



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude n°18 - Missions diverses du LCSQA

(Rapport 1/2)

Mission permanente du LCSQA

Novembre 2004
Convention : 04000087

Martine RAMEL





Mission Permanente du LCSQA

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Etude 18 – Rapport 1/2

Convention 04000087

Financée par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques (DPPR)

NOVEMBRE 2004

Olivier LE BIHAN – Fabrice MARLIERE – Martine RAMEL –
Isabelle ZDANEVITCH

Ce document comporte 38 pages (hors couverture).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	O. Le Bihan, F. Marlière, M. Ramel, I. Zdanevitch	Remi PERRET	Martine RAMEL
Qualité	Direction des risques chroniques	Responsable Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

RESUME

STATIONS MULTI-INSTRUMENTÉES

1. INTRODUCTION
2. STRUCTURE AMÉRICAIN ACTUELLE
3. 1998-2004 : APPARITION ET ÉVOLUTION DU CONCEPT DE SUPERSITE « PM 2,5 »
4. INTÉGRATION DU CONCEPT DE SUPERSITE DANS LA STRATEGIE DE SURVEILLANCE
5. CONCLUSION
6. RÉFÉRENCES

COMPTE-RENDU DU SYMPOSIUM INTERNATIONAL « 25TH ANNIVERSARY OF THE SIGNING OF THE CONVENTION ON LONG RANGE TRANSBOUNDARY AIR POLLUTION »

1. INTRODUCTION
2. INTERVENTIONS MARQUANTES
3. RÉSUMÉ GÉNÉRAL
4. RÉSUMÉ DE L'INTERVENTION DE RICHARD BALLAMAN : « FINE PARTICLES – THE VIEWS OF THE WG ON STRATEGIES AND REVIEW »
5. RÉSUMÉ DE L'INTERVENTION DE MATTI VAINIO, DE LA DG ENVIRONNEMENT : « FINE PARTICLES IN THE FRAMEWORK OF THE CAFE PROGRAMME »
6. RÉFÉRENCES

SURVEILLANCE DU MERCURE : SYNTHÈSE DES TRAVAUX DU LCSQA

1. INTRODUCTION
2. MÉTHODE DE MESURE MANUELLE
3. ÉVALUATION DES ANALYSEURS AUTOMATIQUES
4. CAMPAGNES DE MESURES
5. 4^{ÈME} DIRECTIVE-FILLE

MICROCAPTEURS : VEILLE TECHNOLOGIQUE

1. INTRODUCTION
2. CONGRÈS INTERNATIONAL DES CAPTEURS CHIMIQUES
3. VEILLE SCIENTIFIQUE COMPLÉMENTAIRE
4. POURSUITE DES TRAVAUX EN FRANCE
5. CONCLUSION
6. RÉFÉRENCES
7. ANNEXE : RÉSUMÉ PUBLIÉ DANS LES ACTES DU CONGRÈS 10[°] IMCS DE LA PRÉSENTATION DE L'INERIS

RESUME

Depuis la création du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air, l'INERIS assure ses missions d'appui technique au dispositif national de surveillance par la réalisation d'études spécifiques tant expérimentales que théoriques, définies annuellement.

En parallèle à ces études spécifiques, des actions à caractère général ou particulier, mais relativement ponctuelles dans le temps, doivent être menées de façon permanente.

Il peut s'agir, par exemple:

- d'apporter des réponses ponctuelles aux demandes d'assistance de la part des réseaux, sur des sujets qui ne font pas l'objet d'études spécifiques,
- de proposer des formations ou des transferts de compétences sur des sujets ciblés,
- de rédiger des notes de synthèses, concernant, en particulier des travaux de l'INERIS réalisés sur des financements publics, en dehors du LCSQA, intéressant les AASQA (activité d'appui technique au MEDD, travaux de recherche),
- de réaliser des actions ponctuelles d'expertise,
- de mener des travaux de veille scientifique ou technologique...

Dans ce contexte, le programme plus général intitulé " Missions permanentes " regroupe l'ensemble de ces actions d'assistance, de soutien technique et scientifique aux AASQA, et de valorisation des travaux qui ne concernent pas les sujets traités dans les études spécifiques.

En 2004, outre le document de synthèse générale des travaux 2003 du LCSQA, les actions menées dans le cadre de ce programme ont concerné quatre thèmes distincts :

- **La qualité de l'air intérieur : Synthèse des travaux aux niveaux français et international : rapport indépendant : « Qualité de l'air intérieur : Quoi de neuf en 2004 »**

A l'heure où en France, la problématique de la qualité de l'air intérieur suscite de plus en plus d'intérêt et où la première campagne nationale de l'Observatoire français de la Qualité de l'Air Intérieur a atteint la mi-parcours de son objectif de 700 logements enquêtés, il apparaît intéressant :

- de rassembler dans un même document un inventaire des travaux français de recherche et d'évaluation, et un bilan des actions de gestion menées simultanément par les pouvoirs publics ;
- de suivre parallèlement les travaux rapportés dans la littérature scientifique internationale, aussi bien en terme de recherche, que d'évaluation et de gestion, et d'en extraire les éléments nouveaux.

C'est l'objectif du document référencé « INERIS DRC-04-45559-ERSA/CMa-N°223-QAI_2004 » qui reprend les principaux travaux de l'année 2004, sans prétendre à l'exhaustivité. Cette dernière a vu se confirmer la place croissante qu'occupe désormais la qualité de l'air intérieur dans la recherche, dans l'opinion publique (sensibilisation alimentée par les campagnes très médiatisées de l'UFC) et dans la prise en compte par les politiques publiques (Plan National Santé Environnement). Les éléments jugés marquants ou intéressants pour les acteurs du domaine sont ainsi compilés.

Dans la mesure où les Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air sont plus particulièrement susceptibles d'être sollicitées pour des mesures de qualité d'air intérieur des **espaces publics**, un travail a été engagé dans le cadre des missions permanentes du LCSQA pour faire un état des lieux des pratiques dans les autres pays, identifier les spécificités de la problématique et réfléchir à l'élaboration de stratégie d'échantillonnage dans ces milieux permettant d'être représentatif des expositions des populations. Une 1^{ère} note relative à ce travail est jointe en annexe.

- **Des travaux de veille scientifique dans le domaine des particules :**

- **Mise en œuvre au niveau européen de stations de surveillance « multi-instrumentées » :** Nous assistons depuis quelques années à l'augmentation du nombre de polluants à prendre en compte, qu'il s'agisse de surveillance réglementaire, ou de prospective. Toutefois, leur extension à l'ensemble des sites n'est pas forcément recherchée, d'une part pour des raisons budgétaires (complexité et coût de certaines méthodes), et d'autre part, en terme de pertinence vis à vis des besoins. Cette problématique est à l'origine d'une réflexion au niveau américain (US EPA) et européen (ex. GT particules de CAFE). Selon une recommandation récemment introduite dans le « position paper on particulate matter », la réponse à cette question pourrait prendre la forme de « sites multi-instrumentés » (ou « super-stations »), « visant à permettre des analyses de tendances d'évolution, l'attribution de sources, la validation de modèles, l'amélioration des connaissances en terme d'effets sur la santé humaine ». Elles serviraient également à « préparer les futures stratégies ciblées de réduction des émissions ».

Afin d'alimenter les réflexions sur ce sujet, au niveau français, nous proposons, dans le présent document une première analyse de l'approche américaine, la notion de « supersite » ayant pour origine un programme d'étude dédié à la mesure du PM_{2,5}, en cours de déroulement aux USA.

- **Compte-rendu du symposium international « 25th anniversary of the signing of the Convention on long range transboundary air pollution »**

- **La surveillance du Mercure en France : Synthèse des travaux du LCSQA**

Afin de répondre aux exigences de la réglementation européenne, les travaux menés par le LCSQA ont eu pour objectif de préparer la mise en place de la mesure du mercure dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air grâce à la réalisation de travaux expérimentaux qui ont défini les types de matériels à utiliser et les conditions d'utilisation ainsi que les techniques analytiques adaptées. De plus, ils ont permis d'acquérir l'expérience nécessaire à la participation française aux discussions relatives à l'élaboration de la directive-fille « mercure » ainsi qu'aux travaux normatifs développés dans le cadre du CEN. A la veille de la publication de la 4^{ème} directive-fille, il a semblé intéressant d'établir une synthèse de l'ensemble des travaux du LCSQA. Qui a fait l'objet d'un exposé à la journée technique du LCSQA de juin consacré à l'application de cette dernière directive.

- **Des travaux de veille technologique dans le domaine des microcapteurs**

Depuis plusieurs années, l'INERIS s'est intéressé à l'adaptation des techniques « microcapteurs » à la surveillance de l'air ambiant, notamment à la mesure de l'ozone car ce sont les capteurs qui sont apparus les plus avancés sur le plan technique.

Les développements des microcapteurs, parfois couplés à des techniques classiques miniaturisées, connaissent des avancées importantes ces dernières années, qu'il s'agisse d'applications pour la surveillance de la qualité de l'air ambiant, nécessitant une très bonne sensibilité, ou d'autres domaines moins critiques pour la sensibilité, mais dont les conditions d'environnement peuvent être beaucoup plus dures. Il est donc important de suivre une activité de veille, car ces microtechniques permettront, à l'instar de ce que nous avons pu montrer en collaboration avec les AASQA sur la mesure de l'ozone, soit de venir compléter des techniques de mesure existantes mais lourdes et/ou chères, soit même de développer de nouvelles applications environnementales.

La synthèse des travaux 2004 s'articule en trois volets : un résumé de présentations au congrès international des capteurs chimiques, à Tsukuba (Japon) en juillet 2004, une sélection d'articles sur l'application de la surveillance de la qualité de l'air ambiant, et enfin des informations sur la poursuite de certains travaux en France.

**Mise en œuvre au niveau européen de
stations de surveillance
« multi-instrumentées »**

Synthèse de la situation américaine

Olivier Le Bihan

*Unité Qualité de l'Air
Direction des Risques Chroniques*

Cette partie comporte 5 pages.

