

Caractérisation de l'aérosol atmosphérique en milieu urbain

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

DECEMBRE 2002

personnes ayant participé à l'étude

R.AUJAY – M.ROSE - O.BLANCHARD

Ce document comporte 34 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	O.BLANCHARD	R.PERRET	M.RAMEL
Qualité	Direction des Risques Chroniques	Direction des Risques Chroniques	Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1	RESUME	3
2	INTRODUCTION.....	4
3	MESURES SUR LES SITES DU HAVRE ET DE QUILLEBEUF	5
3.1	NATURE DES ESSAIS.....	5
3.2	ANALYSE CHIMIQUE	7
3.3	RÉSULTATS DES ANALYSES CHIMIQUES	10
3.4	DISCUSSION	13
3.5	CONCLUSION	19
4	MESURE SUR LE SITE DE GENNEVILLIERS.....	20
4.1	RAPPEL DES TRAVAUX ANTÉRIEURS	20
4.2	OBJECTIF DES TRAVAUX 2002	20
4.3	NATURE DES ESSAIS.....	21
4.4	DESCRIPTION DES ÉCHATILLONNEURS	21
4.5	ASSURANCE ET CONTRÔLE QUALITÉ.....	25
4.6	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	26
4.7	CONCLUSION	33
5	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	34
6	Liste des ANNEXES	34

1 RESUME

Ces travaux font suite à l'étude menée en 2001, par AIRPARIF et l'INERIS, sur les quatre sites de la région parisienne. Dans cette continuité et en collaboration avec AIRNORMAND, deux autres sites ont été instrumentés en Normandie (Quillebeuf et le Havre). Sur chacun de ces sites, la composition chimique de l'aérosol atmosphérique a été observée.

Le site de Quillebeuf, fortement influencé par le complexe pétrochimique de Port-Jérôme, peut-être marqué par des concentrations importantes en particules. Ces épisodes de pollution sont caractérisés par la présence des nitrates et de l'ammonium et dans une moindre mesure par celles des sulfates. Ces composés se concentrent sur la fraction fine de l'aérosol. Le carbone élémentaire (EC) et le carbone organique (OC) sont également des éléments majeurs de l'aérosol et parmi les composés métalliques, on note la présence de plomb, nickel, manganèse et vanadium. Le site du havre est surtout marqué par la présence des sulfates associée à celle de l'ammonium. Les concentrations en nitrates sont plus faibles que sur le site de Quillebeuf. Outre ces mesures, l'intercomparaison entre le TEOM et le Partisol sur ces différents sites a permis de montrer l'influence du nitrate d'ammonium sur la mesure du TEOM.

Les travaux d'intercomparaison entre le TEOM et la mesure gravimétrique de référence ont également été poursuivis sur le site de Gennevilliers. A ces mesures ont été associées un suivi en continu des concentrations en nitrate particulaire et l'implantation d'un TEOM équipé du système FDMS (Filter Dynamics Measurement System). Ce système a été développé par R&P dans le but de quantifier la fraction volatile et non volatile de l'aérosol. Les premiers résultats observés sur le site de Gennevilliers montrent une très bonne équivalence entre le TEOM FDMS et la méthode de mesure gravimétrique de référence (Partisol).

En parallèle, ces essais confirment une nouvelle fois la sous-estimation des concentrations mesurées par un TEOM dont la température a été fixée à 50°C. En outre, les mesures réalisées avec l'analyseur de nitrate particulaire ont permis de montrer une bonne corrélation entre l'écart observé entre un TEOM 50°C et un TEOM FDMS et la présence du nitrate dans l'air ambiant.

Ces premiers essais se poursuivront en 2003 afin de valider le système FDMS sur une plus longue période, permettant d'intégrer des épisodes de pollution particulaire, caractérisés par des concentrations élevées en nitrate d'ammonium. Toutefois, sur la base de ces premiers résultats, le TEOM équipé du système FDMS montre qu'il peut être une solution alternative à la méthode de référence gravimétrique.

2 INTRODUCTION

L'étude menée par AIRPARIF et l'INERIS en 2000 et 2001, a permis de mesurer les concentrations particulières PM_{10} et $PM_{2.5}$ sur quatre sites situés en région parisienne, trois sites urbains de fond et un site de type trafic (rapport INERIS DRC-01-27588-ERSA-OBI/449, convention 41/2000). 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. Au-delà de cette intercomparaison, la caractérisation physico-chimique des particules a été étudiée. D'une manière générale, nous avons constaté que les données du TEOM étaient plus faibles que celles du PARTISOL Plus, que la divergence entre les deux méthodes pouvait varier en fonction de la nature du site, de la période d'échantillonnage et qu'elle était plus marquée pour les fortes concentrations.

En 2001, deux autres sites, en Normandie (Le Havre et Quillebeuf), ont également été instrumentés. Les mesures ont été réalisées en collaboration avec l'Association de Surveillance de la Qualité de l'Air, AIRNORMAND. Les résultats de ces travaux n'avaient pas pu être intégrés dans le rapport 2001, ils sont donc présentés dans le rapport 2002.

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 répondre aux exigences de la directive 1999/30/CE, dont l'application nécessite d'effectuer des mesures en parallèle 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 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 complexité à quantifier l'aérosol ambiant et à fixer un facteur correctif aux données du TEOM.

Les corrélations entre les mesures du TEOM et celles d'un échantillonneur de référence 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. Nous avons pu vérifier ce constat par l'analyse physico-chimique des particules sur différents sites.

Cependant, la méthode de référence doit également être utilisée avec certaines précautions. L'aérosol prélevé sur le filtre peut également, dans certaines conditions, être soumis à des températures qui peuvent conduire à une perte des composés les plus volatils pendant et après l'échantillonnage. Cette hypothèse a été vérifiée par Chow (1994). Les résultats de cette étude indiquent une perte de 80 à 100 % des nitrates lors des mesures réalisées en été. En hiver les pertes sont relativement peu élevées en raison des températures ambiantes plus basses. Ces pertes ne concernent pas uniquement les nitrates, mais également les composés les plus volatils et peuvent conduire à une sous-estimation des concentrations par cette méthode.

En 2002, nous avons décidé de poursuivre les travaux d'intercomparaison entre le TEOM et la mesure gravimétrique sur la station de Gennevilliers, en collaboration avec l'Association de Surveillance de la Qualité de l'Air, AIRPARIF. 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 en nitrates a été réalisé en mettant en œuvre l'analyseur de nitrates 8400 de R&P. En parallèle, un TEOM de nouvelle génération (TEOM équipé du système FDMS), permettant de prendre en compte la perte des composés les plus volatils, a été associé à ces mesures. Elles sont complétées par un TEOM (50°C) et par une analyse gravimétrique avec un Partisol Plus. Les premiers résultats de ces travaux sont présentés dans ce rapport.

3 MESURES SUR LES SITES DU HAVRE ET DE QUILLEBEUF

3.1 NATURE DES ESSAIS

Les prélèvements ont été réalisés en mettant en œuvre sur chaque site des échantillonneurs TEOM et différents échantillonneurs manuels sur filtre. Nous avons retenu pour ces essais des échantillonneurs à faible volume d'aspiration de type PARTISOL (PARTISOL Plus).

Les essais ont consisté à comparer les prélèvements réalisés à partir du TEOM et ceux obtenus à partir des mesures gravimétriques du PARTISOL Plus sur les fractions PM₁₀ et PM_{2.5}.

Les deux sites étaient équipés des échantillonneurs suivants : un TEOM équipé d'une tête PM₁₀ ; un TEOM équipé d'une tête PM_{2.5} (SCC) ; un système PARTISOL Plus équipé d'une tête PM₁₀ ; un système PARTISOL Plus équipé d'une tête PM_{2.5} (SCC).

Les mesures se sont déroulées du 26 avril au 29 mai 2001 sur le site de Quillebeuf et du 27 juin au 25 juillet 2001 sur le site du Havre. La durée d'échantillonnage a été fixée à 24 heures, soit environ 30 jours d'échantillonnage par site.

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. Une analyse de la composition chimique élémentaire a été effectuée sur chaque filtre.

Nous avons utilisé les échantillonneurs de type TEOM équipés de leur système ACCU, équipé de filtres en quartz (Ref :1851 QMA/100 Whatman) pour l'analyse de la phase carbonée.

3.1.1 description des sites

Le site de Quillebeuf est caractérisé par une forte influence industrielle due à la proximité du complexe pétrochimique de Port-Jérôme. Les échantillonneurs ont été installés sous les vents dominants (direction est) observés généralement durant cette période.

Le site du Havre, a été installé sur la station du relais TDF, il est considéré comme un site urbain de fond. Le site est influencé par les émissions d'origine portuaire (déchargements des bateaux), centrale thermique, l'incinérateur et par les émissions industrielles du complexe pétrochimique.



Site de Quillebeuf avec vue sur le complexe pétrochimique de Port-Jérôme



Site du Havre avec vue sur la zone portuaire

3.2 ANALYSE CHIMIQUE

3.2.1 analyses des anions et cations

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 fluorures, chlorures, nitrates, sulfates a été effectué par chromatographie d'échange d'ions selon NF EN ISO 10 304-1 et le dosage des cations ammonium, sodium, potassium, magnésium et calcium a été effectué par chromatographie d'échange d'ions selon NF EN ISO 14 911-1I.

3.2.2 analyses par ICP-MS

Les filtres sont minéralisés par voie micro-onde (système fermé) dans un mélange ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$). Après minéralisation, l'échantillon est repris à l'eau déionisée à 50 ml.

Dosage de la solution par ICP-MS (ELAN 6100 DRC Perkin Elmer). L'appareil est muni d'une chambre de réaction qui permet de réduire les interférences sur certains éléments.

Etalonnage utilisé : 0 ; 0,5 ; 1 ; 2,5 ; 5 ; 10 ; 25 $\mu\text{g/l}$ préparé à partir de solutions multi élémentaires certifiées.

Etalon interne : Yttrium (introduit en dynamique dans les étalons et les échantillons, celui ci permet de compenser les fluctuations du système d'introduction de l'échantillon).

Etalon de contrôle : un étalon est analysé périodiquement (tous les 5 échantillons) afin de vérifier une dérive éventuelle de l'appareil.

3.2.3 analyse de la fraction carbonée

La méthode est basée sur l'analyse thermique et l'oxydation du carbone particulaire (Guillemin et al, 1997).

Avant le prélèvement, les filtres en fibres de quartz sont chauffés à 600 °C pour éliminer toute trace de carbone (cette étape conditionne la nature des filtres utilisés pour l'échantillonnage). Après échantillonnage, l'analyse consiste en une phase de pyrolyse sous azote afin d'éliminer le carbone organique puis en une phase de combustion sous oxygène pour obtenir le carbone élémentaire. L'analyseur de CO_2 est un analyseur par spectrométrie infrarouge non dispersif, modèle Leybold Heraeus type Binos.

Le CO_2 ainsi mesuré est rapporté au carbone organique et au carbone élémentaire en fonction du dégagement des deux composés. Les concentrations sont indiquées en $\mu\text{g/m}^3$.

3.2.4 résultats des intercomparaisons Partisol / TEOM

Le résultat des mesures gravimétriques (Partisol / TEOM) sur les deux sites est donné en annexe A. L'analyse par régression linéaire est résumée dans le tableau I. Elle indique une assez bonne corrélation entre les deux techniques d'échantillonnage. Cependant, on constate une sous-estimation des concentrations par le TEOM. Celle-ci est d'ailleurs plus marquée sur le site de Quillebeuf.

