

# LCSQA

## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Connaissance de la pollution par les particules  
submicroniques

Décembre 2006

*Version finale*

O. Le Bihan (INERIS), F. Mathé (EMD).





Ministère de l'Ecologie  
et du Développement Durable

## PREAMBULE

### **Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air**

**Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.**

**L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.**



Ministère de l'Ecologie  
et du Développement Durable

## CONNAISSANCE DE LA POLLUTION PAR LES PARTICULES SUBMICRONIQUES

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air

**Convention 2006**

Programme financé par la  
Direction des Préventions des Pollutions et des Risques (DPPR)

15 décembre 2006

O. Le Bihan, R. Aujay, C. Ampe (AIRPARIF), Matio (AIRFOBEP), B. Mesbah (AIRFOBEP), L. Ragava, G. Aymoz.

Ce document comporte 47 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
<b>NOM</b>	O. Le Bihan	J. Pouleau	M.RAMEL
<b>Qualité</b>	Ingénieur, Unité « Qualité de l'Air » Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'unité « Qualité de l'Air » Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/NERIS Direction des Risques Chroniques
<b>Visa</b>			

**ECOLE DES MINES DE DOUAI**

**DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT**

**CONNAISSANCE DE LA POLLUTION PAR LES  
PARTICULES SUBMICRONIQUES**

**Convention : 000070**

**François MATHE  
Novembre 2006**

## TABLE DES MATIERES

<b>1. RESUMÉ</b> .....	<b>3</b>
<b>2. INTRODUCTION</b> .....	<b>4</b>
<b>3. SUIVI DANS LE TEMPS (CONTRIBUTION INERIS)</b> .....	<b>6</b>
3.1 Principe : rappel .....	6
3.2 Résultats de la campagne 2006 et comparaison des campagnes 2003 à 2006 .....	6
3.2.1 Concentration en nombre et masse .....	6
3.2.2 Corrélations .....	9
3.2.3 Profil journalier moyen .....	10
3.2.4 Distribution en taille .....	10
3.2.5 Décomposition en modes indépendants .....	12
3.3 Conclusion.....	14
<b>4. TYPOLOGIE : CAMPAGNE DE MESURE LA MEDE / AIRFOBEP (CONTRIBUTION INERIS)</b> .....	<b>15</b>
4.1 Descriptif du site et de la campagne .....	15
4.2 Résultats .....	15
4.2.1 Concentration en nombre dans la gamme 10 – 500 nm .....	15
4.2.2 Concentration en nombre de la gamme 0,5 – 20 µm.....	19
4.2.3 PM10 .....	20
4.2.4 Corrélations .....	20
4.2.5 Profil journalier moyen .....	20
4.2.6 Distribution en taille .....	21
4.3 Conclusion sur la campagne de La Mède .....	22
<b>5. ACTIVITÉ DE VEILLE</b> .....	<b>23</b>
5.1 Essais de comparaison de deux granulomètres (contribution EMD).....	23
5.1.1 Moyens mis en oeuvre.....	23
5.1.1.1 Le SMPS+C Grimm.....	23
5.1.1.2 L'ELPI Dekati.....	25
5.1.2 RESULTATS DE COMPARAISON .....	26
5.1.3 Conclusion .....	37
5.2 Mesure de surface spécifique (contribution INERIS).....	37
5.2.1 Mesure de la surface spécifique : état de l'art.....	38

5.2.2 Essai préliminaire en air ambiant : comparaison entre SMPS et NSAM ..	38
5.2.3 Conclusion sur la surface spécifique.....	41
<b>6. CONCLUSION GÉNÉRALE .....</b>	<b>42</b>
<b>7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>45</b>
<b>8. LISTE DES ANNEXES .....</b>	<b>46</b>
<b>ANNEXE A.....</b>	<b>47</b>
<b>FICHE DE PROGRAMME DE L'ÉTUDE.....</b>	<b>47</b>
Suivi dans le temps.....	48
Typologie .....	48
Veille prospective.....	49
<b>ANNEXE B .....</b>	<b>50</b>
<b>LE SMPS (SCANNING MOBILITY PARTICLE SIZER).....</b>	<b>50</b>
<b>ANNEXE C .....</b>	<b>52</b>
<b>L'IMPACTEUR ÉLECTRIQUE .....</b>	<b>52</b>
<b>ANNEXE D .....</b>	<b>54</b>
<b>DIFFUSION CHARGER / ELECTROMETER : AEROTRAK 9000 .....</b>	<b>54</b>

## 1. RESUME

La surveillance des particules est actuellement au cœur de profondes réflexions scientifiques : un nombre croissant d'études sanitaires, tant au niveau de la toxicologie que, désormais, de l'épidémiologie, montrent que le paramètre "concentration massique" (actuellement suivi en Europe et donc en France) n'est probablement pas le plus pertinent pour la caractérisation des impacts sanitaires. La cause, clairement identifiée, en est que la concentration massique de particules (guidée par les plus grosses particules, ou particules supermicroniques) n'est pas assimilable à la fraction des particules ayant un impact sanitaire (les plus fines, ou particules submicroniques).

Ainsi, les particules submicroniques, et tout particulièrement les particules ultrafines, sont l'objet depuis désormais 5 ans, d'actions LCSQA spécifiques.

Ce programme d'action a pour objectifs :

- de disposer d'un noyau de compétences et de connaissances sur les paramètres émergents, comme la distribution en taille du nombre de particules;
- de documenter la situation française à travers une caractérisation dans le temps et l'espace de la granulométrie des particules.

L'exercice 2006 a permis :

- de poursuivre l'action "suivi dans le temps" au niveau de la station urbaine de Gennevilliers (collaboration avec AIRPARIF), qui accueille cette action depuis 2003. La campagne menée durant l'hiver 2006 montre des concentrations en nombre et des distributions en taille très classiques, avec un nombre moyen de particules le plus élevé observé sur les campagnes hivernales depuis 2003.
- de mener une campagne de mesure pour la première fois pour le LCSQA sur un site de proximité industrielle (La Mède, proche de l'étang de Berre), situé dans le sud de la France (collaboration avec AIRFOBEP). Les résultats montrent une évolution des granulométries dans le temps très différente et instable par rapport à celles observées sur les sites urbains. Ils nécessiteront aussi une analyse différente, en vue d'appréhender la complexité du transport et des sources.
- de tester une nouvelle solution métrologique pour la mesure de la distribution en taille du nombre de particules (notamment le SMPS de la marque GRIMM), et de la comparer avec l'électromètre ELPI de la marque Dékati. Les principaux résultats sont que l'utilisation d'un SMPS sans source radioactive n'est pas satisfaisante, et que les outils fabriqués par TSI restent donc pour l'instant la référence.
- d'étudier les possibilités de mesure de la "surface spécifique", ce paramètre étant de plus en plus cité par les toxicologues comme une piste très sérieuse pour suivre les effets sanitaires des particules ultrafines. Peu d'outils existent actuellement, et l'objet de cette étude est de tester deux méthodes pour accéder à ce paramètre. La mesure de surface spécifique avec le NSAM (Nanoparticle Surface Area Monitor 3550) a été comparée à son estimation à partir de la mesure de granulométrie par SMPS. Les résultats montrent que si l'on peut suivre des variations de surface spécifique, un travail important est encore nécessaire pour obtenir une méthode de mesure satisfaisante sur le plan quantitatif.

## **2. INTRODUCTION**

Le dispositif réglementaire de surveillance de la qualité de l'air aborde actuellement la problématique des particules à partir de la mesure de la concentration massique de type PM<sub>10</sub> et prochainement PM<sub>2.5</sub>. Des besoins sont cependant d'ores et déjà émis auprès des états membres afin d'assurer un travail prospectif sur le thème de la caractérisation et de la mesure des particules submicroniques et des particules ultrafines (diamètre  $\leq 0,1 \mu\text{m}$ ). Ces besoins sont notamment basés sur des recommandations de l'OMS [OMS, 2003], du groupe de travail européen sur les particules dans le cadre du programme Clean Air For Europe [CAFE, 2003] ou par le Comité de la Prévention et de la Précaution [CPP, 1997].

La communauté française de la surveillance de la qualité de l'air a anticipé ces besoins en engageant dès 2003 une action sur le thème des particules submicroniques. Son objectif est de constituer un noyau de compétences et de connaissances au niveau national au sein du LCSQA, sur le thème de la distribution en taille des propriétés des particules, telles que le nombre.

Sur ce thème, le LCSQA a acquis une grande expérience en réalisant chaque année depuis 2003 une campagne de mesure hivernale de 5 semaines sur le site urbain parisien de Gennevilliers. Cette expérience concerne principalement l'exposition aux particules submicroniques, et particulièrement aux particules ultrafines, grâce au suivi sur plusieurs années de la distribution en taille du nombre de particules sur ce site.

L'expertise constituée grâce à cette action pilote est reconnue et sollicitée par différents acteurs nationaux. Elle a permis notamment, au cours de l'exercice 2006, d'effectuer une présentation auprès du Conseil National de l'Air (audition du 18 janvier 2006).

Le programme d'action a désormais un caractère pérenne ; l'un de ses objectifs est de continuer de documenter la situation française en terme de suivi temporelle. Il est aussi nécessaire de s'intéresser à d'autres types de sites afin de rendre compte de la diversité réelle des facteurs influençant l'exposition des populations (essentiellement en terme de climatologie et de sources).

Le présent rapport d'activité porte sur les actions menées en 2006. Ces actions concernent d'une part, la caractérisation spatio-temporelle "in situ" des distributions en taille des particules submicroniques, et d'autre part une activité de veille sur le développement des connaissances et des techniques de mesure.

L'aspect temporel est renseigné en poursuivant le suivi initié en 2003 sur le site de Gennevilliers (région parisienne), en collaboration avec AIRPARIF. Ce volet " suivi dans le temps" est développé dans le chapitre 3. Le travail présenté ici a bénéficié du soutien du LNE, par le biais du prêt d'un granulomètre APS (contribution INERIS).

Le volet spatial (chapitre 4) est élargi cette année grâce à un partenariat avec AIRFOBEP sur un site de proximité industrielle ("La Mede", région de l'étang de Berre). Il permet l'étude d'un site de typologie nettement différente des sites urbains



de Gennevilliers ou de proximité du trafic à Douai (contribution INERIS).

Enfin, l'activité de veille, développée dans le chapitre 5, a consisté cette année à :

- tester de nouvelles solutions métrologiques pour la mesure de la distribution en taille du nombre de particules (contribution EMD) ;
- documenter l'approche métrologique de la "surface spécifique" des particules, paramètre émergeant en particulier dans les études toxicologiques et épidémiologiques (contribution INERIS).

### **3. SUIVI DANS LE TEMPS (CONTRIBUTION INERIS)**

#### **3.1 PRINCIPE : RAPPEL**

Le principe de cette activité consiste à mener de manière systématique, chaque année, une campagne de mesure sur le même site et à la même période.

L'objectif est, sans avoir recours à un monitoring permanent, de disposer d'une information qui s'en approche et permette ainsi de déterminer la stabilité ou l'évolution des caractéristiques de l'aérosol au cours du temps.

Le site étudié est celui de la station de surveillance urbaine de Gennevilliers (AIRPARIF). Ce site a fait l'objet d'une validation spécifique [Le Bihan 2004], et les résultats de quatre campagnes hivernales sont désormais disponibles (2003, 2004, 2005, 2006).

Les moyens mis en œuvre sont 2 appareils de la marque TSI :

- un granulomètre laser de type SMPS (cf. principe de fonctionnement en annexe) pour une gamme de diamètre de 10 à 500 nm, assurant la continuité et la cohérence des données depuis la campagne de l'hiver 2003 ;
- un granulomètre optique de type APS pour une gamme de diamètre de 500 à 20000 nm, assurant la continuité et la cohérence des données depuis la campagne de l'hiver 2004.

#### **3.2 RESULTATS DE LA CAMPAGNE 2006 ET COMPARAISON DES CAMPAGNES 2003 A 2006**

Le suivi temporel de la concentration en nombre, ainsi que le diagramme de fréquence cumulée, sont présentés sur les graphiques 3.1 et 3.2. Ces résultats sont discutés sur la base de comparaison avec les campagnes précédentes.

##### **3.2.1 CONCENTRATION EN NOMBRE ET MASSE**

Les figures 3.3 et 3.4 permettent de comparer les moyennes et les percentiles 5 % et 95 % des différentes campagnes de Gennevilliers. L'ensemble de ces indicateurs –avec par exemple une valeur moyenne de 16 500 p/cc- s'inscrit dans la moyenne supérieure des observations réalisées jusqu'ici.

Un tableau comparatif (tableau 3.1) résume les résultats obtenus en terme de concentrations en masse et en nombre, pour les trois campagnes hivernales et la campagne estivale sur le site de référence.

Le nombre total N de particules mesuré dans la gamme de taille 10 – 20000 nm est divisé en trois gammes de taille : N1 est le nombre de particule de diamètre compris entre 10 et 100 nm, N2 entre 100 et 500, et N3 entre 542 et 20000 nm.

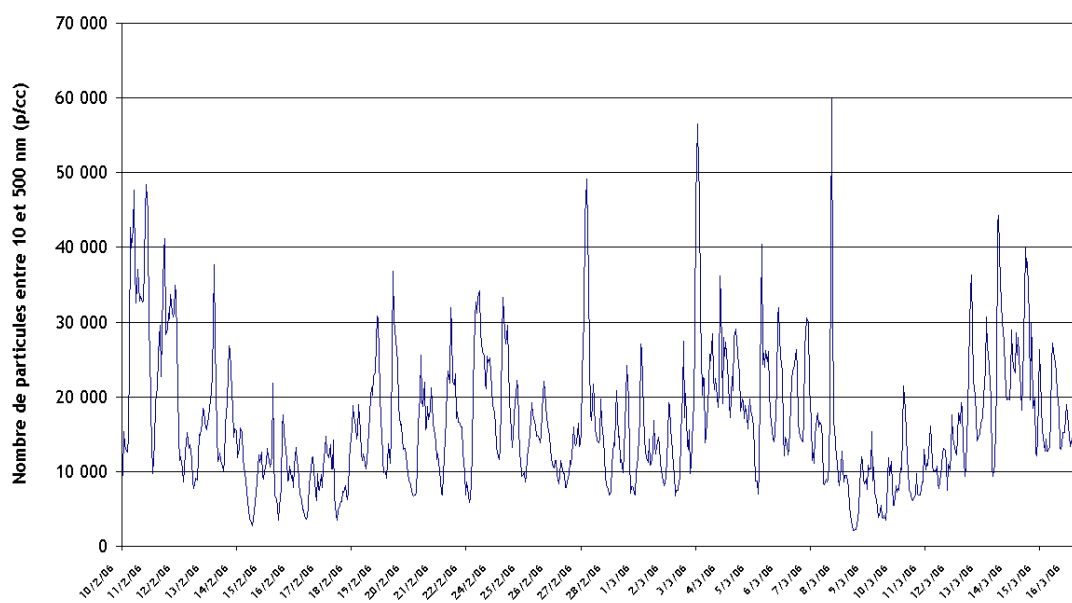


Figure 3.1 : Suivi temporel de la concentration en nombre entre 10 et 500 nm, base horaire.

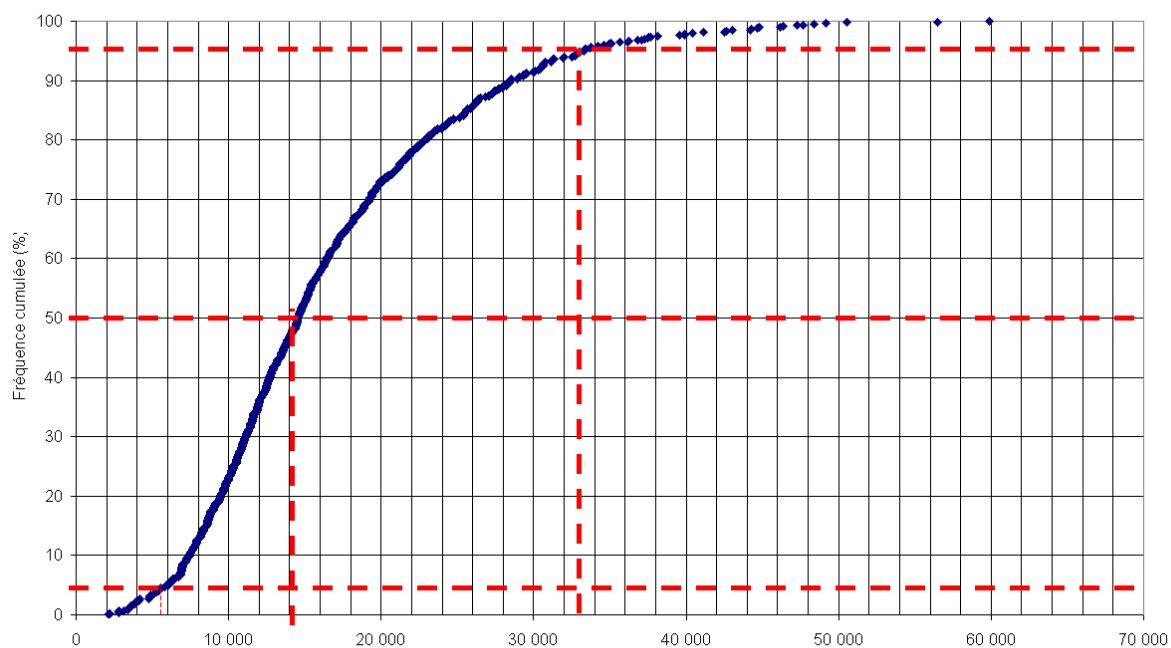


Figure 3.2 : diagramme de fréquence de la concentration totale

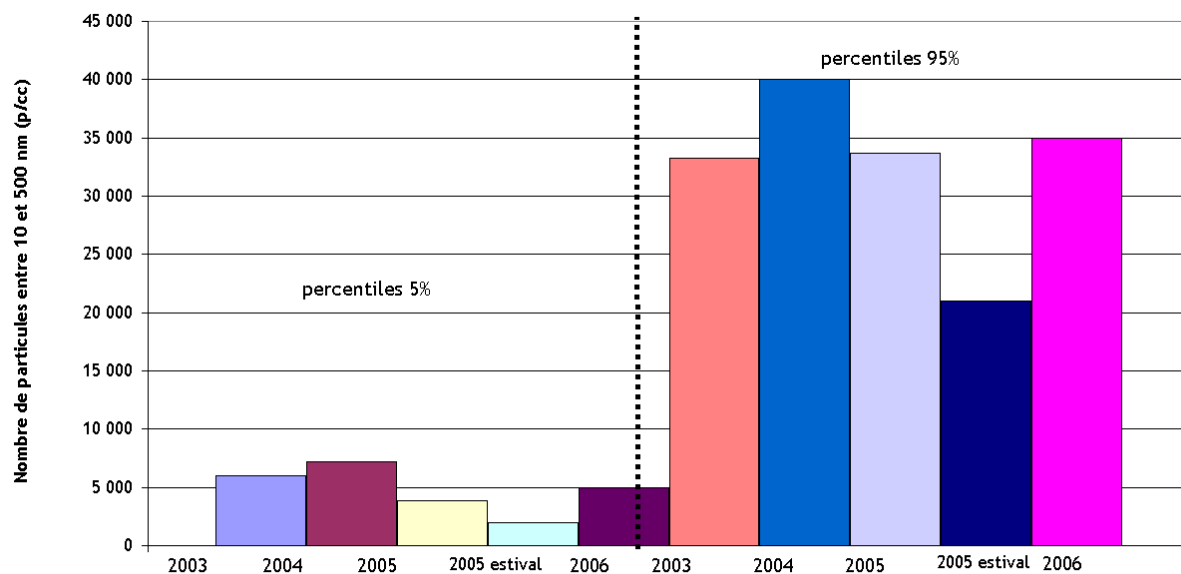


Figure 3.3 : percentiles 5 % et 95 % pour les campagnes 2003 à 2006.

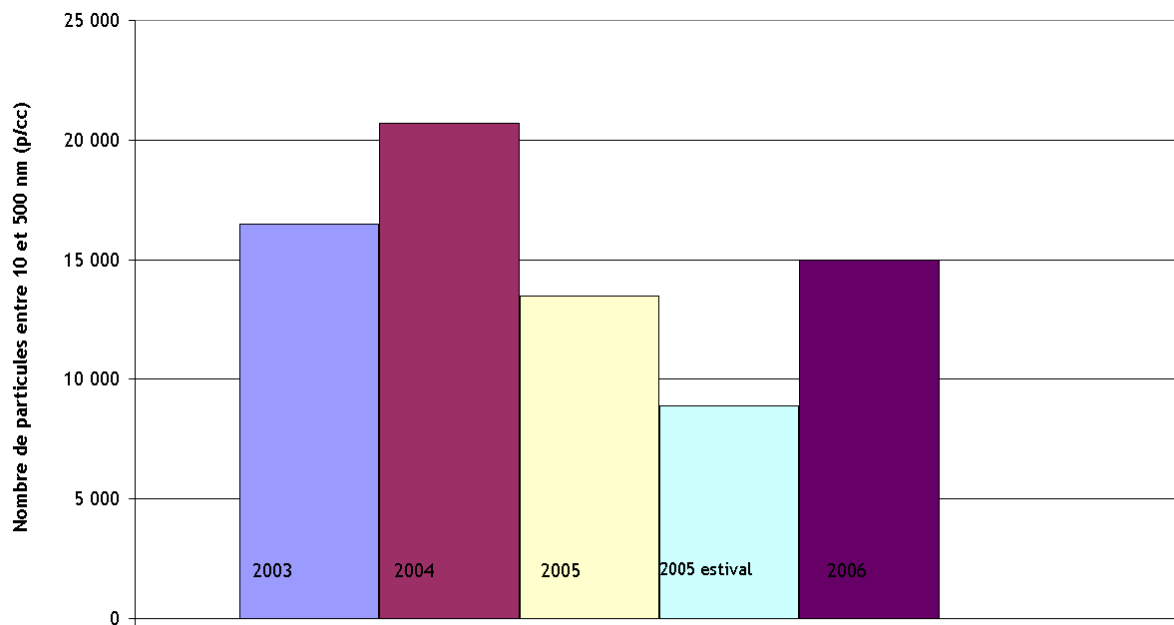


Figure 3.4 : comparaison des valeurs moyennes pour les campagnes 2003 à 2006.

