

Méthodes de prélèvements et techniques de caractérisations des particules



C4H5O2_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000/ 1392.000 1
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2

**METHODES DE PRELEVEMENTS ET TECHNIQUES
DE CARACTERISATIONS DES PARTICULES**

**CHAPITRE III DE L'ETUDE :
EXPOSITION AUX PARTICULES ATMOSPHERIQUES :
LIEN ENTRE CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE
ET IMPACT SUR LA SANTE**

EXTRAIT DU RAPPORT FINAL

septembre 2020

A. RORAT¹, C. LANIER², D. CUNY¹, A. DERAM², L. CANIVET²

¹ LGCgE/Faculté de Pharmacie

² LGCgE/ILIS/Faculté de Pharmacie

Créée à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD est depuis 1989, le catalyseur d'une coopération entre industriels, institutionnels et chercheurs.

Acteur reconnu de la recherche appliquée dans le domaine des déchets, des sols pollués et de l'utilisation efficace des ressources, RECORD a comme objectif principal le financement et la réalisation d'études et de recherches dans une perspective d'économie circulaire.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et institutionnels) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
- ✓ **RECORD**, Exposition aux particules atmosphériques : lien entre caractérisation physico-chimique et impact sur la santé, 2020, 203 p, n°18-0677/1A
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

Comité de suivi de l'étude :

Vincent ARRIGONI – SNCF, Florence BROCARD – TOTAL, Bénédicte COUFFIGNAL – RECORD, Cora CREMEZI-CHARLET – SNCF, Mélanie CRILOUX – RENAULT, Isabelle DEPORTES – ADEME, Laure ENJELVIN - MINISTERE DE LA TRANSITION ECOLOGIQUE ET SOLIDAIRE, Gaëlle GUILLOSSOU – EDF, Nathalie GUISERIX – RENAULT, Jean-Philippe JAEG - ECOLE NATIONALE VETERINAIRE TOULOUSE / RECORD, Thierry MEUNIER - TREDI - GROUPE SECHE, Martine MEYER – RENAULT, Karine N'DAMITE DOSSOU – TOTAL, Catherine PRINCE – SNCF, Lucile RICHOMME – SUEZ

© RECORD, 2020

MOT CLES :

particules atmosphériques, pollution atmosphérique, caractéristiques physico-chimiques, toxicité, santé humaine

KEY WORDS:

atmospheric particles, atmospheric pollution, physicochemical characteristics, toxicity, human health

Sommaire

Index des illustrations.....	6
Index des tableaux.....	6
Avant-propos.....	7
Introduction.....	7
Chapitre I Méthodes de prélèvement des particules en suspension	9
1. Prélèvement actif sur un support.....	9
1.1. Prélèvements sur filtre sans coupure granulométrique	11
1.2. Prélèvements sur filtre avec coupure granulométrique	11
1.3. Prélèvements avec fractionnement granulométrique – impacteurs en cascade.....	13
2. Prélèvement par barbotage	14
3. Prélèvement passif par sédimentation	14
4. Précipitateurs électrostatiques	15
5. Précipitateurs thermiques.....	16
Chapitre II Préparation des particules	16
1. Préparation des particules pour les études toxicologiques	16
2. Préparation des particules pour les analyses chimiques	17
Chapitre III Méthodes de caractérisation des particules en suspension	19
1. Caractérisation de la concentration massique	19
1.1. Méthode gravimétrique.....	19
1.2. Méthodes automatiques.....	20
1.2.1. Microbalance à variation de fréquence (TEOM, ang. Tapered Element Oscilating Microbalance)	20
1.2.2. Jauge à rayonnement beta	20
1.2.3. Micro-capteurs	21
2. Caractérisation globale en nombre des particules	22
2.1. Analyseurs optiques.....	22
2.2. Compteurs de noyaux de condensation	23
3. Granulométrie.....	23
3.1. Méthodes directes	23
3.2. Méthodes indirectes	24
4. Analyse de la chimie de surface	24
5. Surface spécifique	25
6. Caractérisation globale de la composition chimique.....	25
6.1. Matières organiques	25
6.1.1. Teneur en HAP.....	25
6.1.2. Teneur en carbohydrates.....	26
6.2. Carbone organique et élémentaire.....	26
6.3. Éléments inorganiques et métaux	26
6.3.1. Analyse sous forme liquide.....	26
6.3.2. Analyse sous forme solide	26
6.4. Analyse des ions.....	27
6.5. Teneur aux endotoxines.....	27
7. Mesure du « Black Carbon ».....	27
8. Potentiel zêta (charge de surface).....	27
9. Activité redox (potentiel oxydant).....	29
10. Électrophilicité	29
Chapitre IV Discussion et avis d’experts	30
Conclusion	35

Bibliographie.....36
Annexe 1 : Liste des experts, de leurs fonctions, de leurs domaines d'expertise et périmètre d'expertise39

Index des illustrations

Figure 1 : Types de structures filtrantes (Quisefit et al. 1998).....	10
Figure 2 : Préleveur haut débit Digitel DA-80 (vue globale et principe de fonctionnement) (Digitel)	12
Figure 3 : L'efficacité de collecte d'une tête de prélèvement selon le diamètre aérodynamique des particules (Mathé et al. 1998).....	13
Figure 4 : L'impacteur en cascade : (A) schéma général (Bivi-metrologie 2020) et (B) principe de fonctionnement (Mascllet and Marchand 2004)	13
Figure 5 : Jauge Owen (ScalAir 2016).....	15
Figure 6 : Schéma de principe du précipitateur électrostatique (Le Bihan et al. 2014)	15
Figure 7 : Principe de fonctionnement de système TEOM (Tapered Element Oscilating Microbalance) avec le système l'ACCU (Robache et al. 2001).....	20
Figure 8 : Un exemple de jauge à rayonnement beta (A) et son principe de fonctionnement (Mascllet and Marchand 2004).....	21
Figure 9 : Schéma d'un exemple de capteur OPC (AirPACA 2018).....	21
Figure 10 : Schéma d'un compteur optique de particules (AFNOR 2020).....	22
Figure 11 : Schéma d'un compteur de noyaux de condensation (Thaveau and Boulaud 2010)	23
Figure 12 : Un exemple des images produites par microscopie SEM couplé avec EDX. Les particules collectées sont des $PM_{2,5-0,3}$ d'origine rurale (A, B) et urbaine (C, D). La composition de chaque particule est donnée en pourcentage massique (entre parenthèses) (Borgie et al. 2015).....	24
Figure 13 : XPS_K-ALPHA (Thermo Scientific).....	25

Index des tableaux

Tableau 1 : Types de filtres principaux et exemples d'analyses (RECORD, 2020).....	11
Tableau 2 : Comparaison des caractéristiques des préleveurs haut débit et bas débit (Mascllet and Marchand 2004; Robache et al. 2001).....	12
Tableau 3 : Méthodes utilisées pour la remise en suspension des particules atmosphériques après prélèvement (RECORD 2020).....	17
Tableau 4 : Exemples de méthode de préparation des échantillons de particules atmosphériques récoltées dans l'environnement (RECORD 2020).....	18
Tableau 5 : Avantages et inconvénients de trois techniques de mesure de la concentration massique utilisés en France pour la mesure réglementaire (concentration massique en $PM_{2,5}$ et PM_{10}) (HCSP 2012)	19
Tableau 6 : Avantages et inconvénients des méthodes analytiques sélectionnées pour la mesure des métaux dans l'air ambiant (Alleman and Mathe 2008).....	28
Tableau 7 : Récapitulatif de l'ensemble des techniques de caractérisation qui sont les plus utilisées dans les études liées aux effets sanitaires des particules en suspension (RECORD 2020).....	32

En 2020, le projet RECORD intitulé « Exposition aux particules atmosphériques - Lien entre caractérisation physico-chimique et impact sur la santé » a permis la publication d'un travail de synthèse sur les liens entre les caractéristiques physico-chimiques des particules et leur toxicité.

Le présent document constitue le troisième chapitre de ce rapport : celui-ci est consacré à la description des méthodes de prélèvements des particules ainsi qu'aux techniques de caractérisation de ces dernières. Compte tenu de la spécificité de ce chapitre, il est disponible en tant que tel, afin de venir en appui des réflexions portées par les experts en métrologie mais aussi par les scientifiques utilisant les données de caractérisation physico-chimiques des particules dans le cadre de projets multidisciplinaires.

Introduction

En 2013, la pollution atmosphérique et particulièrement les particules, ont été reconnues comme cancérigène pour l'Homme (Groupe 1) par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC). La dernière décennie a entraîné une croissance exponentielle du nombre d'études sur les effets des particules atmosphériques sur la santé humaine améliorant ainsi la compréhension de leurs mécanismes de toxicité. La classification des particules la plus utilisée est basée sur leur diamètre aérodynamique, souvent assimilé à la taille exprimée en micron (PM_{10} , $PM_{2,5}$, $PM_{0,1}$). La taille des particules est le paramètre le plus souvent utilisé pour les caractériser ce qui permet de déterminer leur zone de dépôt dans le système respiratoire. Certaines études tentent de mettre en évidence que d'autres paramètres physico-chimiques des particules influenceraient leurs effets toxiques. Néanmoins, leur évaluation s'avère difficile, notamment du fait (1) de la multiplicité des techniques de récolte et de caractérisation qui conduit à des difficultés d'interprétation et de comparaison des résultats des études menées et (2) de la multiplicité des *end-points* suivis dans les études de toxicité sur modèles cellulaires et animaux, mais aussi au sein d'études épidémiologiques. Actuellement, les réglementations concernant les particules ne prennent en compte que leur taille et leur concentration dans l'atmosphère. Les effets liés à la composition complexe des particules ne sont pas pris en compte, même s'il a été prouvé qu'elle peut concourir à leur toxicité.

L'enjeu général du projet complet était de faire le lien entre les caractéristiques physico-chimiques des particules et leur toxicité. L'étude complète a eu pour objectifs (1) d'évaluer la pertinence des méthodes de prélèvements et des techniques analytiques des particules en suspension, (2) d'étudier les effets sanitaires des particules suite à une exposition par inhalation, (3) de définir la pertinence des différentes caractéristiques physico-chimiques (forme, nature chimique, dispersion granulométrique, etc.) des particules en suspension par rapport au critère communément utilisé c'est-à-dire la taille, (4) d'étudier les liens entre les effets sanitaires des particules atmosphériques et leurs caractéristiques physico-chimiques, (5) de proposer une liste des caractéristiques physico-chimiques pertinentes à déterminer quant aux risques sanitaires des particules lors d'une exposition par voie respiratoire. Afin de répondre à ces objectifs, une analyse bibliographique a été menée puis les résultats obtenus ont été amendés par la consultation d'experts scientifiques (dont la liste est consultable en annexe 1), ce qui a permis d'appréhender les connaissances, les pratiques, les problématiques, les besoins et orientations de recherche dans le domaine de la caractérisation des dangers et des effets sanitaires liés aux particules en suspension. Finalement, des préconisations en matière d'évaluation et de gestion des risques sanitaires vis-à-vis des particules lors d'une exposition par inhalation ont été faites.

Cette analyse de la littérature scientifique s'est essentiellement centrée sur une période de 5 ans soit entre 2015 et 2019. Elle fait suite et complète différentes études : *Integrated Science Assessment (ISA) for Particulate Matter* (U.S. EPA 2009), *Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP Project* (WHO REVIHAAP 2013), *Particules de l'air ambiant extérieur Effets sanitaires des particules de l'air ambiant extérieur selon les composés, les sources et la granulométrie Impact sur la pollution atmosphérique des technologies et de la composition du parc de véhicules automobiles* (ANSES 2019). Ces études mettent en avant les effets des

particules sur la santé humaine. Le rapport complet RECORD a permis de prolonger ces réflexions en faisant le point sur les connaissances actuelles des effets des particules sur la santé humaine et surtout en faisant le lien entre leurs caractéristiques physico-chimiques et leurs effets toxiques.

L'objectif du présent rapport intitulé « Méthodes de prélèvements et techniques de caractérisations des particules » est de décrire les méthodes de prélèvements des particules les plus souvent utilisées dans les études ainsi que les techniques de caractérisation de ces dernières. Dans cette partie, nous avons pu lister les techniques de prélèvements et de caractérisation des particules utilisées par les chercheurs. Les entretiens avec les experts nous ont permis mettre en avant les avantages et les inconvénients de ces techniques et de comprendre leur utilisation.

Ainsi le premier chapitre est consacré aux différentes méthodes de prélèvements des particules. Le second chapitre fait le point sur les méthodes de préparations des particules après leur récolte dans le cadre d'études toxicologiques et pour des analyses chimiques. Le troisième chapitre présente les techniques de caractérisations des particules. Enfin, le dernier chapitre permet de mettre en évidence les avis des experts.

Chapitre I Méthodes de prélèvement des particules en suspension

La récolte des particules en suspension est une étape difficile et cruciale pour obtenir un échantillon représentatif de la masse d'air. Le choix de la méthode de prélèvement dépend des objectifs de l'étude (la surveillance de la qualité d'air, la récolte pour des expositions *in vitro* et/ou *in vivo*, la caractérisation des particules, etc.). Le protocole de prélèvement doit prendre en compte plusieurs paramètres qui déterminent la réussite du prélèvement. Généralement, l'efficacité de l'échantillonnage dépend de l'appareil, de certains facteurs météorologiques (comme la vitesse du vent), la charge du filtre et le débit de la pompe employée (Masclat and Marchand 2004). Le prélèvement des particules est une part intégrale de la caractérisation de l'air, parce qu'il détermine si les résultats obtenus représentent la composition réelle de l'atmosphère (Herckes et al. 2017). Il est donc nécessaire d'adapter et d'optimiser le protocole d'échantillonnage pour éliminer ou limiter les difficultés liées à cette étape.

