

Université Libre de Bruxelles

Institut de Gestion de l'Environnement et de l'Aménagement du Territoire

**Les particules diesel ultrafines : techniques de mesure à
l'émission et à l'immission**

Promoteur : Prof. Jacques Kummer

Assesseurs : Prof. Walter Hecq

Prof. Christophe De Brouwer

**Mémoire de fin d'étude présenté par Olivier Regniers
en vue de l'obtention du Diplôme d'Études Spécialisées
en Gestion de l'Environnement**

Année académique 2005-2006

Remerciements

En préambule à ce mémoire de fin d'étude, je souhaite adresser ici tous mes remerciements aux personnes qui m'ont apporté leur aide et leurs conseils et qui ont ainsi contribué à l'élaboration de ce texte.

Tout d'abord Monsieur Jacques Kummer, directeur de ce mémoire, pour sa disponibilité et ses conseils sans lesquels ce travail ne serait pas ce qu'il est.

J'exprime également ma gratitude à Monsieur Yves Lénelle du Laboratoire de Recherche sur l'Environnement de l'IBGE, pour ses conseils et les informations fournies.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à mes proches, amis et autres étudiants du DES en gestion de l'environnement qui m'ont soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

Avant-Propos

Ce mémoire de fin d'étude s'inscrit dans une approche pluridisciplinaire plus large de la problématique des particules fines. Ainsi, trois mémoires sont réalisés sur ce sujet selon des approches différentes mais complémentaires.

Dans son travail de fin d'étude, Virginie Crabbe traite de l'éventualité d'une redéfinition des normes environnementales de qualité de l'air pour les particules ultrafines en se basant sur les données toxicologiques disponibles, plus particulièrement sur les études d'expérimentation animale et leur extrapolation à l'homme.

Gabriela Collado fait état des données européennes disponibles à l'heure actuelle sur les particules fines (sources, études épidémiologiques, législation, comparaison avec d'autres pays hors UE, etc.) et réalise une analyse de ces données du point de vue de la santé humaine.

Ce mémoire, quant à lui, vise à établir un inventaire des méthodologies et des instruments disponibles actuellement pour la mesure des particules fines issues des moteurs diesel et à analyser leurs performances relatives tant à l'émission qu'à l'immission.

Résumé

Depuis quelques années, en Europe, on assiste à une évolution du parc automobile vers une proportion de plus en plus grande de véhicules équipés de moteurs diesel. Cette modification n'est pas sans conséquences sur la qualité de l'air, notamment au niveau de la pollution par les particules ultrafines et les nanoparticules. Or, il ressort d'études épidémiologiques et toxicologiques récentes que ces particules sont responsables des effets néfastes sur la santé (système respiratoire et cardiovasculaire) associés à la pollution particulaire. Pourtant, ces particules, par leur petite taille, sont mal prises en compte par les normes en vigueur actuellement. En effet, celles-ci sont fixées en terme de masse de particules et les particules ultrafines ne représentent qu'une proportion très faible de la masse particulaire totale. Faut-il alors envisager de modifier les normes d'émission et d'immission pour mieux y intégrer les particules ultrafines et quels sont les instruments disponibles aujourd'hui pour contrôler le respect de ces normes ?

L'Union Européenne considère qu'un changement de norme est nécessaire et il est de plus en plus probable que la future norme d'émission Euro 5 (2010) inclut des valeurs limites en terme de nombre de particules. L'instrument qui sera vraisemblablement utilisé pour réaliser ces mesures est le compteur de particules à condensation mais, d'autres instruments sont également cités pour des mesures à l'émission, notamment la microbalance à cristal de quartz (masse) et le *diffusion charger* (surface). Toutefois, aucun accord sur un protocole de mesure n'a encore été atteint dans le cadre du programme européen PMP.

Une modification des normes à l'immission est, par contre, encore loin d'être possible. Nos connaissances scientifiques sur le comportement des particules ultrafines dans l'air ambiant et sur les risques sanitaires liés à une exposition à ces particules, doivent encore être étoffées. Des instruments de mesure faisant appel à la microscopie électronique ou à la spectrométrie de masse peuvent être utiles dans l'acquisition des ces nouvelles connaissances. Des appareils existent pour la mesure à l'immission (CPC, épiphaniomètre, *diffusion charger*, ELPI,...) mais, leur performance en conditions atmosphériques doit encore être améliorée.

Mots clés : particules ultrafines, nanoparticules, moteur diesel, normes, instruments de mesure, émission/immission.

Table des matières

1. INTRODUCTION.....	1
2. ÉVOLUTION DES PRÉOCCUPATIONS LIÉES AU MOTEUR DIESEL ET AUX PARTICULES.....	2
2.1 LE SUCCÈS DU DIESEL	2
2.2 LE MOTEUR DIESEL, UN MOTEUR PLUS PROPRE ?.....	3
2.3 LÉGISLATION RELATIVE AUX MOTEURS DIESEL ET AUX MATIÈRES PARTICULAIRES	7
2.4 UN EXEMPLE DE GESTION DE LA QUALITÉ DE L'AIR : LE CAS DE LA RÉGION DE BRUXELLES-CAPITALE.....	13
2.4.1 <i>Le réseau de mesure télémétrique.....</i>	<i>13</i>
2.4.2 <i>Les réseaux de mesure non-télémétriques</i>	<i>14</i>
2.5 LES NANOTECHNOLOGIES	16
3. DESCRIPTION DE LA PROBLÉMATIQUE DES PARTICULES DIESEL ULTRAFINES.....	18
3.1 DÉFINITIONS ET CLASSIFICATION DES PARTICULES	18
3.2 SOURCES ET PUIXS DE PARTICULES ATMOSPHÉRIQUES	20
3.2.1 <i>Sources.....</i>	<i>20</i>
3.2.2 <i>Puits</i>	<i>21</i>
3.3 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES PARTICULES DIESEL.....	23
3.3.1 <i>Distribution granulométrique des particules diesel.....</i>	<i>24</i>
3.3.2 <i>Corrélation entre nombre et masse.....</i>	<i>26</i>
3.4 COMPOSITION ET MÉCANISMES DE FORMATION DES PARTICULES DIESEL	28
3.4.1 <i>La nucléation.....</i>	<i>28</i>
3.4.1.1 <i>Formation de nouvelles particules dans l'atmosphère (émissions secondaires).....</i>	<i>29</i>
3.4.1.2 <i>Émissions primaires issues des moteurs diesel.....</i>	<i>30</i>
3.4.2 <i>La croissance des particules.....</i>	<i>31</i>
3.4.3 <i>Paramètres influençant la formation des nanoparticules pour un moteur diesel.....</i>	<i>32</i>
3.4.3.1 <i>La charge en soufre</i>	<i>32</i>
3.4.3.2 <i>Les additifs.....</i>	<i>33</i>
3.4.3.3 <i>Les huiles de lubrification.....</i>	<i>33</i>
3.4.3.4 <i>Les dispositifs de traitement des gaz d'échappement.....</i>	<i>34</i>
3.4.3.5 <i>Le régime moteur</i>	<i>35</i>
3.4.3.6 <i>Les conditions de dilution et de refroidissement des gaz d'échappement.....</i>	<i>36</i>
3.5 EFFETS SUR LA SANTÉ HUMAINE ET SUR L'ENVIRONNEMENT	39
3.5.1 <i>Dépôt des particules dans le système respiratoire humain.....</i>	<i>39</i>
3.5.2 <i>Niveaux d'exposition</i>	<i>40</i>
3.5.3 <i>Études épidémiologiques.....</i>	<i>42</i>
3.5.3.1 <i>Programme ULTRA.....</i>	<i>42</i>
3.5.3.2 <i>Étude de cohortes</i>	<i>43</i>
3.5.3.3 <i>Quelques incertitudes.....</i>	<i>44</i>
3.5.3.4 <i>Et les nanoparticules ?.....</i>	<i>45</i>
3.5.4 <i>Études toxicologiques</i>	<i>45</i>
3.5.4.1 <i>Les études in vivo</i>	<i>45</i>
3.5.4.2 <i>Les nanoparticules et la génotoxicité.....</i>	<i>48</i>
3.5.5 <i>Effets sur l'environnement</i>	<i>49</i>

4. INSTRUMENTATION ET MÉTHODES DE MESURE DES PARTICULES DIESEL ULTRAFINES.....	50
4.1 CARACTÉRISTIQUES DES MÉTHODES DE MESURE.....	50
4.2 LES PROBLÈMES LIÉS AU MODE D'ÉCHANTILLONNAGE, AU TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS ET AUX CONDITIONS DE DILUTION	51
4.2.1 <i>La coagulation</i>	51
4.2.2 <i>Les pertes de particules</i>	52
4.2.3 <i>La remise en suspension</i>	52
4.2.4 <i>La condensation et la nucléation des particules</i>	52
4.2.5 <i>La dilution</i>	53
4.3 LES INSTRUMENTS ET MÉTHODES DE MESURE	54
4.3.1 <i>La méthode de mesure selon la directive 1999/30/CE et son application</i>	54
4.3.2 <i>Les méthodes et instruments de mesure pour les fractions ultrafines</i>	57
4.3.2.1 <i>Caractérisation d'ensemble de l'aérosol</i>	57
4.3.2.2 <i>Caractérisation de la distribution granulométrique des particules</i>	62
4.3.2.3 <i>Analyse chimique on-line</i>	68
4.3.2.4 <i>Analyse individuelle des particules</i>	70
4.3.3 <i>Le programme PMP et la norme Euro 5</i>	71
4.3.4 <i>Résumé des différents instruments de mesure</i>	72
5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	83
6. BIBLIOGRAPHIE.....	87

1. INTRODUCTION

Dans les plus grandes villes industrialisées à travers le monde, la pollution de l'air constitue depuis quelques années un des problèmes majeurs de santé publique. Plusieurs polluants sont associés à la diminution de la qualité de l'air et aux conséquences sur la santé qui en découlent : ozone, oxydes d'azote, métaux lourds, monoxyde de carbone, particules, dioxyde de soufre, hydrocarbures aromatiques polycycliques, ... La majorité de ces polluants est émise dans les gaz d'échappement des véhicules motorisés et se concentrent dans les centres urbains.

Depuis quelques années, on assiste à une évolution du parc automobile vers une proportion de plus en plus grande de véhicules équipés de moteur diesel. Cette tendance est marquée en Europe et particulièrement en Belgique où la proportion de moteurs diesel dépasse aujourd'hui largement celle des moteurs à essence (72% contre 28% en 2005). Cette modification du parc automobile n'est pas sans conséquences sur les problèmes de pollution de l'air. En effet, si les moteurs diesel émettent moins de monoxyde de carbone et moins d'hydrocarbures imbrûlés, ils émettent plus de particules et d'oxydes d'azote que les moteurs à essence.

De nombreuses avancées ont pu être atteintes en terme de réduction des émissions des moteurs diesel, notamment grâce aux législations européennes et aux normes d'émission qu'elles imposent (normes Euro). Cependant, des inquiétudes persistent concernant les émissions de particules. Lorsque que les autorités internationales (OMS,...) et européennes se sont penchées sur la problématique des émissions particulaires au début des années 1980, l'approche qui a été adoptée pour la gestion de ces émissions a d'abord été celle des fumées noires puis, elle s'est orientée progressivement vers la mesure de la masse particulaire (*Total Suspended Particles* ou TSP, PM₁₀, PM_{2,5}). Cette approche est toujours d'actualité puisque les normes européennes et internationales sont fixées en terme de PM₁₀, soit la masse totale des particules dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 10 µm.

Toutefois, de plus en plus de questions se posent quant à la pertinence de cette approche depuis que l'on sait que les moteurs diesel de technologie plus récente produisent de plus grandes quantités de particules fines et ultrafines. En effet, des études épidémiologiques ont démontré que ce sont les fractions les plus fines des PM₁₀ (particules fines et ultrafines) qui sont associées avec des augmentations de la mortalité et de la morbidité respiratoire et cardio-vasculaire plutôt que les fractions plus grossières. Ces particules fines peuvent pénétrer plus profondément dans le système respiratoire et leur surface spécifique plus élevée leur confère une plus grande réactivité biologique. L'explosion que connaît actuellement le secteur des nanotechnologies amène aussi son lot d'inquiétudes et d'interrogations quant aux risques liés à une exposition à des nanoparticules manufacturées. Les premières études nanotoxicologiques ont confirmé les risques sanitaires liés à l'inhalation de nanoparticules. Or, ces fractions très fines de l'aérosol particulaire ne représentent qu'une proportion très faible de la masse particulaire et sont donc très mal prises en compte dans les normes en vigueur actuellement. La masse particulaire n'est plus un paramètre suffisamment précis pour apprécier les risques sanitaires réels associés à la pollution particulaire. Faut-il alors envisager de changer les normes d'émission et les valeurs limites à l'immission en vigueur ?

C'est dans le cadre de ce constat que ce texte se propose d'explorer les possibilités méthodologiques et instrumentales qui peuvent être actuellement à la disposition d'un législateur éventuel en vue de modifier sa gestion de la pollution particulaire pour mieux intégrer les fractions plus fines dans la normalisation. Pour rappel, ce mémoire s'inscrit dans une approche pluridisciplinaire de la problématique des fines particules et les réflexions qu'il contient sont liées à deux autres mémoires réalisés sur le sujet.

2. EVOLUTION DES PREOCCUPATIONS LIEES AU MOTEUR DIESEL ET AUX PARTICULES

2.1 Le succès du diesel

La part du diesel sur le marché des carburants ne cesse d'augmenter d'année en année tant en Belgique qu'en Europe. Ainsi, 72% des voitures neuves immatriculées en Belgique durant les 8 premiers mois de l'année 2005 étaient équipées d'un moteur diesel (FEBIAC, 2005). Avec de tels chiffres, la Belgique est leader absolu en Europe. A titre de comparaison, la moyenne européenne du diesel sur le marché automobile s'élève à plus ou moins 49%. Le succès du diesel ne peut s'expliquer uniquement par les récentes hausses de prix des carburants. En effet, la figure 1 montre bien que cette tendance est en marche depuis près de 25 ans en Belgique et que depuis 1998, le diesel a définitivement pris le pas sur l'essence.

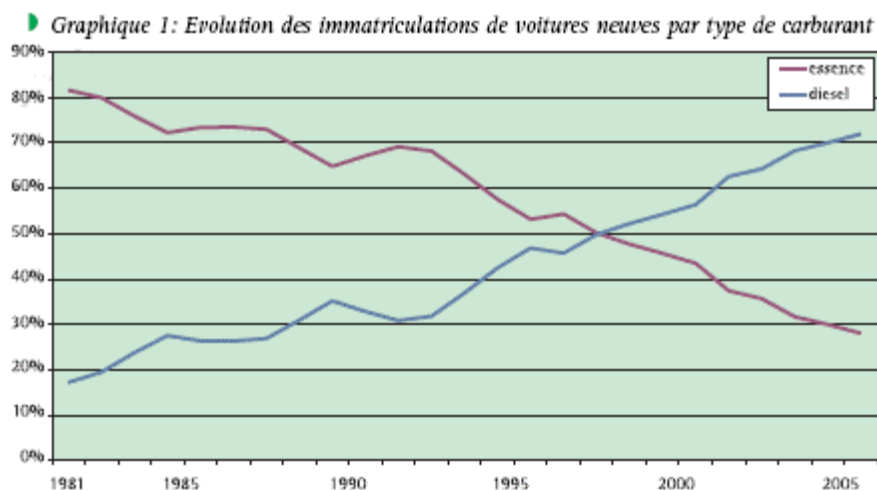


Figure 1 : Évolution des immatriculations de voitures neuves par type de carburant en Belgique entre 1981-2005 (FEBIAC, 2005)

Durant les années 1980, les particuliers se sont surtout laissés séduire par des caractéristiques telles que la fiabilité et la faible consommation du moteur diesel. Grâce à des accises moins élevées sur le carburant, celui-ci a vite représenté un avantage économique notamment pour les conducteurs réalisant de longs trajets. Mais, le moteur diesel était toujours associé à de traditionnels inconvénients. Les voitures diesel étaient en effet considérées comme lentes et bruyantes, produisaient beaucoup de fumées et avaient régulièrement des problèmes de démarrage en hiver. Dans les années 1990, la venue d'une nouvelle génération de moteur intégrant des technologies telles que le turbo ou l'injection directe, a permis de résoudre une grande partie de ces problèmes. Les moteurs diesel se sont alors distingués par leur souplesse et leur caractère de plus en plus économique par rapport aux moteurs à essence. Ces caractéristiques répondent parfaitement aux besoins des automobilistes dans leurs trajets quotidiens et pour lesquels la souplesse prime sur la puissance. Ceci explique le succès gagné par ces moteurs sur le marché automobile, même si les récentes augmentations du prix des carburants ont certainement contribué à renforcer ce succès depuis quelques années.

2.2 Le moteur diesel, un moteur plus propre ?

Le secteur automobile vante souvent les qualités peu polluantes des moteurs diesel en comparaison avec les moteurs à essence. Un moteur diesel produit en effet moins de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrocarbures imbrûlés (HC) qu'un moteur à essence (figure 2). De plus, les voitures équipées d'un moteur diesel consomment environ 30% de carburant en moins que les modèles à essence semblables, ce qui se traduit par une baisse de près de 16% de leurs émissions en CO₂. Cette consommation plus faible est essentiellement due à un rendement thermodynamique supérieur par rapport au moteur à essence.

Toutefois, le moteur diesel contribue aussi à la diminution de la qualité de l'air. Il peut produire jusqu'à 1000 fois plus de particules (PM₁₀) qu'un moteur à essence traditionnel et est également associé à des niveaux de production d'oxydes d'azote (NOx) plus élevés (figure 2). Or, les matières particulaires sont associées avec des maladies respiratoires et cardio-vasculaires et les NOx sont des précurseurs de l'ozone troposphérique lui aussi responsable de maladies respiratoires. De plus, si les moteurs diesel émettent moins de HC, cet avantage doit être relativisé en matière de santé. En effet, les HC regroupent un large éventail de composés variés avec des effets très différents. Les moteurs diesel produisent ainsi moins de benzène mais, ils émettent beaucoup plus d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), polluants aux propriétés toxiques cancérogènes.

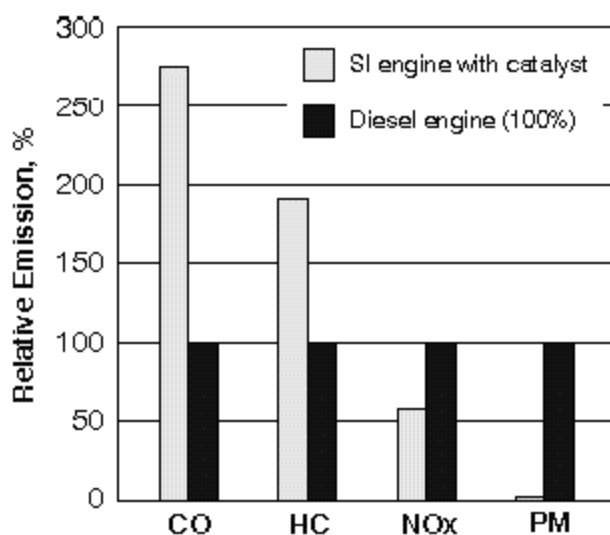


Figure 2 : Comparaison entre les émissions d'un moteur à essence et celles d'un moteur diesel (Australian Government, 2004)

Afin de préserver la qualité de l'air, l'Union européenne a mis en place certaines normes d'émission que les voitures doivent satisfaire avant de pouvoir être commercialisées sur le territoire européen. Plusieurs normes d'émission « Euro » pour les voitures et véhicules utilitaires légers se sont succédées depuis 1993. Actuellement, la norme en vigueur est la norme Euro 4, mais une révision de cette norme est déjà en cours de discussion (Euro 5) et rentrera probablement en vigueur d'ici 2010 (voir point 4.3.3). L'objectif de ces normes est essentiellement de réduire les émissions des moteurs diesel (PM, NOx et CO) et des moteurs à essence (NOx, HC et CO) en agissant directement à la source. Les normes mises en place depuis 1996 pour les moteurs diesel sont décrites dans le tableau 1.

Tableau 1 : normes d'émission Euro pour les moteurs diesel

<i>Normes d'émission</i>	<i>Matières particulaires (mg/km)</i>	<i>Oxydes d'azote (mg/km)</i>	<i>Monoxyde de carbone (mg/km)</i>
Euro 2 (1996)	80-100	-	700-900
Euro 3 (2000)	50	500	560
Euro 4 (2004)	25	250	300
Euro 5 (2010)	5 ¹	200	-

Ces normes concernent uniquement les véhicules mis en vente. Tous les véhicules en circulation ne répondent donc pas à ces exigences. On estime actuellement que 25% du parc diesel répond encore uniquement aux normes Euro 0² et Euro 1, soit les véhicules qui polluent le plus.

La figure 3 montre l'évolution des exigences en termes d'émission de matières particulaires (PM) pour les moteurs diesel. On peut y voir que les normes exigées par l'Union européenne ont permis de réduire considérablement les émissions de PM pour les moteurs diesel. Par exemple, les rejets autorisés par la norme Euro 5 permettront de diminuer de 20% les rejets de NOx et de 80% les rejets de particules par rapport à la norme Euro 4. Les normes successives n'ont pas été fixées de manière arbitraire par les autorités européennes mais bien en fonction des disponibilités technologiques et d'accord avec le secteur automobile. Ainsi, le passage de la norme Euro 4 à la norme Euro 5 ne pourra se faire qu'au moyen de filtres à particules, filtres qui ont connu de nombreuses avancées technologiques durant les dernières années. Cet objectif de réduction des émissions s'inscrit dans le cadre du 6^{ème} programme d'action européen pour l'environnement, plus précisément dans le programme CAFE (Clean Air For Europe) lancé en 2001.

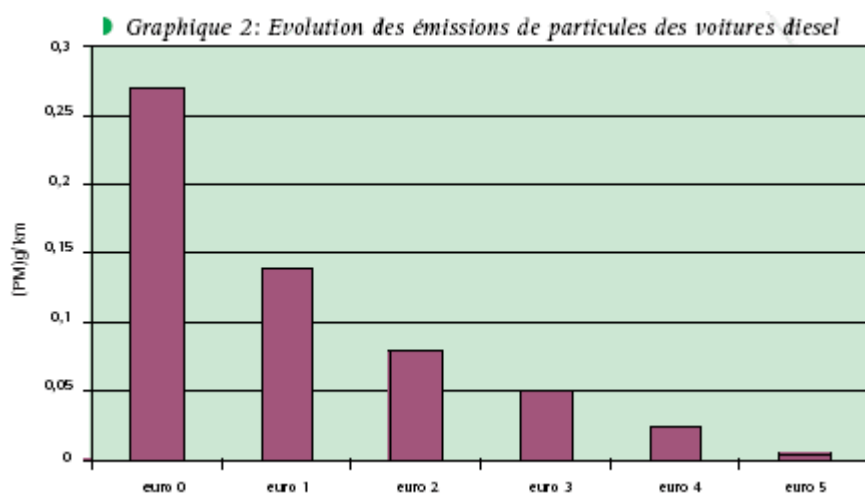


Figure 3 : Evolution des normes d'émission Euro pour les particules des voitures diesel (FEBIAC, 2005).

La qualité du carburant est également en partie responsable des émissions d'un moteur. Ainsi, des émissions importantes de SO₂ ont longtemps été associées avec les moteurs diesel. Des résidus soufrés peuvent en effet être présents en nombre dans le diesel. Au moment de la combustion, ceux-ci sont oxydés en SO₂ et libérés dans l'atmosphère. Ces molécules gazeuses sont connues pour constituer des précurseurs à la formation de particules. La réduction de la charge en soufre du carburant peut donc contribuer à la réduction des émissions de particules. Cette réduction est

1 Il faut noter que cette norme de 5 mg/km pour les moteurs diesel est identique à la norme fixée pour les moteurs à essence. L'objectif de la norme Euro 5 est donc clair. Il s'agit de ramener le taux d'émission de PM des moteurs diesel au même niveau que ceux des moteurs à essence.
 2 Euro 0 désigne en fait les véhicules diesel vendus avant la mise en place de la première norme européenne Euro 1.

d'autant plus nécessaire que le soufre peut affecter le bon fonctionnement des filtres à particules. Jusqu'au début des années 1990, la charge en soufre du diesel n'était pas soumise à réglementation et pouvait atteindre 0,5%, soit près de 5000 ppm. Ce n'est qu'en 1993, dans sa directive 93/12/CEE concernant la teneur en soufre du gasoil, que l'Europe a limité la teneur maximale en soufre à 500 ppm (*low sulfur diesel*). Depuis, les exigences se sont renforcées (directive 2003/17/CE) et la teneur maximale est passée à 50 ppm (*ultra low sulfur diesel*). La directive 2003/17/CE (voir point 2.3) prescrit également qu'à partir du 1^{er} janvier 2005, du diesel sans soufre (*sulfur free diesel*) d'une teneur maximale de 10 ppm soit disponible dans tous les états membres. Il semblerait qu'en Belgique, des retards soient à déplorer quant à la mise en oeuvre de cet objectif (FEBIAC, 2005).

Il apparaît donc que de nombreux progrès ont été atteints dans la limitation des émissions polluantes des moteurs diesel. Les normes Euro ont permis de réduire les émissions de NOx de près de 50% (de 500 à 250 mg/km) et les émissions de PM de près de 90% (de 270 à 25 mg/km) par rapport aux moteurs diesel du début des années 1990 et ces réductions se poursuivront avec l'arrivée de la norme Euro 5 en 2010 (200 mg/km de NOx et 5 mg/km de PM). De même, l'amélioration de la qualité du carburant permet maintenant de parler au passé des émissions de soufre traditionnellement associées aux moteurs diesel. Il faut ajouter à cela les améliorations technologiques qui ont permis de réduire les niveaux de consommation des moteurs diesel (il n'est pas rare aujourd'hui qu'une voiture diesel consomme moins de 6l/100km) et donc les niveaux de production de CO₂. Le diesel est-il donc devenu un carburant « propre »? Cela n'est pas si sûr car de nombreuses inquiétudes persistent encore quant à certaines émissions des moteurs diesel. De plus, le succès toujours grandissant de la technologie diesel impose de relativiser quelque peu l'importance des avancées. En effet, si le moteur diesel pollue moins qu'avant, il y a toujours plus de véhicules diesel qui polluent.