Moyennes horaires						
Polluants particulaires et gazeux	Percentiles		Valeurs extrêmes et médiane			Moyennes
	5%	95%	Minimum	Médiane	Maximum	
<b>GENNEVILLIERS</b>						
<b>2006</b>						
N1+ N2 = C [10 - 500 nm] (p/cm <sup>3</sup> )	6 000	33 300	2 100	14 500	59 900	16 500
N3 = C [500 - 20000 nm] (p/cm <sup>3</sup> )	9	292	0	10	106	18
PM10 (µg/cm <sup>3</sup> )	6	58	1.1	19	106	23
PM2,5 (µg/cm <sup>3</sup> )	3	30	0.0	12	99	13
O <sub>3</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )	1	71	0	31	87	33
NO (en µg/m <sup>3</sup> )	1	134	0	9	218	18
NO <sub>2</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )	8	85	3	35	98	38
<b>GENNEVILLIERS 2005 ESTIVAL</b>						
N1+ N2 = C [10 - 500 nm] (p/cm <sup>3</sup> )	7 200	40 000	4 000	18 100	92 600	20 700
N3 = C [500 - 20000 nm] (p/cm <sup>3</sup> )	12	285	6	28	458	43
PM10 (en µg/m <sup>3</sup> )	7	42	1.6	18	96	20
PM2,5 (en µg/m <sup>3</sup> )	3	20	0.7	8	48	10
O <sub>3</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )			1.0	49	134	48
NO (en µg/m <sup>3</sup> )			0	2	204	6
NO <sub>2</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )			5	20	102	25
<b>GENNEVILLIERS</b>						
<b>2005</b>						
N1+ N2 = C [10 - 500 nm] (p/cm <sup>3</sup> )	3 900	33 700	1 600	10 300	75 000	13 500
N3 = C [500 - 20000 nm] (p/cm <sup>3</sup> )	2	81	1	9	200	20
PM10 (µg/cm <sup>3</sup> )	6	54	0.9	17	139	22
O <sub>3</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )			0	44	123	42
NO (en µg/m <sup>3</sup> )			0	20	461	20
NO <sub>2</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )			5	40	173	40
<b>2004</b>						
N1+ N2 = C [10 - 500 nm] (p/cm <sup>3</sup> )	2 000	21 000	800	7 100	50 000	8 900
N3 = C [500 - 20000 nm] (p/cm <sup>3</sup> )	2	75	1	9	139	22
PM10 (µg/cm <sup>3</sup> )	7	53	0.1	18	133	22
PM2,5 (µg/cm <sup>3</sup> )	3	35	0.2	11	77	14
O <sub>3</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )			15	41	82	45
NO (en µg/m <sup>3</sup> )			1.0	9	99	13
NO <sub>2</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )			7.0	40	84	38
<b>2003</b>						
C [10 - 500 µm] (p/cm <sup>3</sup> )	5 000	35 000	1 500	13 000	84 000	15 000
PM10 (µg/cm <sup>3</sup> )	10	85	0.7	25	160	31
PM2,5 (µg/cm <sup>3</sup> )	5	45	0.7	15	80	19
O <sub>3</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )			5	36	67	35
NO (en µg/m <sup>3</sup> )			1	14	110	24
NO <sub>2</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )			23	51	97	55

Tableau 3.2 : mesures SMPS et PM – comparaison des indicateurs entre les années 2003 à 2006.

### 3.2.2 CORRELATIONS

Sur la base du tableau 3.2 (base horaire), les points suivants sont confirmés :

- domination de la concentration en nombre par les particules ultrafines (lien entre N1 et N : R = 0,99) ;
- une corrélation faible entre particules ultrafines (N1) et PM10 50°C (R = 0,41)

- une bonne corrélation entre la fraction 100 – 500 nm (N2) et PM2,5 50°C (R = 0,71)
- une bonne corrélation entre particules ultrafines (N1) et NOx
- une anti-corrélation systématique entre concentrations en nombre et en ozone.

R	APS	N1	N2	N1 + N2	N1 + N2 + N3	FDMS	TEOM PM10	TEOM PM2.5	NO <sub>2</sub>	NO	O <sub>3</sub>
N3 2006 [ 542 - 20 000 nm]		0.23	0.56	0.32	0.91		0.63	0.59	0.18	0.31	-0.51
SMP5 2006 [ 10 - 500 nm]		0.99	0.79		1		0.49	0.59	0.68	0.74	-0.64
N1 2006 [ 10 - 100 nm]			0.68	0.99	0.99		0.41	0.52	0.65	0.70	-0.59
N2 2006 [ 100 - 500 nm]		0.68	1	0.79	0.79		0.62	0.71	0.64	0.71	-0.66
APS 2005 [< 523 - 20 000 nm]	1	0.37	0.61	0.43	0.43		0.64	0.73	0.42	0.30	-0.41
N3 2005 [ 542 - 20 000 nm]	0.90	0.26	0.49	0.32	0.32		0.53	0.64	0.27	0.22	-0.43
SMP5 2005 [ 10 - 500 nm]	0.43	0.99	0.91	1	1		0.67	0.66	0.77	0.72	-0.58
N1 2005 [ 10 - 100 nm]	0.37	1	0.85	0.99	0.99		0.61	0.59	0.75	0.69	-0.55
N2 2005 [ 100 - 500 nm]	0.61	0.85	1	0.91	0.91		0.79	0.83	0.77	0.74	-0.58
APS 2004 [< 523 - 20 000 nm]	1	0.50	0.57	0.53	0.53	0.89	0.22	0.37	0.57	0.36	-0.67
N3 2004 [ 542 - 20 000 nm]	0.91	0.39	0.45	0.41	0.41	0.76	0.17	0.30	0.46	0.25	-0.55
SMP5 2004 [ 10 - 500 nm]	0.53	0.99	0.91	1	1	0.54	0.41	0.37	0.88	0.81	-0.73
N1 2004 [ 10 - 100 nm]	0.50	1	0.84	0.99	0.99	0.47	0.41	0.37	0.86	0.77	-0.73
N2 2004 [ 100 - 500 nm]	0.57	0.84	1	0.90	0.90	0.72	0.36	0.31	0.83	0.86	-0.64
SMP5 2003 [ 10 - 500 nm]		0.99	0.87	1		0.42	0.51	0.58	0.64	0.73	-0.50
N1 2003 [ 10 - 100 nm]		1	0.80	0.99		0.35	0.45	0.50	0.60	0.70	-0.47
N2 2003 [ 100 - 500 nm]		0.80	1	0.87		0.63	0.65	0.75	0.67	0.72	-0.52

Tableau 3.2 : étude de corrélation entre différents paramètres – base horaire

### 3.2.3 PROFIL JOURNALIER MOYEN

La figure 3.5 présente le cycle journalier moyen de la concentration en nombre entre 10 et 500 nm, pour les jours de semaine (lundi au vendredi inclus).

Le profil 2006 présente de nouveau une structure bimodale, avec un pic matinal, et un pic en fin de journée.

Le niveau de concentration se situe dans les valeurs hautes, notamment au cœur de la journée (Rappel : le pic observé à 15h en 2005 est lié à un événement particulier).

### 3.2.4 DISTRIBUTION EN TAILLE

La distribution en taille moyenne sur l'ensemble de la campagne, ainsi que les résultats obtenus lors des campagnes précédentes sont présentés sur les figures 3.6 (échelle linéaire en ordonnée) et 3.7 (échelle logarithmique en ordonnée)

En terme de profil granulométrique, nous observons des résultats 2006 tout à fait équivalents à ceux des campagnes hivernales précédentes avec une domination des particules ultrafines.

Il est toutefois à noter que, parmi les campagnes hivernales, le profil 2006 est le plus intense en nombre de particules depuis 2003, en particulier pour les plus fines particules (entre 10 et 20 nm).

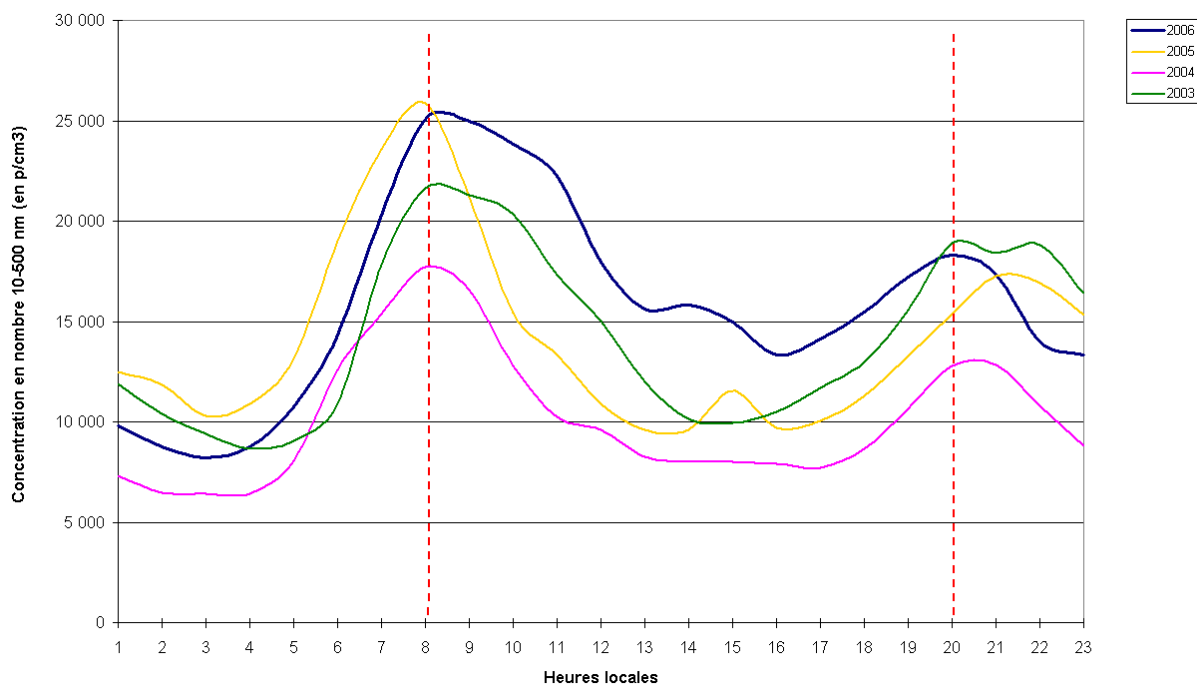


Figure 3.5 : profil journalier moyen des campagnes hivernales 2003 – 2006, pour les jours de semaine.

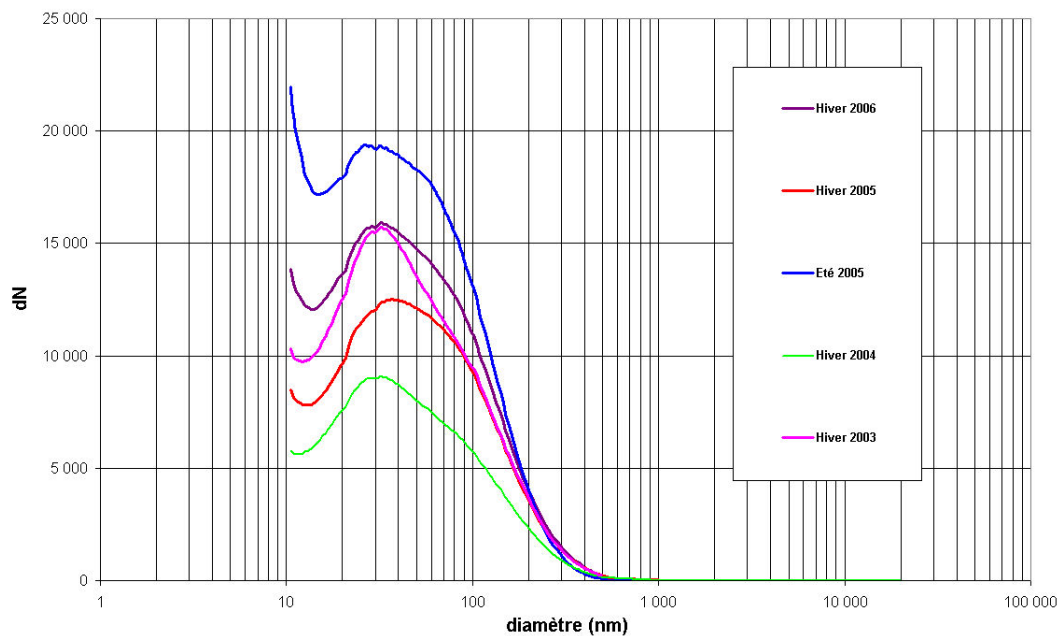


Figure 3.6 : distribution en taille moyenne sur la campagne 2006, comparée aux années précédentes – échelle linéaire en ordonnée.

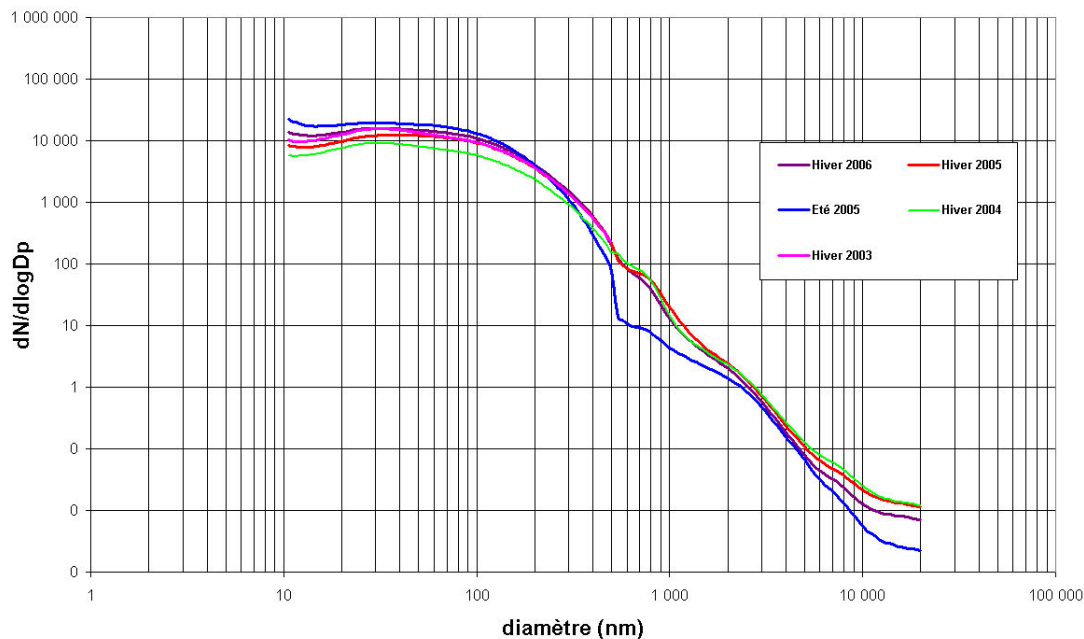


Figure 3.7 : distribution en taille moyenne sur la campagne 2006, comparée aux années précédentes – échelle logarithmique en ordonnée.

### 3.2.5 DECOMPOSITION EN MODES INDEPENDANTS

Le principe de la décomposition en modes indépendants a été expliqué en détail dans le rapport 2005.

Nous avons ainsi mis en évidence, pour les données 2005, la possibilité de recalculer la quasi-totalité des observations horaires, à partir de la somme de trois sous-groupes de particules, chacun étant caractérisé par une distribution log-normale de diamètre moyen, de concentration et de « largeur » propres.

Le même traitement est appliqué aux résultats de la campagne 2006, par la mise en œuvre du même logiciel sur les données.

En terme de validation du calcul, le test du  $\chi^2$  est concluant pour l'ensemble des données et le calcul a fonctionné pour l'ensemble des données. La figure 3.8 indique que, sur une base horaire, les concentrations en nombre mesurées et recalculées convergent dans l'ensemble des cas, la pente étant excellente (1.04) et la dispersion très limitée ( $R^2 = 0,99$ ).



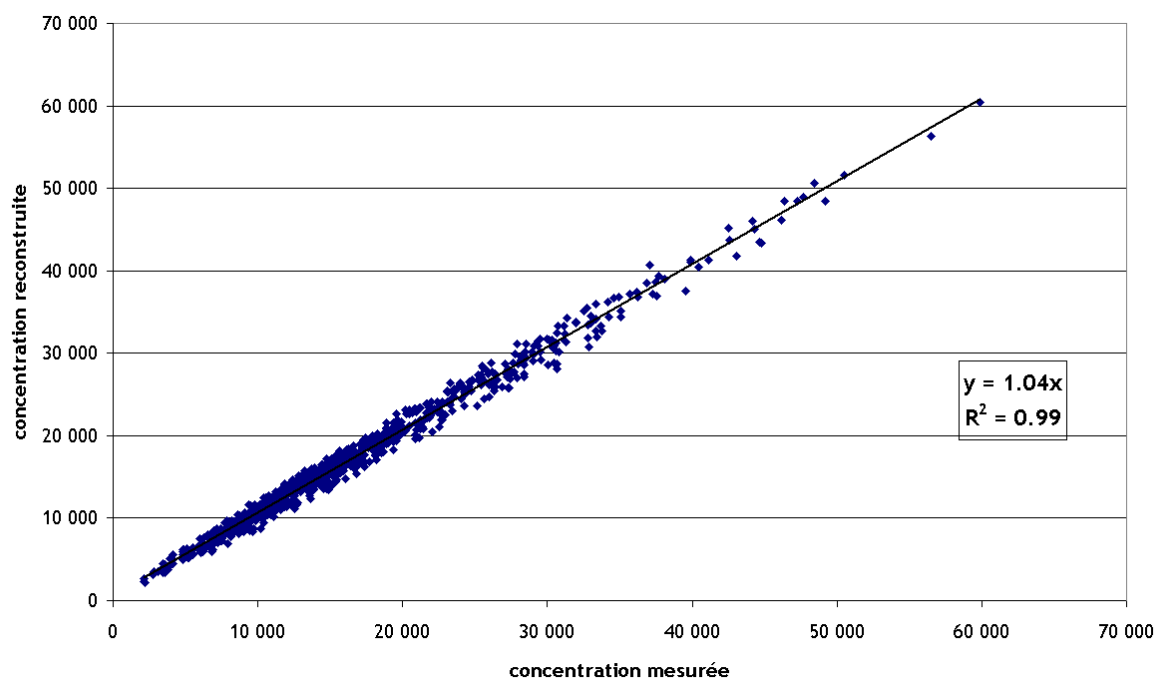


Figure 3.8 : comparaison des concentrations en nombre mesurée et reconstruite.  
Base horaire Gennevilliers hiver 2006.

Le tableau 3.3 montre le diamètre moyen associé à chaque mode. Il est toutefois très important de souligner ici le caractère virtuel des informations fournies par le mode A : en effet, son diamètre central moyen se situe systématiquement au-dessous de 10 nm, gamme dans laquelle le SMPS que nous utilisons ne fait aucune mesure. Ce mode permet en fait de tenir compte du nombre de particules non négligeable compris dans la traîne observée entre 10 et 20 nm, et interpelle sur le nombre potentiel de particules existant en dessous de 10 nm dans l'hypothèse d'une distribution gaussienne.

La concentration en nombre associée au mode A sur la figure 3.9 est restreinte à la gamme de mesure réelle de l'appareil, c'est à dire le nombre de particules du mode A supérieures à 10 nm.

Mode	A	B	C
Diamètre central moyen (nm)	< 10	28	99
Écart-type absolu	1.6	9.5	35
Écart-type relatif		34%	35%

Tableau 3.3 : valeur moyenne du diamètre autour duquel est centré chaque mode.

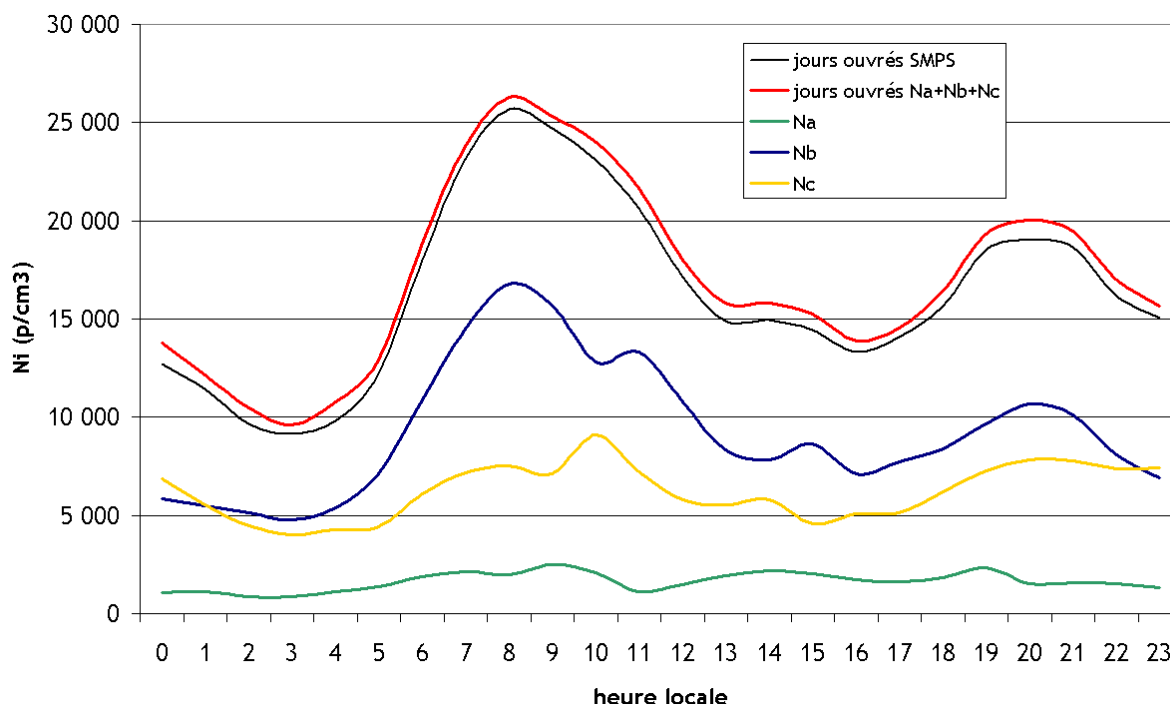


Figure 3.9 : cycle journalier de la concentration en nombre des différents modes.