Le choix du protocole de prélèvement des particules doit prendre en compte les points suivants :

- La quantité des particules récupérée sur le filtre – Quelle méthode va permettre de récolter la quantité de particules souhaitée ?
- La durée de prélèvement – Quelle durée faut-il prévoir afin d'obtenir la quantité des particules souhaitée ?
- La méthode analytique appliquée – Quelles méthodes analytiques vont être utilisées après l'échantillonnage ? Quel est l'objectif de la récolte ?
- Le coût – Quel est le coût d'achat et d'entretien des préleveurs ? Quels sont les coûts liés à la main d'œuvre, aux déplacements et à la logistique ?
- La facilité de mise en œuvre – Peut-on facilement mettre la méthode en œuvre ?
- Le choix du filtre – Quel type de filtre faut-il choisir pour éviter les pertes dans le dispositif de prélèvement, le colmatage des filtres, le piégeage d'espèces gazeuses et la volatilisation de composés volatils, tout en permettant la caractérisation des particules ?
- Le choix du site de prélèvement – Quel site de prélèvement faut-il choisir afin d'obtenir un échantillon représentatif ?

1. Prélèvement actif sur un support

La récolte des particules en suspension par filtration est la technique la plus ancienne et la plus largement utilisée afin d'obtenir des concentrations ambiantes des particules. Les pompes de débits variables envoient l'air vers le filtre qui retient les particules (Masclat and Marchand 2004). Le principe des prélèvements par filtration est lié au tamisage, à l'inertie, à l'interception (pour les particules plus grandes) et à la diffusion brownienne (pour les particules plus petites). Généralement, deux types des filtres sont employés : les filtres en fibres de différentes compositions (Fig. 1) et les filtres en membrane (Fig. 1) (Quisefit et al. 1998). Ensuite, une variété de médias filtrants peut être utilisée pour le prélèvement des particules (Tab. 1). Le choix de filtres varie selon les analyses et les méthodes utilisées par la suite pour caractériser les particules. De plus, différents filtres sont conseillés selon la taille des particules. (Masclat and Marchand 2004) ont distingué trois types principaux de filtres selon leurs composants :

- filtres en cellulose (type Nucleopore™) – conseillés pour la matière minérale,
- filtres en fibres de verre ou de quartz (Whatman™) – pour tout type de composés,
- filtres en PTFE (polytétrafluoroéthylène, Téflon®), ou en fibres de verre enrobée de PTFE – conseillés pour les analyses de la phase organique.

Selon les normes européennes, les filtres de quartz doivent être utilisés pour déterminer la concentration de PM_{10} selon la norme EN 12341 (1998). Les filtres en fibres de verre, en PTFE, en quartz ou les filtres en fibres de verre enrobées de PTFE peuvent servir pour la quantification des $PM_{2,5}$ selon la norme EN 14907 (2005).

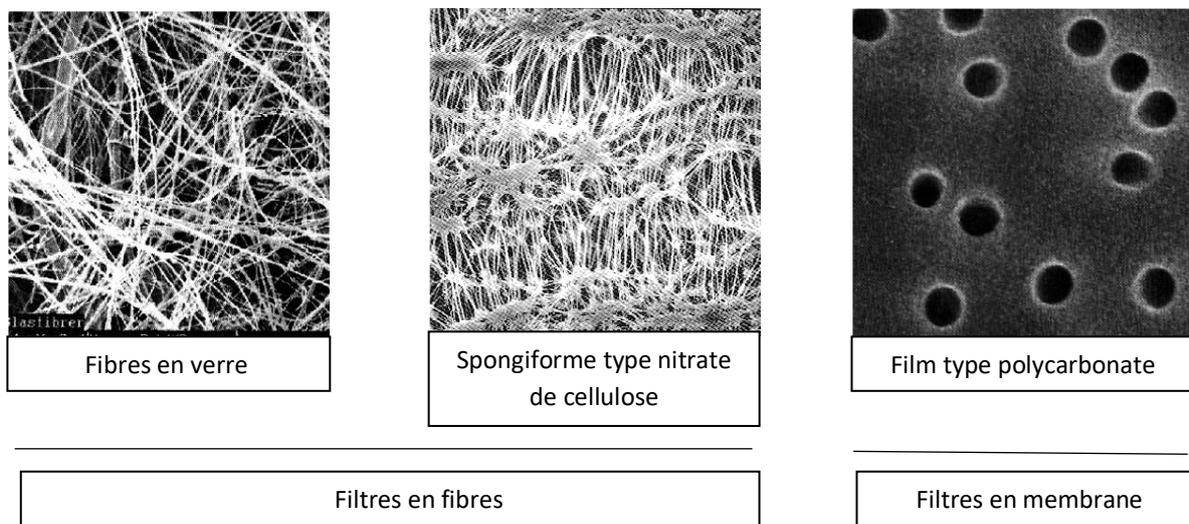


Figure 1 : Types de structures filtrantes (Quisefit et al. 1998)

Dans le monde scientifique, les filtres en Téflon® sont utilisés de préférence pour la détermination de la masse totale des particules par la méthode gravimétrique, tandis que les filtres de quartz sont choisis pour la caractérisation des particules, par exemple pour la détermination des paramètres suivants : ratio carbone élémentaire/organique, analyse élémentaire ou morphologie. Les analyses des composés organiques sont effectuées sur des filtres de nitrocellulose-membrane, sur des fibres de verre, de PTFE, de polypropylène et de polyuréthane mousse.

Le choix du filtre est également déterminé par le débit de la pompe du préleveur. Le débit d'échantillonnage peut varier d'un $1 \text{ m}^3/\text{h}$ (*Low Volume Sampler – LVS*) à quelques dizaines de mètres cubes par heure (*High Volume Sampler – HVS*) (Robache et al. 2001). Les HVS permettent d'appliquer les filtres de grand diamètre (même 150 mm), ce qui est intéressant si plusieurs analyses sont prévues. Néanmoins, les grands débits peuvent provoquer une perte de charge au niveau du filtre, donc des filtres fibreux sont conseillés. Au contraire, tous les types de filtres peuvent être appliqués avec les LVS, mais la quantité de particules récoltées pour un temps donné est moins importante.

Trois étapes de choix de filtres ont été proposées par (Robache et al. 2001) :

- efficacité de collecte – définie par le fabricant,
- résistance au colmatage – le temps après lequel les filtres subissent un colmatage suite à la perte de charge ; les filtres en quartz résistent mieux au colmatage,
- qualités chimiques – conditionnent les teneurs en métaux minimales qui peuvent être détectés dans les particules.

De plus, il est important de prendre en compte la probabilité d'apparition d'artefacts dus aux phénomènes électrostatiques, de diffusion, de sédimentation et aux réactions chimiques avec les composés gazeux qui traversent le filtre. Ces réactions sont plus susceptibles d'apparaître sur des filtres en fibre de verre et peuvent conduire, par exemple, à la sous-estimation de la concentration en HAP qui se transforment en nitro-HAP par réaction avec les NO_x , catalysée par le filtre. Ce type de réaction sera moins important sur des filtres en Téflon® qui sont moins réactifs.

Un conditionnement des filtres est parfois recommandé, par exemple le LCSQA recommande un conditionnement des filtres au four (500°C) pendant 2 heures pour éliminer la matière organique pouvant affecter l'analyse de contenu des HAP (Albinet 2015).

Tableau 1 : Types de filtres principaux et exemples d'analyses (RECORD, 2020)

Type de filtre	Matériaux	Type d'analyses possibles	Résultats attendus
Membrane	Ringed Teflon	Gravimétrie	Masse totale
		XRF	Analyse élémentaire
		DTT	Activité Redox
		DLS	Charge de la surface/taille
Membrane	Polycarbonate	ICP-MS	Métaux
		PIXE	Analyse élémentaire
		HPLC	HAP
		ICP-MS	Analyse élémentaire
Membrane	Nitrocellulose	XRF	Analyse élémentaire
		HPLC/GC	HAP, LEVO
		Carbon analyser	EC/OC
		ICP-AES	Cations solubles dans l'eau
Fibre	Quartz	ICP-MS, AFS	Analyse élémentaire
		Zeta sizer	Charge de la surface/taille
		SEM	Morphologie
		Optical particle counter	Distribution de taille
		GC-MS	HAP, LEVO
		GC-MS	PCDD, PCDF, PCB
Fibre	Verre	PIXE	Analyse élémentaire
		Neutron activation analysis	Métaux
		XRF	Teneur en métaux
		GC-MS	PBDE
Mousse	Polypropylène	GC-MS	PBDE
Mousse	Polyuréthane	GC-MS	PBDE

XRF- spectrométrie de Fluorescence X, DTT- dithiothréitol, DLS- diffusion dynamique de la lumière, PIXE- spectrométrie d'Emission X Induite par Protons, HPLC- *High-performance liquid chromatography*, ICP-MS - la spectrométrie de masse (quadripolaire) couplée à un plasma induit, ICP-AES- spectrométrie d'Émission Atomique Induite par Couplage Plasma, GC-MS - *Gas chromatography-mass spectrometry*, LEVO- Levoglucosan, HAP- hydrocarbures aromatiques polycycliques, PBDE- polybromodiphényléthers, PCDD- polychlorodibenzo-p-dioxines, PCDF polychlorodibenzo-furanes, PCB – polychlorobiphényles

1.1. Prélèvements sur filtre sans coupure granulométrique

Cette méthode permet de récolter les particules atmosphériques sans la possibilité de les fractionner en fonction de leur taille. Elle est peu utilisée dans la surveillance de la qualité d'air (Airparif 2008). Trois techniques peuvent être distinguées selon (Mathé et al. 1998) :

- la méthode de mesure des « Fumées Noires » à faible débit d'aspiration (85 L/h) qui permet de capturer sur les filtres les particules avec un diamètre aérodynamique inférieur à 5 µm qui constitue des suies et imbrulés,
- les prélèvements sur les filtres ouverts de 47 mm en nitrate de cellulose de porosité 0,8 µm, à un débit entre 1 et 1,5 m³/h permettent de capturer les particules de diamètre supérieur à 0,3 µm,
- l'échantillonnage avec les préleveurs haut débit configurés en mode « TSP » (ang. *total solid particles*), qui permet de capturer des particules de grand diamètre (Tab. 2).

1.2. Prélèvements sur filtre avec coupure granulométrique

Les préleveurs haut ou bas débit sont les deux types d'appareils utilisés afin de récolter les particules avec une coupure de taille. À cette fin, une pompe à vide aspire l'air ambiant et l'échantillonneur fractionne les particules en suspension dans l'air dans une tête de prélèvement. L'air contenant la fraction de particules

souhaitée passe ensuite à travers le filtre, où les particules collectées sont mises à disposition pour une évaluation de masse afin d'estimer la concentration des particules (analyse gravimétrique) et/ou une caractérisation des éléments particulaires déposés. Ce type de préleveurs permet d'échantillonner les PM₁₀ ou PM_{2,5} selon la norme EN 12341 :2014. Les principales caractéristiques des préleveurs haut débit et bas débit sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Comparaison des caractéristiques des préleveurs haut débit et bas débit (Masclat and Marchand 2004; Robache et al. 2001)

	Préleveur haut débit <i>High volume Sampler HVS</i>	Préleveur bas débit <i>Low volume sampler LVS</i>
Débit	200-600 L/min	5-10 L/min
Taille des filtres	Grand diamètre (ex. 150 mm)	Diamètre de l'ordre de 47 mm
Perte de charge sur les filtres	Importante	Peu importante
Filtres préférables	Fibreux	Tous les types
Découpe de filtres	Nécessaire ou possible	Pas nécessaire
Objectif principal du prélèvement	Mesures à l'émission / Évaluation des paramètres physiques	Prélèvements courts, ou sur sites peu pollués

La figure 2 présente une vue globale et le principe de fonctionnement du préleveur haut débit Digital DA-80 qui permet de récolter les particules selon la norme EN12341 à l'aide de la tête de prélèvement PM₁₀, PM_{2,5} ou PM₁. Ce type de préleveur a été notamment utilisé dans le cadre du programme national CARA¹. Le préleveur est en général composé d'une tête de prélèvement, d'un porte filtre, d'un dispositif de mesure du débit et d'un système de pompage.

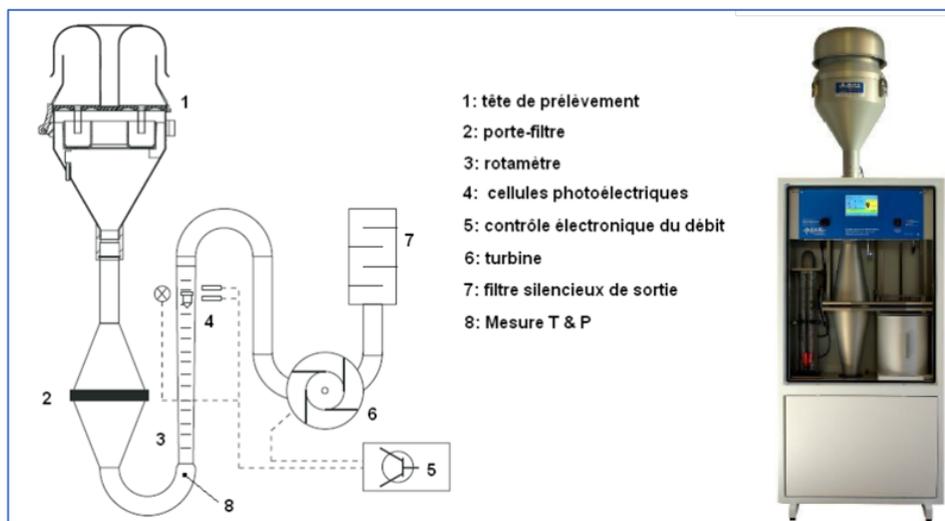


Figure 2 : Préleveur haut débit Digital DA-80 (vue globale et principe de fonctionnement) (Digitel)

La séparation d'une fraction des particules est possible grâce à l'application d'un dispositif, qui capte en théorie uniquement les particules dont le diamètre aérodynamique est inférieur à une certaine valeur (Mathé et al. 1998). En réalité, l'efficacité de collecte dépend du diamètre aérodynamique de la particule. La figure 3 montre l'efficacité de collecte d'une tête de prélèvement de seuil de PM₁₀ selon la taille des particules. En bref, le seuil de coupure granulométrique d'une tête est la valeur du diamètre aérodynamique qui correspond à une efficacité de 50 %. Chaque tête de prélèvement va donc prélever des particules plus grandes que son seuil de

¹ Programme CARA « CARActérisation chimique des particules » a été mis en place en 2008, à l'initiative du LCSQA, pour répondre à une demande du ministère et des AASQA. Les objectifs principaux de ce projet ont été de documenter la nature des principaux épisodes de pollution particulaire d'ampleur nationale, d'identifier et de quantifier les principales sources de PM.

coupure granulométrique. Le seuil de coupure dépend de plusieurs facteurs, dont le débit d'aspiration, le colmatage du filtre et les conditions de température et de pression ambiantes.

