

## **NOTE DU LCSQA - Métrologie des particules**

### **Méthodologies de détermination de la composition chimique des particules submicroniques en temps réel.**

#### **O. FAVEZ (LCSQA/INERIS)**

#### **SYNTHESE**

Outre leurs propriétés physiques, les impacts sanitaires et environnementaux des particules sont fortement liés à leur composition chimique. Les méthodologies classiquement utilisées pour la caractérisation chimique des particules (prélèvements sur filtre) se prêtent mal à l'étude approfondie des particules submicroniques, en raison notamment des faibles concentrations massiques mises en jeu au regard des incertitudes de mesure inhérentes à l'analyse différée. En revanche, ces dernières années ont vu l'émergence de techniques permettant l'étude en temps réel des principales espèces chimiques constituant l'aérosol anthropique, primaire et/ou secondaire (carbone suie, matière organique, sulfate, nitrate, ammonium, ...). Ces techniques s'avèrent particulièrement intéressantes pour l'étude de la composition chimique des particules submicroniques : sensibilité analytique élevée, résolution temporelle fine, complémentarité de ces techniques entre elles et avec les analyseurs de type SMPS permettant une caractérisation quasi-exhaustive des propriétés physico-chimiques des particules (ultra-)fines. En France, ces techniques restent à l'heure actuelle mises en œuvre par des équipes de recherche, mais pourraient constituer rapidement des outils pertinents pour la surveillance en routine des espèces chimiques majeures et la détermination des principales sources anthropiques.

## CONTEXTE

Les particules en suspension (ou aérosols) représentent aujourd'hui la classe de polluants atmosphériques la plus préoccupante en matière de santé publique et d'impact environnemental. Les valeurs limites fixées par les réglementations actuelles se réfèrent essentiellement à leurs concentrations massiques ( $PM_{10}$  et  $PM_{2.5}$ ). Cependant, un nombre croissant d'études toxicologiques et épidémiologiques mettent en évidence le rôle prépondérant joué par d'autres facteurs dans leurs impacts sanitaires. En particulier, la surveillance du nombre, de la granulométrie et de la composition chimique des particules (ultra-)fines dans l'air ambiant apparaît comme un enjeu majeur pour une meilleure compréhension de la toxicité des aérosols.<sup>(1)</sup> C'est dans ce contexte que le LCSQA/INERIS réalise depuis une dizaine d'années des études bibliographiques et expérimentales permettant de documenter les propriétés physico-chimiques et les sources des particules submicroniques en Europe et plus spécifiquement en France.<sup>(2-4)</sup> Un suivi régulier du nombre et de la distribution en taille des particules (ultra-)fines est par exemple réalisé en partenariat avec AIRPARIF sur le site de Gennevilliers depuis 2003. Un appui scientifique et technique aux Associations Agréées de surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) mettant elles-mêmes en œuvre une surveillance de ces paramètres physiques sur quelques points de leur territoire est également en cours depuis 2011. Par ailleurs, en raison de l'intérêt grandissant pour les propriétés chimiques des particules submicroniques de la part des instances en charge de l'élaboration de la réglementation européenne, le LCSQA/INERIS a proposé un renforcement de ses travaux sur cette dernière thématique. L'objectif de la présente note est de réaliser une synthèse (non-exhaustive) des techniques d'analyses en temps réel présentant un intérêt avéré pour des activités de surveillance des principales espèces chimiques des particules (ultra-)fines.

## LIENS ENTRE PARTICULES SUBMICRONIQUES ET EMISSIONS ANTHROPIQUES

Comme illustré par la Figure 1, les concentrations massiques des particules atmosphériques ( $PM_{10}$ ) sont majoritairement constituées de deux modes : le mode fin et le mode grossier. En Europe, la limite granulométrique entre ces deux modes, d'un point de vue du diamètre aérodynamique, se situent autour de  $1\mu m$  de diamètre aérodynamique.<sup>(5)</sup> Le mode grossier est majoritairement composé de particules naturelles (poussières terrigènes, sels de mer, débris de plantes insolubles dans l'eau, ...) alors que le mode fin résulte principalement de l'accumulation de particules anthropiques (primaires ou secondaires). Ce constat est à l'origine du débat récurrent sur l'opportunité d'opter pour la surveillance des  $PM_1$  (ou particules submicroniques) plutôt que celle des  $PM_{2.5}$ , définie comme traceur des particules fines par la Directive 2008/50/CE notamment pour des raisons météorologiques, pour une meilleure maîtrise de l'impact des activités humaines sur la qualité de l'air.

Cette démarcation granulométrique entre mode submicronique et mode grossier correspond également à une différence de composition chimique (cf. Figure 1). Les particules submicroniques sont très majoritairement constituées d'espèces inorganiques secondaires (en particulier nitrate et sulfate d'ammonium) ainsi que d'espèces carbonées. Ces dernières proviennent soit des émissions primaires (typiquement carbone élémentaire et matière organique insoluble) soit de processus d'oxydations (photo-) chimiques conduisant à la formation de matière organique relativement soluble dans l'eau. Ces processus d'oxydations, aussi divers que complexes, font intervenir des composés organiques volatiles (COVs) et/ou des espèces réactives telles que l'ozone, les oxydes d'azotes et le radical hydroxyle (OH).

En milieu urbain, la densité des émissions anthropiques renforce la contribution relative des espèces carbonées<sup>(6)</sup>, en particulier dans la fraction ultrafine (traditionnellement définie comme l'ensemble des particules de diamètre aérodynamique inférieur à 100nm) composée d'un mélange des particules fraîchement émises ou formées. L'aérosol submicronique de fond régional est lui plus riche (en contributions relatives) en espèces inorganiques secondaires<sup>(6)</sup>, résultant de processus de formation relativement long (de l'ordre de la journée ou de quelques jours) et nécessitant parfois la présence de précurseurs gazeux d'origines naturelles (e.g. terpènes) ou émis par les activités agricoles (e.g. NH<sub>3</sub>). Cette description sommaire de la composition chimique des particules submicroniques illustre la nécessité de la détermination des espèces majeures que sont le carbone élémentaire (EC), le carbone organique (OC), le nitrate, le sulfate et l'ammonium pour une étude des sources et mécanismes de (trans-)formation des particules résultant des activités humaines. Notons néanmoins ici que cette première approche ne suffit pas pour une bonne prise en compte de l'impact sanitaire des particules (ultra-)fines résultant en particulier des contenus en HAP et métaux lourds.