### 3.3 CONCLUSION

La campagne hivernale 2006 sur le site urbain de fond de Gennevilliers montre des caractéristiques très classiques en terme de concentration en nombre et en terme de distribution en taille, avec un niveau moyen en particules le plus élevé observé sur les campagnes hivernales depuis 2003.

Le découpage en trois modes s'avère à nouveau très opérationnel, le mode "B" (diamètre moyen de 28 nm) ayant le plus de poids.

Le mode "A", ayant un diamètre moyen systématiquement inférieur à 10 nm, et donc en dehors de la gamme de mesure du SMPS, indique que le nombre de particules inférieures à 10 nm est potentiellement très important. Les particules les plus fines présentant à priori l'impact sanitaire le plus important, il serait souhaitable de disposer un jour d'un développement permettant des mesures de cette fraction.

## **4. TYPOLOGIE : CAMPAGNE DE MESURE LA MEDE / AIRFOBEP (CONTRIBUTION INERIS)**

### **4.1 DESCRIPTIF DU SITE ET DE LA CAMPAGNE**

Le volet typologie des travaux 2006, a été réalisé à la station AIRFOBEP de La Mède. Cette station est particulièrement intéressante pour notre étude, et ce à plusieurs titres :

- cette zone est riche en sources industrielles (une raffinerie et une carrière), et marquée par la proximité d'une voie de circulation importante ;
- la station est implantée dans le sud de la France, les sites considérés par cette étude se situant jusqu'ici dans le nord du pays (Paris et Douai) ;
- elle est placée aux abords de l'étang de Berre, près de la méditerranée, et présente une météorologie locale particulièrement typée ;

La campagne s'est déroulée du 22/06/2006 au 08/08/2006. Suivant le même schéma que pour les autres campagnes, le nombre de particules a été mesuré en continu avec un SMPS, couvrant la gamme de taille 10 – 500 nm, et un APS pour la gamme 500 – 20000 nm.

Les photos 4.1 et 4.2, prises à partir du toit de la station, illustrent respectivement la proximité de la source "raffinerie", et de l'étang de Berre.

### **4.2 RESULTATS**

Les résultats présentés ici font l'objet d'une étude préliminaire, basée sur la comparaison avec les observations réalisées sur les sites urbains.

#### **4.2.1 CONCENTRATION EN NOMBRE DANS LA GAMME 10 – 500 NM**

Le diagramme de fréquence cumulée des observations (Figure 5.2 ; Tableau 5.1) montre une valeur médiane de 13 000 p/cc dans la gamme 10 – 500 nm, tout à fait comparable aux médianes (tableau 4.1) observées à Gennevilliers (urbain de fond) et lors de la campagne de Douai (site de proximité ouvert).

La concentration moyenne observée lors de la campagne de La Mède est par contre atypique. Elle se situe au dessus de 80 000 p/cc (tableau 4.1), alors que les moyennes observées à Gennevilliers et Douai se situaient entre 8000 et 22000 p/cc. Ces moyennes sont en fait influencées par deux évènements tout à fait exceptionnels, fin juillet (Figure 4.1a). L'amplitude des pics est telle que l'échelle logarithmique est nécessaire pour avoir une vue complète du suivi temporel de l'ensemble de la campagne (Figure 4.1b). Ces 2 pics dépassent la concentration de 9 000 000 p/cc, ce qui est inédit dans le cadre des études LCSQA ; il est d'ailleurs possible que l'instrumentation ait partiellement saturé lors de ces évènements. Des vérifications seront effectuées en 2007. Ceci explique un percentile 95% également très élevé (tableau 4.1).

Apparaît donc clairement ici la nécessité d'exploiter les résultats, en un découpage en sous-groupes, dont la définition sera très probablement basée sur l'utilisation de roses des vents. L'influence de chaque secteur de vent (que l'on tentera de relier

aux différentes sources) sur le nombre de particules permettra de mieux comprendre les concentrations observées.



*Photo n°4.1 : vue du cadran sud-ouest de la station.*



*Photo n°4.2 : vue du cadran nord de la station.*

Moyennes horaires						
Polluants particulaires et gazeux	Percentiles		Valeurs extrêmes et médiane			Moyennes
	5%	95%	Minimum	Médiane	Maximum	
<b>LA MEDE</b>						
2006						
N1+ N2 = C [10 - 500 nm] (p/cm <sup>3</sup> )	2 550	95 090	900	13 000	9 307 000	86 200
N3 = C [500 - 20000 nm] (p/cm <sup>3</sup> )	16	262	0	71	495	93
PM10 (µg/cm <sup>3</sup> )	10	69	1	29	259	34
SO <sub>2</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )	0	22	0	4	435	9
H <sub>2</sub> S(en µg/m <sup>3</sup> )	0	12	0	3	73	4
NO (en µg/m <sup>3</sup> )	0	4	0	0	37	1
NOx(en µg/m <sup>3</sup> )	1	35	0	7	87	11
NO <sub>2</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )	2	47	0	10	83	16
<b>PARKING Pompidou</b>						
2006						
N [4-1000 nm]			6 250	33 500	85 100	34 429
<b>GENNEVILLIERS</b>						
2006						
N1+ N2 = C [10 - 500 nm] (p/cm <sup>3</sup> )	6 000	33 300	2 100	14 500	59 900	16 500
N3 = C [500 - 20000 nm] (p/cm <sup>3</sup> )	9	292	0	10	106	18
PM10 (µg/cm <sup>3</sup> )	6	58	1.1	19	106	23
PM2,5 (µg/cm <sup>3</sup> )	3	30	0.0	12	99	13
O <sub>3</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )	1	71	0	31	87	33
NO (en µg/m <sup>3</sup> )	1	134	0	9	218	18
NO <sub>2</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )	8	85	3	35	98	38
<b>GENNEVILLIERS 2005 ESTIVAL</b>						
N1+ N2 = C [10 - 500 nm] (p/cm <sup>3</sup> )	7 200	40 000	4 000	18 100	92 600	20 700
N3 = C [500 - 20000 nm] (p/cm <sup>3</sup> )	12	285	6	28	458	43
PM10 (en µg/m <sup>3</sup> )	7	42	1.6	18	96	20
PM2,5 (en µg/m <sup>3</sup> )	3	20	0.7	8	48	10
O <sub>3</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )			1.0	49	134	48
NO (en µg/m <sup>3</sup> )			0	2	204	6
NO <sub>2</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )			5	20	102	25
<b>GENNEVILLIERS</b>						
<b>HIVER 2005</b>						
N1+ N2 = C [10 - 500 nm] (p/cm <sup>3</sup> )	3 900	33 700	1 600	10 300	75 000	13 500
N3 = C [500 - 20000 nm] (p/cm <sup>3</sup> )	2	81	1	9	200	20
PM10 (µg/cm <sup>3</sup> )	6	54	0.9	17	139	22
O <sub>3</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )			0	44	123	42
NO (en µg/m <sup>3</sup> )			0	20	461	20
NO <sub>2</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )			5	40	173	40
<b>DOUAI</b>						
N1+ N2 = C [10 - 500 nm] (p/cm <sup>3</sup> )	6 000	51 000	1 900	18 600	119 000	22 300
N3 = C [500 - 20000 nm] (p/cm <sup>3</sup> )	13	307	0	15	148	29
N' = C [750 - 15000 nm] (p/cm <sup>3</sup> ), compteur grimm	3	8	2	4	10	5
N4 = C [770 - 14860 nm] (p/cm <sup>3</sup> ), APS	2	31	0	7	60	10
grimm corrigé			3	5	15	6
ratio PM2,5/PM10 SES			29	72	259	72
PM10 SES (en µg/m <sup>3</sup> )	9	56	0.3	22	127	25
PM2,5 (en µg/m <sup>3</sup> )	5	39	1.1	16	94	18
NO (en µg/m <sup>3</sup> )			9	23	383	41
NO <sub>2</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )			6	41	92	40
<b>GENNEVILLIERS HIVER 2004</b>						
N1+ N2 = C [10 - 500 nm] (p/cm <sup>3</sup> )	2 000	21 000	800	7 100	50 000	8 900
N3 = C [500 - 20000 nm] (p/cm <sup>3</sup> )	2	75	1	9	139	22
PM10 (µg/cm <sup>3</sup> )	7	53	0.1	18	133	22
PM2,5 (µg/cm <sup>3</sup> )	3	35	0.2	11	77	14
O <sub>3</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )			15	41	82	45
NO (en µg/m <sup>3</sup> )			1.0	9	99	13
NO <sub>2</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )			7.0	40	84	38
<b>GENNEVILLIERS HIVER 2003</b>						
C [10 - 500 µm] (p/cm <sup>3</sup> )	5 000	35 000	1 500	13 000	84 000	15 000
PM10 (µg/cm <sup>3</sup> )	10	85	0.7	25	160	31
PM2,5 (µg/cm <sup>3</sup> )	5	45	0.7	15	80	19
O <sub>3</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )			5	36	67	35
NO (en µg/m <sup>3</sup> )			1	14	110	24
NO <sub>2</sub> (en µg/m <sup>3</sup> )			23	51	97	55

Tableau 4.1 : mesures SMPS et PM – comparaison

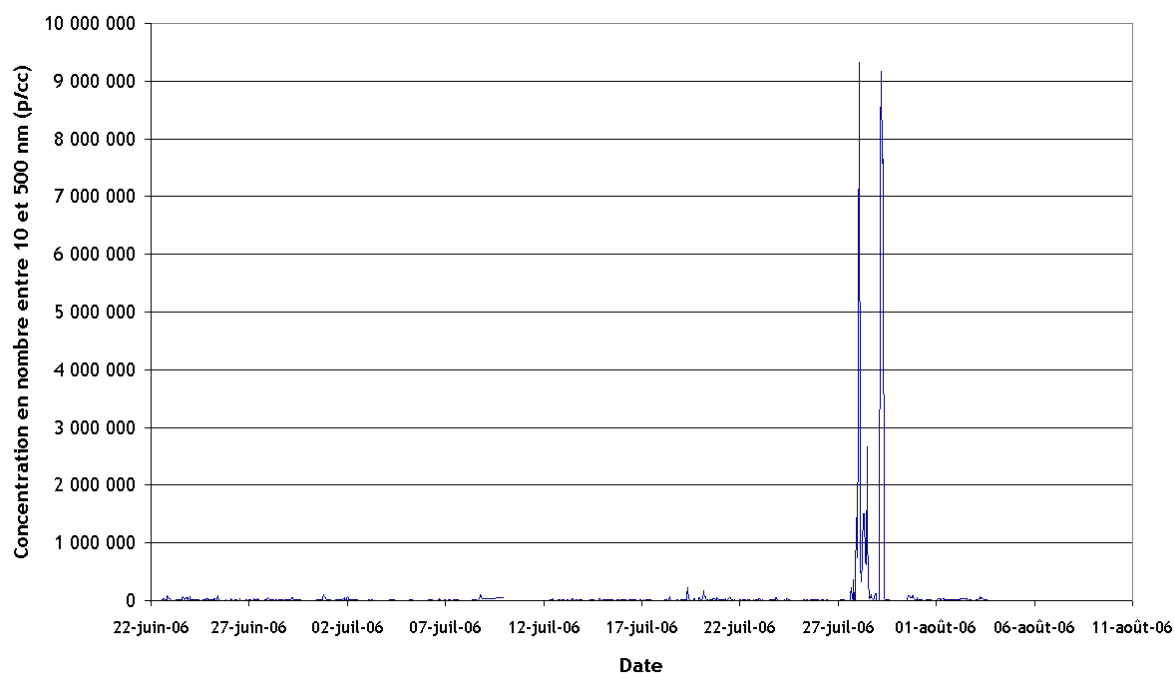


Figure 4.1a : suivi temporel de la concentration en nombre entre 10 et 500 nm – La Mède 2006

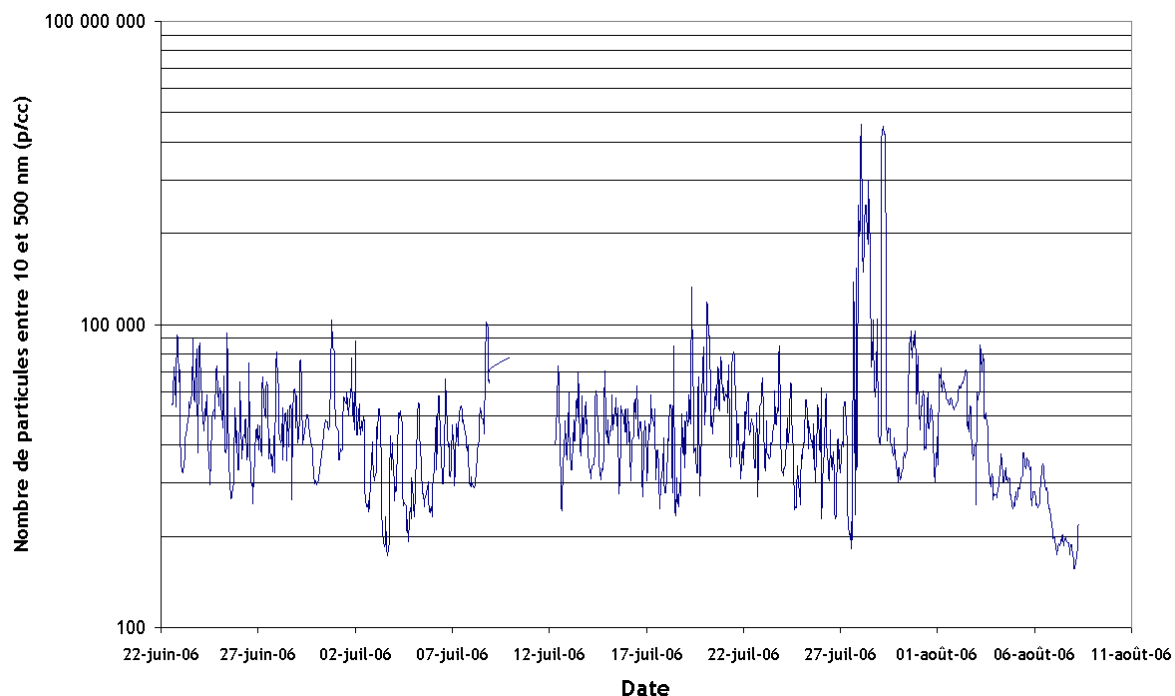


Figure 4.1b : suivi temporel de la concentration en nombre entre 10 et 500 nm – La Mède 2006 – échelle log en ordonnée

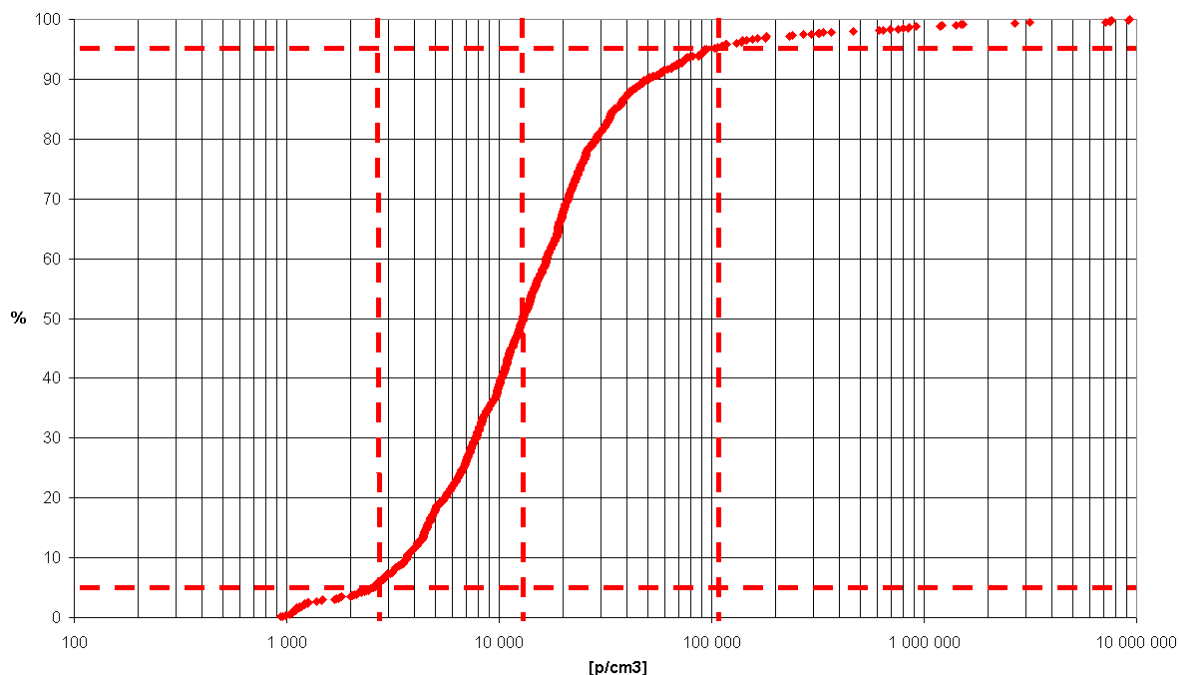


Figure 4.2 : fréquence cumulée de la concentration en nombre – La Mède

#### 4.2.2 CONCENTRATION EN NOMBRE DE LA GAMME 0,5 – 20 $\mu\text{m}$

La distribution en taille des particules entre 0,5 et 20  $\mu\text{m}$  (N3) a toujours montré jusqu'ici, dans le cadre des actions LCSQA, une grande stabilité. Comme le montre le tableau 5.1, les valeurs moyennes se situent pour l'essentiel à 20-25 p/cc, à l'exception de la campagne estivale de Gennevilliers, avec 43 p/cc en moyenne.

La campagne de La Mède ne montre pas de spécificité en terme de percentile 5 % ou 95 %. La valeur moyenne N3 est par contre nettement supérieure aux autres observations, avec 93 p/cc. Contrairement au cas de la concentration en nombre totale –fortement influencée par des événements exceptionnels–, la valeur moyenne élevée est ici représentative d'une situation stable, la médiane présentant les mêmes caractéristiques (71 p/cc).

Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer ces observations :

- La station de La Mède est entourée d'importantes sources naturelles de particules supermicroniques : l'action du vent sur la mer, et la remise en suspension de poussières au niveau du sol sec et partiellement recouvert de végétation ;
- Une carrière, sources industrielles émettrices de particules supermicroniques, se situent à proximité de la station.

La concentration des particules entre 0,5 et 20  $\mu\text{m}$  constituait sur les sites étudiés jusqu'à présent un paramètre quelque peu effacé. Il serait ici intéressant d'estimer leur influence sur la masse de PM<sub>10</sub>, et d'en déterminer la source. En effet, celle ci pourrait s'avérer naturelle, et son impact sur les PM<sub>10</sub> non négligeable, comme sur de nombreux sites du même type en Europe (Putaud et al., 2003). Vérifier cette

hypothèse devient important dans le cadre de la très probable évolution réglementaire au niveau européen, qui prévoit la possibilité de déduire de la masse de PM10 la fraction naturelle.

### 4.2.3 PM10

Nous relevons sur le site de La Mède un percentile 95 % de 259 µg/m<sup>3</sup> (Tableau 4.1). Le maximum observé sur les campagnes précédentes était jusqu'ici de 160 µg/m<sup>3</sup> (site de Gennevilliers, hiver 2003). Ces concentrations élevées correspondent à des pics de SO<sub>2</sub>, et du H<sub>2</sub>S.

### 4.2.4 CORRELATIONS

Le tableau 4.2 présenté ci-dessous propose une quantification du niveau de corrélation entre divers paramètres (coefficient « R »).

R	APS	N1	N2	N1 + N2	N1 + N2 + N3	TEOM PM10	TEOM PM2.5	NO2	NO	O3	SO2	H2S
<b>LA MEDE</b>												
N3 2006 [ 542 - 20 000 nm]		0.00	0.05	0.00	0.00	0.30		0.20	0.13		-0.07	-0.02
SMP5 2006 [ 10 - 500 nm]		1.00	0.06		1.00	-0.05		-0.02	-0.01		-0.02	-0.05
N1 2006 [ 10 - 100 nm]			0.01	1.00	1.00	-0.05		-0.03	-0.01		-0.02	-0.05
N2 2006 [ 100 - 500 nm]		0.01		0.06	0.06	0.03		0.11	0.07		-0.01	0.01
<b>GENNEVILLIERS</b>												
N3 2006 [ 542 - 20 000 nm]		0.23	0.56	0.32	0.91	0.63	0.59	0.18	0.31	-0.51		
SMP5 2006 [ 10 - 500 nm]		0.99	0.79		1.00	0.49	0.59	0.68	0.74	-0.64		
N1 2006 [ 10 - 100 nm]			0.68	0.99	0.99	0.41	0.52	0.65	0.70	-0.59		
N2 2006 [ 100 - 500 nm]		0.68	1.00	0.79	0.79	0.62	0.71	0.64	0.71	-0.66		
<b>DOUAI</b>												
N1+ N2 = C [ 10 - 500 nm] (p/cm <sup>3</sup> )	0.32					0.53	0.59	0.68	0.63			
N3 = C [ 500 - 20000 nm] (p/cm <sup>3</sup> )						0.65	0.56	0.39	0.37			

Tableau 4.2 : étude de corrélation entre différents paramètres

La principale information qui ressort de ce tableau est que le comportement général des différents coefficients de corrélation est complètement différent entre le site de La Mède d'une part, et les sites de Gennevilliers et Douai d'autre part (ces deux sites montrant finalement une relative cohérence sur la base de ce tableau).