Tableau I : résultats de l'analyse par régression linéaire

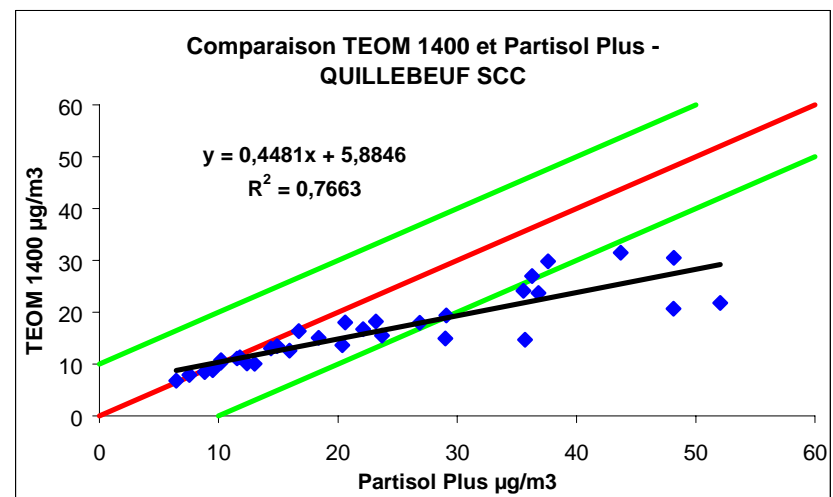
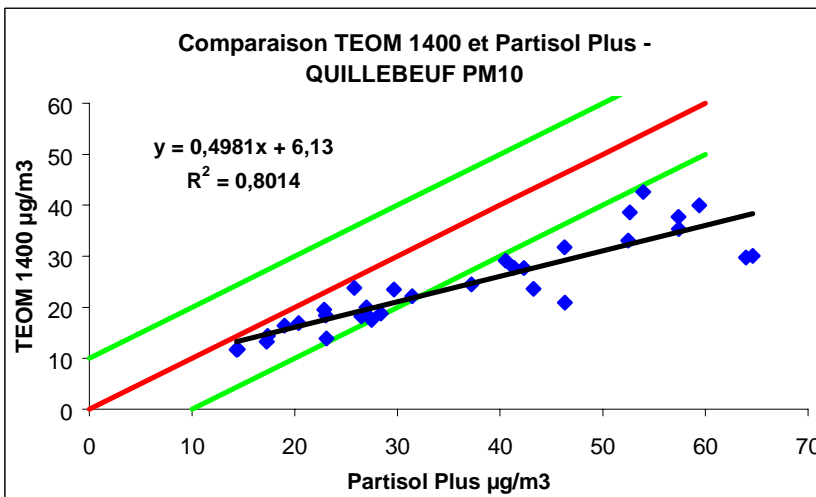
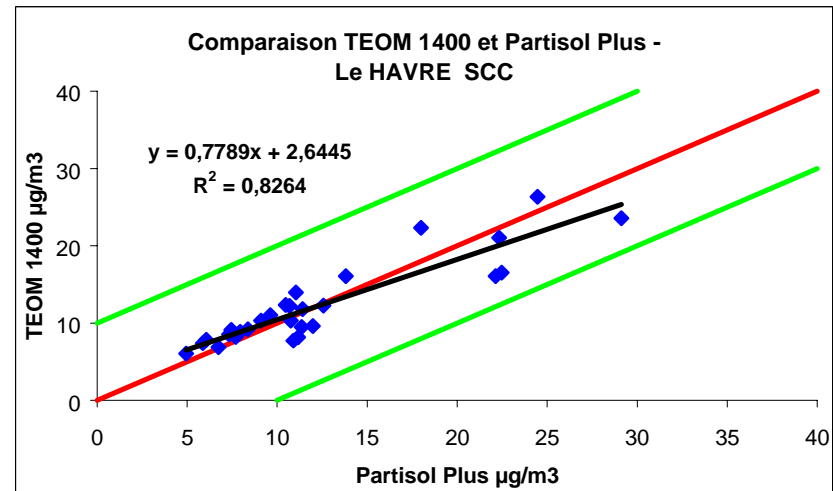
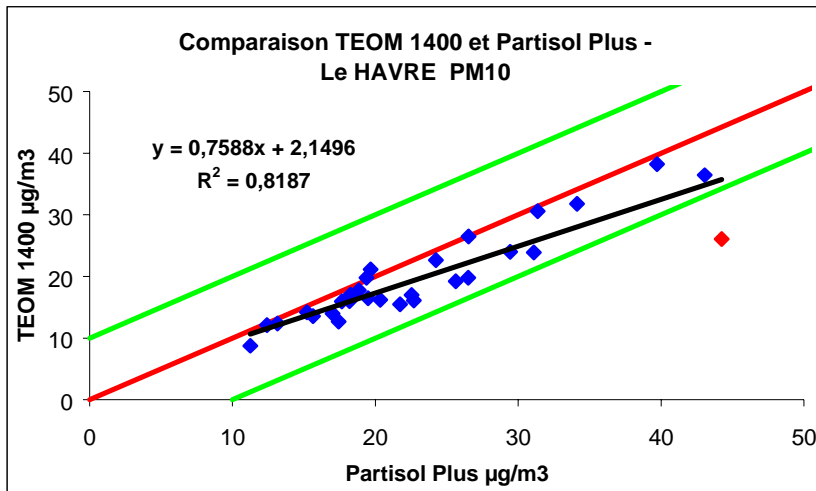
	<i>PM₁₀</i>	<i>PM_{2.5}</i>
<i>Quillebeuf</i>	TEOM = 0,498 Partisol + 6,13	TEOM = 0,448 Partisol + 5,88
	R ² = 0,85	R ² = 0,77
	Nb de paires : 32	Nb de paires : 32
<i>Le Havre</i>	TEOM = 0,759 Partisol + 2,15	TEOM = 0,779 Partisol + 2,65
	R ² = 0,82	R ² = 0,83
	Nb de paires : 29	Nb de paires : 29

La figure 2, illustrant cette analyse, montre que sur le site du Havre, l'ensemble des paires de données (TEOM, PARTISOL Plus), à l'exception d'un point (illustré en rouge sur le graphique), quelle que soit la fraction étudiée, est compris dans l'enveloppe d'acceptation bilatérale $y = (x \pm 10) \mu\text{g}/\text{m}^3$. A l'inverse, sur le site de Quillebeuf, de nombreuses données sortent de cette enveloppe.

Tableau II : comparaison TEOM et PARTISOL Plus

<i>sites</i>	<i>périodes</i>	<i>n</i>	<i>Moyennes PM 10</i>		
			<i>PARTISOL/TEOM</i>	<i>Ratio</i>	<i>[min - max]</i>
<i>Quillebeuf</i>	<i>été</i>	32	35,5 / 23,9	1,5	1,1 – 2,2
<i>Le Havre</i>	<i>été</i>	29	23,3 / 19,9	1,2	0,9 – 1,7
<i>Moyennes PM 2,5</i>					
<i>Quillebeuf</i>	<i>été</i>	32	23,0 / 16,4	1,4	0,9 – 2,4
<i>Le Havre</i>	<i>été</i>	29	12,2 / 12,1	1,0	0,8 – 1,4

Figure 1 : comparaison TEOM et PARTISOL Plus sur les sites de Quillebeuf et du Havre



3.3 RESULTATS DES ANALYSES CHIMIQUES

Les résultats obtenus pour les différents composés sur les deux sites sont résumés dans le tableau IV et illustrés par la figure 2. Dans le tableau sont données les concentrations moyennes (moyennes arithmétiques) et les concentrations maximales observées au cours des deux campagnes d'échantillonnage pour les fractions PM₁₀ et PM_{2.5}.

Sur les deux sites, les composés les plus abondants (> à 1 µg/m³) pour les PM₁₀, sont le carbone élémentaire, le carbone organique, les sulfates, les nitrates, l'ammonium et le sodium. On constate également que les chlorures dépassent cette concentration sur le site du Havre, principalement en raison d'un pic important (6,7 µg/m³) observé au cours de la période d'échantillonnage.

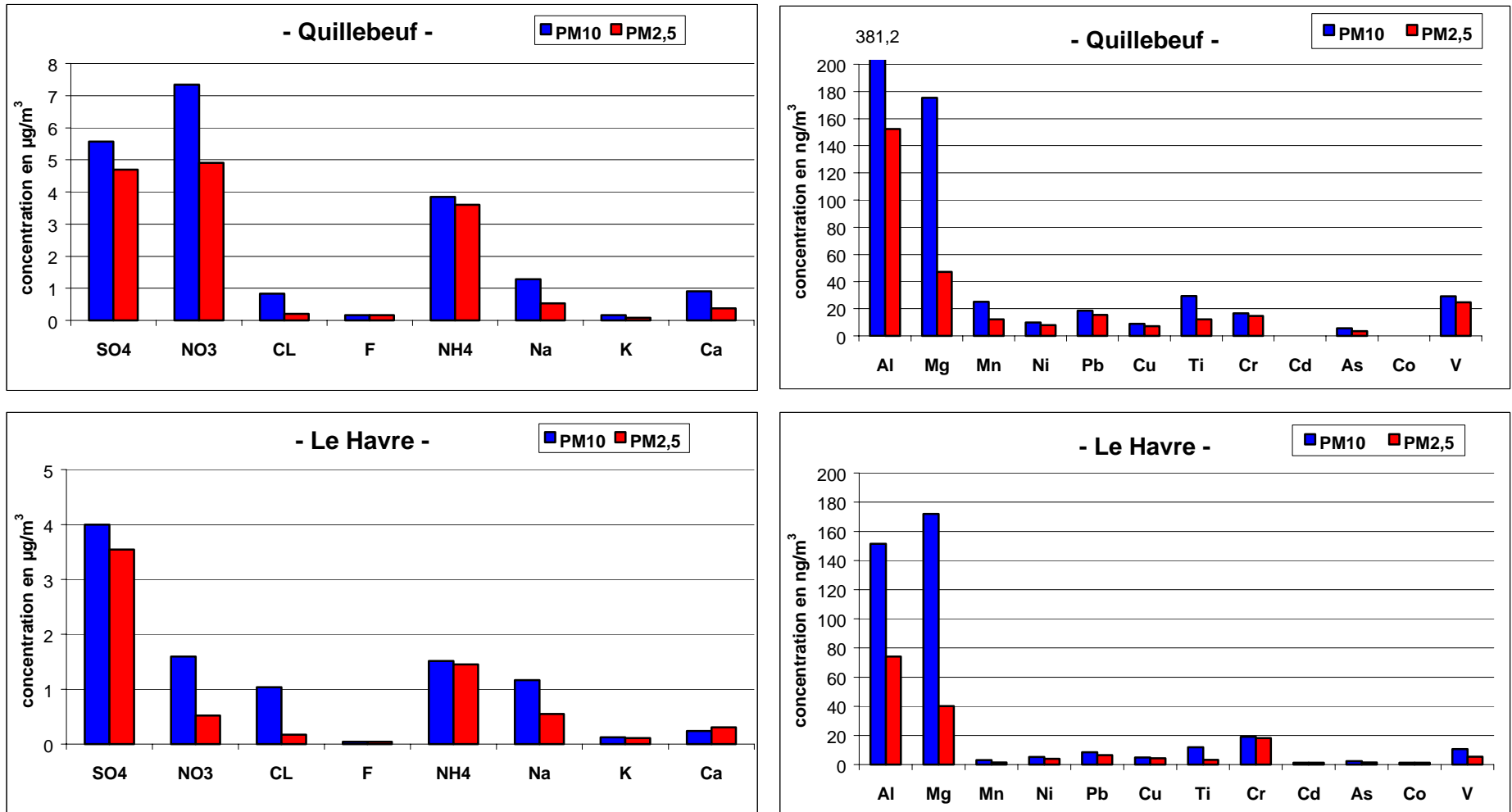
En ce qui concernent les autres composés analysés, les concentrations sont plus faibles (< à 1 µg/m³). Cependant, le site de Quillebeuf se distingue par la présence de certains composés métalliques (aluminium, manganèse, cuivre, plomb, titane, chrome et vanadium) à des concentrations plus élevées. Les concentrations de certains composés (cobalt, cadmium et arsenic) sont faibles et souvent proches de la limite de détection en ICP-MS.