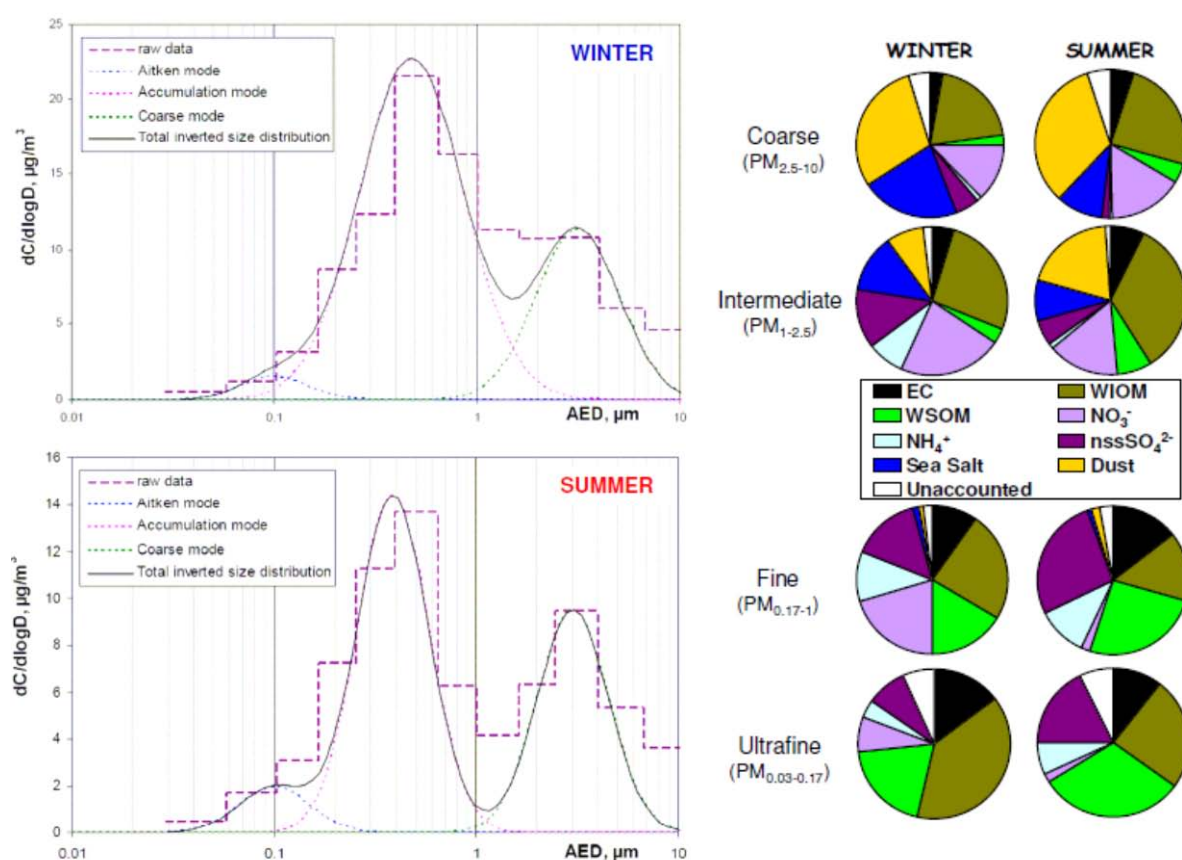


Figure 1 : Granulométrie et composition chimique par classes de taille de l'aérosol parisien de fond «EC» : carbone élémentaire, «WIOM» : matière organique insoluble, «WSOM» : matière organique soluble, «NO<sub>3</sub><sup>-</sup>» : nitrate, «NH<sub>4</sub><sup>+</sup>» : ammonium, «SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>» : sulfate, «Sea Salt» : sels de mer, «dust» : poussières crustales, «unaccounted» : non déterminé. Tiré de Ramgolam et al., 2009.<sup>(7)</sup>

Traditionnellement, la composition chimique des particules (ultra-)fines est étudiée à l'aide de différentes techniques de filtration ou d'impaction.<sup>(8)</sup> Néanmoins, ces techniques nécessitent un échantillonnage sur un pas de temps ne permettant pas une bonne description des cycles journaliers résultant des multiples sources d'émission et processus de (trans-)formation. Comme détaillé ci-après, il existe aujourd'hui des techniques de mesure offrant des perspectives intéressantes en termes de caractérisation chimique des particules (ultra-)fines en temps réel, y compris dans le cadre de la surveillance en routine de la qualité de l'air.

## MESURE EN TEMPS REEL DES ESPECES CHIMIQUES MAJEURES

La directive 2008/50/CE impose notamment la surveillance de EC et OC, ainsi que des anions/cations (nitrate, sulfate et ammonium, ...) dans les  $PM_{2.5}$  en zone de fond rural. Les techniques préconisées pour ce faire sont basées sur l'analyse des échantillons atmosphériques par méthode thermo-optique pour la fraction carbonée et par chromatographie ionique pour les anions-cations.<sup>(9-10)</sup> Couramment utilisées pour des analyses différées d'échantillons collectées sur filtres, ces méthodologies sont également disponibles en « version automatique », sur un pas de temps minimal d'une heure. En effet, *Sunset Inc.* a développé un analyseur *in situ* de EC et OC, notamment utilisé au sein du dispositif national par Air Rhône-Alpes depuis 2009<sup>(11)</sup>, alors que les sociétés *Metrohm/Applikon* et *URG* commercialisent un système de collecteur d'aérosols couplé à un système de chromatographie ionique (e.g. système MARGA). Ces instruments sont notamment utilisés par l'*USEPA PM2.5 national chemical speciation network (CSN)* depuis plusieurs années, ainsi que par de nombreux dispositifs de surveillance de la qualité de l'air européens (en Angleterre, Allemagne, Pays-Bas, Suisse et Autriche notamment) sur un nombre limité de sites.