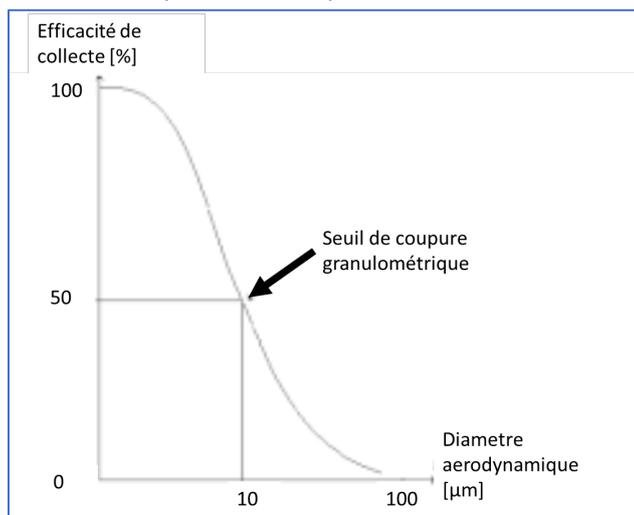


Figure 3 : L'efficacité de collecte d'une tête de prélèvement selon le diamètre aérodynamique des particules (Mathé et al. 1998)

Les têtes de prélèvement peuvent être couplées avec des cyclones (cyclo-séparateurs). Les cyclones sont souvent utilisés pour le prélèvement de la fraction alvéolaire (diamètre médian de 4,25 µm, environ PM₄) des particules en médecine du travail. Certains appareils permettent aussi de séparer la fraction thoracique (diamètre médian de 11,64 µm, environ PM₁₀). Le principe de cette méthode est basé sur la différence d'inertie des particules selon leur taille. Les particules plus grosses sont emportées vers le centre du cyclone par la force centrifuge et récupérées dans un réservoir spécifique : elles ne font pas partie de l'échantillon. Ensuite, les petites particules sont récupérées sur le filtre en partie supérieure du cyclone (INRS 2019).

1.3. Prélèvements avec fractionnement granulométrique – impacteurs en cascade

L'impacteur en cascade permet de séparer les particules selon leur diamètre aérodynamique grâce à la succession d'étages. Cette technique est particulièrement intéressante pour les études d'impact des particules de taille spécifique sur la santé (Pennanen et al. 2007). Ce système est utilisé très souvent dans les études expérimentales dans lesquelles plusieurs fractions des particules sont caractérisées en même temps.

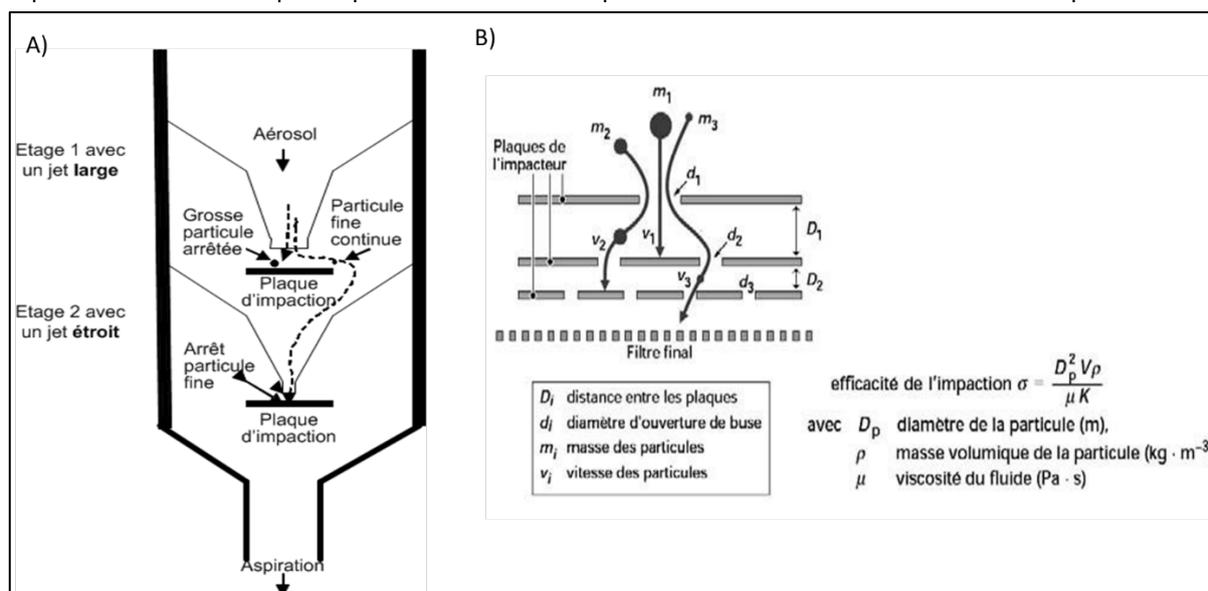


Figure 4 : L'impacteur en cascade : (A) schéma général (Bivi-metrologie 2020) et (B) principe de fonctionnement (Mascllet and Marchand 2004)

En bref, le principe de fonctionnement des impacteurs en cascade (Fig. 4) est lié à l'impaction (sur une plaque ou un support, par exemple un filtre) des particules supérieures à un seuil de coupure spécifique avec une efficacité d'impaction de 50% (Alleman and Mathe 2008). Il peut être composé d'au moins deux étages afin de sélectionner des fractions de particules de tailles souhaitées. Les plus grosses particules sont arrêtées sur un premier étage et les plus fines continuent leur chemin et sont fixées sur la plaque d'impaction à l'étage inférieur. Les particules peuvent être directement récupérées sur les plaques d'impaction, par exemple en verre, qui sont ainsi analysées par microscopie optique. Dans les études expérimentales, les filtres sont souvent appliqués afin de récolter les particules.

L'avantage majeur de cette technique est l'élimination de risque de colmatage, qui permet d'utiliser une grande variété de filtres. Les limites principales sont liées à la difficulté de régler le débit et des problèmes de rebond des particules sur le système de collecte (Alleman and Mathe 2008).

2. Prélèvement par barbotage

Le barbotage (ou piégeage direct en solution) est une technique de prélèvement qui s'appuie sur le principe d'impaction des particules directement dans le milieu liquide dans des *impingers* ou barboteurs (Buttner et al. 1997). Le choix de milieu liquide dépend des composés analysés. Ces techniques sont utilisées plus pour les bioaérosols, car elles présentent un faible rendement pour les particules de diamètre < 1µm. Elles ne permettent pas de déterminer la concentration massique de polluants. Néanmoins, le prélèvement directement en solution permet d'éliminer l'étape de remise en solution liés aux prélèvements sur filtre (Mbengue 2013). Le barbotage est rarement utilisé dans le cadre de caractérisation des particules atmosphériques. Par exemple, dans le cadre d'un projet NANO-INDUS² financé par ADEME, les barboteurs ont été employés afin de prélever des particules fines directement dans une solution physiologique simulant le fluide pulmonaire (Mbengue 2013).

3. Prélèvement passif par sédimentation

Les méthodes de prélèvement par sédimentation appartiennent aux techniques passives. Ils permettent de collecter les retombées atmosphériques par dépôt naturel. Les préleveurs les plus utilisés sont les plaquettes de dépôt et les collecteurs de précipitations (jauge Owen, Fig. 5). Ces méthodes doivent être conformes à la norme NF X43-014. La jauge Owen est composée d'un récipient plastique sous forme cylindrique surmonté d'un entonnoir qui est protégé par une grille qui empêche l'entrée des feuilles, les branches etc. (ScalAir 2016).

En tenant compte du temps important (1 à 2 mois) nécessaire à ce type d'échantillonnage et de la composition très hétérogène d'échantillon, cette technique est rarement utilisée dans les études sur les effets sanitaires des particules (Airparif 2008). Néanmoins, elle est utilisée afin de quantifier des retombées atmosphériques totales pour les études d'impact des sites industriels, pour une surveillance des activités autour de terrils et des carrières, etc. L'avantage de cette technique est son faible coût mais une forte influence de la météorologie peut provoquer une grande incertitude des résultats.

² <https://lpc.univ-littoral.fr/recherche/programmes/programmes-acheves/ademe-nano-indus/>

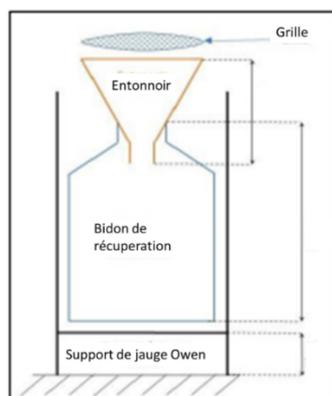


Figure 5 : Jauge Owen (ScalAir 2016)

4. Précipitateurs électrostatiques

Le principe de fonctionnement des précipitateurs électrostatiques est montré sur la figure 6. En bref, ce type de précipitateur met en œuvre un champ électrique afin de modifier la trajectoire des particules chargées. Les particules se déposent sur une grille de microscopie électronique (grille « MET ») placée sur une électrode (Le Bihan et al. 2014). Les grilles sont ensuite analysées principalement par microscopie électronique à transmission (MET). L'efficacité en terme quantité récoltée de ce type de prélèvement est très grande, mais il n'est pas possible de sélectionner la taille des particules récoltées. Cette méthode est donc souvent utilisée comme méthode de dépollution (par exemple dans les usines, les hôpitaux...) et plus rarement comme une méthode de prélèvement des particules dans l'air (Masplet and Marchand 2004).

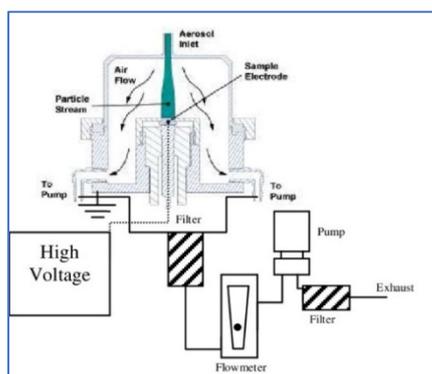


Figure 6 : Schéma de principe du précipitateur électrostatique (Le Bihan et al. 2014)

5. Précipitateurs thermiques

Ce type de préleveurs peut être employé pour les particules d'une taille entre 0,005 à 5 μm . Ils utilisent un effet de thermophorèse : les particules qui sont exposées à un gradient de température vont se déplacer de la région chaude vers la région froide avec une vitesse proportionnelle à ce gradient. Ce type de préleveurs est rarement utilisé à cause d'un phénomène de désorption des produits volatils (Masclat and Marchand 2004).

Chapitre II Préparation des particules

Les supports sur lesquels les particules ont été prélevés doivent être stockés dans des boîtes de transport (par exemple du type boîte de Pétri), hermétiquement fermées avec du parafilm, protégées dans des sachets en plastique afin de les protéger de la poussière jusqu'à l'analyse (Alleman et Malet, 2007). L'échantillon doit être placé à l'abri de la lumière (par exemple couvert avec l'aluminium) et conservé à une température inférieure à 20°C. Certains chercheurs gardent les filtres dans des dessiccateurs à 4°C. De manière générale, les analyses peuvent être effectuées dans un délai de 2 mois après échantillonnage ou 12 mois si les échantillons sont stockés immédiatement après échantillonnage à une température inférieure à -10°C (souvent -20°C ou -80°C).

Généralement, les particules peuvent être analysées directement sur leur support (méthodes non-destructives) ou indirectement avec une préparation préalable d'un échantillon (méthodes destructives). Dans le deuxième cas, le support qui contient les particules est soumis à une procédure qui permet d'extraire les composés d'intérêt. De même, les particules prélevées pour les études de toxicité (exposition *in vitro/in vivo*) doivent être récupérées à partir des supports et mises en suspension. La méthode de mise en solution des particules dépend de la technique analytique appliquée pour caractériser les particules (défini par les composants analysés) et de la fraction utilisée dans les études toxicologiques.

1. Préparation des particules pour les études toxicologiques

Différents protocoles de préparation de solution contenant les particules sont présentés dans la littérature (Tab. 3). Le choix de la méthode dépend de la fraction des particules (ex. fraction organique, fraction soluble ou insoluble, particules totales) à laquelle on souhaite exposer les cellules.

La totalité des particules retenues sur les filtres (de matière différente, ex. fibres en verre, quartz, Téflon) est normalement extrait dans l'eau par ultrasons (Yuan et al. 2019, Wang et al. 2019, Jia et al. 2019, Hamad et al. 2016). D'autres méthodes peuvent être employées : par exemple, les particules sont mécaniquement enlevées des filtres avec une lame chirurgicale (Morales-Bárcenas et al. 2015) ou par balayage doux avec une brosse (Morales-Bárcenas et al. 2015). La fraction soluble dans l'eau est principalement obtenue par la filtration afin d'enlever les substances insolubles (Bocchi et al. 2019, Goudarzi et al. 2019, Miousse et al. 2015).

L'extraction de la fraction organique des particules est effectuée dans un solvant. Les particules collectées sur filtres (en verre, en téflon, en quartz...) peuvent être extraites dans du dichlorométhane par ultrasons (Abbas 2019, Silva de Silva et al. 2015) ou dans l'acétone par ultrasons (Goudarzi et al. 2019). Les extraits sont ensuite concentrés, principalement sous flux d'azote, puis repris dans le DMSO (diméthylsulfoxyde) ou directement dans le milieu de culture.

Tableau 3 : Méthodes utilisées pour la remise en suspension des particules atmosphériques après prélèvement (RECORD 2020)

Fraction	Type de filtre	Méthode d'extraction	Reference
Total	Quartz	Extraction par ultrasons à l'eau	(Yuan et al. 2019)
	Téflon	Mécaniquement (lame chirurgicale)	(Wang et al. 2019)
	Nitrocellulose	Ultrasons à sec puis balayage doux	(Jia et al. 2019)
	Fibre en verre	avec une brosse	(Hamad et al. 2016) (Morales-Bárceñas et al. 2015) (Osornio-Vargas et al. 2003)
Fraction soluble dans l'eau	Téflon	Ultrasons dans l'eau ultra pure et	(Bocchi et al. 2019)
	Quartz	filtration pour éliminer les matières insolubles	(Goudarzi et al. 2019) (Miousse et al 2015)
Fraction organique	Fibres en verre	Extraction par le	(Abbas et al. 2019)
	Cellulose	dichlorométhane/ultrasons Extraction par l'acétone/ultrasons	(Silva de Silva et al. 2015) (Goudarzi et al. 2019)

2. Préparation des particules pour les analyses chimiques

Dans les études expérimentales, la caractérisation des particules peut être effectuée sur un morceau de filtre, dont d'autres parties sont utilisées pour les études toxicologiques, ou en utilisant une partie de la solution obtenue après la procédure d'extraction. Alternativement, les particules peuvent être récupérées sur des filtres dédiés à la caractérisation de paramètres souhaités, la collecte se faisant alors en parallèle de celle de particules pour les études toxicologiques.