Par ailleurs, on constate que certains éléments, sulfates, ammonium et les nitrates (sur le site de Quillebeuf) présentent des concentrations sensiblement équivalentes pour les fractions PM₁₀ et PM_{2.5}. Ces derniers ont donc tendance à se concentrer sur la fraction fine (PM_{2.5}). Pour d'autres, aluminium, magnésium, cuivre, manganèse et les nitrates (sur le site du havre), les concentrations sont plus fortes sur la fraction PM₁₀, ils constituent plutôt la fraction grossière « coarse » de l'aérosol.

Tableau IV : concentrations moyennes et maximales observées sur les sites de Quillebeuf et du Havre

	Campagne Quillebeuf						Campagne Le Havre					
	PM10			PM2,5			PM10			PM2,5		
	N	Moy ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Max ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	N	Moy ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Max ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	N	Moy ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Max ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	N	Moy ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Max ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Masse	34	35,5	64,6	34	23,0	52,0	29	23,3	44,2	29	12,2	29,1
Carbone élémentaire (CE)	28	3,0	5,9	16	2,2	4,4	19	3,3	8,3	19	2,5	4,9
Carbone organique (CO_r)	28	4,1	6,4	16	3,2	6,0	19	4,4	8,0	19	3,7	5,8
Sulfate (SO₄²⁻)	25	5,6	15,6	25	4,7	12,9	23	4,0	11,5	23	3,5	11,1
Nitrate (NO₃⁻)	25	7,3	20,1	25	4,9	17,9	23	1,6	3,6	23	0,5	1,9
Chlore (Cl⁻)	25	0,8	2,5	25	0,2	0,7	23	1,0	6,7	23	0,2	1,4
Fluorure (F)	25	0,2	0,2	25	0,2	0,2	23	0,0	0,1	23	0,0	0,1
Ammonium (NH₄⁺)	25	3,8	8,8	25	3,6	8,2	23	1,5	4,2	23	1,5	4,5
Sodium (Na)	25	1,3	3,9	25	0,5	1,0	23	1,2	4,3	23	0,5	1,6
Potassium (K)	25	0,2	0,3	25	0,1	0,2	23	0,1	0,3	23	0,1	0,3
Calcium (Ca)	25	0,9	1,9	25	0,4	0,5	23	0,2	1,0	23	0,3	1,3
		(ng/m^3)	(ng/m^3)		(ng/m^3)	(ng/m^3)		(ng/m^3)	(ng/m^3)		(ng/m^3)	(ng/m^3)
Aluminium (Al)	24	381,2	2512,0	25	152,3	1106,8	23	151,6	624,1	23	74,1	925,4
Magnésium (Mg)	24	175,3	344,7	25	47,3	121,2	23	171,9	609,7	23	40,3	155,4
Manganèse (Mn)	24	25,0	126,7	25	12,2	88,6	23	3,1	17,1	23	1,4	3,9
Nickel (Ni)	24	9,9	32,5	25	7,8	32,0	23	5,2	21,0	23	4,0	13,3
Plomb (Pb)	24	18,5	33,1	25	15,5	28,4	23	8,5	20,1	23	6,4	13,6
Cuivre (Cu)	24	8,8	18,3	24	7,2	27,5	23	4,8	12,1	23	4,2	18,3
Titane (Ti)	24	29,2	108,0	25	12,1	30,8	23	11,9	70,6	23	3,2	24,8
Chrome (Cr)	24	16,6	25,5	25	14,7	21,8	23	19,0	24,3	23	18,2	32,6
Cadmium (Cd)	24	0,02	0,03	25	0,02	0,03	23	1,2	2,5	23	1,2	2,6
Arsenic (As)	24	5,6	16,9	25	3,6	16,6	23	2,3	11,7	23	1,4	4,5
Cobalt (Co)	24	0,02	0,03	25	0,02	0,03	23	1,2	2,5	23	1,3	2,6
Vanadium (V)	24	29,1	118,2	25	24,6	99,2	23	10,6	69,6	23	5,3	25,7

Figure 2 : concentrations gravimétriques des anions, cations et des éléments métalliques observées sur les deux sites.



3.4 DISCUSSION

3.4.1 concentrations particulières sur les sites de Quillebeuf et du Havre

Le tableau V fournit une synthèse des concentrations particulières moyennes observées sur les deux sites. Rappelons qu'ils n'ont pas été instrumentés au cours de la même période. On peut observer une grande variabilité des concentrations moyennes PM_{10} et $PM_{2,5}$ sur chaque site au cours de la période d'échantillonnage. Ceci est d'ailleurs illustré par la figure 3 qui montre la distribution des concentrations moyennes particulières observées sur 24 heures au cours de cette période. On peut constater que cette distribution est marquée par des épisodes de pollution particulaire ($> 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) principalement sur le site de Quillebeuf, témoignant de l'influence du site industriel. Pour la fraction "grossière (coarse = $PM_{10-2,5}$)", les concentrations mesurées sont relativement comparables d'un site à l'autre.

Tableau V : concentrations PM_{10} , $PM_{2,5}$ et $PM_{10-2,5}$ (données Partisol Plus)

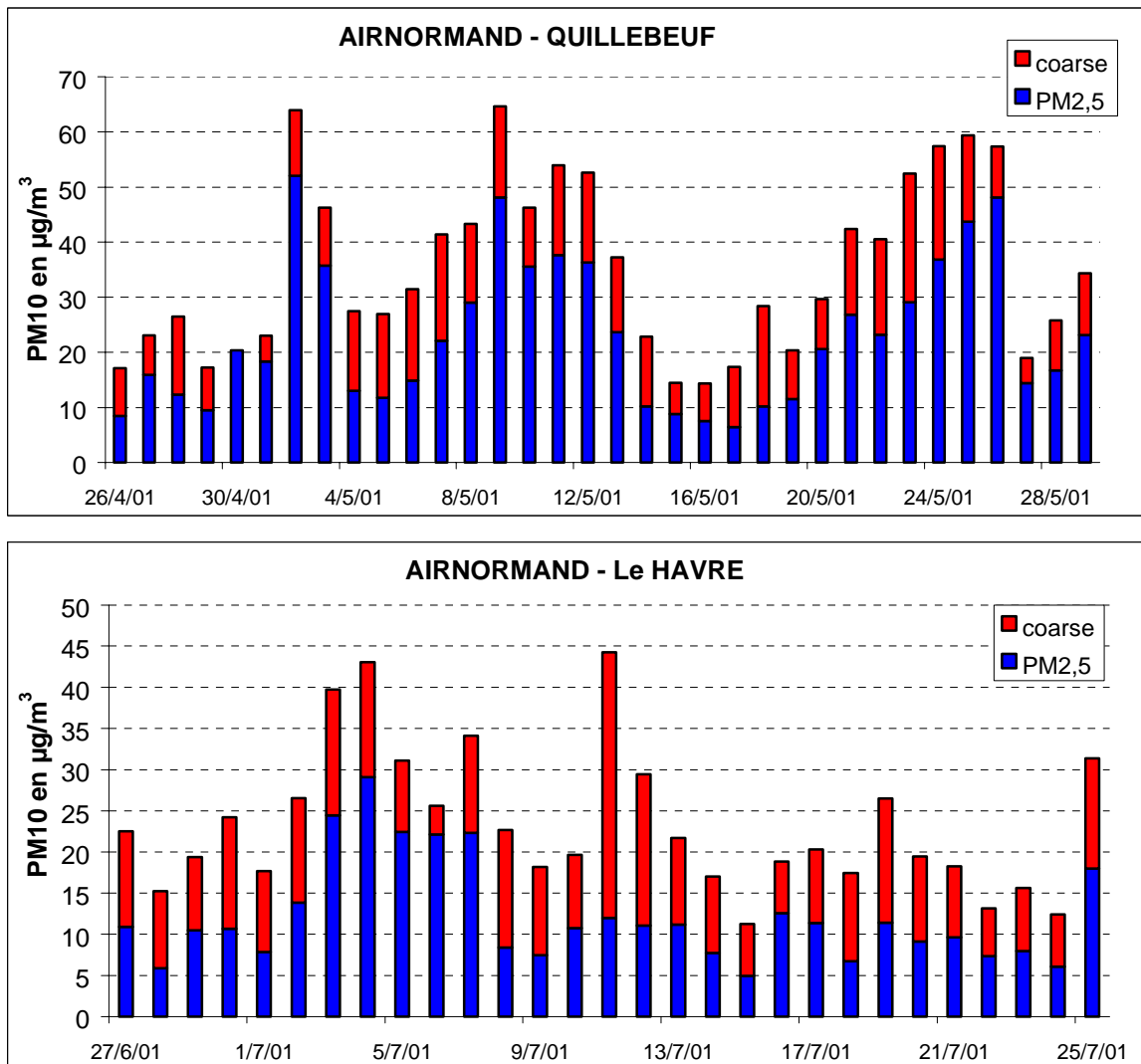
<i>Sites</i>	<i>PM</i>	<i>N</i>	<i>Moy</i>	<i>Méd</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>
<i>Quillebeuf</i>	<i>PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	34	35,5	30,5	14,4	64,6
	<i>PM2,5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	34	23,0	20,5	6,4	52,0
	<i>PM10-2,5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	34	12,5	12,3	4,6	23,4
<i>Le Havre</i>	<i>PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	29	23,3	20,3	11,2	44,2
	<i>PM2,5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	29	12,2	10,7	4,9	29,1
	<i>PM10-2,5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	29	11,1	10,4	3,5	32,3

Les $PM_{2,5}$ constituent une part importante des PM_{10} (tableau VI). Le rapport moyen $PM_{2,5} / PM_{10}$ est plus fort sur le site de Quillebeuf (61,6 %) contre (51,4 %) sur le site du Havre.

