

NOTE DU LCSQA - Métrologie des particules

Carbone élémentaire ou *black carbon* ?

O. FAVEZ (LCSQA/INERIS), C. AMPE (AIRPARIF), C. BRET (Air Rhône-Alpes)

En bref

Les particules de combustions contiennent une fraction « graphitisée », formée de trop peu d'hétéroatomes (tels que O, H, N, ...) pour pouvoir être considérée comme organique. Cette fraction, appelée ici carbone suie, peut être séparée de la matière organique particulaire à l'aide de sa résistance thermique (puis analysé à plus haute température). Sa concentration peut également être estimée à l'aide de ces propriétés optiques. En effet le carbone suie constitue la principale espèce particulaire absorbant le rayonnement lumineux dans l'atmosphère. Cette double caractéristique physique lui confère une dualité conceptuelle inextricable : carbone élémentaire vs. *black carbon*. **Le carbone élémentaire - EC - représente la partie réfractaire (jusqu'à 600-800 °C selon le taux d'oxygène) de l'aérosol carboné émis par combustion, alors que le *black carbon* - BC-représente la fraction (la plus) absorbante de ces émissions.**

Si, en première approche, ils peuvent être considérés comme *alter ego*, l'inhomogénéité des méthodes de mesures entraîne un biais, plus ou moins important, entre ces deux sous-espèces. D'une part, le degré de résistance thermique du carbone suie n'est pas proportionnel à son degré de capacité absorbante. D'autre part, la mesure du carbone élémentaire dépend fortement du protocole thermique (ou thermo-optique) utilisé tandis que la mesure du *black carbon* dépend fortement des hypothèses utilisées pour convertir une mesure d'absorbance en concentration massique ainsi que de possibles interférences avec d'autres espèces absorbantes (en fonction de la longueur d'onde utilisée). **Bien que des documents normatifs soient en cours d'élaboration par le CEN, Il n'existe pas de méthode normalisée à ce jour pour la mesure de EC ni pour celle de BC.** Par ailleurs, les hypothèses de conversion de l'absorption en concentration sont généralement basées sur des mesures d'EC, d'où de récentes propositions de faire plutôt référence à des mesures optiques d'Equivalent Black Carbon (EBC).

La mesure du *black carbon* (équivalent) est plus automatisée, moins onéreuse et plus robuste que celle du carbone élémentaire. Il est à noter que ce type de mesure est réalisé depuis de nombreuses années dans les AASQA sous la forme de l'indice de Fumées Noires, qui utilise le même principe de mesure (absorbance). Cet indicateur est très largement utilisé par la communauté scientifique de la santé. **Néanmoins, la mesure thermo-optique (de EC) permet également d'estimer la part de la fraction organique des PM.**

Contexte

Il est aujourd'hui reconnu que les particules atmosphériques, et en particulier celles émises par les processus de combustion, ont un impact sanitaire réel, bien qu'encore mal connu. Il n'existe en revanche pas de consensus concernant le choix des indicateurs les plus représentatifs du potentiel « toxiques » de ces particules (concentration massique, nombre, granulométrie, surface, composition chimique ... ?). Dans ce contexte, un nombre croissant d'études semble indiquer que le carbone suie représente un meilleur indicateur de cet impact que les PM_x ¹. En effet, bien que généralement considérée comme inerte, le noyau « graphitisé » du carbone suie est mélangé à des espèces avérées cancérigènes (telles que HAP ou métaux lourds) se trouve majoritairement dans la fraction (ultra-)fine des PM, expliquant notamment la récente classification par le CIRC des particules émises par les moteurs diesel comme elles-mêmes cancérigènes.

Ainsi, les récentes discussions (actuellement en suspens) au sujet de la révision de la Directive 2008/50/CE ont fréquemment fait référence à une éventuelle mise en œuvre de mesure du carbone suie, sans toutefois pouvoir en définir clairement les modalités pratiques. Ces dernières difficultés proviennent en particulier de la diversité et de l'inhomogénéité des méthodes de mesure, selon notamment qu'on observe ses propriétés optiques (auquel cas on fait référence au *black carbon* ou *equivalent black carbon*) ou ses propriétés thermiques (auquel cas on fait référence au carbone élémentaire).