Leur mise en œuvre requiert une bonne connaissance des techniques analytiques utilisées, des maintenances régulières (hebdomadaires, en particulier pour les systèmes de chromatographie en ligne), ainsi qu'un contrôle qualité spécifique (calibrations externes notamment). Le traitement de données est en revanche relativement trivial. De ces deux types d'instruments, l'analyseur de carbone de terrain est le moins onéreux (environ 50k€). Il nécessite l'utilisation d'un denuder (permettant de limiter l'adsorption de COVs sur le filtre de collection des particules) en amont, ainsi que d'un compresseur et d'une bouteille de  $CO_2$ . Le système MARGA de *Metrohm/Applikon* (environ 150k€) nécessite quant à lui un approvisionnement régulier en eau ultra-pure (Milli-Q) pour l'analyse en continu des espèces ioniques majeures de la phase particulaire (cf. figure 2) ainsi que de certains précurseurs gazeux (en particulier  $SO_2$ ,  $NH_3$ ,  $HNO_3$ ).



Measurement results

### Schiedam City The Netherlands

#### Aerosol concentration during new year's eve

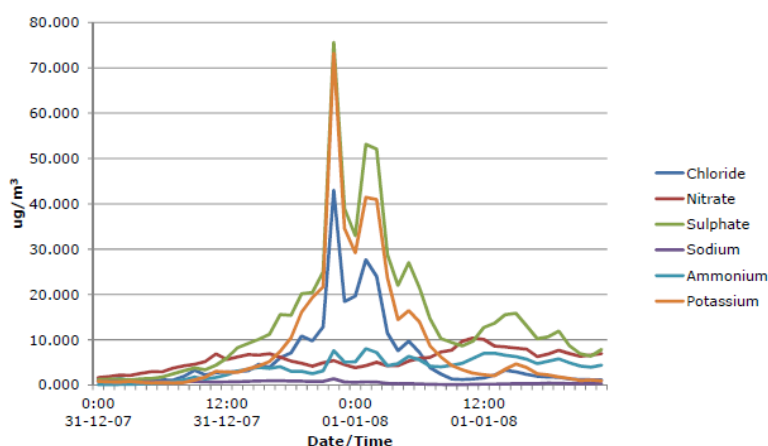
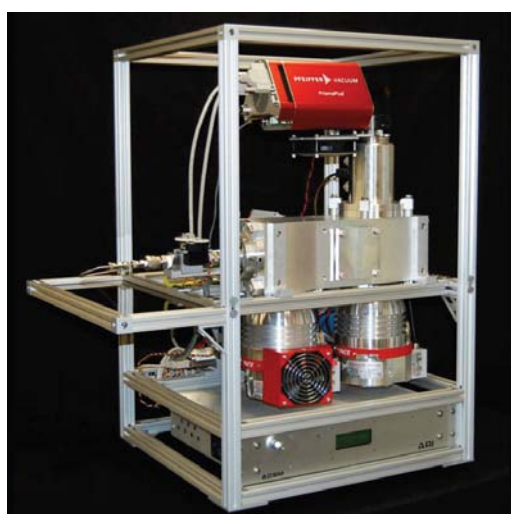


Figure 2 : Exemple de suivi des espèces ioniques majeures des particules fines à l'aide du système MARGA (courtoisie de Metrohm/Applikon).

Il est également possible d'étudier les variations temporelles des espèces chimiques majeures des particules submicroniques à l'aide de spectromètres de masse pour aérosols développés par des laboratoires de recherche. Parmi ces derniers, le plus couramment utilisé est l'Aerosol Mass Spectrometer (AMS, *Aerodyne Research*) dont l'utilisation croissante de par le monde depuis une dizaine d'années a permis une nette amélioration de la connaissance de la composition chimique des particules submicroniques, et en particulier de leurs fractions organiques<sup>(12)</sup>. Il est à noter que le traitement de données obtenues à l'aide de ce type d'instrument nécessite l'utilisation de logiciels adaptés et peut s'avérer fastidieux.

Les AMS les plus perfectionnés sont très généralement utilisés lors de campagnes de terrain ponctuelles, mais semblent peu adaptés à la mesure sur le long-terme (activités d'observatoire). En revanche, l'ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor, nouveau né des spectromètres de masse pour aérosol d'*Aerodyne Research*, entre 120 et 180k€ selon les modèles, cf. figure 3), a été développé spécifiquement pour ce type d'activité. Sa robustesse et son autonomie permettent en effet d'envisager le monitoring de la composition chimique des aérosols fins (sulfate, nitrate, chlore, ammonium, potassium, matière organique) sur une échelle de temps pluriannuelle<sup>(13)</sup>. En particulier, la constitution d'un réseau Européen de stations d'observation équipées d'ACSM dans la cadre du programme de recherche ACTRIS (*FP-7 Infrastructures*) a notamment vocation à documenter les grandes familles d'aérosols organiques et leurs origines à l'échelle continentale (actuellement deux stations en France : le SIRTA-LSCE dans l'Essonne et le Cap Corse). Une illustration de l'aptitude de l'ACSM à documenter sur le long terme les espèces chimiques majeures des particules submicroniques est donnée en Annexe B (présentant notamment les mesures effectuées au SIRTA-LSCE depuis mi-2011).