Tableau VI : % des ratios $PM_{2,5} / PM_{10}$ (données Partisol Plus)

<i>Sites</i>	<i>N</i>	<i>Moy</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>
<i>Quillebeuf</i>	33	61,6	35,9	83,9
<i>Le Havre</i>	29	51,4	27,1	86,4

Figure 3 : distribution des concentrations particulières sur les deux sites
(données Partisol Plus)



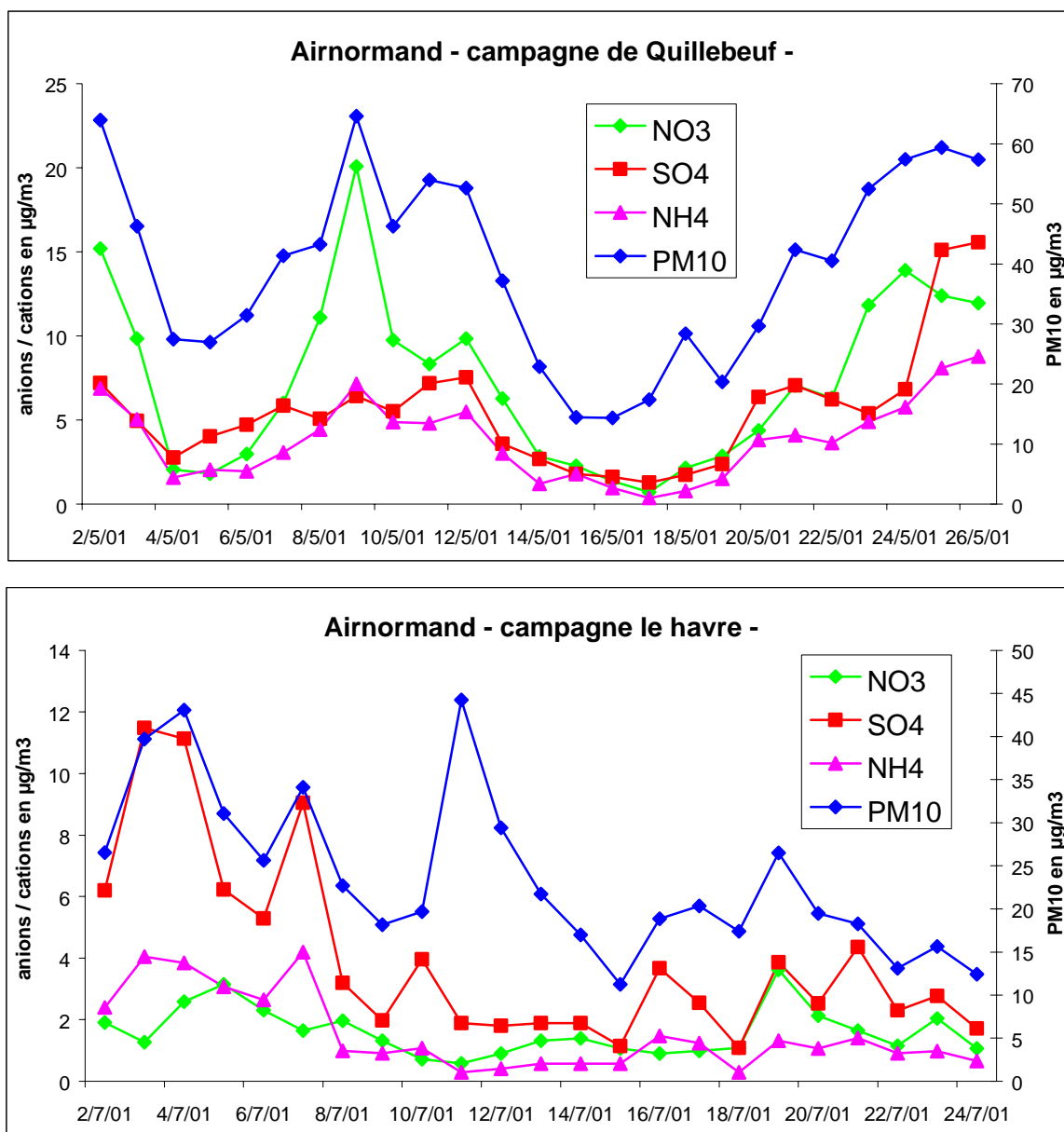
3.4.2 composition chimique

Parmi les constituants majeurs de ces particules, on distingue notamment les sulfates, les nitrates, l’ammonium, le carbone élémentaire (EC) et le carbone organique (OC). Ces différents composés ne présentent pas le même profil sur les deux sites. Le site de Quillebeuf est surtout marqué par la présence des nitrates et le site du Havre par celle des sulfates.

La figure 4 montre qu’il existe une bonne corrélation entre les concentrations PM_{10} et ces composés. Sur le site de Quillebeuf $[r^2 PM_{10} = f(NO_3) = 0,87]$; $[r^2 PM_{10} = f(SO_4) = 0,55]$; $[r^2 PM_{10} = f(NH_4) = 0,85]$; sur le site du havre $[r^2 PM_{10} = f(SO_4) = 0,78]$; $[r^2 PM_{10} = f(NH_4) = 0,70]$.

Au cours de cette campagne on constate que les concentrations en nitrates et en sulfates sont très bien corrélées avec celles de l'ammonium [$r^2 \text{NH}_4 = f(\text{NO}_3) = 0,81$] et [$r^2 \text{NH}_4 = f(\text{SO}_4) = 0,77$] sur le site de Quillebeuf et [$r^2 \text{NH}_4 = f(\text{SO}_4) = 0,93$] sur le site du Havre, indiquant que ces composés se combinent, en grande partie, sous forme particulière en nitrate et en sulfate d'ammonium. Parmi les autres composés majeurs, on constate également une assez bonne corrélation entre le EC et les PM_{10} notamment sur le site de Quillebeuf [$r^2 \text{PM}_{10} = f(\text{EC}) = 0,61$], sur le site du Havre elle est plus faible [$r^2 \text{PM}_{10} = f(\text{EC}) = 0,39$].

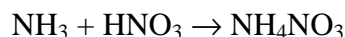
Figure 4 : Profil des concentrations PM_{10} et anions/cations sur les deux sites



En ce qui concerne les composés métalliques, les corrélations sont surtout observées sur le site de Quillebeuf, [$r^2 \text{ PM}_{10} = f(\text{Pb}) = 0,80$], [$r^2 \text{ PM}_{10} = f(\text{V}) = 0,41$], [$r^2 \text{ PM}_{10} = f(\text{Mn}) = 0,38$], [$r^2 \text{ PM}_{10} = f(\text{Ni}) = 0,27$]. Comme pour le CS, ces composés sont généralement associés aux sources de combustion, le vanadium est d'ailleurs généralement considéré comme un bon indicateur des sources fixes de combustion du fioul. Sur le site du Havre, les corrélations sont plus faibles ($r^2 < 0,2$).

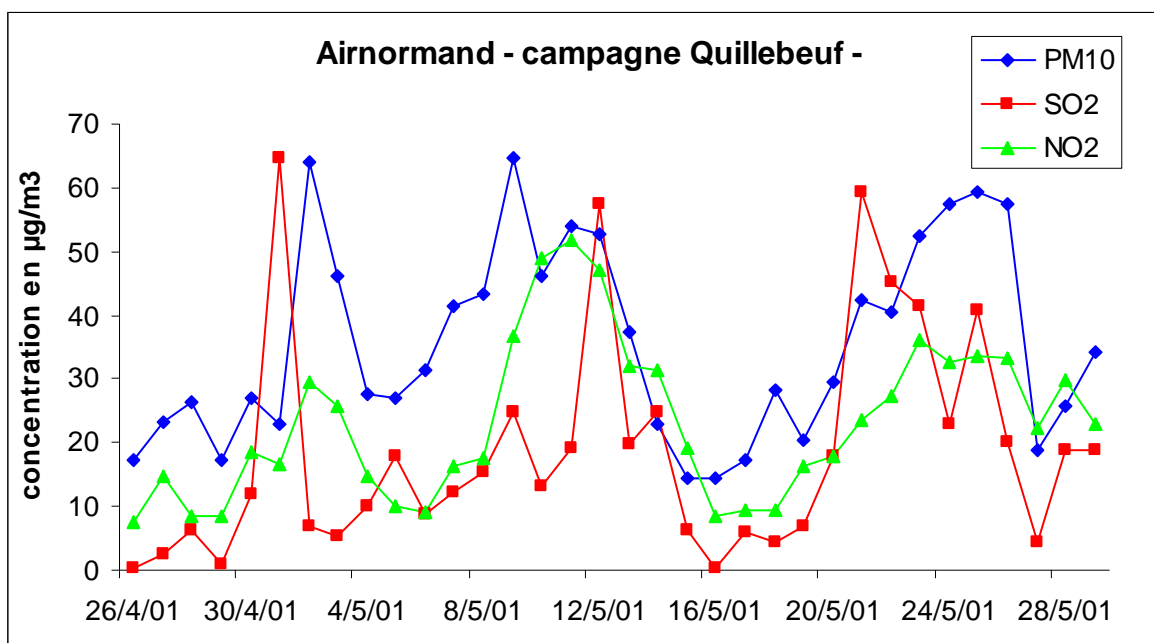
Comme nous avons pu le constater, la composition des particules sur le site de Quillebeuf est principalement marquée par la présence des nitrates et de l'ammonium et dans une moindre proportion par les sulfates.

En règle générale, la grande partie des nitrates se concentrent sur la fraction « grossière » des PM_{10} (engrais agricoles). Sur le site de Quillebeuf, on constate que le ratio moyen $\text{PM}_{2,5} / \text{PM}_{10}$ en nitrates est équivalent à 0,60. Ce résultat met clairement en évidence la présence des nitrates sur la fraction fine des particules favorisée par les processus de transformation des gaz en particules. Il se trouve sous la forme de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) formé par combinaison de l'ammoniac (NH_3) et de l'acide nitrique (HNO_3) :



Pour les sulfates, la réaction chimique est produite par combinaison de l'ammoniac et de l'acide sulfurique (H_2SO_4). Ce dernier est issu de la dégradation du SO_2 avec les oxydants présents. La figure 5 illustre bien l'influence des composés NO_2 et SO_2 dans la formation de cet aérosol secondaire sur le site de Quillebeuf et par conséquent sur les concentrations en PM_{10} .

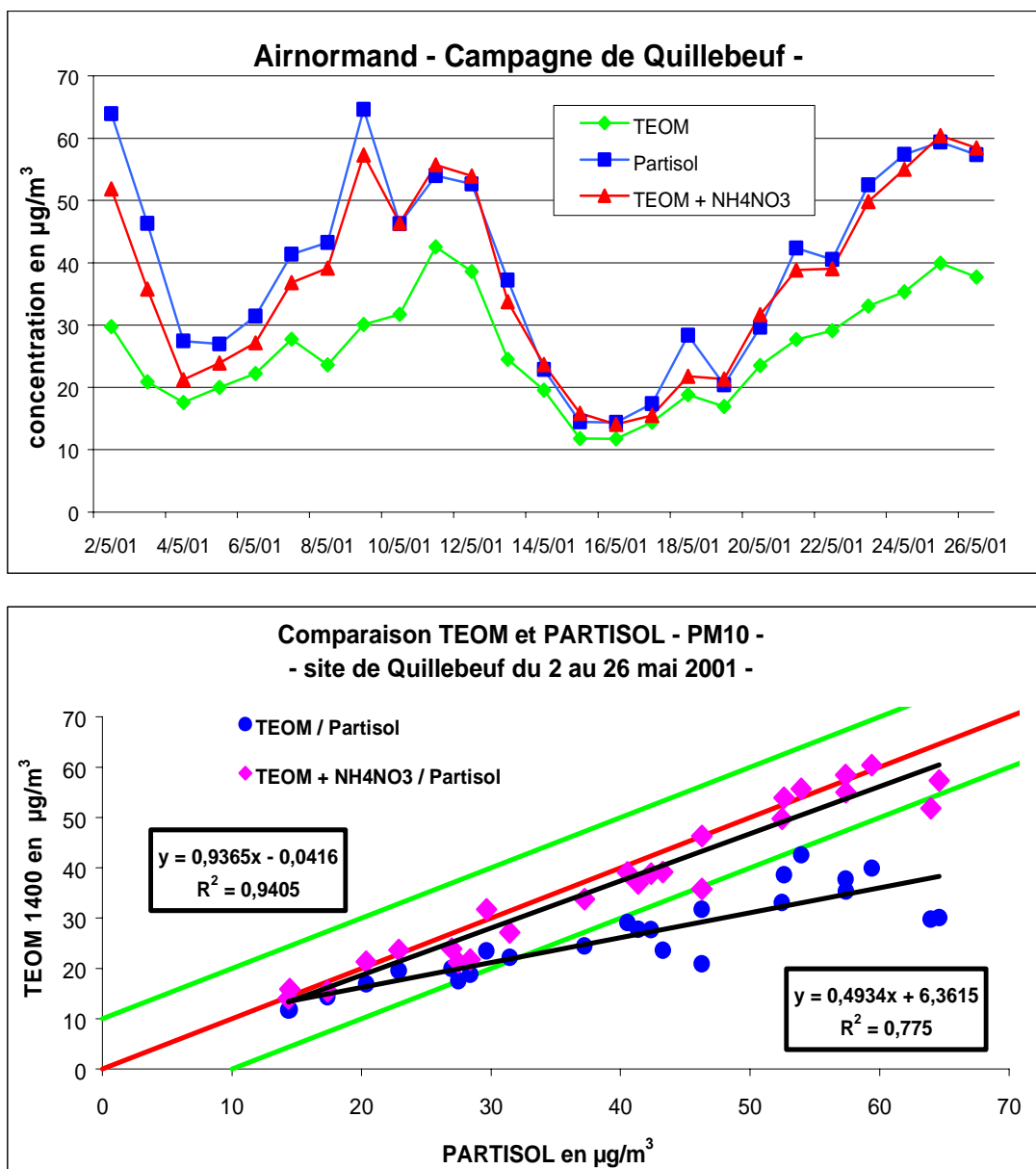
Figure 5 : Profil des concentrations PM_{10} , NO_2 et SO_2 sur le site de Quillebeuf



3.4.3 influence du nitrate d'ammonium sur la mesure du TEOM

D'un point de vue métrologique, il est aujourd'hui admis que la présence de composés volatils et notamment celle du nitrate d'ammonium dans l'aérosol peut influencer la mesure du TEOM. La figure 6 montre l'étroite corrélation entre la présence du nitrate d'ammonium et les écarts observés entre le TEOM et le Partisol sur le site de Quillebeuf.

