4.3 analyses chimiques.....	25
4.4 résultats et discussion .....	25
<b>5. TROISIEME PARTIE : GRANULOMÉTRIE DE L'AÉROSOL URBAIN ..</b>	<b>32</b>
5.1 introduction .....	32
5.2 motivation.....	32
5.3 évolution du projet .....	36
5.4 présentation de la campagne.....	36
5.5 résultats.....	39
5.6 conclusion.....	47
<b>6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>48</b>

## 1. RESUME

---

Les mesures réalisées sur le site de Gennevilliers, au cours d'une année, montrent que les écarts entre le TEOM 50°C et la méthode gravimétrique de référence peuvent être très variables. En outre, les ratios Partisol/TEOM les plus forts ont été observés notamment en hiver lors d'épisodes très particuliers et sont principalement conditionnés par la composition chimique de l'aérosol. Ces observations témoignent que **l'application d'un facteur correctif défini de manière empirique ne peut pas être scientifiquement défendue**. Dans ce contexte, nous avons donc privilégié **la recherche d'une solution instrumentale**. Les mesures réalisées avec un TEOM équipé du système FDMS ont mis en évidence une très bonne équivalence avec la méthode de référence gravimétrique et ceci indépendamment de la période des mesures (été ou hiver), des concentrations observées (faibles ou élevées) ou de la composition chimique de l'aérosol (présence ou non des composés volatils). Enfin, l'homogénéité relative des concentrations PM<sub>10</sub> sur les sites de fond de la région Ile de France permet d'envisager une solution corrective des données tout en limitant le coût d'une nouvelle instrumentation pour les AASQA. En effet, une correction des TEOM 50°C disposés en stations, sur une échelle régionale prédéfinie, pourrait être réalisée à partir d'un TEOM équipé du système FDMS disposé sur un site de référence. Au préalable, cette proposition de **correction régionale à partir d'un site témoin** doit être validée en disposant, sur différents sites, plusieurs TEOM équipés du système FDMS et en étudiant les ratios FDMS/TEOM 50°C. En collaboration avec AIRPARIF, nous proposons de réaliser ces essais en 2004 en équipant trois sites répartis en Ile de France.

Une étude particulière des épisodes hivernaux de pollution particulaire a été mise en œuvre en instrumentant trois sites répartis sur une échelle géographique suffisamment large pour quantifier l'impact spatial du phénomène. Au cours de cette campagne, deux épisodes, avec des concentrations particulières élevées, ont été observés le 22 février et le 21 mars 2003. Ces épisodes ont fait l'objet d'une étude prospective particulière dans le cadre de l'exploitation des données par un modèle de Chimie-Transport à l'échelle continentale et régionale. L'objectif était de démontrer la pertinence de tels outils dans la prévision et la compréhension des épisodes de pollution de cette nature. Le traitement des données issues des deux épisodes a permis une première validation à l'échelle régionale des composés formant l'aérosol. Cette étude a été réalisée à l'INERIS (*INERIS DRC-BBe-03-45600-135, convention LCSQA 115/2003*).

Enfin, une étude granulométrique de l'aérosol dans la gamme 10 nm – 500 nm a été effectuée durant 5 semaines, au niveau de la station de fond de Gennevilliers. L'étendue de la concentration en nombre (10 nm – 500 nm) va essentiellement de 5.000 à 35.000 p.cm<sup>-3</sup>. Un cycle journalier est observé, suggérant un impact fort des activités anthropiques, et probablement, du trafic. On observe par ailleurs la dissociation, au sein de la classe des particules submicroniques, entre d'une part les particules ultrafines (10 – 100 nm), dominant la concentration en nombre et douées d'une certaine « autonomie », et d'autre part les particules « fines » (100 – 500 nm) étant à même de jouer un rôle non-négligeable en terme massique, et de ce fait présentant un lien net avec la fraction PM<sub>2.5</sub>.

## 2. INTRODUCTION

---

Le programme pilote national sur les particules en suspension a été lancé par l'ADEME en 2000. Les objectifs ont été définis de manière à appliquer les exigences décrites dans la directive 1999/30/CE et qui nécessitent la mise en œuvre de mesures  $PM_{10}$  et  $PM_{2.5}$ . Au-delà de cet objectif, des mesures comparatives ont été menées sur la fraction  $PM_{10}$  entre mesures gravimétriques (mesure de référence) et mesures automatiques (TEOM) afin de répondre à l'engagement des Etats membres sur l'application d'un facteur correctif éventuel. Les premiers résultats de ces essais témoignent de la difficulté à quantifier l'aérosol ambiant et à fixer un facteur correctif aux données du TEOM.

En 2003, nos travaux ont été basés sur la définition d'un facteur correctif mais également sur une meilleure connaissance de l'aérosol atmosphérique en milieu urbain. Les travaux ont été menés sur les trois axes suivants :

- les travaux d'intercomparaison entre le TEOM et la mesure gravimétrique ont été poursuivis en collaboration avec AIRPARIF sur la station de Gennevilliers. Afin de mieux comprendre les écarts observés lors des campagnes précédentes et d'adopter un facteur correctif éventuel pour les mesures du TEOM, un suivi en continu des concentrations a été réalisé en mettant en œuvre un TEOM de nouvelle génération (TEOM équipé du système FDMS), permettant de prendre en compte la perte des composés les plus volatils, se produisant avec le TEOM classique fonctionnant à 50°C. En parallèle, l'analyseur de nitrates 8400 de R&P, a été associé à ces mesures. Le dispositif instrumental a été complété par un TEOM classique et une mesure gravimétrique avec un Partisol Plus.
- en terme de caractérisation chimique, l'objectif a été concentré sur une meilleure connaissance des processus de transformation des gaz en particules et leur impact sur les épisodes de fortes concentrations. En collaboration avec AIRPARIF et AIRNORMAND, trois sites ont été instrumentés: deux sites urbains de fond (Paris et Rouen) et un site rural (Prunay). Un suivi particulier des concentrations en nitrates et sulfates particuliers ainsi que les concentrations en ammonium a été réalisé. Les données ont permis notamment de renforcer la capacité d'interprétation en introduisant l'utilisation de modèles. Ces travaux font l'objet d'un rapport distinct (B.Bessagnet -INERIS DRC-BBe-03-45600-135).
- du point de vue dimensionnel (distribution en taille) : une caractérisation ponctuelle de la granulométrie du sulfate, ammonium et nitrate particuliers a été réalisée sur le site de Gennevilliers, en soutien au deuxième axe de cette étude et aux travaux de modélisation; une caractérisation de la granulométrie de l'aérosol entre 0.01 et 0.5  $\mu m$  a été réalisée en continu, durant 5 semaines, sur le site de Gennevilliers ; ceci a permis, d'une part, de caractériser l'exposition à ce type de particules, et d'autre part, d'étudier le niveau de corrélation avec les techniques totales ( $PM_{10}$  et  $PM_{2.5}$ ).

### **3. PREMIERE PARTIE : ETUDE D'UN FACTEUR CORRECTIF**

---

#### **3.1 RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS**

L'étude menée par AIRPARIF et l'INERIS, en 2000 et 2001, a permis de mesurer les concentrations particulières PM<sub>10</sub> et PM<sub>2.5</sub> sur quatre sites situés en région parisienne (trois sites urbains de fond et un site de type trafic). Sur chaque site les concentrations mesurées par un analyseur en continu de type TEOM et celles obtenues à partir d'échantillonneurs manuels (prélèvement sur filtre et analyse gravimétrique en laboratoire) de type Partisol ont été comparées (O.Blanchard, rapport INERIS – convention 41/2000).

D'une manière générale, les données du TEOM étaient plus faibles que celles du Partisol Plus. En hiver, les résultats étaient moins bien corrélés et les ratios Partisol / TEOM étaient les plus forts (> à 1,3 sur les trois sites urbains de fond). En été les ratios étaient plus faibles (< à 1,1 sur les quatre sites).

Les corrélations entre les mesures du TEOM et celles du Partisol ont été explorées par de nombreuses études qui attribuent, principalement, la divergence des résultats aux conditions d'échantillonnage du TEOM (Green, 2001 ; Muir, 2000 ; APEG, 1999 ; Allen, 1997). En effet, dans sa configuration standard, le TEOM collecte un aérosol sur un filtre chauffé à 50°C ce qui peut expliquer en partie la perte, par évaporation, des composés les plus volatils, comme le nitrate d'ammonium et d'autres composés organiques. L'influence du nitrate d'ammonium sur les mesures du TEOM a été confirmée sur les sites parisiens et notamment sur le site de Quillebeuf en Normandie (O.Blanchard, rapport INERIS – convention 31/2002). Comme nous l'avons constaté, les différences entre les deux méthodes varient d'un site à l'autre, mais également pour un même site en fonction de la période d'échantillonnage avec une très forte influence de la composition chimique de l'aérosol.

Ces observations témoignent donc de la difficulté à appliquer un facteur correctif aux données du TEOM. Dans ce contexte, nous avons poursuivi nos travaux sur le site de Gennevilliers afin de mieux comprendre les écarts observés et argumenter notre décision sur le choix éventuel d'un facteur correctif.

#### **3.2 NATURE DES ESSAIS**

Les essais ont été programmés sur la station de Gennevilliers. Plusieurs types d'échantillonneurs ont été installés sur le site :

- un échantillonneur Partisol plus équipé d'une tête PM10,
- un TEOM 1400 AB équipé d'une tête PM10,
- un TEOM 1400 AB équipé du système FDMS R&P 8500 et d'une tête PM10,
- un analyseur en continu de nitrate particulière R&P 8400 N.

Les essais ont consisté à comparer les concentrations gravimétriques obtenues à partir du Partisol Plus à celles des TEOM tout en observant les concentrations en nitrates sur le site.

La durée d'échantillonnage du Partisol Plus a été fixée à 24 heures, ce dernier a été installé à l'intérieur de la station afin limiter les pertes éventuelles des composés volatils sur le filtre de collection lors de la phase d'échantillonnage et de stockage des filtres dans l'échantillonneur (7 jours). Des filtres en Téflon (R2PJ047, Gelman Sciences) d'un diamètre de 47 mm et d'une porosité de 2 $\mu$ m ont été utilisés pour les essais. Les analyses gravimétriques ont été effectuées à l'INERIS dans une chambre de pesée contrôlée en température ( $20 \pm 1$ )°C et en humidité relative de ( $50 \pm 3$ )%. Les filtres ont été pesés sur une microbalance METTLER Toledo, modèle MT5 (précision d'affichage  $\pm 1$   $\mu$ g). Chaque filtre a été pesé deux fois, avec une période de 24 heures entre chaque pesée.

Les mesures sur le site ont débuté en septembre 2002 et ont été arrêtées en août 2003. Elles couvrent une période suffisamment longue de manière à prendre en compte l'influence saisonnière et cerner notamment les épisodes de forte pollution particulaire marqués par les concentrations importantes en nitrates d'ammonium. En effet, ces épisodes sont généralement observés au cours de la période hivernale et peuvent influencer fortement la mesure du TEOM et celle du Partisol.

### 3.3 DESCRIPTION DES ECHANTILLONNEURS

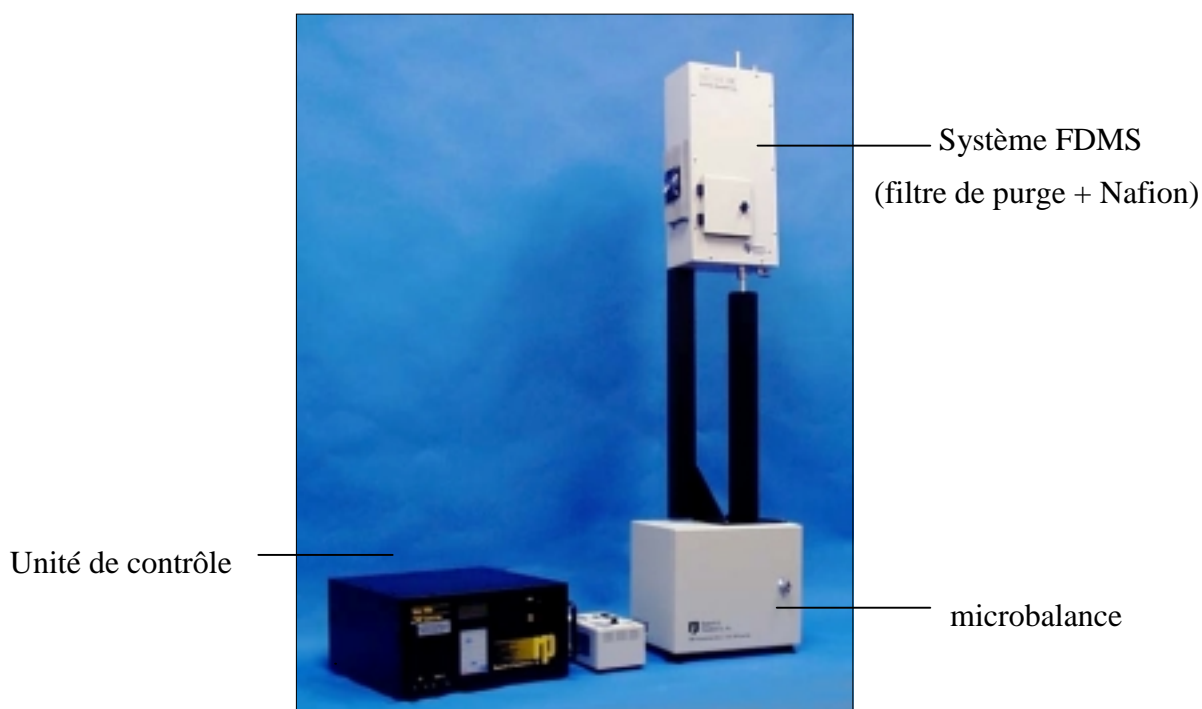
#### 3.3.1 TEOM équipé du système FDMS 8500

Le TEOM équipé du système FDMS R&P 8500 (Filter Dynamics Measurement System) a été développé par Rupprecht & Patashnick dans le but de quantifier les fractions particulaires volatile et "non volatile" (<http://www.rpco.com/products/ambprod/amb8500/index.htm>). Le système est adaptable sur tous les TEOM 1400 AB (figure 1).

Le principe du FDMS 8500 est basé sur une mesure alternée des concentrations en particules selon le principe suivant :

- l'aérosol ambiant est sélectionné au moyen d'une tête d'échantillonnage PM<sub>10</sub> ou PM<sub>2.5</sub>, à un débit de 3 litres / min, puis acheminé vers un système de déshumidification SES (Sample Equilibration System) composé d'une membrane Nafion. Ce dispositif permet de déshydrater les particules avec une humidité relative de l'échantillon à 20 % environ. La température de chauffage du dispositif de filtration est abaissée dans ces conditions à 30 °C, contre 50 °C pour un TEOM classique. Dans ces conditions, la volatilisation éventuelle des composés volatils est, en théorie, réduite.
- au moyen de la vanne séquentielle, l'air échantillonné est dirigé de manière alternée (changement toutes les 5 minutes), soit vers le système de filtration de la microbalance (mode échantillonnage), soit vers un système de purge composé d'un filtre à haute efficacité (mode purge) dont le but est de retenir toutes les particules et de laisser passer vers le système de filtration de la microbalance uniquement un air propre (figure 2). En outre, le filtre de purge est refroidi à une température de 4°C de manière à limiter la diffusion des composés volatils vers le filtre de la microbalance.

- La concentration massique est mesurée au moyen de la microbalance. Durant les 5 minutes en mode échantillonnage, la concentration massique mesurée correspond à la mesure d'un TEOM qui serait équipé du système SES. Durant les 5 minutes en mode purge, on enregistre la perte de masse du filtre qui correspond en fait à la perte éventuelle des composés les plus volatils. En l'absence de ces derniers, le filtre n'enregistre pas de perte de masse durant cette période, à l'inverse lorsque ces composés sont présents dans l'aérosol atmosphérique on va observer une perte de masse qui va être proportionnelle à leur concentration. Cette perte de masse est ensuite ajoutée à la concentration obtenue en mode échantillonnage pour donner en définitif une concentration des fractions volatile et non volatile. Ceci tient compte de l'hypothèse que la concentration et la composition de l'aérosol atmosphérique sont relativement constante sur un pas de temps de 5 minutes.



*figure 1 : vue d'ensemble du TEOM équipé du système FDMS*



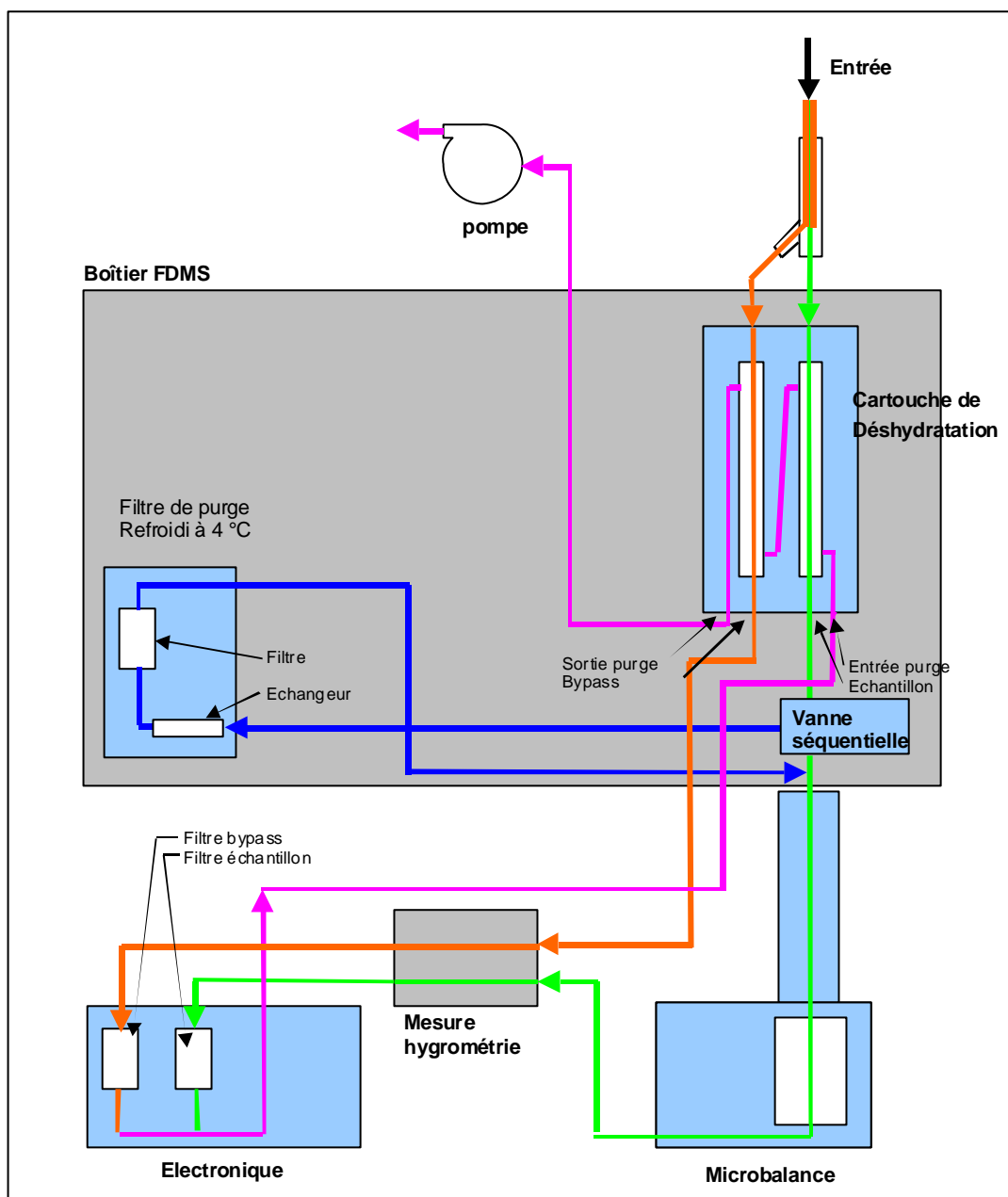


Figure 2 : schéma du TEOM équipé du système FDMS

### 3.3.2 Analyseur de nitrate particulaire

L'analyseur de nitrate particulaire R&P 8400 N, a été développé pour une mesure automatique de la fraction fine du nitrate particulaire avec un temps de résolution équivalent à 10 minutes (<http://www.rpco.com/products/ambprod/amb8400n/index.htm>). La méthode a été développée à partir des travaux de Stolzenburg et Hering (2000).