Cela signifie que les évolutions dans le temps des nombres de particules (N1, N2 et N3), sont aussi reliées à des phénomènes très différents selon le site. La encore, une discussion plus approfondie devra avoir lieu sur ce sujet, afin d'exploiter au maximum ces données.

### 4.2.5 PROFIL JOURNALIER MOYEN

De la même manière que pour l'étude du site de Gennevilliers (voir paragraphe 3.3.3), une approche du cycle journalier moyen des concentrations est proposée dans cette partie.

Cette approche, comme le montre la Figure 4.5, n'est pas du tout adaptée pour la station de La Mède : les caractéristiques obtenues ne sont pas stables dans le temps. L'évolution au cours de la journée des concentrations en



particules est donc, la encore, guidée par des phénomènes différents que sur les sites de Gennevilliers et Douai. La raison est très probablement due au fait que les caractéristiques de l'aérosol varient totalement selon la (ou les) source(s) influençant le site à un instant donné. L'analyse de l'évolution des concentrations en fonction de l'orientation des vents apportera des éléments de compréhension majeurs.

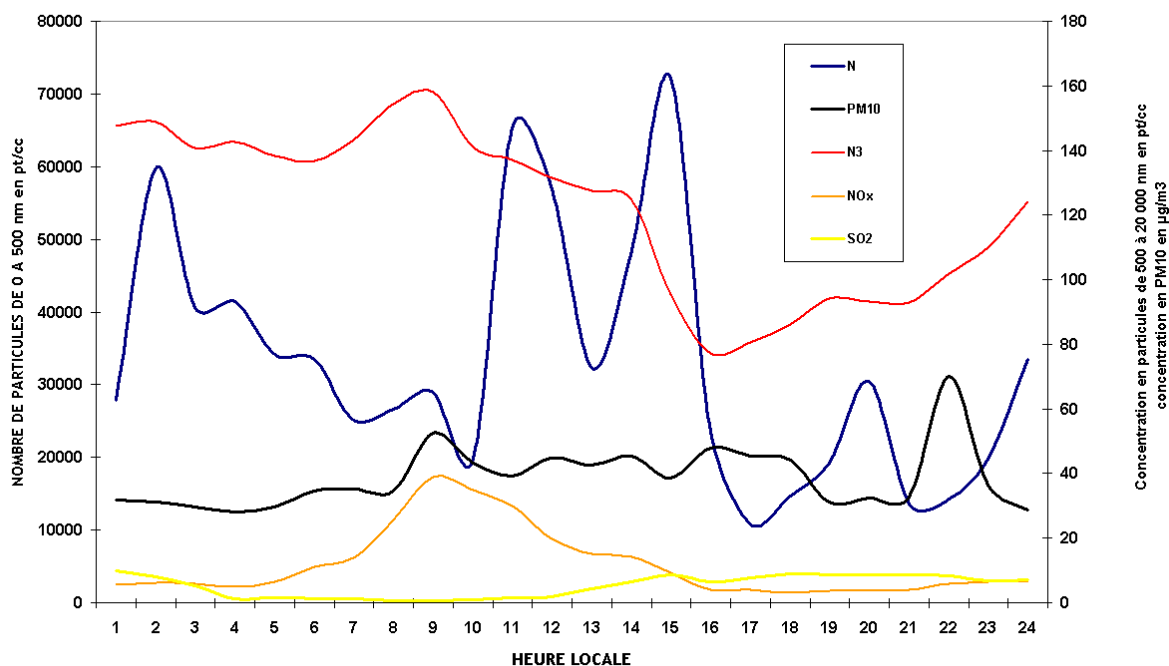


Figure 4.5 : profil journalier moyen – La Mède

#### 4.2.6 DISTRIBUTION EN TAILLE

La figure 4.6 fournit la distribution en taille moyenne observée lors de la campagne de La Mède.

Les caractéristiques suivantes peuvent être relevées :

1. en terme d'ordre de grandeur, une grande similitude avec les profils collectés jusqu'ici est observée;
2. une remontée extrêmement forte (facteur 100) dans la gamme des particules inférieures à 20 nm et dans la gamme 400 – 500 nm;

Il sera important de savoir si les deux traits marquants cités ci-dessus sont associés à des événements très précis comme ceux relevés fin juillet, ou à l'inverse ont un caractère plus courant.

L'analyse plus fine des événements (en fonction du vent) évoquée précédemment est également nécessaire ici.

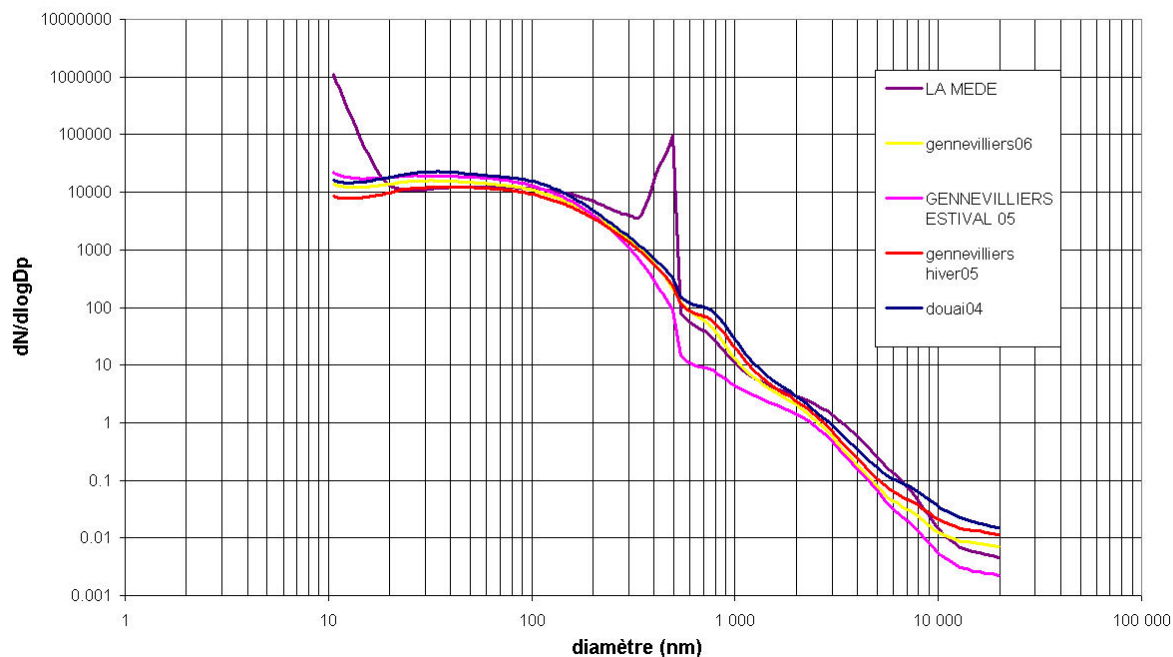


Figure 4.6 : distribution en taille moyenne sur les différentes campagnes

### 4.3 CONCLUSION SUR LA CAMPAGNE DE LA MEDE

Le nombre médian de particules mesuré à La station de La Mède est dans la gamme de ceux mesurés sur les sites de Gennevilliers et Douai. Ce nombre présente par contre une variabilité des concentrations très forte sur l'ensemble de la campagne (avec deux pics exceptionnels à presque 10 millions de particules par cc), et journalière, (avec une évolution non reproductible d'un jour sur l'autre). La relation entre l'évolution du nombre de particules et les autres paramètres (PM10 ou polluants gazeux) est aussi très différente de celle observée à Gennevilliers et Douai.

Le schéma de traitement des données développé jusqu'ici doit donc être modifié afin de renseigner l'évolution dans le temps de l'influence des différentes sources de particules. La première démarche sera d'analyser l'évolution du nombre de particules en fonction de l'origine des vents. Cela permettra en particulier de mieux connaître l'influence de la raffinerie située à proximité du site sur le nombre total de particules ultrafines, et des sources naturelles sur les particules supermicroniques (et donc les PM10). La collaboration avec AIRFOBEP est à poursuivre en ce sens.

## **5. ACTIVITE DE VEILLE**

L'activité de veille a consisté cette année à tester de nouvelles solutions métrologiques pour la mesure de la distribution en taille du nombre de particules (partie 5.1), et documenter l'approche métrologique de la distribution en taille de la "surface spécifique" des particules (partie 5.2).

### **5.1 ESSAIS DE COMPARAISON DE DEUX GRANULOMETRES (CONTRIBUTION EMD)**

Les outils les plus couramment utilisés actuellement pour la mesure de la granulométrie des particules ultrafines font partie de la gamme des SMPS de la marque TSI. D'autres appareillages sont disponibles sur le marché. Ainsi, le constructeur allemand GRIMM a récemment développé un granulomètre laser de type SMPS (pour une gamme de diamètre de 10 à 1100 nm), offrant ainsi une autre possibilité que la seule marque TSI. De même, le constructeur finlandais DEKATI propose une alternative intéressante pour la mesure en temps réel de la concentration et de la distribution granulométrique d'un aérosol, avec l'impacteur basse pression à détection électrique en temps réel ELPI. Cet appareil fonctionne sur la gamme 0,007  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$ . Un descriptif détaillé du principe de fonctionnement de ces 2 appareillages est présenté en annexe. Ce chapitre présente les résultats préliminaires de comparaisons entre ces 2 outils.

#### **5.1.1 MOYENS MIS EN OEUVRE**

##### **5.1.1.1 LE SMPS+C GRIMM**

Le système SMPS+C de Grimm (Photo 5.1) associe un analyseur de mobilité électrique (classificateur électrostatique modèle Universal Vienna DMA utilisant l'Américium 241 comme neutralisateur), à un compteur de noyaux de condensation (CNC modèle 5403 utilisant du butanol comme liquide de condensation). Deux types de DMA sont proposés, en fonction de la gamme de taille de particules ciblée (de 5 à 350 nm ou de 11 à 1100 nm).



Photo 5.1 : Le SMPS+C de Grimm (DMA à gauche et CNC à droite)

Le tableau 5.1 résume les principales caractéristiques de l'appareil :

<b>Gamme de particules mesurées</b>	De 10 à 1100 nm (répartis sur 256 canaux)
<b>Concentration minimale détectée</b>	$\approx 10^{-3}$ particules.cm <sup>-3</sup>
<b>Débit volumique d'utilisation</b>	3 L.min <sup>-1</sup>
<b>Température &amp; Humidité Relative d'utilisation</b>	De 10 à 30°C / de 5 à 95 % HR
<b>Temps d'acquisition</b>	5 minutes (balayage de la totalité de la gamme)
<b>Dimensions ( H x L x P en cm)</b>	26 x 29 x 11
<b>Poids (kg)</b>	12
<b>Prix (€ HT)</b>	60 000

Tableau 5.1 : Principales caractéristiques du SMPS+C de Grimm

L'inconvénient majeur est la source radioactive, nécessitant une autorisation de commercialisation pour le distributeur français ECOMESURE (actuellement en cours) et une autorisation à détention pour l'utilisateur (assujettie à l'autorisation précédente).

## 5.1.1.2 L'ELPI DEKATI

L'ELPI (Photo 5.2) est actuellement le seul granulomètre permettant d'obtenir en temps réel la concentration et la distribution granulométrique d'un aérosol. Il utilise le principe de séparation aérodynamique des poussières par impaction en cascade, couplé à un système de détection en temps réel du nombre de poussières impactées sur chacun de ses 12 étages. Cette distribution peut être en nombre, en surface, en volume et même en masse si l'on connaît la densité de l'aérosol. Cette caractérisation s'effectue dans la gamme 0,007  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$ . L'ELPI recueille les poussières sur des substrats de collection qui peuvent être analysés a posteriori pour la recherche des métaux lourds, des HAP...

Le ELPI offre donc une potentialité intéressante pour des domaines variés tels que l'aérosol atmosphérique ou les aérosols de combustion (une grande fraction de cet aérosol étant submicronique). Il est actuellement principalement utilisé en France pour l'étude de la concentration et de la granulométrie des particules automobiles.

Le tableau suivant 5. 2 résume ses principales caractéristiques :

<b>Gamme de particules mesurées</b>	De 7 nm à 10 $\mu\text{m}$ (répartis sur 13 étages dont 12 avec détection électrique)
<b>Concentration minimale détectée</b>	$\approx 100 \text{ particules.cm}^{-3}$
<b>Débit volumique d'utilisation</b>	10 L.min <sup>-1</sup>
<b>Température &amp; Humidité Relative d'utilisation</b>	De 5 à 70°C / de 5 à 75 % HR
<b>Temps d'acquisition</b>	1 seconde
<b>Dimensions ( H x L x P en cm)</b>	57 x 40 x 23
<b>Poids (kg)</b>	35
<b>Prix (€ HT)</b>	45 000

Tableau 5.2 : Principales caractéristiques de l'ELPI de Dekati



Photo 5.2 : l'ELPI de DEKATI

### 5.1.2 RESULTATS DE COMPARAISON

Une comparaison entre les 2 appareils a été effectuée en les mettant en parallèle en air intérieur et extérieur. En air intérieur (air du laboratoire de l'EMD), les appareils ont été utilisés directement dans la pièce pendant quelques heures. En air extérieur, les appareils ont été placés dans l'abri autonome sur le site de l'Ecole des Mines de Douai (cf. photo 5.3), la connection à l'air ambiant extérieur s'effectuant à l'aide d'une ligne de prélèvement individuelle (cf. photo 5.4). Il est à noter que le SMPS+C a été utilisé sans sa source radioactive, en partant de l'hypothèse qu'un aérosol troposphérique ambiant (dans des conditions de prélèvement suffisamment éloignées des sources et à des niveaux de concentrations peu élevés) est à l'équilibre de Boltzmann.



Photo 5.3 : Vue d'ensemble de l'abri autonome sur le site de mesure de l'EMD



Photo 5.4 : Lignes d'échantillonnage des appareils en comparaison extérieure

Concernant l'ELPI, 12 concentrations (en nombre de particules/cm<sup>3</sup>) sont délivrées, 1 par étage caractérisé par son seuil de coupure D<sub>50%</sub> (cf. tableau 5.3) :

Etage n°	D <sub>50%</sub> (nm)
1	7
2	28,4
3	55,3
4	93,4
5	157
6	266
7	387
8	620
9	958
10	1620
11	2420
12	4030

Tableau 5.3: Caractéristiques des étages de l'impacteur ELPI de Dekati

S'agissant du SMPS+C, 44 concentrations sont données, 1 par canal caractérisé par sa limite haute de classe granulométrique (cf. tableau 5.4) :

Canal n°	Limite de classe (nm)	Canal n°	Limite de classe (nm)	Canal n°	Limite de classe (nm)	Canal n°	Limite de classe (nm)
1	11,1	12	29,6	23	82,8	34	271,8
2	12,1	13	32,4	24	91,5	35	307,4
3	13,2	14	35,5	25	101,1	36	348,9
4	14,5	15	38,9	26	111,9	37	397,4
5	15,8	16	42,6	27	124,1	38	454,3
6	17,3	17	46,8	28	137,8	39	521
7	18,9	18	51,3	29	153,4	40	599,5
8	20,6	19	56,4	30	171,1	41	692,1
9	22,6	20	62	31	191,3	42	801,4
10	24,7	21	68,2	32	214,4	43	930,5
11	27	22	75,1	33	241	44	1083,3



Tableau 5.4 : Caractéristiques des canaux de mesure du SMSP+C de GRIMM

Pour pouvoir comparer les résultats, les canaux du SMPS+C ont été rassemblés en tranches :

- tranche 1 : somme des canaux 1 à 12
- tranche 2 : somme des canaux 13 à 19
- tranche 3 : somme des canaux 20 à 24
- tranche 4 : somme des canaux 25 à 29
- tranche 5 : somme des canaux 30 à 34
- tranche 6 : somme des canaux 35 à 37
- tranche 7 : somme des canaux 38 à 40
- tranche 8 : somme des canaux 41 à 43
- tranche 9 : canal 44

Les résultats de comparaison sont donnés par les figures 1 à 8 (prélèvement de 4 h en air intérieur) et par les figures 9 à 14 (prélèvement de 32 h en air extérieur).

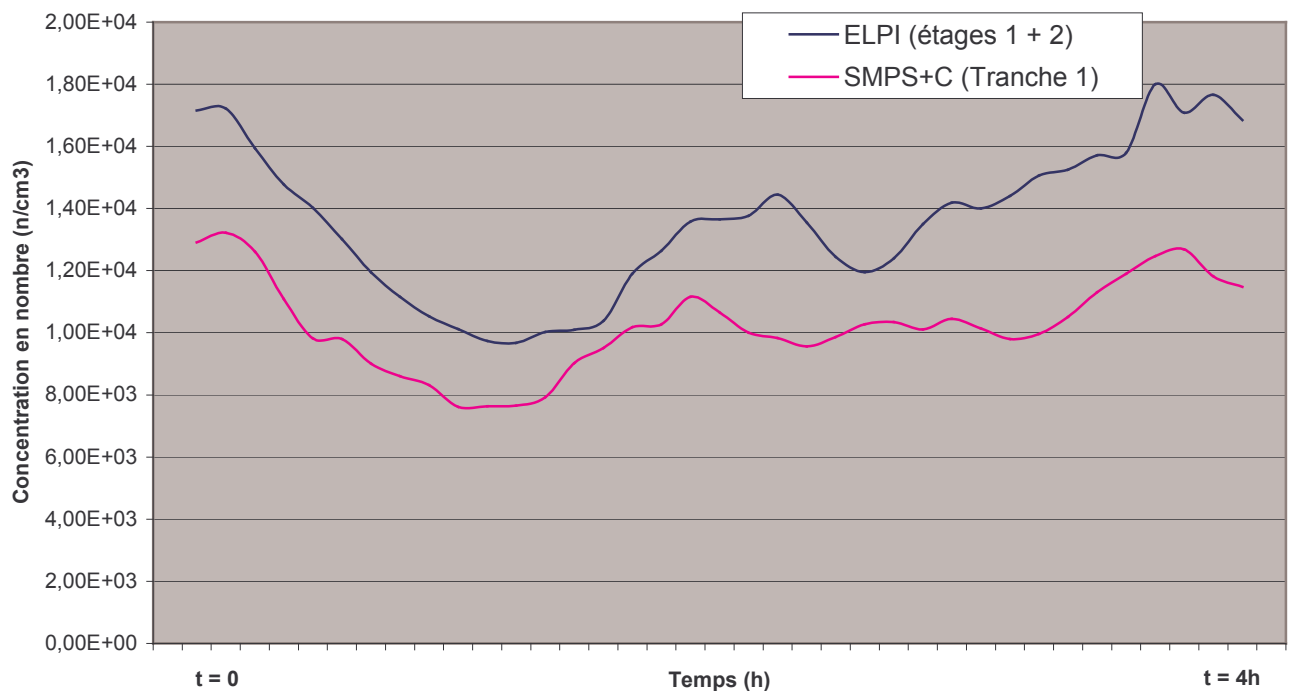


Figure 1 : Suivi temporel de la concentration en nombre mesurée par l'ELPI et le SMPS+C dans la gamme 10 à 30 nm (prélèvement de 4 h en air intérieur)

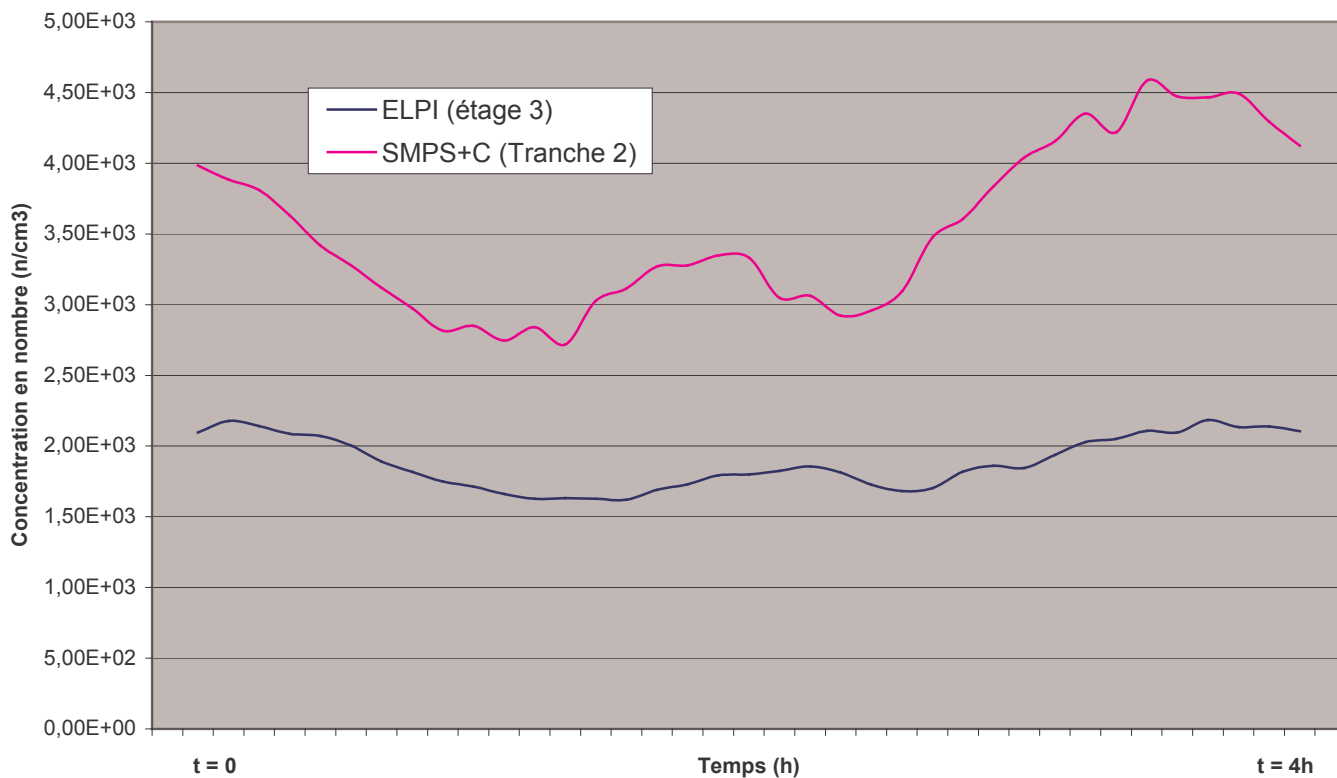


Figure 2 : Suivi temporel de la concentration en nombre mesurée par l'ELPI et le SMPS+C dans la gamme 30 à 60 nm (prélèvement de 4 h en air intérieur)