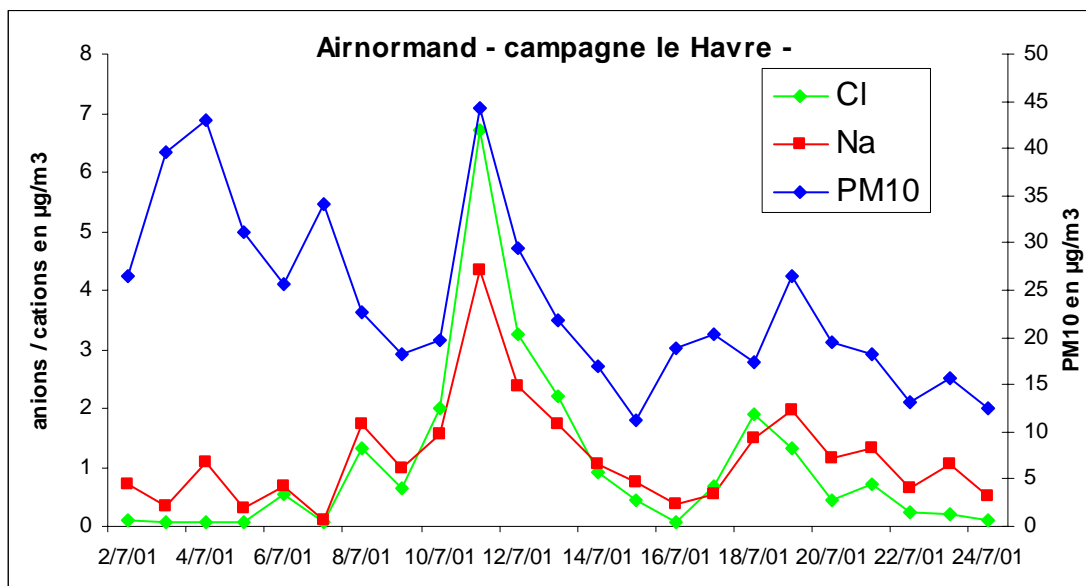
Figure 6 : influence du nitrate d'ammonium sur la mesure du TEOM



En effet, les corrélations entre les mesures du TEOM et celles d'un échantillonneur de référence 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.

Sur le site du Havre, la composition particulaire est surtout marquée par la présence du sulfate d'ammonium, moins volatil que le nitrate d'ammonium, ce qui explique des ratios (Partisol / TEOM) plus faibles (tableau II). Cependant, la mesure gravimétrique doit également s'entourer de certaines précautions. Outre la perte possible des composés volatils durant l'échantillonnage ou durant les phases de transport et de pesée de l'échantillon, qui peut entraîner des artéfacts négatifs sur le résultat, il peut se produire des artéfacts positifs. En effet, sur le site du Havre, on constate un épisode de pollution particulaire, le 11 juillet 2001, indiquant une concentration de 44,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (donnée Partisol). L'examen de la composition chimique des particules lors de cet épisode ne montre pas de corrélation avec le nitrate ou le sulfate d'ammonium (figure 4). En fait, un examen des autres constituants indique qu'il s'agit d'une contribution importante des ions chlorures et sodium lors de cette journée (figure 6).

Figure 6 : Profil des concentrations PM_{10} et du chlorure de sodium sur le site du Havre



L'examen des données météorologiques du 11 juillet indique des vents dominants d'Ouest (avec une vitesse > 5 m/s), contribuant à la présence de retombées marines sur le site d'échantillonnage. En outre, cette journée correspond au plus fort ratio (Partisol / TEOM = 1,7), indiqué par le point rouge sur la figure 1. On peut supposer que la valeur fournie par l'analyse gravimétrique a été donnée par excès en raison sans doute d'une rétention importante de molécules d'eau sur les particules favorisée par la présence du chlorure de sodium déposé sur le filtre.

3.5 CONCLUSION

L'étude menée en collaboration avec l'Association de Surveillance de la Qualité de l'Air AIRNORMAND, a permis de mettre en évidence la composition chimique de l'aérosol atmosphérique sur deux sites bien distincts et son influence sur la mesure des concentrations particulaires par la méthode du TEOM.

Sur le site de Quillebeuf, influencé fortement par les émissions du complexe pétrochimique de Port-Jérôme, nous avons constaté que les épisodes de pollution particulaire pouvaient être associés à des concentrations importantes en nitrates et ammonium et dans une moindre mesure par celles des sulfates. Ces composés se concentrent sur la fraction fine de l'aérosol ($< 2,5 \mu\text{m}$) et présentent une très forte corrélation indiquant une association de ces composés sous forme d'aérosols secondaires. L'origine de ces composés semble être de nature locale car elle est associée à des concentrations en NO_2 et SO_2 relativement bien corrélées avec les concentrations en particules. Les autres composés majoritaires sont constitués par la fraction carbonée. Parmi les composés métalliques on a observé la présence de plomb, nickel, manganèse et vanadium, dont ce dernier est généralement considéré comme un bon indicateur des sources fixes de combustion du fioul.

Le site du Havre est surtout marqué par une forte influence des sulfates associés avec la présence d'ammonium. Les concentrations en nitrates sont plus faibles que sur le site de Quillebeuf. En outre, les composés métalliques ne sont pas très bien corrélés avec les concentrations particulaires.

Enfin, les résultats de l'étude d'intercomparaison entre le TEOM et le Partisol montrent clairement l'impact de la composition chimique de l'aérosol atmosphérique sur ce type de mesures. D'une manière générale, les données du TEOM sont plus faibles que celles du Partisol. La divergence entre les deux méthodes varie en fonction des sites étudiés, elle est plus marquée pour le site de Quillebeuf. C'est également sur ce site que les concentrations en nitrate d'ammonium sont les plus fortes. Cependant, la mesure gravimétrique doit également s'entourer de certaines précautions. En effet, plusieurs résultats indiquent des valeurs plus fortes pour le TEOM, ce qui laisse penser à une perte des composés les plus volatils sur le filtre mais également au problème de rétention d'eau due aux aérosols marins.

4 MESURE SUR LE SITE DE GENNEVILLIERS

4.1 RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

L'étude menée par AIRPARIF et l'INERIS, en 2000 et 2001, a permis de mesurer les concentrations particulières PM₁₀ et PM_{2.5} 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) et l'ensemble des paires de données était compris dans l'enveloppe d'acceptation bilatérale $y = (x \pm 10) \mu\text{g}/\text{m}^3$. Cependant, en été, l'aérosol particulaire prélevé sur le filtre du PARTISOL Plus est soumis à des températures, qui peuvent conduire à une perte des composés les plus volatils pendant et après l'échantillonnage. Ceci peut expliquer, en partie, la bonne corrélation avec les données du TEOM.

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. Ces observations ont été confirmées sur les sites parisiens et notamment sur le site de Quillebeuf en Normandie.

Cependant, la complexité des résultats témoignent de la difficulté à appliquer un facteur correctif aux données du TEOM. En effet, comme nous l'avons constaté, les différences entre les deux méthodes peuvent varier d'un site à l'autre, mais également pour un même site en fonction de la période d'échantillonnage et des niveaux de concentrations mesurées.

4.2 OBJECTIF DES TRAVAUX 2002

En 2002, les travaux d'intercomparaison entre le TEOM et la mesure gravimétrique ont été poursuivis en collaboration avec AIRPARIF sur la station de Gennevilliers. Le but de ces travaux était de mieux comprendre les écarts observés lors des campagnes précédentes et d'adopter un facteur correctif éventuel pour les mesures du TEOM en complétant le dispositif de surveillance avec un TEOM de nouvelle génération et un analyseur de nitrates.

4.3 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 équipé d'une tête PM10
- un TEOM 1400 équipé du système FDMS et d'une tête PM10
- un analyseur de nitrate particulaire

Les essais ont consisté à comparer les concentrations gravimétriques obtenues à partir du Partisol Plus et 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. Des filtres en Téflon (R2PJ047, Gelman Sciences) d'un diamètre de 47 mm et d'une porosité de $2\mu\text{m}$ ont été utilisés. 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 $\pm 1 \mu\text{g}$). Chaque filtre a été pesé deux fois, avec une période de 24 heures entre chaque pesée.

Les premières mesures ont débuté en septembre et se poursuivront au cours de l'année 2003 afin de prendre en compte l'influence saisonnière et notamment de cerner les épisodes de forte pollution particulaire marqués par des 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.

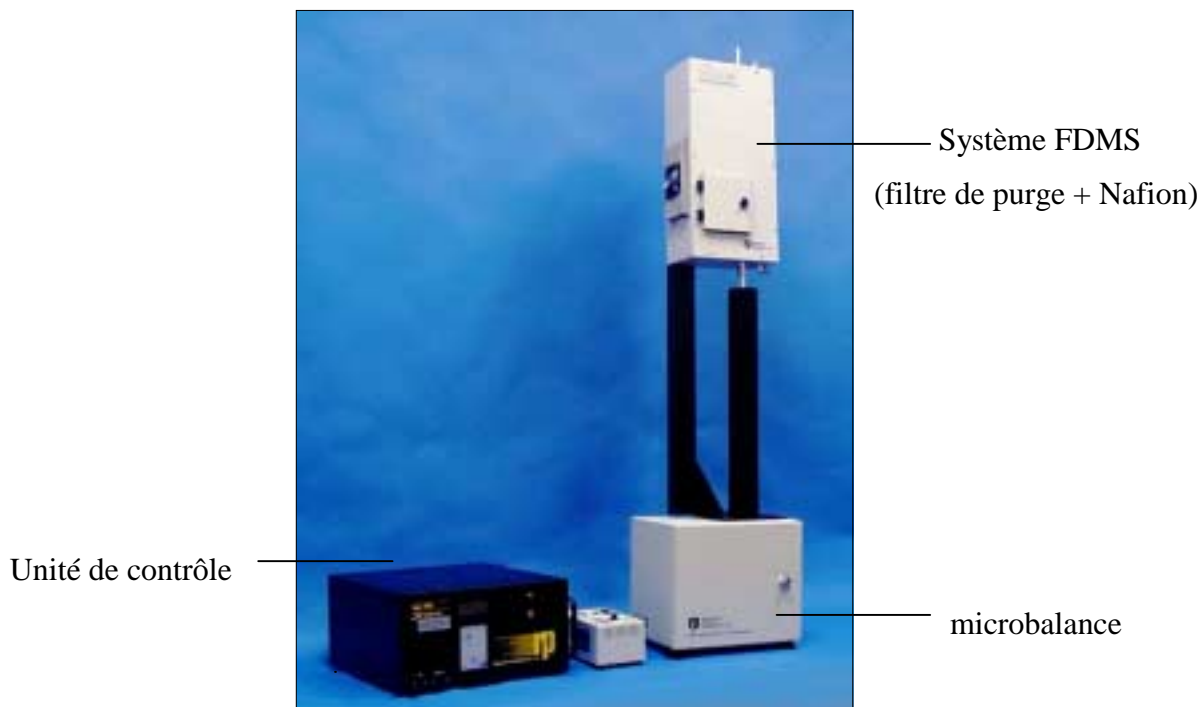
4.4 DESCRIPTION DES ECHATILLONNEURS

4.4.1 TEOM équipé du système FDMS 8500

Le TEOM équipé du système FDMS 8500 (Filter Dynamics Measurement System) a été développé par Rupprecht & Patashnick dans le but de quantifier la fraction volatile et non volatile particulaire. Le système est adaptable sur tous les TEOM 1400 AB, moyennant un coût de 9000 Euros environ.