STATIONS MULTI-INSTRUMENTEES

1. INTRODUCTION

Nous assistons depuis quelques années à l'augmentation du nombre de polluants à prendre en compte, qu'il s'agisse de surveillance réglementaire, ou de prospective. Toutefois, leur extension à l'ensemble des sites n'est pas forcément recherchée, d'une part pour des raisons budgétaires (complexité et coût de certaines méthodes), et d'autre part, en terme de pertinence vis à vis des besoins. Cette problématique est à l'origine d'une réflexion au niveau américain (US EPA) et européen (ex. GT particules de CAFE). Selon une recommandation récemment introduite dans le « position paper on particulate matter », la réponse à cette question pourrait prendre la forme de « sites multi-instrumentés » (ou « super-stations »), « visant à permettre des analyses de tendances d'évolution, l'attribution de sources, la validation de modèles, l'amélioration des connaissances en terme d'effets sur la santé humaine ». Elles serviraient également à « préparer les futures stratégies ciblées de réduction des émissions ».

Afin d'alimenter les réflexions sur ce sujet, au niveau français, nous proposons, dans le présent document une première analyse de l'approche américaine, la notion de « supersite » ayant pour origine un programme d'étude dédié à la mesure du PM_{2,5}, en cours de déroulement aux USA.

2. STRUCTURE AMERICAINE ACTUELLE

Le réseau américain de surveillance de la qualité de l'air actuel correspond à environ 5 000 analyseurs répartis sur 3 000 sites, permettant la surveillance des polluants suivants [4], associés entre parenthèses à une indication de l'évolution du nombre d'analyseurs :

- SO₂ (diminution permanente du nombre d'analyseurs depuis 1975)
- NO₂ (légère diminution depuis 1985)
- CO (légère diminution depuis 1985)
- O₃ (légère augmentation depuis 1980)
- Pb (chute continue depuis 1985)
- PM_{2,5} (apparition en 1996 ; en pleine croissance)
- PM₁₀ (apparition en 1981 ; pleine croissance jusqu'en 1990, puis stagnation, et enfin nette décroissance depuis 2000).

De plus, certaines stations sont reliées de manière transversale à travers différents programmes spécifiques, abordés ci-dessous.

Dispositif PM_{2,5}

Ce dispositif est constitué de trois groupes de stations :

1. environ 1100 sites équipés de la méthode gravimétrique pour une mesure 24h, ainsi que 200 sites réalisant une mesure en continu à l'aide de techniques alternatives

2. environ 380 sites réalisant une spéciation chimique, la plupart d'entre eux appartenant à des programmes spécifiques (SIP, IMPROVE). Il s'agit dans la plupart des cas de prélèvements 24h réalisés tous les trois jours, destinés à une analyse d'éléments traces, des ions majeurs (sulfates, nitrates, ammonium) et des fractions carbonées organique et élémentaire.
3. 8 *supersites*, issus de la collaboration entre l'EPA et diverses universités, activés à diverses périodes allant de 1999 à 2005.

Autres programmes

- 70 sites sont intégrés à un réseau CASTNET dédié au problème des pluies acides (mesure de précurseurs)
- 75 sites basés dans 25 métropoles, constituent le programme PAMS consacré à la mesure des précurseurs de l'ozone
- 250 sites sont coordonnées à travers le suivi d'espèces toxiques (COVs, métaux, aldéhydes)
- enfin environ 46 sites semblent associés aux « zones tribales ».

3. 1998-2004 : APPARITION ET EVOLUTION DU CONCEPT DE SUPERSITE « PM 2,5 »

L'US-EPA a publié en 1997 une révision de la réglementation dédiée aux particules en suspension (PM) [2].

Un état de l'art préalable a été réalisé, mettant en avant les incertitudes importantes associées à ce sujet, en terme d'effets sanitaires, d'exposition, de concentration, de relation source-récepteur, etc [2].

Afin de progresser sur ces sujets, il a été décidé de lancer un programme d'accompagnement [2], « supersite ». Un document descriptif a été conçu [1] .

Les objectifs de ce programme ont été :

- de réaliser un travail dédié avant tout aux PM_{2,5}
- de soutenir la stratégie générale PM (« air ambiant » mais aussi « émission ») par le biais d'une amélioration de la compréhension du lien source-récepteur ; cette amélioration des connaissances permet de faire évoluer le contenu, la mise en place et le contrôle de la réglementation dédiée aux PM ;
- de réaliser un effort en terme de surveillance de la qualité de l'air, en vue d'une exploitation en terme d'effets sanitaires et d'exposition ;
- de permettre l'évaluation de méthodes de mesure.

Ce travail a tout d'abord porté sur deux sites, Atlanta et Fresno (Phase I) [2], puis sur 7 autres sites (Phase II). Les produits de sortie de ces différents sites sont disponibles sur le site internet de l'EPA, mais aussi dans la littérature (ex. revue Atmospheric Environment).

Le terme de « supersite » ne semble avoir été utilisé que dans ce cadre.

4. INTEGRATION DU CONCEPT DE SUPERSITE DANS LA STRATEGIE DE SURVEILLANCE

La **stratégie de surveillance de la qualité de l'air aux Etats-Unis**, est actuellement dans une phase de re-définition. Le nouveau projet est présenté à travers un document [4], et soumis à un comité scientifique consultatif. Les travaux de cette entité ne sont pas achevés, mais nous disposons néanmoins d'une première analyse [3].

Le projet comprend la réorganisation du réseau de stations de surveillance, réorganisation symbolisée par le changement de nom de cette structure (NCore). Seraient ainsi mis en place trois types de sites de mesure :

- L 1 : des plates-formes orientées recherche, associant la métrologie dernier cri et les objectifs retenus dans le programme « PM supersite » sur un nombre restreint de sites, permettant l'accueil de programmes de recherche, notamment en collaboration avec des universitaires.
- L 2 : des sites multi-polluants à la fois urbains (55 sites) et ruraux (20 sites), l'idée retenue est de développer un sous-groupe de sites dans le domaine de la mesure en continu de certains composés (HNO₃, NH₃, etc.)
- L 3 : des sites complémentaires dédiés aux principaux polluants ; environ 1000 sites.

Cette structure pyramidale, (tout site L1 est avant tout un site L2 et L3, tout site L2 est avant tout un site L3), envisagée dès 2003, serait cependant l'objet d'un débat. Une alternative pourrait consister en fait à alléger les sites L3 sur les polluants autres que l'ozone et PM_{2,5}.

Il serait donc nécessaire d'approfondir la compréhension de la future philosophie de l'US-EPA, pour pouvoir vraiment conclure sur leur stratégie de surveillance.

Par ailleurs, le mode de financement de ces sites L1 ne semble pas totalement défini.

Quoiqu'il en soit, il apparaît clairement que le concept de site L1 a pour objectif de soutenir des programmes études et recherche, prospectifs, orientés à la fois sur des besoins de recherche fondamentale, et des besoins opérationnels.

La typologie de ces sites, leur pérennité, leur équipement, leur financement, les intervenants, semblent à ce stade du projet, autant de variables. Autrement dit, on peut s'attendre à ce que le fonctionnement de ce type de site soit avant tout associé aux objectifs ponctuels des programmes s'y déroulant. On peut s'attendre à y trouver par exemple une procédure d'évaluation d'un nouvel appareil –soit quelques mois- ou un suivi à visée épidémiologique –plusieurs années.

Si cette vision au cas par cas se confirme, cela signifie que la définition de ce type de site restera très large, sans pour autant que cela lui enlève quelque intérêt que ce soit.

5. CONCLUSION

Nous avons réalisé au sein de ce document, un premier travail d'analyse du concept de « supersite ». Pour cela nous avons choisi de considérer le cas des USA, pays où semble avoir émergé ce terme.

Il apparaît que cette approche a été utilisée à partir de 1998 dans le cadre d'études dédiées aux PM_{2,5}.

Cette première expérience est venue enrichir un travail de réflexion et de re-définition de la stratégie américaine de surveillance de la qualité de l'air.

Celle-ci comprend en effet l'introduction de sites multi-instrumentés, visant à répondre à tout un ensemble de besoins.

Les caractéristiques, les implantations, le financement, etc. de ces sites semblent toutefois extrêmement variés, puisque répondant à des besoins tout aussi variés.

Il serait nécessaire d'approfondir les caractéristiques de la nouvelle stratégie de l'US-EPA, de recenser les besoins au niveau français et européen, afin de pouvoir imaginer la forme que pourrait prendre ce concept au niveau français.

6. REFERENCES

[1]-« Draft supersites conceptual plan », prepared for the technical subcommittee on fine particle monitoring of the clean air scientific advisory committee, US EPA, november 9, 1998.

[2]-« PM supersites program background », EPA web site. ? ? ?

[3]-« Clean air scientific advisory committee review of the agency's national ambient air monitoring strategy », US EPA, 25 Novembre 2003, www.epa.gov

[4]- « FINAL DRAFT - The National Ambient Air Monitoring Strategy », www.epa.gov, avril 2004.

Compte-rendu du Symposium International

**« 25th anniversary of the signing of the
Convention on long range transboundary
air pollution »**

Olivier Le Bihan

*Unité Qualité de l'Air
Direction des Risques Chroniques*

Cette partie comporte 8 pages.

COMPTE-RENDU DU SYMPOSIUM INTERNATIONAL

« 25TH ANNIVERSARY OF THE SIGNING OF THE CONVENTION ON LONG RANGE TRANSBOUNDARY AIR POLLUTION »

1. INTRODUCTION

Le ministère allemand de l'environnement a organisé un symposium les 8 et 9 novembre 2004, à Berlin, afin de fêter le 25^{ème} anniversaire de la convention CLRTAP, mais aussi pour prendre position sur l'importance de porter des efforts sur les particules fines.

Le ministre allemand de l'environnement a marqué, à travers un discours d'ouverture, son attachement à cette démarche.

Environ 120 personnes ont pris part à cette manifestation, en grande partie de nationalité allemande, mais avec cependant une très bonne représentation étrangère (Grande-Bretagne, Norvège, Autriche, Etats-Unis, Pays-Bas, Albanie, Bosnie-Herzégovine, Belgique, Turquie, Canada, etc.) ainsi que des représentants des instances européennes (Kerstin Meyer, European Environmental Bureau ; Vainio Matti, European Commission, DG Environnement).

Parmi les points importants :

- les problèmes de métrologie des PM ont été très peu abordés, et non débattus ;
- à l'initiative de l'Allemagne, mise en place d'un groupe de travail sur les particules, menant à terme à un protocole spécifique ;
- montée en puissance de l'intérêt vis-à-vis du PM_{2,5} et des particules ultrafines.