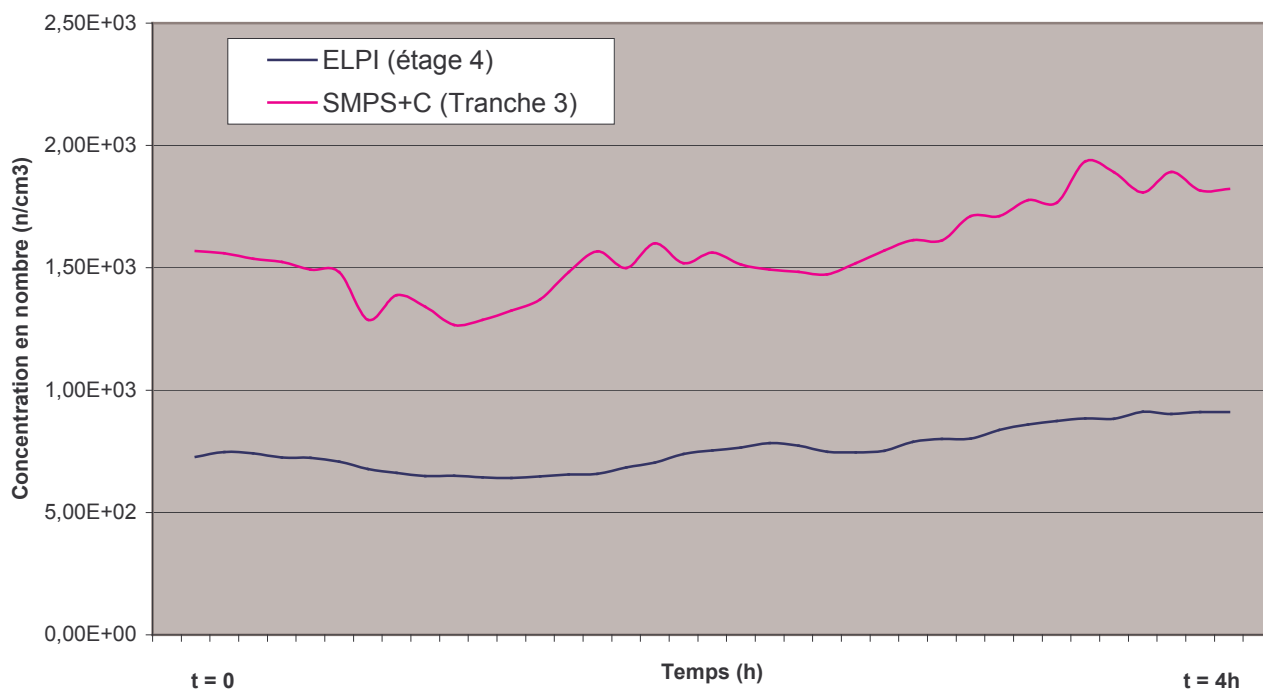


Figure 3 : Suivi temporel de la concentration en nombre mesurée par l'ELPI et le SMPS+C dans la gamme 60 à 100 nm (prélèvement de 4 h en air intérieur)

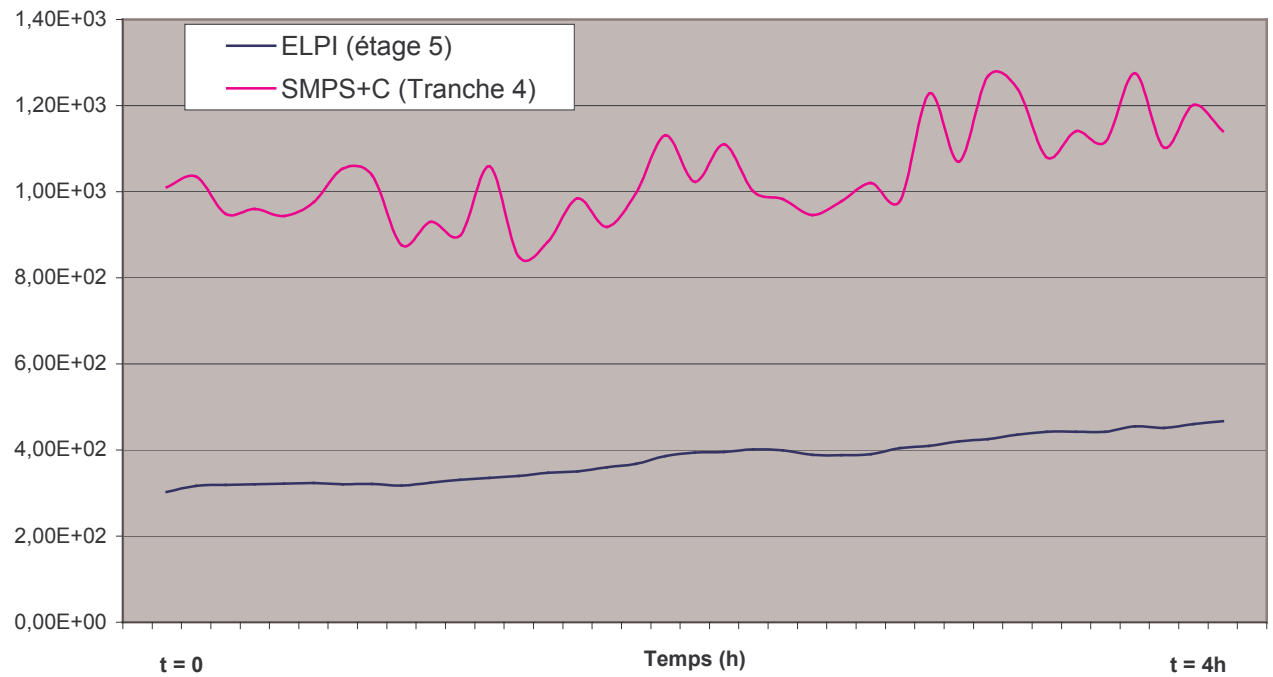


Figure 4 : Suivi temporel de la concentration en nombre mesurée par l'ELPI et le SMPS+C dans la gamme 100 à 150 nm (prélèvement de 4 h en air intérieur)

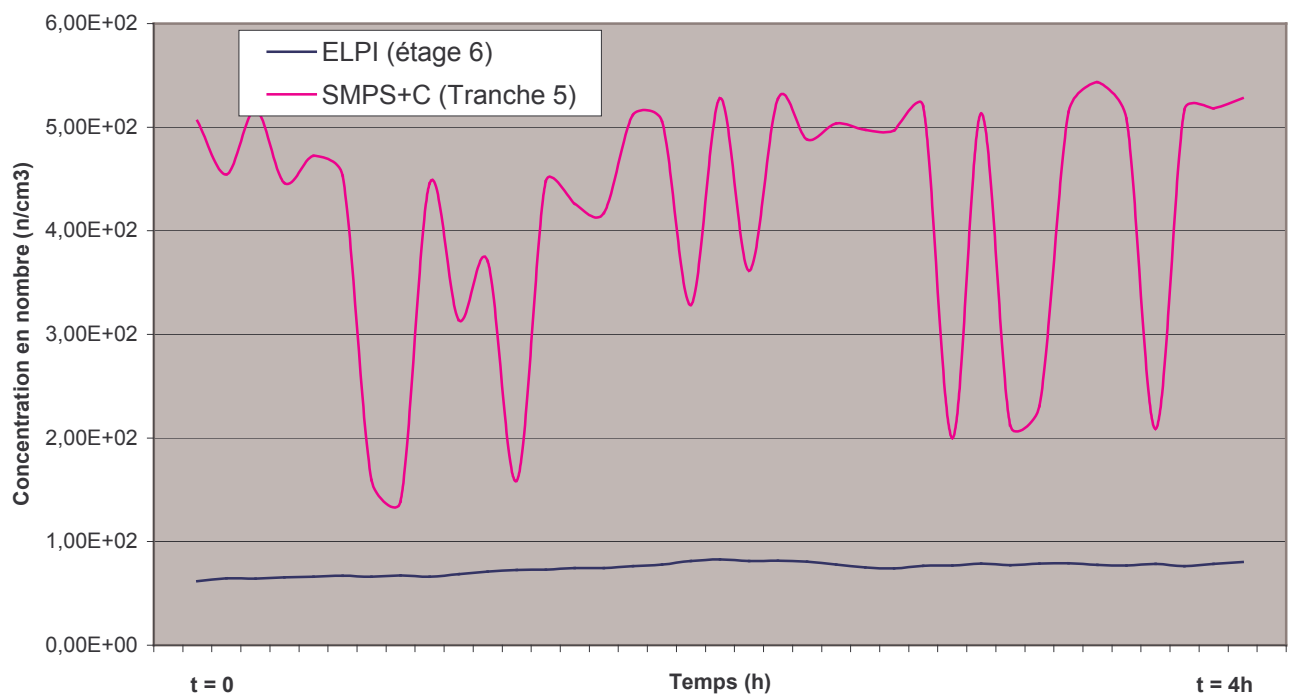


Figure 5 : Suivi temporel de la concentration en nombre mesurée par l'ELPI et le SMPS+C dans la gamme 150 à 270 nm (prélèvement de 4 h en air intérieur)

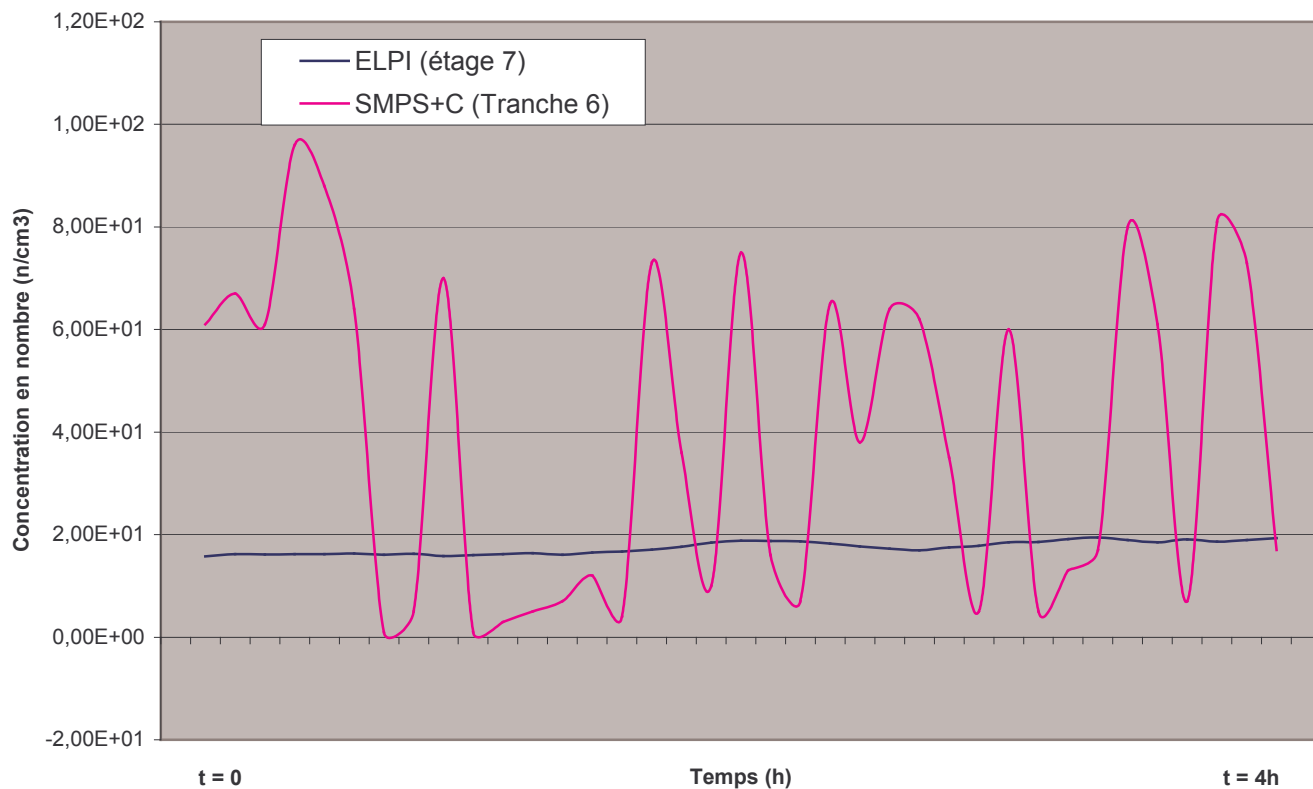


Figure 6 : Suivi temporel de la concentration en nombre mesurée par l'ELPI et le SMPS+C dans la gamme 300 à 400 nm (prélèvement de 4 h en air intérieur)

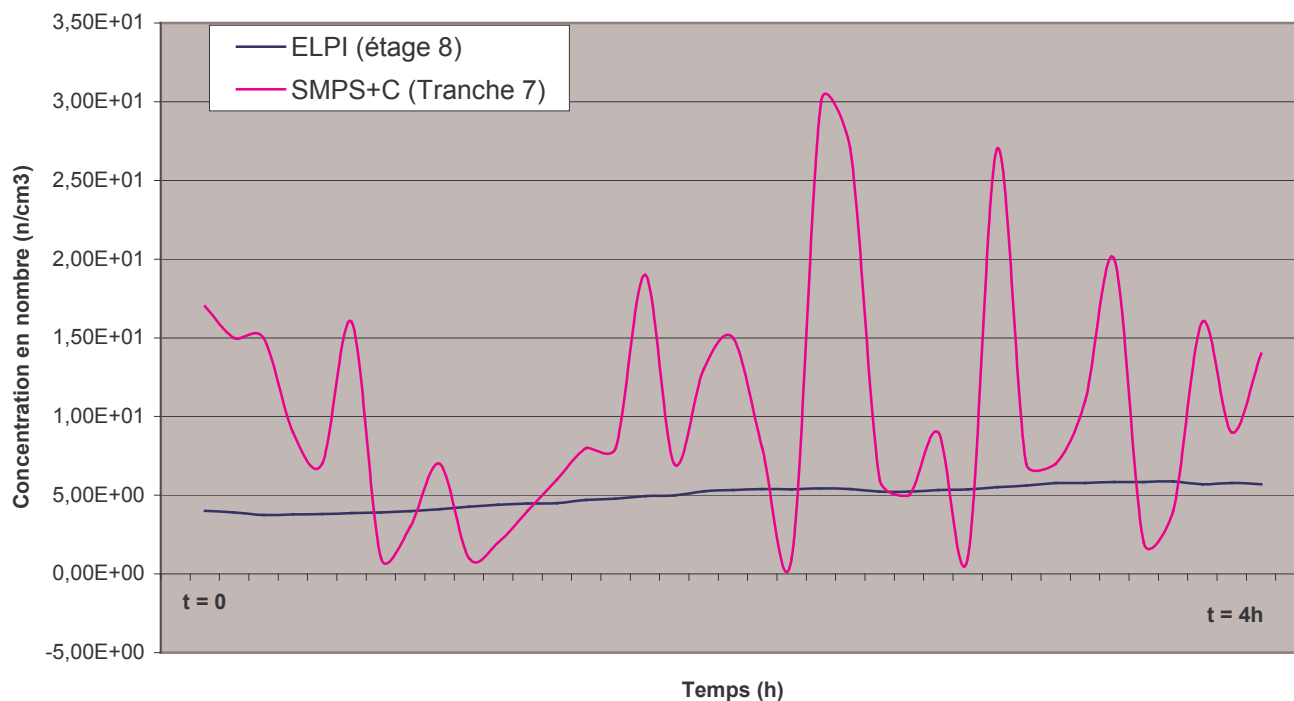


Figure 7 : Suivi temporel de la concentration en nombre mesurée par l'ELPI et le SMPS+C dans la gamme 450 à 600 nm (prélèvement de 4 h en air intérieur)

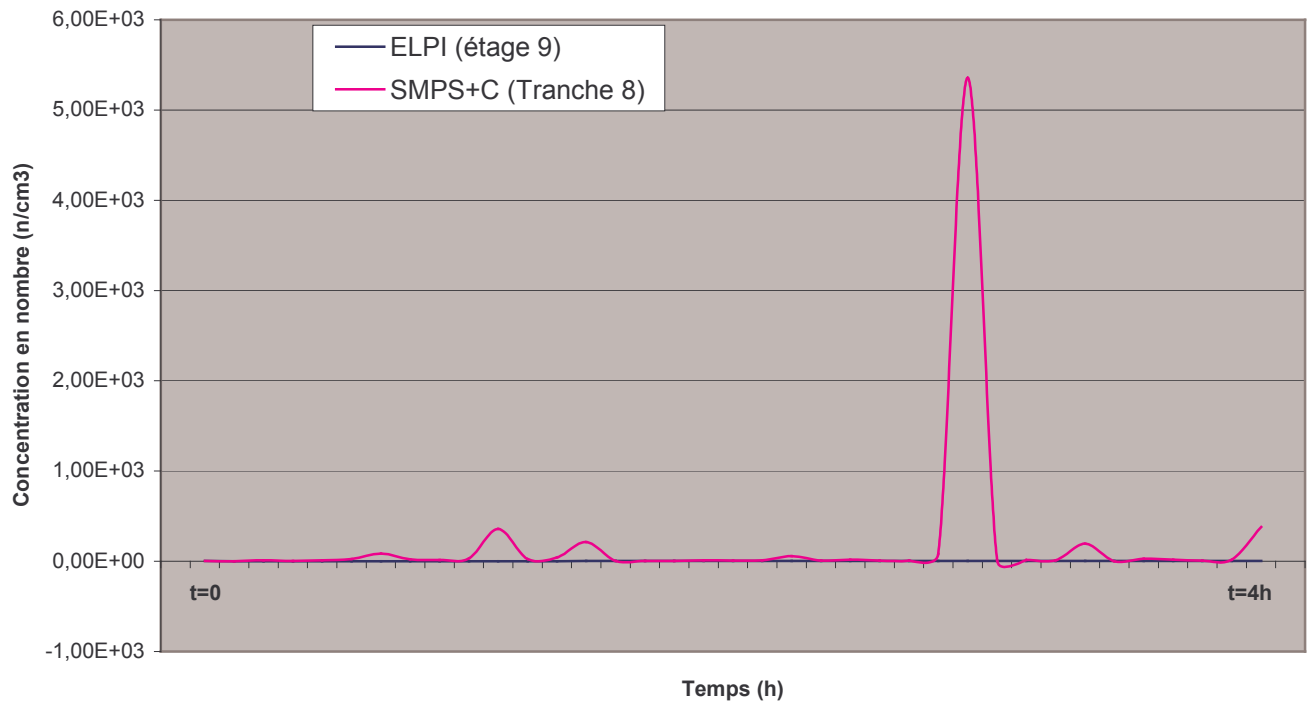


Figure 8 : Suivi temporel de la concentration en nombre mesurée par l'ELPI et le SMPS+C dans la gamme 690 à 930 nm (prélèvement de 4 h en air intérieur)

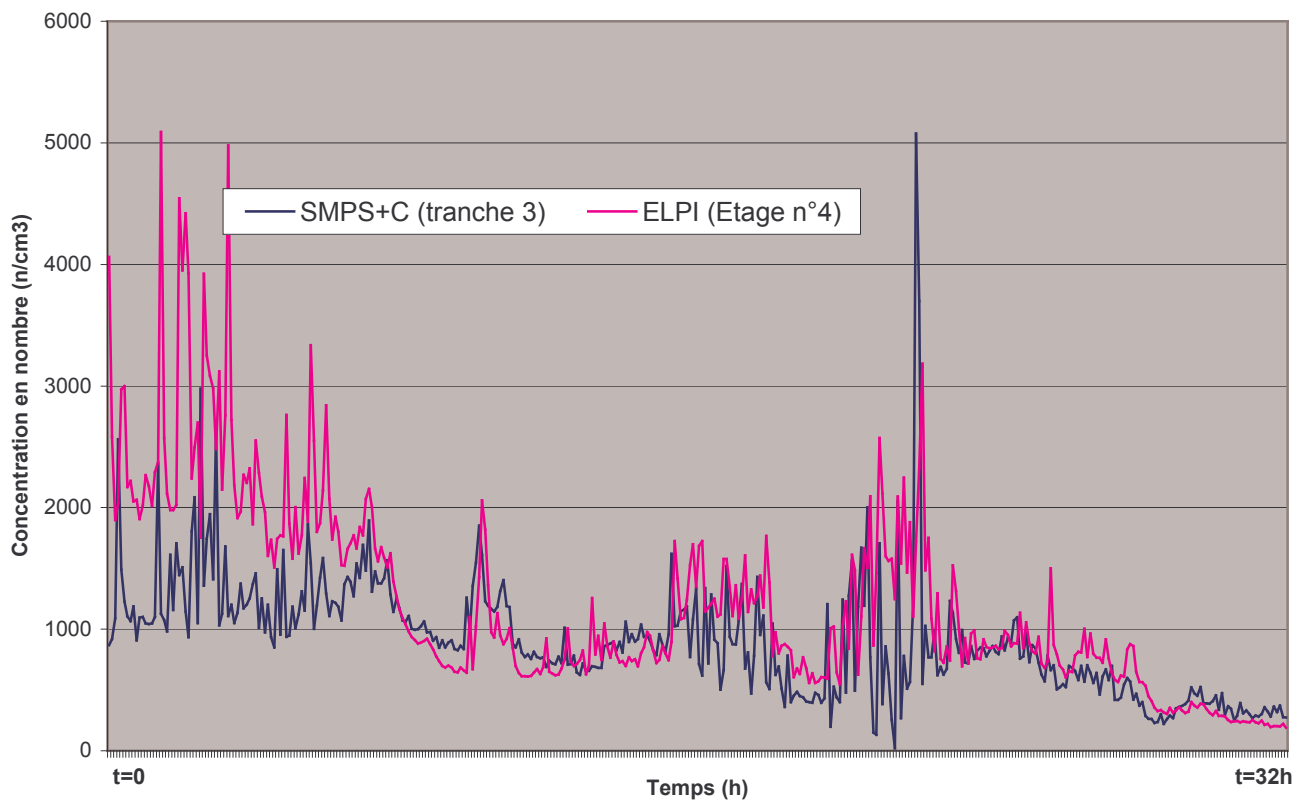


Figure 9 : Suivi temporel de la concentration en nombre mesurée par l'ELPI et le SMPS+C dans la gamme 60 à 90 nm (prélèvement de 32 h en air extérieur)