Plusieurs méthodes d'extraction sont envisageables selon l'objectif de l'analyse. En ce qui concerne la surveillance de la qualité de l'air extérieur en France, la norme NF EN 14902 définit la minéralisation par microondes en milieu fermé comme méthode d'extraction de particules de filtres pour l'analyse de métaux. La norme NF EN 15549 préconise l'utilisation d'une des méthodes suivantes pour l'analyse des HAP : extraction au Soxhlet, extraction par reflux, extraction par microondes, extraction aux ultrasons ou extraction par liquide pressurisé. Les exemples de méthodes de préparation des échantillons les plus souvent utilisées dans la littérature sont présentés dans le tableau 4. Souvent plusieurs méthodes peuvent être employées pour récupérer les particules retenues sur les filtres, même afin d'effectuer la même analyse. Le choix de la méthode peut impacter la quantité et la qualité de l'échantillon obtenu ainsi que le résultat final.

Les solutions peuvent être gardées à une température inférieure à 6°C avant être analysées. La durée de conservation dépend de l'analyse à effectuer. Par exemple, en vue d'une analyse des HAP, la norme NF EN 15546 définit une durée de conservation maximale de 1 mois pour les extraits.

Tableau 4 : Exemples de méthode de préparation des échantillons de particules atmosphériques récoltées dans l'environnement (RECORD 2020)

Composé/ technique	Support	Méthode de préparation	Référence
Métaux	Filtre	Minéralisation par microondes en milieu fermé dans un mélange acide nitrique/eau oxygénée	Norme NF EN 14902
	Filtre PTFE	Minéralisation en HNO ₃	(Wang et al. 2019)
	Fibre en verre	Minéralisation en HNO ₃ , HCl et HF	(Bocchi et al. 2019)
	Filtre de quartz	Mécanique (lame chirurgicale)	(Goudarzi et al. 2019)
	Filtre en nitrocellulose		(Morales-Bárceñas et al. 2015)
Cations solubles dans l'eau	Filtre de quartz	Extraction à l'eau désionisée	(Akhtar et al. 2014) (Miousse et al. 2015)
Anions	Filtre de quartz	Extraction à l'eau ultrapure /ultrasons	(Goudarzi et al. 2019)
HAP	Filtre	Extraction au Soxhlet Extraction par reflux Extraction par microondes Extraction aux ultrasons Extraction par liquide pressurisé	Norme NF EN 15549
	Fibre en verre	Extraction en dichlorométhane	(Abbas et al. 2019)
	Filtre en cellulose		(Roy et al. 2019)
	Filtre en quartz		(Silva de Silva et al. 2015)
	Filtre en Quartz	Extraction en dichlorométhane et acétone/ultrasons	(Goudarzi et al. 2019)
	Filtre en nitrocellulose	Mécanique (lame chirurgicale)	(Morales-Bárceñas et al. 2015)
PCDD, PCDF, PCB et autres composés organiques	Fibre en verre	Extraction au Soxhlet	(Abbas et al. 2019)
	Filtre en cellulose		(Wang et al 2019)
DLS	Filtre en Téflon	Dispersion en MEM (<i>Minimum Dispersal Media</i>)	(Wang et al.2019)
Endotoxines	Fibres en verre	Ultrasons secs puis balayage doux avec une brosse : suspension dans un tampon (phosphate de potassium 0,05 M et triéthylamine 0,01%, pH 7,5) et ultrasons	(Osornio-Vargas 2003) (Duquenne 2011)
Surface spécifique	Plaquette (impacteur)	Eau purifiée stérile apyrogène (EPSA),+ Tween 20	
		Dégazé à 130 ° C pendant 30 min sous un flux constant d'azote et d'hélium	(Ndong Ba et al. 2019)
SEM-EDX	Plaquette (impacteur)	Suspension dans l'hexane et ensuite dispersé sur une membrane nucléoporeuse	(Ndong Ba et al. 2019)
	Filtre de quartz	Dispersion dans l'eau	(Miousse et al. 2015)
Granulométrie (laser radiation)	Plaquette (impacteur)	Extraction aux ultrasons	(Ndong Ba et al. 2019)
DTT assay (potentiel oxydant)	Filtres	Extraction au DMSO	(Roy et al. 2019)

Chapitre III Méthodes de caractérisation des particules en suspension

Réglementairement, les suivis atmosphériques réalisés sur les particules en suspension concernent principalement les concentrations massiques des PM₁₀ et PM_{2,5}. Ces mesures ne permettent pas de prendre en compte la nature complexe et diversifiée des particules (Airparif 2008). Des analyses complémentaires semblent indispensables afin d'obtenir des informations sur la nature, la composition et éventuellement d'autres paramètres physico-chimiques qui peuvent déterminer la toxicité des particules. Compte tenu de la diversité des substances chimiques pouvant être présentes dans l'atmosphère, il n'existe pas de méthode globale qui permet de déterminer la composition des particules (Masclat and Marchand 2004). Une variété de techniques analytiques permet de comprendre la nature et la composition des particules, tandis qu'il n'est pas toujours possible de déterminer l'emplacement d'une substance dans la particule (en surface ou « au cœur » d'une particule), qui peut également jouer un rôle important sur la toxicité d'un aérosol.

La difficulté de la caractérisation des particules est liée à plusieurs problèmes :

- les techniques de prélèvement ne permettent pas d'obtenir une quantité toujours suffisante des particules ;
- les techniques de prélèvement ont un impact involontaire sur la composition/les caractéristiques des particules, par exemple inhomogénéité d'échantillons, l'agglomération des particules pendant le transport dans le préleveur (Abdel-Salam 2006) ;
- la contamination des particules.

1. Caractérisation de la concentration massique

Les techniques de mesure de la concentration massique utilisées habituellement en France pour la mesure réglementaire des PM₁₀ et PM_{2,5} sont : le TEOM-FDMS (*Tapered Element Oscillating Microbalance - Filter Dynamics Measurement System*), la jauge par absorption *beta* et les préleveurs sur filtres (méthode gravimétrique). Le tableau 5 montre les principaux avantages et les inconvénients de ces techniques.

Tableau 5 : Avantages et inconvénients de trois techniques de mesure de la concentration massique utilisés en France pour la mesure réglementaire (concentration massique en PM_{2,5} et PM₁₀) (HCSP 2012)

Type d'appareil	Avantages	Inconvénients
TEOM-FDMS	Haute résolution temporelle (<1h)	Coûts d'investissement importants
Jauge par absorption beta	Méthode normalisée Coûts de maintenance faibles	Présence d'une source radioactive Faible résolution temporelle
Préleveur sur filtre	Méthode de référence	Coûts de fonctionnement importants Faible résolution temporelle

1.1. Méthode gravimétrique

Cette méthode est définie comme une méthode de référence (Parlement Européen 2008) et encadrée par la norme EN 12341. Elle permet d'estimer la concentration massique de PM₁₀ et PM_{2,5}. Grâce à un séparateur associé à un préleveur pendant l'échantillonnage, la coupe granulométrique souhaitée est récupérée sur un filtre. Les filtres sont d'abord soumis à une phase de conditionnement pendant 48 heures avec des conditions

standards (température : $20 \pm 1^\circ\text{C}$, humidité relative : $50 \pm 5\%$), puis pesés sur des balances analytiques. La masse de particules échantillonnées est obtenue par la différence de poids des filtres (avant et après utilisation). La concentration des particules est calculée en divisant la valeur de la masse par le volume d'air aspiré. Les limites majeures de cette technique sont le retrait régulier des filtres, les pesées réalisées obligatoirement dans des conditions définies, l'impossibilité d'utiliser cette technique dans le cadre d'une surveillance quotidienne, et le risque de biais.

1.2. Méthodes automatiques

Étant données les difficultés liées à l'application de la méthode gravimétrique dans la surveillance de la qualité de l'air, d'autres méthodes peuvent être appliquées. Ces dernières dépendent tout de même de la méthode de référence vue précédemment.

1.2.1. Microbalance à variation de fréquence (TEOM, ang. Tapered Element Oscilating Microbalance)

En France, les particules (PM_{10} et $\text{PM}_{2,5}$) sont mesurées en routine avec des appareils **TEOM (Tapered Element Oscilating Microbalance)** /méthode par microbalance à élément oscillant). Le principe de cette méthode est une mesure en continu des variations de fréquence de vibration d'un élément oscillant sur lequel les particules sont déposées. La concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air est calculée sur la base de la mesure du débit volumique. Ce type d'appareil est généralement constitué d'une tête de prélèvement PM_{10} ou $\text{PM}_{2,5}$ (Airparif 2008), d'une microbalance à élément oscillant, d'une unité de contrôle et de commande ainsi que (en option) d'un accumulateur sur filtres destinés principalement à des analyses différées (système ACCU). La figure 7 présente le schéma de système TEOM avec ACCU.

Cette méthode peut conduire à une sous-évaluation de la masse des particules par rapport à la méthode de référence gravimétrique à cause d'une évaporation de la fraction volatile des particules lors du chauffage de l'appareil à 50°C (InVS 1999). Afin de résoudre ce problème, le système TEOM-FDMS (*Filter Dynamics Measurement System*) a été proposé et appliqué en France à partir de 2007. Grâce à la diminution de la température du chauffage à 30°C , la volatilisation des composés volatils est limitée.

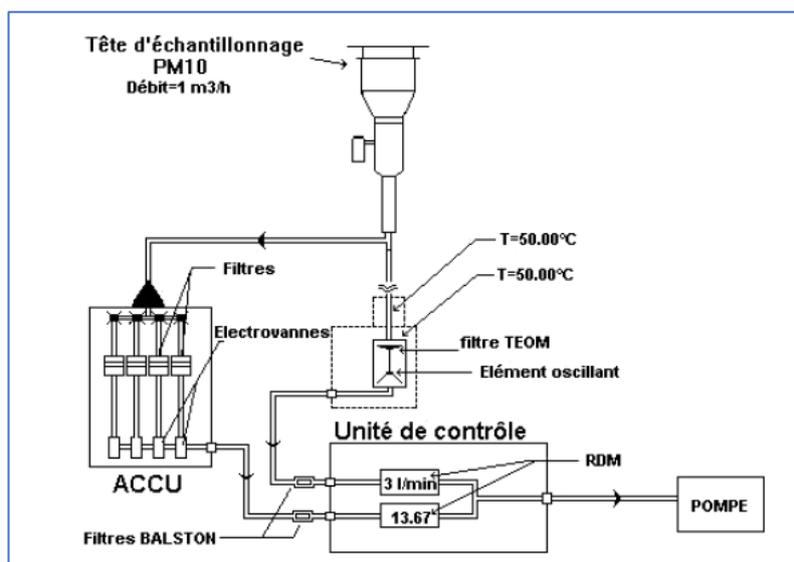


Figure 7 : Principe de fonctionnement de système TEOM (Tapered Element Oscilating Microbalance) avec le système l'ACCU (Robache et al. 2001)

1.2.2. Jauge à rayonnement beta

L'absorption de rayonnement *beta* (ang. *beta attenuation technology*) est l'une des techniques les plus utilisées souvent afin de déterminer la concentration massique des particules avec un objectif réglementaire (Mathe and Crunaire 2011). Cette méthode de mesure est basée sur l'atténuation du rayonnement *beta* à travers

un film. Une jauge *beta* est généralement composée d'une tête de prélèvement, d'un système de mouvement de filtre mécanique et d'un système de contrôle et de traitement des données.

Il existe une variété d'analyseurs de ce type (Fig. 8), dont le modèle MP101M est souvent utilisé dans les stations de mesures. Ils permettent généralement de mesurer les particules PM₁₀, PM_{2,5} et TSP (selon la tête de prélèvement sélectionnée) en concentration massique ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) selon la norme EN12341.

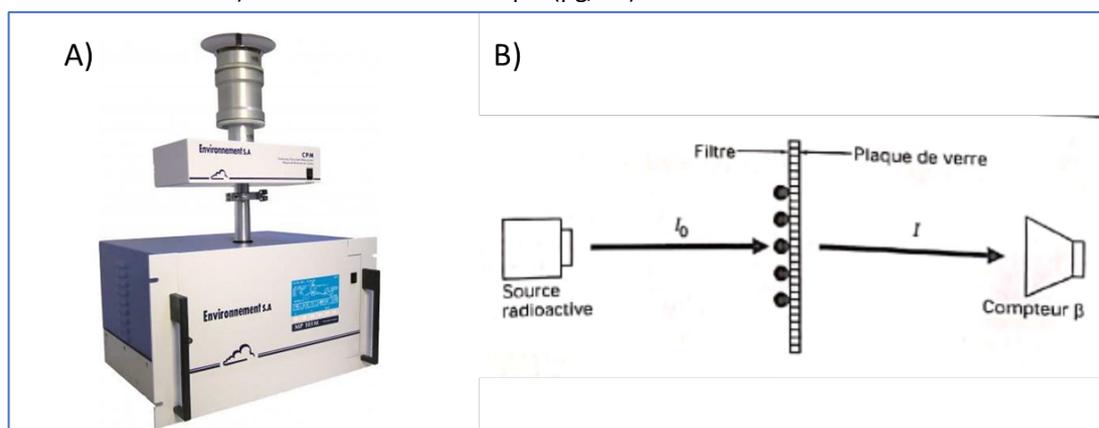


Figure 8 : Un exemple de jauge à rayonnement beta (A) et son principe de fonctionnement (Masclat and Marchand 2004)

1.2.3. Micro-capteurs

Les micro-capteurs sont les systèmes qui intègrent des dispositifs type « sensor » (ou élément sensible) « transformant l'état d'une « grandeur physique » observée en une grandeur utilisable de type signal électrique dont l'amplitude est relative à la concentration du composant recherché dans le milieu afin de fournir les résultats en concentration pour un polluant donné ou une famille de polluants » (Fernandes 2019). Plusieurs types de micro-capteurs existent sur le marché, utilisant des technologies différentes selon l'application de la mesure. Les capteurs de particules sont des capteurs optiques (*Optical Particle Counter, OPC*) qui se basent sur la diffraction de la lumière (IR). Le principe des capteurs optiques est montré sur la figure 9. Les particules sont introduites dans le capteur par un flux d'air forcé et elles passent devant le faisceau laser. Une partie de ce faisceau est diffractée vers la photodiode. Le résultat dépend du nombre de particules captées par fraction granulométrique et est présenté comme la masse des particules en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ce type de capteurs peut détecter les particules dont le diamètre aérodynamique est comprise entre 1 et 10 μm (AirPACA 2018).