L'analyseur fonctionne selon le principe suivant :

- en amont de l'analyseur, on trouve un impacteur dont le rôle est de sélectionner les particules inférieures à 2,5  $\mu\text{m}$ . Celles-ci passent ensuite au travers un dénudeur de carbone en nid d'abeilles, afin de limiter l'effet de gaz interférant comme le  $\text{HNO}_3$ . Les particules passent ensuite dans un système d'humidificateur composé d'un tube Nafion afin de limiter les rebonds lors de la phase de collection. Elles sont ensuite échantillonnées dans une cellule de collection et d'analyse par impaction sur un collecteur métallique NiChrome. L'ensemble, impacteur, dénudeur, humidificateur et cellule de collection et d'analyse, est abrité dans un environnement clos et ventilé. La température et l'humidité relative sont contrôlées entre l'humidificateur et la cellule de collection,
- Les particules ainsi échantillonnées dans la cellule de collection, vont être soumises à une vaporisation intense résultante d'une décharge électrique de 8,45 V sur le collecteur métallique en présence de  $\text{N}_2$ . Les gaz émis vont être transférés à l'aide du gaz vecteur ( $\text{N}_2$ ) vers un détecteur de  $\text{NO}_x$  qui est un analyseur par chimiluminescence (API, modèle 200A) équipé d'un convertisseur au Molybdène.
- Durant la phase d'échantillonnage qui dure 8 minutes, le débit est fixé à 1 L / min. Les particules sont collectées dans la cellule de collection et d'analyse et la voie vers l'analyseur de NO est fermée. Au terme de cette phase, l'analyseur passe en phase d'analyse dure 90 secondes, durant cette phase la voie de collection est fermée. Les particules échantillonnées sont vaporisées dans la cellule de collection et d'analyse et les gaz émis sont véhiculés vers l'analyseur de NO,
- La concentration en NO résultant de l'analyse est ensuite intégrée en un rapport de masse de nitrate particulaire collecté,
- L'analyseur de nitrates va alterner les cycles d'échantillonnage et d'analyse afin de délivrer une mesure du nitrate particulaire toutes les dix minutes avec une résolution équivalente à 0,2  $\mu\text{g} / \text{m}^3$ .

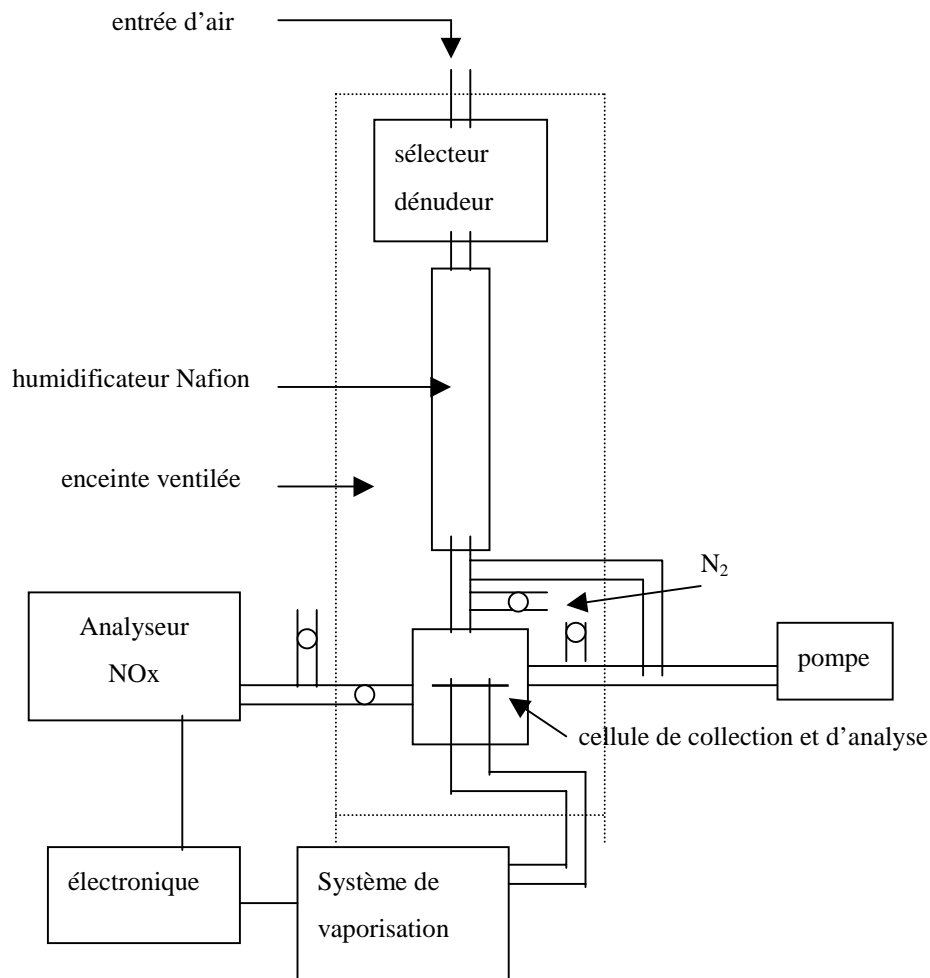


Figure 3 : schéma de l'analyseur de nitrates

### 3.4 ASSURANCE ET CONTROLE QUALITE

Tous les échantillonneurs TEOM, Partisol Plus et analyseur de nitrates ont été contrôlés et vérifiés (débit, test de fuite et étalonnage) par le constructeur (ECOMESURE) lors de leur mise en service sur la station.

Au-delà de cette vérification, différents filtres correspondant à des « blancs de terrain », ont été déterminés pour le Partisol. Ces derniers ont été préparés de la même manière que les filtres servant à l'échantillonnage sur site. Les filtres « blancs de terrain », ont été transportés sur site, ils ont séjourné à l'intérieur de l'échantillonneur puis ils ont été rapportés au laboratoire et traités de la même façon que les filtres échantillonnés.

Le tableau I donne une information sur les résultats de ces mesures.

<i>N</i>	20
<i>Moyenne des écarts (µg)</i>	1,8
<i>Ecart type (µg)</i>	0,2
<i>Limite de détection (µg/m<sup>3</sup>)</i>	0,5
<i>Limite de quantification (µg/m<sup>3</sup>)</i>	1,5

**Tableau I : seuils de détection du Partisol Plus**

La limite de détection (LD) a été définie de la façon suivante :  $LD = T \times S$

T = paramètre de Student égal à 2,539 au niveau de confiance de 99 % pour un degré de liberté de 19 (nombre de mesures de témoin – 1)

S = écart type des concentrations en µg/m<sup>3</sup> mesurées sur la série des 20 témoins (en prenant la moyenne du volume d'air filtré suivante : 24 m<sup>3</sup>).

La limite de quantification est égale à 3 x LD

Les concentrations observées durant les mesures étaient supérieures aux limites de détection du Partisol.

### 3.5 RESULTATS

#### 3.5.1 comparaison Partisol / TEOM équipé du système FDMS

Les résultats sont illustrés par la figure 4. Ils couvrent la période du 12 septembre 2002 au 6 août 2003, soit un total de 228 mesures.

La méthode mettant en œuvre le TEOM équipé du système FDMS montre une très bonne équivalence avec la méthode gravimétrique (Partisol Plus) :  $FDMS = 1,054 \text{ Partisol} - 0,724$ , avec un  $R^2 = 0,97$ . Ces résultats sont d'ailleurs comparables à ceux obtenus lors d'essais similaires  $FDMS = 1,014 \text{ Ref PM}_{10} + 0,634$  (mesures réalisées en Belgique source VITO) et  $FDMS = 1,035 \text{ Ref PM}_{2.5} + 3.243$  (aux USA, source CARB).

Lors des essais réalisés à Gennevilliers, le ratio moyen  $\frac{\text{Partisol}}{\text{FDMS}}$  est égal à  $0,99 \pm 0,12$ . Ces

mesures indiquent que le TEOM équipé du système FDMS donne des résultats équivalents à ceux obtenus par la méthode gravimétrique de référence.

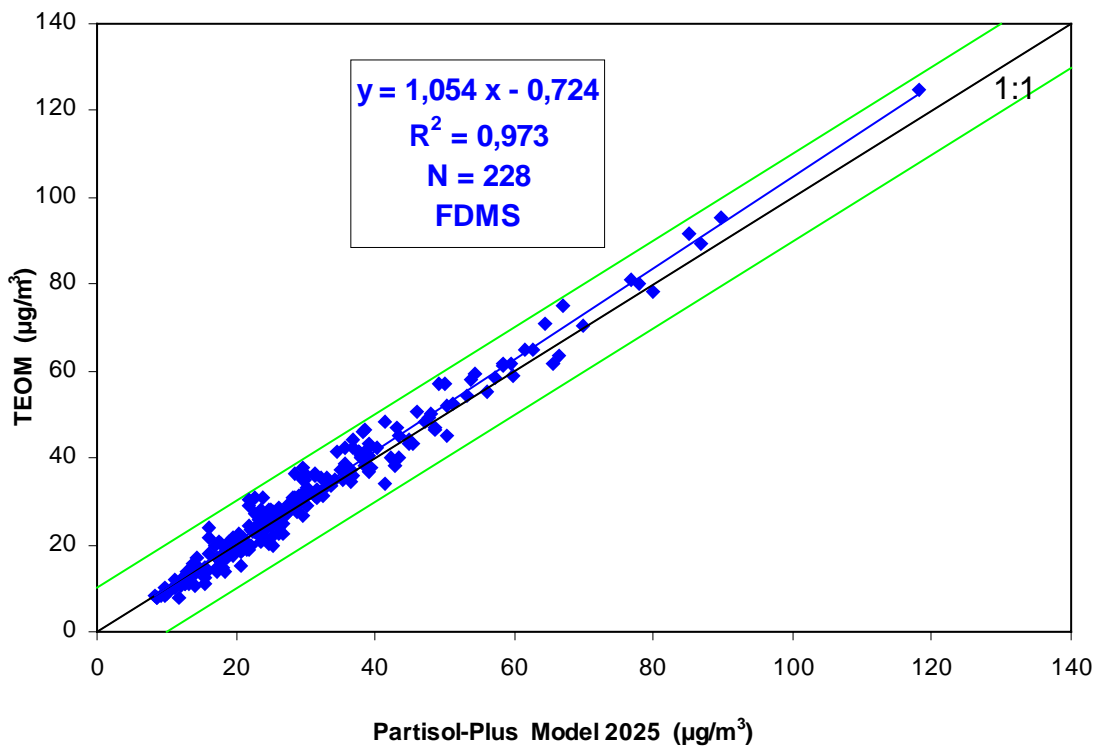


Figure 4 : comparaison Partisol Plus / TEOM système FDMS - PM<sub>10</sub> en µg/m<sup>3</sup>.

	<i>Partisol</i>	<i>TEOM FDMS</i>
<i>Moyenne</i>	30,5	31,5
<i>Min</i>	8,4	7,8
<i>Max</i>	118,1	124,6
<i>N</i>		228
<i>Régression linéaire</i>	FDMS = 1,05 Partisol – 0,72	
<i>R<sup>2</sup></i>	0,97	
<i>Rapport des moyennes</i> $\frac{Partisol}{FDMS}$	0,97	
<i>Rapport moyen</i> $\frac{Partisol}{FDMS} \pm \text{écart-type}$	0,99 ± 0,12	

Tableau II : comparaison Partisol Plus / TEOM système FDMS - PM<sub>10</sub> en µg/m<sup>3</sup>.

### 3.5.2 comparaison Partisol / TEOM (50°C)

Les mesures réalisées au cours de cette campagne confirment, une nouvelle fois, les écarts que nous avons observés entre le TEOM (50°C) et la mesure gravimétrique (Partisol) lors des essais réalisés sur le site de Gennevilliers en 2000 et 2001 (O.Blanchard, rapport INERIS – convention 41/2000).

Toutefois, on peut constater qu'une large partie des observations est comprise dans l'enveloppe d'acceptation bilatérale  $y = (x \pm 10) \mu\text{g}/\text{m}^3$ , conditions définies par la norme EN 12341. Cependant, des écarts importants entre les deux méthodes sont observés, avec des ratios  $\frac{\text{Partisol}}{\text{TEOM}}$  supérieurs à 2 notamment lors d'épisodes de forte pollution.

La figure 5 illustre les avantages du système FDMS par rapport au TEOM 50°C. Le graphe montre une pente de 1,054 pour le FDMS, à comparer à une pente de 0,654 pour le TEOM 50°C. Le coefficient de corrélation  $R^2$  est également meilleur pour le FDMS ( $R^2 = 0,97$ ) comparé au TEOM 50 °C ( $R^2 = 0,84$ ) du fait de la prise en compte de la fraction volatile. La figure 6 témoigne de l'influence de la fraction volatile de l'aérosol sur la mesure du TEOM 50°C et son impact sur les épisodes de pollution particulaire (dépassement des  $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

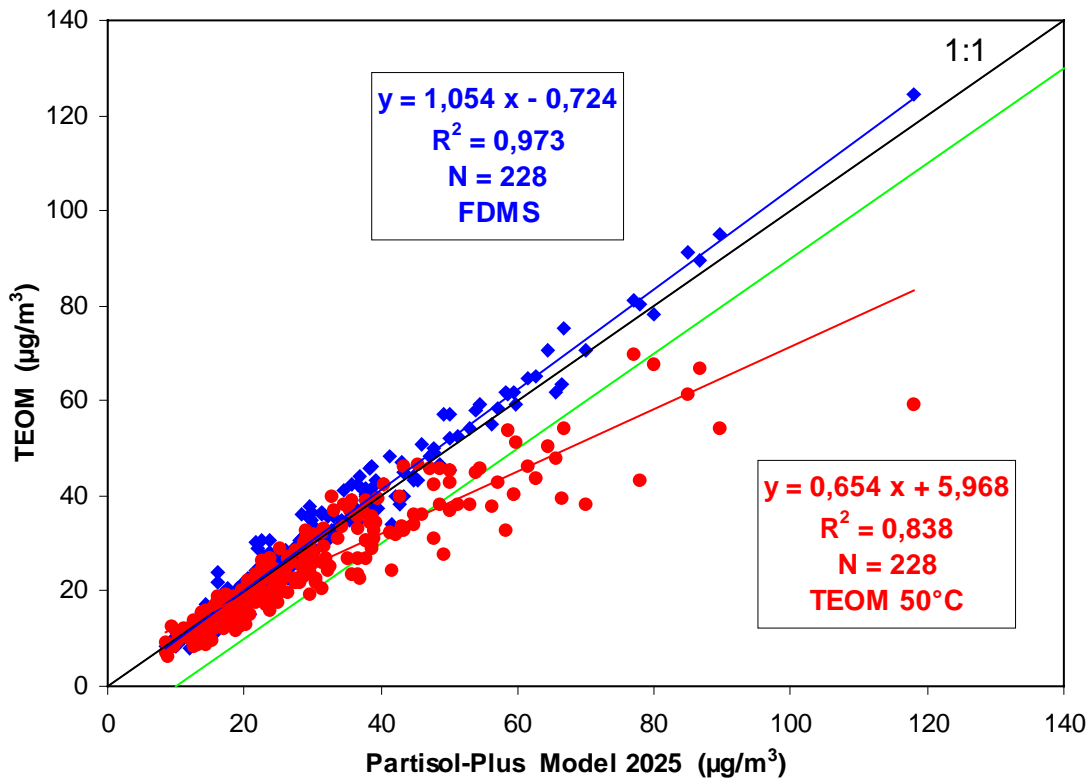
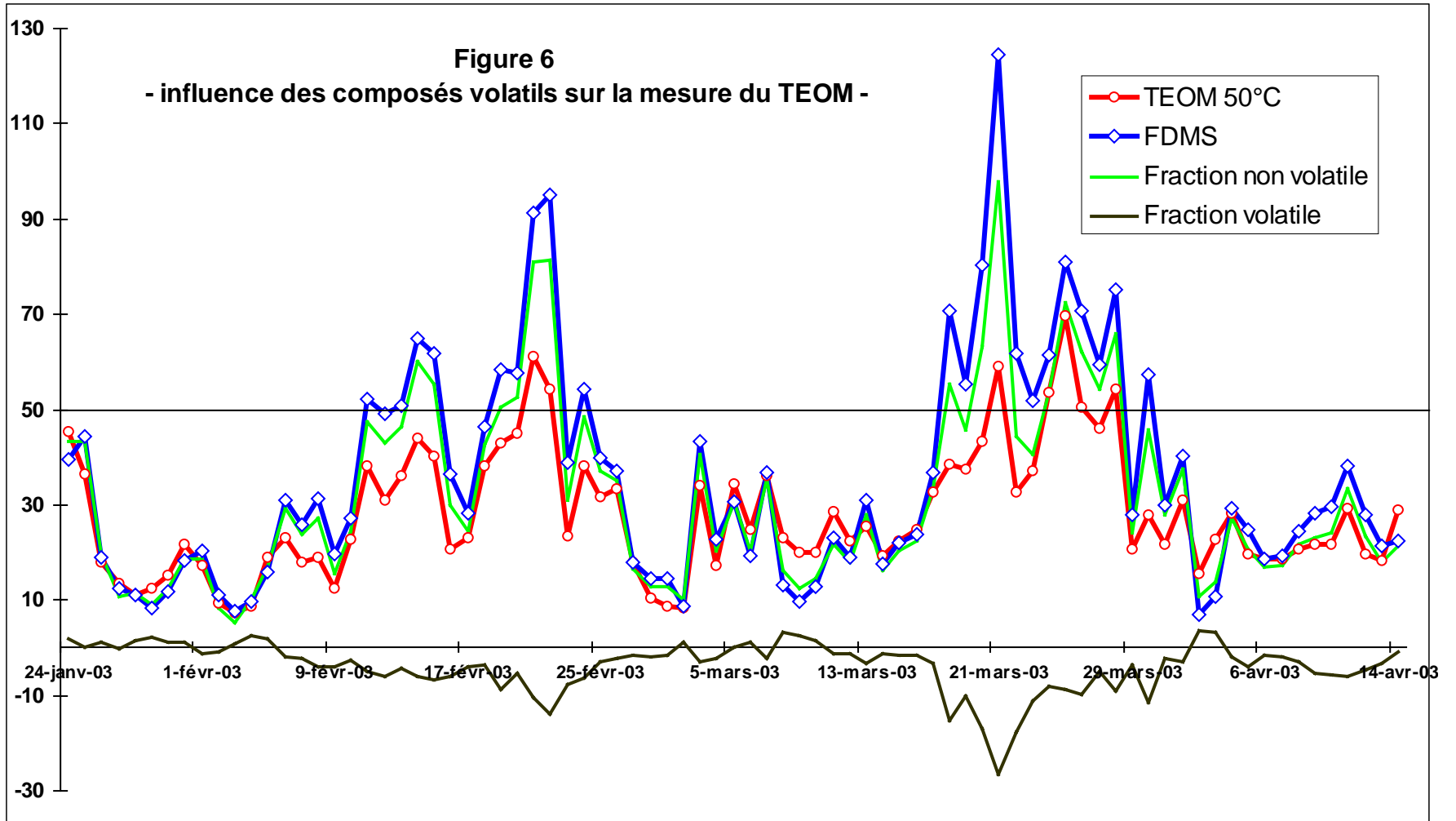


Figure 5 : comparaison Partisol Plus / TEOM 50 °C - PM<sub>10</sub> en µg/m<sup>3</sup>.