2. INTERVENTIONS MARQUANTES

- Ouverture du symposium par Jürgen Trittin, ministre de l'environnement. (cf. 2.3, 2.4-intro et 2.4.3)
- Intervention "Impact des particules sur la santé" (cf. 2.4.1)
- Intervention de R. Ballaman (groupe de travail "Strategies and Review") (cf. chap. 3)
- Intervention de Matti Vainio, de la DG Environnement. (cf. chap. 4)

3. RESUME GENERAL

3.1 HISTORIQUE DE LA CONVENTION- RESULTATS OBTENUS

La convention a permis l'élaboration de 8 protocoles : EMEP (1984, Genève), SO₂ (Helsinki, 1985), Nox (1989, Sofia), etc.

A ainsi été obtenue une baisse des émissions européennes de 70% pour le SO₂, 25 % pour les Nox, 20% pour les VOC et NH₃.

Objectifs majeurs : santé, eutrophisation, acidification.

Lien utile : http://www.unece.org/env/wge/JohanssonEtAl_IUAPPA_305_full.pdf

3.2 OUTILS D'ANALYSE ET DE PREVISION

EMEP : monitoring, “visualisation” de la situation et des tendances, notamment en vue d'évaluer l'impact de la réglementation, et des évolutions possibles de celle-ci. Les particules fines constituent un (le) nouveau sujet pour EMEP.

Concepts : charge critique, analyse coût-effet.

RAINS : modèle, outil central dans la démarche de représentation et d'analyse.

Le **groupe de travail sur les effets** (WGE) réalise une synthèse de l'ensemble des activités (cf. www.unece.org/env/wge).

A noter, l'existence d'un débat sur les incertitudes associées aux diverses analyses.

3.3 PERSPECTIVES GENERALES

Signataires :

- Souhait d'amener de nouveaux pays à signer la convention, tels que les pays de l'Est, mais aussi les accords de Kyoto.
- Importance d'intégrer l'Asie dans la problématique, compte tenu de son fort développement à venir (M. Trittin, M. Jost, M. Schall).
- A été soulignée par un participant russe (Dr. Sokolovsky) la difficulté (économique) de certains pays de disposer d'un nombre suffisant de stations de mesure permettant le suivi de la qualité de l'air.

Sujets :

Mis à part le SO₂, considéré comme un polluant “du passé”, l'ensemble des sujets et polluants concernés par la convention, restent pertinents aujourd'hui. Autrement dit, les abattements, lorsqu'ils sont obtenus, ne sont pas considérés comme suffisants.

3.4 PERSPECTIVES EN CE QUI CONCERNE LES PARTICULES

L'ensemble des participants considère (ex. M. Trittin) que, désormais, les particules constituent l'axe sur lequel la convention doit porter en priorité ses efforts.

Si tout le monde s'accorde sur cet objectif, il n'en demeure pas moins que des questions importantes se posent :

- quels objectifs mettre dans le protocole particules ?
- s'il y a consensus sur l'intérêt du PM_{2.5}, il serait également nécessaire de se positionner vis-à-vis des particules submicroniques (PM₁) et ultrafines (M. Spranger, German EPA) : EMEP envisage d'avoir recours à des super-sites, dédiés avant tout à la communauté scientifique.

➤ **Particules et santé**

La convention dispose d'une “task force on health”.

Exposition

L'expérience d'Erfurt (monitoring approfondi en masse, taille, nombre, amorcé en 1990) constitue la principale référence dans le domaine.

Indique une diminution de la concentration en masse PM_{2.5}, et une augmentation de la concentration en nombre, ceci en lien avec le passage du modèle économique “RDA”, au modèle “Europe de l’Ouest”.

Importance du trafic automobile en tant que source.

Santé : effets à court-terme

Les références sont nombreuses dans le domaine de l’épidémiologie, en ce qui concerne la détermination des effets liés au PM₁₀ et PM_{2.5} : ces effets sont avérés.

L’expérience d’Erfurt souligne un rôle prépondérant de la fraction ultrafine, l’ensemble des particules devant toutefois être considéré.

Pathologies considérées à ce jour : inflammation, asthme, arythmie cardiaque, infarctus du myocarde (dans ce cas, importance d’expo au trafic).

Conclusion : l’intervenant rejoint tout à fait l’OMS (doc 2003) quant à l’**intérêt d’utiliser le PM_{2.5} pour le suivi des effets sur la santé** (en complément du PM₁₀).

Santé : effets à long-terme

Les études réalisées dans ce domaine sont complexes et coûteuses car elles consistent en le suivi de cohortes.

Les références disponibles concernent essentiellement les USA.

L’étude prise en référence dans ce domaine [Pope et al., 2002], a concerné 500.000 adultes, suivis de 1982 à 1998. *(elle établirait qu’une hausse de 10 µg/m³ entraînerait une augmentation de 6,6 % de la mortalité*)*.

[* : une lecture de l’article serait nécessaire pour confirmer les chiffres relevés lors de la prise de notes]

➤ **Comment réduire l’impact sanitaire des PM ?**

Evaluation de la réduction de l’impact des “PM_{2.5}” sur la santé, par l’introduction de filtres à particules

Cette étude a été commandée par le gouvernement allemand, à l’auteur de cette communication, M. Wichmann [Wichmann, 2003].

Elle indique que l’introduction du FAP permettrait de diminuer la mortalité en Allemagne de 1 à 2 %, soit 10.000 à 19.000 morts par an. Il est cependant souligné que les incertitudes associées sont particulièrement importantes.

(Nota : le FAP aurait tendance à provoquer la volatilisation de certains composés, entraînant par là l’augmentation de l’impact sanitaire des émissions gazeuses ; il semble que cet aspect n’a pas été considéré dans cette étude).

Comment réduire l’impact sanitaire des PM : l’apport de RAINS

Communication de M. Amman. Cette activité porte sur les PM_{2.5}, est mise en œuvre dans le cadre de CAFE, cherche à quantifier l’impact sanitaire, et à positionner diverses solutions en terme de relation coût-effet.

Ce travail:

- Pointe un déficit de connaissance en ce qui concerne les aérosols secondaires organiques
- Quantifie les différentes composantes de l’aérosol urbain de fond continental urbain

- Suggère qu'une stratégie de réduction des émissions "trafic" apporte beaucoup en terme d'exposition aux particules ultrafines, aux espèces carbonées, aux métaux lourds,
- Mais qu'elle n'est pas suffisante pour obtenir des résultats significatifs en terme de PM2.5 et PM10, ainsi qu'au niveau de l'eutrophisation et de l'acidification. Ce qui justifie le développement d'une stratégie "multi-effets".
- Indique que l'exposition aux PM2.5 serait à l'origine, au niveau européen, d'une diminution de 8,5 mois sur l'espérance de vie ; qu'à l'horizon 2020, ce chiffre pourrait être ramené à 5,5 mois (potentiel réaliste d'amélioration).

L'analyse du groupe "Strategies and Review" (comunication R. Ballaman)

Cf. chap. 3.

➤ Difficultés rencontrées

Témoignages

Berlin (M. Trittin) :

La VL PM10 ne sera pas respectée à Berlin, au 1^{er} janvier 2005. Le taux de véhicules diesel augmente dans le parc. Un plan d'action doit être préparé, mettant en œuvre si nécessaire des outils réglementaires, et faisant appel à des technologies telles que le FAP.

Londres (M. Williams) :

Si la tendance est à la diminution des concentrations de PM10 (baisse des émissions depuis 1970), les sites trafic progressent peu, et les prévisions suggèrent que les objectifs PM10 ne seront pas atteints, avec un niveau de fond de 18-20 µg/m³ à Londres en 2010.

Dans la situation actuelle, l'objectif PM10 ne sera pas atteint en UK.

Seules des mesures réglementaires complémentaires peuvent améliorer cette situation.

Recherche de solutions pour Londres :

- normes Euro X
- favoriser véhicules les moins polluants (ex. hybrides)
- combustibles plus propres
- mises en place de LEZ : **low emission zone**

Autriche :

- le dépassement PM10 concerne une grande partie du pays
- exemple d'une ville de l'Est du pays : dépassement du fait d'apport transfrontière

Recherche de solutions :

- création d'une centrale de chauffage communal à Lintz, pour diminuer les émissions individuelles : résultat notable
- batterie de mesures à Gratz : introduction de FAP, amélioration des transports publics, baisse des limites de vitesse, parking périphériques, "périphérique", etc.
- mesures fiscales pour favoriser l'introduction du FAP

Essen:

- n'observe pas vraiment d'amélioration sur le PM10 entre 1998 et 2004

- bruit de fond régional = 40-60% du PM10 ; local = 30-45%

Monitoring Nota : ce sujet a été peu abordé, et n'a pas été relayé dans l'assistance

- ◆ Il serait nécessaire de clarifier la position sur les facteurs d'équivalence (M. Williams, Londres).

Communication "Essen" :

- ◆ Difficulté de réaliser des mesures au niveau des hot spots: la détermination de l'exposition en rue canyon doit s'appuyer sur la modélisation
- ◆ Manque d'intérêt des mesures par pesée (changement du filtre, etc.)
- ◆ Ont fait un travail sur la détermination des incertitudes

➤ **Création d'un groupe de travail sur les particules**

Un groupe va être créé, au sein de la convention, pour réunir les éléments scientifiques et techniques à partir desquels un projet de protocole pourra être élaboré.

Cette proposition –allemande- pourrait mener à un protocole « de Berlin », sur les particules.

Première réunion de ce groupe : mai 2005, Berlin.

4. RESUME DE L'INTERVENTION DE RICHARD BALLAMAN : « FINE PARTICLES – THE VIEWS OF THE WG ON STRATEGIES AND REVIEW »

Besoins restants :

- réduire les émissions de NH₃, POPs, VOC, NO_x, SO₂, métaux lourds
- coopérer avec les USA sur le thème des PM, POPs, O₃, Hg
- réduire l'exposition de la population aux particules.

Le risque est associé non seulement aux pics, mais aussi aux valeurs moyennes d'exposition.

Celle-ci, pour une ville comme Berlin, est constituée d'un apport régional de fond, auquel viennent s'ajouter le bruit de fond urbain, et les "hot spots".

Que peut-on envisager ?