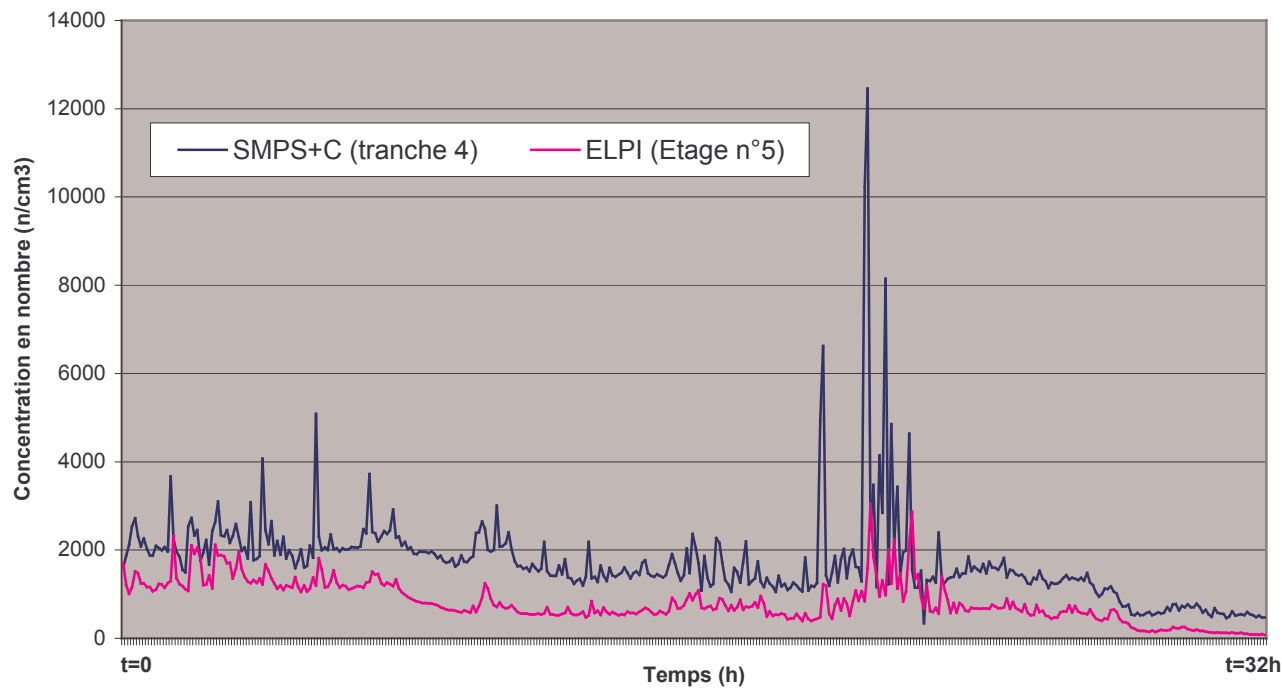


Figure 10 : Suivi temporel de la concentration en nombre mesurée par l'ELPI et le SMPS+C dans la gamme 100 à 150 nm (prélèvement de 32 h en air extérieur)

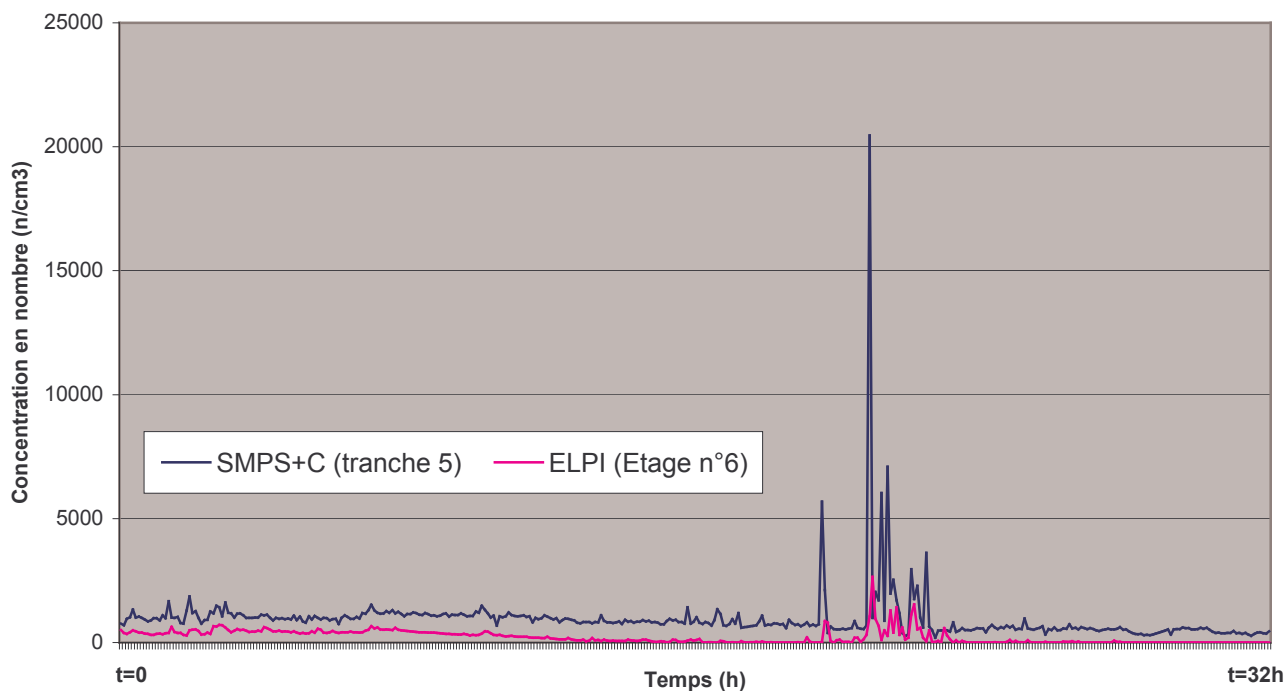


Figure 11 : Suivi temporel de la concentration en nombre mesurée par l'ELPI et le SMPS+C dans la gamme 170 à 270 nm (prélèvement de 32 h en air extérieur)

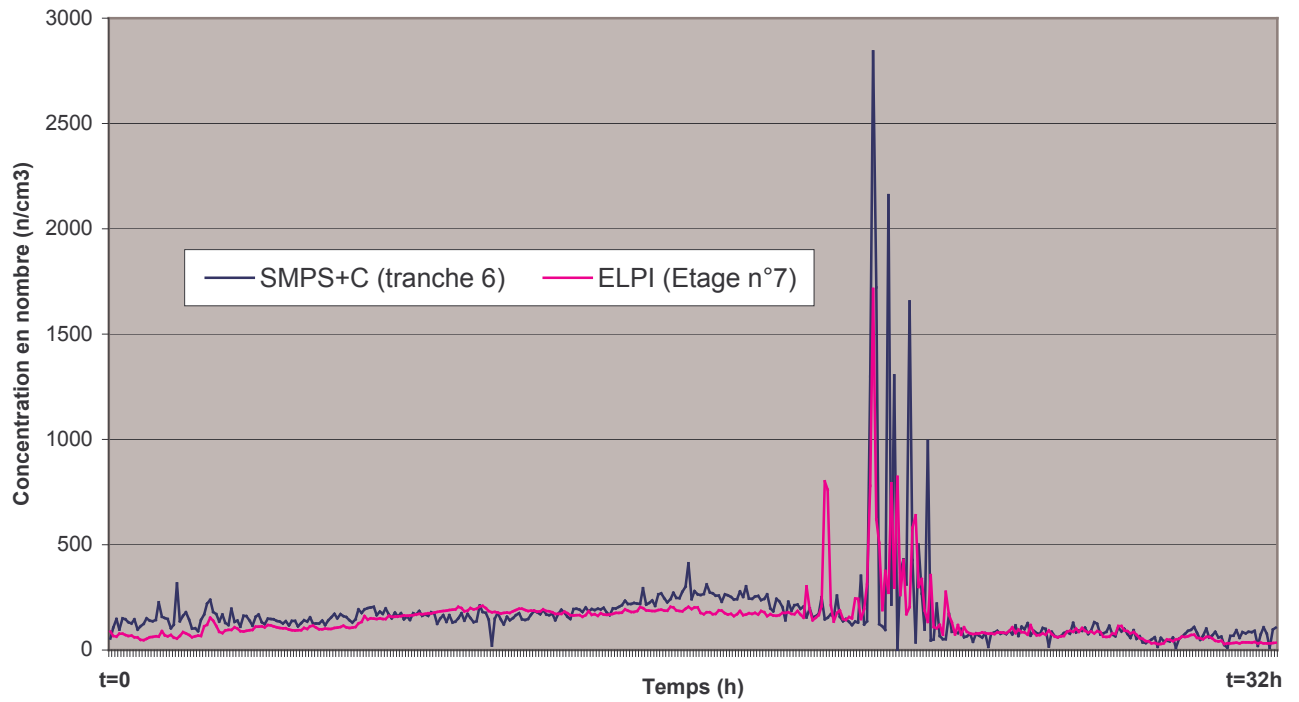


Figure 12 : Suivi temporel de la concentration en nombre mesurée par l'ELPI et le SMPS+C dans la gamme 300 à 400 nm (prélèvement de 32 h en air extérieur)

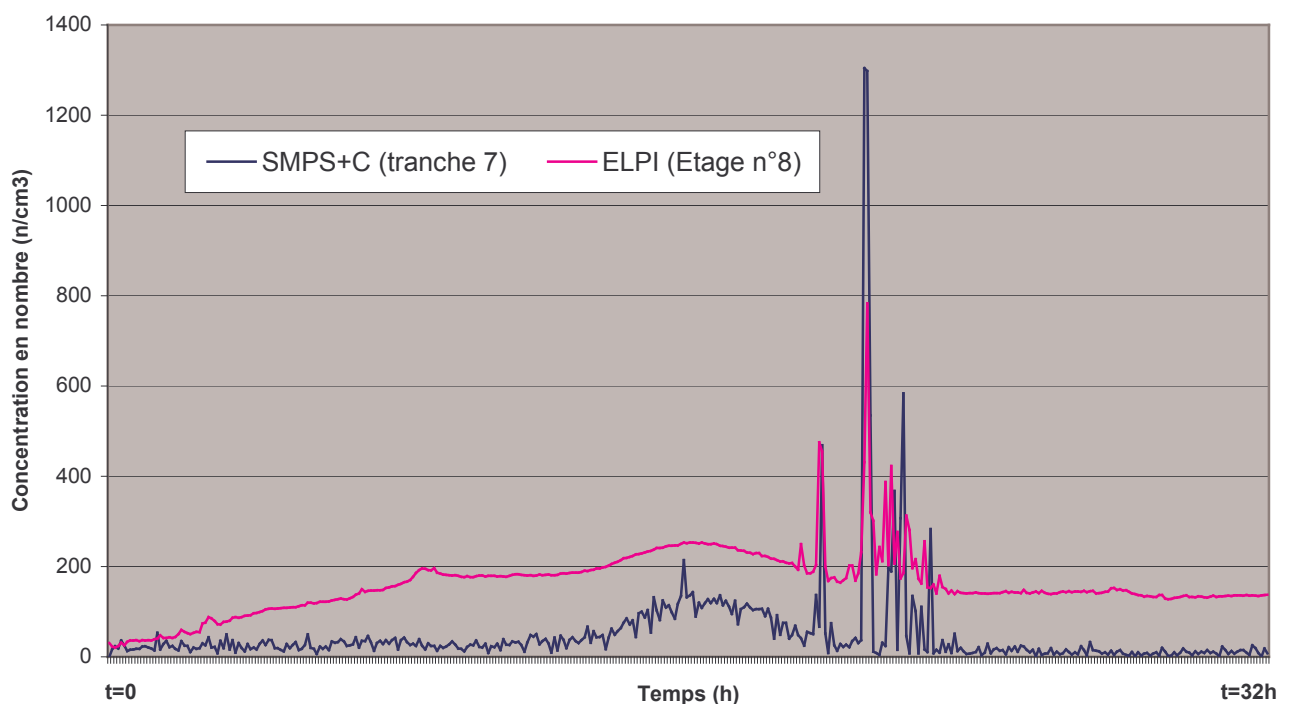


Figure 13 : Suivi temporel de la concentration en nombre mesurée par l'ELPI et le SMPS+C dans la gamme 450 à 600 nm (prélèvement de 32 h en air extérieur)

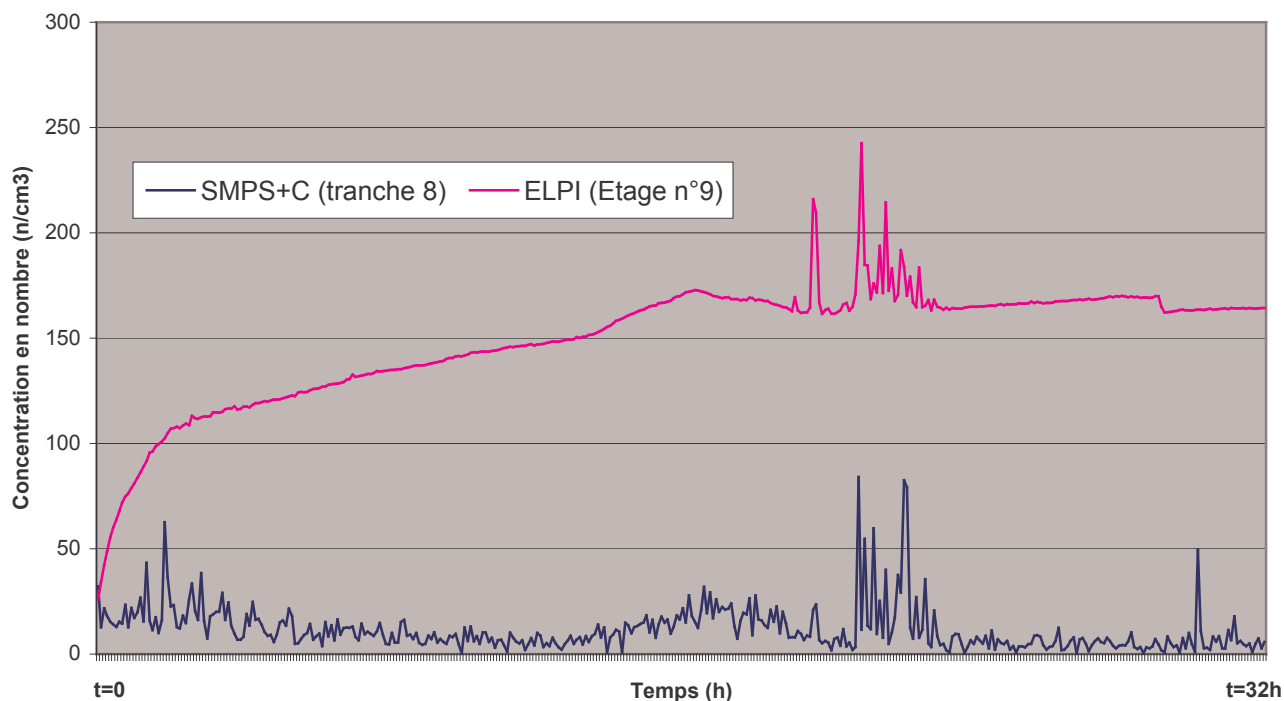


Figure 14 : Suivi temporel de la concentration en nombre mesurée par l'ELPI et le SMPS+C dans la gamme 690 à 930 nm (prélèvement de 32 h en air extérieur)

Les appareils sont globalement en phase pour les fractions granulométriques comprises entre 60 et 900 nm permettant aux 2 systèmes une bonne identification des pointes de pollution en nombre. Par contre, l'ELPI semble pénalisé par une faible sensibilité (absence de détection en dessous d'une concentration de l'ordre de 200 p/cm<sup>3</sup>). Que ce soit en intérieur ou air extérieur, l'ELPI semble également sous-estimer les particules au dessus de 100 nm. En parallèle, le SMPS+C montre une dynamique rapide associée à une forte sensibilité sur les tranches granulométriques étudiées.

Le tableau 5.5 rassemble les valeurs du coefficient de corrélation, pour l'ensemble des différentes tranches granulométriques mesurées en air extérieur:

R	ELPI E4	ELPI E5	ELPI E6	ELPI E7	ELPI E8	ELPI E9
SMPS+C T3	0,572					
SMPS+C T4		0,623				
SMPS+C T5			0,251			
SMPS+C T6				0,34		
SMPS+C T7					0,612	
SMPS+C T8						0,245

Tableau 5.5 : Etude de corrélation entre les différentes tranches granulométriques exploitables (air extérieur)



En conclusion, un décalage est observé entre les 2 appareillages. Les principales causes pouvant être évoquées sont les suivantes :

- le manque de sensibilité de l'ELPI à de faibles niveaux de concentration (typiquement en dessous de 1000 p/cc)
- l'absence de source radioactive pour le SMPS+C. Dans ce cas, l'équilibre de charge de l'aérosol n'est pas atteint (c'est à dire que l'aérosol n'est pas globalement neutre). Les particules pouvant alors porter des charges électriques, leur comportement peut être influencé par ces charges. En effet, l'état de charge de chaque particule n'étant pas maîtrisé, la mesure de la mobilité électrique de chaque particule est altérée car elle dépend notamment de sa charge donc de son diamètre. Le comptage peut donc être biaisé dans le résultat final de l'algorithme de calcul et entraîner une sous-estimation des mesures par le SMPS+C, notamment pour les particules supérieures à 500 nm (la probabilité qu'une particule porte une à plusieurs charges augmentant avec la taille).

### **5.1.3 CONCLUSION**

La comparaison entre les 2 systèmes de caractérisation des particules (Granulomètre laser SMPS+C de GRIMM, impacteur en cascade basse pression à détection électrique ELPI de DEKATI) a montré une certaine convergence sur les variations temporelles de distribution en taille de l'aérosol, avec cependant des écarts au niveau de la concentration en nombre. Sur les différentes tranches granulométriques pour lesquelles les données ont pu être exploitées, à partir de la régression linéaire classique sur la concentration en nombre entre le SMPS+C et l'ELPI, le coefficient de corrélation R varie entre 0,25 et 0,62.

Le manque de sensibilité de l'ELPI peut être en cause car il n'a pas été testé dans le domaine de concentration qui lui convient, c'est à dire à des niveaux de concentration un peu plus élevés que ceux rencontrés en site urbain dense (de manière générale, le principe de détection de l'ELPI est avant tout efficace pour des concentrations supérieures à 1000 p/cc). La typologie de site est donc un point à prendre en considération si on cherche à utiliser cet outil.

Concernant le SMPS+C, cet appareil facile d'utilisation est capable de détecter en continu et en temps réel des particules de 10 à 1100 nanomètres de diamètre avec une dynamique de réponse permettant une identification des phénomènes de pointe. Il nécessite obligatoirement une source radioactive pour la justesse du comptage, le soumettant alors aux contraintes réglementaires nationales, pour le distributeur comme pour l'utilisateur.

## **5.2 MESURE DE SURFACE SPECIFIQUE (CONTRIBUTION INERIS)**

De récents travaux ([Oberdörster, 2001], [Moshhammer & Neuberger, 2003], etc...) ont montré que la toxicité des nanoparticules était principalement corrélée à leur surface spécifique (ou surface active). La surface spécifique des particules représente la fraction de leur surface géométrique directement en contact avec la phase gazeuse de l'air environnant.

La surface spécifique est donc un paramètre "émergeant" pour évaluer l'exposition aux nanoparticules. A ce titre, il est nécessaire de construire au sein du LCSQA une compétence autour de ce paramètre.

Un rapide état de l'art sur la mesure de la surface spécifique est dressé dans le paragraphe 5.2.1, puis une comparaison entre deux méthodes de mesure de ce paramètre testée in-situ est proposée dans le paragraphe 5.2.2.

### **5.2.1 MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE : ETAT DE L'ART**

La technique de référence pour la mesure de la surface spécifique des poudres consiste en l'adsorption physique d'un gaz sur la matière cible (méthode BET par exemple, [Brunauer et al. 1938]). Cependant, cette technique nécessite une quantité importante de matière, et les mesures sont influencées par la porosité et les caractéristiques d'adsorption du gaz utilisé. Elle n'est donc pas adaptée pour les particules ultrafines [Witschger et Fabries, 2005].

Relativement peu de techniques permettent de mesurer la surface spécifique des particules dans l'air ambiant. L'Epiphaniomètre (EPI) fut le premier instrument mis au point pour cette mesure [Baltensperger et al., 1988], mais il nécessite une source radioactive, également source de problèmes pour une utilisation quotidienne.