	<i>Partisol</i>	<i>TEOM 50°C</i>
<i>Moyenne</i>	30,5	25,9
<i>Min</i>	8,4	6,2
<i>Max</i>	118,1	69,8
<i>N</i>	228	
<i>Régression linéaire</i>	TEOM = 0,65 Partisol + 5,97	
<i>R<sup>2</sup></i>	0,84	
<i>Rapport des moyennes</i> $\frac{\text{Partisol}}{\text{TEOM}}$	1,18	
<i>Rapport moyen</i> $\frac{\text{Partisol}}{\text{TEOM}} \pm \text{écart-type}$	1,17 ± 0,22	

**Tableau III : comparaison Partisol Plus / TEOM 50°C - PM10 en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$**

### 3.5.3 comparaison Partisol / TEOM équipé du système SES

Le TEOM équipé du système FDMS permet de mesurer la fraction « non volatile » de l'aérosol qui correspond en fait à la mesure effectuée lors des cinq premières minutes avant le cycle de purge. Cette concentration est équivalente à celle obtenue par un TEOM équipé uniquement d'un SES et dont la température a été abaissée à 30°C. Nous avons comparé ces mesures à celles du Partisol. La figure 7 illustre bien l'incidence de la température de collection du TEOM sur les mesures.

Les résultats témoignent d'une certaine efficacité du système SES. Le rapport moyen  $\frac{\text{Partisol}}{\text{SES}}$  est égal à  $1,11 \pm 0,18$  et à l'exception de quelques points, l'ensemble des mesures est contenu dans l'enveloppe d'acceptation bilatérale  $y = (x \pm 10) \mu\text{g}/\text{m}^3$ .



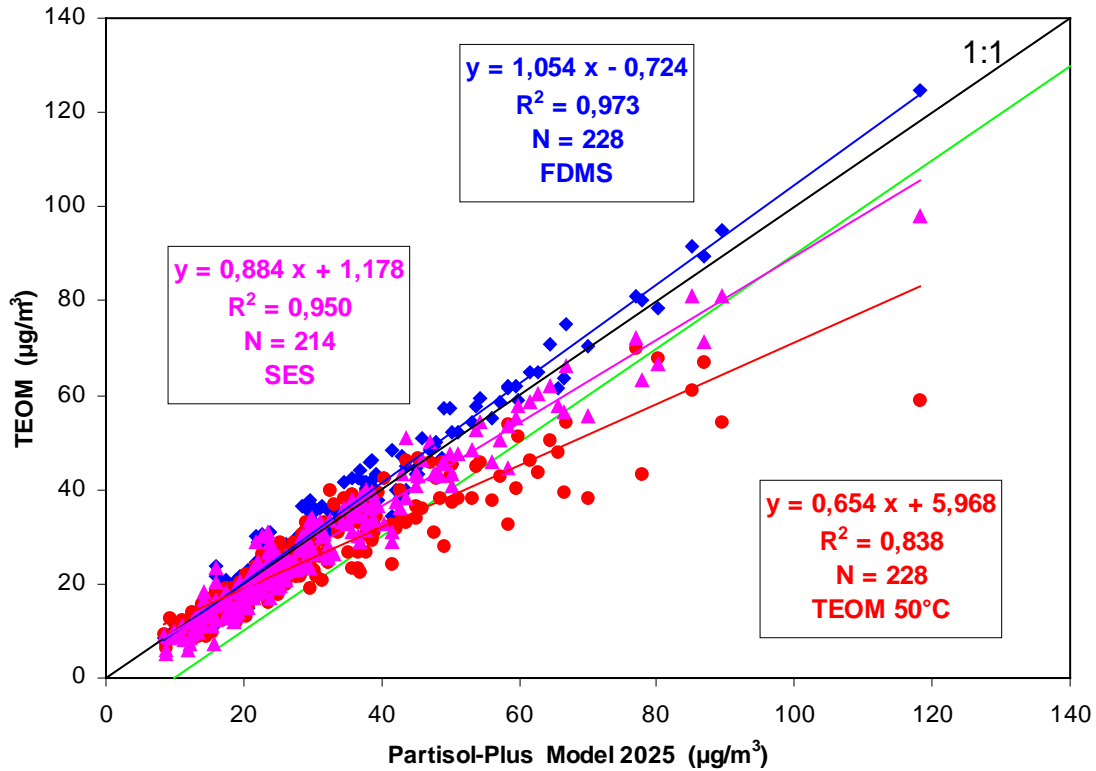


figure 7 : comparaison Partisol Plus / TEOM système SES -  $PM_{10}$  en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

	<i>Partisol</i>	<i>TEOM SES</i>
<i>Moyenne</i>	31,0	28,6
<i>Min</i>	8,4	5,2
<i>Max</i>	118,1	97,9
<i>N</i>		214
<i>Régression linéaire</i>	SES = 0,88 Partisol + 1,18	
$R^2$	0,95	
<i>Rapport des moyennes</i> $\frac{\text{Partisol}}{\text{SES}}$	1,08	
<i>Rapport moyen</i> $\frac{\text{Partisol}}{\text{SES}} \pm \text{écart-type}$	1,11 $\pm$ 0,18	

Tableau IV : comparaison Partisol Plus / TEOM SES -  $PM_{10}$  en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

### 3.5.4 analyseur de nitrates

Les figures 8 et 9 illustrent le profil des concentrations en nitrates et en  $PM_{10}$ , obtenues par le TEOM FDMS et le TEOM à 50°C, sur un pas de temps horaire. Les concentrations correspondantes à la fraction « non volatile » qui seraient obtenues à partir d'un TEOM équipé du système SES ont également été reprises sur ces deux figures.

Au cours de ces deux périodes, on distingue clairement une différence entre le TEOM FDMS et le TEOM 50°C. On constate qu'elle varie dans le temps et qu'elle est relativement proportionnelle à la présence du nitrate particulaire dans l'air ambiant. Un examen détaillé des deux figures montre qu'elle n'est pas directement liée aux fortes concentrations en  $PM_{10}$  sur le site. Par exemple, le 3 décembre (figure 11), la concentration en  $PM_{10}$  atteint  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  au cours de la journée (valeur la plus élevée durant toute la période), la différence entre le TEOM FDMS et le TEOM 50°C est quasiment nulle, elle est en fait bien corrélée avec l'absence de nitrate ( $< 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) au cours de cette journée. A l'inverse, les jours suivants (les 7, 8, 9 et 10 décembre), pour des concentrations  $PM_{10}$  relativement faibles ( $< 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) la différence entre les deux méthodes est bien marquée (pouvant varier entre 10 et  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) mais par contre, les concentrations en nitrates sont plus importantes que celles observées le 3 décembre.

Cependant, l'utilisation de l'analyseur a montré certaines limites et la proposition d'envisager une correction des données du TEOM à partir des concentrations en nitrates mesurées par ce type d'analyseur est pour le moment difficilement envisageable. En effet, les analyses de nitrate particulaire réalisées sur les filtres du Partisol lors de certaines journées (voir deuxième partie du document) montrent clairement une sous-estimation des concentrations par l'analyseur R&P 8400, notamment lors des épisodes hivernaux riches en nitrate d'ammonium. Certaines interrogations persistent donc sur l'usage de cet analyseur et particulièrement sur les modalités de son étalonnage.

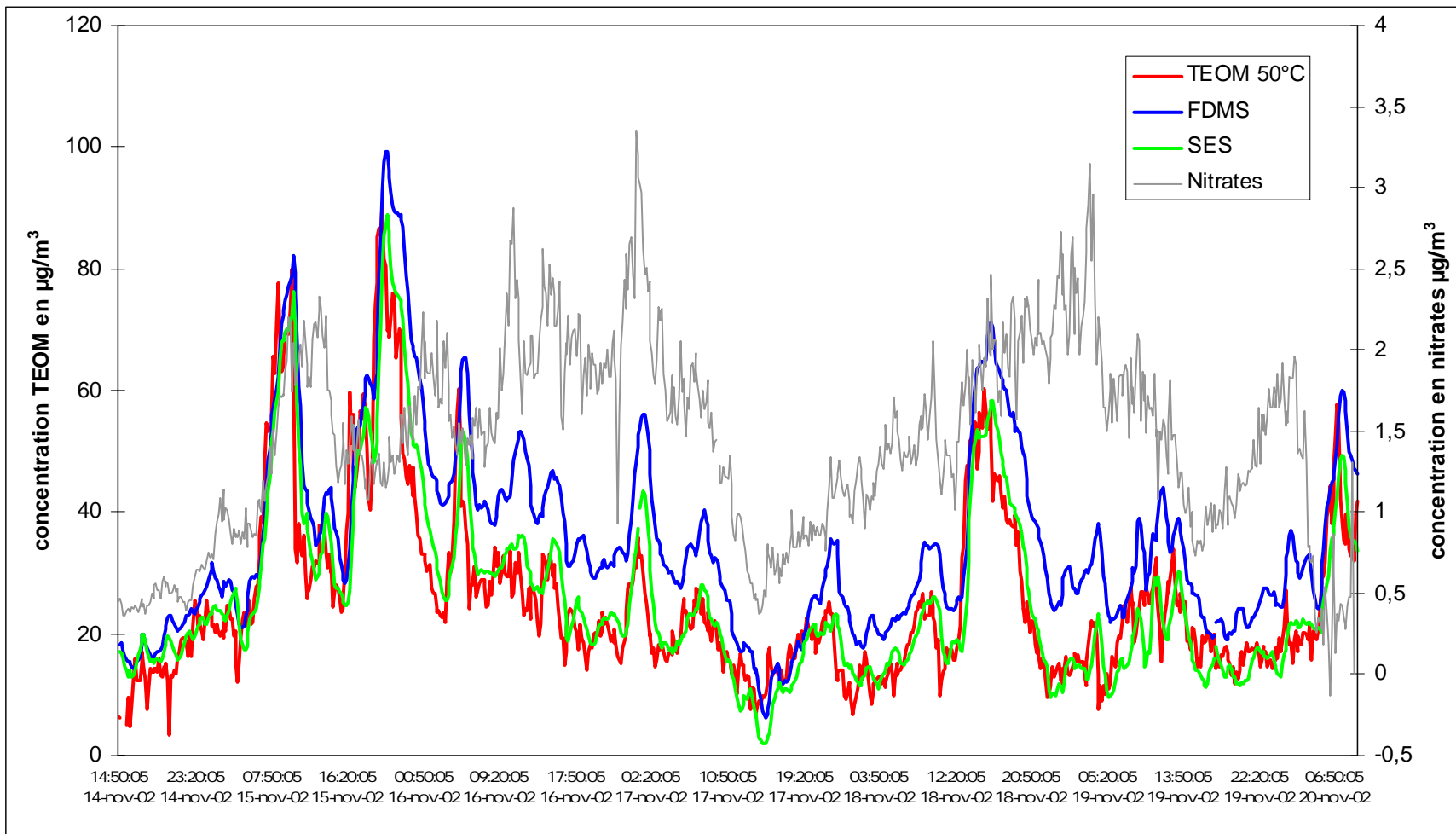


Figure 8 : profil des concentrations en nitrate / TEOM – PM<sub>10</sub> (moyenne horaire) -

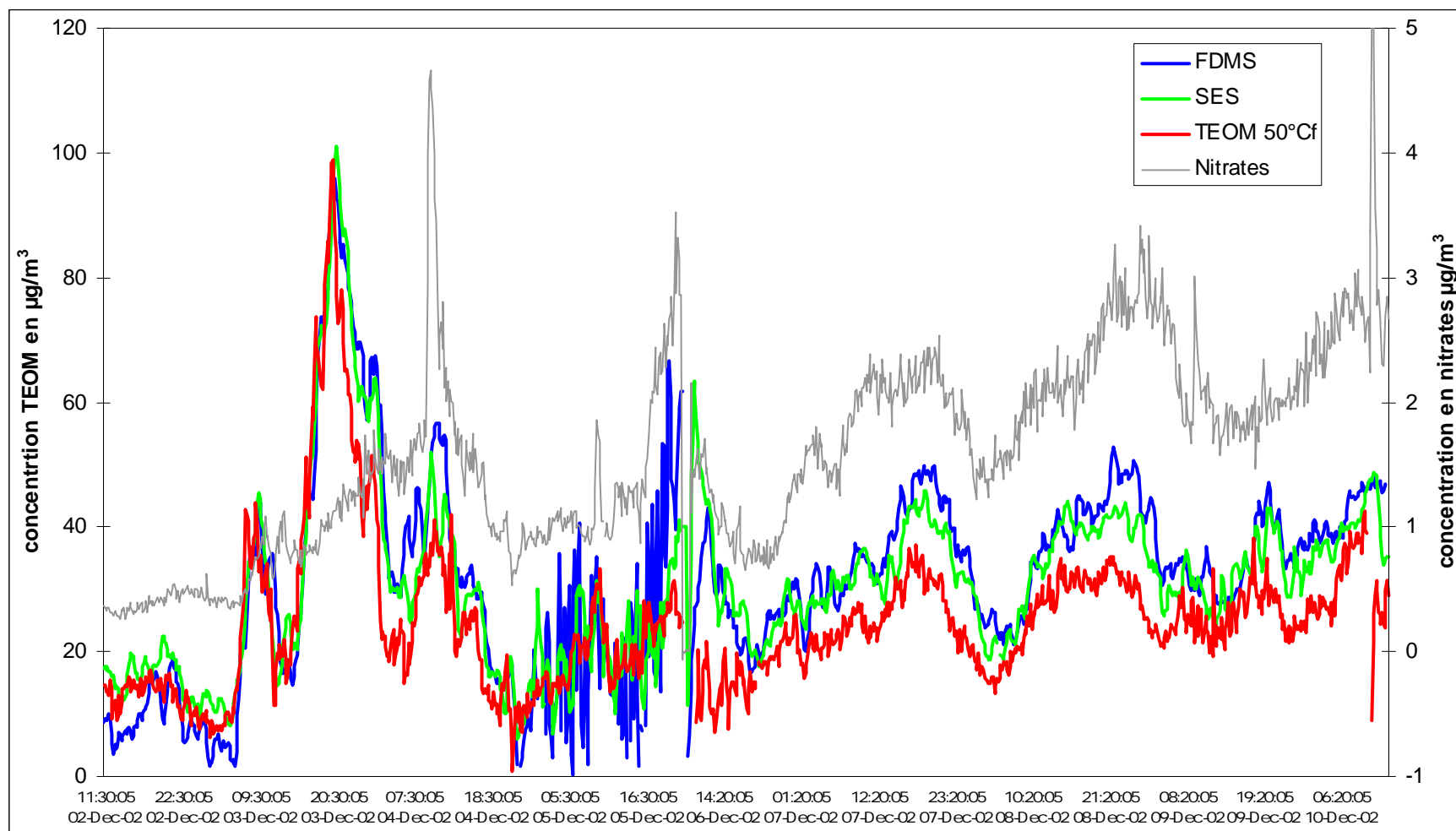


Figure 9 : profil des concentrations en nitrate / TEOM – PM<sub>10</sub> (moyenne horaire) -

### 3.6 DISCUSSION

Les mesures réalisées sur le site de Gennevilliers au cours de cette campagne confirment, une nouvelle fois, une sous estimation des concentrations avec le TEOM versus la méthode gravimétrique. En outre, les mesures réalisées sur une année montrent que les écarts sont très variables. Les ratios les plus élevés sont observés lors d'épisodes très particuliers et sont principalement conditionnés par la présence de composés volatils comme le nitrate d'ammonium (figures 6, 8 et 9).

Cependant, le résultat de ces différentes campagnes de comparaison entre le TEOM et la méthode gravimétrique pose un certain nombre de questions, à la fois sur le plan réglementaire, mais également sur le plan sanitaire.

- sur le plan réglementaire, la directive recommande la méthode gravimétrique pour la mesure des PM10 mais prévoit que « les Etats membres peuvent également utiliser toute autre méthode dont ils peuvent prouver qu'elle donne des résultats équivalents à ceux de la méthode susvisée, ou toute autre méthode dont l'Etat membre concerné peut prouver qu'elle présente un rapport constant avec la méthode de référence. Dans ce cas, les résultats obtenus par la méthode doivent être corrigés par un facteur approprié pour produire des résultats équivalents à ceux qui auraient été obtenus en utilisant la méthode de référence ». Or, comme nous avons pu le constater le TEOM ne donne pas en toutes circonstances des résultats équivalents ceci conduit donc à proposer un facteur correctif.
- sur le plan sanitaire, se pose le problème de la sous-estimation des données dans le cadre d'études épidémiologiques par exemple, et notamment la prise en compte des concentrations TEOM 50°C lors des épisodes de pollution, qui comme en témoignent le résultat des mesures peuvent être largement sous-estimées.

Comme évoqué précédemment, la solution proposée par la directive est d'ajuster les données du TEOM par un facteur correctif. Dans cette démarche, la difficulté est de définir ce facteur correctif. La figure 10 l'illustre clairement, en distinguant de manière saisonnière, les résultats obtenus avec le TEOM 50°C par comparaison avec la méthode gravimétrique. Au-delà de la variabilité des écarts entre le TEOM et le Partisol au cours des mesures, on peut constater un effet saisonnier important. En été (points en bleu sur le graphique) on observe une très bonne équivalence entre les deux méthodes (pente de la régression = 0,994 et  $R^2 = 0,94$ ). A l'inverse, en hiver (points en rouge), les écarts sont plus importants et les concentrations sont moins bien corrélées (pente de la régression = 0,517 et  $R^2 = 0,71$ ). Aux vues de ces observations, on conçoit très bien qu'un facteur unique ne puisse pas satisfaire à toutes les situations. Un facteur qui compenserait les écarts observés en hiver conduirait à surestimer les concentrations du TEOM en été. Le choix d'un facteur saisonnier peut être raisonnablement avancé, toutefois, si on observe les données hivernales, on peut constater une très forte variabilité des écarts et même, à concentrations équivalentes, des différences importantes entre les ratios  $\frac{Partisol}{TEOM}$ .

Les points 1 et 2 identifiés sur la figure 10 illustrent, une nouvelle fois, la complexité d'adopter un facteur correctif déterminé de manière empirique. En effet, on peut constater que pour des concentrations équivalentes ( $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) la valeur du facteur correctif (Fc) peut être très différente. Pour le point 1,  $F_c = 1,1$  et pour le point 2,  $F_c = 1,8$ . Il n'y a donc pas de correction envisageable en fonction de la concentration.