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

- l'aérosol ambiant est sélectionné au moyen d'une tête d'échantillonnage PM10 ou PM2.5, à un débit de 3 litres / min, puis acheminé au travers d'un système de déshumidification SES (Sample Equilibration System) composé d'une membrane nafion. Ce dispositif permet de déshydrater les particules à une hygrométrie $< 35\%$. La température de chauffage du dispositif de filtration est abaissée dans ces conditions à $30\text{ }^\circ\text{C}$, contre $50\text{ }^\circ\text{C}$ pour un TEOM classique. Dans ces conditions, la volatilisation éventuelle des composés volatiles est, en théorie, réduite.



Vue d'ensemble du TEOM équipé du système FDMS

- 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 purgé (figure 7). 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 5 minutes.

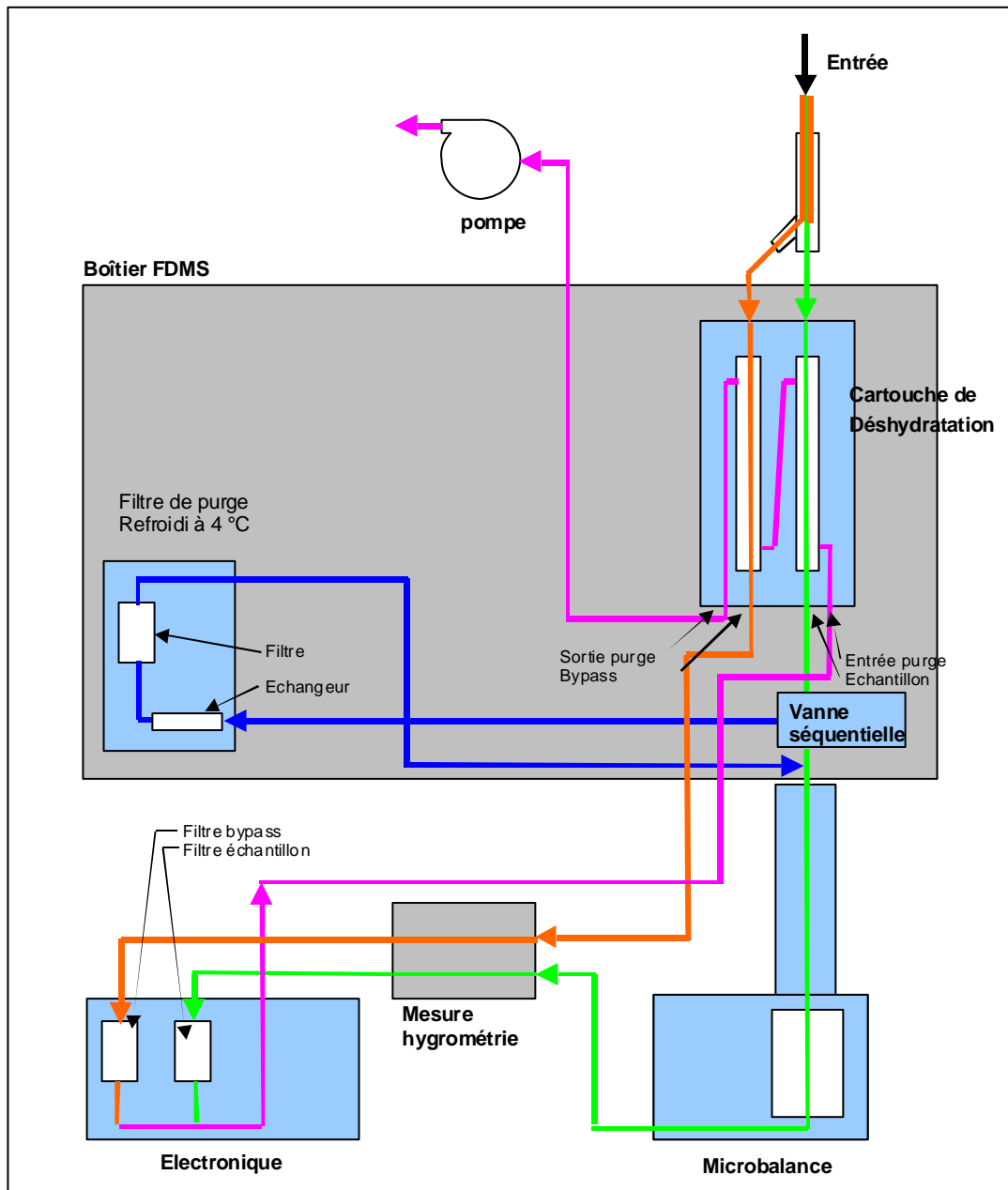


Figure 7 : schéma du TEOM équipé du système FDMS

4.4.2 Analyseur de nitrate particulaire

L'analyseur de nitrate particulaire a été développé pour une mesure automatique de la fraction fine du nitrate particulaire avec un temps de résolution équivalent à 10 minutes. La méthode a été développée à partir des travaux de Stolzenburg et Hering (2000), l'analyseur est aujourd'hui commercialisé par R&P.

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 μm . Celles-ci passent ensuite au travers un dénudeur de carbone en nid d'abeilles, afin de limiter l'effet de gaz interférant comme le 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 N_2 . Les gaz émis vont être transférés à l'aide du gaz vecteur (N_2) vers un détecteur de NO_x qui est un analyseur par chimiluminescence (APPI, 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 $\mu\text{g} / \text{m}^3$.

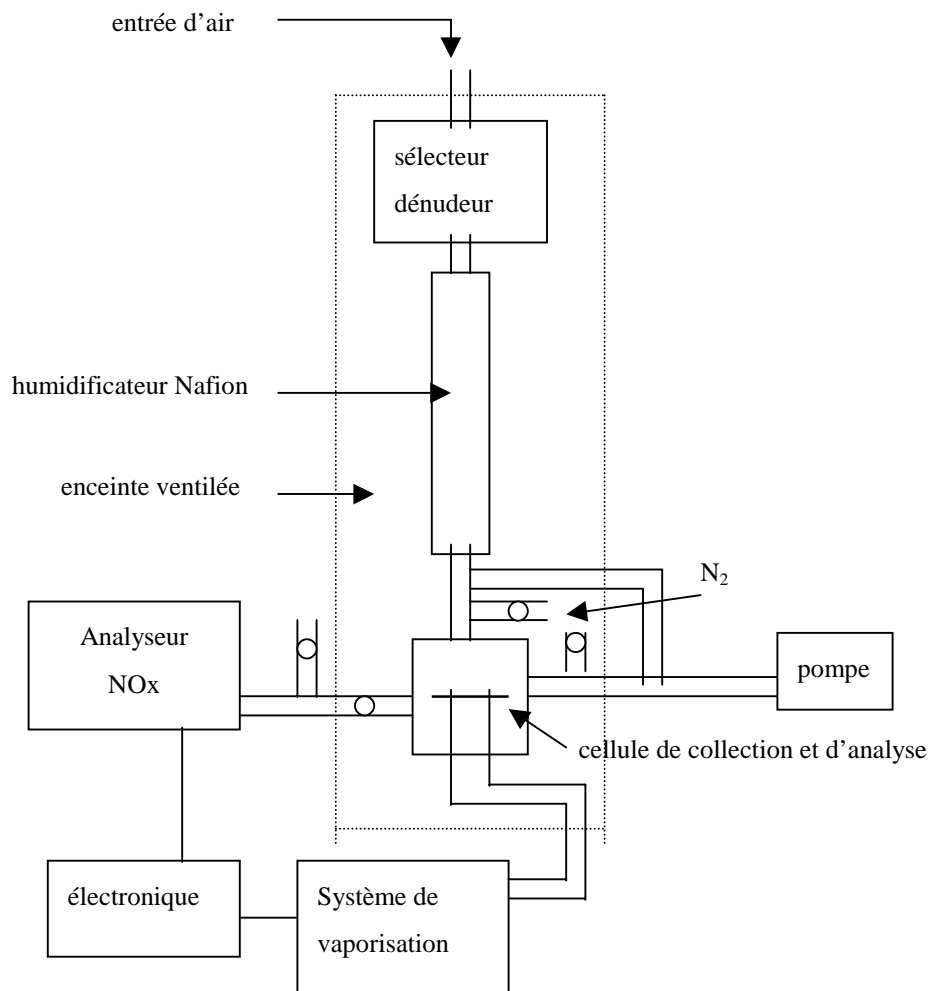


Figure 8 : schéma de l'analyseur de nitrates

4.5 ASSURANCE ET CONTROLE QUALITE

Tous les échantillonneurs TEOM, Partisol et analyseur de nitrates ont été contrôlés et vérifiés (débit, test de fuite et étalonnage) par le représentant du 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 ci-dessous donne une information sur les résultats de ces mesures.

Tableau VII : seuils de détection du Partisol Plus

<i>N</i>	20
<i>Moyenne des écarts (µg)</i>	4,9
<i>Ecart type (µg)</i>	4,9
<i>Limite de détection (µg/m³)</i>	0,5
<i>Limite de quantification (µg/m³)</i>	1,5

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 20 (nombre de mesures de témoin - 1)

S = écart type des concentrations en µg/m³ mesurées sur la série des 20 témoins (en prenant la moyenne du volume d'air filtré suivante : 24 m³).

La limite de quantification est égale à 3 x LD

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

4.6 RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats sont illustrés par la figure 9. Ils couvrent uniquement la période du 23 octobre au 17 décembre 2002, soit un total de 43 mesures pour chaque échantillonneur. En effet, en raison d'une fuite sur le circuit de « purge » du système FDMS, les mesures réalisées avant le 23 octobre n'ont pas été validées.

L'examen des résultats confirme une nouvelle fois l'écart que nous avons observé 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). L'analyse par régression linéaire (tableau VIII) donne effectivement des résultats comparables : $TEOM = 0,77 \text{ Partisol} + 1,64$.

Pour rappel, nous avons obtenu lors des deux campagnes précédentes les équations suivantes :

- Campagne d'été : $TEOM = 0,84 \text{ PARTISOL} + 1,75$
- Campagne d'hiver : $TEOM = 0,60 \text{ PARTISOL} + 3,77$

Le ratio moyen $\frac{Partisol}{TEOM} = 1,2$, est compris entre les valeurs observées au cours de ces deux campagnes (1,1 – 1,3).