Analyseurs thermo-optiques
(analyses différées)
EC



Sunset Lab. (Sunset Inc.)



DRI (Desert Res. Institute)

Analyseurs optiques
(automatiques)
(E)BC



MAAP 5012 (Thermo)



AE-31 (Magee Sci.)

Figure 1 : Différents analyseurs usuels permettant la mesure du carbone suie

Le groupe de travail GT35 du CEN/TC 264, actuellement chargé de la préparation d'un document normatif pour la mesure du carbone élémentaire et du carbone organique échantillonnés sur filtre, a également pour mission de travailler à l'élaboration d'un document de ce type pour la mesure du *black carbon*. Néanmoins, il n'existe à ce jour ni méthode normalisée ni matériau de référence certifié pour la mesure du carbone suie. Les méthodologies les plus couramment utilisées sont brièvement décrites ci-après.

¹ e.g. Janssen et al., 2011, "Black Carbon as an Additional Indicator of the Adverse Health Effects of Airborne Particles Compared with PM_{10} and $PM_{2.5}$ ", *Environmental Health Perspective*, 12, 1691-1699.

METHODES DE MESURE DU CARBONE ELEMENTAIRE

Si les premières mesures de EC ont été réalisées à l'aide de mesures purement thermiques, la technique la plus couramment utilisée actuellement est de type thermo-optique. Cette technique d'analyse des fractions EC et OC peut être considérée comme « consensuelle » en ce sens qu'elle associe à la fois une mesure thermique et une mesure optique des aérosols carbonés. La commercialisation de cette technique et la facilité (apparente !) de son utilisation a grandement contribué à son développement au cours de ces dernières années, au point de devenir une véritable méthode standard pour de nombreux réseaux atmosphériques (réseau IMPROVE aux USA, réseaux EMEP et EUSAAR en Europe, ...). Il existe en réalité différentes méthodes thermo-optiques, en fonction du type d'instrument utilisé (cf. figure 1) et du protocole thermo-optique mis en œuvre.

L'instrument le plus largement utilisé en Europe est celui développé par *Sunset Inc.* Sa mise en œuvre repose sur la conversion successive du carbone particulaire en CO₂ gazeux (par chauffage), puis du CO₂ en CH₄, cette dernière étape permettant une mesure du carbone par un détecteur de type FID (Flame Ionisation Detector), très sensible aux faibles concentrations. Le protocole d'analyse comprend différents plateaux de température et une analyse séquentielle en 2 temps: une phase sous hélium pur pour la mesure de OC et une phase sous hélium-oxygène pour la mesure de EC. Néanmoins, OC n'est pas totalement brûlé lors de la première phase car une fraction pyrolysée ne peut être convertie en CO₂ sous atmosphère inerte. Cette fraction, brûlée lors de la deuxième phase, pourrait engendrer une surestimation de EC (et une sous-estimation de OC) sans correction de cet artefact. C'est ici qu'intervient la mesure optique. L'absorption d'un rayonnement lumineux, due aux particules présentes sur le filtre, est mesurée tout au long de l'analyse. La pyrolyse de OC lors de la première phase engendre une augmentation de cette absorption. Puis, au cours de la deuxième phase, l'absorption diminue progressivement en raison de la combustion des produits de pyrolyse et de EC. On considère que OC correspond à la quantité de carbone mesurée entre le début de l'analyse et l'instant où l'absorption revient à sa valeur initiale. La quantité de carbone mesurée après ce point correspond à EC. La calibration de l'instrument est réalisée de manière interne à l'aide d'un gaz standard (méthane), et de manière externe par analyse de quantités connues de glucose. La validité de la correction optique au cours du temps peut également être vérifiée à l'aide de « standards atmosphériques ».