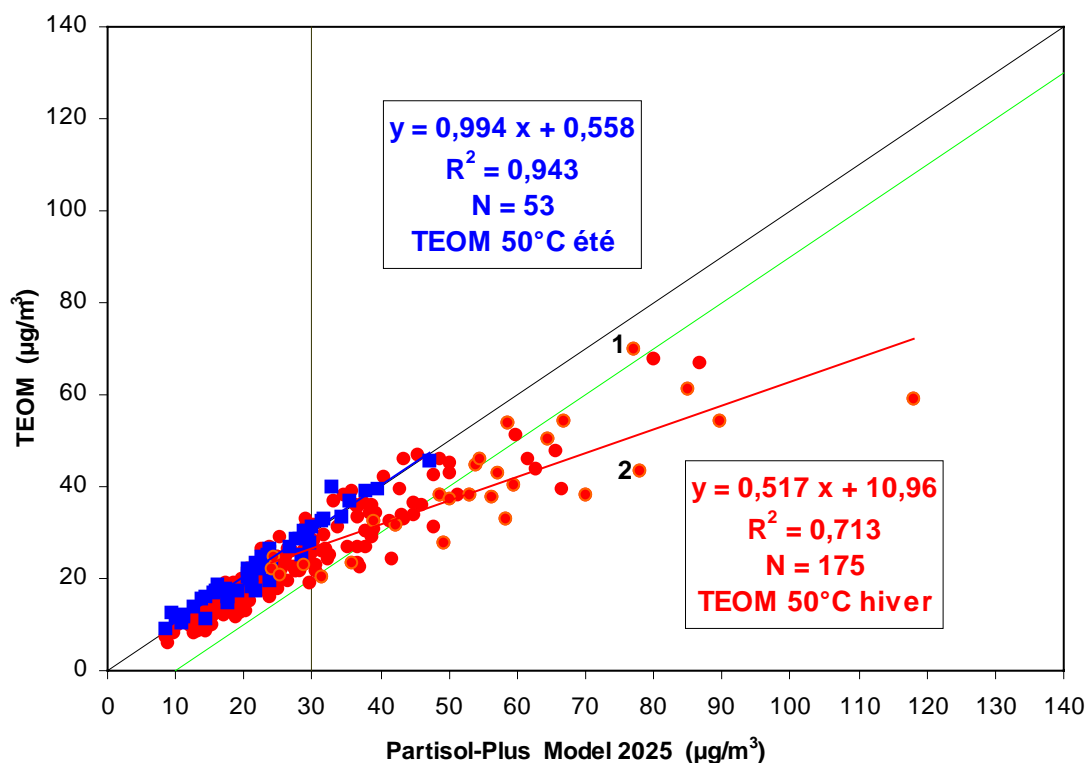


figure 10 : comparaison saisonnière Partisol Plus / TEOM 50°C

Comme nous avons pu le développer, l'application d'un facteur correctif aux données du TEOM présente certaines limites, d'une part et ne répond pas complètement aux exigences fixées par la directive, d'autre part. Cependant, la mise en œuvre de la méthode gravimétrique dans un contexte de surveillance nationale des  $\text{PM}_{10}$  et des  $\text{PM}_{2,5}$ , requiert une nouvelle organisation au sein des ASSQA. Cette méthode présente plusieurs inconvénients qui concernent principalement le suivi des mesures sur le terrain, l'opération "délicate" des analyses gravimétriques et enfin une gestion des épisodes de pollution dans un délai supérieur à 24 heures.

Au-delà de ces difficultés, il persiste plusieurs interrogations sur la méthode gravimétrique. Les principaux problèmes liés à l'utilisation des filtres résident dans l'occurrence d'artéfacts d'échantillonnage positifs (espèces gazeuses piégées sur le filtre de collection) et négatifs (espèces particulières volatilisées). Par exemple, il est démontré que jusqu'à 100% du nitrate d'ammonium peut être volatilisé à la surface de filtres en Téflon lors d'échantillonnages réalisés en été (Chow, 1994). Les pertes ne concernent pas uniquement les nitrates, Witz (1990) rapporte une perte de nitrates, de chlorures et d'ammonium respectivement de 19 %, 65 % et 51 % pour des filtres stockés une semaine avant leur analyse. A l'opposé, les filtres en cellulose (ou dérivés) sont susceptibles d'absorber l'acide nitrique et le dioxyde de soufre.

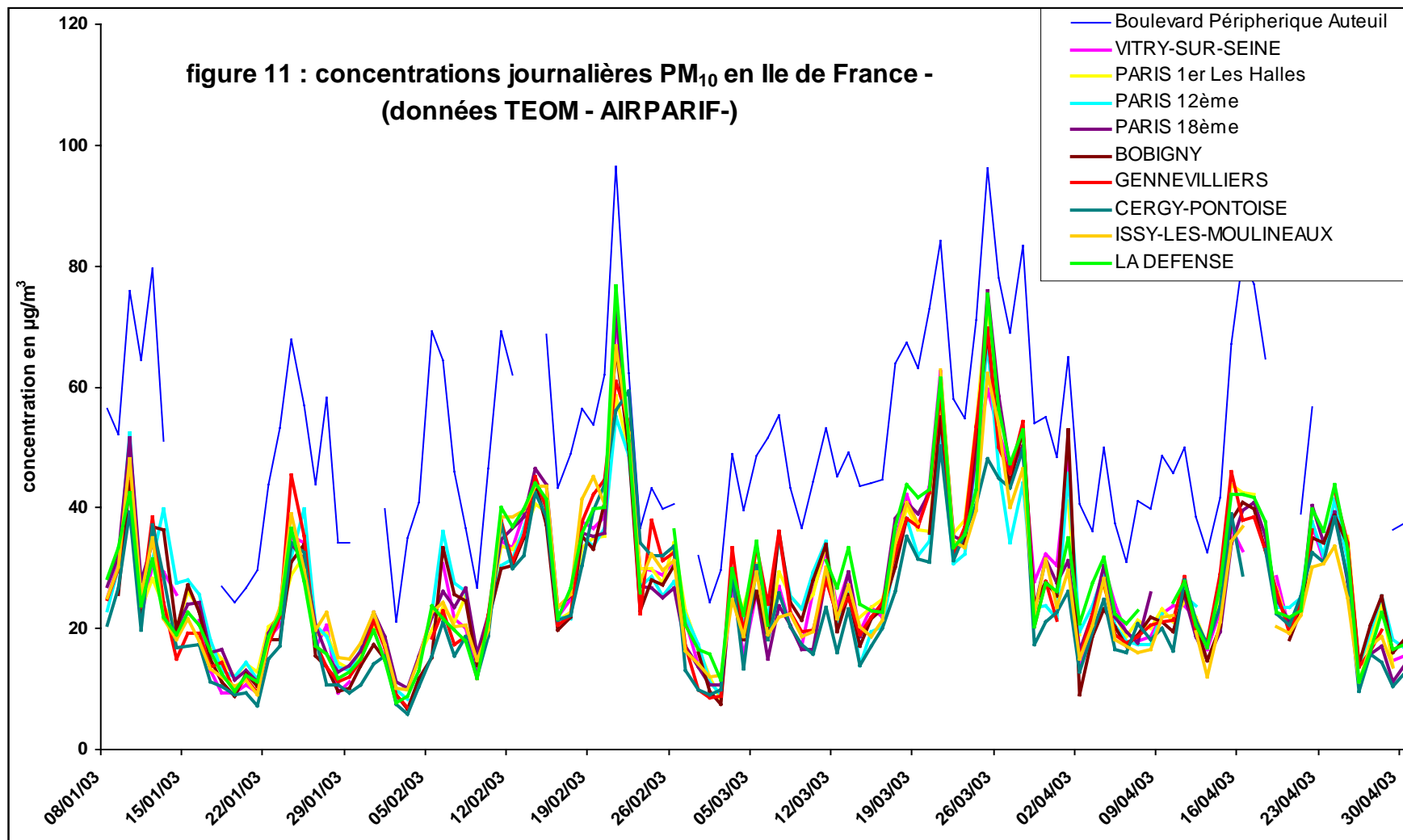
Eatough et al. (1993, 1996) ont également montré que des artéfacts positifs et négatifs importants affectent l'échantillonnage du carbone organique (OC) sur des filtres en quartz. Sachant que les composés organiques et le nitrate d'ammonium représentent à eux deux environ 50% de la masse d'aérosol (en milieu urbain ou peri-urbain), les filtres devraient en toute rigueur être précédés de denudeurs et suivis d'absorbants pour assurer un échantillonnage correct.

Ces dispositifs ont été principalement développés pour éviter et/ou quantifier les artéfacts de prélèvement des inorganiques - principalement le nitrate d'ammonium. Le dénudeur piège les espèces gazeuses susceptibles d'être absorbées par le filtre, et l'absorbant recueille les espèces particulaires évaporées du filtre.

Dans ce contexte, **la recherche d'une solution instrumentale** est sans aucun doute une piste à privilégier. Les premières mesures réalisées avec le TEOM équipé du système FDMS ont permis de mettre en évidence l'efficacité de la méthode développée par R&P. Les résultats obtenus sur le site de Gennevilliers indiquent une très bonne équivalence avec la méthode de référence gravimétrique. La prise en compte, en temps réel, de l'évaporation de la fraction volatile dans le calcul des concentrations ne nécessite plus une correction ultérieure des données. En particulier, la régression (pente = 1,054 et  $R^2 = 0,97$ ) témoigne d'une très bonne équivalence et ceci indépendamment de la période des mesures (été ou hiver), des concentrations observées (faibles ou élevées) ou de la composition chimique de l'aérosol (présence ou non des composés volatils). En outre, les mesures indiquent que les concentrations obtenues avec le FDMS peuvent être légèrement supérieures à celles mesurées par le Partisol. Cet écart peut s'expliquer par les incertitudes propres à chacune des deux méthodes, mais également par la perte des composés volatils ou semi-volatils sur le filtre de collection du Partisol au cours des différentes phases : échantillonnage, transport et pesée comme indiqué précédemment.

Un des avantages du dispositif réside dans le fait qu'il soit adaptable sur les versions TEOM 1400 AB distribuées après 1993. Son inconvénient majeur est son coût de 9000 Euros environ et celui des consommables liés à l'usage des colonnes déshydratantes de type Nafion.

Il est clair qu'aujourd'hui il est difficilement envisageable d'adapter ce dispositif à l'ensemble des TEOM (400 échantillonneurs - source ADEME) composant le parc instrumental national. Cependant, les observations issues de nos différentes campagnes de mesures, ainsi que celles effectuées par AIRPARIF, montrent une certaine homogénéité, sur les sites de fond de la région Ile de France, des concentrations particulières moyennées sur 24 heures (figure 11) et même sur une échelle spatiale plus large lors de conditions météorologiques particulières (voir deuxième partie du document). Fort de ce constat, une correction des TEOM 50°C disposés en stations, sur une échelle régionale prédéfinie, pourrait être réalisée à partir d'un TEOM équipé du système FDMS disposé sur un site de référence. Au préalable, cette proposition de correction régionale à partir d'un site témoin doit être validée en disposant, sur différents sites, plusieurs TEOM équipés du système FDMS et en étudiant les ratios FDMS/TEOM 50°C. Si les ratios sont équivalents d'un site à l'autre, l'hypothèse d'une correction régionale pourrait être envisagée. En collaboration avec AIRPARIF, nous proposons de réaliser ces essais en 2004 en équipant trois sites répartis en Ile de France.





## 4. DEUXIEME PARTIE : ETUDE DES EPISODES HIVERNAUX

### 4.1 OBJECTIFS

Au cours des travaux précédents, nous avons mis en évidence, principalement en période hivernale, la présence de fortes concentrations en nitrate d'ammonium lors d'épisodes de pollution particulaire. Une étude approfondie des processus de formation de l'aérosol secondaire et de son impact sur les concentrations particulières dans l'air ambiant a été proposée en introduisant notamment l'utilisation de modèles. L'objectif est de mieux appréhender cette problématique et de les intégrer en terme d'action de la réduction des concentrations en particules et de respect des valeurs limites fixées par la directive européenne.

### 4.2 NATURE DES ESSAIS

Trois sites, répartis sur une échelle géographique suffisamment large pour quantifier l'impact spatial du phénomène, ont été instrumentés du 5 février au 02 avril 2003.

<i>sites</i>	<i>Caractéristiques</i>
Site de Gennevilliers	Site urbain de fond
Site de Prunay (situé à l'Ouest de Paris dans le département des Yvelines)	Site rural
Site de Rouen Hôpital St Etienne du Rouvray	Site urbain de fond

*Tableau VI : description des sites d'échantillonnage*

Les prélèvements ont été réalisés en mettant en œuvre différents échantillonneurs TEOM et Partisol Plus équipés de têtes PM<sub>10</sub>. La durée d'échantillonnage a été fixée à 24 heures. Des filtres en Téflon (R2PJ047, Gelman Sciences) d'un diamètre de 47 mm et d'une porosité de 2µm ont été utilisés par les échantillonneurs manuels. Les analyses gravimétriques ont été effectuées à l'INERIS dans une chambre de pesée contrôlée en température (20 ± 1)°C et en humidité relative de (50 ± 3)%. Les filtres ont été pesés sur une microbalance METTLER Toledo, modèle MT5 (précision d'affichage ± 1 µg). Chaque filtre a été pesé deux fois, avec une période de 24 heures entre chaque pesée.

Ce dispositif a été complété par des mesures granulométriques réalisées au moyen d'un impacteur en cascade basse pression BERNER (modèle LPI 30/0.062/2). Des mesures ponctuelles ont été mises en œuvre uniquement sur le site de Gennevilliers.

### 4.3 ANALYSES CHIMIQUES

Une analyse de la composition chimique élémentaire (nitrate, sulfate et ammonium) a été effectuée sur différents filtres (partisol Plus et impacteur basse pression). Les membranes ont été extraites par un mélange 5% isopropanol / 95% eau pendant 15 minutes en présence d'ultra-sons (15 minutes). Sur la solution obtenue, le dosage des anions (nitrate et sulfate) a été effectué par chromatographie d'échange d'ions selon NF EN ISO 10 304-1 et le dosage des cations (ammonium) a été effectué par chromatographie d'échange d'ions selon NF EN ISO 14 911-1I.

### 4.4 RESULTATS ET DISCUSSION

Le tableau VII donne une synthèse des concentrations particulières moyennes mesurées sur les trois sites. Au cours de cette campagne d'échantillonnage deux épisodes, avec des concentrations particulières élevées, ont été observés le 22 février et le 21 mars 2003. Les concentrations  $PM_{10}$  (données Partisol) sont égales, respectivement lors des deux épisodes, à 89,6 et 118,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  sur le site de Gennevilliers. Au même dates les concentrations étaient égales à 83,6 et 91,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  sur le site de Rouen. De manière plus surprenante, des concentrations équivalentes ont été observées sur le site rural de Prunay, 79,6 et 108,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  et témoignent clairement de l'impact géographique de ce type d'épisode.

D'une manière générale, la figure 12 montre que le profil des concentrations au cours des mesures est relativement similaire sur les trois sites. Les concentrations observées sur le site rural de Prunay sont légèrement plus faibles que celles mesurées sur les deux sites urbains de Gennevilliers et de Rouen, mais cependant bien corrélées. Une exception cependant concerne l'épisode du 21 mars, un pic est observé un jour avant sur le site de Rouen, la donnée Partisol est d'ailleurs confirmée par la valeur du TEOM (figure 12). Cette observation indiquerait l'arrivée de l'épisode par le Nord-Ouest de la France prenant ensuite une direction vers l'Ile de France.

Les analyses chimiques ont été réalisées uniquement sur les sites de Gennevilliers et de Prunay. Pour le site de Rouen il a été décidé de ne pas réaliser les analyses car la maille du modèle (CHIMERE Ile de France) retenu pour l'interprétation des épisodes ne couvre pas la zone rouennaise. Le résultat des mesures (tableau VII) montre une nouvelle fois l'influence du nitrate d'ammonium et dans une moindre mesure celle du sulfate d'ammonium lors de ces épisodes. Le 22 février on observe une concentration en nitrates équivalente à Gennevilliers et Prunay, respectivement de 24,2 et 23,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  et le 21 mars de 44,0 et 43,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Ceci dénote une nouvelle fois l'impact régional de l'épisode, voir même une implication plus large de type continental.

Une information complémentaire est obtenue par les mesures réalisées avec l'impacteur en cascade instrumenté sur le site de Gennevilliers. La figure 14 donne la distribution granulométrique des différents composés (nitrate, sulfate et ammonium) à partir des analyses effectuées sur les différents étages de l'impacteur. Elle montre clairement que ces composés présentent une granulométrie "fine" (inférieure à 2  $\mu\text{m}$ ) notamment lors de l'épisode du 22 février (traits pleins sur la figure 12). Ces mesures mettent en évidence la présence d'un aérosol secondaire durant ce type d'épisode.