De plus, cette technique est relativement complexe et bien qu'elle soit très sensible, sa résolution temporelle est faible (environ 5 min).

Un instrument plus récent, le DCE (Diffusion Charger-Electrometer), est présenté de façon plus détaillée en annexe avec l'appareil Aerotrak 9000. Il présente une alternative potentiellement prometteuse pour la mesure de la surface spécifique des nanoparticules. En effet, bien que moins sensible que l'EPI, cette technique basée sur l'attachement d'une charge électrique sur les particules permet une mesure en temps réel et ne pose pas le problème de la source radioactive. De plus, des études en laboratoire ont montré que ce type d'appareil fournissait une bonne estimation de la surface spécifique pour des particules d'argent de diamètre inférieur à 100nm. [Ku and Maynard 2005, 2006]. Des évaluations de la technique en conditions réelles sont en cours, notamment au sein du NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health).

Une approche différente des techniques de mesure directe citées précédemment est d'estimer la surface spécifique à partir de la distribution granulométrique en nombre des particules [Woo et al. 2001].

### **5.2.2 ESSAI PRELIMINAIRE EN AIR AMBIANT : COMPARAISON ENTRE SMPS ET NSAM**

Afin d'évaluer l'efficacité de la technique du DCE pour la mesure de la surface spécifique des particules, l'INERIS a testé en février 2006 un appareil commercialisé par TSI, le Nanoparticle Surface Area Monitor 3550 (NSAM), qui est, en réalité, le prédécesseur de l'Aerotrak 9000 présenté en annexe. Cette évaluation a été réalisée par une campagne de mesure d'une durée de 7 jours sur le site urbain de Gennevilliers (AIRPARIF).

Le NSAM ne mesure pas la surface totale des particules présentes dans l'air mais uniquement la fraction de cette surface correspondant aux particules qui vont se

déposer, soit dans la région Trachéo-Bronchiale (mode TB), soit dans la région Alvéolaire (mode A) de l'appareil respiratoire humain.

Les mesures fournies par le NSAM, obtenues en mode A, ont été comparées aux valeurs de la surface spécifique estimées à partir de la distribution en nombre mesurée simultanément par un granulomètre du type SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer). Cette estimation nécessite de faire quelques hypothèses notamment en ce qui concerne la géométrie des particules [Maynard & Zimmer, 2002]. L'hypothèse principale est de considérer des particules parfaitement sphériques.

Les résultats de cette comparaison sont présentés dans les figures 5.15 et 5.16 Les conventions suivantes ont été utilisées pour les valeurs obtenues à partir des données fournies par le SMPS :

- N1 = Concentration en nombre des particules ultrafines
- ds N1 = estimation de la surface spécifique pour la gamme des particules ultrafines (10 à 100 nm) à partir du SMPS

La figure 5.15 montre la corrélation entre la concentration en nombre des particules ultrafines mesurée par le SMPS (N1) et la surface spécifique de ces particules fournie par le NSAM (Running average) au cours d'une journée. Les deux courbes évoluent de façon identique, ce qui tend à prouver que les mesures effectuées par ces deux instruments lors de cette campagne réagissent de manière similaire aux variations de l'aérosol ultrafin.

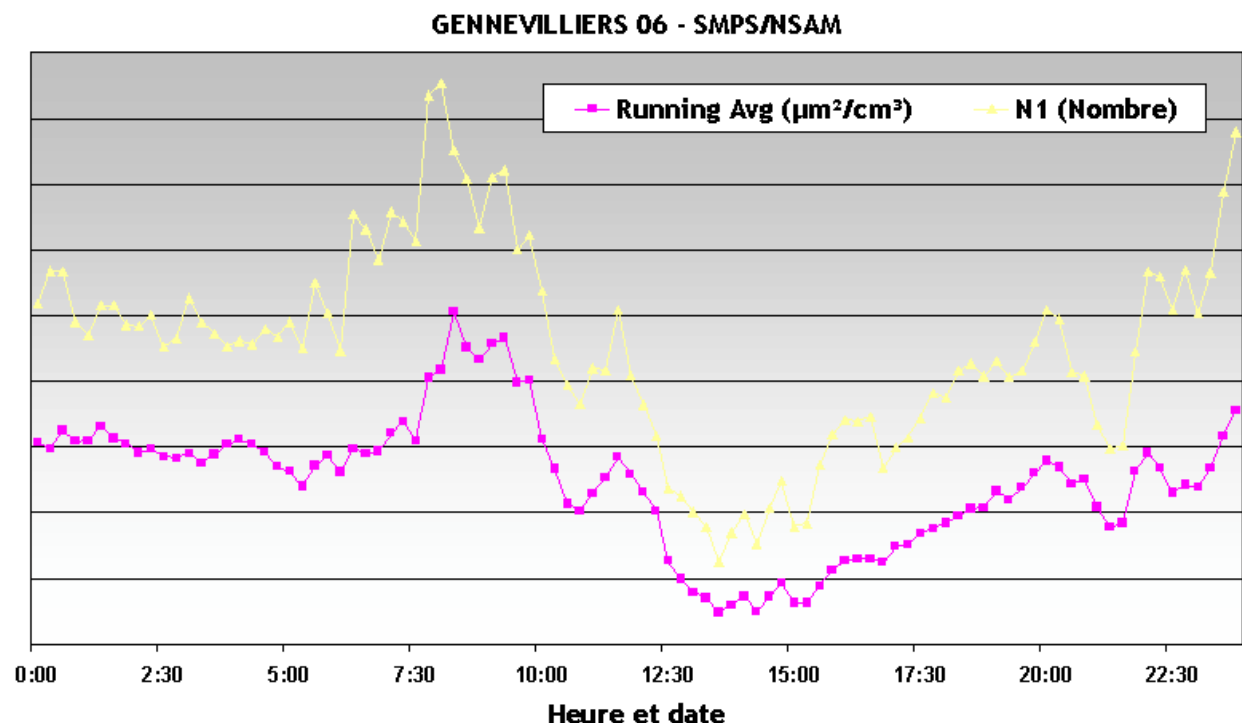


Figure 5.15 : Comparaison entre les variations de la concentration en nombre (SMPS) et la surface spécifique (NSAM) pour les particules ultrafines

De la même façon, on peut voir sur la figure 5.16 que les valeurs de la surface spécifique fournies par le NSAM et calculées à partir des mesures du SMPS sont très bien corrélées ( $R^2 = 0,9$ ). Cependant, on note également qu'elles varient beaucoup d'un instrument à l'autre. On remarque ainsi que la valeur évaluée à partir du SMPS (particules considérées sphériques) est systématiquement supérieure, d'un facteur 3, par rapport à la valeur de la surface spécifique donnée par le NSAM pour les particules ultrafines.

Cette différence est d'autant plus surprenante que la surface spécifique d'une particule non-sphérique (état plus "probable" d'une particule dans un aérosol urbain) est supposée être plus importante que la surface géométrique d'une particule sphérique de diamètre équivalent.

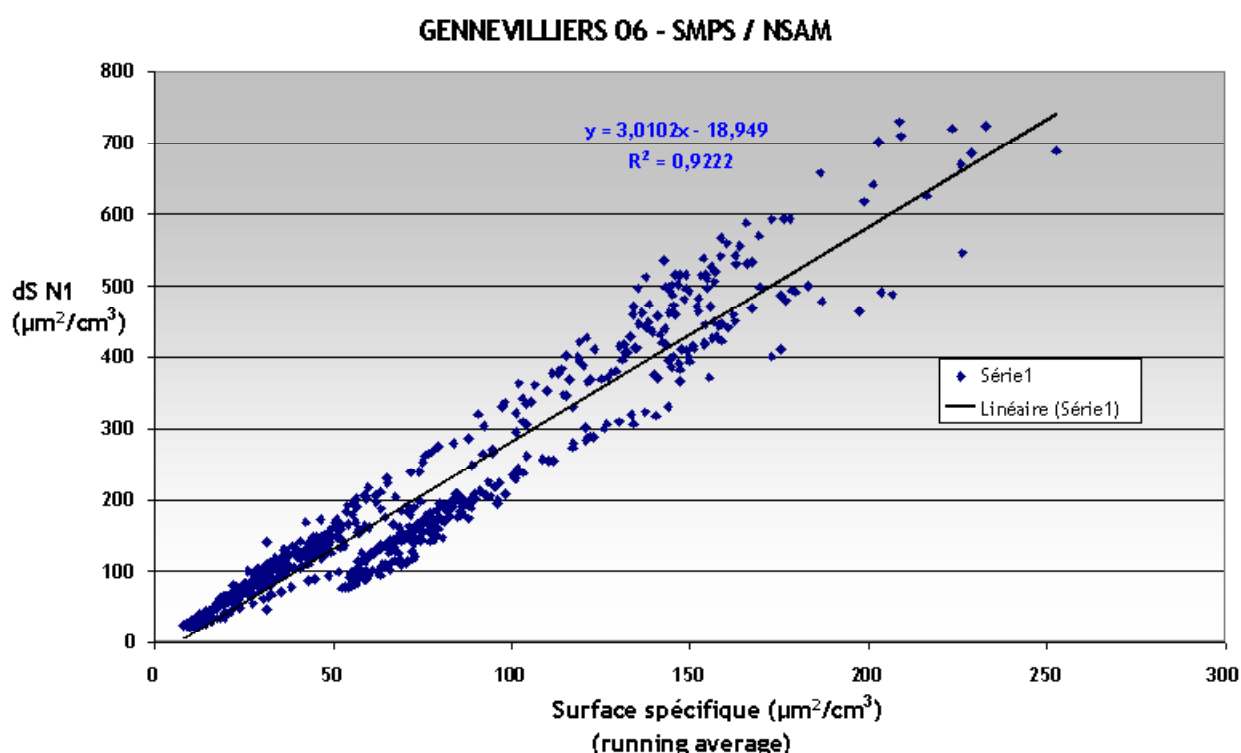


Figure 5.16 : Comparaison entre SMPS et NSAM pour les particules ultrafines (10 à 100 nm)

Par conséquent, il semblerait que le NSAM n'ait pas réellement mesuré la surface spécifique des particules ultrafines de l'aérosol considéré. Dans ces conditions, les valeurs obtenues semblent refléter le taux d'attachement de cations sur l'aérosol ultrafin, sans pour autant permettre d'estimer la surface spécifique.

Ce taux d'attachement serait dès lors sensible à la nature des particules, ce qui expliquerait pourquoi l'étude en laboratoire menée par Ku et Maynard sur un appareil du même type, avec des particules métalliques (argent), a abouti à la conclusion que la mesure était concluante.

Cependant, même si la mesure effectuée n'est pas réellement celle de la surface spécifique de l'aérosol ultrafin, l'information apportée par le NSAM semble être un bon indicateur de l'exposition aux particules ultrafines. C'est pourquoi il sera intéressant de poursuivre l'évaluation de la technique du DCE pour la mesure de la surface spécifique des particules.

### **5.2.3 CONCLUSION SUR LA SURFACE SPECIFIQUE**

Il existe actuellement de nombreux débats sur les paramètres pertinents à mesurer pour déterminer l'impact sanitaire des particules. S'il est acquis que la distribution en taille du nombre de particules est un paramètre probablement plus adapté aux aspects sanitaires que la concentration massique, de nombreux travaux montrent que la surface spécifique pourrait aussi être l'un des paramètres les plus pertinents.

La comparaison entre les deux méthodes (NSAM et estimation à partir de la mesure de granulométrie par SMPS) montre qu'il existe :

- un très bonne coévolution des deux jeux de données obtenus,
- un facteur 3 entre les surfaces spécifiques estimées par SMPS et mesurée par NSAM

Il reste donc un travail important à effectuer en ce qui concerne la mesure de la surface spécifique des particules ultrafines. Il est nécessaire de progresser sur la connaissance des propriétés électriques des particules ultrafines (loi de charge au dessous de 20 nm, particules naturellement chargées) et d'améliorer la sensibilité des électromètres utilisés pour la mesure.

## **6. CONCLUSION GENERALE**

La surveillance des particules est actuellement au cœur de profondes réflexions scientifiques : un nombre croissant d'études sanitaires, tant au niveau de la toxicologie que, désormais, de l'épidémiologie, montrent que le paramètre "concentration massique" (actuellement suivi en Europe et donc en France) n'est probablement pas le plus pertinent pour la caractérisation des impacts sanitaires. La cause, clairement identifiée, en est que la concentration massique de particules (guidée par les plus grosses particules, ou particules supermicroniques) n'est pas assimilable à la fraction des particules ayant un impact sanitaire (les plus fines, ou particules submicroniques).

Ainsi, les particules submicroniques, et tout particulièrement les particules ultrafines, sont l'objet depuis désormais 5 ans, d'action LCSQA spécifiques.

Ce programme d'action a pour objectifs :

- de disposer d'un noyau de compétences et de connaissances sur les paramètres émergents, comme la distribution en taille du nombre de particules.
- de documenter la situation française à travers une caractérisation dans le temps et l'espace de la granulométrie des particules;

### **Suivi dans le temps**

Cette action consiste en la poursuite de l'action "suivi dans le temps" engagée en 2003 à la station urbaine de fond de Gennevilliers, en collaboration avec AIRPARIF.

La campagne menée durant l'hiver 2006 montre des caractéristiques très classiques en terme de concentration en nombre et en terme de distribution en taille, avec un niveau moyen en particules le plus élevé observé sur les campagnes hivernales depuis 2003.

Le découpage en trois modes s'avère à nouveau très opérationnel, le mode "B" (diamètre moyen de 28 nm) ayant le plus de poids.

Le mode "A", ayant un diamètre moyen systématiquement inférieur à 10 nm, il se situe en dehors de la gamme de mesure du SMPS. Il indique cependant que le nombre de particules inférieures à 10 nm est potentiellement très important. Les particules les plus fines présentant à priori l'impact sanitaire le plus important, il serait souhaitable de disposer un jour d'un développement permettant des mesures de cette fraction.

### **Typologie du site de proximité industrielle de La Mède (AIRFOBEP)**

Cette action est complémentaire de la précédente : elle a pour but de mieux rendre compte de réalité des situations rencontrées sur le terrain en France, en diversifiant la typologie de site auxquels s'intéresse le LCSQA.

Ainsi, une campagne de mesure de la distribution en taille de l'aérosol a été menée, pour la première fois pour le LCSQA, sur un site de proximité industrielle situé dans le sud de la France (La Mède, proche de l'étang de Berre).

Les résultats montrent des caractéristiques d'évolution dans le temps très différentes et instables par rapport à celles observées sur les sites de

Gennevilliers et Douai. Le schéma de traitement des données développé jusqu'ici doit donc être modifié afin de renseigner l'évolution dans le temps de l'influence des différentes sources de particules.

La première démarche sera d'analyser l'évolution du nombre de particules en fonction de l'origine des vents. Cela permettra notamment de mieux connaître l'influence de la raffinerie située à proximité du site sur le nombre total de particules ultrafines, et des sources naturelles sur les particules supermicroniques (et donc les PM10). La collaboration avec AIRFOBEP est à poursuivre.

### **Veille : granulométrie**

Actuellement, les outils les plus couramment utilisés pour la mesure de la granulométrie des particules ultrafines sont pratiquement exclusivement fabriqués par un unique constructeur : TSI. Afin d'élargir la gamme disponible, l'action proposée ici vise à tester des appareils de deux autres marques : un granulomètre laser SMPS+C de la marque GRIMM, et un impacteur en cascade basse pression à détection électrique ELPI de la marque DEKATI.

La comparaison entre les 2 systèmes de caractérisation des particules a montré une certaine convergence sur les variations temporelles de distribution en taille de l'aérosol, avec cependant des écarts au niveau de la concentration en nombre.

D'une part, le manque de sensibilité de l'ELPI peut être en cause car il n'a pas été testé dans le domaine de concentration qui lui convient, c'est à dire à des niveaux de concentration un peu plus élevés que ceux rencontrés en site urbain dense. La typologie de site est donc un point à prendre en considération si on cherche à utiliser cet outil.

Concernant le SMPS+C, cet appareil est facile d'utilisation et capable de détecter en continu et en temps réel des particules de 10 à 1100 nanomètres de diamètre, avec une dynamique de réponse permettant une identification des phénomènes de pointe. Il ressort cependant que, utilisé sans source radioactive, la justesse du comptage est très affectée. Il nécessite donc obligatoirement une source radioactive, le soumettant alors aux contraintes réglementaires nationales, pour le distributeur comme pour l'utilisateur.

### **Veille : mesure de surface spécifique**

Il existe actuellement de nombreux débats sur les paramètres pertinents à mesurer pour déterminer l'impact sanitaire des particules. S'il est acquis que la distribution en taille du nombre de particules est un paramètre probablement plus adapté aux aspects sanitaires que la concentration massique, de nombreux travaux montrent que la surface spécifique pourrait aussi être un paramètre très pertinent.

L'objectif de cette action est donc de créer une compétence au LCSQA sur la connaissance et la mesure de cette surface spécifique. En particulier, deux méthodes permettant d'accéder à ce paramètre ont été testées in situ cette année. La comparaison entre le NSAM (Nanoparticle Surface Area Monitor 3550) et l'estimation à partir de la mesure de granulométrie par SMPS montre qu'il existe :

- une très bonne coévolution des deux jeux de données obtenus ;

- un facteur 3 entre les surfaces spécifiques estimées par SMPS et mesurée par NSAM.

Il reste donc un travail important à effectuer en ce qui concerne la mesure de la surface spécifique des particules ultrafines. Il est nécessaire de progresser sur la connaissance des propriétés électriques des particules ultrafines (loi de charge au-dessous de 20 nm, particules naturellement chargées) et d'améliorer la sensibilité des électromètres utilisés pour la mesure.



## **7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- Baltensperger U, Gaggeler HW, Jost DT [1988]. The epiphaniometer, a new device for continuous aerosol monitoring. *J Aerosol Sci* 19(7):931–934.
- Baltensberger U., Weingartner E., Burtscher H. and Keskinen, (2001), Dynamic Mass and Surface Measurements, dans *Aerosol Measurement : Principles, Techniques and Applications*, 2nd édition by P.A. Baron & K. Willeke (p 406)
- Brunauer S, Emmett PH, Teller E [1938]. Ad-sorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc* 60:309
- CAFE 2003, Second paper on particulate matter –draft for discussion- CAFE Working Group on Particulate Matter, August 20th, 2003
- CPP (1997), Recommandations du Comité de la Prévention et de la Précaution sur les particules fines – 1<sup>er</sup> juin 1997
- Ku B.K. and Maynard A.D. (2005); Comparing aerosol surface-area measurements of monodisperse ultrafine silver agglomerates by mobility analysis, transmission electron microscopy and diffusion charging, *Journal of aerosol science* 36 1108–1124
- Ku B.K. and Maynard A.D. (2006); Generation and investigation of airborne silver nanoparticles with specific size and morphology by homo-geneous nucleation, coagulation and sinter-ing. *J Aerosol Sci* 37:452–470.
- Maynard, A. D., and Zimmer, A. T. (2002); Evaluation of grinding aerosols in terms of alveolar dose: The significance of using mass, surface-area and number metrics. *Ann. Occup. Hyg.* 46 (Suppl. 1), 320–322.
- Moshhammer H. and Neuberger M. (2003); The active surface of suspended particles as a predictor of lung function and pulmonary symptoms in Austrian school children. *Atmospheric Environment.* 37, 1737-1744.
- Oberdörster, (2001); Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles, *Int Arch Occup Environ Health*
- OMS (2003), Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide – Report of WHO Working group, Bonn, 13-15 January 2003.
- Putaud J.P., et al. (2003); A European aerosol phenomenology : physical and chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. [http://ccu.jrc.it/Publications/putaud\\_JF1\\_pdfPM-draft\\_02Jul.pdf](http://ccu.jrc.it/Publications/putaud_JF1_pdfPM-draft_02Jul.pdf)
- Woo K-S, Chen D-R, Pui DYH, Wilson WE (2001). Use of continuous measurements of integral aerosol parameters to estimate particle surface area. *Aerosol Sci. Technol* 34:57–65
- Witschger & Fabriès, (2005), Particules ultrafines et santé au travail 2, Sources et caractérisation de l'exposition, HST ND 2228 – 199- 05, page 37, 2005, INRS

## **8. LISTE DES ANNEXES**

<b>Repère</b>	<b>Désignation</b>	<b>Nombre de pages</b>
Annexe A	Fiche de programme de l'étude	3
Annexe B	Le SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)	2
Annexe C	L'impacteur Electrique	2
Annexe D	Diffusion Charger / Electrometer : AEROTRAK 9000	2

## ANNEXE A

### FICHE DE PROGRAMME DE L'ETUDE

#### MESURES :

#### POLLUANTS REGLEMENTES – PARTICULES

#### étude n°13 : Connaissance de la pollution par les particules submicroniques

*INERIS/EMD*

#### CONTEXTE ET OBJECTIFS

La communauté européenne des professionnels de la surveillance de la qualité de l'air est désormais engagée dans des actions prospectives, dédiées aux particules submicroniques.

Cette décision a pour origine la mise en évidence, par les toxicologues, de l'impact sanitaire particulièrement important de cette fraction, et notamment de la fraction ultrafine (< 0,1 µm). Il est à noter que cette thématique a de plus en plus recours à la terminologie de « nanoparticules ».

Cette décision est également le résultat d'une prise de position en ce sens, instances comme l'OMS, et est repris par CAFE, par la Convention sur la pollution transfrontalière, EMEP, et le PNSE.

L'étude proposée ici s'inscrit dans ce cadre. Elle a pour objectif de documenter la situation française, à travers la mise en œuvre de techniques de **comptage** et de caractérisation de la **distribution en taille**. Cette détermination se fait à la fois dans l'espace, et dans le temps, à travers deux axes :

**Temps** : campagne de mesure sur un site de référence, reconduite annuellement, afin de permettre le suivi sur plusieurs années de l'impact de l'évolution des sources ;

**Espace** : détermination des caractéristiques de l'aérosol submicronique dans différentes conditions « Air ambiant » françaises (typologie).