Cette technique permet l'analyse différée d'échantillons prélevés sur filtres, tel que réalisé par exemple dans le cadre du programme CARA².

A noter également que *Sunset Inc.* a développé un analyseur *in situ* permettant une mesure semi-continue de EC et OC³. Cet instrument est notamment utilisé au sein du dispositif national par Air Rhône-Alpes depuis 2009. Les mesures d'EC/OC dans la fraction PM_{2,5} sont réalisées en continue sur le site urbain de Lyon Centre. L'implantation en station nécessite notamment la présence de bouteille de gaz (He, He/O₂ et He/CH₄) à demeure. La maintenance courante consiste en un changement de filtre hebdomadaire et en un nettoyage annuel du circuit de prélèvement. Depuis début 2012 les données techniques et de concentrations sont remontées automatiquement vers le poste central (les données étaient auparavant déchargées puis importées manuellement). Ces données sont utilisées ponctuellement par Air Rhône-Alpes pour des besoins spécifiques de la modélisation:

² e.g. Rapport LCSQA, 2008 (G. Aymoz) « Métrologie des PM10 et PM2.5 – caractérisation chimique des particules ». <http://www.lcsqa.org/rapport/2008/ineris/caracterisation-chimique-particules> (description détaillée de l'analyseur *ECOC Sunset lab.* en Annexe III).

³ Rapport LCSQA, 2011 (O. Favez) « Méthodologies de détermination de la composition chimique des particules submicroniques en temps réel » <http://www.lcsqa.org/rapport/2011/ineris/note-methodologies-determination-composition-chimique-particules-submicroniques->.

compréhension d'épisodes pollués, validation de la modélisation. L'automatisation de l'intégration des concentrations dans la base de données devrait permettre la mise en place d'une validation systématique de la modélisation sur cette agglomération. Une première exploitation des données a été réalisée en 2010⁴ et un travail de synthèse sur les données 2012 est en cours.

Enfin, il est également important de souligner que l'utilisation de différents programmes de température et l'absence de protocoles de maintenance QA/QC standardisés expliquent la faible reproductibilité généralement observée lors des comparaisons inter-laboratoires pour la mesure thermo-optique de EC⁵.

METHODES DE MESURE DU *BLACK CARBON* (équivalent)

Le carbone suie a d'abord été étudié pour ces propriétés optiques, et en particulier son aptitude à absorber le rayonnement lumineux (notamment infra-rouge). Le *black carbon* est en effet considéré comme la principale espèce particulaire absorbante de l'atmosphère mais également comme un composé à effet de serre majeur⁶. En faisant l'hypothèse qu'aucune autre espèce particulaire n'absorbe significativement l'énergie lumineuse, une mesure optique permet ainsi une estimation des concentrations de *black carbon*.

Cette mesure peut être réalisée à l'aide d'instrument procédant à l'échantillonnage de l'aérosol sur un ruban (en fibre de quartz) et à la mesure de l'absorption (ou de l'atténuation) de l'énergie lumineuse provoquée par les particules collectées sur un pas de temps régulier de l'ordre de quelques minutes. Parmi les différents analyseurs de ce type, 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, France, ...), les plus répandus sont :

- le MAAP 5012 (*Thermo, mesure par absorption multi-angles*)
- et les différents Aethalomètres commercialisés par *Magee Sci.* (mesure par atténuation du signal dit « transmittance »).

Quelque soit l'instrument utilisé, l'estimation de la quantité de *black carbon* implique l'utilisation d'un coefficient de conversion, couramment appelé Masse Absorption Efficiency (MAE), permettant de convertir la mesure d'absorption (couramment appelée b_{abs}) en concentration massique pour une longueur d'onde donnée, tel que :

$$\text{Black Carbon} = b_{abs} / \text{MAE}.$$

Ainsi, comme dans le cas de l'estimation des concentrations de PM_x par mesure optique, la justesse du coefficient de conversion moyen utilisé pour « transformer » la mesure brute (en m^{-1}) en une concentration massique de *black carbon* dépend de l'amplitude des variations morphologiques et de l'état de mélange des particules étudiées. Une valeur moyenne de MAE, déterminée empiriquement, est en général proposée par défaut par le constructeur. En considérant le *black carbon* comme seule espèce particulaire absorbante, il est possible de déterminer le coefficient de conversion plus spécifique au site et à la période d'étude par