Date	GENNEVILLIERS		PRUNAY		ROUEN		GENNEVILLIERS			PRUNAY		
	Partisol	TEOM	Partisol	TEOM	Partisol	TEOM	Nitrate	Sulfate	Ammonium	Nitrate	Sulfate	Ammonium
05-févr-03	21,1	19,1	12,0	11,3	28,0	21,0						
06-févr-03	28,5	23,1	24,2	14,9	37,5	25,0						
07-févr-03	25,0	17,8	23,0	13,1	31,0	19,0						
08-févr-03	29,6	19,2	32,3	17,1	38,1	20,0						
09-févr-03	16,9	12,3	16,8	10,3	21,1	10,0						
10-févr-03	27,2	22,6	19,0	12,5	25,1	17,0						
11-févr-03	51,1	38,2	27,4	18,9	30,4	18,0						
12-févr-03	47,6	31,1	46,2	31,9	53,4	29,0						
13-févr-03	45,9	36,0	39,7	32,6	41,6	26,0						
14-févr-03	62,8	43,9	53,1	38,9	65,6	41,0						
15-févr-03	59,5	40,3	54,1	37,1	59,1	37,0						
16-févr-03	31,4	20,6	32,8	22,1	39,7	25,0						
17-févr-03	28,7	23,0	31,3	20,0	40,3	24,0						
18-févr-03	48,6	38,2	45,2	30,5	41,1	26,0	5,8	6,2	3,1	2,9	2,1	1,4
19-févr-03	57,1	42,9	56,9	37,0	52,8	32,0	9,7	5,7	4,0	14,8	6,3	5,5
20-févr-03	53,8	44,9	39,5	24,9	48,7	29,0	6,0	4,2	3,0	8,6	2,6	3,4
21-févr-03	85,0	61,3	64,0	40,3	83,4	49,0	15,3	5,6	6,0	15,8	4,2	5,5
22-févr-03	89,6	54,2	79,6	45,4	83,6	42,0	24,2	6,5	8,7	23,9	5,1	9,1
23-févr-03	35,7	23,5	26,5	14,7	45,2	22,0	5,6	3,6	2,8	5,0	2,8	2,4
24-févr-03	53,1	38,2	34,8	21,6	39,6	22,0	6,4	4,6	3,0	8,0	3,4	3,4
25-févr-03	42,1	31,8	36,0	22,3	45,6	27,0	6,1	3,8	2,6	8,3	3,4	4,0
26-févr-03	36,5	33,3	23,0	18,3	33,2	23,0						
27-févr-03	16,0	17,9	10,0	9,6	21,3	14,0						
28-févr-03	13,5	10,4	17,7		22,0	12,0						
01-mars-03	14,4	8,8	15,5		16,5	8,0						
02-mars-03	12,6	8,5	10,7	8,2	20,5	10,0						
03-mars-03	44,9	34,1	15,5	11,2		24,0						
04-mars-03	23,1	17,4	15,9	10,4		14,0						
05-mars-03	35,6	34,3	24,7	21,0		24,0						
06-mars-03	23,7	24,9	14,7	12,1		14,0						
07-mars-03	36,3	36,1	18,5	13,1		16,0						
08-mars-03	24,3	23,2	22,1	19,4		19,0						
09-mars-03	18,5	20,0	17,7	15,6		15,0						
10-mars-03	19,6	20,1	18,9	14,0		15,0						
11-mars-03	27,8	28,4	30,9	22,8		17,0						
12-mars-03	21,8	22,5	19,5	13,8		16,0						
13-mars-03	32,4	25,4	37,2	22,0		21,0						
14-mars-03	19,6	19,4	16,2	10,8	16,5	12,0						
15-mars-03	23,9	22,4	23,5		25,5	17,0	3,6	4,3	1,6	5,5	3,2	2,6
16-mars-03	24,2	24,7	23,6	18,9	27,4	21,0	2,2	6,1	2,2	4,5	5,3	3,0
17-mars-03	39,0	32,7	31,8	24,3	38,8	27,0	6,9	4,9	3,1	6,9	3,8	3,8
18-mars-03	69,9	38,4	68,6	35,1	79,3	38,0	23,7	10,2	9,8	25,6	8,7	11,9
19-mars-03	56,1	37,7	44,5	26,9	66,9	37,0	15,8	5,6	4,0	13,9	4,0	4,8
20-mars-03	78,0	43,3	70,9	28,9	109,1	48,0	28,5	5,0	7,0	33,3	4,6	10,0
21-mars-03	118,1	59,2	108,1	46,0	91,5	42,0	44,0	14,4	18,0	43,6	12,5	20,5
22-mars-03	58,4	32,8	64,0	34,2	72,4	29,0	20,4	8,3	5,4	26,3	8,2	8,0
23-mars-03	50,2	37,2	35,6	23,9	50,0	31,0	11,4	4,3	4,1	9,1	3,4	3,8
24-mars-03	58,4	53,7	30,1	27,6	51,7	40,0	5,1	4,5	2,0	3,3	3,5	1,3
25-mars-03	76,9	69,8	42,2	37,7	61,4	44,0	8,6	6,2	2,5	5,1	3,9	1,8
26-mars-03	64,3	50,5	56,4	40,9	71,4	45,0	11,6	6,6	4,1	12,7	5,3	3,9
27-mars-03	54,4	46,0	53,0	36,0	72,0	40,0	6,2	4,4	2,1	12,1	4,3	3,7
28-mars-03	66,8	54,4	57,1	41,5	72,4	36,0	11,4	5,8	2,7	12,4	4,1	4,3
29-mars-03	25,2	20,7	21,2		41,1	22,0	1,7	3,3	1,3	3,3	2,3	1,7
30-mars-03	49,2	27,9	44,7		63,7	24,0	12,8	6,4	5,8	15,8	4,7	5,8
31-mars-03	28,1	21,8	31,1		31,8	18,0						
01-avr-03	39,0	31,0	29,3		42,8	26,0						
02-avr-03	16,2	15,5			24,2	14,0						

Tableau VII : résultats des mesures : Gennevilliers - Prunay - Rouen (PM<sub>10</sub> en µg / m<sup>3</sup>).

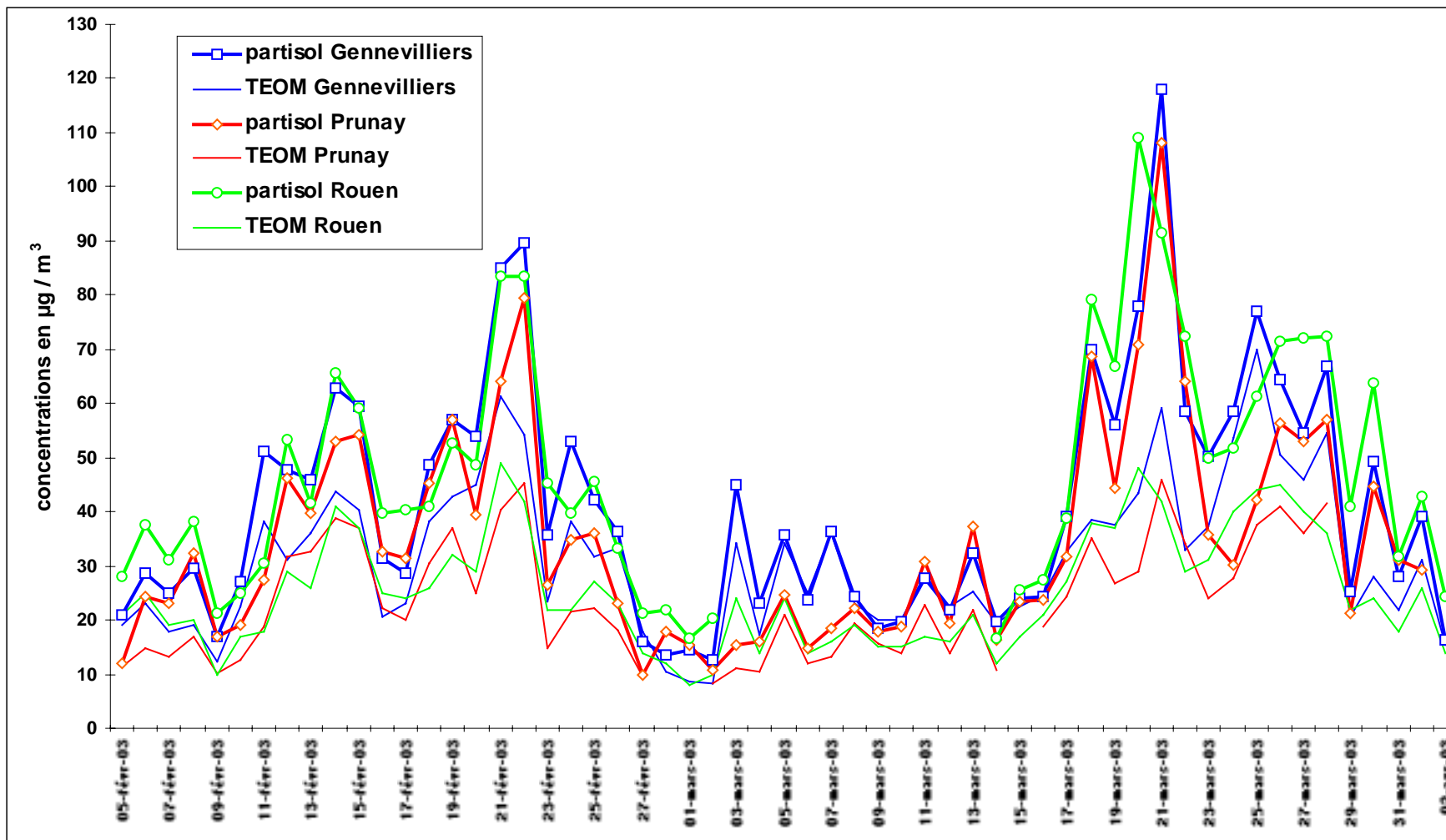


Figure 12 : profil des concentrations PM<sub>10</sub> sur les trois sites.

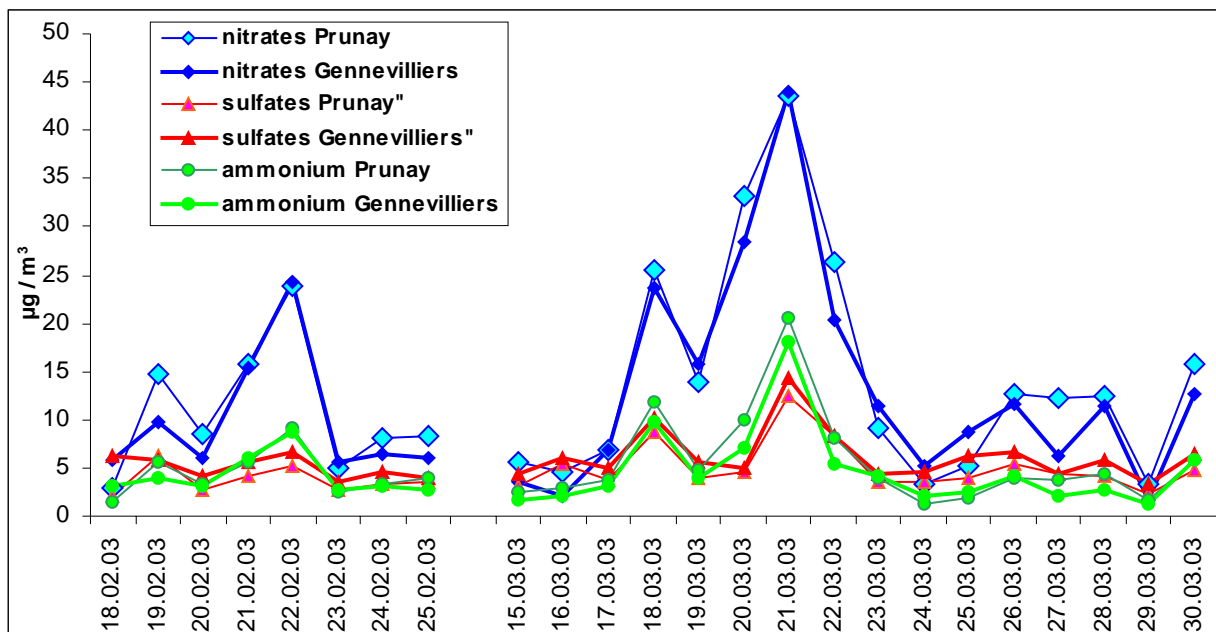


Figure 13 : profil des concentrations (nitrates, sulfates et ammonium) sur les sites de Gennevilliers et Prunay.

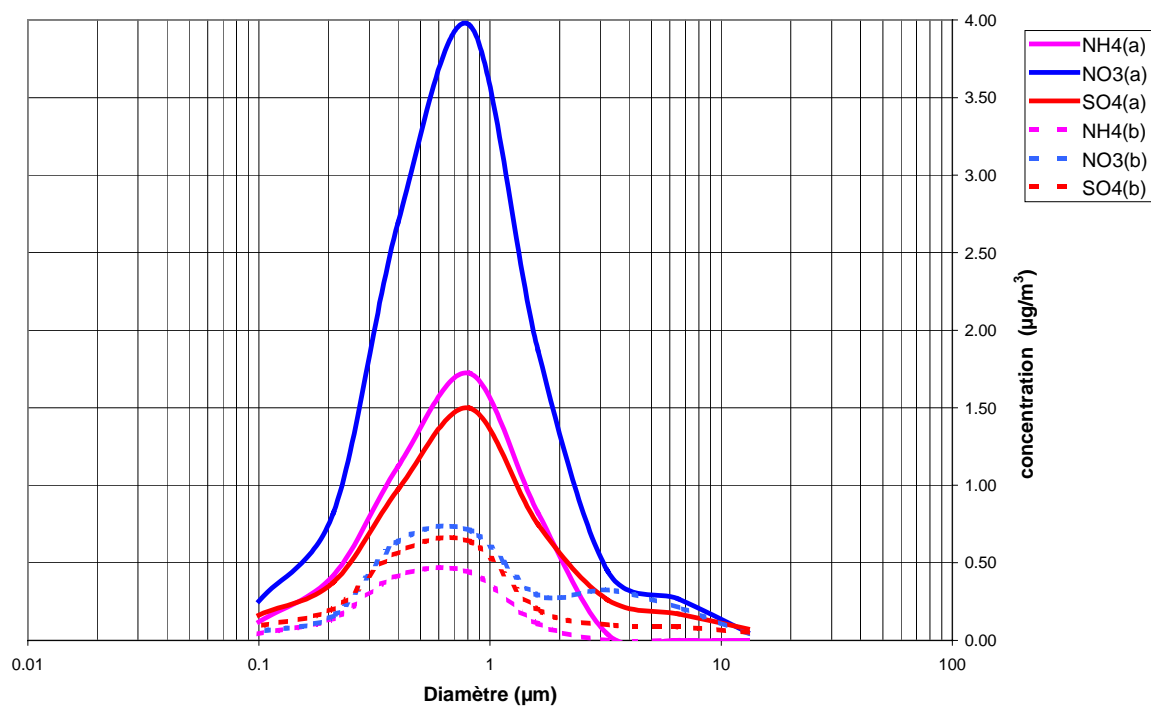


Figure 14 : distribution granulométrique  $NO_3$ ,  $SO_4$  et  $NH_4$  sur le site de Gennevilliers.  
 a : pré-épisode du 22 février 2003 (échantillon du 19 au 21 février 2003) -  
 b : hors épisode ( échantillon du 26 au 28 février 2003) -



Les épisodes du 22 février et du 21 mars 2003, ont fait l'objet d'une étude prospective particulière dans le cadre de l'exploitation des données par un modèle de Chimie-Transport à l'échelle continentale et régionale. L'objectif était de démontrer la pertinence de tels outils dans la prévision et la compréhension des épisodes de pollution de cette nature. En effet, cette démarche nous semble essentielle en terme d'action sur la réduction des concentrations en particules et de respect des valeurs limites fixées par la directive européenne.

Le traitement des données issues des deux épisodes a permis une première validation à l'échelle régionale des composés formant l'aérosol. La modélisation à l'échelle continentale permet donc de prendre le recul nécessaire pour comprendre l'apparition de tels épisodes observés dans une région précise. L'apport de la modélisation à l'échelle régionale permet de mieux simuler l'évolution des concentrations sur les sites urbains et périurbains grâce à des inventaires plus précis et une meilleure résolution du modèle. Cette étude a été réalisée à l'INERIS par Bertrand Bessagnet (*INERIS DRC-BBe-03-45600-135, convention LCSQA 115/2003*).

Enfin, nous terminons ce chapitre par une comparaison TEOM / Partisol effectuée à partir des mesures obtenues sur les trois sites. Au-delà de la sous-estimation des concentrations  $PM_{10}$  par le TEOM pour des mesures réalisées en hiver, déjà développée dans la première partie du document, il est intéressant de noter la similitude des résultats (régression linéaire et  $R^2$ ) entre sites (tableau VIII). Ceci renforce d'autant notre hypothèse formulée dans la première partie du document et qui propose d'appliquer une correction régionale des données à partir d'un site de référence.

<i>sites</i>	<i>PM<sub>10</sub></i>
<b><i>Gennevilliers</i></b>	TEOM = 0,570 Partisol + 7,787 R <sup>2</sup> = 0,832 Nb de paires : 57
<b><i>Prunay</i></b>	TEOM = 0,481 Partisol + 6,269 R <sup>2</sup> = 0,829 Nb de paires : 49
<b><i>Rouen</i></b>	TEOM = 0,455 Partisol + 5,422 R <sup>2</sup> = 0,838 Nb de paires : 46

**Tableau VIII : résultats de l'analyse par régression linéaire**

Les figures 15 et 16, illustrent l'impact du nitrate d'ammonium sur la mesure du TEOM 50°C, à partir des analyses (points blancs sur la figure 15) effectuées lors de cette campagne sur le site de Gennevilliers. Ces analyses démontrent une nouvelle fois que le facteur correctif dépend principalement de la composition chimique de l'aérosol. Les points 1, 2 et 3 identifiées sur les deux figures en témoignent. **L'application d'un facteur correctif défini de manière empirique ne peut donc pas être scientifiquement défendue.**

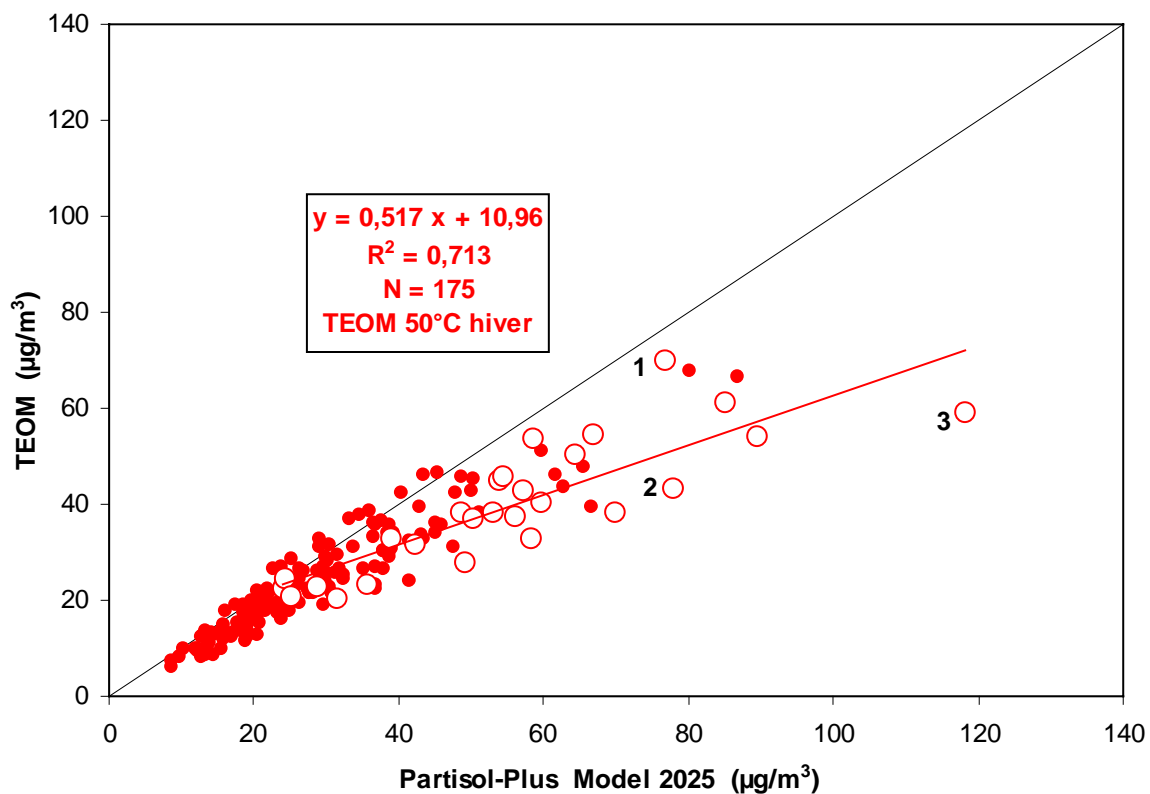


Figure 15 : distribution des analyses (nitrates et ammonium) sur le site de Gennevilliers.