On peut encore distinguer trois problématiques principales qui sont encore aujourd'hui associées aux moteurs diesel :

- 1) Même si des avancées non-négligeables ont été atteintes dans la réduction des émissions de NOx, notamment grâce à la mise en place de catalyseurs performants, ces émissions restent importantes en terme de quantité. S'il n'y a pas d'effets toxiques associés avec la présence de monoxyde d'azote dans l'air, par contre, la présence de dioxyde d'azote peut être nocive pour les voies respiratoires. De plus, ces émissions constituent l'un des principaux précurseurs de la formation de l'ozone troposphérique, celui-ci étant associé à des affections respiratoires, à des irritations des muqueuses et des yeux. Il n'est pas rare d'assister en été à l'apparition de pics d'ozone dépassant les valeurs seuils. Cette problématique est donc loin d'être réglée. Les NOx jouent aussi un rôle dans la formation des particules. Une réduction plus importante de ces émissions n'est pas technologiquement possible à l'heure actuelle mais, les avancées se poursuivent.
- 2) Les moteurs diesel produisent moins d'hydrocarbures imbrûlés que les moteurs à essence. Néanmoins, certains de ces hydrocarbures sont connus pour leur propriété hautement cancérigène. Il s'agit notamment des HAP qui tendent à s'adsorber à la surface des particules et pénètrent profondément dans les poumons où ils peuvent induire des effets indésirables. La mise en place systématique de filtres à particules pourrait permettre de réduire ces émissions mais il n'est pas impossible que les HAP puissent se condenser sur les particules en aval du filtre.

- 3) L'ensemble des normes d'émission des moteurs, de même que les normes environnementales, fixent les limites de concentration en matières particulaires en terme de masse (TSP³, PM₁₀, PM_{2,5}). Or, il ressort de plus en plus des études épidémiologiques et toxicologiques (voir point 3.5.3 et 3.5.4) que ce sont les particules de petites tailles (particules ultrafines et nanoparticules) qui sont responsables des effets néfastes sur la santé des matières particulaires. Ces petites particules ne représentent qu'une infime partie de la masse particulaire totale. Dès lors, les mesures et les normes en terme massique ne sont que peu représentatives des particules qui peuvent réellement poser problème. Des mesures en terme de nombre de particules ou en terme de surface spécifique sont de plus en plus régulièrement effectuées et celles-ci montrent que, si la masse totale des particules a effectivement diminué, le nombre total de particules est resté inchangé, voire à même augmenter dans certaines conditions.

En conclusion, si des améliorations importantes ont effectivement été réalisées, on peut quand même s'interroger sur les possibilités réelles de rendre le diesel totalement « propre ». On parle de plus en plus depuis quelques années de carburants dits alternatifs (biocarburants, biodiesel, bioéthanol,...), mais on est encore loin de pouvoir faire reposer l'entièreté du marché des carburants sur ces alternatives. La poursuite de l'amélioration de la technologie diesel reste donc un objectif essentiel à moyen terme.

³ TSP = Total Suspended Particles. Il s'agit de la masse totale de particules présentes dans l'air ambiant, incluant toutes les particules même celles au-delà des PM₁₀.

2.3 Législation relative aux moteurs diesel et aux matières particulaires

La législation en matière de qualité de l'air et des carburants repose principalement en Belgique sur les textes de loi européens transposés ensuite dans les droits régionaux. Ce chapitre se propose dès lors de passer en revue la législation européenne pertinente en la matière.

Directive 96/62/CE du Conseil, du 27 septembre 1996, concernant l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant

Cette directive-cadre établit les principes de base d'une stratégie commune pour l'ensemble des États membres visant à :

- définir et fixer des objectifs concernant la qualité de l'air ambiant, afin d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs pour la santé humaine et pour l'environnement ;
- évaluer la qualité de l'air ambiant dans les États membres ;
- informer le public, entre autres par des seuils d'alerte ;
- améliorer la qualité de l'air lorsque celle-ci n'est pas satisfaisante.

Grâce à cette directive, l'Union européenne espère pouvoir non seulement mieux évaluer la qualité de l'air mais aussi mieux gérer celle-ci en l'améliorant là où elle est mauvaise et en la conservant là où elle est satisfaisante. En Région de Bruxelles-Capitale, cette directive a été transposée par l'ordonnance du 25/03/99.

Les valeurs limites et les seuils d'alerte pour les polluants visés par la directive⁴ sont fixés par le Parlement européen et le Conseil dans une série de directives filles :

- l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb (directive 1999/30/CE) ;
- le benzène et le monoxyde de carbone (directive 2000/69/CE) ;
- l'ozone (directive 2002/3/CE) ;
- les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), le cadmium, l'arsenic, le nickel et le mercure (directive 2004/107/CE).

Entre-temps, une proposition de nouvelle directive, regroupant toutes les directives existantes sur la qualité de l'air et les plafonds d'émissions en une seule directive, est à l'étude. Celle-ci ajoutera des objectifs de qualité de l'air pour les particules PM_{2,5}.

Pour ce qui est des trois polluants qui nous intéressent le plus dans le cas du diesel, à savoir les oxydes d'azote, les particules et les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les valeurs limites imposées par les directives sont reprises ci-dessous.

⁴ Cette nouvelle directive cadre remplace des directives existantes pour le dioxyde de soufre et les particules en suspension (80/779/CEE), pour le plomb (82/884/CEE), pour le dioxyde d'azote (85/203/CEE) et pour l'ozone (92/72/CEE). Pour les autres polluants cités (benzène, monoxyde de carbone, hydrocarbures aromatiques, cadmium, arsenic, nickel et mercure), aucune législation européenne les concernant n'était encore en vigueur.

Dioxyde d'azote et oxydes d'azote

Tableau 2 : Valeurs limites pour les oxydes d'azote

Protection	Période d'intégration	Valeur limite	Nombre de dépassements autorisés	Date pour le respect de la valeur limite	Marge initiale au 01/01/2001
Santé publique	1 heure	200 µg/m ³ NO ₂	18 par an	1 ^{er} janvier 2010	50%
Santé publique	Année calendrier	40 µg/m ³ NO ₂		1 ^{er} janvier 2010	50%
Végétation	Année calendrier	30 µg/m ³ NO _x		19 juillet 2001	Néant

Le seuil d'alerte est fixé à 400 µg/m³ mesuré pendant 3 heures consécutives.

Les particules

Protection	Période d'intégration	Valeur limite	Nombre de dépassements autorisés	Date pour le respect de la valeur limite	Marge initiale au 01/01/2001
<i>PHASE 1</i>					
Santé publique	24 heures	50 µg/m ³ PM ₁₀	35 par an	1 ^{er} janvier 2005	50%
Santé publique	Année calendrier	40 µg/m ³ PM ₁₀		1 ^{er} janvier 2005	20%
<i>PHASE 2</i>					
Santé publique	24 heures	50 µg/m ³ PM ₁₀	7 par an	1 ^{er} janvier 2010	à déterminer
Santé publique	Année calendrier	20 µg/m ³ PM ₁₀		1 ^{er} janvier 2010	50%

Tableau 3 : Valeurs limites pour les matières particulaires (PM₁₀)

La directive 1999/30/CE recommande de commencer les mesures pour les PM_{2,5} même si aucune valeur limite n'est spécifiée pour ces particules. Pourtant, selon l'OMS, les PM_{2,5} constituent un meilleur indicateur pour apprécier les effets sur la santé que les PM₁₀.

Il est à noter également que, selon l'OMS, les études épidémiologiques ne permettent pas de définir de seuil en dessous duquel aucun effet néfaste des particules pour la santé n'est perceptible (OMS, 2006). Même de faibles concentrations de PM₁₀ peuvent être associées à des effets indésirables sur la santé.

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

La directive 2004/107/CE concernant les HAP vise principalement l'évaluation de la contribution du benzo(a)pyrène dans l'air ambiant dans la fraction PM₁₀ des particules, mais d'autres HAP sont également visés (benzoanthracène, benzofluoranthène, indénopyrène et dibenzanthracène). Étant donné que les substances visées sont des agents cancérigènes pour l'homme pour lesquels il n'existe pas de seuils identifiables concernant leurs effets nocifs sur la santé, la directive vise à appliquer le principe d'une exposition aussi faible que possible. Elle ne fixe donc pas de valeur limite pour les émissions d'HAP mais utilise le benzo(a)pyrène comme traceur de risque cancérigène lié à ces polluants. Elle établit pour ce polluant une valeur cible de 1 ng/m³ en tant que concentration moyenne annuelle à atteindre pour le 1^{er} janvier 2013. Toutefois, les États membres doivent être en mesure de doser l'ensemble des HAP visés par la directive.

Directive 70/220/CEE du Conseil, du 20 mars 1970, concernant le rapprochement des législations des États membres relatives aux mesures à prendre contre la pollution de l'air par les émissions des véhicules à moteur.

L'objectif de cette directive est d'établir des normes d'émission limites admissibles pour les moteurs à essence et les moteurs diesel des voitures particulières et des véhicules utilitaires légers. Depuis, plus de 15 nouvelles directives ont permis de réactualiser les méthodes de mesure et d'introduire régulièrement des valeurs limites maximales autorisées plus sévères. Citons notamment les directives 91/441/CEE et 94/12/CE, par lesquelles furent établies les normes Euro 1 et Euro 2, et la directive 98/69/CE, qui a introduit la norme Euro 3, et la norme Euro 4, qui est entrée progressivement en vigueur depuis 2005. Ces différentes normes sont décrites au point 2.2.

La procédure d'homologation des véhicules comporte six types d'essai qui concernent :

- le contrôle des émissions moyennes à l'échappement après un démarrage à froid (essai de type I),
- l'émission de monoxyde de carbone au régime ralenti (essai de type II),
- les émissions de gaz de carter (essai de type III),
- les émissions par évaporation (essai de type IV),
- la durabilité des dispositifs antipollution (essai de type V),
- les émissions de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures après un démarrage à froid (essai de type VI).

Le contrôle des émissions de particules est réalisé au cours de l'essai de type I après démarrage à froid. Depuis 1999, les modalités à respecter lors de cet essai sont fixées dans l'annexe III de la directive 98/69/CE.

Le cycle de conduite à appliquer au cours de cet essai est représenté à la figure 4. Ce cycle est réalisé sur un dynamomètre de châssis et comprend quatre segments dits ECE (cycle urbain), répétés sans interruption, suivis d'un segment dit EUDC (cycle extra urbain). Les émissions polluantes sont échantillonnées au moyen d'un système de dilution CVS ou *Constant Volume Sampling* (voir point 4.2.5). Les résultats sont exprimés en terme de gramme par kilomètre. Le cycle ECE a pour objectif de représenter des conditions de conduite urbaines caractérisées par de faibles vitesses, une charge moteur moindre et des températures basses à l'échappement. Le cycle EUDC vise à caractériser un mode de conduite plus agressif marqué par des vitesses plus rapides.

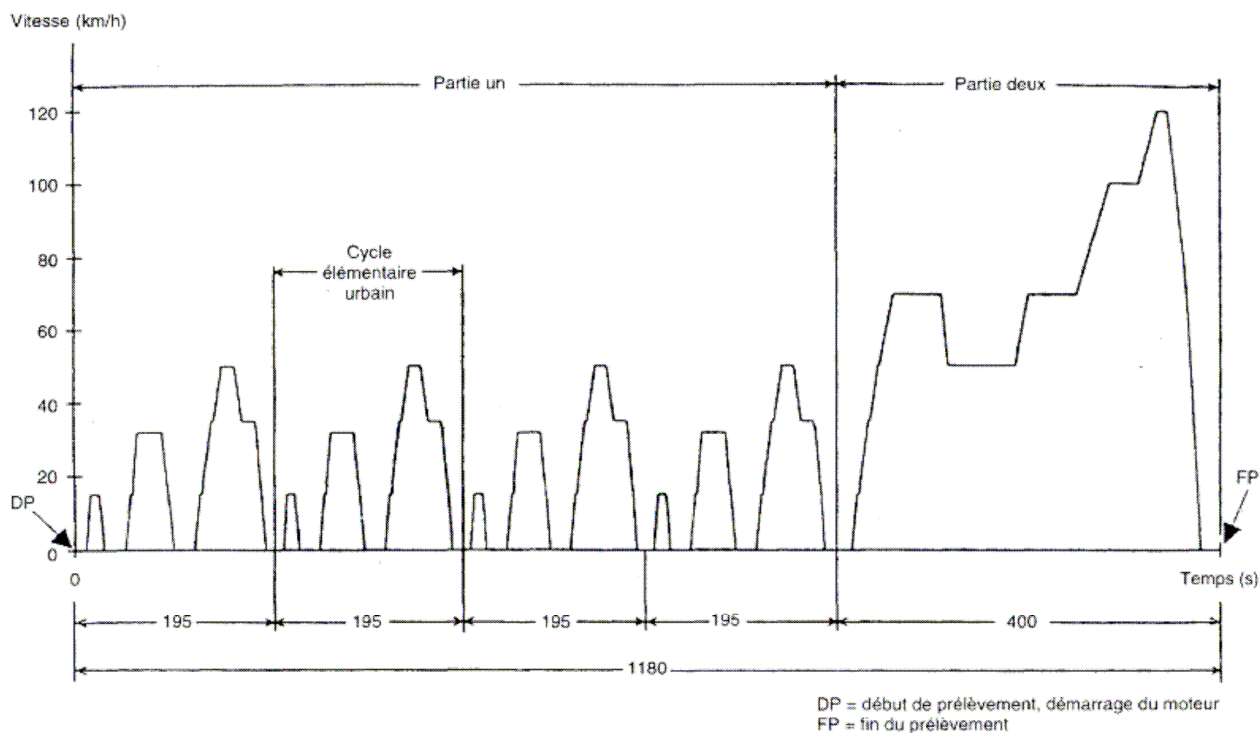


Figure 4 : Cycle de conduite ECE+EUDC pour l'essai de type I selon la directive 98/69/CE

La mesure des émissions particulaires est réalisée pendant toute la durée des cinq cycles. Ces émissions sont recueillies sur un filtre qui est ensuite pesé pour déterminer la masse de particules émise par kilomètre parcouru.

Directive 88/77/CEE du Conseil du 3 décembre 1987, concernant le rapprochement des législations des Etats membres relatives aux mesures à prendre contre les émissions de gaz polluants et de particules polluantes provenant des moteurs diesel destinés à la propulsion des véhicules.

Si la directive 70/220/CEE et toutes ses directives modificatrices visent spécifiquement les véhicules particuliers et utilitaires légers via les normes Euro, la directive 88/77/CEE vise l'ensemble des véhicules lourds⁵ (poids lourds, bus, etc.) équipés d'un moteur diesel.

Plus récemment, la directive 1999/96/CE modifiant la directive 88/77/CEE a renforcé les exigences communautaires concernant la limitation des émissions polluantes pour les moteurs diesel. Des exigences en matière d'émissions de monoxyde de carbone, d'hydrocarbures imbrûlés, d'oxydes d'azote, de particules et de fumées doivent être respectées dans le cadre de trois types de cycles d'essai dont les modalités sont détaillées dans l'annexe III de la directive.

⁵ Tout type de véhicule à l'exception des véhicules sur rail, des tracteurs et machines agricoles et des engins de travaux publics.

Ces trois cycles d'essai sont :

- *essai ESC* : Au cours d'une séquence de fonctionnement du moteur à chaud, les quantités d'émission de gaz d'échappement sont analysées en continu en prélevant un échantillon de gaz d'échappement bruts. Le cycle d'essai comprend 13 modes de régime et de puissance qui couvrent la gamme opérationnelle caractéristique d'un moteur diesel. Durant chaque mode, la concentration de chaque gaz polluant, le débit de gaz d'échappement et la puissance délivrée sont mesurés et les valeurs collectées sont pondérées. L'échantillon de particules est dilué dans de l'air ambiant conditionné au moyen d'un système CVS ou *Constant Volume Sampling* (voir point 4.2.5). Un échantillon de particules est prélevé durant chaque mode de la procédure d'essai et est collecté sur des filtres appropriés. La masse des particules collectées est alors mesurée. La quantité de chaque polluant émis est mesurée en terme de gramme par kilowatt-heure, contrairement aux normes Euro qui fixent les valeurs limites en terme de gramme par kilomètre. Les valeurs limites d'émission à respecter dans le cadre de l'essai ESC sont données dans le tableau 4.
- *essai ELR* : Au cours d'une séquence de prises en charges dynamiques, les fumées émises par un moteur chaud sont mesurées à l'aide d'un opacimètre⁶. L'essai consiste à appliquer, sur le moteur tournant à régime constant, une charge de 10% à 100% à trois régimes différents du moteur. Les valeurs limites d'émission de fumée pour l'essai ELR sont données au tableau 4.
- *essai ETC* : Au cours d'un cycle de fonctionnement en régime transitoire d'un moteur à chaud, conditions qui reflètent les modes de conduite typiquement observables sur route, les polluants sont analysés après avoir dilué la totalité du volume de gaz d'échappement dans de l'air ambiant conditionné au moyen d'un système CVS (voir point 4.2.5). Grâce aux données sur le régime moteur enregistrées par un dynamomètre pour moteur, la puissance mesurée pendant la durée du cycle permet d'obtenir le travail fourni par le moteur. Pour la mesure des particules, un échantillon proportionnel est collecté sur des filtres appropriés. Le débit des gaz d'échappement dilués est mesuré sur toute la durée du cycle afin de déterminer les valeurs d'émission massique des polluants. Ces dernières sont mises en relation avec le travail du moteur en vue d'obtenir des données massiques en terme de gramme par kilowatt-heure. Les valeurs limites d'émission sont données dans le tableau 5.

Tableau 4 : Valeurs limites pour les essais ESC et ELR

	Masse de monoxyde de carbone (g/kWh)	Masse d'hydrocarbures (g/kWh)	Masse d'oxydes d'azote (g/kWh)	Masse de particules (g/kWh)	Fumée (m ⁻¹)
A (2000)	2,1	0,66	5,0	0,10	0,8
B1 (2005)	1,5	0,46	3,5	0,02	0,5
B2 (2008)	1,5	0,46	2,0	0,02	0,5
C (EEV ⁷)	1,5	0,25	2,0	0,02	0,15

⁶ L'opacimètre est un appareil destiné à mesurer d'une manière continue les coefficients d'absorption lumineuse des gaz d'échappement émis par les moteurs diesel. La mesure s'exprime en m⁻¹.

⁷ EEV : *Enhanced Environmental Friendly Vehicle*. La norme européenne EEV définit des valeurs limites admissibles pour les véhicules dits « propres ». Cette norme est plus sévère que les normes EURO.

Tableau 5 : Valeurs limites pour l'essai ETC

	Masse de monoxyde de carbone (g/kWh)	Masse d'hydrocarbures hors méthane (g/kWh)	Masse d'oxydes d'azote (g/kWh)	Masse de particules (g/kWh)
A (2000)	5,45	0,78	5,0	0,16
B1 (2005)	4,0	0,55	3,5	0,03
B2 (2008)	4,0	0,55	2,0	0,03
C (EEV ⁷)	3,0	0,40	2,0	0,02

Directive 2003/17/CE du Parlement européen et du Conseil, du 3 mars 2003, concernant la qualité de l'essence et des carburants diesel et modifiant la directive 98/70/CEE du Conseil.

Grâce à cette directive, l'Union européenne introduit de nouvelles spécifications environnementales applicables aux carburants pour réduire les émissions polluantes des voitures. Il s'agit notamment d'interdire la commercialisation de l'essence sans plomb et d'imposer aux États membres la disponibilité de carburants diesel sans soufre dans le territoire de l'Union (voir point 2.2). Cette directive modifie les spécifications prescrites par la directive 98/70/CE, modifiant elle-même la directive 93/12/CEE qui introduisit pour la première fois des restrictions en terme de teneur en soufre des carburants diesel.

Cette directive établit que les États membres doivent garantir qu'au 1^{er} janvier 2005 au plus tard, le carburant diesel d'une teneur en soufre maximale de 10 mg/kg (10 ppm) est commercialisé sur leur territoire. Au plus tard le 1^{er} janvier 2009, ils veillent à ce que le carburant diesel commercialisé sur leur territoire réponde aux spécifications environnementales fixées à l'annexe IV de la directive présentée ci-dessous.

Tableau 6 : Annexe IV de la directive 2003/17/CE fixant les spécifications environnementales applicables au carburant diesel.

ANNEXE IV

SPÉCIFICATIONS ENVIRONNEMENTALES APPLICABLES AUX CARBURANTS SUR LE MARCHÉ DESTINÉS AUX VÉHICULES ÉQUIPÉS DE MOTEUR À ALLUMAGE PAR COMPRESSION

Type: carburant diesel

Paramètre (*)	Unité	Limites (?)	
		Minimum	Maximum
Indice de cétane		51,0	—
Masse volumique à 15 °C	kg/m ³	—	845
Distillation:			
— point 95 % (°/v)	°C	—	360
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	% m/m	—	11
Teneur en soufre	mg/kg	—	50
	mg/kg	—	10 (?)

2.4 Un exemple de gestion de la qualité de l'air : le cas de la Région de Bruxelles-Capitale

Le réseau de mesure de la qualité de l'air en Région de Bruxelles-Capitale peut se diviser en deux grands types de réseau, à savoir le réseau de mesure télémétrique et le réseau de mesure non-télémétrique. Le réseau de mesure télémétrique est équipé d'appareils qui analysent en continu la présence de polluants déterminés, permettant ainsi de suivre l'évolution de la qualité de l'air au jour le jour. Les résultats sont disponibles en un temps très court. On parle de mesures en temps réel ou *on-line*. Dans le cas des réseaux de mesure non-télémétriques, l'air est échantillonné en permanence. Ces échantillons sont ensuite récupérés et envoyés vers un laboratoire pour y mesurer la présence de polluants déterminés. On parle de mesures différées ou *off-line*. Ces deux réseaux sont décrits ci-dessous.

La surveillance de la pollution au moyen de ces deux types de réseau permet d'atteindre plusieurs objectifs qui s'articulent autour de quatre grands axes (IBGE-LRE, 2005) :

- La mesures des niveaux de pollution et le respect des normes en vigueur ;
- L'amélioration de notre compréhension des phénomènes de pollution atmosphérique (origines, facteurs d'influence, évolutions, impacts et solutions) ;
- L'évaluation sur le terrain des effets des politiques et des stratégies de diminution des émissions ;
- L'information par la diffusion des résultats.

2.4.1 Le réseau de mesure télémétrique

Le réseau de mesure télémétrique de la Région de Bruxelles-Capitale est issu du réseau de mesure national de l'air existant depuis 1978. C'est au 1^{er} janvier 1994 que le réseau de mesure national a été régionalisé. Il est conçu comme étant un réseau d'alarme susceptible de fournir en temps réel des informations sur la qualité de l'air dans le but de protéger la santé de la population. Le réseau de mesure de Bruxelles comptait en 1994 six postes de mesure, quatre issus du réseau national (Molenbeek, Uccle, Haren et Ixelles) et deux créés par l'IBGE (Arts-Loi et Berchem-Ste-Agathe). Aujourd'hui, le contrôle de la qualité de l'air est réalisé au moyen de 11 postes de mesure du réseau télémétrique gérés par l'IBGE (se sont rajoutés les postes de Woluwé-St-Lambert, du parc Meudon, de la place Ste-Catherine et deux postes à proximité du Parlement européen) et d'un poste de mesure géré par Electrabel situé à Forest. L'emplacement exact des 12 postes de mesure est donné à la figure 5.

A l'origine, le réseau était uniquement équipé pour mesurer les polluants gazeux tels que SO₂, NO, NO₂ et la pollution optique de l'air par les particules (Dust⁸). Après la régionalisation, les cabines existantes ont été équipées pour déterminer les teneurs en ozone, CO, CO₂, les fractions de particules PM₁₀, PM_{2,5} et les BTX⁹.

Pour ce qui concerne plus particulièrement les matières particulaires, il existe six postes de mesures qui enregistrent en continu les teneurs en PM₁₀ (Molenbeek, Berchem-Ste-Agathe, Ixelles, Haren, Woluwé-St-Lambert et Meudon) et trois postes équipés pour la mesure des teneurs en PM_{2,5} (Molenbeek, Haren et Meudon). En Région de Bruxelles-Capitale, la méthode de mesure utilisée est celle de la microbalance oscillante (TEOM). Cette méthode est décrite au point 4.3.1.

8 Lors de la création du réseau télémétrique de contrôle de la qualité de l'air, la concentration en particules en suspension dans l'air était mesuré par néphélométrie. Cette méthode de détection optique mesurait aussi bien les particules d'origine climatologique que celles provenant des sources de pollution. Les résultats obtenus par cette méthode sont représentatifs de la pollution optique de l'air mais la méthode est beaucoup moins bien adaptée à la détermination des concentrations massiques des particules dans l'air. Ces types de mesure ont été interrompus à Bruxelles en 2001.

9 BTX : Benzène, toluène, xylène.

2.4.2 Les réseaux de mesure non-téléométriques

Ces réseaux concernent des composants pour lesquels il n'est pas technologiquement possible ou économiquement justifié de réaliser des mesures en continu dans le cadre d'un réseau téléométrique.

Ces composants sont :

- le plomb dans les particules ;
- les composés organiques volatils (COV) ;
- les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les particules (HAP) ;
- les fumées noires (« black smoke ») ;
- SO₂, NH₃, HCl et HF gazeux ;
- les métaux lourds tels que Cu, Ni, Cd, Mn, As, Sb, Ti, Cr et sulfates (SO₄²⁻) dans les particules.

Certains de ces réseaux fournissent des données depuis déjà de nombreuses années : depuis 1968 pour les fumées noires, 1973 pour les métaux lourds y compris le plomb et 1989 pour les COV. Ces réseaux ont été maintenus après la régionalisation et certains ont même été étendus. En outre, deux nouveaux réseaux ont été mis en place : le premier sert à mesurer les teneurs en ammoniac gazeux (NH₃) et en HCl et le second permet de déterminer la teneur en 11 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les particules en suspension¹⁰.

Les mesures de HAP sont actuellement réalisées dans cinq stations de mesure différentes (Ixelles, Uccle, Woluwé-St-Lambert, Meudon et au niveau de l'Institut Scientifique de Santé Publique à Ixelles). L'emplacement de l'ensemble des postes de mesure des réseaux non-téléométriques est donné à la figure 5. L'échantillonnage est basé sur les prélèvements hebdomadaires, via un échantillonnage continu sur sept jours consécutifs. L'analyse est ensuite réalisée en laboratoire.