- baser la stratégie de réduction des émissions sur les effets sanitaires
- évaluer le potentiel de nouvelles techniques
- coordonner les efforts pollution atmosphérique / climat
- considérer les changements structurels possibles, ainsi que le recours à des énergies alternatives.

Objectifs à l'horizon de 2010 et au delà :

- Achievement of the PM10 quality standards
- Augmentation de l'espérance de vie (diminution de la part due aux PM2.5)
- Climat : réduire O₃ et PM à l'échelle régionale

A venir :

- mettre en œuvre le WG sur les particules
- rassembler info sur ce sujet
- première réunion prévue en **mai 2005** en Allemagne.

5. RESUME DE L'INTERVENTION DE MATTI VAINIO, DE LA DG ENVIRONNEMENT : « FINE PARTICLES IN THE FRAMEWORK OF THE CAFE PROGRAMME »

5.1 RAPPEL DES OBJECTIFS DE CAFE

Adoption en mai 2005 de la "Thematic Strategy on Air Pollution", dédiée aux thèmes de la santé, de l'eutrophisation, et de l'acidification, avec la nécessité d'être en cohérence avec des domaines tels que le sol, le climat, l'eau, etc.

CAFE fournit les bases techniques de ce texte, et y travaille depuis mai 2001.

Contenu de cette action :

- connaissances
- modélisation intégrée
- analyse coût-bénéfice.

5.2 RETOUR D'EXPERIENCE DE CAFE SUR LE THEME DES PARTICULES

Les particules présentent des effets sans seuil, avec de plus un **effet supérieur** en ce qui concerne les particules les plus petites.

L'impact sanitaire des particules fines est du **même ordre, au niveau européen, que les accidents de la route.**

S'il est établi que certains composés, ainsi que la fraction fine et ultrafine ont un apport prépondérant, on fait face pour l'instant à un **manque de connaissance** sur ces paramètres.

Le position paper sur les particules discute l'intérêt d'une **valeur limite PM2.5 entre 12 et 20 µg/m3**. Les USA considèrent une valeur de 15 µg/m3 pour le fond urbain.

Un workshop s'est tenu à Bruxelles en septembre 04 et a établi :

- the widespread unattainability of the PM10 and NO2 in urban areas (NDLR : ce point n'est pas clair ; est-ce à dire qu'il y a consensus au niveau de CAFE quant au fait que les valeurs limites de ces polluants ne sont/seront pas respectées ?)
- l'efficacité des décisions locales
- la difficulté de savoir si une telle proposition permettra d'atteindre ou non une réduction des émissions.

Autres éléments d'intérêt :

- la coarse fraction est souvent liée à des sources locales (ex. re-suspension) alors que le PM2.5 serait beaucoup plus "régional"
- les inventaires d'émission PM10 sont très pauvres
- le PM2.5 constituerait un très bon index de l'exposition de la population aux PM (proposition)
- si une telle valeur limite PM2.5 est proposée, il serait absolument nécessaire de s'assurer que c'est techniquement réalisable.

5.3 MESURES ENVISAGEABLES POUR REDUIRE LES PM PRIMAIRES ET SECONDAIRES

- évolution de la législation : valeur limite PM2.5 air ambiant
- législation sur le transport : nouveaux critères EuroX, mais aussi intervention sur la flotte existante ; inclure des exigences au niveau du trafic bateau et avion ; inclure la dimension environnementale dans les infrastructures routières (?)
- réduire les émissions des petites sources
- meilleure isolation des bâtiments

5.4 CALENDRIER

- nov 04 : discussion sur outline TS (NDLR : Thematic Strategy on Air Pollution)
- déc 04- janv 05 : consultation publique
- adoption en mai 05

6. REFERENCES

Ministère de l'environnement allemand : www.bmu.de

Site du symposium, qui inclura à terme une synthèse des discussions : <http://www.fbu-ev.de/25clrtap/>

Documents officiels de la convention : www.unece.org/env/lrtap

Groupe de travail sur les effets : www.unece.org/env/wge

EMEP : www.emep.int

Application de la 4^{ème} Directive-fille « surveillance du Mercure »

Synthèse des travaux du LCSQA

Fabrice Marlière

*Unité Qualité de l'Air
Direction des Risques Chroniques*

Cette partie comporte 7 pages.

SURVEILLANCE DU MERCURE : SYNTHESE DES TRAVAUX DU LCSQA

1. INTRODUCTION

Afin de répondre aux exigences de la réglementation européenne, les travaux menés par le LCSQA ont eu pour objectif de préparer la mise en place de la mesure du mercure dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air grâce à la réalisation de travaux expérimentaux qui ont défini les types de matériels à utiliser et les conditions d'utilisation ainsi que les techniques analytiques adaptées. De plus, ils ont permis d'acquérir l'expérience nécessaire à la participation française aux discussions relatives à l'élaboration de la directive-fille « mercure » ainsi qu'aux travaux normatifs développés dans le cadre du CEN.

2. METHODE DE MESURE MANUELLE

Les travaux débutés en 1998 ont été axés sur la recherche et la mise en place en laboratoire d'une technique de prélèvement et d'analyse du mercure sous forme gazeuse.

Le principe de cette technique fait appel à la propriété du mercure gazeux à former des amalgames stables à température ambiante avec l'or. Le support doré utilisé lors de ces essais est le sphérisorb, peu différent du sable doré. Il est introduit dans des cartouches de type « hygiène du travail ». Les prélèvements utilisent des pompes de type individuelles.

L'analyse s'effectue par la technique de fluorescence atomique de la vapeur froide de mercure précédée d'une phase de double désorption thermique qui a pour but dans un premier temps de concentrer l'échantillon collecté sur un second tube de piègeage, puis d'acheminer cet échantillon concentré vers le détecteur. Ces opérations s'effectuent sous courant d'argon.

A l'issue de ces essais, les résultats obtenus sont très satisfaisants. La méthode développée s'avère :

- techniquement fiable, rapide
- quantitative,
- simple d'utilisation lorsque tous les paramètres sont maîtrisés par l'opérateur,
- très sensible (limite de détection inférieure à 6 pg),
- répétable (écart type de mesure inférieur à 1%, écart type global de la double désorption inférieur à 2%)

Cette méthodologie est adaptée aux mesures ponctuelles dans l'air ambiant et peut être utilisée en réseau de surveillance moyennant un investissement global de l'ordre de 20 k€

3. EVALUATION DES ANALYSEURS AUTOMATIQUES

Les analyseurs automatiques fonctionnant sur le même principe que la méthode manuelle ont fait l'objet de tests d'évaluation en laboratoire selon la norme NF X 20-300. Les appareils TEKRAN 2537 (Canada) et PSA Sir Galahad II (Angleterre) ont été testés dans la gamme 0 - 100 ng/m³.

Les principaux résultats de ces essais sont présentés ci-dessous.

TEKRAN	PSA
Ecart de linéarité : 2 points (-2.88 et -2.33 %)	1 point (+4.40 %)
Limites de détection : 0.049ng/m ³	0.197ng/m ³
Dérive : nulle	-2 %/jour
Pression : +0.09 %/HPa	0.386%/ HPa
Température (5°C et 35°C) : +0.61 % et -0.94 %	-1.92 % et +10.01 %
Hygrométrie (50%) à 10 ng/m ³ : + 11.05 %	+61.7 %

Suite à ces essais, le LCSQA/INERIS a acquis un appareil Tekran afin de réaliser des campagnes de mesures sur différents types de sites identifiés par les AASQAs et potentiellement sujets à des émissions de mercure gazeux.

On retiendra les recommandations suivantes lors de l'utilisation de cet analyseur :

- le 2537A est un appareil délicat qui nécessite une grande attention lors de la mise en service, notamment dans les pressions d'entrée, la qualité des lignes fluidiques, des raccords,...Ces points sont déterminants pour obtenir une sensibilité et une limite de détection optimale de l'appareil.
- après une période de non fonctionnement, il est très important de respecter le temps de stabilisation de la source à perméation (12h) avant de lancer toute calibration, la validité des résultats en dépend. L'utilisation de la fonction autocalibrage est conseillée. Elle permet de placer l'appareil en mode de mesures continues et de programmer un calibrage à un moment donné. Le fait que l'appareil ait été en mesure permet d'atteindre plus rapidement une température interne stable de l'ordre de 28 °C.
- la grande sensibilité du 2537A n'autorise pas la moindre fuite dans son raccordement. Le porte-filtre est une des sources principales, sa conception nécessite de le serrer au maximum à l'aide des pinces prévues à cet effet.

- les lignes fluide en Téflon sont fortement conseillées, ainsi que l'utilisation de lignes neuves, emballées individuellement et bouchées aux extrémités, et si possible une qualité « microélectronique ». N'utiliser que des raccords en Téflon. On peut noter que malgré ces précautions, le Téflon relargue du mercure en début de mise en service (environ 1- 2 ng/m³) puis se stabilise aux alentours des 0.05 - 0.15 ng/m³. Cette concentration résiduelle due à la ligne varie en fonction de la température ambiante. Des lignes fluidiques courtes sont donc conseillées.
- il est préférable d'utiliser la source à perméation interne pour calibrer l'analyseur, la précision des mesures n'en sera que meilleure. Dans ces conditions l'analyseur présente un écart de 0.5 % par rapport à des atmosphères générées à l'aide de l'équipement présenté au paragraphe précédent. La calibration par injection à la seringue (calibration absolue) demande une grande habitude de l'opérateur et présente un écart inférieur à 2% par rapport à la calibration interne. Un des problèmes majeurs de la calibration par injection est que l'appareil n'autorise qu'une seule injection par piège, la possibilité d'injections répétées limiterait le risque d'erreurs.
- Le point zéro de la calibration est impérativement à réaliser à l'aide d'une bouteille d'air synthétique lors de mesures sur sites, ou air comprimé en laboratoire. En dehors de ces conditions, le niveau de zéro peut atteindre un niveau 10 fois plus élevé qu'en laboratoire et donc introduire une erreur systématique dans les mesures.
- la consommation d'argon de haute pureté est faible. En fonctionnement continu, l'autonomie dépasse les 2.5 mois pour une B50.
- la durée de vie de la lampe dépend de la fréquence d'utilisation mais est estimée à plus d'un an.
- Le changement du filtre en entrée d'échantillon est indispensable au moins mensuellement et à chaque nouvelle implantation.