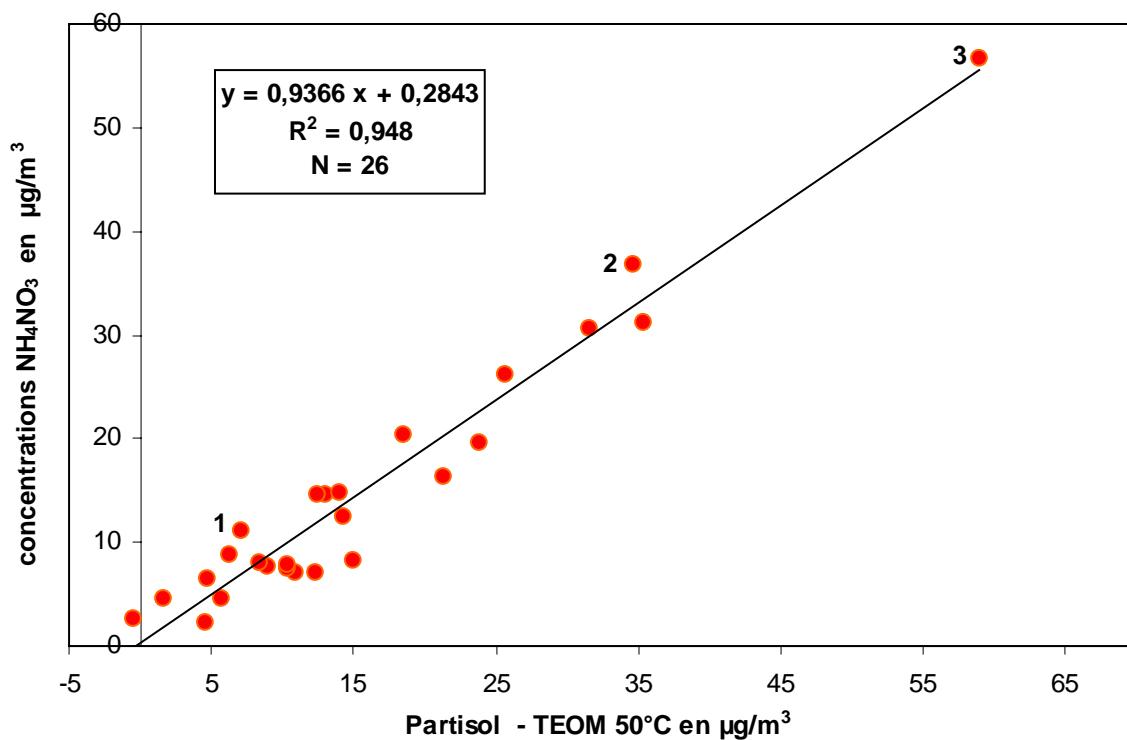


Figure 16 : comparaison concentrations en  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  / (Partisol - TEOM).



## **5. TROISIEME PARTIE : GRANULOMETRIE DE L'AEROSOL URBAIN**

### **5.1 INTRODUCTION**

Les effets des particules sur la santé dépendent tout d'abord de l'efficacité de rétention du système respiratoire laquelle est en lien direct avec leur dimension.

L'objectif de cette étude est dans un premier temps, de revenir sur les raisons qui poussent à porter une attention particulière sur les particules submicroniques, et notamment ultrafines.

Un rappel des demandes de différentes structures majeures (OMS, CAFE, CPP) sera fait.

Nous présentons ensuite la campagne de mesure 2003, dont l'objectif a été de produire un premier élément de référence sur ce sujet. L'évolution du projet est également explicitée.

Les principaux résultats seront exposés, avant de conclure.

Le réseau AIRPARIF a joué un rôle important dans cette étude, et ce à divers titres : accès à la station de Gennevilliers, adaptation d'un site déjà très sollicité, fourniture de données ¼ horaires, etc. Nous remercions les membres de l'équipe, ainsi que nos autres partenaires, à savoir le Pr. Tymen de l'Université de Bretagne Occidentale, et le DESS « science des aérosols » de l'Université Paris XII-INSTN.

### **5.2 MOTIVATION**

La première partie de ce rapport a pour objectif, d'une part, de proposer quelques rappels sur la notion et les propriétés des aérosols, et d'autre part, d'exposer les arguments principaux qui motivent la présente étude.

#### **5.2.1 Généralités**

##### *Définition*

Les particules en suspension dans un milieu gazeux, prises globalement avec le gaz, constituent ce que l'on appelle un aérosol.

##### *Variabilité, complexité*

Un aérosol est caractérisé par de nombreux paramètres : nature chimique, concentration en nombre, concentration en masse, taille des particules, répartition granulométrique, etc.

La plupart du temps, l'aérosol est polydispersé, c'est-à-dire qu'il présente des particules de taille très différente, allant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de microns. C'est le cas de l'aérosol atmosphérique.

On distingue notamment les particules fines ou PM 2.5 ( $< 2,5 \mu\text{m}$ ) et les particules ultrafines ( $< 0,1 \mu\text{m}$  i.e. 100 nm) [Nota : Ce type de dénomination définit des limites, ce qui est très pratique en terme de description ; toutefois, il est important de souligner son caractère arbitraire. Une illustration de ce caractère relatif est proposée par le graphe 2.1.

L'aérosol est également bien souvent hétérogène dans sa composition chimique, variable dans le temps, et soumis à un équilibre dynamique entre la phase vapeur et la phase condensée.

### Représentation en masse ou en nombre

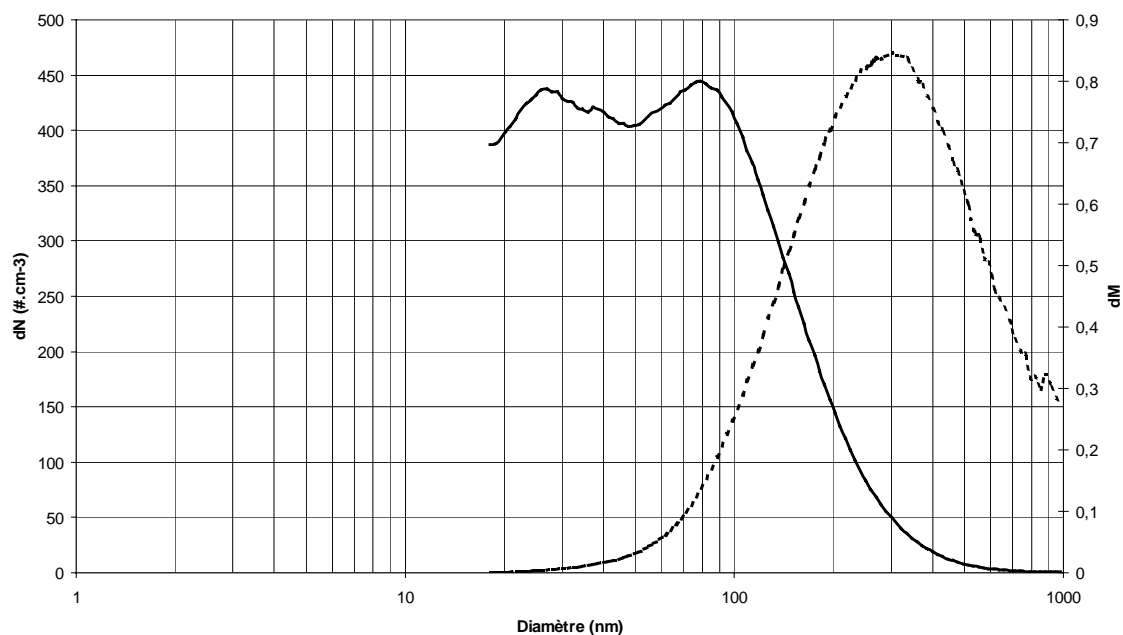
Il est essentiel de noter que la concentration en masse est avant tout influencée par les grosses particules. Ceci est essentiel puisque la réglementation actuelle, qu'il s'agisse d'air ambiant ou d'hygiène professionnelle, s'appuie sur cette approche.

En effet, la masse ou le volume pour une particule sphérique est proportionnelle au cube du rayon ou du diamètre. Une particule de  $10^{-1} \mu\text{m}$  a un volume ou une masse un million de fois plus faible qu'une particule de  $10 \mu\text{m}$ . Il sera donc difficile de mesurer sa masse en présence de particules de  $10 \mu\text{m}$  [Fontan 2002].

Réciproquement, en site pollué, le nombre de particules de  $10 \mu\text{m}$  est très faible comparé à celui des particules de  $0,1 \mu\text{m}$ . Les mesures en nombre ne permettent pas en général de les prendre en compte [Fontan 2002] (au minimum 70 à 80% des particules sont inférieures à  $100 \text{ nm}$  [Putaud 2002]).

La mesure seule de la masse d'un aérosol ou celle uniquement du nombre de particules ne permet pas en général, et en particulier en site pollué, de représenter correctement l'ensemble du spectre granulométrique d'un aérosol polydispersé [Fontan 2002].

Ce propos est illustré par le graphique 2.1 : un même aérosol y est représenté en fonction de son nombre (trait continu) et de sa masse (pointillé). On voit clairement que si la population supérieure à  $100\text{-}200 \text{ nm}$  est minoritaire en nombre, elle domine totalement la concentration massique.



Graph 2.1 : exemple de représentation en nombre et en masse de la granulométrie d'un aérosol polydispersé donné.

### 5.2.2 Apports en terme de physico-chimie

La connaissance de la distribution en taille de différents composés chimiques constitue un soutien à l'amélioration des connaissances du cycle chimique des atmosphères.

### 5.2.3 Apports en terme de surveillance PM

Le comptage granulométrique des particules, en mode dynamique, peut également apporter une meilleure compréhension dans le cas de systèmes tels que le TEOM. L'étude présentée ici comporte des mesures submicroniques, qui seront exploitées plus avant ; leur complément par une granulométrie des particules supermicronique est proposé dans le projet 2004.

### 5.2.4 Santé : importance de la taille des particules

#### *Lien dépôt / taille des particules*

Les effets des particules sur la santé dépendent tout d'abord de l'efficacité de rétention du système respiratoire laquelle est en lien direct avec leur dimension.

Les particules de diamètre supérieur au micron (« supermicroniques ») sont susceptibles, du fait de leur importante inertie, de venir s'impacter sur des obstacles modifiant l'écoulement de l'air ; à l'opposé, les particules inférieures à 100 nm, du fait de leur petite taille, sont concernées par l'agitation brownienne, et de ce fait susceptibles de dépôt par diffusion.

On conçoit donc que la distribution en dimension, ou spectre granulométrique d'un aérosol, est essentielle pour l'évaluation de ses effets sur la santé. L'ICRP (International Commission on Radiological Protection) a développé un modèle qui quantifie le dépôt particulaire : on obtient ainsi la fraction de l'aérosol déposée dans les différentes parties de l'appareil respiratoire, en fonction du diamètre des particules [Fontan 2002].

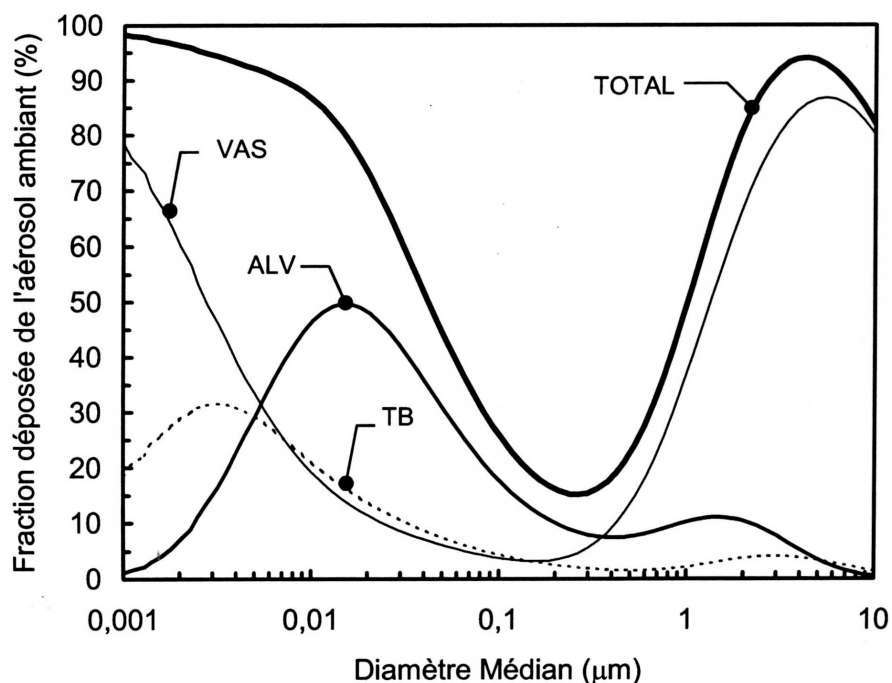
#### *Modélisation des dépôts*

Le graphe 2.2 montre un exemple de résultat de calcul des fractions déposées totale et par région dans l'arbre respiratoire en fonction du diamètre médian de l'aérosol polydispersé ambiant. Ces calculs ont été faits à l'aide du modèle de dépôt dans l'arbre respiratoire humain (HRTM) publié par l'ICRP. [Fabriès 2002]

La modélisation considère ici un aérosol polydispersé constitué de particules sphériques de masse volumique  $1 \text{ g/cm}^3$ , dans le cas d'un sujet mâle adulte en mode de respiration 100% nasale, pour une activité légère ( $1,5 \text{ m}^3/\text{h} - 20 \text{ min}^{-1}$ ). [Fabriès 2002]

**Les particules supérieures à  $0,5 \mu\text{m}$  se déposent essentiellement dans les voies aériennes supérieures (VAS : cavité buccale, fosse nasale, pharynx et larynx).**

A l'inverse, il est important de noter que **la fraction déposée maximale dans la région ALV (bronchioles respiratoires et alvéoles pulmonaires) est obtenue pour un aérosol de diamètre médian de l'ordre de  $0,02 \mu\text{m}$  (20 nm).** [Fabriès 2002]



Graph 2.2 [Fabriès 2002] : Fraction déposée totale et par région dans l'arbre respiratoire en fonction du diamètre médian de l'aérosol ambiant. Modèle HRTM de l'ICPR, dans les conditions décrites dans le texte ci-dessus. **VAS** : voies aériennes supérieures. **TB** : arbre trachéo-bronchique. **ALV** : région alvéolaire.

### 5.2.5 Recommandations

Si les particules submicroniques, et plus particulièrement ultrafines, ne sont pas l'objet d'une surveillance réglementaire, il n'en demeure pas moins, comme nous allons le voir, que différents acteurs majeurs demandent que l'impact sanitaire lié à ces particules soit considéré au plus tôt.

#### *L'OMS*

L'Organisation Mondiale de la Santé vient de publier un document de référence sur le rôle sanitaire de l'ozone, du dioxyde d'azote, et des particules [OMS 2003].

Le rôle potentiel des particules ultrafines (< 100 nm) est évoqué, notamment leur capacité à passer dans le sang. Au vu du peu de matière disponible, il est conclu qu'un effort de recherche doit être mené sur les particules ultrafines (lien source/exposition/effets sur la santé).

#### *CAFE*

Le programme de réflexion CAFE, en cours, a pour objectif de faire un point préparatoire à la révision de la directive fille sur la qualité de l'air (96/62/EC). S'il est estimé qu'une réglementation serait prématurée, **il est demandé aux pays membres de l'Union européenne** d'accéder à une **meilleure connaissance** du PM 1.0 et des **particules ultrafines**, en terme de niveaux de concentration et d'effets sur la santé. La commission doit collecter et analyser ces travaux sous 5 ans. [CAFE 2003]

## ***Le CPP***

Après l'échelle internationale et l'échelle européenne, nous relevons au niveau français, et ce dès 1997, un ensemble de recommandations sur les Particules Fines élaboré par le Comité de la Prévention et de la Précaution [CPP 1997]. Apparaissent clairement :

- l'affirmation des particules fines comme facteur de risque sanitaire ;
- le fait que le diesel est une source de premier plan, avec pour la France, le plus fort taux de motorisation diesel
- le souci de trouver les bons indices de surveillance de pollution particulaire : évolution des fumées noires vers le PM 10, le PM 2.5 et au delà.
- la recommandation (n°6) d'une analyse périodique, dans certaines agglomérations, du nombre et de la composition des particules fines
- la recommandation (n°4, 5) de déterminer l'exposition des populations
- l'importance de l'approche épidémiologique / effets à long terme (n°6, 8).

## **5.3 EVOLUTION DU PROJET**

Le projet final s'est articulé sous la forme de deux actions, décrites ci-dessous.

### **5.3.1 Granulométrie des composants chimiques**

L'objectif de cette partie a été de réaliser un prélèvement lors d'un pic de pollution, et un second prélèvement lors d'un épisode de concentration basse à modérée.

Le déclenchement a été assuré sur la base de prévisions météorologiques, la durée étant de 48 heures environ, cet étalement étant lié à la nécessité de parvenir à des quantités de matière permettant une analyse par chromatographie ionique (nitrate, sulfate, ammonium). Les résultats sont présentés dans la partie « chimie » du présent rapport.

### **5.3.2 Granulométrie dynamique des particules submicroniques**

L'objectif a été d'effectuer le suivi de l'aérosol dans la gamme 10 – 500 nm sur une durée de 5 semaines environ, en période hivernale.

Cette extension des objectifs initiaux a été rendue possible grâce au soutien apporté par un stagiaire « aérosol » de l'Université Paris XII, M. Pédro Godard. Nous avons visé une exploitation statistique de la base de données horaire.

## **5.4 PRESENTATION DE LA CAMPAGNE**

### **5.4.1 Partenaires**

Les partenaires du volet granulométrie ont été les suivants :

- AIRPARIF
- Université de Bretagne Occidentale
- Université Paris XII.

### 5.4.2 Site

La station de surveillance de la qualité de l'air de Gennevilliers fait partie intégrante du réseau AIRPARIF, en tant que site urbain de fond.

Placée au dernier étage d'un établissement scolaire, au nord-ouest de Paris, elle se situe au sein d'un tissu urbain comprenant des sources classiques telles que le trafic automobile, le chauffage urbain, mais aussi des sources industrielles fixes ainsi qu'un trafic aérien basse altitude (proximité de l'aéroport du Bourget).

### 5.4.3 Métrologie : le granulomètre

#### *Principe de fonctionnement*

Dans le cadre de cette étude, nous avons mis en œuvre un analyseur de mobilité électrique, associé à un compteur de noyaux de condensation. Cet ensemble permet de déterminer la distribution en taille et la concentration en nombre des particules submicroniques (10 nm – 1 µm).