ACSM (*Aerodyne Research*)



MAAP 5012 (*Thermo*)



AE-31 (*Magee Sci.*)

Figure 3 : Vues d'un ACSM (à gauche, environ 60x40x80cm) et de deux analyseurs automatiques de « black carbon » (à droite, environ 40x20x25cm)

Afin de compléter les mesures par ACSM (ou AMS), il est nécessaire d'envisager la mesure automatique du carbone suie (réfractaire à la température couramment utilisée - i.e. 600°C - pour la volatilisation des espèces particulières au sein des AMS). Cette mesure automatique peut être réalisée soit par méthode thermo-optique *in situ* (cf. ci-dessus), soit par méthode optique. On différencie alors le « black carbon » (BC) du carbone élémentaire (EC) en fonction de la méthode de mesure utilisée, BC représentant la fraction carbonée absorbant le rayonnement lumineux alors qu'EC représente la fraction carbonée réfractaire à relativement haute température (~750°C sous atmosphère inerte).



Les méthodes optiques offrent l'avantage de pouvoir être mises en œuvre à l'aide de systèmes robustes, simples d'utilisation et peu onéreux (de l'ordre de 20k€ à l'achat et présentant des coûts de fonctionnement réduits par comparaison à ceux inhérents aux instruments mentionnés ci-dessus). Parmi les différents analyseurs optiques de « black carbon », les deux types les plus répandus sont le MAAP 5012 (*Thermo*) et les différents Aethalomètres commercialisés par *Magee Sci.* (cf. figure 3), d'ores et déjà utilisés dans le cadre d'activités de recherche (e.g. stations EMEP) mais également par différents réseaux opérationnel en Europe (Royaume-Uni, Allemagne, Pays-Bas, Belgique, Suisse, Espagne, ...). Si le MAAP 5012 est le plus simple d'utilisation, car ne nécessitant pas obligatoirement de procédures de post-traitement des données, la mesure optique réalisée par cet instrument à une seule longueur d'onde (630nm) occasionne un risque de surestimation du « black carbon » en raison de l'absorption non-négligeable d'une fraction des particules organiques (notamment celles émises par la combustion de biomasse) et/ou des particules minérales (e.g. oxydes de fer) dans le domaine visible<sup>(14)</sup>. Certains types d'Aethalomètres (en particulier AE-31, AE-42 et le récent AE-33) offre en revanche la possibilité d'une mesure dans l'infrarouge (880 ou 950nm), plus spécifique au « black carbon », mais nécessitent l'application d'une procédure de correction des artefacts de prélèvements pour une estimation fine des concentrations de ce composé<sup>(15)</sup>.

## ETUDE DE SOURCES DES PARTICULES CARBONEES

Le succès sans précédent rencontré ces dernières années par les différents types d'AMS (et ACSM) reposent notamment sur la capacité de ces instruments à permettre l'identification et la quantification des sources des particules organiques. Le principe repose sur l'hypothèse que chaque grande catégorie de sources et de processus de formation, comme par exemples la combustion de fuel fossile, de biomasse, ou les différents mécanismes de formation de l'aérosol secondaire, possèdent une signature chimique qui lui est propre. Cette signature chimique se reflète dans les différents spectres de masse obtenus en temps réel. Le traitement statistique (notamment à l'aide d'outil de type PMF pour « Positive Matrix Factorization ») de ces spectres de masse conduit à la détermination de divers sous-types de spectrogrammes de la fraction organique, pouvant chacun être relié à une catégorie de sources (cf. figure 4).

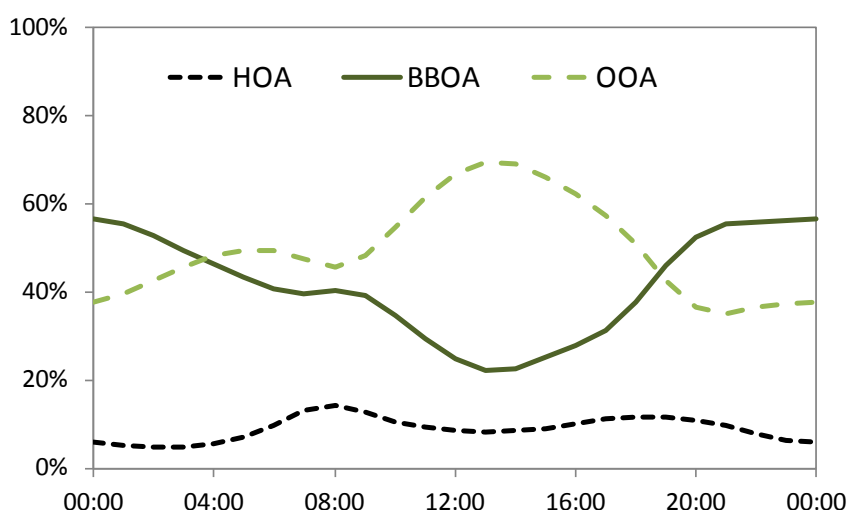


Figure 4 : Cycle journalier des contributions relatives moyennes des trois principales sources de carbone organique (HOA : combustibles fossiles, BBOA : combustion de biomasse, OOA : majoritairement aérosols organiques secondaires) lors de la campagne FORMES sur le site urbain de fond Les Frênes (Grenoble, janvier 2009). Adapté de Favez et al., 2010.

Les premières catégories de sources à avoir été identifiées à l'aide d'AMS sont l'HOA, pour « Hydrocarbon-like Organic Aerosol », et l'OOA, pour « Oxygenated Organic Aerosol », majoritairement issus respectivement des émissions primaires par combustion de fuel fossile et aux processus de (trans-)formations secondaires dans l'atmosphère<sup>(16)</sup>. Il est maintenant possible de quantifier également la contribution de la combustion de biomasse, celle des émissions liées à la cuisson des aliments, ou encore celle des émissions industrielles.<sup>(17-19)</sup> Ainsi toute source influençant significativement les concentrations en particules organiques submicroniques peut théoriquement être identifiée et quantifiée au moyen d'une étude statistique minutieuse, pour autant que cette source présente une signature chimique spécifique. De même, il est dorénavant possible de distinguer les différents mécanismes de formation des aérosols organiques secondaires, par exemple en différenciant le SV-OOA (semi-volatil, provenant principalement de la condensation d'espèces labiles dans la phase particulaire sous l'effet des conditions météorologiques) du LV-OOA (faiblement volatil, provenant majoritairement de processus de vieillissements photochimiques).

