

Artéfacts négatifs lors d'un prélèvement par filtration de PM_{2,5} sur un site de fond urbain : désorption et réactivité des Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Negative artefacts of PM_{2.5} collected on filters at an urban background site: desorption and reactivity of Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)

Giovanni MIRIVEL^{1,2}, Vincent CRENN^{1,2},
Véronique RIFFAULT^{1,2}, Jean-Claude GALLOO^{1,2}, Denis PETITPREZ^{1,3}

Résumé

Un préleveur à bas débit a été mis en place sur un site de fond urbain à Douai permettant l'échantillonnage quasi simultané de particules fines PM_{2,5} sur 12 filtres. Les filtres ont ensuite été artificiellement vieillis au laboratoire durant un temps plus ou moins long à l'aide d'un dispositif expérimental simulant un prélèvement par filtration bas-débit (10 L min⁻¹) mais pour lequel les conditions (température, humidité relative, concentration en gaz polluant) sont contrôlées. Les concentrations mesurées après exposition ont été comparées à celles obtenues pour des filtres n'ayant subi aucune exposition supplémentaire après collecte.

La désorption de 10 HAP semi-volatils et non volatils adsorbés sur les particules réelles, et la réactivité vis-à-vis de l'ozone et du dioxyde d'azote de 8 d'entre eux ont été étudiées. Les résultats obtenus ont mis en évidence les artéfacts négatifs de prélèvement (conduisant à une sous-estimation des concentrations) liés à ce type de prélèvement, et leur ampleur. Ils montrent également qu'une partie des HAP est piégée au sein de la matrice, et précisent les conditions environnementales pour lesquelles ces artéfacts sont minimisés. Les résultats obtenus sont en bon accord avec des expériences similaires menées sur le terrain pour des aérosols urbains.

Mots-clés

Artéfacts de prélèvement. Vieillissement. Chromatographie Liquide Haute Performance. Extraction par fluide pressurisé. Matière organique particulaire.

Abstract

Filtration is frequently used to sample ambient aerosol with a subsequent solid adsorbent to collect the gas phase. This type of sampling induce artifacts due to long sampling periods (several hours) or large volumes of air sampled. In particular, PAHs associated with the particulate phase may volatilize or react with common pollutants present in ambient air (O₃, NO₂) leading to an underestimation of their concentrations in the particulate phase (negative artifacts).

Fine particles were simultaneously sampled on 12 filters at an urban background site in Douai, France, with a low-volume sampler. Each filter was then artificially aged in a device developed in the laboratory which simulates a low-flow filtration sampling under controlled conditions (temperature, relative humidity, pollutant concentration).

1. Université Lille Nord de France – F-59000 – Lille – France.

2. École des Mines de Douai – Département Chimie et Environnement – BP 10838 – F-59508 – Douai – France.
veronique.riffault@mines-douai.fr

3. Laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) – UMR CNRS 8522 – F-59655 – Villeneuve-d'Ascq – France.

A screening study using experimental design showed the influence of ambient temperatures and relative humidities on the concentrations of PAHs with 4 or less aromatic cycles; it also showed those parameters had no effect on heavier PAHs (5-6 rings) in these conditions. Low volatility PAHs do not suffer significant losses during the ageing process while the more volatile ones may exhibit exponential decays as a function of temperature (10-40 °C) and relative humidity (< 5 %-70 %). A threshold effect was observed, suggesting that only a fraction of PAHs present on the surface of the particles is undergoing desorption processes.

Losses of particulate PAHs were also observed during the controlled exposure of filters to ambient concentrations of ozone (~ 30 ppb). This reactivity effect has been investigated in detail over a large concentration range (up to 470 ppb). A similar study regarding the nitrogen dioxide reactivity towards particulate PAHs showed no significant losses for NO₂ concentration reaching 50 ppb.

In both cases, no significant influence of the matrix was found. PAHs on the surface of the particles seem to be effectively oxidized at relatively short exposure times (a few hours) while molecules present into the matrix are protected from subsequent reactions. Results are in good agreement with similar field studies on urban aerosols.