4. CAMPAGNES DE MESURES

Nous avons réalisé 28 campagnes sur des sites ruraux, urbains, et de proximité industrielle. Dans le cas de ces dernières, nous avons recherché avec l'aide des AASQAs (Air Normand, Air Des Deux Savoies, Oramip, Ascoparg, Air'com, Air Pays de Loire, ASPA, Airmaraix, Atmo Picardie) les industries a priori émettrices de mercure à savoir les UIOM, l'industrie chlore/soude, l'ensemble des activités métallurgiques (fonderie notamment). Les résultats compilés de ces campagnes sont présentés ci-dessous.

De ces diverses campagnes de mesures, on retiendra que les polluants classiques sont très rarement corrélés aux données de mercure.

On observe que les sites ruraux présentent des concentrations conformes aux observations européennes (notamment via le réseau EMEP), et que certaines d'entre elles sont même inférieures à certaines stations de fond européennes. C'est notamment le cas de Cusy – site de fond rural hivernal, et de Carhaix – site de fond rural.

Certains sites a priori ruraux ou urbains de fond ont présenté des pics ponctuels plus ou moins importants et dont l'origine a rarement été identifiée.

Les sites industriels répertoriés ne se sont pas toujours avérés être des émetteurs importants. La bibliographie nous indique que les UIOM sont une source importante, or les mesures faites à proximité de ces installations n'ont montré au mieux que quelques pics d'intensités variables, et en aucun cas de pollution continue. Par contre, il a été vérifié à de multiples occasions que les autres sources identifiées telles que les industries chlore/soude, et les activités métallurgiques dans leur ensemble constituent des émetteurs parfois importants. On retiendra les mesures faites à Thann et Toulouse comme des exemples types de campagnes de proximité industrielle.

On notera néanmoins que sur l'ensemble des campagnes réalisées à proximité de sites industriels, seule celle de Thann a conduit à une valeur moyenne légèrement supérieure à la valeur seuil européenne initialement proposée (mais non adoptée) de 50 ng/m^3 .

Typologie du site	Ville	Durée de la campagne	Minimum (ng/m3)	Maximum (ng/m3)	Moyenne (ng/m3)	Ecartype	Ecartype relatif (%)	Observations
rural (site de fond) hiver	Cusy	7 jours	1,31	2,07	1,61	0,11	6,69	absence de pics
rural (site de fond) été	Cusy	12 jours	1,16	3,47	2,11	0,27	12,83	bruit de fond peu stable
rural (site de fond)	Evreux	7 jours	1,11	1,85	1,44	0,10	6,98	absence de pics
rural	Carhaix	19 jours	0,00	3,68	1,04	0,24	22,93	bruit de fond stable
rural	Carhaix	4 jours	0,00	1,79	1,01	0,28	27,42	bruit de fond stable
rural (proximité UIOM et industrie chimique)	Verneuil	8 jours	1,57	23,45	2,20	0,81	36,80	quelques pics
rural (proximité UIOM et industrie chimique)	Villers	10 jours	1,64	10,65	3,43	1,31	38,28	bruit de fond peu stable, présence de pics
rural (proximité UIOM et industrie chimique)	Villers	8 jours	1,48	18,47	2,38	1,08	45,19	quelques pics
rural (proximité UIOM et industrie chimique)	Nogent	7 jours	1,67	9,18	2,79	2,04	73,02	bruit de fond peu stable, présence de pics
bord de mer (zone industrielle distante)	ouistreham	18 jours	1,68	35,91	2,60	1,07	41,37	pics peu nombreux
urbain (site de fond)	Amiens	4 jours	0,13	9,41	4,14	1,64	39,48	absence de pic
urbain de fond	Caen	15 jours	1,49	11,54	2,08	0,56	26,92	bruit de fond stable, quelques pics
urbain de fond	Le Mans	18 jours	0,00	198,87	1,62	4,30	265,91	bruit de fond assez stable, plusieurs pics intenses
urbain (proximité UIOM) hiver	Chambery	8 jours	1,36	6,27	1,89	0,44	23,10	quelques pics, profil NO similaire
urbain (proximité UIOM) été	Chambery	9 jours	1,51	6,49	1,91	0,25	13,35	bruit de fond stable, peu de pics
urbain (proximité industrielle UIOM et cimenterie)	Ranville	15 jours	1,13	242,63	2,20	5,19	235,45	bruit de fond stable, quelques pics importants
urbain (proximité trafic routier)	Caen	15 jours	1,63	10,70	2,08	0,52	25,17	bruit de fond stable, quelques pics peu importants

Typologie du site	Ville	Durée de la campagne	Minimum (ng/m3)	Maximum (ng/m3)	Moyenne (ng/m3)	Ecartype	Ecartype relatif (%)	Observations
industriel (production Chlore/cathode Hg)	Thann	9 jours	2,06	1036,00	53,43	103,44	193,60	très nombreux pics importants
proximité industrielle (UIOM, traitement piles Hg, traitement)	Le Havre	8 jours	1,46	7,84	2,25	0,66	29,19	quelques pics peu intenses
proximité industrielle (activité métallurgique)	Toulouse	12 jours	1,24	1066,00	4,19	23,42	559,25	bruit de fond stable, quelques pics importants
proximité industrielle (activités métallurgiques)	Viviez	7 jours	1,30	14,27	2,06	0,59	28,58	bruit de fond stable, quelques pics, profil PM10 similaire
proximité industrielle (production Chlore/cathode)	Grenoble	11 jours	1,81	95,78	8,57	10,79	125,96	nombreux pics intenses
proximité industrielle (UIOM)	Grenoble	7 jours	1,71	11,51	3,43	1,27	37,12	bruit de fond instable, nombreux pics de faible intensité
proximité industrie métallurgique	St jean de Maurienne	14 jours	0,00	9,02	1,28	0,65	50,63	quelques pics peu intenses
proximité industrielle (activité métallurgique)	Clermont-Fd	7 jours	0,84	8,20	4,43	1,46	33,05	absence de bruit de fond, pics larges peu nombreux, de faible intensité
proximité industrielle (activité métallurgique)	Cherbourg	10 jours	0,85	3,67	1,55	0,33	20,97	bruit de fond stable, quelques pics de faible importance
proximité industrie métallurgique et incinérateur	Bellegarde	14 jours	0,00	2,34	1,17	0,37	31,96	absence de pics, bruit de fond stable
cabinet dentaire	Creil	12 jours	15,99	1850,00	265,85	234,68	88,27	nombreux pics très intenses

5. 4^{EME} DIRECTIVE-FILLE

La publication récente du dernier projet de la 4^{ème} directive-fille décrit les éléments à mettre en place pour le suivi du mercure dans l'air ambiant. Contrairement aux HAP et métaux particuliers, le document ne fixe pas de valeur cible. La commission affiche une volonté de gérer le cas du mercure de manière globale afin de proposer en 2004 une stratégie cohérente de réduction des rejets dans l'environnement. En outre elle prévoit le réexamen du texte actuel en 2010 en s'appuyant sur les travaux de recherche menés sur l'évaluation de l'impact des métaux sur la santé des personnes et l'environnement, notamment via les dépôts. Elle garantit la mise en place des mesures dans l'air ambiant et les dépôts ainsi que l'information du public, ce qui renvoie implicitement aux missions des AASQAs. La méthode de référence retenue pour la mesure du mercure gazeux dans l'air ambiant fait appel aux appareils automatiques fonctionnant sur le principe de la détection par fluorescence atomique ou l'absorption atomique.

Les exigences de la directive sont relativement peu nombreuses :

- la couverture géographique prévoit l'installation d'une station pour 100 000 km², soit 5 dans le cas de la France, avec un minimum de 1 station par état membre. Les sites choisis doivent intégrer les évolutions géographiques et les tendances à long terme. Ils doivent couvrir des zones où la population est exposée à des niveaux élevés de concentration sur 1 an, ainsi que des zones représentatives de l'exposition de la population en général (annexe II). Enfin, les sites choisis doivent permettre de collecter des renseignements sur les taux de dépôts représentant l'exposition indirecte de la population (ingestion).
- couverture temporelle : 14 % minimum pour les mesures indicatives, pas de seuil minimum pour les mesures fixes.
- la mesure du mercure bivalent particulaire et gazeux est recommandée.

Dans son article 8, la Directive prévoit d'ici fin 2010 :

- la remise d'un rapport regroupant les données acquises par l'application de la directive, les résultats des dernières recherches sur les effets des métaux sur la santé des personnes en particulier les catégories sensibles et l'environnement, ainsi que les développements technologiques en matière de méthode de mesures dans l'air ambiant et les dépôts.
- un réexamen de l'intérêt de mettre en place des mesures de réduction supplémentaire, compte-tenu de la faisabilité technico-économique et du gain de protection que ces mesures apporteraient.

Globalement, l'accent est mis sur les mesures dans les dépôts, où la méthodologie de référence n'est pas précisée. La commission va mandater le CEN pour rédiger une norme concernant le mercure gazeux et le mercure dans les dépôts. Le GT devrait commencer ses travaux courant 2005. Le LCSQA/INERIS participera au GT.

Les mesures de mercure gazeux dans l'air ambiant seront à réaliser sur différents types de sites, en cela les campagnes réalisées dans le cadre du LCSQA/INERIS constituent une base de réflexion pour les identifier (sites aux niveaux élevés : industrie métallurgique ou chlore/alcali en particulier). Les mesures de fond peuvent parfaitement être fournies par la station MERA gérée par l'ORAMIP, tant pour les mesures de mercure gazeux, que des dépôts.

Microcapteurs

Veille technologique

Isabelle ZDANEVITCH

*Unité Qualité de l'Air
Direction des Risques Chroniques*

Cette partie comporte 11 pages.

MICROCAPTEURS : VEILLE TECHNOLOGIQUE

1. INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, l'INERIS s'est intéressé à l'adaptation des techniques « microcapteurs » à la surveillance de l'air ambiant, notamment à la mesure de l'ozone car ce sont les capteurs qui sont apparus les plus avancés sur le plan technique.