Les méthodes optiques basées sur la mesure multi-longueurs d'onde de l'absorption du rayonnement lumineux par les particules atmosphériques (e.g. Aethalomètre AE-31 ou AE-33) permettent quant à elles de différencier l'origine du « black carbon » selon ses sources de combustion de fuel fossile ou de combustion de biomasse à partir d'hypothèses sur la dépendance spectrale de l'absorption par les particules carbonées issues de ces deux types de sources.<sup>(17, 20)</sup> Un exemple d'application de cette méthodologie au sein du dispositif national de surveillance est donné par la figure 5 présentant le suivi temporel des contributions du transport routier et de la combustion de biomasse aux concentrations en « black carbon » sur le site de proximité automobile d'Audincourt (Franche Comté, février 2011). Ces résultats, obtenus dans le cadre d'une campagne de terrain réalisée en partenariat avec Atmo Franche Comté<sup>(21)</sup>, illustrent la grande amplitude des variations des concentrations de « black carbon » au cours de la journée sur ce type de site, avec une forte influence du trafic automobile lors des pics de circulation mais également une contribution nocturne significative de la combustion de biomasse en période hivernale.

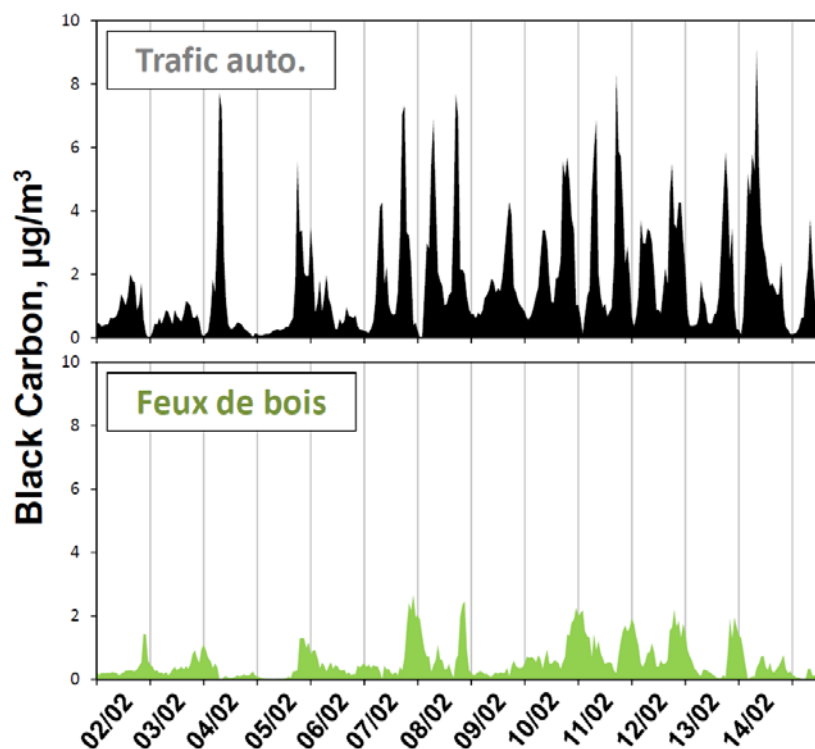


Figure 5 : Contribution du transport routier et de la combustion de biomasse aux concentrations en « black carbon » (au sein de la fraction ultrafine) enregistrés à l'aide d'un Aethalomètre AE-31 sur le site de proximité automobile d'Audincourt au cours du mois de février 2011 (méthodologie décrite par Sandradewi et al., 2008).

Le couplage des mesures par spectrométrie de masse et par méthode optique sur un même site permet ainsi de renseigner les principales sources de l'ensemble de la fraction carbonée (matière organique + « black carbon ») des particules submicroniques.<sup>(17)</sup>

A l'inverse, il n'existe pas à l'heure actuelle de méthodologies robustes permettant l'étude en temps réel des sources des espèces ioniques majeures (en particulier nitrate et sulfate d'ammonium), en raison de la nature très majoritairement secondaire de ces espèces et de l'unicité de leur signature chimique quelque soit l'origine de leurs précurseurs gazeux. Néanmoins, l'utilisation de système permettant la mesure rapide des espèces inorganiques secondaires et de leurs précurseurs gazeux (e.g. MARGA) sur quelques points du territoire national permettrait une meilleure paramétrisation des processus physico-chimiques à l'origine de certains épisodes de pollution particulaires, en particulier en fin d'hiver - début de printemps<sup>(22)</sup>.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Oberdörster E., Oberdörster J., Oberdörster: *Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles*, *Environ. Health Perspect.*, 113 (7), 823-839, 2005.
- (2) LCSQA (O. Blanchard): Caractérisation l'aérosol atmosphérique en milieu urbain, Rapport LCSQA de décembre 2003,
- (3) LCSQA (O. Le Bihan, L. Malherbe, A. Ustache): Connaissance du nombre et de la distribution granulométrique des particules submicroniques Suivi dans le temps, métrologie : bilan des travaux 2003- 2011, Rapport LCSQA 2011.
- (4) LCSQA (L. Chiappini): Caractérisation chimiques des particules – veille sur les études de sources, Rapports LCSQA 2010 et 2011.
- (5) Van Dingenen R., Raes F., Putaud J.-P. et al.: A European aerosol phenomenology-1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment*, 38, 2561-2577, 2004.
- (6) Putaud J.-P., Van Dingenen R., Alastuey A. et al.: A European aerosol phenomenology-3: physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe, *Atmospheric Environment*, 44, 1308-1320, 2010.
- (7).Ramgolam, K., Favez O., Cachier et al.: Size- partitioning of an urban aerosol to identify particle determinants involved in the proinflammatory response induced in airway epithelial cells, *Particle and Fibre Toxicology*, doi:10.1186/1743-8977-6-10, 2009.
- (8) Mc Hurry P.H.: A review of atmospheric aerosol measurements, *Atmospheric Environment*, 34, 1959-1999, 2000.
- (9) CEN/TR 16243: Qualité de l'air ambiant – Guide pour le mesurage du carbone élémentaire (EC) et du carbone organique (OC) déposés sur filtre, disponible auprès de l'AFNOR.
- (10) CEN/TR 16269: Qualité de l'air ambiant – Guide pour le mesurage des anions et cations dans la fraction PM<sub>2,5</sub>, disponible auprès de l'AFNOR.
- (11).Air Rhône-Alpes: Bilan de masse de la matière carbonée (OC/EC) dans les particules PM<sub>2,5</sub>, rapport d'Atmo Rhône-Alpes – Coparly, 2010.
- (12) Zhang Q., Jimenez J.L., Canagaratna M.R. et al.: Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes, *Geophysical Research Letters*, 34, L13801, 2007.
- (13) Ng N.L., Herndon S.C., Trimborn S.C. et al.: An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for routine monitoring of the composition and mass concentrations of ambient aerosol. *Aerosol Science and Technology*, 45, 7, 780-794, 2011.