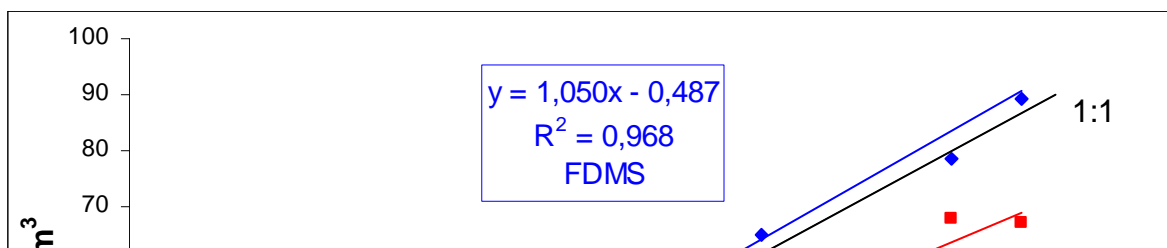


Figure 9 : comparaison TEOM (FDMS et 50°C) / Partisol – PM₁₀ (moyenne journalière) -

	<i>Partisol</i>	<i>TEOM 50°C</i>
<i>Moyenne</i>	29,9	24,7
<i>Min</i>	8,7	6,2
<i>Max</i>	86,8	67,7
<i>N</i>	43	
<i>Régression linéaire</i>	TEOM = 0,77 Partisol + 1,64	
<i>R²</i>	0,95	
<i>Rapport des moyennes</i> $\frac{\textit{Partisol}}{\textit{TEOM}}$	1,21	
<i>Rapport moyen</i> $\frac{\textit{Partisol}}{\textit{TEOM}} \pm \textit{écart-type}$	1,21 ± 0,18	

Tableau VIII : comparaison Partisol / TEOM 50°C- PM₁₀ en µg/m³

A l'inverse, la méthode mettant en œuvre le TEOM équipé du système FDMS montre une très bonne équivalence avec la méthode gravimétrique (Partisol) : $FDMS = 1,05 \text{ Partisol} - 0,49$, (tableau IX). Ces résultats sont d'ailleurs comparables à ceux obtenus par le CARB (California Air Resources Board) lors de mesures réalisées sur le site de Bakersfield entre le 15 octobre 2001 et le 31 janvier 2002 : $FDMS = 1,08 \text{ Partisol} + 1,05$ (avec $r = 0,97$ et pour $n = 30$).

On peut également constater que les concentrations obtenues avec le FDMS sont légèrement supérieures à celles mesurées par le PARTISOL. Cet écart peut s'expliquer par une perte des composés volatils ou semi-volatils sur le filtre de collection du Partisol au cours des différentes phases : échantillonnage, transport et pesée. En effet, lors des campagnes précédentes, cette hypothèse avait d'ailleurs été soulevée pour expliquer l'équivalence entre les deux méthodes lors de la campagne estivale. Celle-ci a d'ailleurs été vérifiée par Chow (1994), en réalisant des analyses de nitrates sur des filtres en téflon et des filtres en nylon imprégnés. Les résultats de cette étude indiquent une perte de 80 à 100 % des nitrates lors de certaines mesures.

	<i>Partisol</i>	<i>TEOM FDMS</i>
<i>Moyenne</i>	29,9	30,9
<i>Min</i>	8,7	8,0
<i>Max</i>	86,8	89,4
<i>N</i>		43
<i>Régression linéaire</i>	FDMS = 1,05 Partisol – 0,49	
<i>R²</i>	0,97	
<i>Rapport des moyennes</i> $\frac{\textit{Partisol}}{\textit{FDMS}}$	0,97	
<i>Rapport moyen</i> $\frac{\textit{Partisol}}{\textit{FDMS}} \pm \textit{écart-type}$	1,00 ± 0,14	

Tableau IX : comparaison TEOM FDMS /Partisol - PM10 en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Lors de ces essais, le ratio moyen $\frac{\textit{Partisol}}{\textit{FDMS}}$ est égal à 1,0. Ces premières mesures indiquent que le TEOM équipé du système FDMS donne des résultats équivalents à ceux obtenus par la mesure gravimétrique de référence. Bien entendu, ces mesures doivent être poursuivies sur une période plus longue pour intégrer notamment des épisodes de pollution plus nombreux et plus importants, marqués de préférence par la présence de composés volatils ou semi-volatils comme le nitrate d'ammonium.

Le logiciel du TEOM équipé du système FDMS permet de mesurer la fraction « non volatile » de l'aérosol qui correspond en fait à la mesure que donnerait un TEOM équipé d'un SES et dont la température a été abaissée à 30°C. Nous avons donc comparé ces mesures à celle d'un TEOM 50°C. Les résultats indiquent une efficacité limitée du système SES (tableau X). Le rapport moyen $\frac{SES}{TEOM}$ est égal à 1,10 et confirme d'ailleurs les résultats obtenus sur le site de Douai en 2001 (rapport moyen $\frac{SES}{TEOM} = 1,06$). Les conclusions de cette étude, menée par l'EMD, indiquaient que le système SES pouvait s'avérer intéressant pour des concentrations supérieures à 30 µg/m³ en « réduisant de façon notable (entre 10 et 15 %) l'écart avec la référence gravimétrique ».

	<i>TEOM SES</i>	<i>TEOM 50°C</i>
<i>Moyenne</i>	27,2	24,7
<i>Min</i>	6,1	6,2
<i>Max</i>	71,3	67,7
<i>N</i>	43	
<i>Régression linéaire</i>	SES = 1,04 TEOM + 1,40	
<i>R²</i>	0,88	
<i>Rapport des moyennes</i> $\frac{SES}{TEOM}$	1,10	
<i>Rapport moyen</i> $\frac{SES}{TEOM} \pm \text{écart-type}$	1,10 ± 0,23	

Tableau X : comparaison TEOM SES / TEOM 50°C - PM10 en µg/m³

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'influence des composés volatils ou semi-volatils sur la mesure du TEOM a été vérifiée au cours de nombreux travaux. En outre, les mesures sur le site de Quillebeuf (figure 6) témoignent clairement de l'importance du nitrate d'ammonium sur cette mesure. Afin de vérifier cette hypothèse et de mesurer plus finement l'impact de ces composés sur la mesure du TEOM, nous avons suivi en continu (moyenne 10 minutes) les concentrations en nitrates sur le site de Gennevilliers.

Les figures 10 et 11 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.

Ces observations sont également bien illustrées par la figure 12 qui donne la corrélation entre la concentration moyenne journalière en nitrates et la différence moyenne entre le TEOM FDMS et le TEOM 50°C sur l'ensemble de la campagne.

Enfin, la différence entre le TEOM SES et le TEOM 50°C varie également en fonction de la période, sur la figure 10 on constate très peu d'écart entre les deux courbes, alors que sur la figure 11 celui-ci est beaucoup plus marqué. Il ne semble pas y avoir de corrélation avec la présence du nitrate car au cours de ces deux périodes les concentrations sont relativement équivalentes. L'origine de cette différence est peut-être à rechercher dans l'influence de paramètres ambiants extérieurs (température et hygrométrie relative) ou par la volatilisation, à 30°C, de composés volatils ou semi-volatils autres que le nitrate d'ammonium.

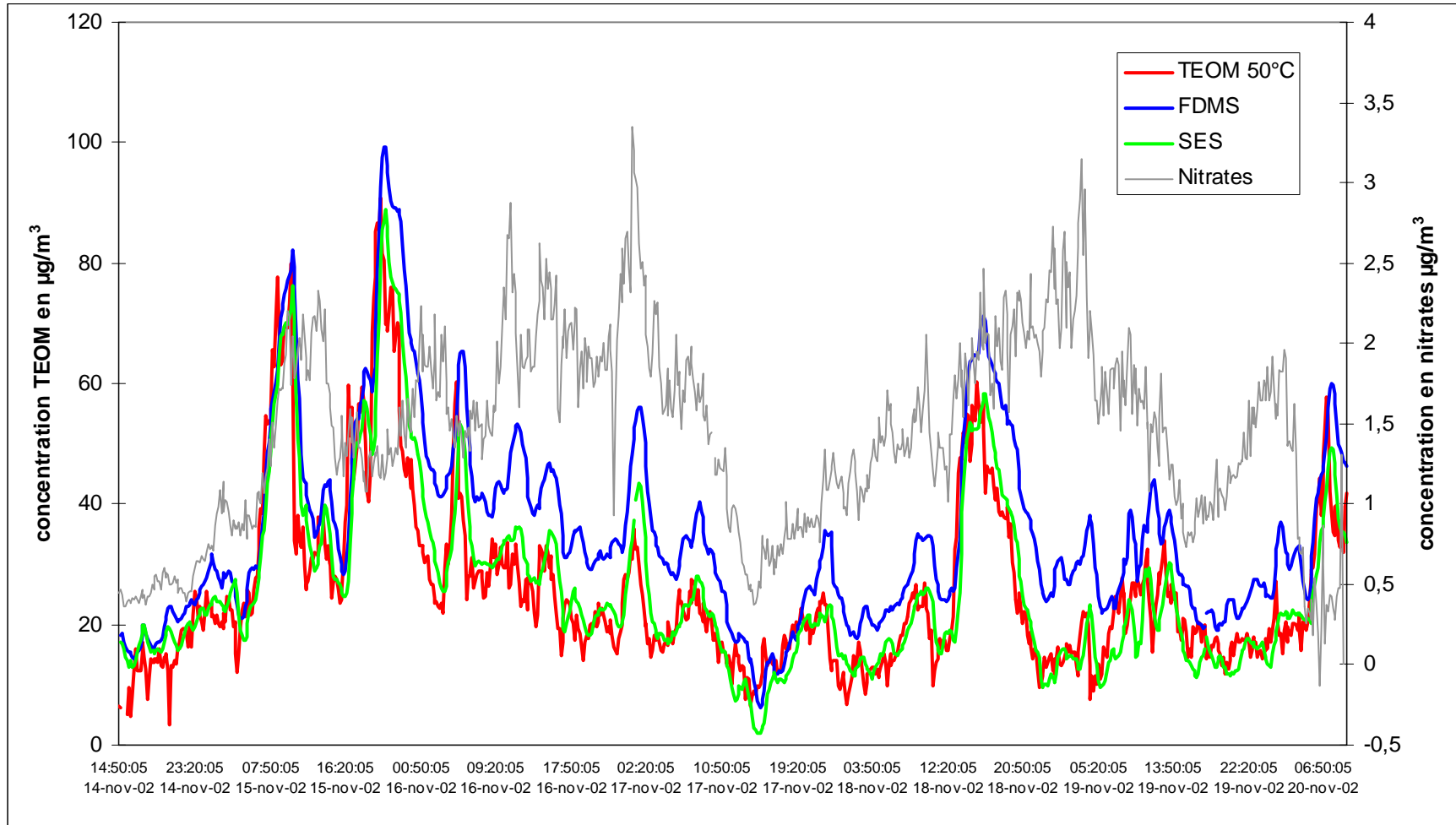


Figure 10 : profil des concentrations en nitrate / TEOM – PM₁₀ (moyenne horaire) -