Depuis, il existe de nombreuses références au niveau international sur des applications environnementales, qu'il s'agisse de développer des techniques spécifiques pour certains polluants, ou d'adapter une technique existante à une nouvelle problématique. Cependant, les références sont éparpillées : il y a eu des sessions « environnement » lors de congrès sur les capteurs chimiques ou optiques, des ouvrages, comme les recueils de telles sessions, et bien évidemment des publications de plusieurs équipes de recherche par le monde. Les publications sont souvent faites dans la revue « Sensors & Actuators B – Chemical ». Les auteurs étant en général des spécialistes des capteurs mais ayant peu de connaissances dans le domaine de l'environnement, cet aspect de la recherche n'est malheureusement pas toujours bien traité ou mis en valeur. Il y a donc à faire un important travail de recherches et de tri de références qui soient vraiment adaptées aux objectifs de la surveillance de l'environnement. C'est le travail que nous abordons ici par le volet qualité de l'air ambiant, mais qui mériterait d'être approfondi pour d'autres secteurs.

La présente synthèse s'articule en trois volets : un résumé de présentations au congrès international des capteurs chimiques, à Tsukuba (Japon) en juillet 2004, une sélection d'articles sur l'application de la surveillance de la qualité de l'air ambiant, et enfin des informations sur la poursuite de certains travaux en France.

2. CONGRES INTERNATIONAL DES CAPTEURS CHIMIQUES

Ce congrès, qui couvre tous les aspects de la recherche dans le domaine des capteurs chimiques, a lieu tous les deux ans. Le nombre de communications intéressant le domaine de l'environnement est assez limité, cependant quelques recherches apparaissent très originales, et il serait intéressant de les évaluer de plus près, notamment un capteur de benzène développé en Italie. Les présentations portaient majoritairement sur les techniques de fabrication, avec toutes sortes de variantes des techniques de base : mise en œuvre permettant d'obtenir des matériaux à porosité contrôlée, dopants... Ces variantes permettent d'étendre la gamme des composés mesurés et d'améliorer la sensibilité ou la sélectivité. Le matériau de base reste majoritairement de l'oxyde d'étain, largement utilisé au Japon, mais d'autres matériaux semi-conducteurs (oxyde de tungstène notamment) font également l'objet de recherches. Les capteurs électrolytiques et électrochimiques étaient également présents, ainsi que quelques biocapteurs. En revanche il n'y avait aucune présentation sur des techniques optiques, qui font l'objet de congrès spécifiques comme EUROPT(R)ODE.

Dans les applications environnement, on note des présentations sur des applications dans le secteur de l'automobile et de l'air intérieur. Des aspects santé sont également couverts. On

note enfin des applications qui sont à l'interface des domaines « sécurité » (explosion, incendie) et « environnement » (locaux, stations-service...). Certaines de ces présentations peuvent paraître anecdotiques (notamment certaines applications « santé »), mais, compte-tenu de l'avancée au Japon de ce type de technologies, elles préfigurent ce qui pourrait se développer en Europe.

2.1 QUELQUES PRESENTATIONS A RETENIR

Les applications de nez électroniques sont nombreuses et variées. Les signaux donnés par les nez sont en général traités par analyse en composantes principales. Les dispositifs peuvent comprendre soit un réseau de capteurs, ou plus original, un seul capteur que l'on divise en segments (voir le premier exemple).

Les applications de capteurs ou de nez à la mesure de polluants atmosphériques, dont les COV, sont nombreuses, mais en général les concentrations citées par les auteurs sont trop élevées pour l'air ambiant, voire pour la surveillance des émissions : on parle généralement de plusieurs centaines, voire milliers, de ppmv. Normalement, la plupart des capteurs ont des sensibilités bien supérieures à ces concentrations, mais il est souvent difficile pour les équipes travaillant sur la fabrication de ces dispositifs de générer de façon fiable, précise et reproductible des faibles concentrations de composés variés.

Un exemple de nez sur un capteur unique est donné par Block et al (D). Il s'agit d'un seul capteur en couche mince de SnO_2 , mais l'utilisation d'électrodes interdigitées et l'application sur la couche sensible d'une membrane de SiO_2 perméable aux gaz d'épaisseur variable permet d'obtenir un mini-réseau de données simultanées. Ce capteur est utilisé à la **caractérisation de biogaz par mesure simultanée du méthane** (jusqu'à 100 % v/v) **et de l' H_2S** (1000 ppmv).

Lubert, Rapp et al (D) ont mis en œuvre un nez constitué d'un réseau de 9 capteurs SAW (surface acoustic wave) déposés sur la même puce, dont 8 recouverts de polymères, pour **caractériser des émissions de polluants atmosphériques (COV)**. Le nez comporte également une pompe et un micro-piège permettant l'enrichissement de l'échantillon sur des cycles de l'ordre de 5 minutes. Des exemples de réponse à l'éthylène, l'éthylbenzène et le xylène sont donnés. Les limites de détection sont inférieures à 0,2 ppmv. L'utilisation de plusieurs de ces nez permet en principe de localiser une source, alors que l'utilisation des cycles d'un nez permet de suivre la variation de la concentration dans le temps.

Un exemple d'application à la santé est donné par Jin et al (JPN) qui ont utilisé des semi-conducteurs placés dans un volume en verre de 150 ml pour suivre la **concentration en alcool dans l'haleine**. Le saké, largement consommé au Japon, donne, grâce à l'utilisation de plusieurs capteurs, un signal spécifique. Il reste, d'après les tests, plus longtemps présent sous forme d'alcool dans l'haleine que le whisky ou la bière. Le signal recueilli peut être transmis par internet. Le but avoué est de surveiller la consommation des personnes âgées... Néanmoins, cette application rejoint celle des éthylomètres portatifs que l'on commence à trouver en Europe.

Osawa et al ont utilisé un capteur en alumine palladiée pour la **détection précoce d'incendies**, par la mesure des gaz de combustion comme le furfural. Le capteur est chauffé de façon discontinue, 400 ms toutes les 10 sec. Entre deux périodes de chauffage, le furfural produit par l'incendie s'adsorbe sur l'alumine. Lorsque le capteur chauffe, le furfural adsorbé brûle en donnant un signal intense sous forme de pic bref. La hauteur du pic est d'autant plus importante que le temps entre deux périodes de chauffage est long, ce qui permet à plus de furfural de s'adsorber. Les auteurs ont ainsi pu mesurer des

concentrations en furfural de 50 à 100 ppmv, présent bien avant que la fumée soit détectable.

Shin et al ont présenté plusieurs papiers sur une technique développée pour la **détection d'hydrogène autour d'une station de distribution** (en tant que carburant automobile) : une telle station expérimentale est en développement au Japon. Il se pose la question de la surveillance de fuites d'hydrogène, avec deux niveaux de consigne : entre 100 et 1000 ppmv (domaine des capteurs semi-conducteurs) la ventilation doit se mettre en route, alors qu'à 1 % v/v soit 25 % de la LIE (limite inférieure d'explosivité), domaine couvert par les capteurs catalytiques, la station doit être arrêtée. L'intérêt de l'étude est de développer un capteur unique qui couvrirait tout le domaine.

Capteur de benzène pour l'air ambiant : cette présentation était la plus intéressante du domaine « qualité de l'air ». En effet, il existe plusieurs technologies très avancées de microcapteurs d'ozone, comme nous l'avons vu lors de nos travaux antérieurs, mais il y a également des développements de capteurs de NOx et de monoxyde de carbone utilisables pour la surveillance de l'air ambiant ou pour la qualité de l'air dans les véhicules (chez MicroChemicals Systems, Microsens, des laboratoires universitaires comme le LASMEA à Clermont Ferrand...) Cependant, il n'y avait pas jusqu'à présent d'essai d'adaptation de microtechniques simples à la détection de COV, et ce en particulier parce que la concentration des COV à l'air ambiant, de l'ordre de 1 à quelques ppbv, est encore plus faible que celle de l'ozone et des NOx. Une équipe italienne mixte, des Universités de Ferrare et de Rome¹, a présenté des travaux très récents sur cette application. Le capteur est un semi-conducteur assez classique, le matériau n'étant pas de l'oxyde d'étain mais de l'oxyde de titane, et le dopage par du vanadium et du tantale permet la détection de benzène à quelques microgrammes par mètre-cube. Deux courbes non représentées dans les actes concernent, l'une, la réponse au benzène de 0 à 40 µg/m³, calée par rapport à un GC, établie sur un site industriel, l'autre un enregistrement pendant plusieurs jours de concentrations en « benzène » dans les rues de Florence, au printemps 2004 : les concentrations « instantanées » varient alors de 0 à environ 50 µg/m³. A la question « avez-vous étudié la réponse au toluène ? » (qui peut être l'interfèrent majeur de ce capteur), les auteurs ont répondu non, probablement parce que l'étude de la réponse au benzène datait des semaines précédant le congrès, et de plus il s'agit d'équipes travaillant sur la mise en forme de matériaux, qui ne dispose peut-être pas des installations pour générer facilement les BTX individuellement dans ces gammes de concentration. C'est pourquoi, à notre sens, il conviendrait de reprendre contact avec cette équipe pour avoir davantage d'informations, voire les aider à tester cette technique vis-à-vis des interférents possibles.

D'autres capteurs de COV ont été présentés :

- Takada (New Cosmos, Japon, entreprise qui avait présenté dès 1992 un capteur d'ozone) a présenté un semi-conducteur, oxyde mixte de cérium et de tungstène, pour la mesure de toluène/ethylbenzène/o-xylène/éthanol. Selon le pourcentage de tungstène et la température, le capteur devient plus sensible au xylène qu'à l'éthanol. Les réponses ont été établies pour des concentrations allant de 10 à 1000 ppbv de chacun des produits. Ces concentrations sont encore un peu élevées pour des applications purement « air ambiant », cependant il ne s'agit que de la réponse du capteur brut, en fonction de conditions variées de fabrication ; des gains supplémentaires devraient encore être possibles. De la même compagnie, K. Kanda a présenté un film épais d'oxyde de tungstène qui donne un signal important (une variation de résistance du capteur d'un facteur ×2,5 à 3,5) dès 10 ppbv de toluène et d'autres aromatiques.

- Besnard, Vossmeier et al (Sony Europe, D) ont présenté des nanofibres d'oxyde de vanadium pour la mesure d'amines organiques. Les limites de détection varient de 50 ppbv pour l'éthylamine, à 500 ppbv pour la triméthylamine, 5000 ppbv pour l'ammoniac, et 1 ‰ pour le propanol-1 ou le toluène...