L'activité de **veille**, et de **valorisation** des travaux effectuée sur cette thématique par le LCSQA est, par ailleurs, poursuivie, en particulier au travers de nombreux contacts au sein de la communauté française (métrologie, connaissance des émissions, milieux de la santé...).

#### TRAVAUX EN COURS

##### Métrologie et Typologie :

Une campagne de mesure, réalisée sur le site automobile en milieu ouvert de la station de mesure de l'Ecole des Mines de Douai, est en cours d'exploitation (tranche 2, 2005), tout comme la campagne estivale, réalisée en juillet-août 2005 sur le site de Gennevilliers (site de référence). Le potentiel du granulomètre ELPI est inclus dans ce travail.

##### Suivi dans le temps :

En collaboration avec AIRPARIF, et dans la suite des programmes 2003 et 2004, l'INERIS a assuré la mesure de l'aérosol dans la gamme 10 nm – 500 nm durant 5 semaines (mars-avril) sur le site de fond urbain de Gennevilliers. Un suivi de la gamme 0,5-20 µm a également été assuré (prêt LNE).

### **Représentation**

Un logiciel est en cours de développement à l'INERIS, visant à évaluer la possibilité de représenter l'aérosol submicronique à travers des modes, récurrents. Cette démarche est basée sur le principe des réseaux de neurones.

Les résultats préliminaires sont les suivants :

Les résultats des trois campagnes hivernales sur le site de Gennevilliers, présentent une certaine stabilité, à la fois en terme d'ordre de grandeur, et de distribution en taille moyenne ;

Le site à influence automobile se place nettement au dessus des mesures de fond

Une première version du logiciel a été appliquée à la base de donnée hivernale 2005. Trois modes ont été identifiés dans la gamme 10-500 nm. La comparaison entre le spectre granulométrique original et le spectre reconstruit, est très satisfaisante (test du  $\chi^2$ ). Ces trois modes présentent un caractère récurrent ; si la concentration en nombre présente une variation importante (et attendue), on observe une très bonne stabilité des diamètres médians, ce qui est de très bon augure.

### **PROGRAMME PROPOSE POUR 2006**

Nous proposons un programme comprenant 2 volets, complétés par un volet « veille-prospective » :

#### **SUIVI DANS LE TEMPS**

Il s'agit ici de poursuivre, en collaboration avec AIRPARIF, la reconduction annuelle d'une campagne hivernale de 5 semaines sur le site pris en référence.

#### **TYPLOGIE**

L'objectif de ce volet est de considérer différentes catégories de sites, de les caractériser, et de les positionner les uns par rapport aux autres, ainsi que par rapport au site de référence.

Un appel à participation a été lancé à l'intention des AASQAs, afin de définir la nature et le lieu de l'action 2006. Sa définition a été très large afin de permettre la prise en compte de différentes problématiques rencontrées par les AASQAs, comme l'existence de sources spécifiques, ou de situations régionales spécifiques.

## **VEILLE PROSPECTIVE**

Nous poursuivrons en 2006 cette activité, notamment en suivant la réalisation de documents de référence sur le thème des particules ultrafines. Nous nous intéresserons également à la notion de surface spécifique.

## **COLLABORATIONS**

EMD, LNE, EMD, AIRPARIF.

## **PERSONNES EN CHARGE DES TRAVAUX**

Ce programme bénéficie de la convergence de moyen des trois instituts intervenants au sein du LCSQA :

INERIS (550 h ing + 500 h tech) : Olivier Le Bihan, Robin Aujay.

LNE (prêt d'un APS) : Tatiana Macé

EMD (100 h ing + 100 h tech) : François Mathé, Benoît Herbin

## ANNEXE B

### LE SMPS (SCANNING MOBILITY PARTICLE SIZER)

Ce type d'appareil est basé sur le principe suivant : si des particules chargées sont soumises à l'influence d'un champ électrique, la force exercée sur elles peut devenir prépondérante. Si l'on considère que les forces de gravité et l'inertie des particules ainsi que les phénomènes de diffusion brownienne sont négligeables, le mouvement des particules est alors déterminé par la vitesse du fluide porteur, et la vitesse limite de dérive due au champ électrique.

En général, quatre étapes successives sont distinguées:

- le marquage des particules, qui consiste à fixer sur les particules une ou plusieurs charges électriques, de façon à leur conférer une mobilité électrique qui deviendra le paramètre à déterminer. L'utilisation d'une source radioactive est généralement requise pour cette opération,
- la séparation et la sélection des particules, reposant sur leur propriété de mobilité électrique,
- la détection des particules,
- l'inversion des données, permettant de déterminer la répartition granulométrique à partir de la distribution basée sur la propriété étudiée.

Le SMPS est donc un Analyseur Différentiel de Mobilité Electrique (ADME ou Differential Mobility Analyser - DMA en anglais) associé à un Compteur de Noyaux de Condensation (CNC) permettant une mesure de la concentration en nombre de ces particules. Les figures A.1 et A.2 présentent les principes de ces 2 appareils.

Dans un 1<sup>er</sup> temps, l'aérosol est porté à l'équilibre de Boltzmann par passage dans un nuage d'ions bipolaires créé par une source radioactive (ex : Krypton 85, Américium 241). Il entre ensuite à la périphérie du tube extérieur et il est distribué d'une façon régulière sur tout son pourtour. L'air filtré pénètre dans l'analyseur le long de l'électrode centrale et contraint le débit d'air contenant l'aérosol à rester le long de l'électrode externe. L'aérosol circule de haut en bas, les particules chargées positivement sont attirées vers l'électrode centrale portée à un potentiel négatif. Les particules ayant un domaine de mobilité étroit, correspondant aux paramètres de fonctionnement définissant la trajectoire des particules (domaine de tension variable permettant la sélection en taille), passeront au travers des orifices placés à la base de l'électrode centrale. Une mesure de concentration en nombre de ces particules sélectionnées sous forme d'aérosol monodispersé est alors effectuée en utilisant un Compteur de Noyaux de Condensation (CNC). Le CNC est basé sur le principe de « grossissement » des particules par condensation de vapeur de liquide sursaturée, de façon à pouvoir les détecter optiquement (par déviation d'un rayonnement laser et détection par photo-diode).

Le logiciel d'inversion des données tient compte du fait que les particules de mobilité,  $Z$ , extraites au temps  $t$ , ne seront détectées dans le CNC qu'au temps  $t + dt$ ,  $dt$  représentant le temps de transfert de cette population entre l'analyseur et le détecteur. La résolution temporelle de cette technique varie de quelques dizaines de secondes à quelques minutes.

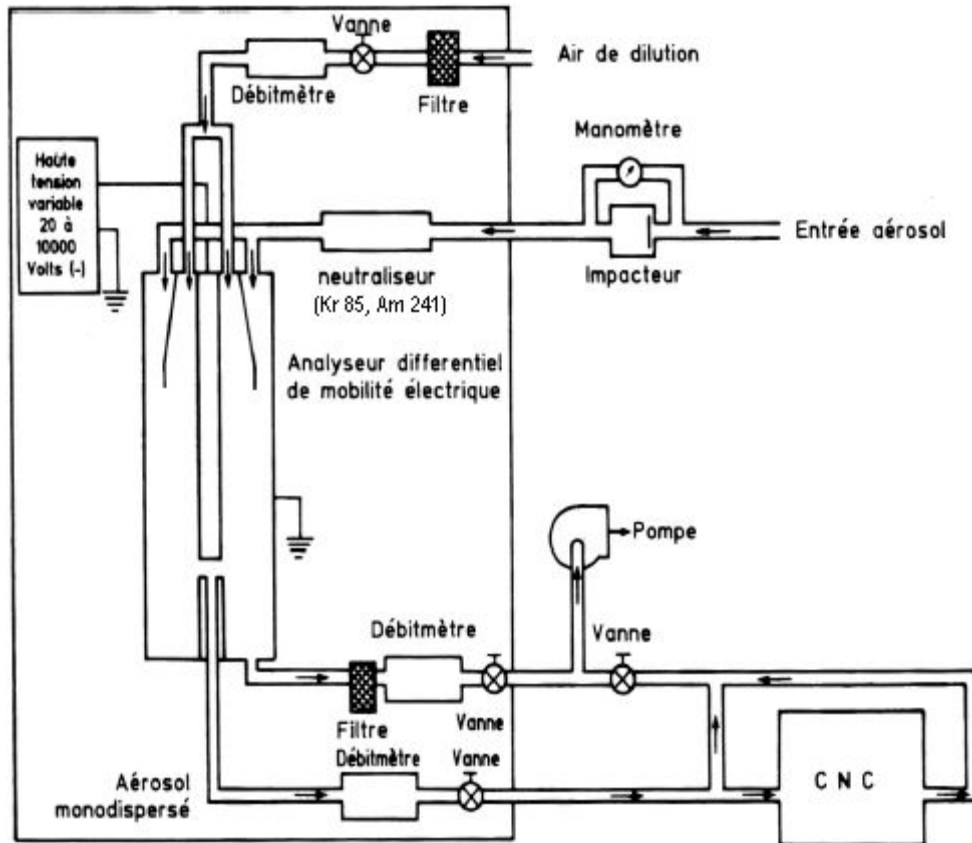


Figure A.1 : Principe de fonctionnement du SMPS (partie analyse de mobilité électrique)

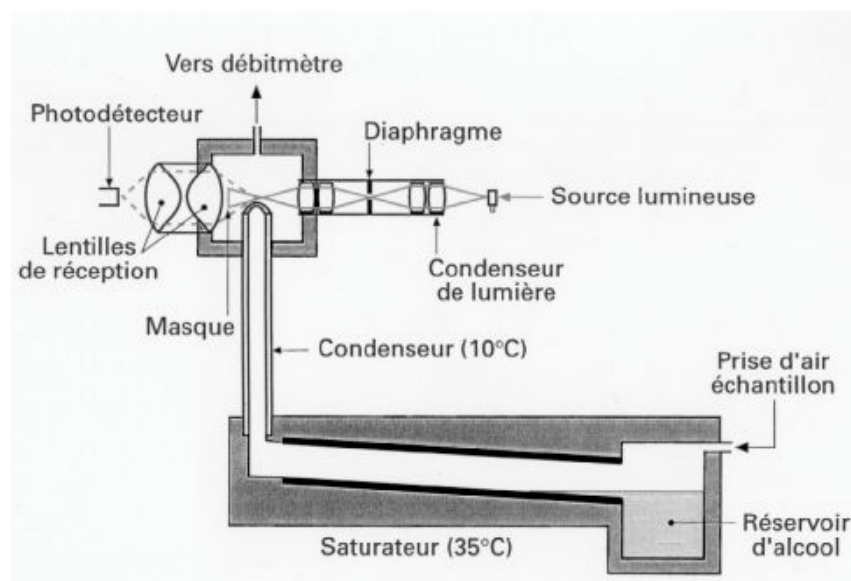


Figure A.2 : Principe de fonctionnement du SMPS (partie comptage)

## ANNEXE C

### L'IMPACTEUR ELECTRIQUE

La granulométrie peut également être mesurée en dynamique par impaction. L'impacteur en cascade classique est basé sur les propriétés d'inertie des aérosols. Les particules ayant une inertie supérieure à une certaine valeur limite ne suivent pas les lignes de courant de l'air échantillonné. Un étage d'impaction est constitué d'un ajustage dirigeant un jet d'air à haute vitesse contre une surface solide. On aura alors une impaction des particules supérieures à un certain diamètre de coupure. Chaque étage comportera donc une buse d'entrée et une surface d'impact. L'aérosol est aspiré au travers de la buse. Les particules ayant une taille supérieure au diamètre de coupure vont entrer en collision avec la plaque. Les autres, de diamètre plus petit et de vitesse plus élevée, vont continuer leur trajectoire jusqu'aux étages suivants.

Dans le cas d'un impacteur électrique, les particules sont chargées en entrée de l'impacteur et un électromètre enregistre les charges induites sur chacun des étages lors de l'impaction des particules. Le signal est alors analysé et inversé via un programme d'acquisition pour avoir accès à la granulométrie en temps réel, de quelques nm à plusieurs  $\mu\text{m}$  :

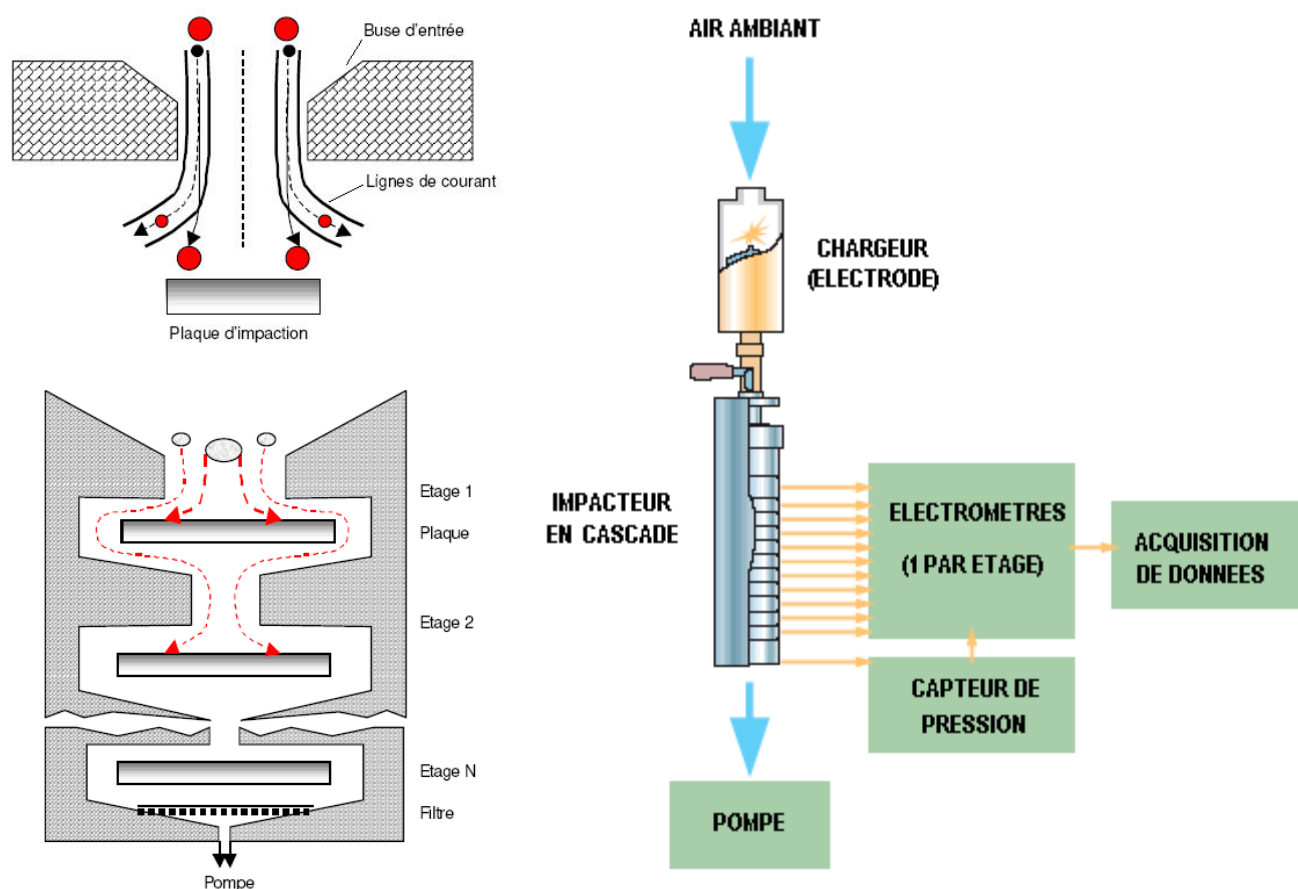


Figure B : Principe de fonctionnement de l'impacteur électrique



Les impacteurs permettent un échantillonnage plus spécifique que celui effectué par les autres systèmes en raison de leurs diamètres de coupure extrêmement précis.

Cependant, ils peuvent être sujets au phénomène de rebond des particules sur les substrats d'impaction qui deviennent très critiques dans des conditions de faible humidité relative pour des particules peu "collantes" (particules de poussière minérale par exemple). Une fraction importante de ces particules peut aussi être perdue sur les parois de l'impacteur. Enfin, compte tenu de la pression réduite dans les étages des impacteurs collectant les plus petites particules, il existe aussi un risque de volatilisation des espèces particulaires les plus volatiles.

**ANNEXE D****DIFFUSION CHARGER / ELECTROMETER : AEROTRAK 9000**

L'Aerotrak 9000 est le dernier modèle de DCE mis au point par la compagnie TSI. Il permet une estimation en temps réel de la surface spécifique (en  $\mu\text{m}^2/\text{cc}$ ) des particules capables de se déposer au niveau Trachéo-bronchial (TB) ou Alvéolaire (A) du système pulmonaire humain.

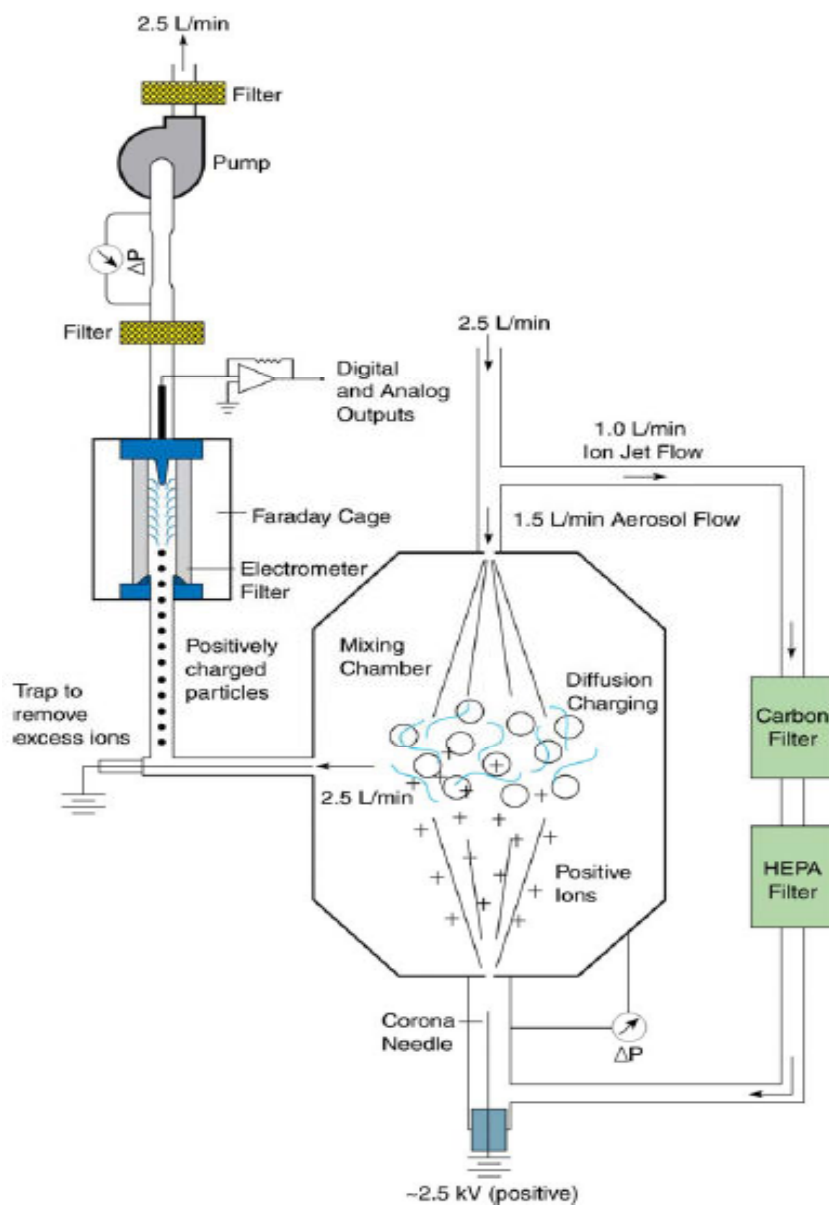


Figure B.1 - Schéma de fonctionnement de l'Aerotrak 9000 de TSI

Il fonctionne selon le schéma présenté en figure 1 : un flux continu d'air extérieur (2.5 L/min) est aspiré dans l'instrument et un cyclone sélectionne les particules de diamètre < à 1 µm. Ce flux est ensuite divisé en deux parties. Une première partie (1 L/min) passe au travers de deux filtres afin d'éliminer toutes les particules de diamètre > à 10 nm, puis cet air filtré est ionisé par effet corona (formation de cations à proximité d'une aiguille à fort potentiel électrique, environ 2500 V). Ce flux est ensuite mélangé à la deuxième partie du prélèvement initial d'air extérieur dans la chambre d'ionisation. Les cations s'attachent alors aux particules qui sont amenées à un état de charge défini et reproductible grâce à la technique du «counter-flow diffusion charging». Les particules sont ensuite entraînées vers l'électromètre. Les cations non attachés et les particules ne correspondant pas à la fraction choisie (TB ou A) sont capturés par une trappe à ion (fil faiblement chargé, environ 20V). La fraction sélectionnée atteint ensuite l'électromètre qui mesure le courant produit, proportionnel au taux d'attachement des ions sur les particules (dn/dt) et un microprocesseur, qui contrôle le débit d'aspiration de l'appareil, convertit la mesure de ce taux d'attachement en la surface spécifique correspondante.

La loi reliant la surface spécifique au taux d'attachement dn/dt pour les aérosols polydispersés est la suivante [Baltensberger et al., 2001] :

$$\text{Surface spécifique} = \frac{1}{\sqrt{\frac{3kT}{m} n}} \frac{dn}{dt}$$

n = concentration en cations

k = constante de Boltzmann

m = masse moyenne des cations

T = température absolue