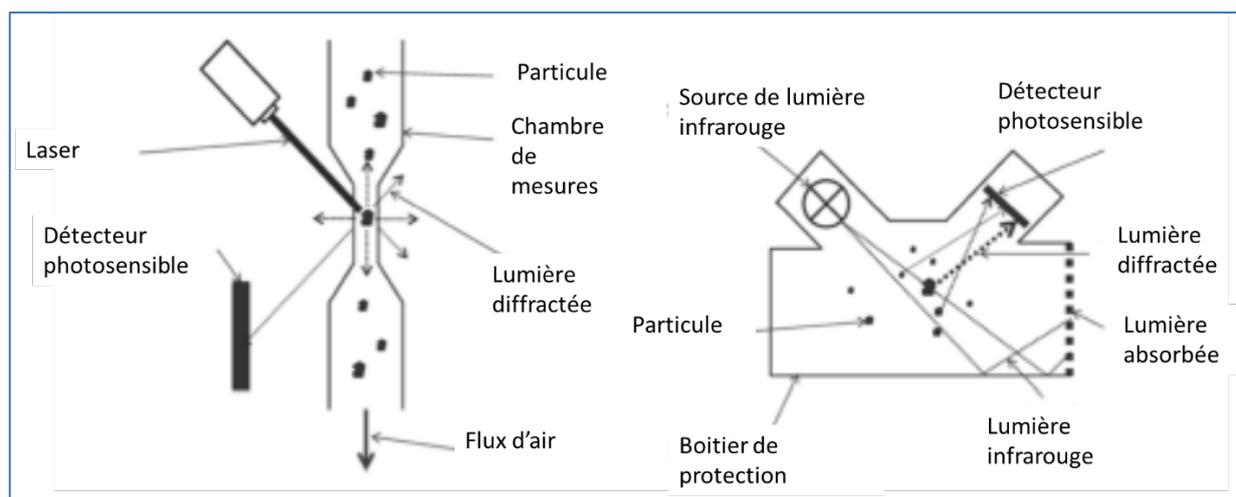


Figure 9 : Schéma d'un exemple de capteur OPC (AirPACA 2018)

Il existe plusieurs applications potentielles de micro-capteurs, dont les principales ont été récemment soulignées par les AASQA (Fernandes 2019) : l'étude d'une source ponctuelle de pollution, la surveillance d'une zone/d'un territoire, la mesure d'exposition individuelle, la recherche d'une nouvelle implémentation pour une station fixe de surveillance, la réalisation de cartographies de polluants. En conséquence, l'intérêt pour les

mesures par micro-capteurs a augmenté ces dernières années. Afin de pouvoir identifier les capteurs qui pourraient au mieux répondre aux besoins liés à l'évaluation de la qualité d'air, un groupe de travail (GT) a été créé en mars 2017 par le LCSQA (« Micro-capteurs pour l'évaluation de la qualité de l'air »)³. Les micro-capteurs présentent plusieurs avantages : leur prix est largement inférieur au prix des technologies classiques et ils donnent une réponse très rapide. Les micro-capteurs présentent cependant des limites de détection élevées et une quantification faible, et ils doivent être régulièrement étalonnés. La mesure dépend fortement de plusieurs paramètres, par exemple l'humidité de l'air, la densité et la forme des particules. De plus, la conversion des concentrations exprimées en nombre de particules par volume d'air en concentrations massiques se base sur un modèle théorique, ce qui peut provoquer des imprécisions de la mesure (Fernandes 2019). Plusieurs types de micro-capteurs sont disponibles commercialement et ont été testés dans le cadre du GT par les différentes AASQA, mais en ce moment aucun dispositif de ce type n'a pas été normalisé ni réglementé.

2. Caractérisation globale en nombre des particules

2.1. Analyseurs optiques

La méthode de mesure normalisée du nombre de particules (NF EN ISO 14644-1:2016) utilise un compteur de particules individuelles par diffusion de la lumière (*light scattering airborne particle counters – LSAPC*). Ce type de compteur aspire les particules qui passent une à une dans une petite cellule éclairée ce qui provoque l'apparition d'éclairs lumineux. Ces éclairs sont ensuite transformés en impulsions électriques qui sont mesurées (Fig. 10). La quantité de lumière diffusée par les particules dépend de plusieurs paramètres, tels que la taille, l'indice de réfraction, le facteur de forme et la configuration optique du compteur (Thaveau and Boulaud 2010). Les compteurs étalonnés avec des microbilles de latex calibrées peuvent mesurer le diamètre optique des particules, compris comme « le diamètre des microbilles de latex qui ont la même réponse optique que les particules détectées ».

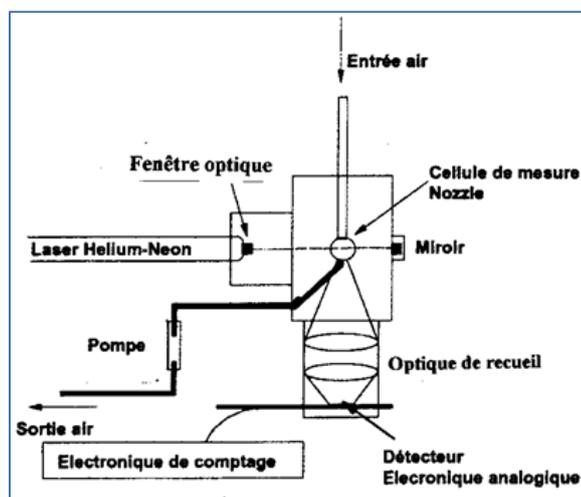


Figure 10 : Schéma d'un compteur optique de particules (AFNOR 2020)

³ Le dernier rapport publié par ce groupe de travail est disponible sur l'adresse suivant : https://www.lcsqa.org/system/files/rapport/LCSQA2018-Veille%20technologique%20capteurs_LNE_version%202019_VF.pdf

2.2. Compteurs de noyaux de condensation

Ce type de compteur permet d'analyser les particules caractérisées par un diamètre inférieur ou égal à $0,1 \mu\text{m}$, qui ne sont pas détectées par absorption ou diffusion de lumière. Le principe de mesure est basé sur la capacité des particules ultrafines à grossir par condensation d'une vapeur sur leur surface, ce qui permet ensuite de les détecter par une méthode optique (Fig. 11).

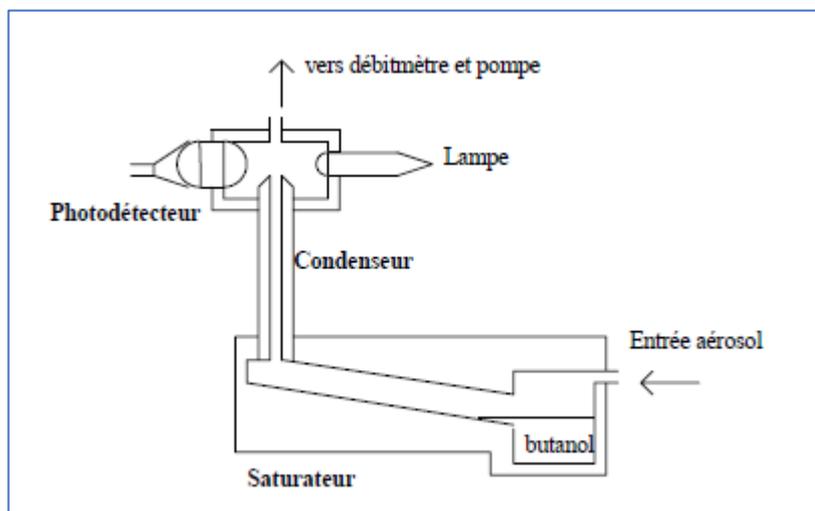


Figure 11 : Schéma d'un compteur de noyaux de condensation (Thaveau and Boulaud 2010)

3. Granulométrie

3.1. Méthodes directes

Ce sont des méthodes qui permettent de mesurer la taille des particules directement à partir d'une capture d'image microscopique. La taille, la morphologie, la surface spécifique et la composition élémentaire des particules individuelles peuvent être analysées par les techniques de microscopie (Fig. 12) éventuellement couplées avec d'autres techniques comme la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). La microscopie permet également d'estimer l'état d'agglomération et d'agrégation des particules. Les trois types majeurs de la microscopie qui peuvent être appliqués sont :

- la microscopie optique – pour les particules entre 3 et $100 \mu\text{m}$,
- la microscopie électronique à balayage - MEB (*SEM, Scanning Electron Microscopy*) – pour les particules entre 50 nm à $200 \mu\text{m}$,
- la microscopie électronique à transmission - MET (*TEM, Transmission Electron Microscopy*) – pour les particules allant du nanomètre à $5 \mu\text{m}$.

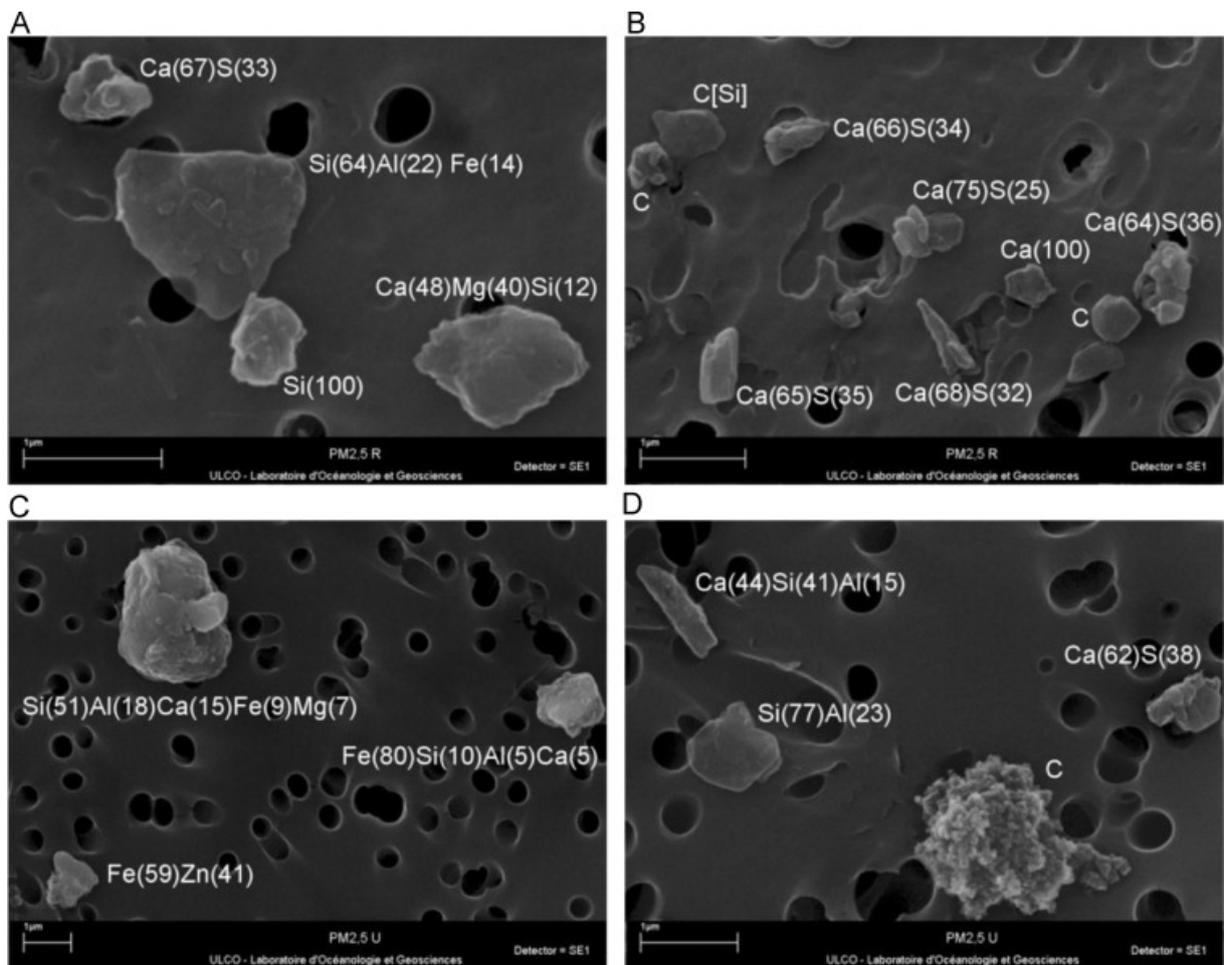


Figure 12 : Un exemple des images produites par microscopie SEM couplé avec EDX. Les particules collectées sont des $PM_{2,5-0,3}$ d'origine rurale (A, B) et urbaine (C, D). La composition de chaque particule est donnée en pourcentage massique (entre parenthèses) (Borgie et al. 2015)

3.2. Méthodes indirectes

Ce sont les méthodes qui permettent de mesurer une grandeur physique dépendant de la taille des particules. Le principe de ces méthodes basées sur la détermination du diamètre d'une particule sphérique qui peut produire la même valeur que la grandeur physique produite par la particule réelle de n'importe quelle forme. Un exemple de ce type d'analyse est le compteur optique décrit dans la partie précédente, qui permet de déterminer le diamètre hydrodynamique⁴ des particules mises en solution.