¹⁰ Tel que cela est prescrit dans la directive 2004/107/CE, les 11 HAP dosés en Région de Bruxelles-Capitale sont : benzo(e)pyrène, benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, indénol(123cd)pyrène, benz(ghi)pérylène, coronène, benzo(a)anthracène, fluoranthène, pyrène et dibenzo(a,h)anthracène.

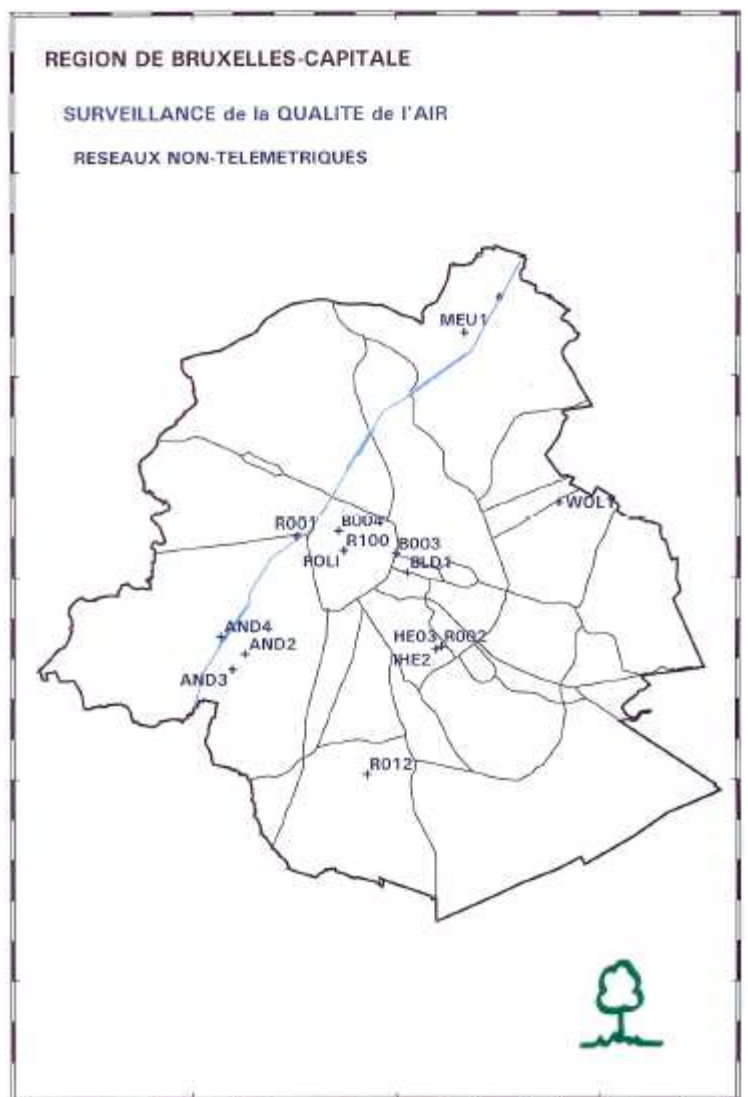
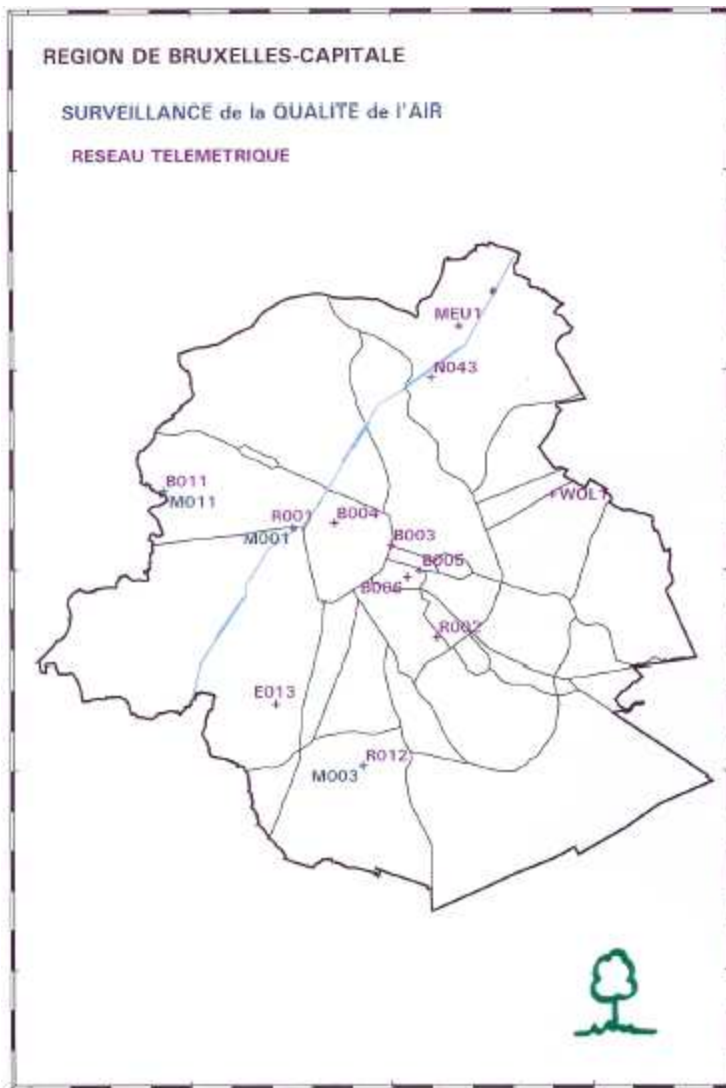


Figure 5 : Emplacement des postes de mesure des réseaux téléométriques et non-téléométriques dans la Région de Bruxelles-Capitale (IBGE-LRE, 2005)

Tout comme les réseaux de mesure de la Région de Bruxelles-Capitale, ceux des régions wallonnes et flamandes dérivent aussi du réseau de mesure national de l'air, régionalisé en 1994. En Région wallonne et flamande, on distingue également entre le réseau téléométrique et les réseaux non-téléométriques.

Le réseau téléométrique wallon comptait, en 2004, 22 stations de mesure dont 8 sont actives dans la mesure en continu de la fraction PM_{10} . Ces stations sont essentiellement situées dans la région de Charleroi et de Liège mais, en vue de répondre aux exigences de la directive 1999/30/CE, ce réseau devrait être étendu pour assurer une meilleure représentativité du territoire wallon. La méthode de mesure des PM_{10} utilisée en Région wallonne est celle de l'absorption β (voir point 4.3.1). Selon le rapport du réseau Air publié en 2004¹¹, le réseau de mesure téléométrique ne dispose pas encore d'appareil adapté à la mesure des fractions $PM_{2,5}$ mais, un moniteur avec détection optique permettant le dosage simultané des trois fractions PM_{10} , $PM_{2,5}$ et PM_1 est en cours de test et de validation.

¹¹ Ce rapport est le plus récent disponible sur le portail environnement de la Région wallonne (<http://environnement.wallonie.be>). Il est donc possible que certaines avancées aient été atteintes depuis la publication de ce rapport.

Le réseau téléométrique de la Région flamande comptait, en 2004¹², 29 stations de mesures actives dans le suivi continu des fractions PM₁₀, stations qui sont réparties de manière uniforme sur le territoire flamand. 10 stations parmi ces 29 ont également été adaptées à la mesure continue des fractions PM_{2,5}. Les méthodes de mesure utilisées varient d'une station à l'autre entre la microbalance oscillante (TEOM) et l'absorption β.

On peut remarquer ici la différence d'instrumentation utilisée dans les trois régions (TEOM en Région de Bruxelles-Capitale et en Région flamande, absorption β en Région wallonne et en Région flamande). On peut s'interroger sur la comparabilité des mesures réalisées par ces deux types d'appareil même si un facteur de correction est appliqué aux résultats (voir point 4.3.1). Ce constat illustre, à l'échelle de notre pays, la difficulté d'arriver à un accord entre différentes autorités sur une méthode de mesure commune.

2.5 Les nanotechnologies

Outre la pollution urbaine par les particules fines émises par les moteurs à combustion, une autre source d'exposition potentielle aux fines particules et, plus particulièrement, aux nanoparticules a contribué depuis quelques années à renforcer les préoccupations de santé publique liées à ce type d'exposition. Les nanotechnologies¹³ ont, en effet, connu un essor extraordinaire au cours de la dernière décennie. Lorsque la matière est très finement divisée, elle acquiert de nouvelles propriétés physico-chimiques dont l'intérêt est tel qu'elles ouvrent un immense potentiel de recherche fondamentale et appliquée. Les industriels ont ainsi investi massivement dans le développement de ces technologies dans des domaines aussi diversifiés que la communication, la médecine, l'électronique, les transports, la cosmétique, etc.

Les perspectives économiques justifient pleinement les efforts considérables consentis dans la recherche et le développement de ces nouvelles technologies. Les projections de l'US National Science Foundation¹⁴ estiment que l'impact économique des nanotechnologies se chiffrera à travers le monde à plus de mille milliards de dollars d'ici 2015, et générera plus de 2 millions d'emploi. Cependant, les investissements consentis dans la recherche sur les impacts sanitaires potentiels des nanoparticules manufacturées restent aujourd'hui très limités. Pourtant, les propriétés technologiquement intéressantes des matériaux nanométriques peuvent soulever des questions sanitaires, notamment au niveau de la santé environnementale et de la santé au travail.

Plusieurs rapports et études se sont penchés sur le développement des nanotechnologies et sur leurs risques (par ex. : Oberdörster et al., 2005 ; Commission européenne, 2004). Ces études arrivent toutes à la même conclusion, à savoir que les risques sanitaires liés à une exposition aux nanoparticules sont réels et que des études supplémentaires sont nécessaires pour améliorer notre compréhension de ces risques et pour trouver un moyen d'en protéger tant les travailleurs du secteur que les consommateurs. Le principe de précaution doit donc s'appliquer. En réponse à ces préoccupations, la Commission européenne finance, depuis début 2005, deux projets de recherche sur les risques sanitaires et environnementaux liés aux nanoparticules : Impart et Nanotox¹⁵. Ces deux projets doivent encore livrer leurs conclusions.

Aucune législation n'étant encore d'application, certains produits contenant des nanoparticules manufacturées peuvent déjà être achetés actuellement dans le commerce. Il s'agit notamment de crèmes anti-rides, d'écrans solaires ou de nettoyeurs ménagers dont l'utilisation n'est donc pas

12 Voir rapport sur la qualité de l'air en Région flamande pour l'année 2004 :

<http://www.vmm.be/servlet/be.coi.gw.servlet.MainServlet/standard?toDo=open&id=3958&&>

13 Le terme « nanotechnologie » regroupe l'ensemble des applications et usages potentiels de matériaux nanométriques manufacturés dont au moins une dimension est inférieure à 100 nm.

14 Voir <http://www.nsf.gov/nano>

15 Voir <http://www.impart-nanotox.org/>

prouvée comme étant sans risques pour les consommateurs. Le premier « nano-scandale » a pourtant déjà eu lieu. Magic Nano, nettoyant ménager pour salles de bains, devait changer la vie de nos ménagères en projetant sur la surface des carrelages une couche protectrice invisible capable de repousser les saletés et les bactéries. En mai 2006, trois jours à peine après son lancement sur le marché allemand, le produit miracle a dû être précipitamment retiré de tous les magasins pour avoir causé des problèmes respiratoires chez près de 100 consommateurs ! Certains d'entre eux ont même été hospitalisés pour un œdème pulmonaire. Si jusqu'ici les risques liés aux nanoparticules étaient encore théoriques, cet exemple montre bien que des précautions sont nécessaires et qu'une législation adaptée ne peut se faire attendre trop longtemps.

Si les recherches scientifiques sur les risques sanitaires des nanoparticules sont encore limitées, l'arrivée prochaine de nouvelles normes sanitaires devraient pousser les industriels à participer plus activement à ces recherches et permettraient d'accélérer nos connaissances des nanoparticules qu'elles soient manufacturées ou produites par des moteurs à combustion. Même si ces deux types de particules ne sont pas fondamentalement les mêmes au niveau de leur composition, des parallèles évidents existent. Le secteur automobile bénéficiera certainement des avancées scientifiques apportées par les nanotechnologies et pourra s'en inspirer pour rendre les moteurs diesel encore un peu plus propres. Pourtant, ces deux secteurs économiques s'ignorent complètement actuellement. Une collaboration plus soutenue permettrait certainement de faire avancer la recherche plus rapidement.

3. DESCRIPTION DE LA PROBLEMATIQUE DES PARTICULES DIESEL ULTRAFINES

Avant de discuter des méthodes et des instruments de mesure existants, il est utile de fournir un aperçu des connaissances scientifiques disponibles sur les particules ultrafines et, ainsi, de les replacer dans le contexte plus large des matières particulaires (PM). Ce chapitre se propose, dès lors, de développer les aspects clés nécessaires à une bonne compréhension des enjeux liés aux particules ultrafines.

3.1 Définitions et classification des particules

La matière particulaire présente dans l'air ambiant constitue un mélange complexe de particules dont la taille s'étend sur près de cinq ordres de grandeurs, de quelques nanomètres jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres. On parle d'aérosol « polydispersé », par opposition à un aérosol « monodispersé » constitué uniquement de particules de dimension uniforme.

Plusieurs types de classifications et de terminologies sont utilisées pour définir les différents ordres de grandeurs des particules. La division la plus communément appliquée est celle définie entre **particules fines** et **particules grossières**, dont la limite est largement acceptée comme étant située à 2,5 μm de diamètre. Les particules fines sont de dimension inférieure à cette limite et les particules grossières de dimension supérieure.

La terminologie utilisée dans les normes de qualité de l'air fait plutôt référence aux **PM_{2,5}** et aux **PM₁₀**. Les PM_{2,5} correspondent à la concentration massique des particules dont le diamètre aérodynamique¹⁶ est inférieur à 2,5 μm , ce qui équivaut à la concentration massique de particules fines. Les PM₁₀ correspondent à la concentration massique des particules dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 10 μm . Ces différentes classifications sont représentées à la figure 6.

Un autre type de classification lié aux mécanismes de formation des particules, divise leur distribution granulométrique en trois modes correspondant aux pics observés dans cette distribution (figure 6). La localisation de ces pics peut varier en fonction de la source d'émission mais aussi en fonction des conditions atmosphériques locales. Ces trois modes sont :

- **Mode de nucléation** ou **mode d'Aitken** : dans ce mode, les particules sont formées par nucléation de gaz atmosphériques dans des conditions de sursaturation. Leur taille est de l'ordre du nanomètre ;
- **Mode d'accumulation** : dans ce mode, les particules sont issues d'émissions primaires mais aussi d'émissions secondaires provenant de réactions de conversion gaz-particule, de réactions chimiques et de phénomènes de condensation et de coagulation ;
- **Mode grossier** : les particules sont générées par des processus mécaniques.

¹⁶ Diamètre aérodynamique : diamètre d'une particule sphérique de densité unitaire ayant la même vitesse de chute dans l'air calme liée à la gravité que la particule considérée.

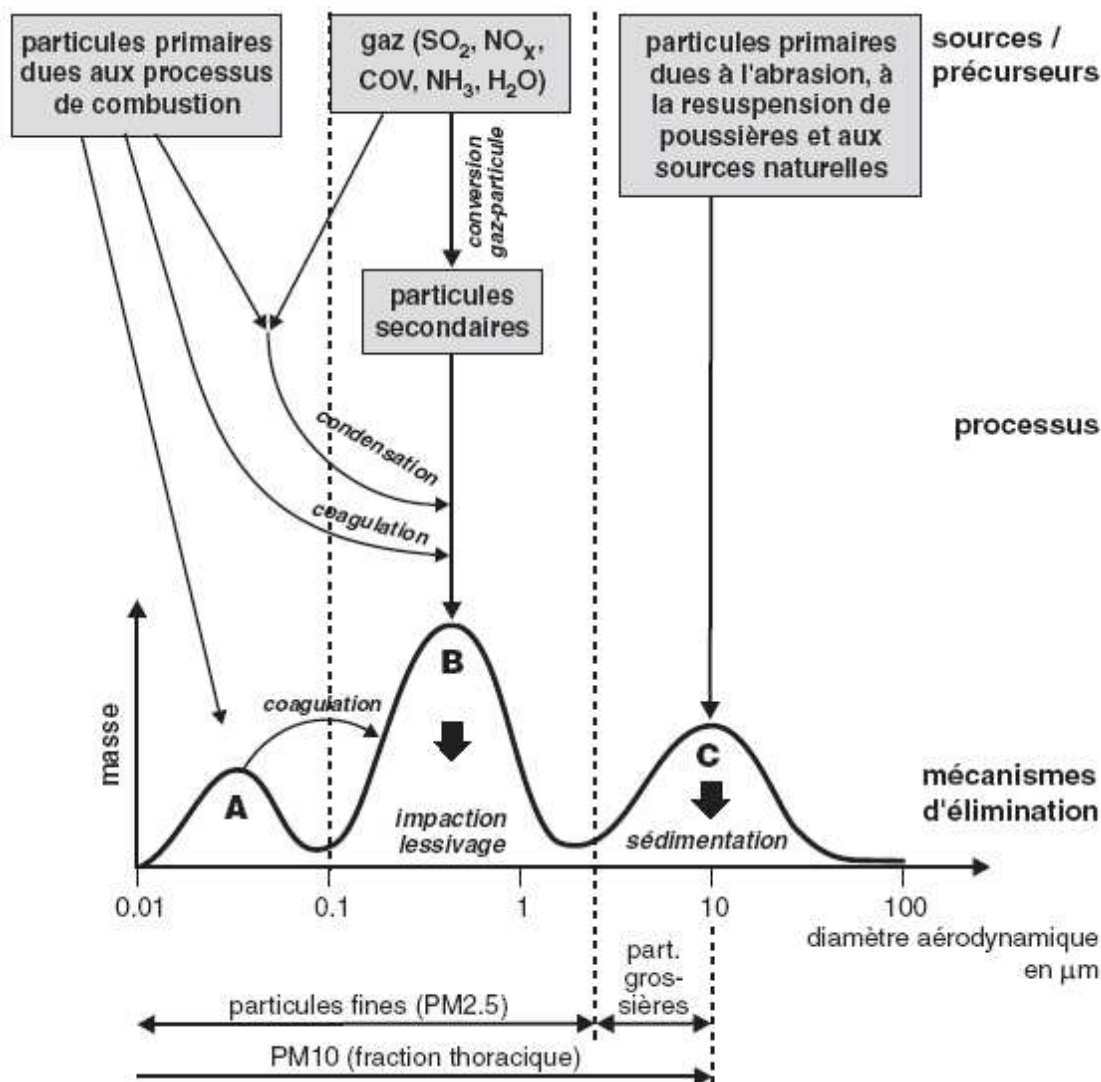


Figure 6 : Représentation schématique simplifiée de la distribution granulométrique des particules d'un aérosol atmosphérique proche des sources, et des processus les plus importants. A: particules ultrafines, B: mode d'accumulation, C: particules grossières (OFEFP, 2005)

Il faut néanmoins garder à l'esprit que ces divisions entre les différentes classes de particules sont arbitraires et qu'il n'existe pas de frontières naturelles entre ces classes. On ne peut s'attendre à ce qu'il y ait, par exemple, de grandes différences entre une particule de 90 nm et une autre de 110 nm au niveau de leur comportement dans l'air ambiant ou de leurs effets sur la santé.

En ce qui concerne la terminologie faisant référence aux **particules ultrafines** et aux **nanoparticules**, il existe une certaine confusion dans la définition de ces termes dans la littérature datant d'avant 2001. Le terme « particules ultrafines » y est utilisé, par exemple, pour désigner les particules de dimension allant de 3 à 10 nm ou toutes les particules d'un diamètre inférieur à 100 nm. De même, le terme « nanoparticules » y désigne parfois les particules de diamètre inférieur à 50 nm, parfois les particules de moins de 10 nm et occasionnellement les particules de moins de 1 µm. Dans ce texte, il sera fait référence aux définitions communément appliquées dans la littérature la plus récente, à savoir :

- **particules ultrafines** : particules de diamètre inférieur à 100 nm ;
- **nanoparticules** : particules de diamètre inférieur à 50 nm.

3.2 Sources et puits de particules atmosphériques

Les particules présentes dans l'air ambiant peuvent provenir de sources diverses tant naturelles (pollens, poussières d'érosion, sels marins, éruptions volcaniques, etc.) qu'anthropiques (combustion de carburants fossiles, centrales électriques, fumées de cigarettes, exploitation de carrières, activités agricoles, processus industriels, etc.). Il est utile de faire la différence entre une particule **primaire**, celle-ci étant introduite directement de la source dans l'air ambiant sous forme liquide ou solide, et une particule **secondaire**, celle-ci étant formée dans l'atmosphère par des processus physico-chimiques à partir de précurseurs gazeux. La plupart des gaz polluants de l'air tels que le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote, l'ammoniac et les COV agissent comme précurseurs dans la formation de particules secondaires dans l'atmosphère.

3.2.1 Sources

Les sources de particules dominantes en terme de masse sont les poussières minérales arrachées aux sols par le vent ainsi que les particules de sel marin issues de la rupture des vagues (tableau 7). Ces sources primaires produisent de grandes quantités de particules grossières qui dominent la distribution en masse de l'aérosol. Les sources dominantes de particules fines incluent les émissions primaires anthropiques provenant des processus de combustion et la formation secondaire d'aérosol issu de l'oxydation de composés organiques ou de SO₂ gazeux (tableau 7). Les estimations du tableau 7 montre que les émissions de type anthropique ont plus que doublé les flux de particules fines dans l'atmosphère suggérant que la charge atmosphérique en particules ultrafines et en nanoparticules a fortement augmenté à cause des émissions anthropiques.

Tableau 7 : Estimations des émissions globales pour les principaux types de particules dans les années 1980 (Seinfeld & Pandis, 1998 cités par Anastasio & Martin, 2001)

Source	Estimated flux (Tg yr ⁻¹)			Particle size category ^a
	Low	High	Best	
NATURAL				
<i>Primary</i>				
Soil dust (mineral aerosol)	1000	3000	1500	Mainly coarse ^b
Sea salt	1000	10000	1300	Mainly coarse ^b
Volcanic dust	4	10000	30	Coarse
Biological debris	26	80	50	Coarse
<i>Secondary</i>				
Sulfates from biogenic gases	80	150	130	Fine
Sulfates from volcanic SO ₂	5	60	20	Fine
Organics from biogenic gases	40	200	60	Fine
Nitrates from NO _x	15	50	30	Fine and coarse
Total natural	2200	23500	3100	
ANTHROPOGENIC				
<i>Primary</i>				
Industrial dust, etc. (except soot)	40	130	100	Fine and Coarse
Soot	5	20	10	Mainly Coarse
<i>Secondary</i>				
Sulfates from SO ₂	170	250	190	Fine
Biomass burning	60	150	90	Fine
Nitrates from NO _x	25	65	50	Mainly Coarse
Organics from anthropogenic gases	5	25	10	Fine
Total anthropogenic	300	650	450	
TOTAL	2500	24000	3600	

En ce qui concerne l'origine sectorielle des matières particulaires anthropiques, l'OMS (2006) indique une baisse significative des émissions totales de particules en Europe entre 1990 et 2000. Cette baisse serait essentiellement due à une diminution de la contribution relative du secteur industriel. Cette réduction d'émission est particulièrement importante pour les fractions grossières des particules (TSP¹⁷ et PM₁₀). L'OMS attribue cette observation au déclin de la consommation de charbon dans les lieux de résidence et dans les petites industries de l'Europe centrale et orientale. Les changements dans les PM_{2,5} sont, par contre, quasi insignifiants. De plus, l'OMS constate une augmentation significative de la contribution du secteur des transports qui se traduit surtout en une contribution plus importante aux émissions de particules fines.

3.2.2 Puits

Il existe trois puits majeurs qui contribuent à l'élimination des particules de l'atmosphère :

- la diffusion (mouvements browniens¹⁸),
- les dépôts humides,
- la sédimentation.

L'importance relative de chaque mécanisme dépend essentiellement de la taille des particules. La diffusion constitue le mécanisme d'élimination dominant pour les nanoparticules à cause de leur petite taille. Les nanoparticules peuvent être éliminées par diffusion vers la surface terrestre (dépôts secs), diffusion et collision avec de plus grandes particules par coagulation intermodale ou par croissance hors de l'ordre de grandeur des nanoparticules par condensation de gaz atmosphériques. Le temps de résidence des nanoparticules dépend donc de leur diamètre (qui affecte le taux de diffusion) ainsi que de leur surface spécifique. On estime que les nanoparticules ont un temps de résidence moyen de l'ordre de quelques minutes à quelques jours. Les particules grossières possèdent également un temps de résidence du même ordre, mais du fait de leur taille plus grande, la sédimentation constitue le mécanisme d'élimination dominant. Les particules intermédiaires entre ces deux catégories (mode d'accumulation) ne sont éliminées efficacement par aucun de ces deux mécanismes et tendent dès lors à persister plus longtemps dans l'atmosphère, de quelques jours à quelques semaines. Le puits principal pour cette catégorie est assuré par les retombées humides (précipitations).

Ces mécanismes d'élimination ainsi que les temps de résidence qui leur sont liés, sont illustrés à la figure 7. Les zones sombres qui y sont représentées, correspondent aux estimations de temps de résidence réalisées en fonction des mécanismes d'élimination tels que la coagulation (C), les précipitations (P) et la sédimentation (F).

17 TSP = Total Suspended Particles. Il s'agit de la masse totale de particules présentes dans l'air ambiant, incluant toutes les particules même celles au-delà des PM₁₀.

18 Les mouvements browniens décrivent un mouvement aléatoire effectué par les « grosses » particules immergées dans un fluide et qui ne sont soumises à aucunes autres interactions que des chocs avec des plus petites particules du fluide environnant.