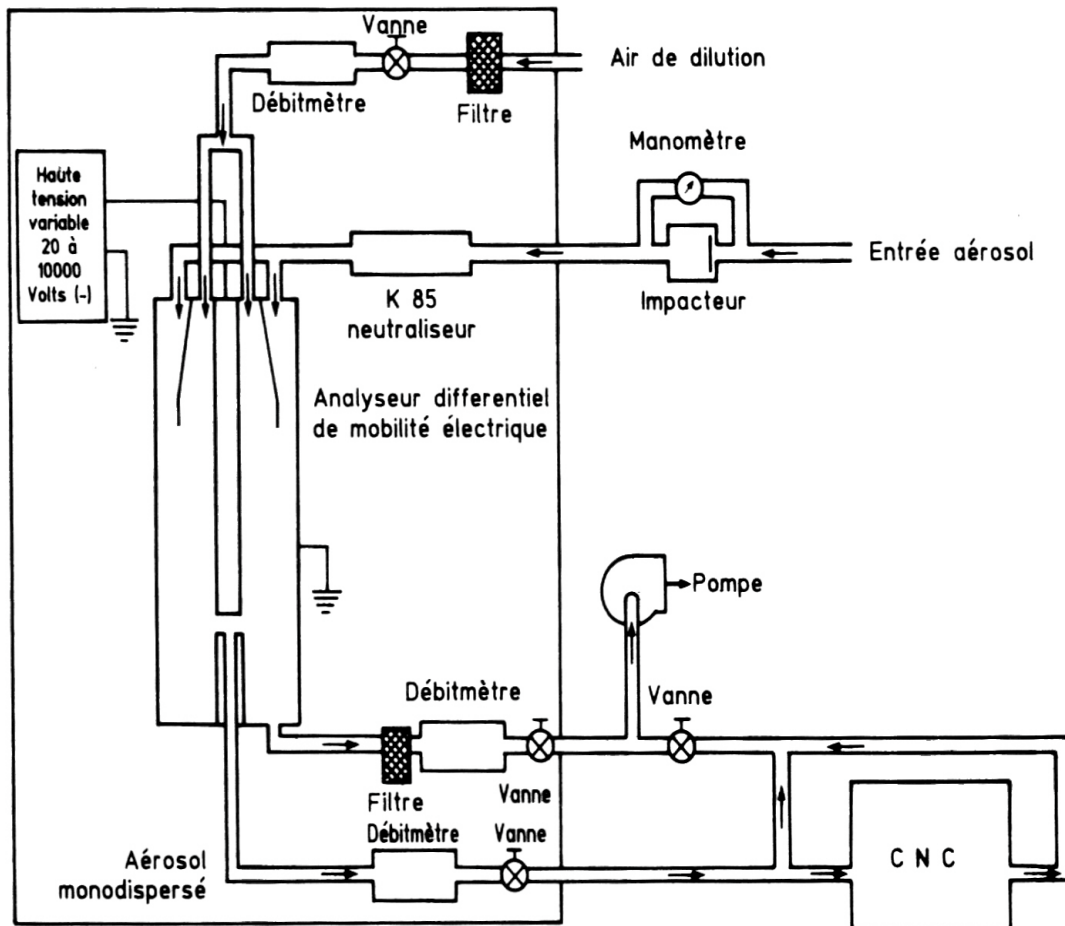


Figure 4.1 – principe de fonctionnement d'un granulomètre SMPS

La figure 4.1 propose un schéma de principe de ce dispositif, comprenant 3 étapes majeures :

1. Le passage de l'aérosol à une distribution de charge connue (Neutraliseur) ;
2. la sélection d'une classe de taille (Analyseur différentiel de mobilité électrique) ;
3. le comptage des particules (Compteur de Noyaux de Condensation).

Le principe de ce système, est de dénombrer un sous-groupe représentatif de la population au sein d'une classe de taille ; puis de considérer chacune des classes de taille.

L'objectif de la première étape est d'établir, au sein d'une classe de taille donnée, un lien de proportionnalité précis entre les particules chargées positivement (sous-groupe) et le nombre total de particules. Un tel équilibre est appelé équilibre de Boltzmann. Il est obtenu par exposition de l'échantillon à un rayonnement  $\beta$  (« neutraliseur »).

Dans un second temps, il s'agit d'extraire tour à tour ces sous-groupes de particules, afin de permettre ensuite leur dénombrement. Dans ce but, un champ électrique est appliqué au sein d'un tube horizontal constitué de deux électrodes coaxiales (analyseur de mobilité électrique). Il permet de modifier la trajectoire de la minorité chargée; celle-ci passe alors au travers d'un orifice placé à la base de l'électrode centrale.

Cette sélection (« aérosol monodispersé ») est alors transmise à un compteur de noyau de concentration (CNC), pour dénombrement.

La variation cyclique du champ électrique (balayage) permet de faire varier le diamètre de la fraction sélectionnée et d'explorer l'ensemble de la gamme de dimension.

Le lecteur désirant en savoir plus consultera avec intérêt l'ouvrage suivant : « Physique et métrologie des Aérosols », Tec&Doc, Lavoisier, Renoux et Boulaud, 1998.

### *Mise en œuvre*

Au cours de la campagne de Gennevilliers, le suivi de la granulométrie et de la concentration en nombre a été réalisée à l'aide d'un granulomètre SMPS (TSI, modèle 3936). L'appareil est constitué d'un Classificateur Electrostatique (TSI, modèle 3080) et d'un Compteur de Noyaux de Condensation (TSI, modèle 3010). Il comporte 64 canaux.

L'étude a porté sur la gamme 10 nm - 500 nm, fruit d'un compromis entre les possibilités de l'appareil (10 nm – 1000 nm) et le pas de temps nécessaire à un balayage (mesure séquentielle).

Les débits d'air ont été les suivants :

- prélèvement global : 0.5 litres par minute ;
- air propre colonne : 5 litre par minute ;
- compteur de Noyaux de Condensation : 1 litre par minute.

Une procédure de vérification et de maintenance de l'appareil a été appliquée, comprenant au minimum un passage hebdomadaire.

#### 5.4.4 Base de données

La campagne de mesure nous a permis de constituer une base de données ¼ horaire et horaire.

Elle regroupe le suivi :

- de la granulométrie et de la concentration en nombre pour les particules de diamètre situé entre 10 nm et 500 nm) obtenues à partir du SMPS ;
- de la concentration massique en PM 10 et PM 2.5 obtenues par TEOM 1400, ainsi que de la concentration en différents polluants gazeux (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) fournie par AIRPARIF.

A cela s'ajoute, sur une base horaire, les valeurs des différents paramètres météorologiques que sont le vent (vitesse et direction), la température, l'ensoleillement, l'humidité relative, la pression atmosphérique, les précipitations. Ces données ont été fournies par METEO France, à partir de la station météorologique de l'aéroport du Bourget.

### 5.5 RESULTATS

Nous présentons ici les résultats de la partie « granulométrie physique en continu ». La partie « granulométrie du sulfate, nitrate et de l'ammonium » est incluse dans le chapitre 4 du présent rapport.

#### 5.5.1 concentration en nombre

##### *Suivi temporel – gamme de variation*

Le graphe 5.1 fournit le suivi temporel de la concentration en nombre dans la gamme 10-500 nm, ou « N », pour l'ensemble de la campagne de mesure.

Le graphique 5.2 permet d'en extraire les principaux ordres de grandeurs, résumés dans le tableau 5.1.

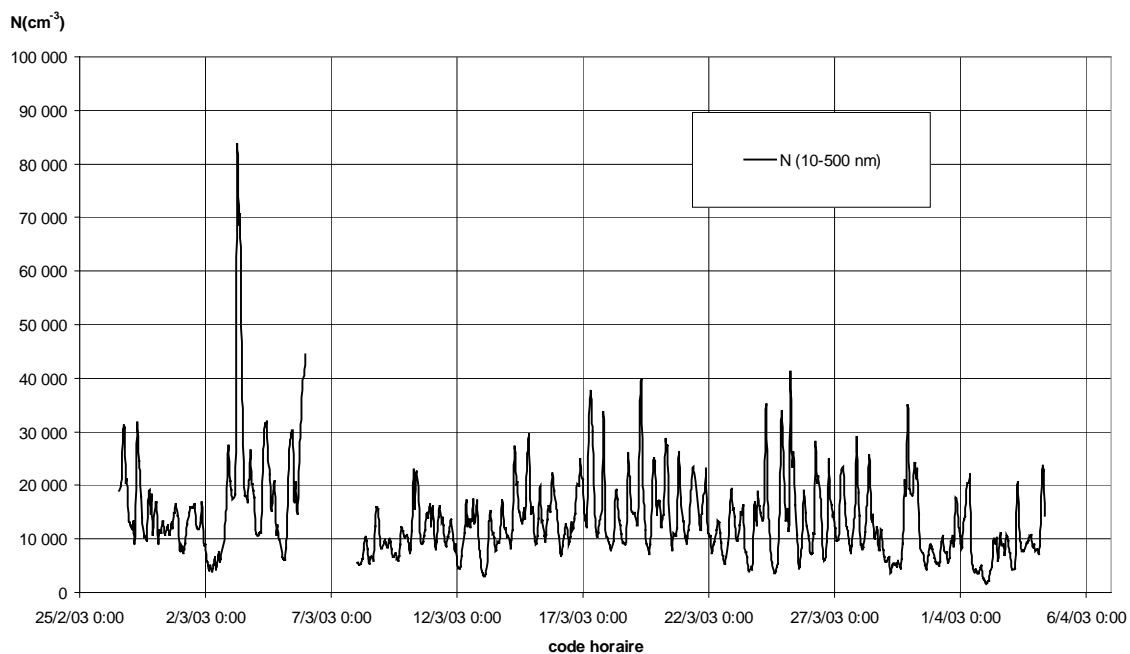
Comme nous pouvons le constater, les concentrations s'étendent essentiellement de 5.000 à 35.000 p.cm<sup>-3</sup> (moyennes horaires).

Il est possible de comparer ces chiffres avec les caractéristiques d'autres stations européennes. La synthèse de Putaud et al. [Putaud 2002], trouve, en période hivernale, pour différentes stations européennes, des concentrations moyennes en nombre de l'ordre de:

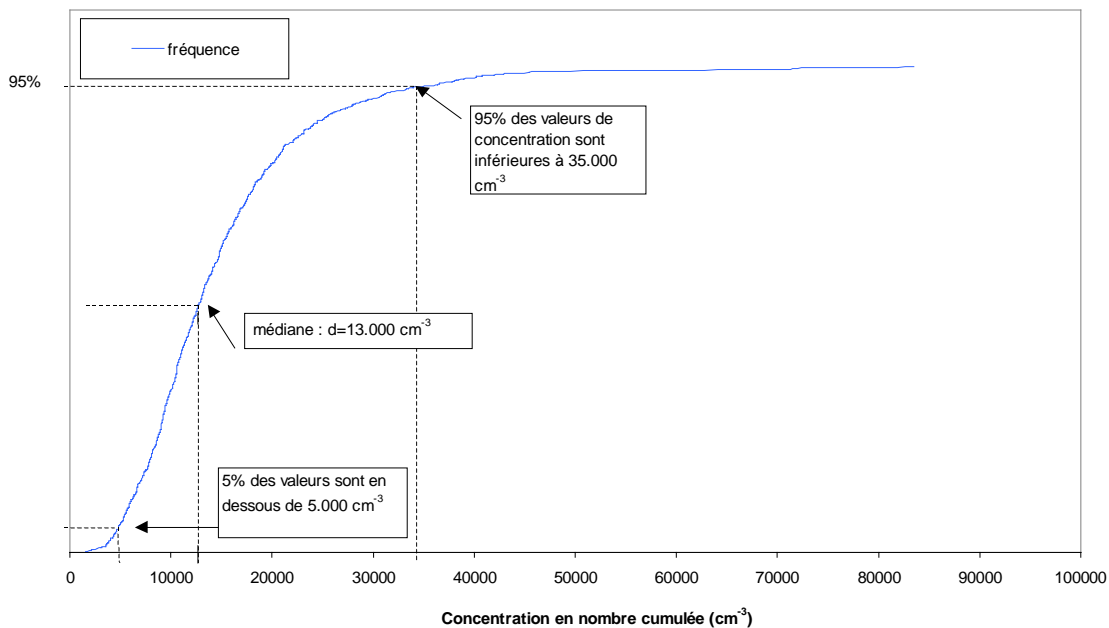
- 1.500 cm<sup>-3</sup> en zone rurale,
- entre 6.000 et 12.000 cm<sup>-3</sup> en zone périurbaine,
- entre 25.000 et 30.000 cm<sup>-3</sup> en zone urbaine,
- entre 30.000 et 80.000 cm<sup>-3</sup> en rue canyon.

Sur la base de cette référence, les résultats obtenus lors de notre campagne à la station de Gennevilliers se situent entre zone urbaine et périurbaine. Ceci est tout à fait en accord avec la typologie « site urbain de fond » de cette station.





Graphe 5.1 – suivi temporel de la concentration en nombre dans la gamme 10 – 500 nm, sur l’ensemble de la campagne.



Graphe 5.2 : fréquence cumulée des concentrations horaires rencontrées – gamme 10 – 500 nm

Indicateurs particulières	Moyennes horaires				
	Percentiles		Valeurs extrêmes et médiane		
	5%	95%	Minimum	Médiane	Maximum
Concentration en nombre 10-500 nm (#.cm <sup>-3</sup> )	5.000	35.000	1.500	13.000	83.500

Tableau 5.1 : Récapitulatif des moyennes horaires pour la concentration en nombre entre 10 et 500 nm (N)

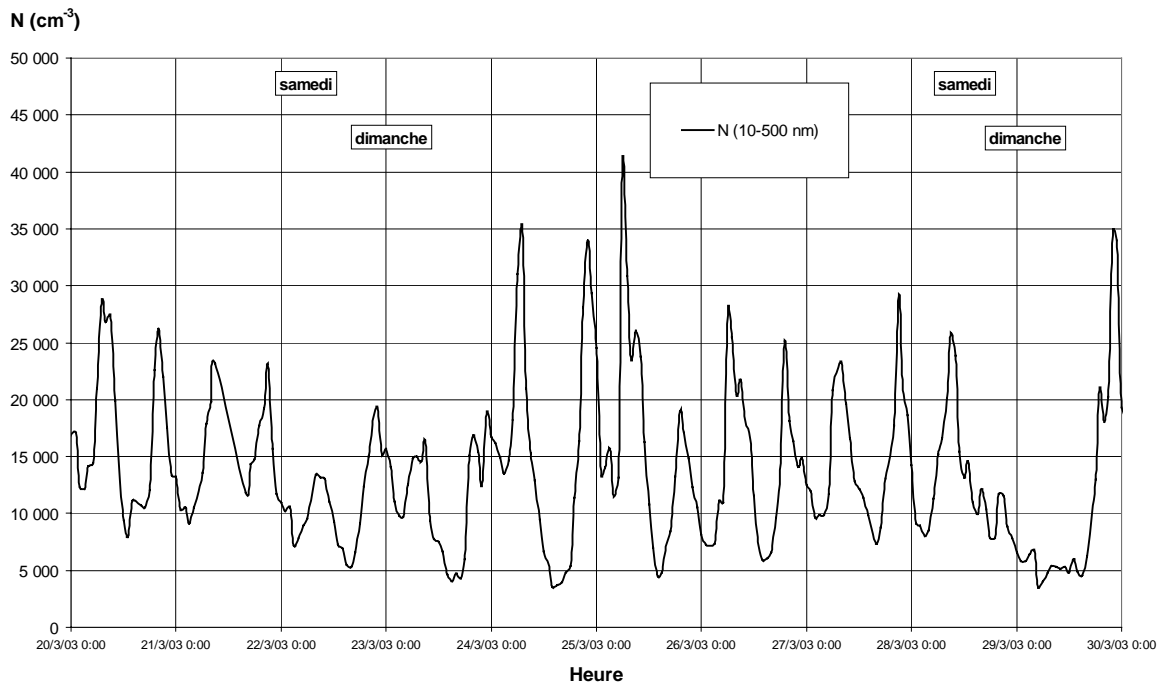
**Aspect cyclique**

Le graphe 5.3 suggère l’existence d’un caractère cyclique des variations de la concentration en nombre de la gamme 10 – 500 nm.

Ceci s’exprime avant tout à l’échelle journalière :

- présence systématique de minimas en période nocturne (00 :00 – 05 :00 environ) mais aussi en première partie d’après-midi ;
- augmentations très conséquentes en matinée et en fin de journée.

Le lien avec les activités anthropiques semble évident, et l’on pense tout particulièrement à l’impact du trafic.



Graphe 5.3 – aspect cyclique

## 5.5.2 Coefficient de corrélation

### 5.5.2.1 Résultats

Le tableau 5.2 présente les différents coefficients de corrélation " **R**" calculés entre les différents paramètres mesurés (base horaire).

	N : 10 – 500 nm	N1 : 10-100 nm	N2 : 100-500 nm
10-100 nm	<b>0.99</b>	1	0.81
100-500nm	0.88	0.81	1
PM 10	0.51	<b>0.46</b>	0.64
PM 2.5	0.57	0.51	<b>0.74</b>
NO	0.72	0.70	0.73
NO <sub>2</sub>	0.63	0.60	0.67
SO <sub>2</sub>	0.66	0.64	0.68

Tableau 5.2 – coefficient de corrélation entre différents paramètres

On utilise les notations suivantes:

- N ( $\text{p.cm}^{-3}$ ) : Concentration en nombre totale des particules submicroniques entre 10 nm et 500 nm,
- N1 ( $\text{p.cm}^{-3}$ ) : Concentration en nombre des particules submicroniques entre 10 nm et 100 nm (ultra fines),
- N2 ( $\text{p.cm}^{-3}$ ) : Concentration en nombre des particules submicroniques entre 100 nm et 500 nm (sous-groupe de la fraction « fine »).

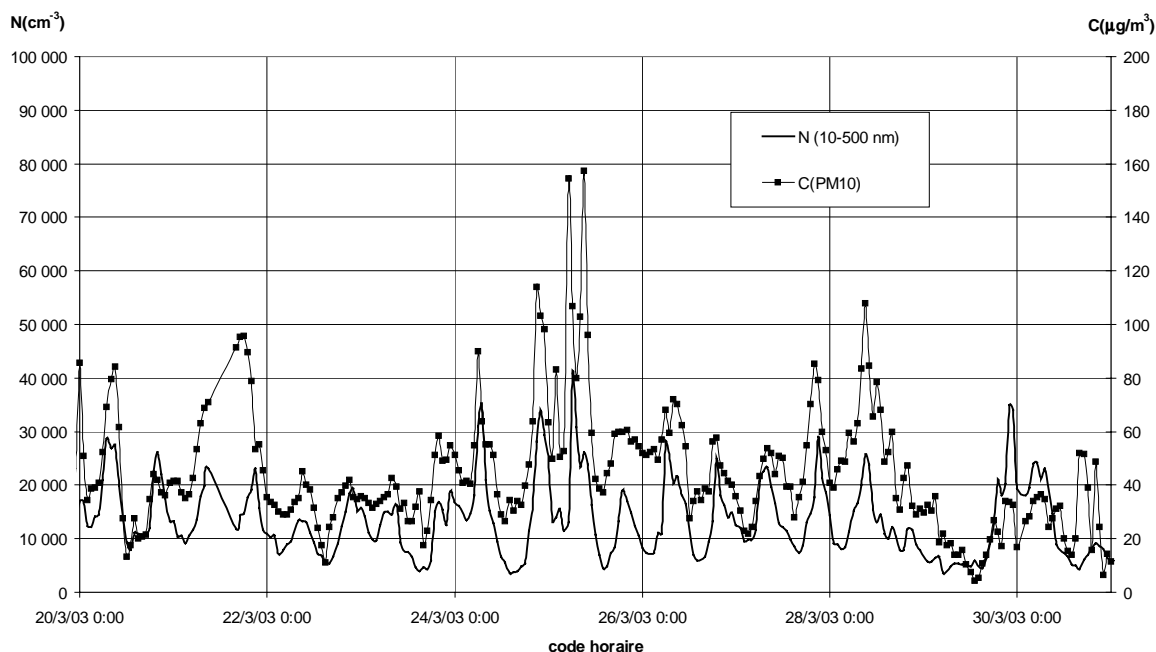
### 5.5.2.2 Contribution des ultrafines à la concentration en nombre

Les résultats du tableau 5.2 établissent de manière très nette que la concentration en nombre dans la gamme 10 –500 nm (et par extension, très probablement, la concentration en nombre totale) est associée avant tout aux particules ultrafines.

En effet, le coefficient de corrélation entre la gamme ultrafine (N1) et la concentration en nombre 10-500 nm (N) est proche du maximum, à comparer avec la comparaison entre N et N2 (0.81).

Nous en verrons l'illustration dans le chapitre consacré à une étude de cas.

### 5.5.2.3 Comparaison vis-à-vis de des PM 10 et PM 2,5



Graph 5.4 – suivi temporel conjoint concentration en nombre (10 – 500 nm) et PM 10.

Le tableau 5.3 récapitule les principales caractéristiques des moyennes horaires en nombre et en masse.