4. Analyse de la chimie de surface

La photoémission X ou XPS (Fig. 13) permet d'analyser la composition chimique élémentaire de la surface des (nano)déposées sur un substrat métallique par photo-ionisation des niveaux de cœur atomique. Les mesures peuvent être effectuées en utilisant un spectromètre K-alpha de photoélectrons ThermoElectron avec une excitation monochromatique Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV). La composition de la surface peut être déterminée par la mesure de photopics d'intensités intégrées après une soustraction de fond de Shirley. La zone des pics est corrigée à partir de facteurs de sensibilité (Taylor 2007). Le déplacement chimique des pics de photoémission permet de connaître l'environnement chimique local de l'atome émetteur (oxyde, carbure, hydroxyde). Grâce à cette technique, il est possible de connaître la composition chimique de la surface des poudres (épaisseur de

⁴ Le diamètre hydrodynamique est généralement supérieur à la taille d'une particule obtenue par exemple par microscopie électronique à transmission en raison de la fine couche électrique en zone de dipôle qui adhère à sa surface

l'oxyde, présence d'hydroxyde), la distribution en profondeur des éléments lorsque l'analyse est couplée à une abrasion ionique (source d'argon), et la présence d'éléments polluants (ions ou molécules) et ceci à l'échelle sub-nanométrique (résolution en profondeur de l'ordre du dixième de nanomètre).



Figure 13 : XPS_K-ALPHA (Thermo Scientific)

5. Surface spécifique

La mesure de la surface spécifique peut être faite par la méthode BET (Brunauer, Emmett and Teller) d'après (Brunauer et al. 1938) par adsorption d'azote, par exemple à l'aide d'un Micromeritics de type ASAP 2010. Cette méthode est faite sur le matériau global (surface mesurée par rapport à la masse de l'échantillon introduit), il n'y a pas de préparation préalable.

6. Caractérisation globale de la composition chimique

6.1. Matières organiques

L'analyse de la matière organique nécessite une étape d'extraction du filtre. Les méthodes les plus souvent utilisées sont l'extraction ultrasonique ou dans un extracteur Soxhlet, avec des solvants organiques polaires ou non polaires (mais aussi extraction par reflux, par micro-ondes ou par liquide pressurisé), suivie souvent par l'étape de pré-séparation de l'échantillon par chromatographie liquide sur colonne d'alumine ou de silice. Cette étape permet de trier l'échantillon par familles chimiques, qui sont analysées par diverses méthodes, divisées généralement en deux groupes :

- GC – chromatographie en phase gazeuse, souvent couplée à la spectrométrie de masse ;
- HPLC – chromatographie en phase liquide à haute performance, souvent couplée à la spectrométrie.

6.1.1. Teneur en HAP

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont issus des activités de transformation de l'énergie, de la combustion incomplète des combustibles fossiles ou de la biomasse. Selon la Directive 2004/107/CE, il est recommandé d'analyser la concentration de benzo[a]pyrène (selon la norme NF EN 15549) et 6 autres HAP (selon la spécification technique XP CEN/TS 16645) dans l'air ambiant. Les techniques analytiques recommandées pour les HAP sont la chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (GC/MS) et la chromatographie liquide haute performance avec détection fluorimétrique ou barrettes de diode (HPLC/Fluo ou UV) (LCSQA and INERIS 2011).

6.1.2. Teneur en carbohydrates

Les anhydrides monosaccharides, notamment le lévoglucosan, le galactosan et le mannosan, sont des produits de combustion et de pyrolyse de la cellulose et des hémicelluloses et sont considérés comme les traceurs de la combustion de la biomasse. Jusqu'à maintenant il n'existe pas de méthode normalisée au niveau de l'Union Européenne permettant d'estimer la concentration en carbohydrates. Plusieurs méthodes ont déjà été utilisées dans la littérature. Parmi les plus souvent utilisées, nous distinguons trois groupes de méthodes (Janoszka and Czaplicka 2019) :

- la GC-MS – *Gas chromatography-mass spectrometry* Cette méthode est considérée comme relativement chère et longue donc des alternatives ont été proposées ;
- l'HPLC-MS – *High-performance liquid chromatography combined with mass spectrometry*;
- l'IEC-HPLC-PDA – *ion exclusion high performance liquid chromatography photodiode array detector*
- l'HPAEC-PAD – *high-performance anion-exchange chromatography coupled with pulsed amperometric detection or with mass spectrometric detection* (HPAEC-MS).

Yttri et al. 2015 ont prouvé que les différentes méthodes mentionnées donnent des résultats comparables et peuvent être utilisées pour la surveillance de la qualité d'air.

6.2. Carbone organique et élémentaire

La méthode thermo-optique permet de mesurer séparément le carbone sous forme élémentaire (CE) et le carbone organique (OC) selon la norme NF EN 16909. Elle s'appuie sur des changements dans le comportement optique du carbone dans les particules pour indiquer quand le carbone mesuré comme CE se sépare thermiquement du carbone organique (OC) dans l'échantillon.

6.3. Éléments inorganiques et métaux

Une grande variété des méthodes analytiques permet de mesurer la concentration des métaux dans l'air ambiant. Les métaux peuvent être analysés directement (sous forme solide) ou après une étape de préparation d'échantillon (sous forme liquide). Les principaux avantages et les inconvénients des techniques les plus utilisés d'après (Alleman and Mathe 2008) sont montrés dans le tableau 6.

6.3.1. Analyse sous forme liquide

Parmi les métaux, Pb, Cd, As et Ni doivent être suivis dans l'air ambiant par une méthode normalisée (norme EN 14902:2005). Les métaux sont analysés dans la fraction PM₁₀ des particules recueillies sur les filtres. Les filtres sont mises en solution, par exemple dans un milieu acide, à l'aide d'un minéralisateur micro-ondes (Alleman and Malet 2007). Selon la technique de préparation d'échantillon appliquée, différentes formes des métaux peuvent être analysés. Même si cette étape supplémentaire de remise en solution peut conduire à des pertes en métaux, les méthodes suivantes sont les plus précises :

- la spectrométrie d'absorption atomique en four graphite (GFAAS) et la spectrométrie de masse (quadripolaire) à coupage inductif couplée à un plasma induit (ICP-MS) sont les deux méthodes précisées dans la norme EN 14902 ;
- la spectrométrie d'Émission Atomique Induite par Couplage Plasma (ICP-AES) ;
- la spectroscopie d'Absorption Atomique Flamme (FAAS).

6.3.2. Analyse sous forme solide

Ce type d'analyse permet d'analyser directement les échantillons, sans les détruire et sans les préparer. Les techniques plus souvent utilisées sont :

- la spectrométrie de Fluorescence X (XRF) ;
- la spectrométrie d'Emission X Induite par Protons (PIXE) ;
- l'*Instrumental Neutron Activation Analysis* (INAA).

6.4. Analyse des ions

La concentration en ions (anions et cations) peut être établie grâce à la chromatographie ionique. C'est une méthode universelle très employée, qui permet d'analyser tous les ions en même temps (Masclat and Marchand 2004). Elle permet de surveiller NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} dans les $\text{PM}_{2,5}$ selon les standards NF EN 16913.

6.5. Teneur aux endotoxines

Les endotoxines sont les produits du métabolisme des bactéries à Gram négatif. Le dosage des endotoxines bactériennes est effectué par l'essai « au lysat d'améboocytes de limule » (LAL) obtenu à partir des cellules circulantes du *Limulus polyphemus*, une limule, appelée aussi « crabe en fer à cheval ». Le LAL possède la propriété de coaguler en présence de quantités infimes d'endotoxines bactériennes. Selon la norme NF EN 13098, l'unité de mesure des endotoxines est l'unité d'endotoxine (UE). Cette norme standardise la détermination des endotoxines inhalables en suspension dans l'air dans les atmosphères de travail.

7. Mesure du « Black Carbon »

Le terme « *black carbon* » (BC) est utilisé couramment pour le carbone suie. Son aptitude à absorber le rayonnement lumineux permet de reconnaître les particules de *black carbon* comme « la principale espèce particulaire absorbante de l'atmosphère » (Favez et al. 2012). Une mesure optique permet une estimation de ses concentrations à l'aide d'un appareil qui prélève un échantillon de l'aérosol sur un ruban en fibre de quartz et mesure l'absorption de l'énergie lumineuse provoquée par les particules. La mesure d'absorption est ensuite convertie en concentration massique.

8. Potentiel zêta (charge de surface)

Le potentiel zêta est la charge électrique d'une particule, affecté par le pH, la conductivité et la concentration ionique qui l'entourent quand elle est en suspension ou en solution. Ce paramètre détermine la toxicité des nanoparticules et il est utilisé pour évaluer leur comportement dans l'environnement. Il peut être mesuré par la technique d'analyse non destructive dite la diffusion dynamique de la lumière (DLS).

Tableau 6 : Avantages et inconvénients des méthodes analytiques sélectionnées pour la mesure des métaux dans l'air ambiant (Alleman and Mathe 2008)

Techniques	Analyse sous forme liquide				Analyse sous forme solide		
	FAAS	GFAAS	ICP-AES	ICP-MS	PIXE	XRF	INAA
AVANTAGES							
Faible coût	✓						
Multi-élémentaire	✓		✓	✓	✓	✓	
Analyse isotopiques				✓			✓
Non-destructive					✓	✓	✓
Sans préparation d'échantillon					✓	✓	✓
Large gamme de concentration			✓				
Grande sensibilité	✓		✓			✓	
Rapidité d'analyse			✓				✓
INCOVENIENTS							
Mise en solution	✓	✓	✓	✓			
Coût élevé				✓			
Analyse mono-élémentaire	✓	✓					
Interférences			✓	✓			✓
Bruit de fond					✓	✓	
Problème de matrice					✓	✓	✓
Réacteur nucléaire ou				✓	✓	✓	✓
Faible gamme de concentration		✓					
Faible rapidité d'analyse		✓					
Nombre d'éléments							✓
ECHANTILLONNEURS COMPATIBLES							
Haut-volume	✓	✓	✓	✓		✓	✓
Bas-volume		✓	✓	✓	✓		✓

9. Activité redox (potentiel oxydant)

Une des propriétés chimiques des particules est la capacité à générer des espèces réactives de l'oxygène, ou une activité peroxydante. La réactivité des particules est estimée dans des études expérimentales et leur potentiel oxydant, étudié pour mesurer la toxicité des particules, est toujours en cours de développement. Plusieurs techniques peuvent être employées afin d'estimer le potentiel oxydant des particules dans un environnement acellulaire ou dans les cellules (Baeza 2017) :

- l'essai DTT (dithiothréitol) permet de mesurer la teneur en pro-oxydants de l'échantillon en fonction de sa capacité à transférer des électrons du DTT à l'oxygène (Cho et al. 2005). En bref, l'échantillon est incubé avec du DTT pendant des durées variables et désactivé par addition d'acide 5,5'-dithiobisbis- (2-dinitro) benzoïque (DTNB) et le DTT restant est mesuré par l'absorption à 412 nm. Les résultats sont présentés en nanomoles de DTT consommé par minute par m³ d'échantillon d'air ;
- l'évaluation de l'oxydation d'une sonde fluorescente (CM-H₂DCF) ;
- la mesure de radicaux ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2\cdot^-$) par résonance paramagnétique électronique (RPE) ;
- la détection de cassures d'un ADN plasmidique ;
- la mesure de la déplétion d'anti-oxydants (urate, ascorbate et GSH) dans un fluide pulmonaire synthétique ;
- le test DHBA (dihydroxybenzoate) qui évalue la capacité des métaux de transition associés aux particules à catalyser la réaction de Fenton dans laquelle le peroxyde d'hydrogène est converti en radical hydroxyle. Les résultats sont présentés sous forme de nanomoles de dihydroxybenzoate formées par minute par m³ d'échantillon d'air (DiStefano et al. 2009).

10. Électrophilicité

L'électrophilicité, dont la relation avec la toxicologie de la pollution atmosphérique a été peu étudiée, peut entraîner une inactivation irréversible des molécules biologiques, y compris celles ayant des fonctions de régulation (Jacobs and Marnett 2010). Les électrophiles représentent une classe d'espèces chimiques réactives capables de provoquer des réponses biologiques en formant des liaisons covalentes avec des groupes fonctionnels clés au niveau de macromolécules biologiques (Eiguren-Fernandez et al. 2015).

Le contenu en électrophiles dans l'échantillon peut être mesuré par la capacité d'inactivation ou inhibition de l'enzyme glycéraldéhyde-3-phosphate déshydrogénase (GAPDH) par la technique GAPDH. La capacité d'inactiver l'enzyme est exprimée en équivalents de N-éthylmaléimide (NEM), l'électrophile standard. Les résultats sont présentés en équivalents NEM par m³ (Shinyashiki et al. 2008).

Chapitre IV Discussion et avis d'experts

Ce chapitre nous a permis de faire un point sur les techniques qui existent et surtout celles qui sont les plus utilisées par les chercheurs, les agences de surveillance de la qualité de l'air, etc.

Il existe plusieurs méthodes de prélèvement dont le choix dépend de l'objectif de l'étude.

En effet, l'expert 5 (MCU, physico-chimiste) a attiré notre attention sur plusieurs éléments. « Lorsque vous mesurez un paramètre dans l'atmosphère, la première chose que vous vous demandez est : quel est l'objectif de cette mesure ? Si c'est un objectif de la protection de la population, la démarche sera différente que pour l'objectif de la surveillance des émissions industrielles en sortie de la cheminée ou dans le périmètre de l'usine. On ne va pas avoir la même réflexion, on n'utilisera pas les mêmes outils...on ne va pas avoir les mêmes instruments de mesures ...On ne va pas suivre des mêmes paramètres physicochimiques. Donc on va s'adapter en fonction de la question : Quelle est la question que je pose ? Et dans ce cas-là, j'ai une démarche qui est très différente en fonction de la question initiale ».

Les nouvelles technologies permettent de quantifier des particules à partir de 5 nm. Ce sont des outils complémentaires aux techniques actuelles et sont à l'essai dans quelques stations en France. Certains experts se posent la question de l'intérêt de l'utilisation de ce genre de techniques en routine de la surveillance de la qualité de l'air.