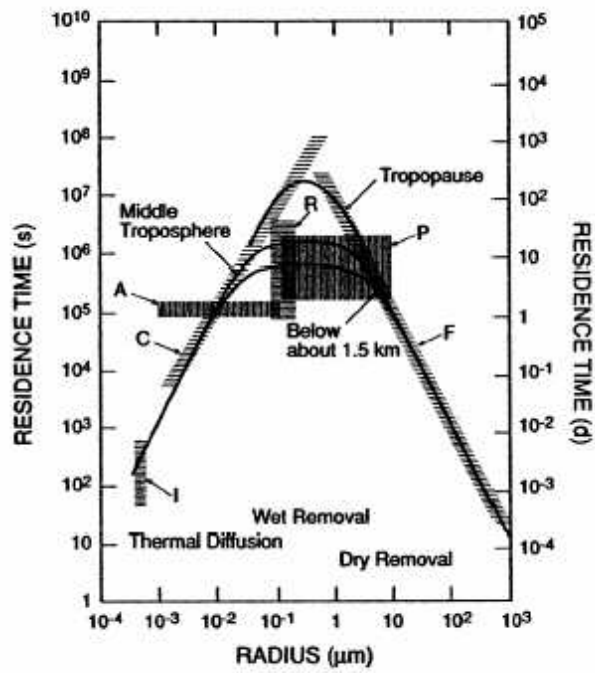


Figure 7 : Temps de résidence des particules en secondes et en jours (Kreidenweis et al., 1999 cités par Anastasio & Martin, 2001)

3.3 Propriétés physiques des particules diesel

Les propriétés physiques les plus importantes des particules incluent notamment :

- la taille,
- la concentration en nombre (nombre de particules par unité de volume d'air),
- la distribution granulométrique en fonction du nombre de particules,
- la concentration massique (masse de particules par unité de volume d'air),
- la distribution granulométrique en fonction de la masse des particules,
- la concentration surfacique (surface spécifique des particules par unité de volume d'air),
- la forme,
- la charge électrique.

Ces propriétés sous-tendent le comportement qu'adopteront les particules dans l'atmosphère et *in fine* les mécanismes d'élimination de ces particules des systèmes atmosphériques. L'efficacité des diverses forces qui agissent sur les particules et les phénomènes auxquels elles sont sujettes dans l'air dépendent fortement des propriétés physiques des particules, parmi lesquelles la taille est l'une des plus importantes. Les impacts des particules sur la santé et sur l'environnement sont largement liés à leur taille. C'est en effet celle-ci qui influence la région des poumons dans laquelle les particules se déposeront (voir point 3.5.1) et les zones de l'environnement (extérieur et intérieur) vers lesquelles les particules seront transportées ou dans lesquelles elles pourront pénétrer. Lors d'un échantillonnage de particules, le choix d'une méthodologie et d'une instrumentation appropriée sera influencé par les propriétés physiques de ces particules.

Les particules émises par la majorité des sources ont une distribution granulométrique de type « lognormal ». Cela signifie qu'une représentation graphique de la concentration en particules en fonction de la taille des particules a une forme de « cloche » (fonction normale) lorsque le graphique est porté à échelle logarithmique. Lorsqu'une source unique de particules est étudiée et que celle-ci opère en conditions constantes, la distribution granulométrique obtenue est susceptible d'arbore un pic bien distinct, auquel s'ajoutent parfois quelques pics additionnels d'importance moindre. Ces pics constituent les **modes de la distribution** (figure 6). Différentes sources d'émission sont caractérisées par une distribution granulométrique distincte. Néanmoins, ces distributions ne sont pas toujours uniques à chaque source et peuvent varier notamment en fonction de conditions atmosphériques. Elles restent cependant un outil utile pour l'identification de la source d'émission.

La distribution des particules est le plus souvent représentée en fonction du nombre de particules ou de la masse de particules ou encore, dans une moindre mesure, en fonction de la surface spécifique. Un exemple de ces distributions, mesuré dans l'air ambiant, est donné à la figure 8 pour la ville de Brisbane en Australie (Australian Government, 2004). Les paramètres utilisés en ordonnée, soit $dN/d\log D_p$, $dM/d\log D_p$ et $dS/d\log D_p$, correspondent respectivement au nombre, à la masse et à la surface spécifique par intervalle logarithmique de la taille.

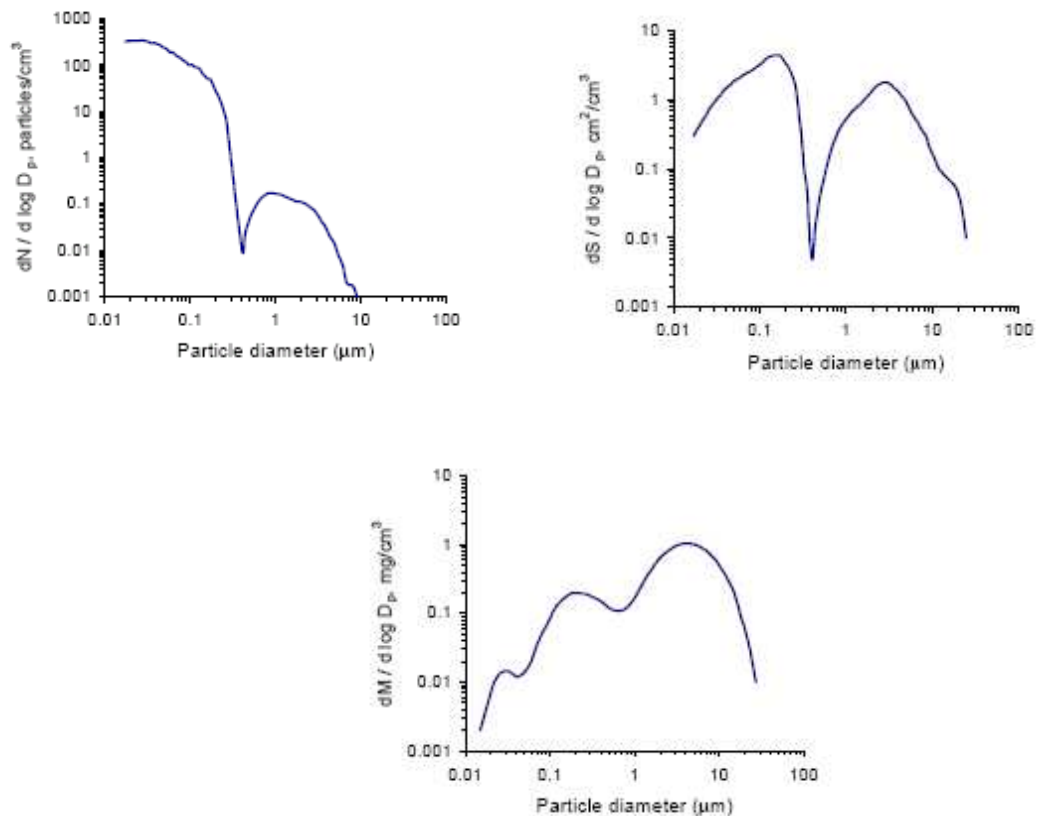


Figure 8 : Distribution granulométrique des particules en milieu urbain (Brisbane, Australie) calculée en fonction du nombre, de la surface spécifique et de la masse. (Australian Government, 2004)

On peut voir sur ces figures que la distribution granulométrique en fonction du nombre est marquée par un pic important dans les fractions nanométriques alors que la distribution en fonction de la masse est plutôt dominée par les fractions grossières.

3.3.1 Distribution granulométrique des particules diesel

Une distribution granulométrique typique des particules issues d'un moteur diesel est représentée à la figure 9, en fonction du nombre et en fonction de la masse. On peut y remarquer que l'essentiel des particules émises par un moteur diesel a un diamètre significativement inférieur à 1 μm. Dès lors, l'aérosol émis par ce type de moteur constitue un mélange de particules fines, ultrafines et de nanoparticules.

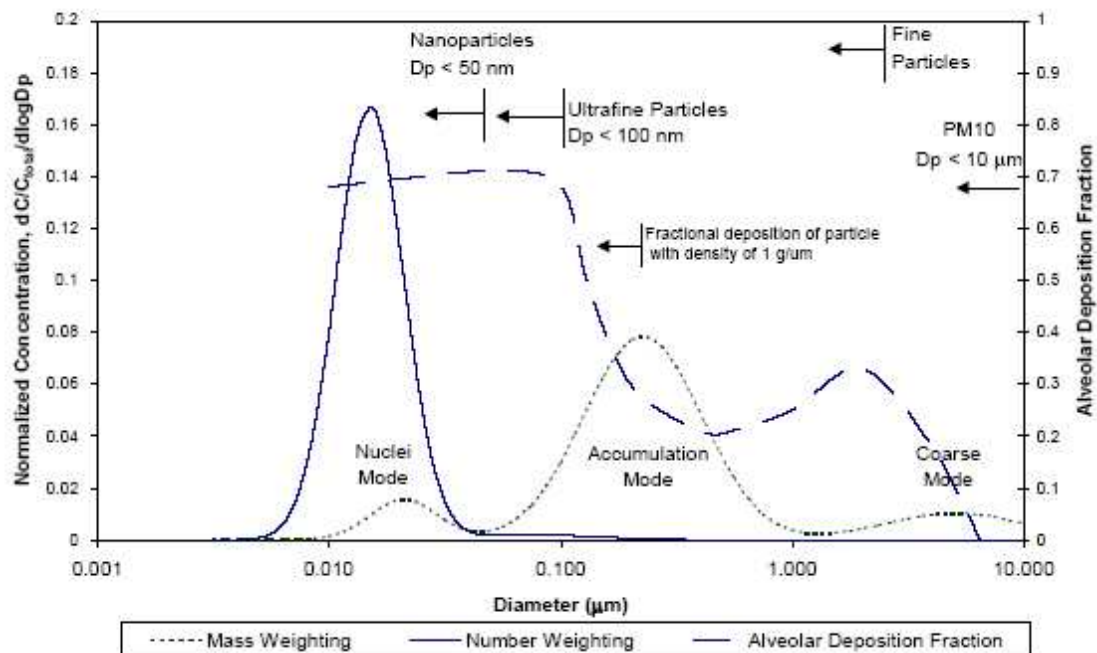


Figure 9 : Distribution granulométrique des particules diesel en fonction de la masse et du nombre de particules (Kittelson, 1998)

La distribution granulométrique des particules diesel montre un caractère bimodal bien marqué avec la majorité des particules située dans les modes de nucléation et d'accumulation. Une faible proportion de ces particules réside dans le mode grossier.

La figure 9 montre également que, en terme de nombre, l'essentiel des particules se situe dans la classe des particules ultrafines, voire même des nanoparticules. La masse totale de particules ultrafines est cependant insignifiante en comparaison avec la masse du faible nombre de particules plus grandes auquel est associée la plus grande proportion de masse particulaire. Dès lors, le pic observable dans le spectre de distribution en fonction du nombre apparaît dans une zone où la masse est très faible dans le spectre de distribution en fonction de la masse et vice versa, le pic dans le spectre de distribution de masse est situé dans une zone où le nombre de particules est très faible. En d'autres termes, la matière particulaire issue des moteurs diesel est composée de nombreuses petites particules de faible masse mélangée avec un plus petit nombre de particules plus grandes et de masse plus élevée.

Les trois modes de la distribution pour les particules diesel peuvent être décrits comme suit :

- **Mode de nucléation** : Le diamètre des particules du mode de nucléation est inférieur à 40 - 50 nm, ce qui correspond approximativement à la classe des nanoparticules. La concentration maximum de particules pour ce mode apparaît pour un diamètre de 10 à 20 nm. En fonction du type de moteur et de la méthode d'échantillonnage, le mode de nucléation peut contenir de 0,1 à 10 % de la masse de matière particulaire totale, alors qu'elle peut inclure jusqu'à 90 % du nombre total de particules (Kittelson et al., 2002). Les particules du mode de nucléation sont composées principalement de condensats volatils (hydrocarbures et acide sulfurique) et contiennent peu de matériaux solides (Australian Government, 2004).

- **Mode d'accumulation** : Le mode d'accumulation est constitué de particules d'un diamètre s'échelonnant de 30 à 500 nm, avec un maximum de concentration entre 100 et 200 nm. Ce mode s'étend donc de la partie supérieure de la classe des nanoparticules jusque dans les particules fines et inclut les particules ultrafines. Ces particules sont composées de matériaux solides (carbone et cendres métalliques) mélangés avec des condensats et quelques espèces adsorbées (hydrocarbures lourds et composés soufrés) (Australian Government, 2004).
- **Mode grossier** : Ces particules d'un diamètre aérodynamique supérieur à 1 μm représentent de 5 à 20 % de la masse particulaire totale, mais ne contribuent pratiquement pas au nombre total de particules (Kittelson et al., 2002). Les particules grossières ne sont pas formées par les processus de combustion se produisant dans les moteurs diesel, mais plutôt par des phénomènes de dépôts et de remise en suspension subséquente de matériel particulaire provenant des parois des cylindres du moteur, du système d'échappement des gaz ou encore du système d'échantillonnage des particules.

3.3.2 Corrélation entre nombre et masse

Les particules de différents ordres de grandeur résultent généralement de mécanismes de formation différents et c'est seulement occasionnellement qu'une même source émet des particules dans un large spectre de dimension recouvrant à la fois les fractions fines et grossières. Certaines sources contribuent donc à l'émission de particules de dimension inférieure à 1 μm , dominantes dans le nombre total de particules et d'autres contribuent à la production de particules plus grandes, dominantes dans la masse particulaire totale. Il est donc rare d'observer une corrélation entre particules fines et particules grossières ou encore entre nombre total de particules et masse particulaire totale. Cette absence de corrélation est illustrée à la figure 10. Celle-ci présente un ensemble de données correspondant aux PM_{10} et aux nombres de particules inférieures à 1 μm récoltées sur une période de deux ans dans le centre ville de Brisbane en Australie (Morawska et al., 1998). On peut y voir qu'aucune corrélation significative n'existe entre ces deux caractéristiques particulières indiquant que des sources différentes contribuent à la formation de particules submicrométriques et à la formation de particules plus larges.

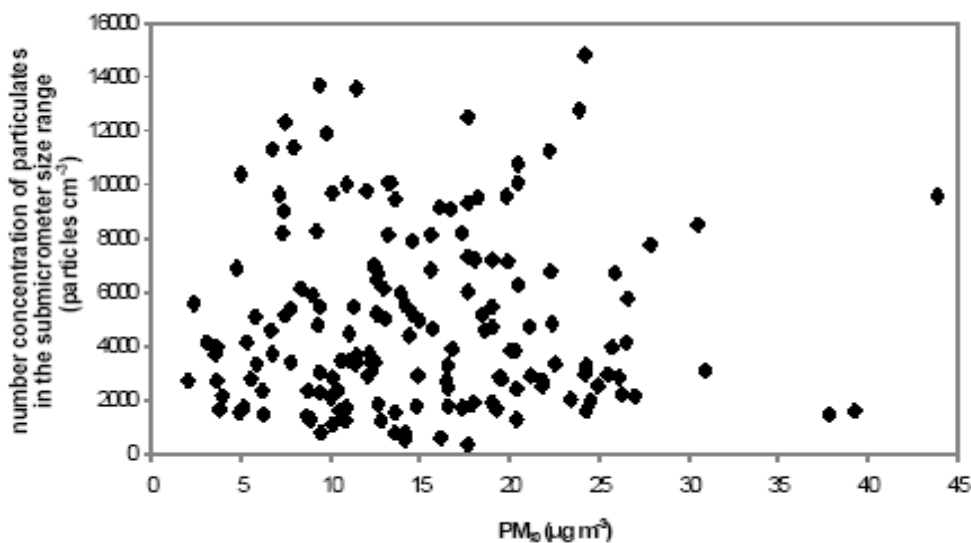


Figure 10 : Concentration en nombre de particules de taille variant de 0,016 à 0,626 μm en fonction de la concentration massique de PM_{10} (Morawska et al., 1998)

Ruuskanen et al. (2001) ont également remarqué une faible corrélation entre les niveaux de $PM_{2,5}$ et la concentration en nombre de particules ultrafines mesurés en milieu urbain. Ces auteurs ont également identifié deux catégories de sources, l'une pouvant être identifiée à partir de la concentration en nombre et l'autre liée aux données dépendant de la masse. Ces résultats indiquent, selon eux, l'importance d'utiliser à la fois la concentration en nombre et la concentration massique pour évaluer de manière efficace la qualité de l'air en milieu urbain. Ceci aura des implications en terme de stratégie de monitoring dans ce type de milieu.

3.4 Composition et mécanismes de formation des particules diesel

Les mécanismes responsables de la formation des nanoparticules diesel peuvent se décliner en deux phénomènes successifs lors des émissions primaires et secondaires, à savoir :

- **la nucléation** : condensation de gaz précurseurs dans des conditions de sursaturation et formation d'un nucleus ;
- **la croissance** : augmentation de la taille du nucleus initial par condensation ou adsorption d'autres espèces gazeuses ou encore coagulation entre plusieurs nuclei.

Ces deux phénomènes sont décrits ci-dessous.

3.4.1 La nucléation

La **nucléation** correspond à la formation de nanoparticules à partir de précurseurs gazeux et constitue le mécanisme dominant de formation de nouvelles particules dans l'atmosphère. Comme cela est illustré à la figure 11, la première étape dans la formation de nanoparticules par nucléation est généralement l'oxydation de précurseurs gazeux comme le SO_2 ou des composés organiques pour former des espèces peu volatiles tels que H_2SO_4 et d'autres composés organiques polaires. Dans des conditions de sursaturation suffisante, ces espèces se condensent pour donner naissance à un nucleus constituant ainsi une unité polymérique d'une taille suffisante pour entamer une croissance vers des ordres de grandeur de particules plus grands. La croissance de ce nucleus par condensation de gaz peu volatil génère, dans un premier temps, une nanoparticule (diamètre de ~ 1 nm). Cette nouvelle nanoparticule pourra éventuellement rejoindre le mode d'accumulation en poursuivant sa croissance, via une condensation continue d'espèces gazeuses.

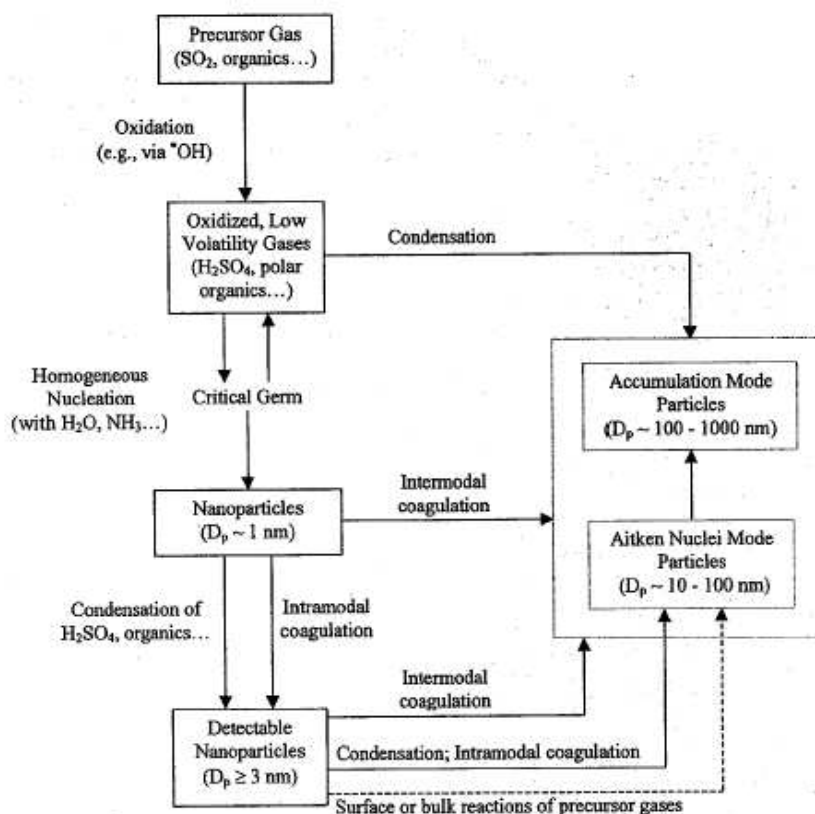
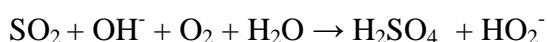


Figure 11 : Mécanismes de formation et de croissance des nanoparticules (Anastasio & Martin, 2001)

3.4.1.1 Formation de nouvelles particules dans l'atmosphère (émissions secondaires)

La formation de nanoparticules dans l'atmosphère est initiée par un processus de nucléation homogène à partir de précurseurs gazeux. Comme cela est décrit à la figure 11, la première étape de ce processus consiste en la conversion de gaz en produits de faible volatilité par une réaction d'oxydation en présence notamment du radical hydroxyle OH. Lorsque la pression partielle résultante de ces gaz peu volatils dépasse la saturation, une réaction de condensation menant à la formation de nouvelles particules est thermodynamiquement favorisée (Seinfeld & Pandis, 1998). Cependant, la formation de nouvelles particules est en compétition avec le phénomène de condensation de ces gaz peu volatils sur des particules préexistantes (de Reus et al., 1998). La formation de nouvelles particules n'est donc pas constante dans le temps mais se produit plutôt lorsqu'il y a peu d'aérosol préexistant et une concentration suffisante de gaz peu volatil.

L'acide sulfurique. La formation de nouvelles particules impliquant H₂SO₄ a fait l'objet de nombreuses études en raison d'évidences de plus en plus fortes de son rôle de précurseur de particules. L'acide sulfurique gazeux est formé par oxydation du dioxyde de soufre par le radical hydroxyle dans la réaction suivante :



Dès lors que le radical hydroxyle est principalement formé dans l'atmosphère par des réactions nécessitant de l'énergie lumineuse, la formation de H₂SO₄ gazeux se produit essentiellement de jour.

La dépendance photochimique de la production de OH, de H₂SO₄ et des nouvelles particules est illustrée à la figure 12, pour le site d'Idaho Hill au Colorado, site éloigné de toutes influences urbaines (Weber et al., 1997). La courbe sur chacun des graphiques représente l'intensité des radiations en rayons UV (ordonnée de droite). La ligne verticale correspond au lever du soleil. La deuxième ligne verticale présente au graphique *d* indique le début d'une concentration en nombre de nanoparticules mesurable.

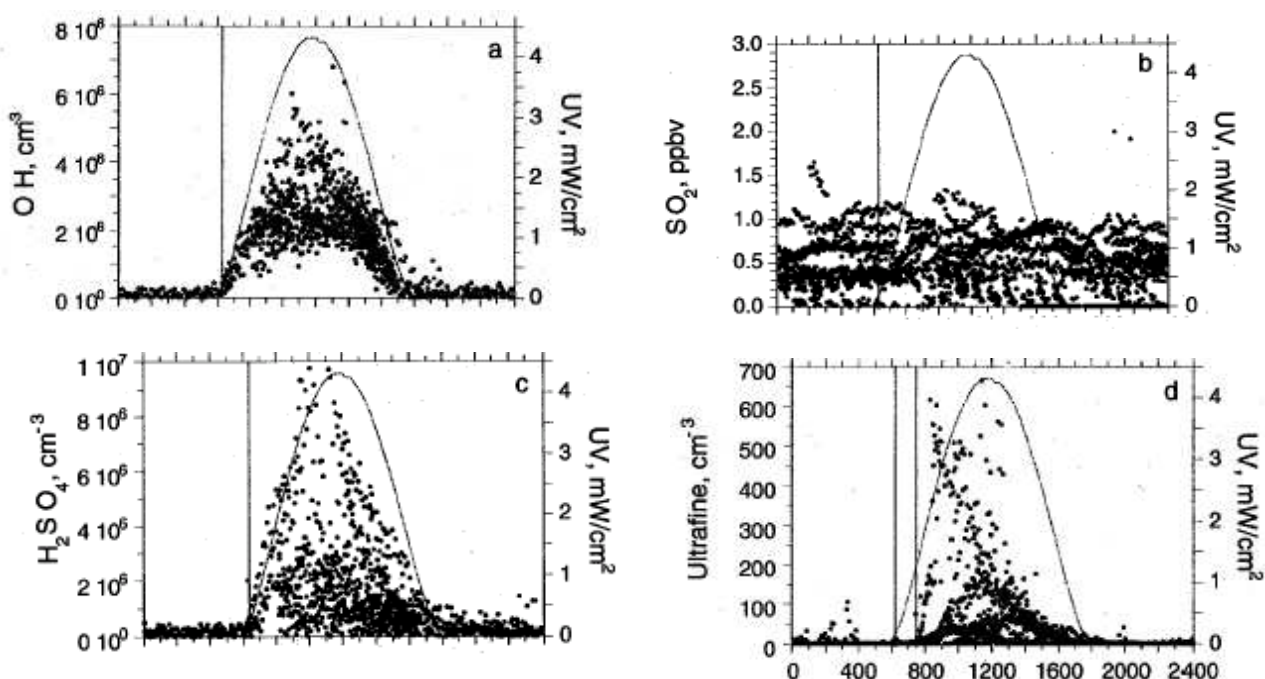


Figure 12 : Concentrations en (a) OH-, (b) SO₂, (c) H₂SO₄ et (d) nanoparticules mesurées sur le site d'Idaho Hill au Colorado, du 5 au 29 septembre 1993 (Weber et al., 1997)

Comme on peut le voir au graphique *a*, la formation de OH⁻ débute dès le lever du soleil et sa concentration semble être bien corrélée avec les radiations UV. La concentration en H₂SO₄ (*c*) augmente également dès le lever du soleil et se corrèle de la même manière avec les radiations UV. D'un autre côté, les concentrations en SO₂ (*c*) ne montrent aucune dépendance à la lumière en raison de leur temps de résidence élevé dans l'atmosphère (plusieurs jours). Le graphique *d*, quant à lui, révèle que la formation de nanoparticules est également associée au cycle photochimique et que la concentration en nombre des particules est la plus élevée vers la mi-journée. Cependant, l'apparition de ces particules ne démarre réellement qu'à partir d'approximativement une heure après le lever du soleil. Ceci peut être dû au temps nécessaire pour que les nuclei (diamètre ~1 nm) formés initialement atteignent une taille mesurable de ~3 nm¹⁹ (Weber et al., 1997). La concentration en nanoparticules diminue ensuite en raison d'une compétition plus forte avec le phénomène de condensation des gaz sur les particules préexistantes.