- (14) Yang, M., Howell, S.G., Zhuang, J., et Huebert, B.J.: Attribution of aerosol light absorption to black carbon, brown carbon and dust in China - interpretations of atmospheric measurements during EAST-AIRE. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 2035-2050, 2009.
- (15) Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, et al.: Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of Aethalometers, *Journal of Aerosol Science*, 34, 1445-1463, 2003.
- (16) Zhang Q., Alfarra M.R., Worsnop D.R. et al.: Deconvolution and quantification of hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols based on aerosol mass spectrometry, *Environment Science and Technology*, 39, 4938-4952, 2005.
- (17) Favez O., El-Haddad I., Piot C. et al. Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 5295-5314, 2010.
- (18). Crippa, M., DeCarlo P.F., Slowik J.G. et al.: Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 12, 22535-22586, 2012.
- (19) El Haddad I., D'Anna B., Temime-Roussel B. et al.: On the chemical nature of the oxygenated organic aerosol: implication in the formation and aging of  $\alpha$ -pinene SOA in a Mediterranean environment, Marseille, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 12, 19769-19797, 2012.
- (20) Sandradewi J., Prévôt A.S.H., Szidat S. Et al.: Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter, *Environment Science and Technology*, 42, 3316-3323, 2008.
- (21) LCSQA (M. Beauchamps, O. Favez et L. Malherbe): Variabilité spatiale des concentrations de PM<sub>10</sub> autour de sites de proximité automobile : mise en œuvre et exploitation de campagnes de mesure, rapport LCSQA de 2011.
- (22) Numéro spécial « particules » de novembre 2012 de la revue *Pollution Atmosphérique*, notamment Favez O., Petit J.-E., Bessagnet B. et al.: Caractéristiques et origines principales des épisodes de pollution hivernaux aux PM<sub>10</sub> en France, sous presse.

## LISTE DES ANNEXES

	Désignation	Nbre de pages
Annexe A	Fiche descriptive de l'étude LCSQA associée (2011)	3
Annexe B	Suivi des espèces chimiques majeures et étude des sources des particules submicroniques au SIRTA-LSCE (poster présenté à l'EAC de sept. 2012)	1



## Annexe A

### Fiche descriptive de l'étude LCSQA associée (2011)

#### **Etude : Connaissance du nombre et de la distribution granulométrique des particules Submicroniques**

**Responsable de l'étude : INERIS**

#### **Objectif**

Cette étude a pour objectif une meilleure connaissance des propriétés physico-chimiques de la fraction (ultra-)fine des particules atmosphériques à partir de mesures résolues en taille.

#### **Contexte et travaux antérieurs**

Les particules en suspension (ou aérosols) représentent aujourd'hui la classe de polluants atmosphériques la plus préoccupante en matière de santé publique et d'impact environnemental. Les valeurs limites fixées par les réglementations actuelles se réfèrent essentiellement à leurs concentrations massiques. Cependant, un nombre croissant d'études toxicologiques et épidémiologiques mettent en évidence le rôle prépondérant joué par d'autres facteurs, tels que la taille et la concentration en nombre, dans leurs impacts sanitaires. En particulier, la surveillance du nombre et de la granulométrie des particules fines dans l'air ambiant apparaît comme un enjeu majeur pour une meilleure compréhension de la toxicité des aérosols. Il en va de même pour l'étude de leurs impacts climatiques.

Ainsi, la communauté européenne de la surveillance de la qualité de l'air s'est engagée depuis quelques années vers des actions prospectives dédiées aux particules submicroniques. Un groupe de travail (GT 32) a notamment été créé au sein du CEN TC 264 afin d'émettre des recommandations sur la mesure de la concentration en nombre et de la granulométrie des aérosols. Les réseaux EUSAAR et EMEP s'attachent également à la réalisation de mesures de qualité de ces paramètres sur un nombre croissant de sites européens.

C'est dans ce contexte que la présente action du LCSQA a été proposée dès 2003, avec pour objectif principal de documenter la situation française par la mise en œuvre *in situ* de techniques de comptage et de caractérisation de la distribution en taille.

En collaboration avec AIRPARIF, le LCSQA/INERIS assure depuis lors un suivi des particules submicroniques sur le site de fond urbain de Gennevilliers, lors de campagnes de mesure hivernales reconduites annuellement, afin de permettre une étude interannuelle de l'impact de l'évolution des sources. Des campagnes estivales ont également été réalisées sur ce site en 2005, 2009 et 2010 afin d'étudier la variabilité saisonnière.