⁴ Rapport Air Rhône-Alpes, 2010 « Bilan de masse de la matière carbonée (OC/EC) dans les particules $PM_{2,5}$. Exploitation des mesures sur Lyon-Centre (oct. 2009 – août 2010) » : <http://www.air-rhonealpes.fr/site/media/voir/652013>

⁵ Rapport LCSQA 2011 (S. Verlhac, L. Chiappini, O. Favez) « Caractérisation chimique des particules: essai de comparaison interlaboratoires sur l'analyse du carbone élémentaire et organique » : <http://www.lcsqa.org/rapport/2010/ineris/caracterisation-chimique-particules-essai-comparaison-interlaboratoires-analyse->

⁶ Shindell et al., 2012: "Simultaneously mitigating near-term climate change and improving human health and food security", *Science*, 335 (6065), 183-189.

comparaison des mesures d'EC optiques d'absorption aux mesures thermiques ou thermo-optiques. Le MAE obtenu peut alors intégrer plus finement, en fonction du pas de temps de mesure de la comparaison retenu, les fluctuations induites par la variation temporelle de la nature chimique composant les particules. Ce coefficient MAE peut varier du simple au quadruple d'une journée à l'autre. C'est pour ces raisons que l'Organisation Météorologique Mondiale a récemment recommandé de définir la quantité estimée de la sorte comme une concentration d'*equivalent black carbon (EBC)*.

La mesure d'EBC est généralement décrite comme peu coûteuse et ne nécessitant que peu de maintenances. Elle présente également l'avantage d'être (quasi-)directement utilisable pour les études d'impact radiatif. Néanmoins, l'absorption de l'énergie lumineuse par les particules atmosphériques varie, non seulement en fonction de leur composition chimique, mais aussi en fonction de la longueur d'onde de la source lumineuse. Ainsi, l'utilisation de cette mesure peut conduire à une surestimation de BC en raison de l'absorption potentiellement 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 UV-Visible. En revanche, la mesure de (Equivalent) Black Carbon dans l'infrarouge (par ex. autour de 900nm) n'est pas impactée par ce type d'artefact.⁷

Si le MAAP 5012 est le plus simple d'utilisation, car ne nécessitant pas forcément de procédures de post-traitement des données, la mesure optique réalisée par cet instrument ne fonctionne pour l'instant qu'à une seule longueur d'onde (630nm) relativement éloignée du domaine infrarouge. Certains types d'Aethalomètres (en particulier AE-31, AE-42 et le récent AE-33) offrent la possibilité de mesures multi-longueurs d'onde du proche UV à l'infrarouge, plus spécifique au *black carbon*, mais nécessitent l'application de procédures de correction des artefacts de prélèvements et de traitement de données relativement lourdes.

Il est à noter qu'il existe d'autres types de système de mesure (systèmes photo-acoustiques), permettant une mesure plus directe du *black carbon*. L'un de ces instruments, le PAX développé par DMT, est actuellement testé par le LCSQA/INERIS.

Enfin, les méthodes optiques basées sur la mesure multi-longueurs d'onde de l'absorption du rayonnement lumineux sont susceptibles de permettre de différencier l'origine du « black carbon » selon ses sources de combustion de combustibles fossiles 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^{3,7,8}. Cette dernière thématique est également à l'étude au sein du dispositif national de surveillance (e.g. programme CARA du LCSQA, projets « PREQUALIF » en région Parisienne et « Lanslebourg » en Rhône-Alpes).

⁷ Sandradewi et al., 2008 : "A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength aethalometer", *Atmospheric Environment*, 42 (1), 101-112.

⁸ Favez et al., 2010 : "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 (12), 5295-5314.