Néanmoins, cette **théorie classique de nucléation binaire** (H₂SO₄/H₂O) sous-estime le nombre de nouvelles nanoparticules de plusieurs ordres de grandeur, indiquant la possibilité que d'autres espèces puissent être impliquées dans ce phénomène (Khalek et al., 2000). Ainsi, certains auteurs suggèrent comme alternative plausible à la nucléation binaire H₂SO₄/H₂O, une **nucléation ternaire** impliquant à la fois H₂SO₄, H₂O et NH₃ (Weber et al., 1997 ; Napari et al., 2002). Ceux-ci ont pu remarquer de meilleures estimations du nombre de nouvelles particules en comparaison avec des résultats obtenus en situation réelle.

Composés organiques. Des gaz organiques peu volatils semblent aussi pouvoir jouer le rôle de précurseur dans la formation de nouvelles particules (Khalek et al., 2000 ; Kerminen et al., 2000). Comme c'est le cas dans l'oxydation du SO₂ en H₂SO₄, la première étape de la formation de nanoparticules organiques est l'oxydation d'un gaz précurseur en un gaz moins volatil et plus polaire (figure 11). Si le rôle des composés organiques a surtout été étudié pour la condensation de nuclei dans les nuages (*Cloud Condensation Nuclei* ou CCN), d'autres études, telles que celle menée par Tobias et al. (2001), ont démontré clairement l'implication des composés organiques dans les phénomènes de nucléation de nanoparticules volatiles dans les gaz d'échappement des moteurs diesel.

Mathis et al. (2004) ont montré que la présence de composés organiques peut modifier la concentration en particules du mode de nucléation alors que les particules du mode d'accumulation n'ont subi aucun changement pour l'ensemble des composés analysés. Néanmoins, les changements de concentration rencontrés dans le mode de nucléation ont varié en fonction du groupe fonctionnel du composé analysé. Ainsi, ces auteurs ont remarqué que certaines espèces organiques (alcools et toluène) étaient capables d'initier et d'augmenter la concentration en particules alors que d'autres (acétone et aniline) pouvaient diminuer cette concentration.

3.4.1.2 Émissions primaires issues des moteurs diesel

Outre les émissions secondaires décrites ci-dessus, il existe également dans l'atmosphère une quantité importante de nanoparticules issues de sources primaires. Parmi ces sources, les moteurs à combustion, et plus particulièrement les moteurs diesel, constituent une part importante des émissions dans les milieux urbains. Ainsi, Cass et al. (2000) ont estimé qu'approximativement 85% de la masse de particules ultrafines primaires présentes dans la région de Los Angeles provenaient de sources de combustion, les véhicules à moteur contribuant à hauteur de 40% de cette masse particulaire.

L'essentiel de la matière particulaire présente dans le tuyau d'échappement d'un véhicule diesel avant dilution dans l'air ambiant est constitué d'agglomérats carbonés solides ainsi que d'une plus faible quantité de cendres métalliques. Néanmoins, on peut y retrouver également une quantité

19 Les instruments de mesure disponibles actuellement ne permettent pas la détection de particules dont le diamètre est inférieur à 3 nm.

significative de composés organiques et soufrés volatils (les précurseurs de particules) dans la phase gazeuse. Ceux-ci peuvent être transformés en matière particulaire par des processus de nucléation, d'adsorption et de condensation dès lors que les gaz d'échappement se diluent et refroidissent. A ce moment, le rapport entre pression partielle et pression de vapeur des espèces condensables, c'est-à-dire le taux de saturation, passe par un maximum. Dans la plupart des cas, seul l'acide sulfurique est susceptible d'atteindre un niveau de sursaturation suffisant pour subir une nucléation homogène lors de la dilution, formant ainsi des nanoparticules.

Cependant, selon des résultats obtenus par Shi & Harrison (1999), le taux de formation de particules mesuré dans les émissions des moteurs diesel est largement supérieur au taux calculé à partir de la nucléation binaire impliquant H_2SO_4 et H_2O . D'autres espèces contribuent donc à la nucléation. Quand les gaz d'échappement se refroidissent, des hydrocarbures imbrûlés ainsi que de l'huile lubrifiante se condensent sur les nuclei d'acide sulfurique modifiant ainsi leur taille et leur composition (Kittelson, 1998 ; Tobias et al., 2001). La composition organique des nanoparticules diesel varient avec la taille des particules avec une plus grande proportion de composés organiques moins volatils présents dans les particules plus petites (Tobias et al., 2001).

Le mode d'accumulation des particules diesel consiste principalement en carbone élémentaire accompagné d'une quantité significative de carbone organique (incluant des HAP), des sulfates, des nitrates, de l'ammonium, du chlore et du sodium (Kittelson, 1998 ; Cass et al., 2000). D'autres espèces sont présentes en trace, telles que Si, Fe, Ti, Zn et Al (Kleeman et al., 2000). D'après Kleeman et al. (2000), beaucoup de ces éléments pourraient faire partie de la composition des particules plus fines, telles que les nanoparticules.

3.4.2 La croissance des particules

Les processus impliqués dans la croissance des nanoparticules sont décrits à la figure 11. La description des phénomènes de croissance initiale des particules est encore actuellement limitée car la formation de nouvelles particules, dont le diamètre est proche de 1 nm, ne peut être détectée par les instruments disponibles, ceux-ci ne pouvant mesurer que les particules dont le diamètre est supérieur ou égal à 3 nm. Les modèles de croissance développés indiquent cependant que trois mécanismes sont responsables de la croissance des particules (Kittelson & Abdul-Khalek, 1999) :

- croissance des nuclei par condensation d'acide sulfurique et d'eau ;
- croissance des nuclei par coagulation intramodale (collision avec d'autres nuclei) ;
- croissance des nuclei par condensation d'hydrocarbures pour former des particules de composition mixte.

La croissance des nanoparticules modifient leur composition chimique, essentiellement à la surface, et, dès lors, altèrent leurs effets potentiels sur la santé et leur réactivité chimique.

L'importance relative de la condensation et de la coagulation intramodale dépend de la concentration en nombre et de la taille des nanoparticules, des pressions partielles des gaz condensables et des coefficients d'accommodation²⁰ des gaz sur les particules (Anastasio & Martin, 2001). Alors que la coagulation intramodale peut être importante sous certaines conditions (par exemple dans des zones où la concentration en nombre de nanoparticules est élevée), la condensation sera le mécanisme dominant de la croissance des particules en conditions atmosphériques normales (Kerminen et al., 1997 cités par Anastasio & Martin, 2001). De plus, la croissance des nanoparticules est influencée par la présence de particules plus grandes avec lesquelles elles peuvent rentrer en collision (coagulation intermodale) et avec lesquelles elles

²⁰ Coefficient d'accommodation : il s'agit de la mesure de l'efficacité de capture des molécules ou des atomes qui rentrent en collision avec des particules d'aérosol, des gouttelettes de nuage, etc. Le coefficient d'accommodation correspond à la proportion de collisions qui résulte en la capture de molécules (d'atomes ou de radicaux) par la particule, la gouttelette de nuage, etc.

peuvent rentrer en compétition pour la condensation de gaz peu volatils. Ces deux phénomènes peuvent contribuer à l'élimination des nanoparticules au profit des particules du mode d'accumulation (Kittelson & Abdul-Khalek, 1999).

Dans la plupart des études en situation réelle, les taux de croissance observés pour les nanoparticules sont plus rapides que ceux prédits par le modèle de condensation impliquant H_2SO_4 et H_2O . Des résultats similaires sont obtenus pour les modèles impliquant une formation de nouvelles particules par la nucléation ternaire ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$). Par opposition à ses effets observés sur la nucléation, la présence de NH_3 a peu d'impacts sur les taux de croissance et le modèle de nucléation ternaire ne permet pas d'expliquer les taux de croissance atteints en réalité. D'autres modèles révèlent que l'addition de HNO_3 ou de HCl au système ternaire $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ augmente les taux de croissance et s'approchent mieux de la réalité (Kerminen et al., 1997 cités par Anastasio & Martin, 2001). Ceci peut expliquer la présence de chlore et de nitrates dans les particules du mode d'accumulation enregistrée par Kittelson (1998) et Cass et al. (2000).

3.4.3 Paramètres influençant la formation des nanoparticules pour un moteur diesel

On peut distinguer un ensemble de paramètres qui vont influencer la quantité de nanoparticules émises par un moteur diesel. Ces paramètres sont :

- la charge en soufre du carburant ;
- la présence d'additifs ;
- les huiles de lubrification ;
- les dispositifs de traitement des gaz d'échappement (filtres, etc.) ;
- le régime moteur ;
- les conditions de dilution et de refroidissement des gaz d'échappement.

3.4.3.1 La charge en soufre

Lors de la combustion, les composés organiques soufrés présent dans le carburant diesel sont dégradés en molécules et radicaux tels que H_2S , HS , S ou S_2 qui sont ensuite oxydés en SO_2 . Ces réactions sont très rapides et ont pour résultat la conversion quasi complète du soufre du carburant en SO_2 . Ce SO_2 , une fois émis dans l'atmosphère, réagit rapidement pour former de l'acide sulfurique qui pourra à son tour se nucléer pour former de nouvelles particules. Le niveau de charge en soufre du carburant est donc directement lié à la quantité de nanoparticules émises par le moteur.

Une étude menée par Ristovski et al. (2006) a examiné les émissions de particules d'une flotte de douze bus alimentés par deux types de diesel : un diesel à faible charge en soufre (500 ppm) et un diesel à très faible charge en soufre (50 ppm). Les conclusions de cette étude ont montré que la masse totale des émissions particulaires n'était pas significativement différente pour les deux types de diesel alors que le nombre total de particules émises était de 30 à 60 % supérieur pour le diesel à faible charge. La plupart des particules en excès avaient un diamètre inférieur à 50 nm.

Cette étude a également voulu déterminer l'influence de l'âge et du kilométrage du véhicule. Les bus testés ont un âge variant de 1 à 12 ans et un kilométrage s'étalant de 100.000 à 900.000 km. Les deux types de carburant ont été testés pour chacun des douze bus et le rapport entre le nombre de particules émises avec le diesel à faible charge et le nombre de particules émises avec le diesel à très faible charge a été calculé pour chaque véhicule. Ristovski et al. (2006) ont ainsi remarqué que ce rapport était le plus élevé pour les moteurs les plus modernes et diminuait avec l'âge et le

kilométrage jusqu'à un âge de 8 ans et un kilométrage de 500.000 km où il restait constant. En d'autres mots, la réduction de la charge en soufre du carburant peut agir sur les émissions de nanoparticules mais de manière limitée dans le temps.

3.4.3.2 Les additifs

Les additifs sont ces substances que l'on ajoute au carburant pour en améliorer les performances. Si ceux-ci interviennent dans les mécanismes de formation des nanoparticules, ils peuvent également en modifier la composition chimique et, dès lors, leurs impacts sur la santé humaine et sur l'environnement.

L'étude menée par Lee et al. (2006) montre que l'intensité du « dopage » d'un carburant diesel par du ferrocène²¹ influence la distribution et la composition des particules émises par le moteur. Ainsi, lorsque le carburant est dopé au ferrocène, il se forme des nanoparticules riches en fer dont le nombre et la taille augmentent avec le niveau de dopage. Des particules ferreuses plus grandes sont aussi formées, mais le rapport métal/carbone reste plus élevé pour les particules plus fines. En d'autres mots, plus la charge en additif est élevée, plus les espèces métalliques qu'il contient auront tendance à s'intégrer dans les particules plus fines et plus le nombre de nanoparticules riches en métal sera élevé. Contrairement aux nanoparticules volatiles formées à partir de précurseurs gazeux, les nanoparticules formées par la présence d'additifs ont un caractère solide.

3.4.3.3 Les huiles de lubrification

Une étude menée par Kittelson et al. (2002) avait pour objectif de différencier la fraction volatile et la fraction solide des nanoparticules pour différentes tailles de particules afin de déterminer la contribution respective de ces deux fractions au volume de nanoparticules produit par les moteurs diesel. Pour ce faire, des nanoparticules de taille variable ont été placées dans un dispositif permettant de mesurer l'évolution de leur taille tout en augmentant la température (voir TDPBMS au point 4.3.2.3). Sous l'effet de la chaleur, l'hypothèse était que les particules volatiles devraient rétrécir jusqu'à disparaître complètement alors que les particules solides ne devraient rétrécir que faiblement suite à l'évaporation des matériaux volatils présents à leur surface. Les résultats de cette expérience sont montrés à la figure 13. On peut y voir que les particules de 50 nm se sont divisées en une fraction solide qui a rétréci jusqu'à se stabiliser à 43 nm et une fraction volatile qui a rapidement rétréci jusqu'à atteindre une taille de 15 nm. Les particules d'une taille initiale de 30 nm et de 12 nm ont montré un comportement similaire. Les particules de 7 nm ont continué à rétrécir jusqu'au maximum de température testé, n'indiquant aucun signe de présence de matériaux solides.

21 Ferrocène : additif ferreux utilisé pour remplacer le plomb dans sa fonction d'anti-détonnant dans les carburants diesel.

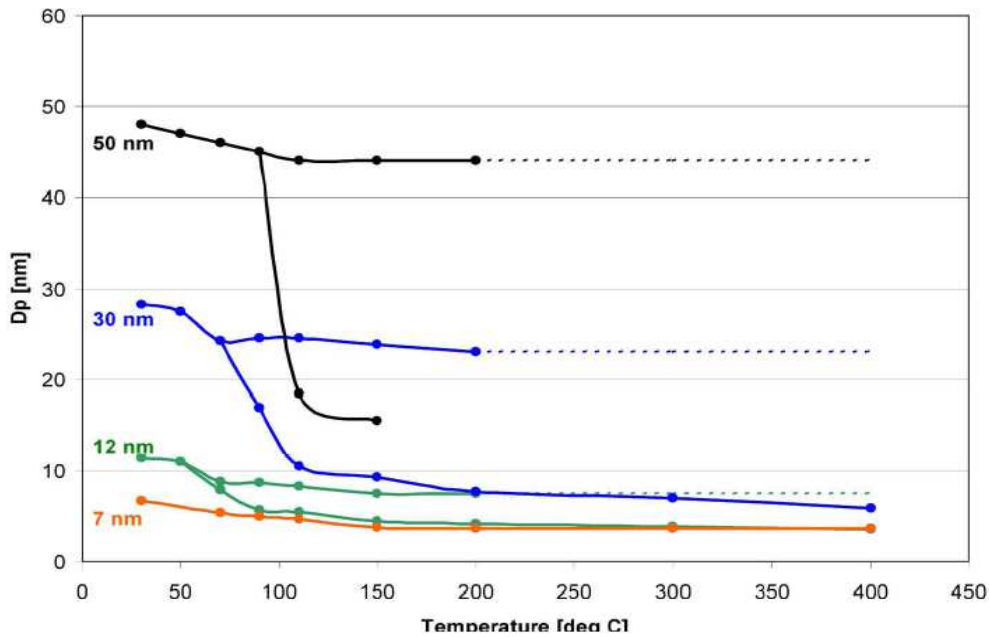


Figure 13 : Volatilité des nanoparticules diesel (Kittelson et al., 2002)

Des expériences similaires ont été menées pour des particules contenant des alcanes purs de différentes longueurs de chaîne de carbone. Il s'est avéré que le rétrécissement des particules émises par un moteur diesel était du même ordre que le rétrécissement observé pour des particules contenant des alcanes de 28 à 36 atomes de carbone. Ces alcanes correspondent aux hydrocarbures que l'on retrouve communément dans les huiles de lubrification des moteurs. Ces résultats suggèrent que les hydrocarbures qui sont à l'origine de la formation de nanoparticules, sont dérivés essentiellement des huiles de lubrification. L'influence des huiles de lubrification sur la formation de nanoparticules a été confirmée par diverses études telles que celle menée par Jung et al. (2003).

3.4.3.4 Les dispositifs de traitement des gaz d'échappement

Une étude réalisée par le *Health Effects Institute* aux USA (Bagley et al., 1996) a montré une augmentation importante des émissions de nanoparticules pour un moteur de 1991 équipé de technologie de réduction d'émission de particules en comparaison avec un moteur de 1988 non-équipé de ce type de dispositif. Cette étude est la première à avoir susciter des inquiétudes concernant des émissions de nanoparticules élevées par des moteurs modernes produisant une masse de matière particulaire plus faible. Il s'est avéré par la suite dans de nombreuses autres études que les moteurs plus anciens émettaient déjà des nanoparticules en quantité (Kittelson & Abdul-Khalek, 1999). Ce qui était nouveau et inattendu, c'était que les émissions de nanoparticules pouvaient ne pas diminuer avec les réductions de masse de matière particulaire, voire même que celles-ci pouvaient augmenter.

Il existe deux technologies majeures de contrôle des matières particulaires pour les moteurs diesel (Australian Government, 2004) :

- les catalyseurs à oxydation (*Diesel Oxidation Catalyst* ou DOC) et,
- les pièges à particules (filtres, etc.).

L'effet global du **DOC** sur les émissions particulaires totales n'est pas net et peut entraîner aussi bien une diminution qu'une augmentation de ces émissions. La matière particulaire totale peut être divisée en trois fractions principales, à savoir les particules carbonées, les particules organiques et

les sulfates. Chacune de ces fractions adopte un comportement différent face au DOC. Les catalyseurs à oxydation réduisent la fraction organique mais n'ont que très peu d'effets sur la fraction carbonée. La fraction des sulfates est, par contre, favorisée par l'action du DOC qui oxyde le SO_2 gazeux et le transforme en acide sulfurique. Dès lors, sous certaines conditions, la diminution de la fraction organique peut être largement surpassée par l'augmentation de la fraction des sulfates, menant à une augmentation du nombre total de particules émises. Si le catalyseur élimine les hydrocarbures (fraction organique), il prévient ainsi leur éventuelle nucléation et réduit le nombre total de particules. Si, par contre, le catalyseur produit beaucoup de sulfates, effet d'autant plus prédominant que le carburant est chargé en soufre, le nombre de particules peut augmenter à cause de la nucléation de l'acide sulfurique.

Les **pièges à particules** sont des dispositifs qui capturent physiquement les particules et empêchent leur libération dans l'atmosphère. Ceux-ci sont particulièrement efficaces dans le contrôle de la fraction solide des particules mais ont un rendement très limité dans la capture des particules volatiles, c'est-à-dire la fraction organique et la fraction des sulfates. Si ces deux fractions se forment lors de la dilution des gaz d'échappement, c'est-à-dire en aval du filtre, ce dispositif sera totalement inefficace dans l'objectif de réduction des nanoparticules. De plus, en diminuant le nombre de particules carbonées, le filtre élimine la fraction qui joue un rôle d'« aimant » pour les condensats formés après dilution. Dès lors, les filtres à particules tendent à augmenter la formation de nanoparticules par nucléation. Ceci est illustré à la figure 14. C'est la raison pour laquelle il est nécessaire de coupler ces dispositifs avec un catalyseur à oxydation pour réduire la fraction organique et avec un carburant pauvre en soufre pour limiter la formation de particules riches en sulfates.

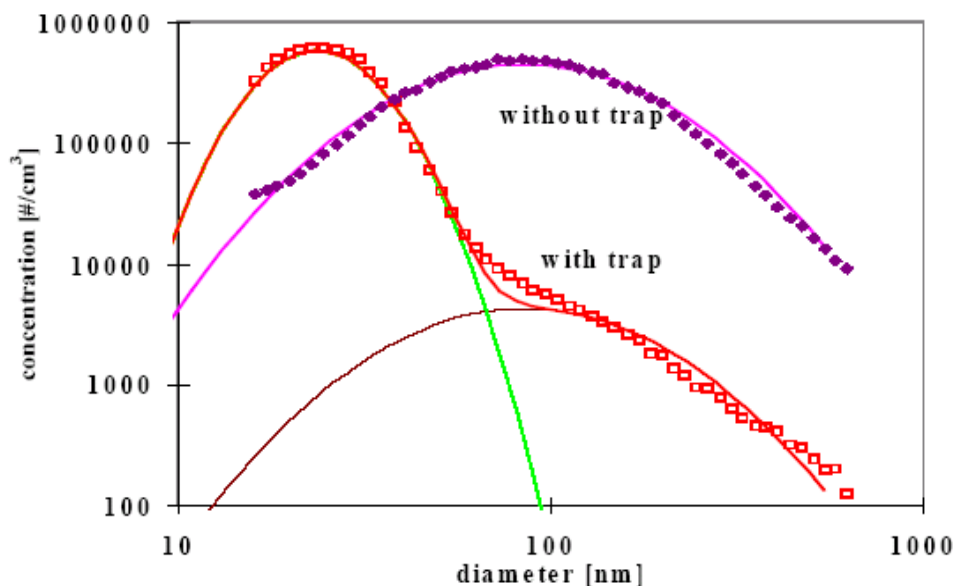


Figure 14 : Distribution granulométrique des particules avec ou sans filtre à particules (Burtscher, 2001)

3.4.3.5 Le régime moteur

Lorsque les conditions de température des gaz d'échappement sont faibles, les précurseurs des particules volatiles peuvent s'accumuler dans le système d'échappement. Ceux-ci peuvent être libérés ensuite lors d'épisodes de hautes températures. Ceci est illustré à la figure 15 où sont représentées différentes distributions granulométriques des particules pendant une période de transition entre une poussée d'accélération et un retour à un régime de « croisière » stabilisé.

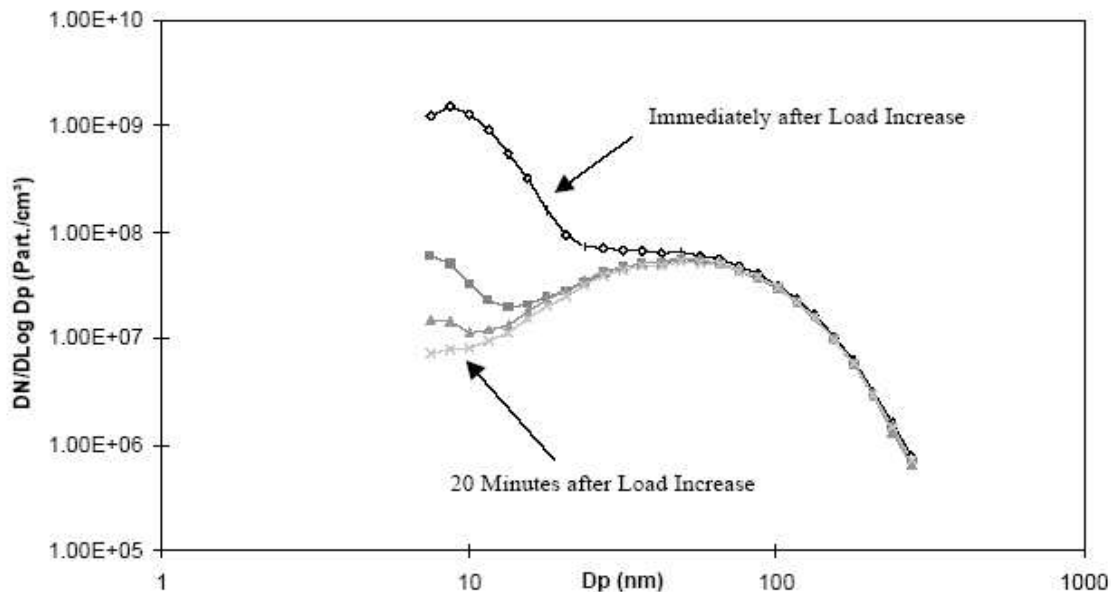


Figure 15 : Distributions granulométriques des particules après une transition entre une poussée d'accélération maximum (2600 rpm) et un régime moteur stabilisé (Kittelson & Abdul-Khalek, 1999).

Kittelson & Abdul-Khalek (1999) ont observé que la concentration en nombre des particules après la poussée d'accélération est de l'ordre de dix fois supérieure à la concentration mesurée après une période de régime de « croisière » de 20 minutes. Les distributions granulométriques observées par ces auteurs pendant cette période de transition montre que les changements du nombre de particules se produisent essentiellement dans la classe des nanoparticules (figure 15). Ceci suggère que les moteurs diesel produisent une concentration relativement constante de particules carbonées qui s'intègrent dans le mode d'accumulation. Les précurseurs de particules volatiles, susceptibles de s'amasser sur les surfaces du système d'échappement pendant un régime constant, sont libérés lors de conditions de hautes températures produites par la poussée d'accélération. Il semble qu'une période de 20 minutes soit nécessaire pour éliminer ces matériaux et revenir vers une situation stable.

Kittelson & Abdul-Khalek (1999) précisent cependant qu'un autre mécanisme pourrait expliquer ce comportement. Il apparaît, en effet, qu'une période de 20 minutes est également nécessaire pour que la consommation en huile moteur se stabilise suite à un changement important du régime moteur. Les huiles de lubrification constituent un contributeur non-négligeable de précurseurs de particules volatiles présents dans les gaz d'échappement diesel. Dès lors, une augmentation temporaire de la consommation en huile peut participer à ces émissions de nanoparticules en régime de transition.

3.4.3.6 Les conditions de dilution et de refroidissement des gaz d'échappement

Kittelson & Abdul-Khalek (1999) ont également étudié l'influence de paramètres tels que le temps de résidence, la température et l'humidité relative lors de la dilution des gaz d'échappement. Ils ont ainsi montré que :

1) La concentration en nanoparticules augmente de près de deux ordres de grandeur lorsque le **temps de résidence** dans la zone de dilution augmente de 90 à 900 ms. La concentration en particules plus larges reste, quant à elle, quasi inchangée. Ces résultats sont illustrés à la figure 16.

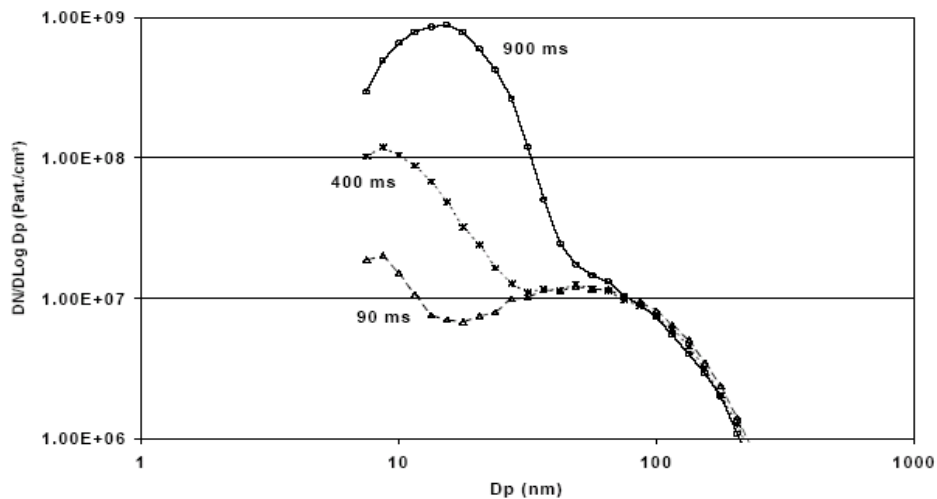


Figure 16 : Influence du temps de résidence sur la distribution granulométrique des particules (Kittelson & Abdul-Khalek, 1999)

Cette influence du temps de résidence des particules amène une réflexion sur le développement de systèmes d'échantillonnage à l'émission. En effet, il faut éviter que ces systèmes n'allongent les temps de résidence et ne biaisent les résultats obtenus par une surestimation de nombres de nanoparticules.