Selon l'expert 8 (Professeur, physico-chimiste) : « Plus les particules sont petites, plus la caractérisation de la masse des particules est imprécise. La quantification des particules les plus petites avec les outils traditionnels et même avec les nouvelles techniques est très focalisée sur la masse. En conséquence, quand on veut caractériser des particules dites « nanoparticules » ou « particules ultrafines », il ne faut pas mesurer la masse mais le nombre de particules ou la surface spécifique de ces particules. Le suivi des particules ultrafines, dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 100 nm est possible avec les instruments commercialement disponibles pour les particules à partir de 5 - 10 nm de diamètre. Concernant la surveillance des $PM_{0,1}$, je pense qu'elle peut se faire si les stations s'équipent d'instruments plus chers et plus adaptés. Mais est-ce que c'est la priorité ? Est-ce que ça sera mieux de faire plutôt un suivi de précurseurs de ces particules ? En plus, les particules grandissent très vite dans l'atmosphère, en passant assez vite en mode accumulation. Ce n'est pas une population qui est stable d'un point de vue thermodynamique, surtout dans les villes où il y a plusieurs sources. Les particules restent petites pendant quelques heures et elles grossissent, elles coagulent avec les particules plus grosses et en cas de pluie elles sont lessivées. La surveillance des particules ultrafines dans le monde du travail reste très importante mais je ne suis pas sûre pour les particules atmosphériques. Les particules de combustion qui sont de tailles plus importantes sont plus dangereuses à ce moment-là »

Le choix des techniques de prélèvements est essentiel pour les études expérimentales en toxicologie *in vitro* et *in vivo* mais il serait nécessaire d'harmoniser le choix et les techniques de prélèvements des particules (et aussi de caractérisation des particules) dans les différentes études. Cela permettrait une meilleure comparaison des résultats des différentes études. En effet, le manque d'harmonisation dans le design des études expérimentales concourt à une perte d'informations importante. Pour la surveillance de la qualité de l'air, les AASQA suivent le cadre réglementaire. En revanche, il serait important d'avoir un guide « de bonnes pratiques » dans le choix des techniques de prélèvement (et de caractérisation) dans le cadre d'études expérimentales (*in vitro* et *in vivo*). Les experts ont souligné l'importance de collaborations efficaces entre les toxicologues, les physico-chimistes et les gestionnaires de territoires.

Selon l'expert 10 (Professeur, toxicologue) : « Il paraît très utile d'établir un guide méthodologique concernant la caractérisation des particules. Aujourd'hui, les particules sont caractérisées de manière différente ce qui ne permet pas de comparer les résultats »

Selon l'expert 8 (Professeur, physico-chimiste) : « Le vrai problème dans le domaine de la caractérisation des particules dans les études expérimentales est un manque de communication entre les physico-chimistes et les toxicologues. Il serait très intéressant de normaliser les protocoles de prélèvement et l'exposition des cellules ou des organismes. »

Le choix des techniques de prélèvement dépend aussi du type d'environnement où doivent être effectués ces prélèvements : environnement extérieur, atmosphère de travail (par exemple). En effet, les concentrations ne sont pas au même niveau. Des techniques avec des seuils de détection plus bas sont souvent nécessaires lors de prélèvements en air extérieur. Pour les environnements de travail, il y a une obligation de protéger la santé des travailleurs et de répondre au Code du Travail.

Comme nous l'a indiqué l'expert 6 (MCU, physico-chimiste), il existe des formations sur les techniques de prélèvements et caractérisation proposées par l'INERIS.

Parmi les techniques de caractérisation des particules, les experts ont attiré notre attention sur le potentiel oxydant, qui est pour le moment un paramètre en cours de développement.

Les experts 5 (MCU, physico-chimiste) et 6 (MCU, physico-chimiste) : « Nous travaillons avec le potentiel oxydant, qui est un paramètre global qui essaie de mesurer les espèces réactives de l'oxygène qui ont un impact sur le stress oxydatif. Ce n'est plus un composé de la particule mais sa réactivité, c'est un proxy de la réponse cellulaire qui peut être mesuré dans l'atmosphère. Plutôt qu'analyser plusieurs composés de la particule, nous cherchons plutôt un paramètre qui globalise : la taille, le nombre, la morphologie,

L'expert 10 (Professeur, toxicologue) a ajouté : « Récemment, plusieurs auteurs mesurent le potentiel oxydant des particules de façon acellulaire et vérifient le niveau de stress oxydant provoqué par ces particules afin d'établir un lien. »

Le tableau 7 récapitule l'ensemble des méthodes de caractérisation qui sont les plus utilisées dans les études liées aux effets sanitaires des particules en suspension.

Tableau 7 : Récapitulatif de l'ensemble des techniques de caractérisation qui sont les plus utilisées dans les études liées aux effets sanitaires des particules en suspension (RECORD 2020)

Paramètre étudié	Fraction des particules	Technique(s)	Unité	Norme	Domaine
Concentration massique	PM ₁₀ et PM _{2,5}	TEOM-FDMS Jauge par absorption beta Méthode gravimétrique	µg/m ³	NF EN 12341	Surveillance Toxicologie Épidémiologie
	PM ₁ -PM ₁₀	Microcapteurs	µg/m ³	-	Surveillance Épidémiologie
Nombre de particules	0,1 µm à > 5 µm	Compteur de particules individuelles par diffusion de la lumière	Nombre de particules/m ³	NF EN ISO 14644-1:2016 ⁵	Surveillance
	5-10 nm – 700 nm	Compteurs de noyaux de condensation	Nombre de particules/m ³	-	Surveillance Épidémiologie
Granulométrie	Taille	3 et 100 µm	nm, µm	-	Surveillance Toxicologie Épidémiologie
		50 nm à 200 µm nanomètre à 5 µm			
	DH	~ 0.1 nm à ~ 10 µm.	nm, µm	-	Toxicologie
Analyse de la chimie de la surface	Toutes les particules prélevées dans l'air	XPS	%	-	Toxicologie
Surface spécifique	Toutes les particules prélevées dans l'air	Méthode BET	S = surface spécifique BET [m ² .g ⁻¹] ρ = densité théorique [g.cm ⁻³]	-	Toxicologie
Caractérisation globale de la composition chimique	HAP	Toutes les particules prélevées dans l'air	GC HPLC	Concentration massique	NF EN 15549, la spécification technique XP CEN/TS 16645 Surveillance Toxicologie

⁵ La Norme pour « Salles propres et environnements maîtrisés apparentés »

Paramètre étudié	Fraction des particules	Technique(s)	Unité	Norme	Domaine	
Carbohydrates	Toutes les particules prélevées dans l'air	GC-MS HPLC-MS EC-HPLC-PDA HPAEC-PAD	Concentration massique	-	Toxicologie	
CE et OC	Toutes les particules prélevées dans l'air	Analyseurs Thermo-optiques	Concentration massique	NF EN 16909	Surveillance Toxicologie	
Métaux	Toutes les particules prélevées dans l'air	Destructives	GFAAS ICPMS ICP-AES	Concentration massique	EN 14902 -	Surveillance Toxicologie
		Non-destructives	FAAS XRF PIXE INA	Concentration massique	-	Surveillance Toxicologie
Endotoxines	Toutes les particules prélevées dans l'air	LAL	unité d'endotoxine (UE)	NF EN 13098 ⁶	Surveillance Toxicologie	
Black carbone	Toutes les tailles	Analyseurs optiques	Concentration massique	-	Surveillance Toxicologie	
Potentiel oxydant	Toutes les particules prélevées dans l'air	essai DTT CM-H2DCF ESR (RPE) détection de cassures d'un ADN plasmidique mesure de la déplétion d'anti-oxydants dans le RTLF	Nmol DTT / min/m ³ d'air oxydation de la CM-DCF Intensité signal RPE % de la forme relâchées % de la déplétion en anti-oxydants		Toxicologie	

⁶ La norme considère le milieu professionnel

Paramètre étudié	Fraction des particules	Technique(s)	Unité	Norme	Domaine
		test DHBA	Nmol de DHBA.min ⁻¹ .m ⁻³ d'air		
Electrophilicité	Toutes les particules prélevées dans l'air	technique GAPDH	équivalents NEM par m ³	-	Toxicologie

CM-DCF: chloromethyl derivative of dichlorofluorescein; CM-H2DCF: chloromethyl derivative of 2',7'-dichlorodihydrofluorescein; DHBA: dihydroxybenzoate; DTT : dithiothreitol; GAPDH: glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase enzyme; ESR: electron spin resonance (RPE : résonance paramagnétique électronique); FAAS: flame atomic absorption spectroscopy; GC: gas chromatography; GC-MS: gas chromatography-mass spectrometry; GFAAS: graphite furnace atomic absorption spectroscopy; ICP-AES: inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy; ICP-MS: induced coupled plasma - mass spectrometry; IEC-HPLC-PDA: ion exclusion chromatography - high-performance liquid chromatography photodiode array detector; INAA: instrumental neutron activation analysis; HPAEC – PAD high performance anion exchange chromatography with pulsed amperometric detection; HPLC: high-performance liquid chromatography; HPLC-MS: high-performance liquid chromatography - mass spectrometry; LAL: *Limulus* amebocyte lysate; NEM: N-ethylmaleimide; PAH: polycyclic aromatic hydrocarbons; PIXE: particle-induced X-ray emission; RTLF: respiratory tract lining fluid; TEOM-FDMS: tapered element oscillating microbalance filter dynamic measurement system; XRF: X-ray fluorescence

Conclusion

Le présent document a pour objectif de décrire le plus exhaustivement possible les méthodes de prélèvements de particules et les techniques de caractérisation de ces dernières qui sont les plus utilisées par les chercheurs dans le cadre d'études liées à la toxicité des particules.

Cette étude nous a permis de mettre en avant que dans un premier temps, différentes méthodes de prélèvements actives ou passives dont le choix dépend de l'objectif des prélèvements et des analyses à faire. Un cadre réglementaire et normalisé (norme EN12341) existe pour l'échantillonnage des particules atmosphériques PM₁₀ et PM_{2,5}. En revanche, il n'en existe aucun pour les particules les plus fines.

Concernant la caractérisation des particules, les experts s'accordent à dire qu'elle est essentielle dans le cadre d'une étude liée aux particules. Cependant, il n'existe aucune méthode analytique qui permet d'analyser les particules en leur globalité, plusieurs techniques doivent être employées pour décrire différents paramètres. La caractérisation des particules effectuée pour la surveillance de la qualité d'air est normalisée et comprend la caractérisation de la concentration massique, le nombre de particules, la concentration globale de certains composants (certains HAP, métaux, carbone organique et élémentaire, analyse des ions). Il existe d'autres techniques permettant de caractériser les particules et qui sont principalement utilisées dans les études expérimentales, comme la microscopie (optique, TEM ou SEM) couplée ou pas avec les autres techniques afin de caractériser la taille, la morphologie et la surface spécifique ainsi que la composition élémentaire de la particule ; la technique DLS (dynamic light scattering) pour déterminer le diamètre hydrodynamique et le potentiel zêta ; la photoémission X ou XPS pour l'analyse de la chimie de surface ; la méthode BET (Brunauer, Emmett and Teller) pour la surface spécifique ; la chromatographie pour les composants autres que réglementés (par exemple : levoglucosan ou autres anhydrides monosaccharides) et l'essai LAL pour la teneur aux endotoxines. Le potentiel oxydant des particules est une mesure indirecte en cours de développement, qui permettrait d'évaluer le potentiel toxique global des particules.

Malgré tout cela, la taille (ou même plus le diamètre aérodynamique) reste un critère très important et utilisé en routine par tous les chercheurs mais aussi dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air. C'est un paramètre commun à tous et donc l'un des seuls permettant de comparer les études même si ce dernier n'est pas suffisant en lui-même. Une meilleure connaissance des paramètres physico-chimiques des particules et leur lien avec leurs effets sanitaires permettront d'optimiser les évaluations d'impacts sanitaires.

Bibliographie

- Abbas, I., Badran, G., Verdin, A., Ledoux, F., Roumie, M., Guidice, J. M. L., ... & Garçon, G. (2019). In vitro evaluation of organic extractable matter from ambient PM_{2.5} using human bronchial epithelial BEAS-2B cells: Cytotoxicity, oxidative stress, pro-inflammatory response, genotoxicity, and cell cycle deregulation. *Environmental research*, 171, 510-522.
- Abdel-Salam, M. (2006). "Aerosol sampling methods in workplace and ambient environments." *Journal of Aerosol Medicine: Deposition, Clearance, and Effects in the Lung*, 19(4), 434–455.
- AFNOR. (2020). "Quel est le moyen de mesure utilisé pour mesurer des particules de taille inférieure à 5µ dans une salle propre ? - Bivi - Métrologie." <<https://bivimetrologie.afnor.org/notice-details/quel-est-le-moyen-de-mesure-utilise-pour-mesurer-des-particules-de-taille-inferieure-a-5-dans-une-salle-propre/1311382>> (Jan. 7, 2020).
- AirPACA. (2018). *Les micro-capteurs*.
- Airparif. (2008). *Synthèse des connaissances sur les particules en suspension dans l'air et des travaux d'Airparif sur ces polluants*.
- Akhtar, U. S., Rastogi, N., McWhinney, R. D., Urch, B., Chow, C.-W., Evans, G. J., and Scott, J. A. (2014). "The combined effects of physicochemical properties of size-fractionated ambient particulate matter on in vitro toxicity in human A549 lung epithelial cells." *Toxicology Reports*, Elsevier, 1, 145–156.
- Albinet (2015). *Guide méthodologique pour la surveillance des hydrocarbures aromatiques polycycliques (hap) dans l'air ambiant et dans les dépôts*. LCSQA.
- Alleman, L., and Malet, B. (2007). *Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant*. LCSQA.
- Alleman, L., and Mathe, F. (2008). "Principales méthodes de prélèvement et d'analyse des éléments traces dans l'atmosphère." *Air Pur*.
- ANSES. (2019). "Particules de l'air ambiant extérieur Effets sanitaires des particules de l'air ambiant extérieur selon les composés, les sources et la granulométrie Impact sur la pollution atmosphérique des technologies et de la composition du parc de véhicules automobiles"
- Baeza, A. (2017). *Identification d'un indicateur du potentiel oxydant des particules atmosphériques – Rapport de recherche*.
- Bocchi, C., Bazzini, C., Fontana, F., Pinto, G., Martino, A., & Cassoni, F. (2019). Characterization of urban aerosol: Seasonal variation of genotoxicity of the water-soluble portion of PM_{2.5} and PM₁. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 841, 23-30.
- Borgie, M., Ledoux, F., Verdin, A., Cazier, F., Greige, H., Shirali, P., Courcot, D., and Dagher, Z. (2015b). "Genotoxic and epigenotoxic effects of fine particulate matter from rural and urban sites in Lebanon on human bronchial epithelial cells." *Environmental Research*, 136, 352–362.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., and Teller, E. (1938). "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers." *J. Am. Chem. Soc*, 60, 309–319.
- Buttner, M.P., Willeke, K., Grinshpun, S.A., (1997). Sampling and analysis of airborne microorganisms. In *Manual of Environmental Microbiology*. Ed. By Hurst, C.J. et al., American Society for Microbiology Press, Washington, D.C.: 137-140.
- Cho, A. K., Sioutas, C., Miguel, A. H., Kumagai, Y., Schmitz, D. A., Singh, M., Eiguren-Fernandez, A., and Froines, J. R. (2005). "Redox activity of airborne particulate matter at different sites in the Los Angeles Basin." *Environmental Research*, 99(1), 40–47.
- DiStefano, E., Eiguren-Fernandez, A., Delfino, R. J., Sioutas, C., Froines, J. R., and Cho, A. K. (2009). "Determination of metal-based hydroxyl radical generating capacity of ambient and diesel exhaust particles." *Inhalation Toxicology*, Taylor & Francis, 21(9), 731–738.
- Duquenne, P., Marchand, G., & Duchaine, C. (2011). "Mesure des endotoxines dans les aérosols biologiques aux postes de travail".
- Eiguren-Fernandez, A., Di Stefano, E., Schmitz, D. A., Lefol Nani Guarieiro, A., Salinas, E. M., Nasser, E., Froines, J. R., and Cho, A. K. (2015). "Chemical reactivities of ambient air samples in three Southern California communities." *Journal of the Air and Waste Management Association*, 65(3), 270–277.
- Favez, O., Ampe, C., and Bret, C. (2012). *Carbone élémentaire ou black carbon ?*
- Fernandes, M. (2019). *LCSQA: Veille technologique sur les systèmes micro-capteurs pour les mesures de polluants de l'air ambiant*.
- Goudarzi, G., Shirmardi, M., Naimabadi, A., Ghadiri, A., and Sajedifar, J. (2019). Chemical and organic