En conclusion de ce congrès, on voit donc, qu'après les capteurs d'ozone et de NO_x, qui sont maintenant stabilisés sur le plan de la fabrication, pour lesquels le travail à faire porte principalement sur la procédure de calibration, les développements prometteurs portent sur les COV, et que le gain actuel en sensibilité permet d'envisager cette application dans les prochaines années.

2.2 PRESENTATION DE L'INERIS

Suite au poster présenté en 2002 à Boston, sur les essais en laboratoire des microcapteurs d'ozone MICS, nous avons présenté en communication orale les principaux résultats de la campagne de 5 mois sur l'été 2002 (rapport LCSQA 2002²), sur 13 sites de surveillance de la qualité de l'air. Le résumé qui figure dans les actes du congrès est donné en annexe.

3. VEILLE SCIENTIFIQUE COMPLEMENTAIRE

Nous citons ici quelques articles complémentaires aux présentations du 10^e Congrès International des Capteurs Chimiques, ciblés pour les applications « pollution atmosphérique à bas niveaux ».

- **Carotta et al** (l'équipe italienne qui a présenté à Tsukuba le capteur de benzène) avaient travaillé précédemment à la détection de CO et de NO_x³, en utilisant des dépôts sérigraphiés de nanoparticules, les couches ainsi obtenues étant ensuite recuites. Les matériaux testés étaient SnO₂, TiO₂ dopé par du tantale ou du niobium, In₂O₃, LaFeO₃. Ces capteurs montés en réseau ont été testés sur le terrain (en ville) en avril 2000. Le SnO₂ suivait très bien les variations de CO de l'air ambiant entre 0,4 et 2 ppmv, alors que les variations de tension du capteur LaFeO₃ étaient parfaitement inversées par rapport à celles mesurées en NO_x par un analyseur, pour des concentrations comprises entre 20 et 130 ppbv.
- **Mikko Utriainen et al** (Finlande)⁴ ont décrit un spectromètre à mobilité d'ions miniaturisé, combiné à un capteur composé d'oxyde métallique, pour la détection rapide de gaz toxiques. Cet ensemble est très sensible pour les gaz de type sarin (limite de détection inférieure à 1 ppbv), est sensible à un certain nombre d'acides (acétique, chloroacétique, acrylique, métacrylique..) : de l'ordre de 50 ppbv, un peu moins pour les aldéhydes, y compris le formaldéhyde (environ 250-300 ppbv), et très peu aux COV aromatiques, chlorés et alcools (limites de détection de 80 à 200 ppmv). Les réponses des deux principes (mobilité ionique et semi-conducteur) varient de façon différente avec les paramètres tels que le débit et l'alimentation électrique, mais aussi selon le composé, ce qui permet d'accroître la sélectivité.

- **Une équipe mixte (Suède, Hongrie et Espagne)⁵** étudie la détection d'éthanol et de H₂S à bas niveaux en utilisant un capteur WO₃ en couche mince fabriqué à partir de nanoparticules, avec une modulation en température. Cette modulation, cyclique, est obtenue par des pulsations de la tension appliquée au capteur. Les courbes de calibration ont été établies pour l'éthanol, entre 2 et 50 ppmv, et pour H₂S entre 0,02 et 1 ppmv. Les seuils atteints sont intéressants puisque le signal du capteur change pour des concentrations de 200 ppbv pour l'éthanol, et 20 ppbv pour H₂S (point de calibration le plus bas). Une analyse du signal d'un seul capteur, en travaillant sur la modulation en température, permet de discriminer l'éthanol de l'H₂S. Ce traitement est basé sur ses coefficients FFT ou DWT.
- Des chercheurs du **Laboratoire Sandia** (NM, USA)⁶ ont travaillé à intégrer un mini-préconcentrateur avec un capteur chimio-résistif. Ce type de capteur est constitué de particules de carbone, conductrices, déposées sur des électrodes d'or, et recouvertes d'un polymère. L'adsorption d'un COV dans le polymère provoque un gonflement de celui-ci, ce qui est détecté par les particules de carbone, cet effet étant transformé en signal électrique. Le préconcentrateur améliore la détection des COV, comme c'est le cas pour les techniques classiques de mesure des COV. Les limites de détection atteintes pour le xylène avec ce montage sont de 32 et 47 ppbv respectivement, si l'on considère un niveau de 3 fois le bruit de fond, pour un ou deux sigmas.

4. POURSUITE DES TRAVAUX EN FRANCE

Suite à notre campagne de 2002, et aux contacts que nous avons pu avoir par ailleurs, à notre connaissance au moins deux applications se poursuivent et nous souhaitons en apporter quelques informations ici.

4.1 MICROCAPTEURS D'OZONE : TRAVAUX D'AIR NORMAND

Michel Bobbia à Air Normand a poursuivi depuis deux ans des essais sur sites avec les dispositifs mis en œuvre lors de la campagne de 2002⁷. Il s'intéresse maintenant à l'aspect de calibration des capteurs, puisque c'est le point délicat de la technique, et que l'adéquation des mesures avec un analyseur UV s'est avérée amplement satisfaisante. Air Normand envisage l'application de ces microcapteurs d'ozone dans deux problématiques principales : l'invalidation des faux pics d'ozone (voir *Figure 1* fournie par Air Normand, le rapport sera bientôt téléchargeable sur leur site) et la couverture de zones larges, notamment rurales. Dans un premier temps, il est prévu de déployer une cinquantaine de microcapteurs lors de la campagne de mesures d'ozone des étés 2005 et 2006 dans le cadre du projet Intereg III nord-ouest. À terme, des sites seront pérennisés de façon optimale par rapport à divers objectifs (PSQA...), le reste des capteurs étant prévus pour des utilisations plus ponctuelles, dans le cadre de campagnes.

Le cas des faux pics d'ozone est une problématique récurrente dans la région du Havre (voir rapport INERIS-LCSQA⁸). Autour de l'agglomération Havraise, selon la direction des vents, des émissions de composés interférents des analyseurs d'ozone (du mercure probablement) occasionnent des pics qui peuvent être très intenses, à des heures où ce ne peut être de l'ozone. Sur la *Figure 1*, deux épisodes différents apparaissent :

- un pic d’ozone le 14 juin dans la matinée, sur la station de Notre-Dame de Gravenchon (NDG) : trois appareils de technologie différente (un analyseur UV, un DOAS SANOA et un microcapteur) donnent le même résultat. Ce phénomène n’est pas visible sur la station de Brotonne (BRO) compte-tenu de la direction du vent ce jour-là. Ce pic est bref et se produit tôt dans la journée, il s’agit donc probablement d’un épisode d’ozone produit par une photochimie rapide, avec des émissions brèves de type industriel, de composés très réactifs, comme c’est le cas dans la région de Fos-Berre.
- un pic dû à la présence d’un interférent, le 15 juin 2004 très tôt dans la matinée, sur la station de NDG. L’heure est trop matinale pour que les réactions de photochimie aient pu se produire. Ce polluant n’est vu ni par le DOAS, ni par le microcapteur, ce qui montre bien que ce n’est pas de l’ozone. En revanche, le pic est présent quelques instants après sur l’analyseur UV de la station de Brotonne, ce qui semble correspondre avec la direction des vents ce jour-là.

Plusieurs enregistrements du même type ont été réalisés sur cette période à NDG. Ces données montrent que les microcapteurs d’ozone, n’ayant pas les mêmes interférents que les analyseurs UV, peuvent les compléter utilement pour ce genre d’application.

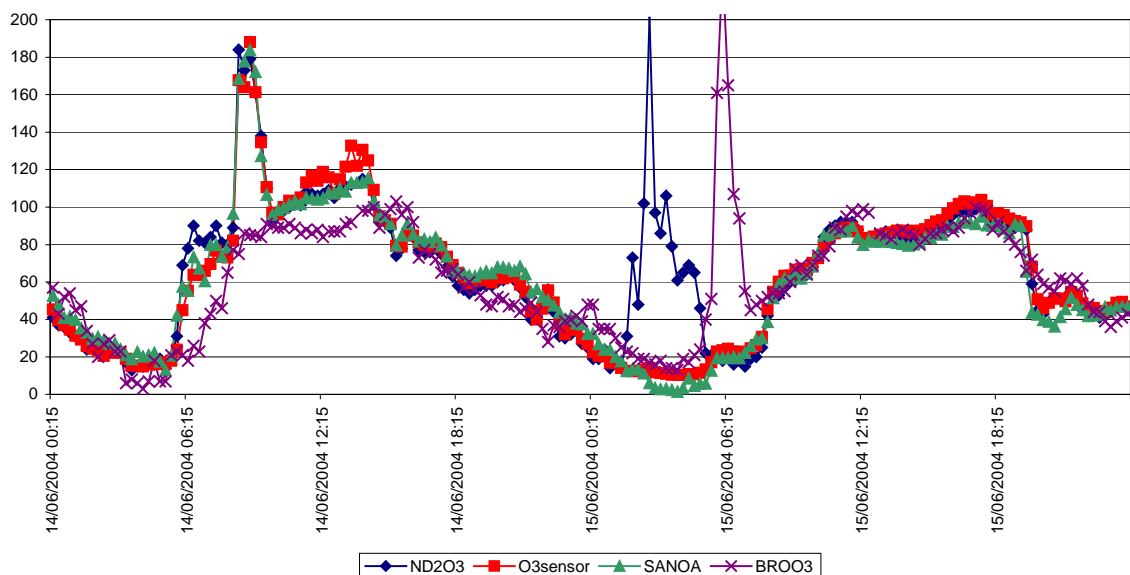


Figure 1 : enregistrements d’ozone et d’interférents au Havre (Notre-Dame de Gravenchon) en juin 2004

4.2 TRAVAUX DU CEA CADARACHE

Nous avons cité dans le rapport LCSQA de fin 2003, ce développement original articulé autour de la communication entre plusieurs microcapteurs situés dans un appareil personnel, par exemple un téléphone portable, et des bornes fixes telles les analyseurs de qualité de l'air des stations fixes des AASQA. Le but est d'informer le porteur du dispositif de la qualité globale de l'air qu'il respire.... Nous avons suggéré au CEA de joindre la société MICS à leurs fournisseurs de capteurs, et de regarder particulièrement le problème de la calibration, point délicat sur toutes les techniques. La recherche a été menée sur des sites d'Airmaraix. Les premiers essais, très prometteurs, ont eu lieu sur l'été 2004. Un rendu de résultats est prévu fin 2004 – début 2005, en présence d'Airmaraix, au centre de Cadarache.