2) La concentration en nanoparticules augmente de plus d'un ordre de grandeur lorsque la **température** de dilution diminue de 65 à 32°C. De nouveau, cette influence est très faible sur les particules plus larges. La figure 17 illustre ces observations.

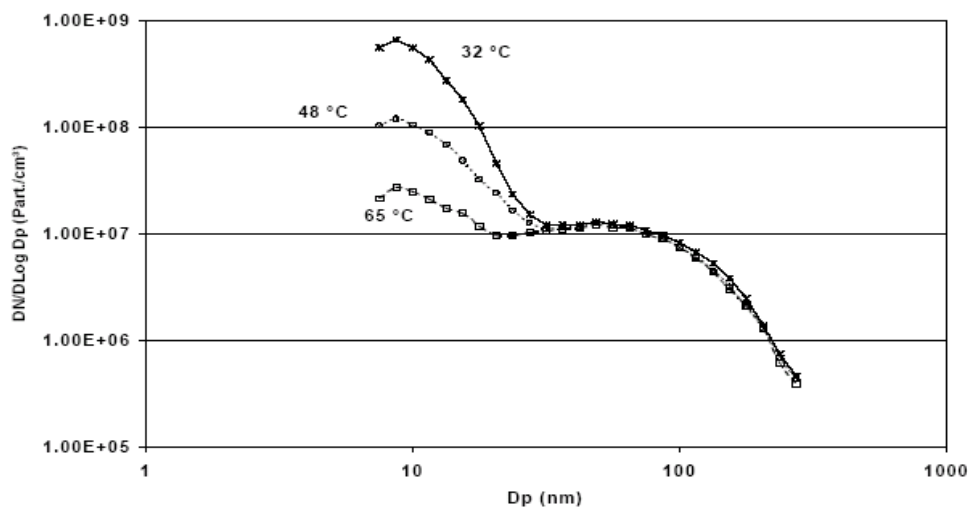


Figure 17 : Influence de la température de dilution sur la distribution granulométrique des particules (Kittelson & Abdul-Khalek, 1999)

Ces résultats peuvent indiquer une possible variation saisonnière dans le nombre de particules émises par un moteur diesel, ce nombre pouvant être plus grand en hiver qu'en été. C'est en effet ce qu'ont observé Zhu et al. (2004b) en étudiant la concentration en nombre des nanoparticules (6-12 nm) le long d'autoroutes à Los Angeles. Ces auteurs ont mesuré une concentration deux fois supérieure en hiver par rapport aux mesures réalisées en été.

3) La concentration en nanoparticules augmentent de 10 à 20 % lorsque l'**humidité relative** augmente de 15 à 50 %. Cette influence reste cependant très modeste en comparaison aux deux autres paramètres cités ci-dessus.

4) La sensibilité de la formation de nanoparticules aux conditions de dilution peut être encore plus marquée si on élimine la fraction carbonée des gaz d'échappement au moyen, par exemple, d'un filtre. La figure 18 illustre la sensibilité de la formation des nanoparticules au temps de résidence à la fois en amont et en aval d'un filtre à particules.

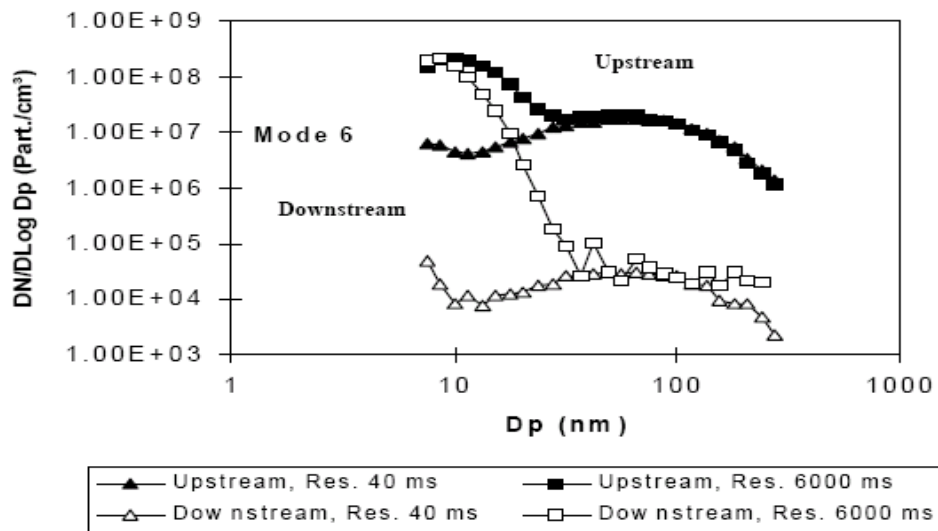


Figure 18 : Influence du temps de résidence sur la distribution granulométrique des particules en amont (*upstream*) et en aval (*downstream*) d'un filtre à particules. (Kittelson & Abdul-Khalek, 1999)

On peut remarquer sur cette figure qu'au temps de résidence le plus court (40 ms), la concentration en particules est de trois ordres de grandeur plus faible en aval du filtre, et ce pour toutes les tailles de particules. Toutefois, une nucléation significative se produit pour un temps de résidence plus long (6 s). Ainsi, la concentration des particules de 10 nm en aval du filtre augmente de près de quatre ordres de grandeur et finit par être plus élevée que la concentration des particules de 10 nm en amont du filtre.

3.5 Effets sur la santé humaine et sur l'environnement

Les effets potentiels des matières particulaires atmosphériques sur la santé humaine ont fait l'objet de nombreuses études durant les vingt dernières années. Bon nombre d'entre elles ont démontré un lien direct entre la concentration en particules et des effets néfastes sur la santé, surtout sur les systèmes respiratoire et cardio-vasculaire.

Si la plupart de ces études se sont concentrés sur les PM₁₀ et les PM_{2,5}, un ensemble d'investigations récentes indiquent que la fraction ultrafine de ces particules (diamètre < 0,1 µm) et, par extension, les nanoparticules pourraient être responsables des effets nocifs de la pollution particulaire sur la santé. En effet, de par leur taille plus petite, ces particules se déposent en plus grand nombre et plus profondément dans les poumons que les particules plus larges. De plus, elles ont une surface spécifique plus grande et ont, dès lors, une plus forte propension à interagir avec les systèmes biologiques.

Les nanoparticules sont essentiellement émises par les processus de combustion tels que ceux que l'on retrouve dans les moteurs diesel. Au vu de l'augmentation croissante du trafic de véhicules diesel, ces nanoparticules sont probablement présentes en plus grande proportion dans l'atmosphère ambiante que par le passé. Cette constatation a amené le monde scientifique à s'interroger de plus en plus sur les mécanismes d'action des nanoparticules et des particules ultrafines sur notre organisme. Si les mécanismes physiologiques reliant la pollution particulaire aux conséquences sanitaires ne sont pas encore pleinement compris, des études épidémiologiques et toxicologiques ont permis certaines avancées. Avant d'en exposer les différents résultats, ce chapitre se propose d'introduire les mécanismes de dépôts des particules dans le système respiratoire et de décrire les niveaux de concentrations en particules auxquelles les populations peuvent être exposées.

3.5.1 Dépôt des particules dans le système respiratoire humain

La probabilité de dépôt pulmonaire des particules correspond à la probabilité moyenne qu'a une particule d'un diamètre donné de se déposer dans une région du système respiratoire. Trois régions anatomiques principales sont généralement considérées :

- la **région extra-thoracique** qui fait référence aux dépôts observés dans le nez, la bouche, le larynx et le pharynx ;
- la **région trachéo-bronchique** constituée de la trachée et des bronches ;
- la **région alvéolaire** composée des bronchioles, des conduits alvéolaires et des alvéoles proprement dites.

La zone et l'importance des dépôts particulaires dans le système respiratoire humain sont déterminées par des mécanismes physiques ainsi que par des paramètres morphologiques et physiologiques du sujet inhalant les particules. On distingue quatre mécanismes principaux de dépôt des particules inhalées :

- la sédimentation due aux forces gravitationnelles agissant sur les particules ;
- les collisions qui caractérisent surtout le comportement des particules plus larges ;
- l'interception qui se produit lorsque les particules rentrent en contact avec la surface des conduits respiratoires menant ainsi au dépôt ;
- la diffusion due aux mouvements aléatoires (browniens) des particules plus petites.

La figure 19 montre une estimation des dépôts en fonction de la région du système respiratoire considérée et en fonction de la taille des particules comprise entre 1 nm et 100 µm. Ces estimations ont été obtenues au moyen d'un modèle développé par l'*International Commission on Radiological Protection* (ICRP, 1995).

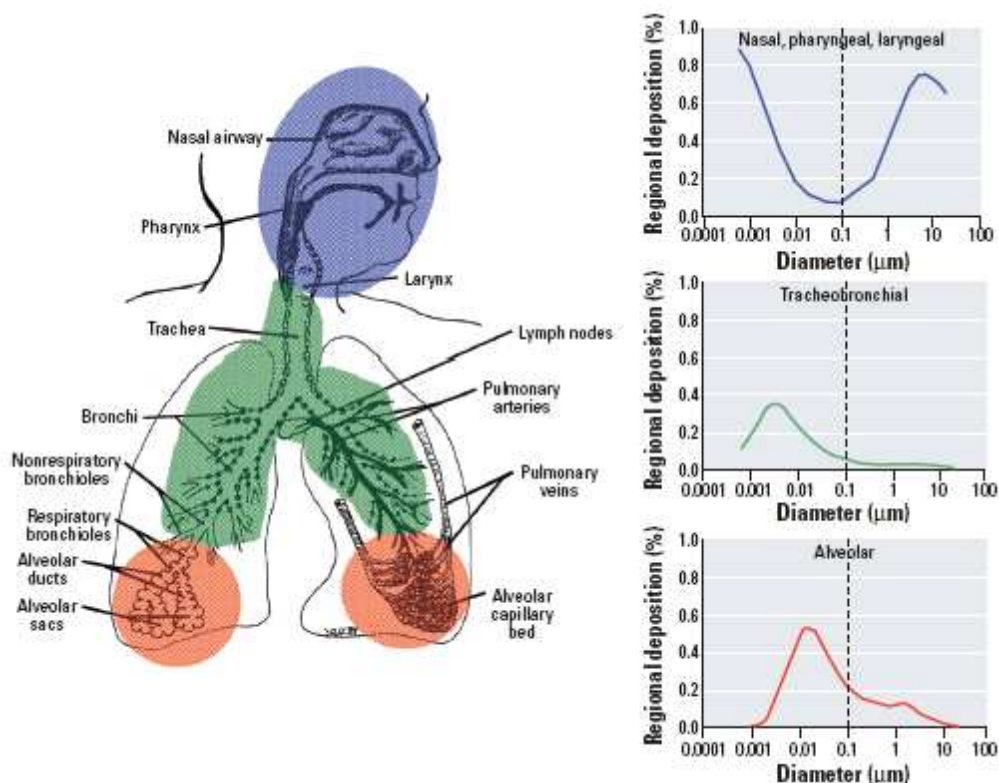


Figure 19 : Estimations des dépôts des particules inhalées dans les régions extra-thoracique, trachéo-bronchique et alvéolaire du système respiratoire humain (International Commission on Radiological Protection, ICRP, 1995)

Si l'on somme ces trois graphiques pour obtenir le dépôt total, on peut remarquer qu'un minimum de dépôt est atteint pour des particules de diamètre proche de 300 nm. À cette taille, les particules sont trop larges pour que la diffusion soit efficace et trop petites pour que les mécanismes de collisions ou d'interception soient dominants. En deçà de ce minimum, l'estimation de dépôt augmente dès lors que les forces de diffusion augmentent avec la diminution du diamètre. Des nanoparticules de plus de 10 nm se déposeront essentiellement dans la région alvéolaire, alors que celles de moins de 10 nm subiront un dépôt significatif dans les conduits supérieurs du système respiratoire et, dans une moindre mesure, dans la région trachéo-bronchique.

3.5.2 Niveaux d'exposition

La plupart des mesures de concentration en particules réalisées par les réseaux de mesures urbains sont exprimées en terme de concentration massique (PM_{10} et $PM_{2,5}$). Étant donné que les nanoparticules ne représentent qu'une très faible fraction de la masse particulaire, ce type de données ne permet pas d'évaluer le niveau d'exposition en nanoparticules. La mesure de la concentration en nombre constitue une meilleure approche, mais ce type de données reste encore rare et peu fiable. En effet, les résultats peuvent être très variables en fonction des conditions météorologiques et il est nécessaire de réaliser ces mesures de manière continue pour disposer *in fine* d'une moyenne représentative des niveaux d'exposition. Or, des mesures en continu du nombre de particules restent encore complexes et peu accessibles.

Il faut distinguer trois types d'environnement : les environnements « propres », les environnements urbains non influencés par des sources proches et les environnements urbains proches des sources d'émission (Australian Government, 2004) :

- Les niveaux de concentration en particules dans les environnements « propres » (c'est-à-dire les environnements non-influencés par l'activité humaine) sont de l'ordre de quelques centaines de particules/cm³. Toutefois, dans certaines circonstances de formation naturelle des particules, les concentrations peuvent être plus élevées et atteindre des valeurs de l'ordre de quelques milliers de particules/cm³.
- Les concentrations urbaines de fond mesurées dans des stations de mesure fixes (non-influencés par des sources d'émission proches) s'étendent de quelques milliers à environ 20.000 particules/cm³.
- Par contre, à proximité directe des routes ou des tunnels, les concentrations peuvent dépasser la centaine de milliers de particules/cm³. Le niveau de concentration peut varier avec les conditions météorologiques, les niveaux de circulation et la topographie du site. Ainsi, les concentrations seront plus élevées dans les rues « canyons » et dans des conditions de faible intensité du vent, conditions qui réduisent les possibilités de dispersion des particules.

A proximité des voies de circulation

Le trafic routier contribue grandement aux émissions de particules ultrafines et à l'exposition humaine qui en résulte en milieu urbain. Il est dès lors essentiel, pour déterminer les niveaux d'exposition, de déterminer le comportement de ces particules après émission au cours de leur transport loin des sources, soit lors de leur éloignement des routes et autoroutes fréquentées.

Zhu et al. (2002) ont mesuré la distribution granulométrique des matières particulaires à proximité d'autoroutes dans la région de Los Angeles. Ils ont ainsi démontré que la concentration en nombre des particules fines (6-220 nm) diminue exponentiellement avec la distance lorsque que l'on s'éloigne de la route (30-300 m), la concentration initiale, à 30 m, étant de $1,3-2,0 \times 10^5/\text{cm}^3$. Ces résultats sont présentés à la figure 20. Cette diminution rapide de la concentration serait due essentiellement à la dispersion atmosphérique, à l'évaporation des particules volatiles et à des phénomènes de coagulation.

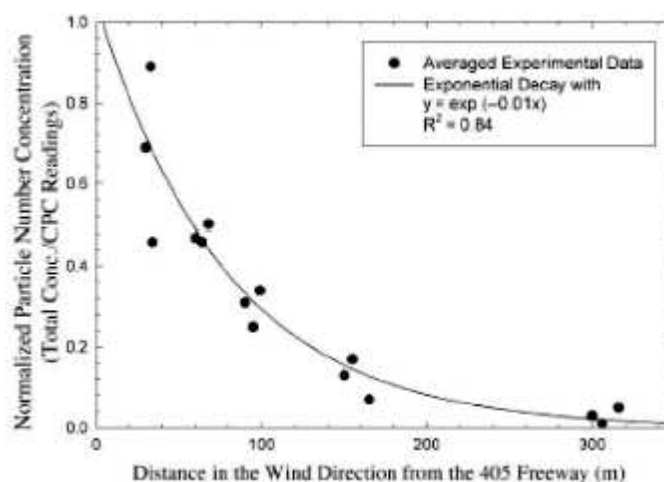


Figure 20 : Concentration en nombre des particules (6-220 nm) en fonction de la distance à l'autoroute I-405 (Zhu et al., 2002)

La proximité des voies de circulation à haute fréquentation constitue donc un facteur non négligeable d'exposition aux matières particulaires et en particulier aux particules fines. Cependant, les mesures réalisées en milieu ambiant ne renseignent en rien quant au niveau réel d'exposition des individus. En effet, on estime qu'une personne moyenne passe 80% de son temps à l'intérieur. Pour déterminer le niveau d'exposition individuel, il est donc utile de comprendre comment les particules ultrafines sont transportées du milieu extérieur au milieu intérieur. Il existe peu d'études à ce sujet. Zhu et al. (2004a) se sont penchés sur la question en étudiant la distribution granulométrique des particules dans deux appartements situés à proximité d'une autoroute fréquentée. Des rapports de concentration entre environnement intérieur et extérieur (indoor/outdoor) ont été déterminés et ont montré des différences entre les particules ultrafines plus grandes (70-100 nm) : de 0,6 à 0,9 ; et les particules ultrafines plus petites (10-20 nm) : de 0,1 à 0,4. L'exposition dans les milieux intérieurs proches des voies de circulation est donc plus marquée par les fractions supérieures des particules ultrafines que par les nanoparticules proprement dites.

3.5.3 Études épidémiologiques

Il n'existe, à ce jour, aucune étude épidémiologique qui se soit concentrée sur l'analyse exclusive des impacts des nanoparticules sur la santé des populations exposées. Certaines études panel se sont toutefois penchées sur l'analyse des particules ultrafines dans le cadre du programme de recherche européen ULTRA. D'autres études à plus large échelle ont fait l'analyse épidémiologique des matières particulaires dans leur ensemble. Les résultats de ces études sont brièvement présentés ci-dessous.

3.5.3.1 Programme ULTRA

Une revue bibliographique sur les impacts sur la santé des particules ultrafines, menée par le Département de l'Environnement et du Patrimoine du gouvernement australien (Australian Government, 2004), dénombre quelques études épidémiologiques qui se sont penchées sur l'établissement d'une association entre concentration en particules ultrafines et mortalité ou morbidité dans les populations urbaines. Le nombre de ces études est cependant relativement faible (8)²². De plus, toutes ces études s'inscrivent dans le cadre du programme européen ULTRA (« *Exposure and risk assessment for fine and ultrafine particles in ambient air* ») et ont été menées par le même groupe de chercheurs en Finlande, en Allemagne et aux Pays-Bas. La validité de ces études reste donc limitée géographiquement.

Ces études ont restreint leurs investigations aux effets aigus sur la santé suite à une exposition à court terme aux particules fines et ultrafines. Celles-ci ont évalué l'impact d'une variation journalière de la pollution ambiante sur la santé. Dans ces études, l'approche générale qui fut adoptée était de comparer les effets des particules ultrafines à ceux des particules fines. Une corrélation entre morbidité et mortalité avec les niveaux de pollution journaliers a été observée.

22 Osunsanya et al. (2001), Pekkanen et al. (1997), Pekkanen et al. (2002), Penttinen (2001), Peters et al. (1997), Tiittanen et al. (1999), von Klot et al. (2002), Wichmann et al. (2000).

Les principales avancées obtenues dans ces études, comme résumées dans la revue bibliographique du gouvernement australien (Australian Government, 2004), sont les suivantes :

- Les particules fines et ultrafines peuvent être responsables d'une augmentation comparable mais indépendante de la mortalité ;
- Les données de mortalité suggèrent un effet immédiat des particules fines alors que les particules ultrafines ont des effets plus retardés dans le temps. Les effets immédiats observés semblent être attribuables à une mortalité due à des complications respiratoires alors que les effets tardifs sont liés à une mortalité due à une augmentation des maladies cardio-vasculaires ;
- Des études panel sur la morbidité associée à des sujets asthmatiques indiquent qu'une diminution des fonctions respiratoires et qu'une augmentation de l'usage de médicaments (broncho-dilatateur) et des symptômes sont associés avec des concentrations élevées en particules ultrafines, indépendamment des particules fines ;
- Il apparaît que les effets aigus sur la santé respiratoire liés au nombre de particules ultrafines sont plus forts que ceux liés aux particules fines ;
- Des inflammations des poumons se développent de quelques heures à quelques jours après l'exposition. Il semble qu'une période de latence existe entre l'exposition aux particules ultrafines et les effets aigus sur le système respiratoire des populations exposées ;
- Il existe une association entre une exposition aux particules ultrafines et une morbidité cardio-vasculaire dans les populations atteintes de maladies cardiaques chroniques.

En conclusion, il apparaît que les particules fines et ultrafines affectent toutes les deux la mortalité et la morbidité respiratoire et cardio-vasculaire, mais qu'elles le font indépendamment les unes des autres. Cependant, le nombre d'études et le nombre de sujets étudiés sont trop limités pour permettre des conclusions claires et autoriser leur généralisation.

3.5.3.2 Étude de cohortes

Le rapport de l'OMS (OMS, 2006) sur les impacts sur la santé des matières particulaires dresse l'état actuel des connaissances épidémiologiques liées à cette problématique. Pour ce faire, l'OMS se base sur plusieurs études de cohortes menées récemment en Europe et aux États-Unis. Les principaux effets sur la santé qui ont été rapportés dans ces études sont résumés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Principaux effets sur la santé associés à l'exposition aux PM (OMS, 2006)

<i>Effets liés à une exposition à court terme</i>	<i>Effets liés à une exposition à long terme</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Inflammations des poumons • Symptômes respiratoires • Impacts sur le système cardio-vasculaire • Augmentation de la médication • Augmentation des admissions hospitalières • Augmentation de la mortalité 	<ul style="list-style-type: none"> • Augmentation des symptômes respiratoires • Réduction des fonctions respiratoires chez les enfants et chez les adultes • Augmentation des maladies pulmonaires chroniques obstructives • Réduction de l'espérance de vie, due principalement à la mortalité cardio-pulmonaire et probablement au cancer des poumons

Les études de cohortes ont toutes démontré qu'une augmentation de la concentration en matières particulaires fines dans l'air ambiant s'accompagne d'une hausse de la mortalité, principalement de la mortalité cardio-vasculaire. Il a également été déduit de ces études que la fraction fine (PM_{2,5}) était significativement plus responsable de la mortalité observée que la fraction grossière (PM_{10-2,5}).

PM_{2,5}). L'exposition à long terme aux PM_{2,5} était surtout associée avec une mortalité attribuable à des maladies ischémiques du cœur, des dysrythmies, des défaillances cardiaques ou des arrêts cardiaques. Pour ces causes de mort cardio-vasculaire, une hausse de 10 µg/m³ en PM_{2,5} était associée dans une des études de cohortes avec une augmentation de 8 à 18 % des risques de décès. Cependant, aucune de ces études épidémiologiques n'a pu identifier une concentration limite en deçà de laquelle les matières particulaires n'ont aucun effet sur la mortalité ou sur la morbidité.

L'effet avéré d'une exposition aux matières particulaires sur la mortalité entraîne une diminution de l'espérance de vie des populations urbaines. Dans son rapport (OMS, 2006), l'OMS estime cette diminution à 8,6 mois en moyenne pour les pays européens. La Belgique apparaît comme le plus mauvais élève avec une perte statistique d'espérance de vie de l'ordre de 13,6 mois. Néanmoins, l'OMS s'attend à une diminution des impacts de près d'un tiers avec l'application de la législation actuelle en matière d'émission de polluants.

3.5.3.3 Quelques incertitudes

Les résultats fournis par ces études épidémiologiques soulèvent quelques incertitudes notamment quant à la définition de l'exposition et aux méthodologies employées (Australian Government, 2004) :

- La majorité des ces études ont utilisé la concentration ambiante en particules comme approximation des niveaux d'exposition individuelle. Or, comme cela a déjà été évoqué ci-dessus, les individus passent la plus grande partie de leur temps dans des milieux intérieurs et ne sont donc pas exposés en permanence aux concentrations ambiantes. Il n'est donc pas clair si les associations observées dans ces études sont dues uniquement aux niveaux de concentration mesurés dans l'environnement ambiant.
- Les mesures de concentration employées dans ces études sont des moyennes réalisées sur des périodes de 24 heures ne tenant pas compte des pics de concentration qui peuvent être observés sur ces périodes. Les résultats obtenus ne permettent pas d'affirmer si les associations observées sont dues à l'exposition moyenne, à des pics d'exposition ou à une combinaison des deux.
- Le trafic automobile a été identifié comme étant la source principale de particules en milieu urbain. Or, les gaz d'échappement sont constitués de plusieurs centaines de composés présents à la fois dans la phase gazeuse et sur les particules, composés qui sont eux-mêmes caractérisés par des propriétés toxiques (benzène, HAP,...). Ces études ne font pas la différence entre les effets directs des particules et les effets potentiels de leurs composés chimiques.
- Les études panel²³ qui ont été réalisées, ont connu quelques pertes de données au cours de leur réalisation. Cela soulève des problèmes quant au caractère aléatoire de ces pertes ou l'éventuelle émergence d'un biais systématique qui peut affecter les résultats obtenus. D'autres biais peuvent être également relevés, notamment le biais de sélection des sujets de l'étude.

²³ La caractéristique principale de ces études panel est le fait que les individus étudiés doivent être soumis à des analyses systématiques à des intervalles de temps réguliers. Évidemment, il n'était pas toujours possible pour chacun de respecter les calendriers de visite, ce qui a amené à des pertes de données surtout dans des études impliquant la tenue d'un journal quotidien par les individus échantillonnés.