Ces travaux, réalisés depuis 2007 à l'aide d'outils statistiques élaborés, mettent en évidence les rôles majeurs joués par le trafic automobile et, dans une moindre mesure, par les processus photochimiques, sur les niveaux de concentrations de particules ultrafines en région parisienne.

Ces résultats ont été présentés au congrès européen de l'EFCA, dédié aux particules ultrafines, en 2009. Ce congrès a été l'occasion d'un débat sur les possibilités d'actions par les pouvoirs publics sur la problématique des particules ultrafines ; l'approche proposée par l'Allemagne est qu'il est essentiel de vérifier que les actions menées pour diminuer les concentrations de PM n'induisent pas d'effet pervers sur les particules ultrafines. Un dispositif très allégé de surveillance des particules ultrafines permet alors de vérifier cette hypothèse. A compter de 2010, une réflexion en ce sens est menée dans le cadre de la présente fiche.

Le LCSQA/INERIS a également réalisé des campagnes de mesure ponctuelles visant à une caractérisation spatiale (à Douai en 2004 et La Mède en 2006) ou, plus récemment, répondant à une demande de la part d'AIRFOBEP (à Port Saint Louis en 2010).

D'un point de vue métrologique, les travaux réalisés au cours des dernières années ont par ailleurs permis d'évaluer les performances sur le terrain du granulomètre 3031, de conception récente et ne nécessitant pas l'utilisation de source radioactive ni de butanol *contrairement* des SMPS (« Scanning Mobility Particle sizer ») classiquement utilisés pour la caractérisation physique des particules fines.

Enfin, le LCSQA/INERIS entretient une activité de veille scientifique et technique, et de valorisation de ses travaux, au travers de nombreux contacts au sein de la communauté française (métrologie, connaissance des émissions, milieux de la santé...) et européenne (participations au GT 12 du CEN TC 264, ainsi qu'à des exercices d'intercomparaisons dans le cadre d'EUSAAR).

### **Travaux proposés pour 2011**

- ***Etude des variabilités intra- et inter- annuelles de la granulométrie et des concentrations en nombre des particules fines***

Il est proposé de poursuivre de manière pérenne l'étude réalisée depuis 2003 en partenariat avec AIRPARIF à la station de Gennevilliers, au travers de mesures en continu de la distribution granulométrique en nombre sur ce site. Cette action permettra en particulier de vérifier l'hypothèse selon laquelle les actions de réduction globale des émissions permettent un abaissement des concentrations en nombre de particules (ultra-)fines dans l'air ambiant.

Dans cette optique, il convient également de poursuivre les travaux destinés à mieux appréhender la contribution spécifique du trafic, les transports étant considérés comme la principale source de particules ultrafines en milieu urbain.

ce stade, le granulomètre 3031 semble être l'instrument le plus indiqué pour cette étude. La réflexion n'est cependant pas close, avec notamment l'émergence de nouvelles pistes instrumentales (compteur à eau), mais aussi le besoin de poursuivre les exercices de comparaison avec un SMPS et de recueillir de nouveaux retours d'expérience (par exemple lors du congrès de l'EFCA de 2011).

- ***Etude de la composition des particules submicroniques***

Outre leurs propriétés physiques, les impacts sanitaires et environnementaux des particules sont fortement liés à leur composition chimique. Les méthodologies classiquement utilisées pour la caractérisation chimique des particules (prélèvements sur filtre) se prêtent mal à l'étude approfondie des particules (ultra-)fines, en raison notamment des faibles concentrations massiques mises en jeu au regard des artefacts de prélèvements inhérents à l'analyse différée. En revanche, ces dernières années ont vu l'émergence de techniques permettant l'analyse en ligne des principales espèces chimiques constituant l'aérosol anthropique, primaire et/ou secondaire (carbone suie, matière organique, sulfate, nitrate, ammonium, ...). Ces techniques, parmi lesquelles différents types d'AMS (« aerosol mass spectrometer ») et d'analyseurs de carbone suie, s'avèrent particulièrement intéressantes pour l'étude de la composition chimique des particules submicroniques : absence d'artefacts de prélèvements, sensibilité analytique élevée, résolution temporelle fine, complémentarité de ces techniques entre elles et avec les analyseurs de type SMPS permettant une caractérisation quasi-exhaustive des propriétés physico-chimiques des particules (ultra-)fines...Elles restent à leur stade actuel de développement, mises en œuvre par des équipes de scientifiques, dans le cadre des travaux de recherche, en chimie atmosphérique, mais pourraient constituer, rapidement des outils d'observation pertinents.

L'objectif de cette action sera, pour sa première année, de réaliser une étude bibliographique des différentes techniques d'analyse en ligne des principales espèces chimiques des particules submicroniques. Une attention particulière sera portée sur leur aptitude à être mises en œuvre dans le cadre d'observations sur le long terme, afin d'en tirer des recommandations en vue d'une éventuelle utilisation pour la surveillance d'espèces chimiques d'intérêt vis-à-vis de l'impact sanitaire des particules.

- ***Appui technique et scientifique aux AASQA***

Il s'agit ici d'apporter notre concours à AIRFOBEP pour la phase d'exploitation des données recueillies lors des campagnes de 2010 sur le site de Port Saint Louis. Nous nous tenons également à la disposition des AASQA pour les accompagner et/ou harmoniser leurs démarches sur le thème des particules ultrafines, notamment Atmo-RhôneAlpes, AirAq et Airparif.

Une réflexion sera menée en 2011 pour la constitution d'un petit réseau national sur la surveillance des PUF (non intentionnelles) en milieu urbain, à l'image de ce qui se fait dans plusieurs pays européens.

- ***Travaux de synthèse***

Une synthèse sera réalisée sur le contenu des travaux sur les particules submicroniques réalisés par le LCSQA ces dernières années et mettant en évidence les principaux résultats obtenus et enseignements tirés.