Le suivi temporel (Graph 5.4) montre une réelle corrélation entre les mesures en nombre et en masse (dans le sens où l'on observe une synchronisation générale en terme de hausses et de baisses).

Toutefois, on constate également une certaine indépendance, à l'image de la journée du 30 Mars (Graph 5.4) où le rapport jour/nuit est inversé pour N et PM 10, ou tout simplement la période du 26-28 mars pour laquelle les chutes de la concentration en nombre sont beaucoup plus rapides que pour la concentration en masse.

Le coefficient de corrélation est tout à fait cohérent avec ces observations : si la fraction « fine » (N2) et le PM 2,5 présentent un coefficient de corrélation significatif ( $R = 0.74$  ;  $R^2 = 0.55$ ), la situation est beaucoup moins nette entre les particules ultrafines (N1) et PM 10 :  $R = 0.46$  ;  $R^2 = 0.21$ .

Une étude récente [Putaud 2002] portant sur un ensemble de stations de mesure européennes, montre qu'il n'existe pas de corrélation « universelle » entre d'une part les mesures PM, et d'autre part la concentration en nombre ( $D > 10$  nm) : si la corrélation est bonne en site « propre », elle se dégrade en site pollué. Nos résultats sont en cohérence avec ces observations.

Indicateurs particulières	Moyennes horaires				
	Percentiles		Valeurs extrêmes et médiane		
	5%	95%	Minimum	Médiane	Maximum
Concentration en nombre 10-500 nm (#.cm <sup>-3</sup> )	5.000	35.000	1.500	13.000	83.500
PM10 (µg/m <sup>3</sup> )	10	85	0.7	25	160
PM2.5(µg/m <sup>3</sup> )	5	45	0.7	15	80

Tableau 5.3 : Récapitulatif des moyennes horaires pour les indicateurs particuliers

### 5.5.3 Etude de cas

La journée du 3 mars 2003 constitue un cas particulièrement intéressant puisqu'elle présente le pic de concentration le plus important de toute la campagne (près de 83.500 p.cm<sup>-3</sup> vers 7h00 puis environ 70.000 p.cm<sup>-3</sup> vers 9h00), ceci en relation avec une vitesse de vent très faible.

Comme nous le montre le graphe 5.5, les mesures PM 2.5 et PM 10 sont également l'objet d'un pic de concentration. Toutefois, le maximum de 7h concerne avant tout la concentration en nombre ; le constat s'inverse pour le pic de 9h.

La dissociation de N entre la fraction ultrafine et la fraction « fine » (graphe 5.6) met en évidence le rôle majeur de la fraction ultrafine sur la concentration en nombre N.

Une corrélation non négligeable a été mis en évidence précédemment entre N2 et PM 2.5 ; ceci est tout à fait cohérent avec le constat que nous établissons ici, à savoir une augmentation de N2 très bien corrélée avec l'augmentation en concentration massique (PM 2.5 – PM 10 ; graphe 5.7). Il est même possible d'aller plus loin : le graphe 5.7 fait figurer l'expression de N2 sous la forme d'une concentration massique (estimation). Le poids sur les mesures PM devient tout à fait évident.

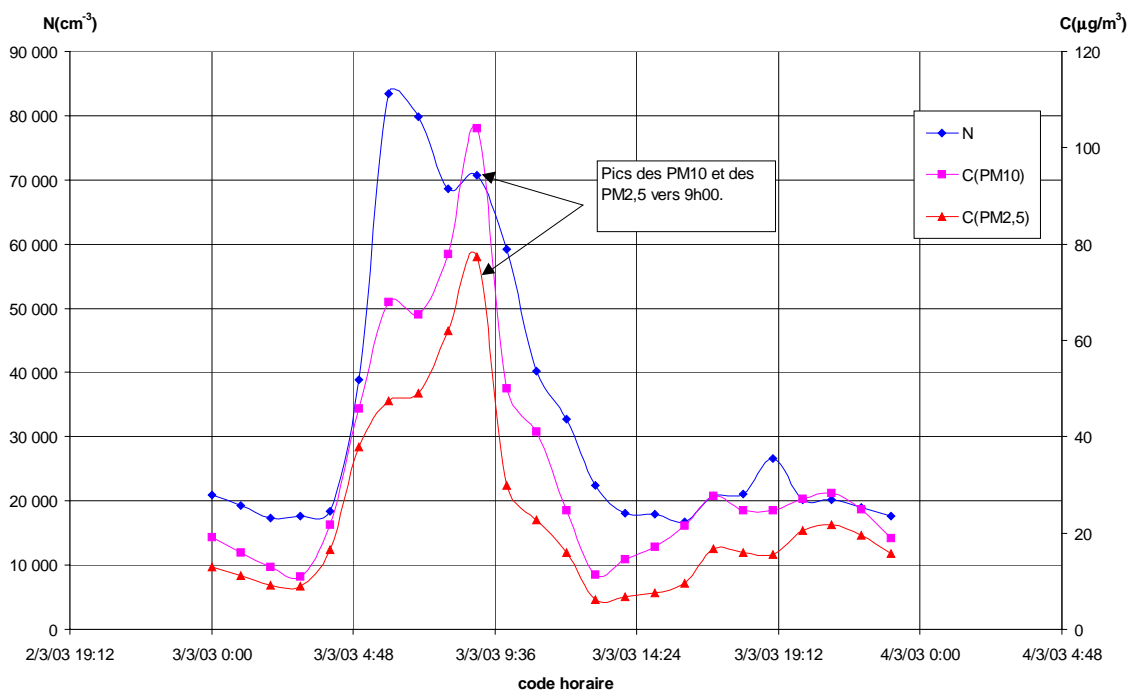
Afin de conclure sur ce point, nous avons représenté la distribution en taille et en nombre à 7h et 9h (traits fins, Graphe 5.8) ainsi qu'en masse (marques, graphes 5.8).

On observe que :

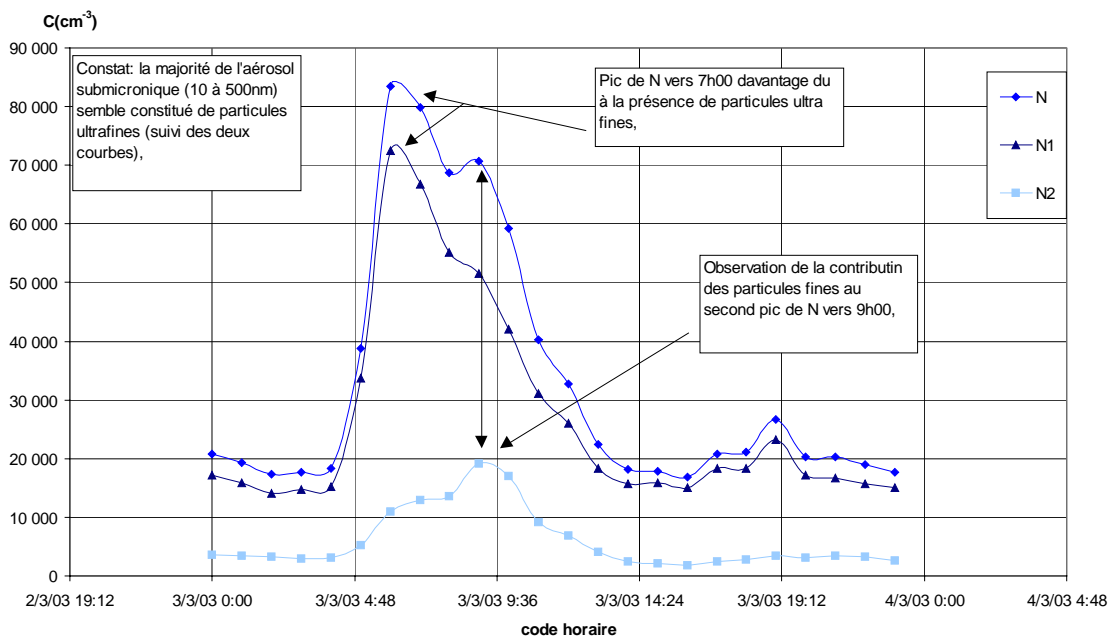
- la granulométrie en nombre met en évidence un diamètre moyen supérieur à 9h qu'à 7h : ceci a pour conséquence d'augmenter la population en particules dans la gamme supérieure à 100 nm
- si cette augmentation est tout à fait mineure en terme de concentration en nombre, elle a un rôle majeur sur la granulométrie en masse qui fait apparaître une prédominance très nette de l'échantillon de 9h par rapport à celui de 7h .

**Conclusion**

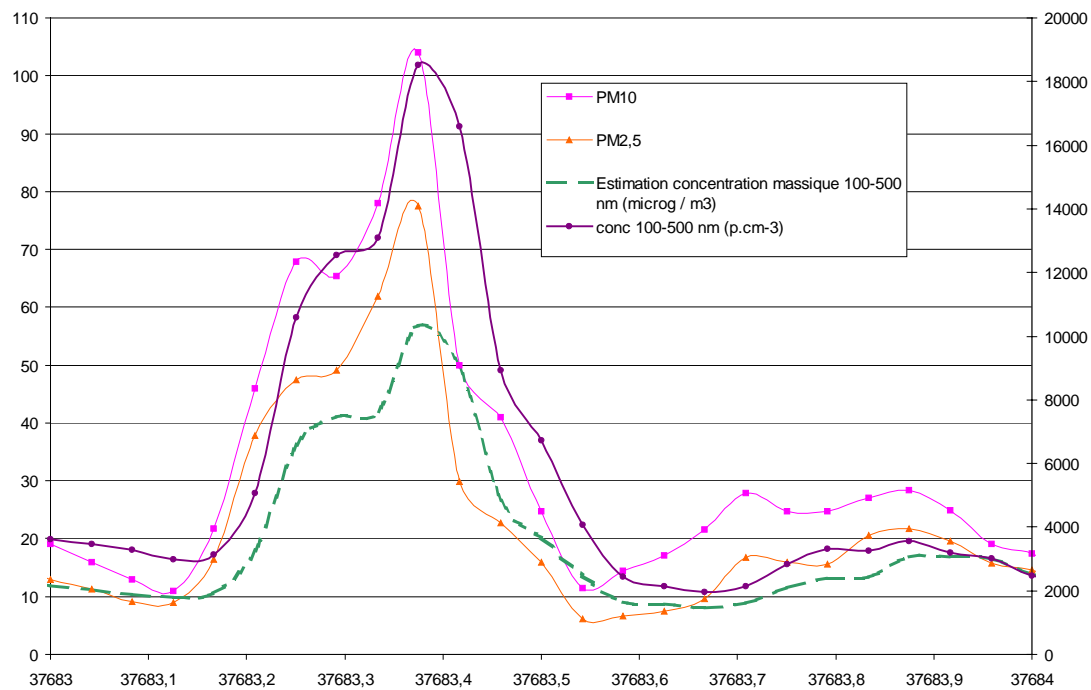
Cette étude de cas illustre parfaitement la dissociation, au sein de la classe des particules submicroniques, entre d'une part les particules ultrafines, dominant la concentration en nombre et douées d'une certaine « autonomie », et d'autre part les particules « fines » (100 – 500 nm) étant à même de jouer un rôle non-négligeable en terme massique, et de ce fait présentant un lien net avec la fraction PM 2,5.



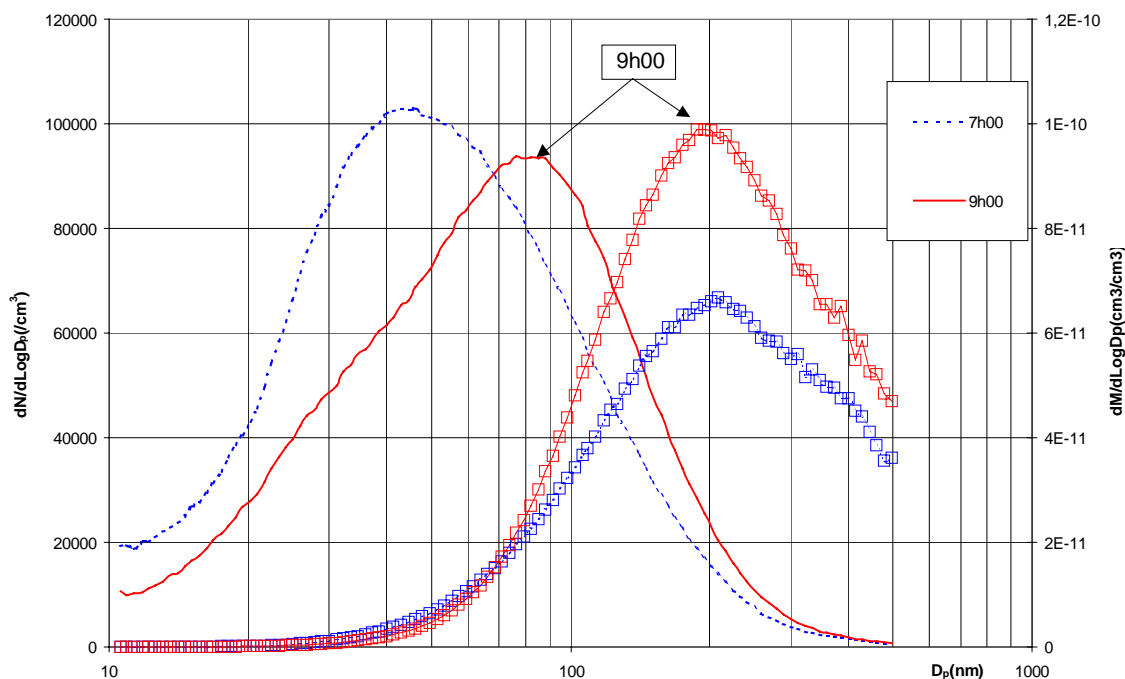
Graphe 5.5 – cas du 3 mars – N, MP 2.5, PM 10.



Graphe 5.6 – cas du 3 mars – N, N1 et N2.



Graphe 5.7 – cas du 3 mars – rôle joué par N2



Graph 5.8 - cas du 3 mars – comparaison entre 7h et 9h : granulométries en nombre et en masse.

## 5.6 CONCLUSION

L'objectif de cette étude a été de documenter, pour la première fois, la situation française en terme d'exposition aux particules submicroniques selon une démarche « surveillance de la qualité de l'air ».

Dans ce but, le suivi de l'aérosol dans la gamme 10 nm – 500 nm a été assuré durant 5 semaines, au niveau de la station de fond de Gennevilliers, appartenant au réseau AIRPARIF.

Une base de données horaire a été constituée, complétée par les paramètres réglementaires, et météorologiques.

Durant cette période, la concentration en nombre (10 nm – 500 nm) s'est étendue essentiellement de 5.000 à 35.000 p.cm<sup>-3</sup>. La comparaison avec les observations d'autres stations européennes montre que les résultats de la station de Gennevilliers se situent à des niveaux typiques des zones urbaine et périurbaine, ce qui correspond tout à fait à la typologie de cette station.

Un cycle journalier a été observé, suggérant un impact fort des activités anthropiques, qui nécessiterait d'être précisé (rôle du trafic).

On observe par ailleurs la dissociation, au sein de la classe des particules submicroniques, entre les particules ultrafines (10 – 100 nm), dominant la concentration en nombre et douées d'une certaine « autonomie », et les particules « fines » (100 – 500 nm) jouant visiblement un rôle non-négligeable en terme massique, et de ce fait présentant un lien net avec la fraction PM 2,5.



Ceci montre bien le fait que les moyens de surveillance actuels, axés sur la mesure de la concentration massique, sont avant tout influencés par les particules supérieures à 0.1 micron, voire plus. Ce constat justifie tout à fait la demande de différentes instances (OMS, CAFE, CPP) quant à la prise en compte, au plus tôt, de l'impact sanitaire lié aux particules ultrafines.

***Diffusion des résultats :***

Il est à noter que ces résultats ont fait l'objet à ce jour :

- de trois présentations :

- DGS – Ministère de la santé, 8 octobre 2003
- réunion « Particules » - AIRPARIF, 18 novembre 2003
- Congrès français sur les aérosols, Paris, 11 décembre 2003.

- et de deux documents écrits :

- Actes de congrès (Congrès français sur les aérosols, décembre 2003)
- « Granulométrie de l'aérosol submicronique en site urbain de fond en période hivernale », P. Godard, Rapport de stage de DESS, Université Paris XII, juillet 2003.

## **6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

Airborne Particles Expert Group (APEG). Source Apportionment of Airborne Particulate Matter in the United Kingdom, DETR, 1999.

Allen G, Sioutas C, Koutrakis P, Reiss R, Lurmann F.W, Roberts P.T, « Evaluation of the TEOM method for measurement of ambient particulate mass in urban areas », J. Air.Waste Manage.Assoc,1997,47,682-689.

Blanchard O, rapport INERIS DRC-01-27588-ERSA-OBI/449, convention 41/2000, décembre 2001.

Blanchard O, rapport INERIS DRC-02-39274-AIRE-OBI/764, convention 31/2001, décembre 2002.

CAFE 2003 - Second paper on particulate matter –draft for discussion- CAFE Working Group on Particulate Matter, August 20<sup>th</sup>, 2003

Chow J.C, Fujita E.M, Watson J.G, Lu Z, Lawson D.R, Ashbaugh L.L, « Evaluation of filter-based aerosol measurements during the 1987 southern california air quality study ». Env. Monitor and Assessment 30 : 49 – 80, 1994.

CPP 1997 - Recommandation du CPP sur les particules fines- 1<sup>er</sup> juin 1997.  
<http://www.environnement.gouv.fr/ministere/comitesconseils/cpp-partifines.htm>.

Eatough, D.J., Eatough, D.A., Lewis, L. and Lewis, A.D., 1996, Fine particulate chemical composition and light extinction at Canyonlands National Park, , *J. Geophys. Res.*, **101**, 19515-19531.

Eatough, D.J., Wadworth, A., Eatough, D.A., Crawford, J.W., Hansen, L.D. and Lewis, A.D., 1993, A multi-system, multi-channel diffusion denudersampler for the determination of fine-particulate organic material in the atmosphere, *Atmos. Environ.* **27A**, 1213-1219.

Fabriès J.F. et Witschger O., « Hygiène et sécurité dans le domaine des Nanomatériaux », Tours, Congrès « Matériaux », 2002.

Fontan J. « Dimensions, dimensions moyennes, fonctions de distribution d'un aérosol », *Pollution Atmosphérique* n°175, juillet-septembre 2002.

Green D, Fuller G, Barratt B, « Evaluation of TEOM 'correction factors' for assessing the EU Stage limit values for PM10 » - *Atm. Env* 35, 2589 – 2593, 2001.

Muir D, « New directions : the suitability of tapered element oscillating microbalances (TEOMs) for PM10 monitoring in Europe. The use of PM10 data measured by TEOM for compliance with the European Air Quality Standard » - *Atm. Env* 34, 3209 – 3212, 2000.

OMS 2003 - Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide – Report of WHO Working group, Bonn, 13-15 January 2003.

Putaud et al., « An European Aerosol Phenomenology : physical and chemical characteristics of particulate matter at kerbsite, urban, rural and background sites in Europe. », EUR 20411 EN, 2002.

Stolzenburg M.R, hering S.V, « Method for the automated measurement of fine particle nitrate in the atmosphere », *Environ.Sci.&Technol.* En cours de publication.

Witz S, Eden R.W, Wadley M.W, Dundwoody C, Papa R.P, Torre K.J, « Rapid loss of particulate nitrate, chloride and ammonium on quartz fiber filters during storage ». *J.Air.Waste Manage.Assoc* 40 (1), 53 – 61, 1990.