3.5.3.4 Et les nanoparticules ?

Toutes ces études épidémiologiques n'apportent que très peu d'informations spécifiques sur les risques liés à une exposition aux nanoparticules. En effet, l'essentiel des données disponibles sur les concentrations en matières particulaires est fourni en terme de concentration massique. Or, les nanoparticules ne représentent qu'une fraction très faible de la masse particulaire totale alors que leur participation au nombre total de particules est très importante. Des études plus spécifiques aux nanoparticules font défaut et sont donc nécessaires.

3.5.4 Études toxicologiques

Comme on vient de le voir dans les études épidémiologiques, l'exposition à la pollution particulaire est associée à des effets préoccupants sur les systèmes respiratoire et cardio-vasculaire. Parmi ces particules, les particules fines semblent jouer un rôle important dans l'induction de ces réponses biologiques. En effet, ces particules et, plus particulièrement les particules ultrafines et les nanoparticules, pénètrent profondément dans les conduits respiratoires, sont plus nombreuses que les particules plus grandes, ont une surface spécifique plus élevée et, donc une réactivité biologique plus importante.

De nombreuses études *in vivo* ont été réalisées pour tenter de déterminer quel est le devenir de ces particules une fois qu'elles pénètrent dans l'organisme en passant soit par les poumons, soit par le tube digestif, soit, dans une moindre mesure, par la peau. Les résultats de ces études sont présentés ci-dessous.

3.5.4.1 Les études *in vivo*

La plupart des études toxicologiques *in vivo* ont été réalisées sur des mammifères en se concentrant principalement sur l'exposition du système respiratoire en vue de déterminer les risques d'impacts sur la santé d'une exposition aux particules ultrafines. D'autres voies de pénétration telles que le tube digestif et la peau, ont également été étudiées.

Le système respiratoire. Pour rappel, les particules de diamètre inférieur à 10 nm se déposent préférentiellement dans la partie supérieure du système respiratoire (nez et pharynx) alors que les particules d'un diamètre supérieur à 10 nm se déposeront plutôt dans les parties inférieures du système respiratoire (bronchioles et alvéoles). Ces différences dans le potentiel de dépôt des nanoparticules de différentes tailles auront des conséquences sur les impacts potentiels de celles-ci.

Il existe plusieurs mécanismes de défense de l'organisme dont le but est de maintenir les muqueuses respiratoires libres de tous débris cellulaires et de particules inhalées. Parmi ceux-ci, on trouve des mécanismes qui contribuent à l'élimination des particules déposées dans le conduit respiratoire. Cette élimination est réalisée soit par des processus physiques : mouvements mucociliaires, phagocytose par des macrophages, endocytose épithéliale, etc. ; soit par des processus chimiques : dissolution, lessivage et liaison à des protéines (Oberdörster et al., 2005). Ces processus d'élimination chimique se produisent dans les trois régions du conduit respiratoire (extra-thoracique, trachéo-bronchique et alvéolaire), mais à des niveaux d'efficacité divers en fonction des conditions cellulaires locales (pH). Par contre, les mécanismes d'élimination physique des particules inhalées diffèrent d'une région à l'autre²⁴. De plus, l'efficacité de certains de ces mécanismes peut être dépendante de la taille des particules, rendant ceux-ci particulièrement efficaces pour une certaine taille de particule et totalement inefficaces pour d'autres ordres de grandeur.

Le mécanisme d'élimination prévalant pour l'élimination des particules solides dans la région alvéolaire est réalisé par les macrophages alvéolaires, via la phagocytose des particules déposées.

²⁴ Par exemple, les mouvements mucociliaires se produisent essentiellement dans la région extra-thoracique et la région trachéo-bronchique alors que la phagocytose par des macrophages se produit plutôt dans les régions trachéo-bronchique et alvéolaire (Oberdörster et al., 2005).

Ce mécanisme semble être facilité par l'attraction chimotactique des macrophages alvéolaires vers le site de dépôt des particules (Warheit et al., 1988 cités par Oberdörster et al., 2005). La phagocytose est ensuite suivie du mouvement graduel des macrophages contenant les particules vers la zone ciliée recouvrant le conduit respiratoire. Celle-ci assure la remontée des particules vers la région supérieure du conduit et permet leur élimination par expectoration. Le temps de demi-vie des particules solides dans la région alvéolaire basé sur ce mécanisme d'élimination est de l'ordre de 70 jours chez les rats et de 700 jours chez l'homme (Oberdörster et al., 2005). La phagocytose en tant que telle se produit seulement quelques heures (6 à 12 heures) après le dépôt des particules. C'est donc ce mécanisme d'élimination proprement dit qui serait à l'origine des temps de demi-vie observés.

Néanmoins, il semble que des différences d'efficacité de ce mécanisme apparaissent en fonction de la taille des particules à éliminer. En effet, dans leur article, Oberdörster et al. (2005) ont repris les résultats de plusieurs études dans lesquelles des rats étaient exposés à des particules de tailles diverses (15-20 nm, 80 nm, 0,5 μm , 3 μm et 10 μm). 24 heures après l'exposition, les poumons des rats ont été lavés pour récupérer les macrophages. Il ressort de cette analyse que près de 80% des particules de dimension supérieure à 0,5 μm ont pu être récupérées par ce lavage alors que seuls 20% des particules de 15-20 nm et de 80 nm de diamètre sont effectivement récupérées. Le dosage de ces particules dans les poumons après lavage montre que les nanoparticules non-récupérées dans les macrophages sont toujours présentes dans les poumons, soit dans les cellules épithéliales, soit dans le tissu conjonctif de l'interstitium pulmonaire. Ces résultats sont présentés à la figure 21.

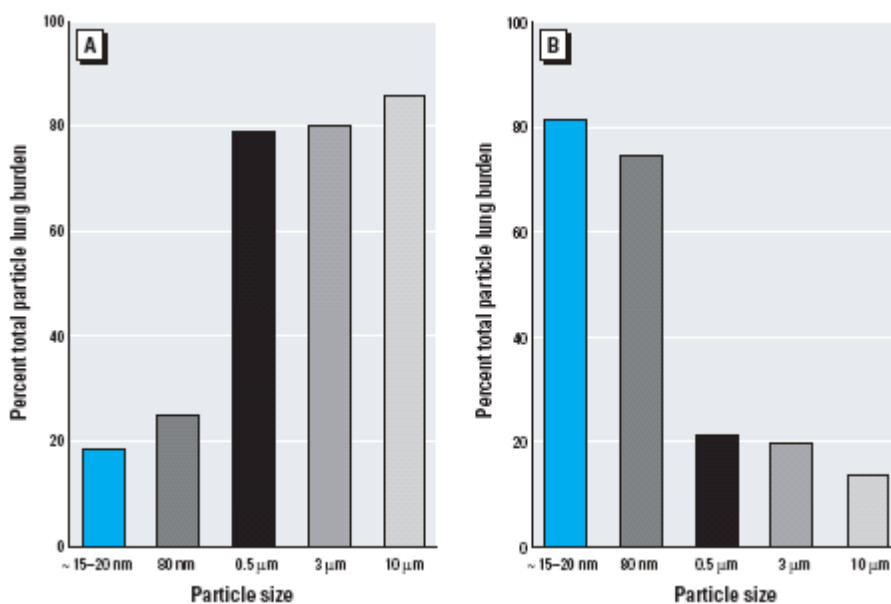


Figure 21 : Rétention *in vivo* des particules dans les macrophages alvéolaires (A) et dans les poumons lavés (rétention épithéliale et interstitielle ; B) 24 heures après exposition (Oberdörster et al., 2005).

La surface spécifique élevée des nanoparticules, et la haute réactivité biologique qui en découle, semble être à l'origine de leur capacité à diminuer l'efficacité de la phagocytose en causant un stress oxydatif chez les macrophages (Brown et al., 2001). Dès lors, la phagocytose diminuant, les nanoparticules peuvent plus facilement interagir avec les cellules épithéliales. Ces interactions résultent en une production de composés pro-inflammatoires (cytokine et histamine) par les macrophages et par les cellules épithéliales qui entraînent une inflammation au niveau des poumons (Donaldson et al., 2001 ; Nemmar et al., 2003b). Ces résultats ont été confirmés par des études sur des cultures de cellules épithéliales *in vitro* (Hirano et al., 2003). Les constituants des particules responsables du stress oxydatif et donc de la réponse inflammatoire sont principalement les

composés organiques bien que les métaux puissent également être impliqués (Donaldson et al., 2005).

L'interaction plus aisée avec les cellules épithéliales permet aux nanoparticules de pénétrer la barrière protectrice et d'atteindre l'interstitium pulmonaire (Ferin et al., 1991 ; Oberdörster G., 2000 ; Oberdörster et al., 2002 ; Kreyling et al., 2002 ; Geiser et al., 2005). Il semble que ce transfert de particules soit réalisé par transcytose²⁵ (Oberdörster et al., 2005). Une fois que les particules ont atteint le site interstitiel, le passage dans la circulation sanguine (et dans la circulation lymphatique) peut avoir lieu. De nouveau, ce mécanisme dépend de la taille des particules et est nettement en faveur des nanoparticules. Quelques études ont confirmé l'existence de ce passage dans la circulation sanguine (Oberdörster et al., 2002 ; Kreyling et al., 2002 ; Nemmar et al., 2003a ; Nemmar et al., 2004). Lorsque les particules ont atteint la circulation sanguine, elles peuvent être transportées dans tout l'organisme. Le foie est le principal site affecté (Oberdörster et al., 2002 ; Kreyling et al., 2002), suivi de la rate, mais les impacts sur ces organes sont encore mal connus. Des transports vers le cœur, les reins et la moelle épinière ont également été observés (Oberdörster et al., 2005).

Le passage des nanoparticules dans la circulation sanguine peut également provoquer des stress oxydatifs et des inflammations localisées dans les vaisseaux sanguins. Il semble que les composés pro-inflammatoires (cytokine et histamine) libérés dans le sang soient impliqués dans un mécanisme complexe induisant l'activation des plaquettes qui forment ainsi de petits agrégats qui en grossissant peuvent augmenter les risques de thrombose. Ces effets prothrombotiques sont non seulement liés aux inflammations des tissus sanguins mais aussi aux inflammations observées dans les poumons (Nemmar et al., 2003b ; Donaldson et al., 2005). L'existence de ces effets prothrombotiques pourrait permettre d'expliquer en partie les problèmes cardio-vasculaires observés dans les études épidémiologiques.

Un autre mécanisme de pénétration dans l'organisme via le système respiratoire implique le transport spécifique des nanoparticules le long d'axones neuronales. Oberdörster et al. (2004) ont ainsi démontré le transport de nanoparticules le long du nerf olfactif chez le rat, l'hypothèse étant que les particules déposées sur la muqueuse olfactive se déplaceraient vers le bulbe olfactif (situé à la base du cerveau), via le nerf olfactif. Ces auteurs ont ainsi observé une accumulation des particules dans le bulbe olfactif jusqu'à sept jours après l'exposition. Néanmoins, la nature des impacts des particules sur le système nerveux central reste actuellement peu connue. Il semble également que les terminaisons nerveuses de la région trachéo-bronchique puissent être exploitées de la même manière.

En conclusion, les effets nocifs des particules sur les systèmes respiratoire et cardio-vasculaire observés dans les études épidémiologiques peuvent s'expliquer par deux mécanismes toxicologiques principaux :

- les particules induisent des inflammations dans les poumons qui peuvent affecter le cœur, la coagulation du sang (effets prothrombotiques) et d'autres terminaisons cardio-vasculaires ;
- les particules sont transférées des poumons vers la circulation sanguine par transcytose. Elles peuvent y influencer l'homéostasie et également induire des réponses thrombotiques affectant ainsi l'intégrité cardio-vasculaire.

D'autres organes peuvent être touchés par les particules inhalées suite à leur transport dans le système sanguin ou lymphatique, à savoir le foie, la rate, les reins, le cœur mais aussi le système nerveux central via le transport le long d'axones neuronaux.

²⁵ Transcytose : mécanisme de transport de substances à travers des cellules épithéliales impliquant des vésicules qui absorbent la substance d'un côté de la cellule et la libèrent de l'autre.

Le tube digestif et la peau. Les nanoparticules éliminées du conduit respiratoire par la zone ciliée peuvent ensuite être ingérées dans le tube digestif. Cependant, les quelques études qui ont investigué l'ingestion des nanoparticules ont montré que celles-ci traversent rapidement le système digestif et sont ensuite éliminées (Oberdörster et al., 2005). Il ne semble donc pas que les nanoparticules puissent y suivre le même chemin que dans le système respiratoire et accéder à la circulation sanguine après avoir traverser les cellules épithéliales.

Une autre voie potentielle de pénétration dans l'organisme peut apparaître suite à une exposition dermique. Le derme constitue en effet un riche mélange de capillaires sanguins, de macrophages, de vaisseaux lymphatiques, de cellules dendritiques et de terminaisons nerveuses. Des ruptures au niveau de la peau peuvent ainsi constituer une porte d'entrée disponible même pour les particules plus grandes. Il ressort des quelques études réalisées sur le sujet que le transport via le système lymphatique est activé, comme en témoignent les accumulations observées dans les nodules lymphatiques proches des zones de rupture (Oberdörster et al., 2005). Le transfert des nanoparticules au-delà des nodules lymphatiques vers la circulation sanguine est également envisageable. Une autre voie de transport est possible le long des axones des nerfs sensitifs de la peau, étant donné que cela a été démontré pour le nerf olfactif et pour d'autres nerfs de la région trachéo-bronchique. Cette éventualité est en cours d'appréciation.

Les deux voies de pénétration évoquées ci-dessus restent néanmoins marginales par rapport au système respiratoire. Elles ont principalement été étudiées en parallèle à l'expansion rapide des nanotechnologies et des risques sanitaires liés à une exposition sur les lieux de travail à des concentrations élevées de nanoparticules manufacturées mais aussi liés à l'utilisation de produits de consommation contenant des nanoparticules (crème solaire, dentifrice,...). En ce qui concerne les nanoparticules diesel proprement dites, le système respiratoire reste la voie principale de pénétration et les risques associés à une exposition restent essentiellement liés à cette voie.

3.5.4.2 Les nanoparticules et la génotoxicité

Les mécanismes à l'origine de la génotoxicité particulaire sont encore assez mal compris notamment à cause de la variabilité des caractéristiques physiques et chimiques des particules. Cependant, les propriétés carcinogènes des particules diesel ont été démontrées par certaines études chez l'homme et chez le rat (Nikula et al., 1995 ; Tokiwa & Sera, 2000). Les particules émises par les moteurs diesel adsorbent à leur surface des composés tels que les HAP, des quinones et des métaux. La génotoxicité peut dès lors être provoquée par une interaction directe avec les HAP qui sont connus pour altérer les molécules d'ADN ou de manière indirecte par la rupture des chaînes d'ADN due à la production de formes réactives de l'oxygène générées par différents métaux (Donaldson et al., 2005).

Le caractère mutagène de la pollution particulaire a également été étudié. Les résultats obtenus par Somers et al. (2004) ont montré que des souris placés à proximité d'autoroutes ou d'aciéries présentaient des taux de mutation plus faibles lorsqu'elles étaient protégées par un filtre HEPA. L'exposition aux particules peut donc avoir des conséquences génétiques sur l'homme mais aussi sur l'ensemble de la biodiversité. Des études plus approfondies restent toutefois nécessaires pour confirmer ces résultats.

3.5.5 Effets sur l'environnement

Très peu d'études écotoxicologiques se sont penchées sur les impacts des particules ultrafines et des nanoparticules sur l'environnement. Les rares études qui l'ont fait se sont plutôt intéressées aux nanoparticules manufacturées plutôt qu'aux nanoparticules émises par les moteurs diesel (Fortner et al., 2005 ; Yang & Watts, 2005 ; Oberdörster E., 2004). Les résultats fournis par ces études ne sont pas généralisables et nécessitent des investigations supplémentaires pour les confirmer. Toutefois, elles démontrent que certaines nanoparticules franchissent les membranes cellulaires et doivent donc être considérées comme étant potentiellement bioaccumulables. Les organismes vivants (microorganismes, invertébrés, vertébrés et plantes) sont donc susceptibles d'être affectés par des nanoparticules manufacturées. En est-il de même pour les nanoparticules diesel ? Cela reste à démontrer.

4. INSTRUMENTATION ET METHODES DE MESURE DES PARTICULES DIESEL ULTRAFINES

4.1 Caractéristiques des méthodes de mesure

Dans son étude, Burtscher (2001) distingue un ensemble de caractéristiques qu'il faut prendre en compte lors du développement, de l'application et de l'analyse des résultats d'une méthode de mesure des émissions particulières :

- Deux types différents de particules coexistent dans les aérosols émis par les moteurs diesel : les particules carbonées appartenant au mode d'accumulation et des condensats appartenant au mode de nucléation. Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, les effets sur la santé de ces deux types de particules sont très différents. Une bonne méthode de mesure devrait permettre de distinguer ces deux types de particules. Pour ce faire, un autre paramètre que la masse particulaire doit être utilisé. Il peut s'agir soit du nombre de particules, soit de la surface spécifique.
- Le diamètre des particules mesuré doit être en accord avec le mode de dépôt des particules dans les conduits respiratoires. En effet, les particules les plus petites se déposent par diffusion alors que les particules plus grandes se déposent suite à des phénomènes de collision. Le premier mode de dépôt dépend du diamètre de diffusion des particules (équivalent au diamètre de mobilité) alors que le second dépend plutôt du diamètre aérodynamique.
- Le pic observable dans le mode de nucléation de la distribution granulométrique des particules est très sensible aux conditions de refroidissement et de dilution des gaz d'échappement. En fonction du type de dispositif de traitement des gaz, le pic peut complètement disparaître ou largement dépasser le mode d'accumulation en terme de nombre de particules. Ce paramètre doit être soigneusement pris en compte pour assurer la reproductibilité des résultats.
- La présence d'un filtre ou d'un piège à particules peut sensiblement diminuer la concentration en particules dans les gaz d'échappement. Cette diminution peut rendre certains appareils de mesure inutiles car incapables de détecter de faibles concentrations.
- Afin de fournir des résultats représentatifs, les épisodes dits de transition (par exemple lors d'une accélération) doivent être inclus dans les tests. Or, ces épisodes ont une durée très faible, de l'ordre de la seconde. Il est donc nécessaire de disposer d'appareillage dont la résolution temporelle est adaptée à la mesure de ces phases de transition.
- Pour permettre des comparaisons aisées, il est préférable de mesurer les mêmes valeurs pour l'émission, l'exposition sur les lieux de travail et les concentrations ambiantes. Dans ces trois cas, les concentrations à mesurer peuvent être différentes de plusieurs ordres de grandeur. Un instrument capable de mesurer des concentrations très différentes est donc nécessaire. Une calibration simple de cet instrument doit également permettre de l'adapter facilement à des conditions de mesure différentes.

4.2 Les problèmes liés au mode d'échantillonnage, au traitement des échantillons et aux conditions de dilution

Afin de s'assurer d'une mesure représentative et reproductible, il est nécessaire de bien penser la phase d'échantillonnage et ses conditions de déroulement. Celles-ci peuvent en effet modifier considérablement le paramètre mesuré et éloigner les résultats d'une certaine réalité physique. Un certain nombre de phénomènes doit être considéré lors de la conception du système d'échantillonnage :

- la coagulation des particules,
- la perte de particules dans le système d'échantillonnage,
- les phénomènes de remise en suspension de particules dans les tuyaux d'échappement,
- la condensation et la nucléation des particules,
- la dilution de l'aérosol.

4.2.1 La coagulation

Le niveau élevé de concentration en particules dans les gaz d'échappement est à l'origine d'une coagulation rapide des particules. Le taux de coagulation est en effet directement proportionnel au carré de la concentration en nombre (Burtscher, 2001).

$$\frac{dN}{dt} = -K \cdot N^2 \Rightarrow N(t) = \frac{N_0}{1 + N_0 K t}$$

où K est le coefficient de coagulation et N_0 la concentration initiale. La figure 22 montre la concentration résultante en fonction du temps. Il apparaît sur cette figure que plus la concentration initiale est élevée, plus elle sera différente de la concentration résultante après une période courte.

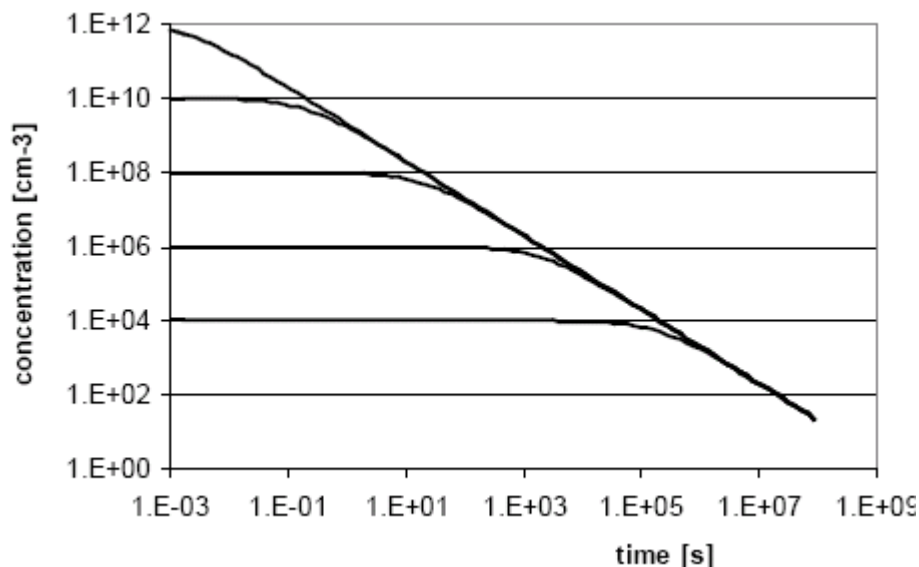


Figure 22 : Concentration en nombre en fonction du temps pour différentes concentrations initiales et pour un coefficient de coagulation K fixé à $5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ (Burtscher, 2001)

Ce phénomène de coagulation affecte principalement les particules ultrafines et les nanoparticules qui vont coaguler entre elles (coagulation intramodale) ou avec des particules plus grandes (coagulation intermodale). Cela aboutit à une modification importante de la distribution en nombre des particules qui peut donc biaiser les résultats. Ce lien entre coagulation et changement de la

distribution en nombre a notamment été démontré par Zhu et al. (2002). La coagulation peut être réduite par une dilution rapide des gaz d'échappement, ce qui *in fine* est ce qui se produit dans la réalité lors de l'émission des gaz d'échappement dans l'atmosphère.

4.2.2 Les pertes de particules

Divers processus peuvent causer la perte de particules dans le système d'échantillonnage : impacts inertiels et gravitationnels, diffusion, dépôts thermiques et dépôts électrostatiques de particules chargées. Ces processus doivent être minimiser par une conception adaptée du système.

- Impacts : Ces processus agissent essentiellement sur les grandes particules et a peu d'effets sur les particules de diamètre inférieur à 1 μm . Pour minimiser ces phénomènes, il est préférable d'éviter la présence de courbures trop abruptes et de tubes d'échantillonnage trop longs favorisant les dépôts gravitationnels.
- Diffusion : Les petites particules sont les plus affectées. L'effet sur le résultat est d'autant plus grand si la concentration en nombre est mesurée mais il reste peu significatif si la masse est mesurée. Un faible temps de résidence des particules peut permettre de réduire cet effet.
- Dépôts thermiques : Si le système d'échantillonnage est beaucoup plus froid que les gaz d'échappement, les particules auront tendance à être attirées par les parois. Il est donc nécessaire de maintenir l'ensemble à une température élevée pour réduire les gradients thermiques.
- Dépôts électrostatiques : Une part significative des particules est chargée lors de l'émission. Ces particules peuvent être attirées par des parois chargées d'électricité statique. Il est donc utile d'utiliser des matériaux conducteurs pour atténuer ce phénomène.

4.2.3 La remise en suspension

Un autre processus pouvant causer des distorsions dans les résultats est la remise en suspension de matériaux déposés dans le système d'échappement des gaz. Ces matériaux peuvent en effet être remis en suspension sous forme d'agglomérats plus grand. Ces phénomènes sont accidentelles et aléatoires et peuvent être à l'origine de problèmes de reproductibilité de la mesure. Par essence, ce phénomène affecte principalement les modes plus grossiers des particules et peut être réduit en plaçant un cyclone spécifique en amont du système d'échantillonnage.

4.2.4 La condensation et la nucléation des particules

L'aérosol émis par un moteur diesel peut être riche en éléments volatils capables d'une influence importante sur la concentration en nombre des particules. Lorsque les gaz d'échappement refroidissent, le taux de saturation des matériaux volatils augmentent jusqu'à atteindre une valeur de 1 (pression partielle égale à la pression de vapeur). A ce moment-là, la condensation peut commencer. Si le taux de saturation continue à augmenter, des conditions de sursaturation peuvent apparaître et la nucléation va alors démarrer menant ainsi à la formation de nouveaux noyaux particulaires. Ces processus se produisent dans les tuyaux d'échappement mais aussi dans les systèmes d'échantillonnage et peuvent y être influencer par les conditions de dilution et de refroidissement (Kittelson & Abdul-Khalek, 1999 ; Maricq et al., 1999). En réalisant la dilution des gaz au moyen d'air préchauffé et avec un taux de dilution élevé, il est possible de maintenir le taux de saturation à un niveau suffisamment bas que pour éviter la condensation et la nucléation (Burtscher, 2001). Dans ce cas, seules les particules solides sont prises en compte.

Cependant, en appliquant ce type de technique de dilution des gaz pour éviter les problèmes de condensation et de nucléation qui peuvent survenir dans les systèmes d'échantillonnage, les résultats obtenus ne reflètent pas la réalité car la condensation et la nucléation des particules se produisent en conditions de dilution atmosphérique. Si la masse particulaire est mesurée, cela ne pose pas de problèmes mais une fois que l'importance des fines particules augmente, notamment lors de la mesure du nombre de particules, des conditions proches de la situation atmosphérique naturelle doivent être appliquées pour obtenir des résultats pertinents. Or, ces conditions naturelles sont instables et influencent fortement les processus de condensation et de nucléation. Se pose alors la question de la reproductibilité des mesures. De plus, les composés soufrés peuvent influencer grandement les phénomènes de nucléation. Cela signifie que seuls des carburants et des huiles de lubrifications de même qualité peuvent être comparés lors de mesure impliquant les fractions fines. De même, les filtres et les pièges à particules favorisent la nucléation dans certaines conditions. Leur présence doit être aussi prise en considération lors de comparaison de mesures. A l'heure actuelle, aucune norme n'existe pour la mesure de paramètres liés aux fractions ultrafines.