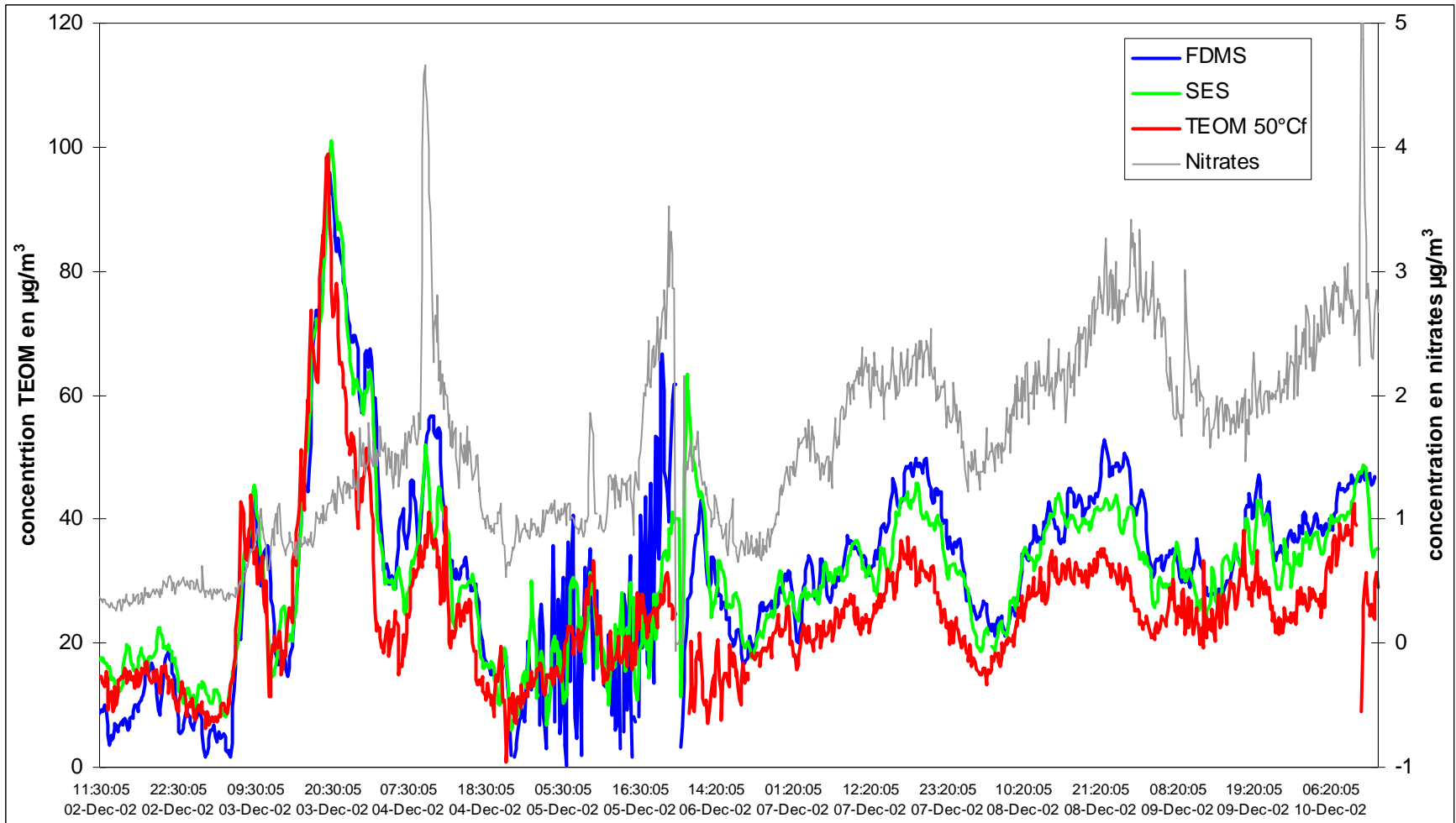


Figure 11 : profil des concentrations en nitrate / TEOM – PM₁₀ (moyenne horaire) -

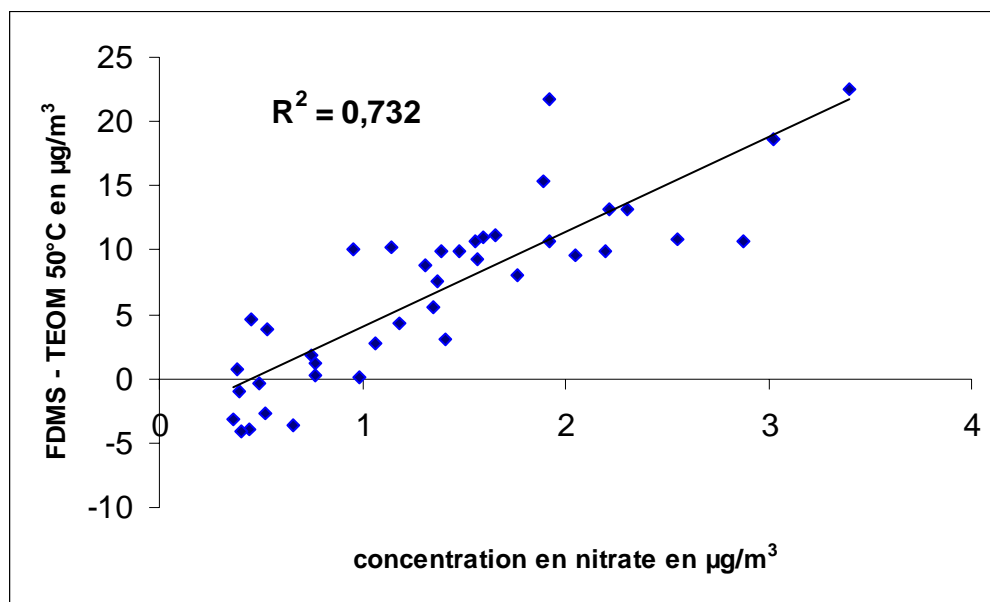


Figure 12 : corrélation entre les concentrations en nitrates et l'écart entre le FDMS et le TEOM 50°C (moyenne journalière)

4.7 CONCLUSION

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, par comparaison avec une méthode de référence gravimétrique, montrent une très bonne équivalence avec ceux obtenus avec un Partisol.

En parallèle, ces essais confirment une nouvelle fois la sous-estimation des concentrations mesurées par le TEOM 50°C. En outre, les mesures réalisées avec l'analyseur de nitrate particulaire ont permis de montrer une bonne corrélation entre l'écart observé entre un TEOM 50°C et un TEOM FDMS et la présence du nitrate dans l'air ambiant.

Cependant, ces premiers essais doivent être poursuivis en 2003, afin de valider le système FDMS sur une plus longue période pouvant intégrer notamment des épisodes de pollution particulaire, caractérisés par des concentrations élevées en nitrate d'ammonium. Toutefois, sur la base de ces premiers résultats, le TEOM équipé du système FDMS montre qu'il peut être une solution alternative à la méthode de référence gravimétrique et simplifier la recherche d'un facteur correctif dont la détermination, comme nous l'avons constaté, demeure difficile.

5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

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

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.

Airborne Particles Expert Group (APEG). Source Apportionnement 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.

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.

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.

6 LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation précise	Nb/N°pages
A	Comparaison TEOM / PARTISOL Site de Quillebeuf et du Havre	3

Annexe A

Résultats de l'étude comparative entre le TEOM 1400 et le PARTISOL Plus

Quillebeuf et le Havre

Site de Quillebeuf

	Date	Partisol PLUS PM 10		TEOM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Partisol PLUS PM 2,5		TEOM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
		N° de membrane	Concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$		N° de membrane	Concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
1	27-avr-01	316	23,1	13,9	326	15,9	12,7
2	28-avr-01	317	26,5	18,2	327	12,4	10,1
3	29-avr-01	318	17,3	13,3	328	9,5	8,8
4	30-avr-01	319	27,1	18,3	329	20,4	13,7
5	01-mai-01	320	23,0	18,4	330	18,4	15,1
6	02-mai-01	321	63,9	29,8	331	52,0	21,8
7	03-mai-01	322	46,3	20,9	332	35,7	14,7
8	04-mai-01	323	27,5	17,6	342	13,0	10,1
9	05-mai-01	324	27,0	20,0	343	11,8	11,4
10	06-mai-01	333	31,4	22,2	344	14,9	13,5
11	07-mai-01	334	41,4	27,8	345	22,1	16,8
12	08-mai-01	338	43,3	23,6	346	29,0	15,0
13	09-mai-01	339	64,6	30,1	347	48,1	20,7
14	10-mai-01	340	46,3	31,7	348	35,6	24,2
15	11-mai-01	341	53,9	42,6	349	37,6	29,8
16	12-mai-01	350	52,6	38,6	360	36,3	27,0
17	13-mai-01	351	37,2	24,5	361	23,7	15,5
18	14-mai-01	352	22,9	19,6	362	10,2	10,8
19	15-mai-01	353	14,5	11,8	363	8,8	8,4
20	16-mai-01	354	14,4	11,7	364	7,6	7,9
21	17-mai-01	355	17,4	14,4	365	6,4	6,8
22	18-mai-01	356	28,4	18,8	366	10,2	10,2
23	19-mai-01	359	20,4	16,9	367	11,6	11,1
24	20-mai-01	368	29,7	23,5	381	20,6	18,1
25	21-mai-01	369	42,3	27,7	382	26,8	18,0
26	22-mai-01	370	40,5	29,1	383	23,2	18,2
27	23-mai-01	371	52,5	1/3 33,1	384	29,1	19,4
28	24-mai-01	372	57,4	35,3	385	36,8	23,7
29	25-mai-01	373	59,4	39,9	386	43,7	31,5
30	26-mai-01	374	57,4	37,7	387	48,1	30,5
31	27-mai-01	375	19,0	16,4	388	14,4	13,0

Site du HAVRE

	Date	Partisol PLUS PM 10		TEOM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Partisol PLUS PM 2,5		TEOM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
		N° de membrane	Concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$		N° de membrane	Concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
1	27-juin-01	378	22,5	17,0	391	10,9	7,7
2	28-juin-01	392	15,2	14,2	400	5,9	7,4
3	29-juin-01	393	19,4	19,8	445	10,5	12,4
4	30-juin-01	394	24,2	22,7	446	10,7	12,2
5	01-juil-01	395	17,7	16,0	447	7,9	8,6
6	02-juil-01	396	26,5	26,5	448	13,8	16,1
7	03-juil-01	397	39,7	38,2	449	24,5	26,3
8	04-juil-01	398	43,1	36,4	450	29,1	23,5
9	05-juil-01	399	31,1	23,9	451	22,5	16,5
10	06-juil-01	452	25,6	19,2	460	22,1	16,1
11	07-juil-01	453	34,1	31,8	461	22,3	21,0
12	08-juil-01	454	22,7	16,1	471	8,4	9,2
13	09-juil-01	455	18,2	16,0	463	7,5	9,1
14	10-juil-01	456	19,7	21,1	464	10,7	10,3
15	11-juil-01	457	44,2	26,1	468	12,0	9,6
16	12-juil-01	458	29,4	24,0	469	11,0	14,0
17	13-juil-01	459	21,7	15,5	470	11,2	8,2
18	14-juil-01	467	17,0	14,0	478	7,7	8,2
19	15-juil-01	472	11,2	8,8	479	4,9	6,0
20	16-juil-01	473	18,8	17,8	480	12,6	12,3
21	17-juil-01	474	20,3	16,2	481	11,4	9,5
22	18-juil-01	475	17,4	12,7	482	6,7	6,9
23	19-juil-01	476	26,5	19,8	484	11,4	11,8
24	20-juil-01	477	19,5	16,5	485	9,1	10,3
25	21-juil-01	735	18,3	17,0	740	9,6	11,0
26	22-juil-01	736	13,1	12,4	741	7,3	8,6
27	23-juil-01	737	15,6	13,6	742	8,0	8,9
28	24-juil-01	738	12,4	12,1	743	6,1	7,9
29	25-juil-01	739	31,4	30,6	744	18,0	22,3

LISTE DE DIFFUSION

Nom	Adresse/Service	Nb
	Dossier maître	1

TOTAL 1

Complément non destiné au client 1

Travail	Nom	Qualité	Date	Visa
Rédacteur				
Responsable d'affaire				
Relecteur				
Vérificateur				
Approbateur				

Fin du Complément non destiné au client