- characteristics of PM_{2.5} particles and their in-vitro cytotoxic effects on lung cells: The Middle East dust storms in Ahvaz, Iran. *Science of The Total Environment*, 655, 434-445.
- Hamad, S. H., Schauer, J. J., Antkiewicz, D. S., Shafer, M. M., and Kadhim, A. K. (2016). "ROS production and gene expression in alveolar macrophages exposed to PM_{2.5} from Baghdad, Iraq: Seasonal trends and impact of chemical composition." *Science of The Total Environment*, Netherlands, 543(Pt A), 739-745.
- Herckes, P., Fraser, M. P., and Solomon, P. A. (2017). "Ground-Based Aerosol Measurements." *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 1-20.
- HCSP. (2012). Pollution par les particules dans l'air ambiant. Recommandations pour protéger la santé.
- INRS. (2019). *Prélèvement des aérosols par cyclone*.
- InVS. (1999). "Évaluation De L'Impact Sanitaire De La Pollution Atmosphérique Urbaine." 1999-1999.
- Jacobs, A. T., and Marnett, L. J. (2010). "Systems analysis of protein modification and cellular responses induced by electrophile stress." *Accounts of Chemical Research*, 43(5), 673-683.
- Janoszka, K., and Czaplicka, M. (2019). "Methods for the determination of levoglucosan and other sugar anhydrides as biomass burning tracers in environmental samples – A review." *Journal of Separation Science*.
- Jia, J., Yuan, X., Peng, X., and Yan, B. (2019). "Cr(VI)/Pb²⁺ are responsible for PM_{2.5}-induced cytotoxicity in A549 cells while pulmonary surfactant alleviates such toxicity." *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Academic Press, 172, 152-158.
- LCSQA, and INERIS. (2011). "Guide méthodologique pour la surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant et dans les dépôts."
- Le Bihan, O., Zantman, A., Thevenet, S., R'Mili, B., Ustache, A., and Aguerre-Chariol, O. (2014). "Evaluation de l'efficacité de prélèvement d'un précipitateur électrostatique." *Congres Francais sur les Aerosols (CFA 2011)*.
- Mathe, F., and Crunaire, S. (2011). *Mesure des particules en suspension par absorption de rayonnement bêta*.
- Mathé, F., Houdret, J. L., Galloo, J. C., and Guillermo, R. (1998). "Airborne particle measurement: Applications in French air quality control network (in French)." *Analisis*, 26(9), 27-32.
- Masclet, P., and Marchand, N. (2004). "Méthodes de prélèvement et d'analyse des aérosols." *Techniques de l'ingénieur Analyses dans l'environnement : eau et air*, base docum(ref. article : p4040).
- Mbengue S. (2013) Les métaux lourds associés aux particules atmosphériques fines et ultrafines d'une zone industrielle : caractérisation physicochimique et bioaccessibilité. Génie chimique. Université du Littoral Côte d'Opale, 2013.
- Miousse, I. R., Chalbot, M. C. G., Pathak, R., Lu, X., Nzabarushimana, E., Krager, K., ... and Koturbash, I. (2015). In vitro toxicity and epigenotoxicity of different types of ambient particulate matter. *Toxicological Sciences*, 148(2), 473-487.
- Morales-Bárceñas, R., Chirino, Y. I., Sánchez-Pérez, Y., Osornio-Vargas, Á. R., Melendez-Zajgla, J., Rosas, I., and García-Cuellar, C. M. (2015). "Particulate matter (PM₁₀) induces metalloprotease activity and invasion in airway epithelial cells." *Toxicology Letters*, Netherlands, 237(3), 167-173.
- Ndong Ba, A., Cazier, F., Verdin, A., Garcon, G., Cabral, M., Courcot, L., Diouf, A., Courcot, D., Gualtieri, M., and Fall, M. (2019). "Physico-chemical characterization and in vitro inflammatory and oxidative potency of atmospheric particles collected in Dakar city's (Senegal)." *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, England, 245, 568-581.
- Osornio-Vargas, A. R., Bonner, J. C., Alfaro-Moreno, E., Martínez, L., García-Cuellar, C., Ponce-de-León Rosales, S., Miranda, J., and Rosas, I. (2003). "Proinflammatory and cytotoxic effects of Mexico City air pollution particulate matter in vitro are dependent on particle size and composition." *Environmental Health Perspectives*, 111(10), 1289-1293.
- Parlement Européen. (2008). "Directive 2008/50/CE concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe."
- Pennanen, A. S., Sillanpää, M., Hillamo, R., Quass, U., John, A. C., Branis, M., Hůnová, I., Meliefste, K., Janssen, N. A. H., Koskentalo, T., Castaño-Vinyals, G., Bouso, L., Chalbot, M.-C., Kavouras, I. G., and Salonen, R. O. (2007). "Performance of a high-volume cascade impactor in six European urban environments: Mass measurement." *Quisefit, J. P., Lafon, V., and Gaudichet, A. (1998). "Atmospheric particles sampling and inorganic analysis (in French)." Analisis*, 26(9), 21-26.
- Robache, A., Mathe, F., and Galloo, J.-C. (2001). *PRELEVEMENT ET ANALYSE DES METAUX DANS LES PARTICULES EN SUSPENSION DANS L'AIR AMBIANT*.
- Roy, R., Jan, R., Gunjal, G., Bhor, R., Pai, K., & Satsangi, P. G. (2019). Particulate matter bound polycyclic aromatic hydrocarbons: Toxicity and health risk assessment of exposed inhabitants. *Atmospheric environment*, 210, 47-57.
- ScalAir. (2016). *Mesure des retombées atmosphériques à Nouméa et dans le Sud en 2014*.

- Shinyashiki, M., Rodriguez, C. E., Di Stefano, E. W., Sioutas, C., Delfino, R. J., Kumagai, Y., Froines, J. R., and Cho, A. K. (2008). "On the interaction between glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase and airborne particles: Evidence for electrophilic species." *Atmospheric Environment*, 42(3), 517–529.
- Silva da Silva, C., Rossato, J. M., Vaz Rocha, J. A., and Vargas, V. M. F. (2015). "Characterization of an area of reference for inhalable particulate matter (PM_{2.5}) associated with genetic biomonitoring in children." *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 778, 44–55.
- Taylor, A. (2007). "Practical surface analysis, 2nd edn., vol I, Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. Edited by D. Briggs & M. P. Seah, John Wiley, New York, 1990, 657 pp., price: £86.50. ISBN 0471 92081 9." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 53(2), 215–215.
- Thaveau, B., and Boulaud, D. (2010). "L'étalonnage en nombre des compteurs de particules dans l'air et des compteurs de noyaux de condensation." (2009), 1–13.
- U.S. EPA. (2009). *Integrated Science Assessment (ISA) for Particulate Matter (Final Report, Dec 2009)*.
- Wang, G., Zheng, X., Duan, H., Dai, Y., Niu, Y., Gao, J., Chang, Z., Song, X., Leng, S., Tang, J., and Zheng, Y. (2019). "High-content analysis of particulate matters-induced oxidative stress and organelle dysfunction in vitro." *Toxicology in Vitro*, 59, 263–274.
- WHO REVIHAAP. (2013). *Review of evidence on health aspects of air pollution-REVIHAAP Project Technical Report*.
- Yttri, K. E., Schnelle-Kreis, J., Maenhaut, W., Abbaszade, G., Alves, C., Bjerke, A., Bonnier, N., Bossi, R., Claeys, M., Dye, C., Evtuygina, M., García-Gacío, D., Hillamo, R., Hoffer, A., Hyder, M., Iinuma, Y., Jaffrezou, J. L., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., López-Mahía, P. L., Pio, C., Piot, C., Ramirez-Santa-Cruz, C., Sciare, J., Teinilä, K., Vermeylen, R., Vicente, A., and Zimmermann, R. (2015). "An intercomparison study of analytical methods used for quantification of levoglucosan in ambient aerosol filter samples." *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(1), 125–147.
- Yuan, Q., Chen, Y., Li, X., Zhang, Z., & Chu, H. (2019). Ambient fine particulate matter (PM_{2.5}) induces oxidative stress and pro-inflammatory response via up-regulating the expression of CYP1A1/1B1 in human bronchial epithelial cells in vitro. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 839, 40-48.

Annexe 1 : Liste des experts, de leurs fonctions, de leurs domaines d'expertise et périmètre d'expertise

Expert	Fonction	Domaine d'expertise	Périmètre d'expertise	Groupe d'expertise
Expert 1	Maître de conférence/Université	Toxicologie environnementale/ Santé-environnement Toxicologie humaine/in vitro/in vivo Biologie moléculaire et cellulaire Évaluation et gestion des risques	Environnement intérieur/ extérieur Polluants atmosphériques particulaires/ gazeux	Toxicologie
Expert 2	Directeur Technique Métier Environnement/ Bureau d'étude	Métrologie /analyses physiques et/ou chimiques Évaluation et gestion des risques Sites pollués	Environnement intérieur/ extérieur/ professionnel Polluants atmosphériques particulaires/ gazeux	Gestion de risque
Expert 3	Responsable du service Risques Urbains et Sanitaires / Mairie	Évaluation et gestion des risques	Environnement intérieur/ extérieur Polluants atmosphériques particulaires/ gazeux	Gestion de risque
Expert 4	Professeur / Université	Toxicologie environnementale / Santé-environnement Toxicologie humaine/in vitro/in vivo	Environnement intérieur Polluants atmosphériques particulaires Polluants atmosphériques gazeux	Toxicologie
Expert 5	Maître de conférence /Université	Métrologie /analyses physiques et/ou chimiques Toxicologie environnementale / Santé-environnement	Environnement intérieur/ extérieur Polluants atmosphériques particulaires	Physico-chimie
Expert 6	Maître de conférence /Université	Métrologie /analyses physiques et/ou chimiques	Environnement extérieur Polluants atmosphériques particulaires/ gazeux	Physico-chimie
Expert 7	Professeur / Université	Tribologie	Polluants atmosphériques particulaires	Physico-chimie
Expert 8	Professeur/CNRS	Métrologie /analyses physiques et/ou chimiques	Polluants atmosphériques particulaires/ gazeux	Physico-chimie
Expert 9	Professeur / Université	Toxicologie environnementale / Santé-environnement Toxicologie humaine/in vitro/in vivo Biologie moléculaire et cellulaire	Environnement intérieur/ extérieur/ professionnel Polluants atmosphériques particulaires/ gazeux	Toxicologie

Expert	Fonction	Domaine d'expertise	Périmètre d'expertise	Groupe d'expertise
		Évaluation et gestion des risques		
Expert 10	Professeur / Université	Toxicologie environnementale / Santé-environnement Toxicologie humaine/ <i>in vitro/in vivo</i> Biologie moléculaire et cellulaire	Environnement extérieur Polluants atmosphériques particuliers	Toxicologie
Expert 11	Ingénieur d'étude et recherche INERIS	Métrologie /analyses physiques et/ou chimiques Caractérisation des sources et des expositions	Environnement intérieur/ extérieur/ professionnel Polluants atmosphériques particuliers	Physico-chimie
Expert 12	Toxicologue, INERIS	Toxicologie environnementale / Santé-environnement Toxicologie <i>in vitro/in vivo</i>	Environnement intérieur/ extérieur/ professionnel Polluants atmosphériques particuliers/ gazeux	Toxicologie
Expert 13	Chargé de recherche, CNRS	Métrologie /analyses physiques et/ou chimiques Relations structure-activité	--	Physico-chimie
Expert 14	Epidémiologie/ Sante Publique France	Épidémiologie	Environnement extérieur	Gestion de risque
Expert 15	Professeur / Université	Métrologie /analyses physiques et/ou chimiques	Polluants atmosphériques particuliers/ gazeux	Physico-chimie
Expert 16	Chargé de mission risques sanitaires et santé environnementale, Mairie	Evaluation et gestion des risques	Environnement intérieur/ extérieur Polluants atmosphériques particuliers/ gazeux	Gestion de risque
Expert 17	Professeur / Institut de recherche	Toxicologie <i>in vitro/in vivo</i> Evaluation et gestion des risques	Environnement intérieur/ extérieur Polluants atmosphériques particuliers	Toxicologie