## Annexe B

Suivi des espèces chimiques majeures et étude des sources des particules submicroniques au SIRTA-LSCE (résultats préliminaires, poster présenté à l'European Aerosol Conference de septembre 2012)

# LONG-TERM OBSERVATION OF PM<sub>1</sub> AEROSOL CHEMICAL COMPOSITION IN THE REGION OF PARIS

Jean-Eudes Petit<sup>1,2</sup> [jepetit@lsce.ipsl.fr](mailto:jepetit@lsce.ipsl.fr)  
 J. Sciare<sup>1</sup>; O. Favez<sup>2</sup>; R. Sarda-Estève<sup>1</sup>; J. B. Nicolas<sup>1</sup>; M. Bressi<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement  
<sup>2</sup>Institut National de l'Environnement industriel et des Risques



## INTRODUCTION

In every major European cities, aerosol pollution is of great scientific, economic, health and social concern. Despite geographical disparities, the particulate phase in urban areas is complex by virtue of its chemical composition and the multitude of emission sources. Long-term and detailed apportionment studies are much needed in order to constrain atmospheric processes and local versus continental imports leading to urban pollution episodes; European standards and legislations however mainly focusing on indiscriminated mass concentrations (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>).

## EXPERIMENTAL

### SITE LOCATION

Located 20km south-west from Paris, the SIRTA/LSCE sampling site, representative of urban background PM pollution in the Ile-de-France region.



### METHODOLOGY

#### Long-term measurements

In a context of European pollution regulation, the infrastructure EU-FP7-ACRIS program has been promoting the use of ACSM for long-term observations at background stations, among which the SIRTA/LSCE site.

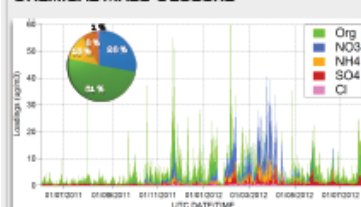


Instrument	Atmospheric Parameter	Sampling	Time resolution
ACSM	Organic Nitrate Sulfate mes-Chloride	PM1	30 min
TEOM-FDMS	Particle Mass	PM1	6 min
AE-31	Black Carbon	PM1	5 min
Nephelometer	Diffusion	PM1	5 min
SMPS	Granulometry	0.3 LPM	15 min
Partisol	ECOC	PM1	24h

## RESULTS

THE DATASET & ASSOCIATED RESULTS OBSERVED HERE START IN DECEMBER 2011 AND END IN JULY 2012

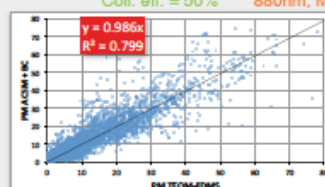
### CHEMICAL MASS CLOSURE



$$[PM_1](ACSM+BC) = [SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [NH_4^+] + [OM] + [BC] \longleftrightarrow [PM_1](TEOM-FDMS)$$

Coll. eff. = 50% 880nm, MAE = 6 µg/m³

Typical PM loadings in Paris :  
 • wood burning - related organic emissions in winter  
 • sharp & intense ammonium nitrate episodes during spring  
 • organic prevalence in summer

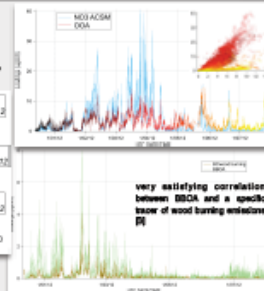
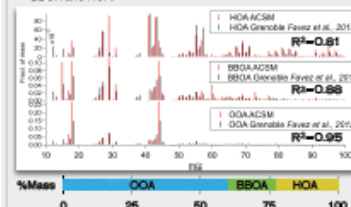


Very good agreement for a very large set of data (8 months) and constrained air masses. Discrepancies occurred during high SV episodes, indicating potential material loss on TEOM-FDMS, and/or change of ACSM CE.

### SOURCE APPORTIONMENT

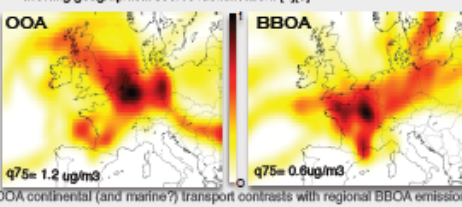
#### Positive Matrix Factorization

PMF analysis [1][2] led to a 3-factor solution, including OOA, BBOA and HOA.



#### Potential Source Contribution Function

PSCF analysis represents the probability that a specific emission area is responsible for highest measured concentrations at the receptor site, allowing geographical source identification. [4][5]



## CONCLUSION & PERSPECTIVES

The ACSM has been providing continuous data since June 2011. Although ACSM data fit reference measurements very well, this large dataset highlights raising important issues on data processing and sampling.

Statistical tools, such as Positive Matrix Factorization allow source apportionment on the organic signal from the ACSM. Profiles show good agreement with external data (BCw, BCf, nitrate) and referenced mass spectra. Deeper investigation may lead to a better deconvolution (OOA in HOA/BBOA?; SVOOA, LVOOA, MOA in OOA?)

Tunnel traffic emissions (starting from September 10th) and the winter-EMEP campaign will give more precise information on parisian traffic- and wood burning-related ACSM data, respectively.

### REFERENCES & ACKNOWLEDGEMENTS

- [1] Ulrich et al, Atmos. Chem. Phys., 8, 2891-2910, 2008  
 [2] Favez et al, Atmos. Chem. Phys., 10, 6205-6214, 2010  
 [3] Sarin et al, Environ. Sci. Technol., 42, 3316-3323, 2008  
 [4] Polster et al, Environ. Sci. Technol., 44, 4314-4320, 2010  
 [5] Bressi et al, in preparation

This work is based on financial support of DIMR2DS and EU-ACRIS-FP7