Keywords

Sampling artefacts. Chemical aging. High Performance Liquid Chromatography. Pressurized fluid extraction. Particulate organic matter.

1. Introduction

L'augmentation des concentrations en poussières dans l'atmosphère, liée à l'accroissement démographique et au développement des secteurs industriels et agricoles et des moyens de transport, est une préoccupation sanitaire majeure. En effet, leur toxicité varie en fonction de leur taille, de leur concentration mais aussi de leur composition. La fraction organique de l'aérosol, représentant 10 à 90 % de la masse des particules [1, 2] reste cependant mal caractérisée. Parmi les composés organiques majoritairement présents dans les particules fines (de diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 µm), les Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) occupent une place importante de par leurs propriétés cancérigènes et mutagènes. Ils proviennent des procédés de combustion, soit naturels (éruptions volcaniques, feux de forêts) soit anthropiques (émissions industrielles, transport, chauffage au bois, cuisson domestique) qui sont considérés comme la source majeure d'introduction des HAP dans l'atmosphère [3].

En France, la surveillance des HAP est actuellement régie par la directive européenne 2004/107/CE du 15 décembre 2004 [4] et par la norme NF EN 15549 de juillet 2008 [5]. La directive fixe – *via* des prélèvements de 24 h en PM₁₀ – une valeur cible en moyenne annuelle de 1 ng m⁻³ pour le benzo(a)pyrène et la surveillance de 5 HAP supplémentaires au minimum, qui sont : le benzo(a)anthracène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(j)fluoranthène, le benzo(k)fluoranthène, l'indéno(1,2,3-cd)pyrène et le dibenz(ah)anthracène. La norme définit la mesure du benzo(a)pyrène dans les PM₁₀, de l'extraction à l'analyse (leur prélèvement est, quant à lui, régi par la norme NF EN 12341 de 1999 [6]). Enfin, de nombreuses études engagées par le Laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air (LCSQA) proposent des recommandations [7] quant au prélèvement et à l'analyse des HAP présents dans les PM₁₀ à destination des Associations de surveillance de la qualité de l'air (AASQA).

Le prélèvement des particules s'effectue classiquement à l'aide d'un filtre suivi éventuellement d'un adsorbant solide pour la collecte de la phase gazeuse. Ce type de prélèvement est sujet à des artefacts en raison notamment des longues durées de prélèvement ou du débit d'échantillonnage élevé nécessaire pour collecter suffisamment de matière pour l'analyse. Les HAP associés à la phase particulaire peuvent notamment se volatiliser ou réagir avec des espèces présentes dans l'air ambiant (O₃, NO₂...), ce qui entraîne une sous-estimation des concentrations atmosphériques en phase particulaire (artefact négatif). Par conséquent, une parfaite représentativité de l'échantillon collecté vis-à-vis de l'atmosphère étudiée n'est pas aisée à garantir.

Pour déterminer l'importance des artefacts de prélèvement en phase particulaire, deux approches sont généralement envisagées :

- l'étude de terrain présente l'avantage de travailler avec une matrice réelle mais rend difficile l'estimation de la contribution des facteurs influents compte tenu de la variabilité des conditions environnementales (température, humidité, concentrations en polluant) (par exemple : [8, 9]) ;
- l'étude de laboratoire, quant à elle, permet de mieux contrôler les conditions auxquelles sont soumises des particules modèles [10, 11, 12, 13] en système soit dynamique (réacteur à écoulement) soit statique (chambre de simulation). Cependant, les résultats obtenus restent difficilement transposables sur le terrain du fait de la configuration du dispositif, des concentrations importantes en polluant, de la nature du substrat et des interactions des HAP avec celui-ci.

Ce travail a combiné les avantages respectifs de ces deux approches à l'aide d'un dispositif expérimental dans lequel les conditions de vieillissement auxquelles étaient soumises des particules prélevées sur le terrain étaient contrôlées. L'objectif de ce travail a été d'évaluer les artefacts négatifs potentiels rencontrés lors d'un prélèvement par filtration de particules fines PM_{2,5} et d'estimer l'influence en