5. CONCLUSION

Qu'il s'agisse d'applications pour la surveillance de la qualité de l'air ambiant, nécessitant une très bonne sensibilité, ou d'autres domaines moins critiques pour la sensibilité, mais dont les conditions d'environnement peuvent être beaucoup plus dures, les développements des microcapteurs, parfois couplés à des techniques classiques miniaturisées, connaissent des avancées importantes ces dernières années. Il est donc important de suivre l'activité de veille, car ces microtechniques permettront, à l'instar de ce que nous avons pu montrer en collaboration avec les AASQA sur la mesure de l'ozone, soit de venir compléter des techniques de mesure existantes mais lourdes et/ou chères, soit même de développer de nouvelles applications environnementales.

6. REFERENCES

- ¹ Prof. G. MARTINELLI, Università degli studi di Ferrara, e-mail : martinelle@fe.infn.it , et Prof. E. TRAVERSA, Università di Roma « Tor Vergata », e-mail : traversa@uniroma2.it
- ² I. ZDANEVITCH : « Utilisation de microcapteurs ». Rapport INERIS-LCSQA, 2002. http://www.lcsqa.org/rapport/rap/prog2002/ineris/rap02_674_v2.pdf
- ³ Carotta et al, Sensors & Actuators B, vol 76, pp 336-342, 2001
- ⁴ M. Utrainien et al, Sensors & Actuators B, vol 93, pp 17-24, 2003
- ⁵ R. Ionescu et al, Sensors & Actuators B, vol 104, pp 132-139, à paraître en janvier 2005
- ⁶ Davis & al, Sensors & Actuators B, vol 104, pp 207-216, à paraître en janvier 2005
- ⁷ M. BOBBIA : « Honfleur - Utilisation de microcapteurs pour mesurer l'ozone. Du 22/05 au 27/08/03 ». Rapport d'étude Air Normand, réf E 04-01, téléchargeable sur le site <http://www.airnormand.asso.fr/>
- ⁸ I. ZDANEVITCH : « Etude des interférents sur la mesure de l'ozone ». Rapport INERIS-LCSQA, 2002 http://www.lcsqa.org/rapport/rap/prog2002/ineris/Etude_05_673_v2.pdf

7. ANNEXE : RESUME PUBLIE DANS LES ACTES DU CONGRES 10° IMCS DE LA PRESENTATION DE L'INERIS

Measurement of ozone in ambient air with microsensors : on-site campaign

Isabelle ZDANEVITCH*, Nicolas MOSER, Caroline CHARPENTIER*, Alexis
MOQUET*, and Hervé BORREL****

** : INERIS, DRC-AIRE, BP 2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France*

*** : MICROCHEMICAL SYSTEMS SA ("MICS"), Rue Porcena 15, 2035 Corcelles, Switzerland*

ABSTRACT

Ozone is actually one of the most important atmospheric pollutants in industrial countries. Measurement is well achieved by continuous monitors but a better information on ozone levels would be given by a denser monitoring network, made possible by using a lighter and cheaper technique like microsensors. Such sensors have been tested successfully in the laboratory. We have therefore undertaken a large on-site campaign, on air quality monitoring stations of the French Networks, to validate the use of microsensors on-site. First results of the campaign were improvements in conditioning and calibration procedures. Then, stabilised sensors showed most ozone values within an interval of +/- 30 % of the concentrations given by the monitors.

INTRODUCTION

Ozone is a secondary pollutant produced by photochemical reactions between NO_x and VOCs. It is one of the major atmospheric pollutants in Europe, specially in summer, and during hot years like 2003, is suspected to be the cause of numerous deaths [1, 2]. Therefore, it is very important to precisely measure ozone when it occurs, so as to predict the evolution of the concentration, in order to reduce the sources of primary compounds. Measurement is generally done by continuous monitors installed in automatic stations distributed over the industrial countries where the primary pollutants are largely produced. But the monitoring stations are sometimes not situated at the locations where the ozone concentrations are the highest, in remote places like countryside or mountains, because of the needs (electrical power, data communication..). Also, continuous monitors are very sensitive and stable but expensive, so lighter and cheaper measurement techniques, which can be used in numbers, are very desirable. The possible use of microsensors sensitive and specific to ozone, besides the classical techniques of continuous monitors and the diffusion tubes, could be a very interesting alternative. After a promising evaluation of such sensors in the laboratory completed by on-site tests in Switzerland [3], we have decided to undertake a large on-site campaign in France, during 5 months of the summer 2002.

EXPERIMENTAL

Description of the campaign

Prototypes equipped with ozone microsensors, developed by MICS, have been installed on 13 continuous monitoring stations of the French Air Quality Networks, between early May and the end of September 2002. Stations were chosen to be representative of the various sites encountered in France, such as urban, industrial, rural, seaside, mountain sites, located from East to West and North to South of France. All the stations comprised at least a continuous ozone monitor for comparison.

Description of the apparatus and data acquisition

Prototypes were lightweight : they consisted in a solid plastic box, containing the electronics, with two holes at the bottom, for the ozone module and the temperature sensor. Electronics in the prototype emulated the sensor, which is heated at 400 °C, and allowed the calculation of ozone concentrations, corrected for ambient temperature, using the individual calibration factors determined individually for each sensor. Humidity variations were not corrected. The sensor module comprised the ozone microsensor, protected by an hydrophilic membrane, and a small memory which carried the calibration factors. Sensors modules were dismantled by the staff of the networks every 15 to 30 days, and sent to INERIS for recalibration. Prototypes had two connections wires of 10 meters : one for the electrical supply (220 V – 50 Hz), and the other one for acquisition of the sensor signal, in a 0-1 V range. This cable was connected to the data acquisition system of the monitoring station, like for the continuous monitors, allowing the staff to collect the data on the central system of each network. Ozone concentrations given by the microsensors and the monitors were averaged over periods of 15 minutes. Raw data from the microsensors were also stored in the prototype and collected weeks to INERIS and MICS.

RESULTS AND DISCUSSION

New sensors are already sensitive to ozone, but as it is generally the case on most chemical sensors, the response is not constant over the first days of functioning. This corresponds to a rearrangement of the structure of the metal oxide. Over a period of 15 days, the difference between ozone concentrations, calculated from the sensor response and given by the monitor, increases dramatically : see fig. 1. It corresponds to a change during the time, of the sensor calibration curve with ozone concentration : see fig. 2. The third and fourth calibration curves become more similar and linear with ozone concentration, indicating a stabilisation of the sensor response. Such conditioned sensors give very good stability results at all atmospheric concentrations encountered (see figs. 3 and 4), within +/- 30 % of the monitor response.

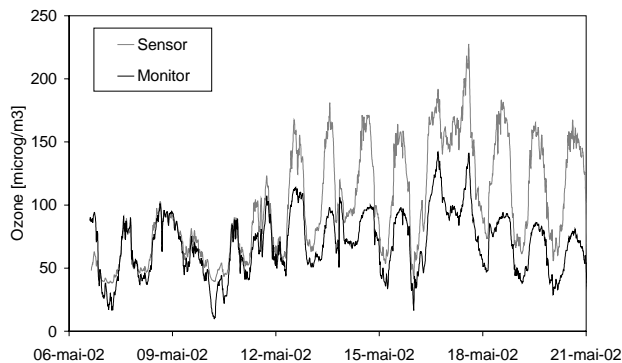


Fig. 1 : drift of the sensor response to ozone during the first 2 weeks

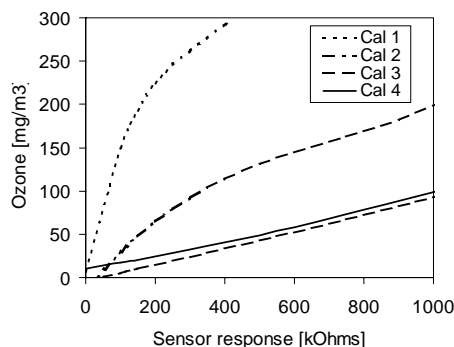


Fig. 2 : successive calibrations of a sensor (every 2 weeks)

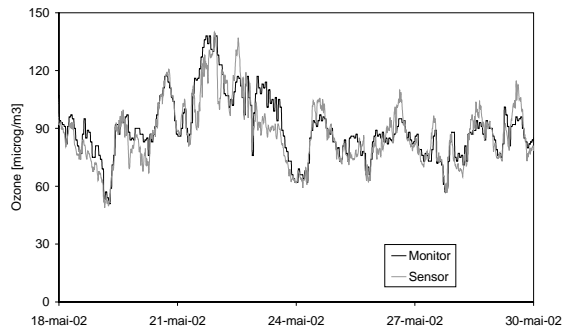


Fig 3 : comparison of the microsensors and monitor responses in Alsace (Donon station)

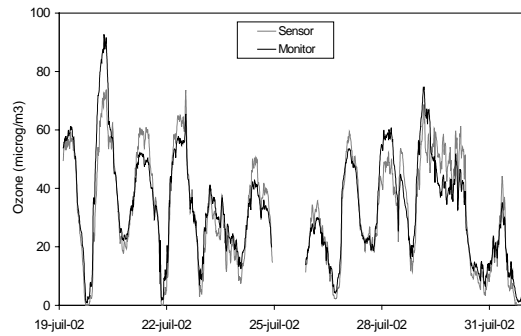


Fig. 4 : comparison of the microsensors and monitor responses in Verneuil (INERIS Lab.)

CONCLUSIONS

The previous study [3] showed that these ozone sensors are very little sensitive to NO_x, which could be the major interferences for ozone monitoring in ambient air. With a temperature compensation, good conditioning and calibration procedures, these ozone microsensors are an interesting technique to complement continuous monitors. They could be used in more locations than the monitors, with a good accuracy, which would allow a better mapping of ozone concentrations over a large area.

REFERENCES

- [1] Stedman J. R., *Atmosph. Envir.*, **38**, 1087-1090 (2004).
- [2] Fischer P. H., Brunekreef B., Lebret E., *Atmosph. Envir.*, **38**, 1083-1085 (2004).
- [3] Zdanevitch I., Del-Gratta F., Moser N., Borrel H., *Abstract book 9th IMCS*, Boston, 471-472 (2002)