Une grande majorité des mesures de distribution granulométrique des particules présentées dans la littérature est réalisée au moyen d'échantillons « secs » dont le taux d'humidité est inférieur à 30% (Aalto P., 2004). Ces conditions permettent uniquement la mesure des particules solides en freinant la nucléation. Si les conditions de mesure sont plus humides, cela est généralement précisé. De même, le type de carburant et la présence de filtres ou de pièges à particules sont également précisés.

4.2.5 La dilution

Pour reproduire les conditions réelles qui prévalent lors de l'émission des gaz d'échappement, il est nécessaire de placer un système de dilution en amont du système d'échantillonnage.

Le système de dilution le plus fréquemment utilisé est le CVS (*Constant Volume Sampling*). Dans ce cas, le facteur de dilution est variable en fonction du régime moteur et de la vitesse mais, par contre, le débit volumique total est constant. Un inconvénient principal de ce système est qu'il ne permet de contrôler le taux de dilution et la température indépendamment. Dès lors, lorsque le taux de dilution diminue, la température diminue également ce qui favorise la formation de particules par nucléation.

Un autre système de dilution courant est le « ejector dilutor ». Ici, le système de dilution et l'air de dilution peuvent être chauffé et le facteur de dilution est fixé à un taux proche de 10 avec une possibilité restreinte de variation du taux de dilution autour de 10. Pour atteindre des taux de dilution plus élevés, il est également possible de placer plusieurs dilueurs en cascade avec le risque d'augmenter les temps de résidence et donc les pertes de particules. Ce type de système est efficace pour l'ensemble des ordres de grandeur des particules, du nanomètre jusqu'à plusieurs micromètres.

Le système de dilution à disque rotatif (*rotating disk dilution system*) autorise l'ajustement des taux de dilution sur un intervalle relativement large de valeurs (de 1:30 à 1:1000) ainsi que l'ajustement de la température du système et de l'air de dilution. Cela permet d'éviter efficacement les phénomènes de condensation. Ce système est surtout efficace pour les particules de moins d'1 µm mais, le débit des gaz est limité à quelques litres par minute.

4.3 Les instruments et méthodes de mesure

4.3.1 La méthode de mesure selon la directive 1999/30/CE et son application

La mesure de la pollution particulaire (PM₁₀) est établie selon une méthode de référence définie dans la directive 1999/30/CE selon laquelle la détermination de la masse des particules collectées sur un filtre doit se faire par gravimétrie. Elle est définie au point IV de l'annexe IX de la directive et fait référence à la méthode décrite dans la norme EN 12341. D'après cette méthode, la fraction PM₁₀ doit être aspirée via une tête de prélèvement conçue pour effectuer un échantillonnage spécifique des PM₁₀. Toutes les fractions des particules de diamètre inférieures à 10 µm sont donc échantillonnées. Avant d'être pesés, les filtres sont conditionnés pendant une période de 48 à 72 heures à une température de 20 ± 1°C et une humidité relative de 50 ± 3% (IBGE, 2005). Il s'agit donc d'une méthode de mesure indirecte dont les résultats ne sont connus qu'avec un certain retard. Il n'est donc pas possible d'intégrer cette méthode dans un réseau de mesure téléométrique ni d'assurer une information en temps réel de la population. De plus, l'organisation de la collecte des filtres apporte une contrainte supplémentaire. Si la méthode fournit des résultats reproductibles dans des conditions contrôlées, il n'y a pas de garantie que ces conditions soient représentatives d'une certaine réalité physique et que les résultats obtenus soient représentatifs d'un réel niveau d'exposition.

Les États membres disposent cependant d'une certaine liberté quant à la méthode utilisée et l'emploi d'appareillages de mesure automatisés est largement répandu dans le cadre de réseau téléométrique. Cependant, les États membres doivent démontrer que les résultats obtenus par ces méthodes alternatives sont équivalents à ceux qui auraient été obtenus au moyen de la méthode de référence ou ils doivent pouvoir démontrer que les résultats obtenus ont un rapport constant avec la méthode de référence. Dans ce dernier cas, un facteur de conversion doit alors être appliqué pour corriger les mesures afin de les rendre équivalentes à la méthode de référence et, ainsi, compenser les différences de masse²⁶ qui pourraient survenir.

Les deux types d'échantillonneurs gravimétriques à lecture directe les plus couramment utilisés sont la « microbalance oscillante » et « l'absorption β ». Ces deux méthodes sont basées sur la détermination du changement d'une propriété physico-chimique qui est étroitement liée à la masse. Les postes de mesure pour la détermination de la fraction PM₁₀ en région de Bruxelles-Capitale sont équipés d'appareils à « microbalance oscillante » du type R&P TEOM-1400Ab²⁷. Dans le réseau de la Région flamande, on trouve les deux types d'appareils alors que les postes de mesure de la Région wallonne sont uniquement équipés d'appareils de type « absorption β ». Le principe de fonctionnement des deux appareils est décrit ci-dessous.

La **microbalance oscillante** ou **TEOM**²⁷ est composée d'une microbalance utilisant un élément conique oscillant à sa fréquence naturelle et d'un microprocesseur (figure 23). Les particules aspirées au moyen d'une pompe de prélèvement sont déposées sur le filtre disposé en haut du cône et en augmentant ainsi la masse du système, elles produisent une décroissance de la fréquence naturelle de vibration. Cette variation de fréquence est enregistrée en continu et convertie en variation de masse par le microprocesseur.

26 Des différences de masse peuvent se produire en fonction de la température d'échantillonnage ou des modes de traitement et de conservation des filtres.

27 TEOM : Tapered Element Oscillating Microbalance.

Dans ce système de balance, la fréquence d'oscillation obéit à l'équation suivante :

$$f = \sqrt{K/M}$$

où f est la fréquence exprimée en Hz,

K est une constante propre à l'élément oscillant,

M est la masse.

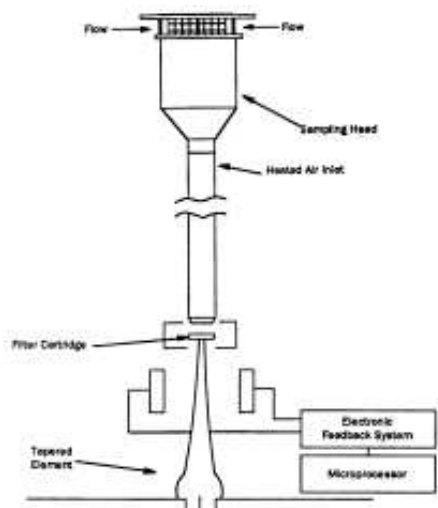


Figure 23 : Microbalance oscillante

Dans certaines conditions, il a été observé que les concentrations massiques mesurées par le TEOM pouvaient être significativement plus faibles que celles mesurées par la méthode de référence pour l'air ambiant. La divergence des résultats semble provenir de la volatilisation importante d'espèces particulaires semi-volatils dans le TEOM (INERIS, 2004). En effet, dans sa configuration standard, le TEOM collecte un aérosol sur un filtre chauffé à 50°C ce qui peut provoquer des pertes par évaporation des composés les plus volatils comme certains composés organiques. Cette méthode peut être également utilisée à l'émission.

Le facteur de conversion appliqué pour ramener les résultats à un niveau comparable à ceux obtenus par la méthode de référence est fixé à 1,47 en Région de Bruxelles-Capitale. Pour la période 1996-2004, l'évaluation de la qualité de l'air

(normes CE, concentration moyenne, nombre de dépassements) en Région de Bruxelles-Capitale a été réalisée sur base de ces données corrigées.

La méthode de **l'absorption β** repose sur le principe de l'absorption des rayons β de faible énergie par la matière. L'absorption est presque proportionnelle à la masse de matière traversée, avec un coefficient qui varie peu en fonction du type de particules collectées. La réduction de l'intensité du faisceau incident est connue sous le nom d'atténuation du rayonnement β . La mesure est effectuée automatiquement avant et après formation du dépôt de poussières prélevées dans l'air ambiant et collectées sur un ruban filtre.

La masse de poussières déposées est une fonction du rapport du premier comptage sur le second :

$$M = K \ln \frac{N_1}{N_2}$$

où N_1 représente la mesure sur le filtre avant dépôt,

N_2 celle après dépôt,

K le coefficient d'absorption massique pour le rayonnement β déterminé lors de l'étalonnage.

La méthode par absorption β peut être affectée par des « artéfacts ». Par exemple, le tube d'adduction (qui conduit les matières particulaires prélevées jusqu'au filtre) étant chauffé, il peut conduire à une perte des composés les plus volatils et donc à une sous-estimation des résultats (INERIS, 2004). Un inconvénient important est le besoin d'une source radioactive pour fournir les rayonnements β . Il s'agit généralement du ^{85}Kr . Les temps de réponse peuvent également être longs. Cette méthode peut également être utilisée pour des mesures à l'émission.

Le facteur de conversion pour cette méthode est fixé à 1,37. Ce facteur est appliqué dans le cadre de l'évaluation de la qualité de l'air (normes CE, concentration moyenne, nombre de dépassements) en Région wallonne.

Système FDMS

La directive européenne 1999/30/CE impose l'emploi d'un facteur de conversion fixe. Pourtant, celui-ci n'est pas stable et peut varier en fonction du temps et du lieu de mesure. En effet, les phénomènes physiques qui peuvent amener à des divergences de résultats sont dépendants de la composition des aérosols, de la température et de l'humidité.

Afin de garantir une meilleure équivalence des résultats par mesure, la Région de Bruxelles-Capitale a équipé, en 2003, un appareil TEOM existant avec un système FDMS (*Filter Dynamics Measurement System*). Dans son rapport 2003-2005 de la qualité de l'air, l'IBGE indique une bonne corrélation entre les résultats de la méthode de référence et ceux obtenus par le TEOM-FDMS (IBGE, 2005).

Le TEOM-FDMS fonctionne en deux phases de 6 minutes. L'air prélevé est d'abord séché à travers un sécheur à membrane puis, pendant la première période, l'air séché passe à travers un filtre interchangeable où les particules sont collectées. Le séchage permet de maintenir le degré d'humidité de l'air à un niveau constant et bas. La température de fonctionnement est fixée à 30°C. De telles conditions sont plus proches de celles de la méthode de référence et plus proches d'une certaine réalité physique. Ensuite, pendant la deuxième période, l'air traverse un filtre absolu où il est débarrassé de toutes particules et de tous composés volatils. Cet air « pur » dépourvu de particules passe alors à travers le filtre de mesure interchangeable où ont été collectées les particules lors de la première phase. La perte de masse causée par la dissociation de certaines matières et la volatilisation de composés gazeux (qui se produit également lors de la phase de collecte des particules sur le filtre) est déterminée dans cette deuxième phase et est utilisée pour corriger les mesures de PM₁₀. Les résultats sont alors intégrés sur une période d'une heure en supposant que la composition de l'aérosol ne varie pas trop brusquement.

Depuis 2005, l'évaluation de la qualité de l'air en Région de Bruxelles-Capitale se fait sur base des données fournies par le système FDMS.

Mesures des fractions PM_{2,5}

Depuis 1999, des mesures de PM₁₀ et de PM_{2,5} sont effectuées simultanément en Région de Bruxelles-Capitale (Molenbeek, Haren et Meudon) en accord avec la recommandation faite dans la directive 1999/30/CE de commencer le suivi de cette fraction particulaire plus fine même si aucune norme n'est encore en vigueur pour celle-ci. La méthode utilisée est aussi celle de la microbalance oscillante. La fraction PM_{2,5} est obtenue en plaçant un cyclone spécifique aux PM_{2,5} en aval de la tête d'aspiration PM₁₀ du système d'échantillonnage. Depuis 2006, un système FDMS a été placé sur les trois appareils de mesure existant et un quatrième appareil PM_{2,5}-FDMS a été installé au poste de mesure de Uccle.

Dans son rapport sur la qualité de l'air 2003-2005 (IBGE, 2005), l'IBGE reconnaît que l'utilisation de la fraction PM₁₀ comme paramètre pour l'évaluation de la qualité de l'air n'est probablement pas la méthode la plus adéquate pour observer l'évolution des concentrations de particules les plus dangereuses. En effet, la plus grande partie de la masse des PM₁₀ se compose de grosses particules minérales et de particules lourdes présentant un risque plus faible pour la santé. Il faut donc s'orienter vers un objectif de diminution du nombre de particules dangereuses plutôt qu'une diminution de la masse de particules moins dangereuses.

4.3.2 Les méthodes et instruments de mesure pour les fractions ultrafines

On peut distinguer les méthodes de mesure en fonction de l'objectif poursuivi. Quatre approches principales peuvent être décrites :

- Caractérisation d'ensemble de l'aérosol : concentration massique, surfacique ou en nombre ;
- Caractérisation de la distribution granulométrique des particules ;
- Analyse chimique *on-line* ;
- Analyse individuelle des particules.

Ces quatre approches sont décrites ci-dessous avec, pour chacune d'entre elles, les instruments qui leur sont spécifiques.

4.3.2.1 Caractérisation d'ensemble de l'aérosol

Ces méthodes analysent des paramètres représentant l'ensemble de l'aérosol ou une fraction spécifique de celui-ci. Elles possèdent un rapport coût-efficacité élevé mais, les paramètres mesurés sont des moyennes pour l'ensemble des particules. Ces méthodes ne peuvent donc pas être appliquées dans tous les cas.

Concentration massique

Bien qu'il y ait de plus en plus d'évidences scientifiques de l'inadéquation de la mesure de la concentration massique des particules, les normes qui sont d'application aujourd'hui sont toujours basées sur ce paramètre. Il est donc toujours nécessaire de disposer d'instruments performants et fiables pour mesurer la masse particulaire. Comme on l'a vu ci-dessus, les instruments les plus couramment utilisés dans les systèmes de gestion de la qualité de l'air, sont la microbalance oscillante et l'absorption β . Or, ces instruments sont performants pour la mesure des PM_{10} et des $PM_{2,5}$ tant à l'émission qu'à l'immission. Qu'en sera-t-il pour la mesure de fractions plus fines telles que les particules ultrafines et les nanoparticules ? Il apparaît que ces deux instruments favorisent la volatilisation des particules très fines et peuvent donc être inadaptés à la mesure de telles fractions. Une approche globale pour la mesure de la concentration des particules fines est toutefois présentée ci-dessous.

L'approche à adopter pour mesurer la masse des particules fines fait appel au raisonnement suivant. Lorsque la fraction particulaire d'intérêt est connue, un pré-séparateur est nécessaire pour séparer cette fraction des autres particules. La méthode d'analyse qui suit est généralement indépendante du pré-séparateur, ce qui permet de choisir sans difficultés majeures la méthode la plus appropriée. Si l'intérêt se porte sur les particules appartenant au mode d'accumulation, la limite des particules échantillonnées doit être fixée à 1 μm . De même, si les particules ultrafines sont visées par la mesure, la limite d'échantillonnage doit être établie à un diamètre de 100 nm. Cependant, ces deux fractions représentent une masse faible par rapport à la masse particulaire totale. Pour pouvoir déterminer la masse des particules appartenant à ces fractions, il est requis de disposer de débit d'échantillonnage élevé afin de collecter suffisamment de particules pour permettre l'analyse massique subséquente. Cela nécessite la mise en place d'une pompe lourde et volumineuse en amont du pré-séparateur pour atteindre de tels débits, ce qui pose des problèmes d'espace. De plus, la concentration en particules dans l'air ambiant étant diluée par rapport à des concentrations à l'émission, il n'est pas certain que même des débits élevés puissent permettre des mesures précises. En règle générale, il est assez complexe et donc rare de caractériser la concentration massique de l'aérosol ultrafin par les méthodes traditionnelles (TEOM et absorption β). D'autres méthodes permettant la mesure de la distribution granulométrique en masse de ces fractions fines sont présentées ci-dessous.

Il faut encore citer ici un troisième instrument permettant la mesure de la masse particulaire. La **microbalance à cristal de quartz** ou **QCM** (*Quartz Crystal Microbalance*) fonctionne selon le même principe que le TEOM, mis à part que les particules se déposent sur un cristal de quartz par précipitation électrostatique. Cette méthode a longtemps été abandonnée pour des problèmes de calibration et de saturation trop rapide mais, des développements récents ont permis d'atteindre certaines améliorations (Burtscher, 2001). Cependant, Abdul-Khalek I. (2005) indique quelques inconvénients lors de l'application de cet instrument pour des mesures à l'émission. Cet auteur cite entre autres une trop grande sensibilité aux conditions de température, de pression et d'humidité ainsi qu'une tendance trop rapide à la saturation ce qui nécessite l'application de taux de dilution plus élevé que pour d'autres instruments.

Concentration en nombre

L'instrument le plus couramment utilisé pour mesurer la concentration en nombre est le **compteur de particules à condensation** ou **CPC** (*Condensation Particle Counter*). Le CPC mesure la concentration en nombre totale pour toutes les particules, sans distinction de taille. Lorsque l'échantillon d'aérosol pénètre dans le CPC, il est exposé à des vapeurs d'alcool saturé, généralement du butanol. L'échantillon passe ensuite dans un tube de condensation maintenu à une température basse de telle sorte que l'alcool atteigne un état de sursaturation. L'alcool sursaturé commence alors à se condenser sur les particules provoquant ainsi leur grossissement jusqu'à atteindre un diamètre plus ou moins uniforme, diamètre qui varie en fonction du type d'appareil (10 μm à 12 μm). Les particules grossies passent alors à travers une chambre optique dans laquelle leur concentration est mesurée par un photodétecteur. Le principe du CPC est illustré à la figure 24.

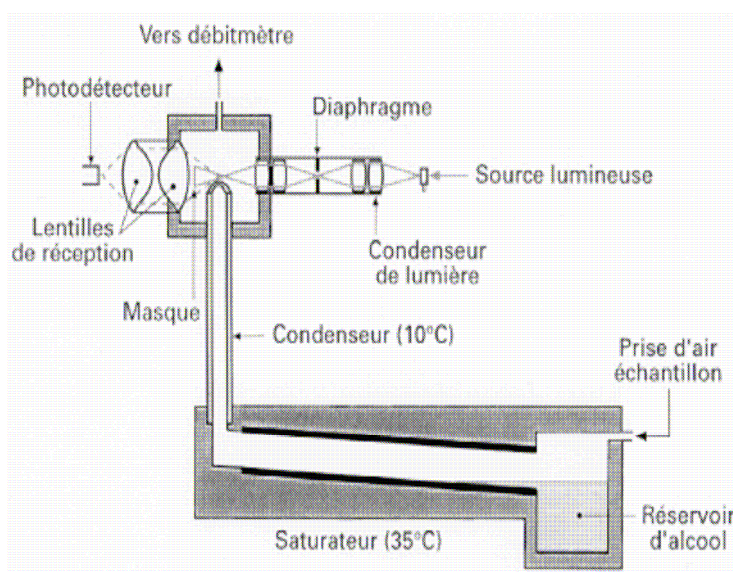


Figure 24 : Schéma d'un compteur de particules à condensation (INERIS, 2004)

Lorsque la concentration de l'aérosol est inférieure à 1000 particules/cm³, le CPC mesure les concentrations en mode « comptage ». Dans ce mode, l'atténuation de la lumière peut être détectée pour chaque particule individuellement lorsqu'elle traverse la chambre optique. Pour des concentrations supérieures à 1000 particules/cm³, le mode « photométrique » est utilisé. Dans ce cas, la quantité totale de lumière dispersée par toutes les particules dans la chambre optique est mesurée et convertie en une concentration en nombre via une fonction de corrélation. Ce deuxième mode nécessite que l'ensemble des particules ait atteint un diamètre uniforme et que le système optique soit bien calibré. En règle générale, ce mode est sujet à plus d'erreurs que le mode « comptage ».

Le nombre total de particules est surtout dominé par le mode de nucléation et est rendu très instable par des phénomènes de nucléation et de coagulation qu'il est difficile de maîtriser. Il s'ensuit des problèmes majeurs de reproductibilité des mesures qui constituent un inconvénient important du CPC. Ces problèmes peuvent être partiellement surmontés en chauffant l'échantillon pour éliminer volontairement tous les matériaux volatils présents à la surface des particules. La mesure réalisée par le CPC ne correspond alors plus qu'au nombre total de particules solides et omet ainsi toute la fraction volatile de l'aérosol. On peut se poser la question de la représentativité de la mesure par rapport à l'aérosol réel. Néanmoins, les mesures sont beaucoup plus stables et permettent des comparaisons plus aisées, même si les phénomènes de coagulation sont toujours présents.

Un autre inconvénient important du CPC est sa grande fragilité. S'il est exposé à de faibles températures, à des chocs, à des accélérations ou à de fortes agitations, les conduits internes et le système optique de l'instrument peuvent être contaminés par l'alcool utilisé dans le système, ce qui impose une réparation coûteuse de l'instrument. Toutefois, des améliorations récentes ont permis de rendre cet instrument plus robuste et il montre de bons résultats lors d'analyses en situation réelle.

La société TSI Incorporated²⁸ produit différents modèles de CPC, parmi lesquels le plus utilisé est le 3025A, capable de détecter des particules de 3 nm à 1 µm de diamètre avec une limite supérieure de concentration fixée à 10^5 particules/cm³ et un temps de réponse d'une seconde. Mais le débit entrant est limité à 0,03 l/min ce qui réduit la précision de la mesure pour des concentrations faibles. Le CPC 3022A est, quant à lui, capable de détecter des particules jusqu'à 7 nm de diamètre mais avec une limite supérieure de concentration de 10^7 particules/cm³ et un temps de réponse de 12 secondes. Le débit entrant est ici limité à 0,3 l/min permettant des mesures plus précises pour des concentrations faibles. Il existe des CPC portables produits également par TSI. Le modèle 3007 est le plus couramment utilisé mais il est incapable de détecter des particules de dimension inférieure à 10 nm et sous-estime donc le nombre de particules par rapport aux CPC plus classiques. Néanmoins, sa plus grande robustesse le rend plus efficace dans des situations réelles, telles que des mesures de poursuite de véhicules sur la route où l'instrument est susceptible d'être plus secoué (Westerdhal et al., 2005).

L'**électromètre** est un autre instrument capable de compter les particules. Il agit en détectant la charge électrique des particules de l'aérosol. Son usage nécessite de connaître cette charge en utilisant des « chargeurs » ou des « neutraliseurs » de propriétés connues (voir DC et PAS ci-dessous). Cependant, l'efficacité du transfert de charge électrique dépend fortement de la taille des particules. Dès lors, des informations précises sur la concentration en nombre des particules ne peuvent être obtenues en utilisant uniquement un électromètre. L'électromètre est plutôt utilisé en série avec un analyseur de mobilité (voir SMPS ci-dessous) pour déterminer la distribution granulométrique des particules.

Concentration surfacique

La mesure de la surface spécifique d'un aérosol a pendant longtemps été exécutée au moyen de la **méthode BET** (Brunauer et al., 1938). Il s'agit d'une méthode dite *off-line* qui consiste en la mesure indirecte de la surface particulaire par la détermination de la quantité de N₂ gazeux qui peut s'adsorber à la surface des particules. Cette méthode requiert la récolte d'une quantité importante de matériel ce qui nécessite du temps et est assez coûteux. La méthode est peu appropriée aux aérosols ultrafins étant donné le temps nécessaire pour accumuler le matériel suffisant. De plus, elle est sujette à des variations en fonction de la porosité des particules et du substrat de récolte, notamment quand la quantité de matériel à analyser est faible. Cette méthode est encore utilisée aujourd'hui, surtout lors d'études en laboratoire.

28 Voir www.tsi.com

Le premier instrument conçu spécifiquement pour la mesure de la surface d'un aérosol est l'**épiphaniomètre** (Baltensperger et al., 1988). Cet appareil mesure la surface active²⁹ de l'aérosol

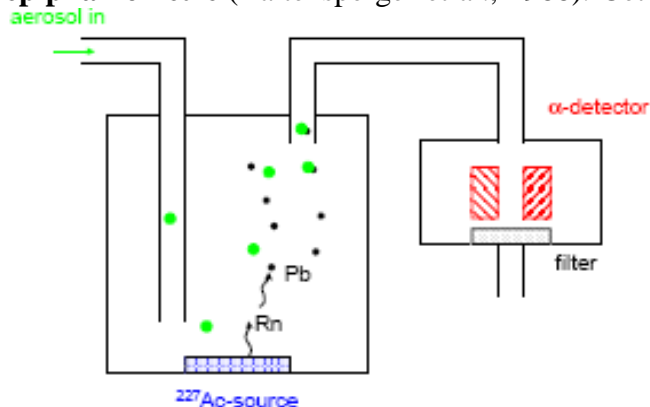


Figure 25 : épiphaniomètre

en déterminant le taux de liaison d'un ion radioactif (²¹¹Pb) aux particules. Le diagramme d'un épiphaniomètre est représenté sur la figure 25. Lorsque le diamètre des particules est inférieur à 100 nm, la surface active est une fonction du carré du diamètre. La surface active constitue dès lors un bon indicateur de la surface réelle des particules. Par contre, pour un diamètre supérieur à 1 µm, la surface active n'est plus proportionnelle qu'au diamètre des particules et la relation avec la surface réelle est perdue. Cependant, des méthodes de calibration

existent afin de pouvoir caractériser la plus grande fraction possible de l'aérosol. La limite supérieure est toutefois située aux environs de 7 µm. Le temps de résolution est relativement lent (au moins 5 minutes). Sa limite de détection est située à 0,003 µm²/cm³.

Le même principe s'applique dans le cas du "**diffusion charger**³⁰" (DC) dont un schéma est représenté à la figure 26. Dans le cas de cet instrument, des ions chargés positivement sont produits et se fixent à la surface des particules avec une certaine probabilité. L'aérosol chargé est ensuite récupéré sur un filtre et le potentiel électrique qui s'y est accumulé, est mesuré par un électromètre³¹. Cette mesure permet de déterminer la surface active de l'aérosol. Cependant, il semble que cet instrument soit surtout efficace pour les particules de diamètre inférieur à 100 nm mais, des méthodes de calibration autorisent des mesures jusqu'à 1 µm. Au-delà, la surface spécifique est largement sous-estimée. Les temps de résolution sont beaucoup plus courts que pour l'épiphaniomètre, de l'ordre de la seconde. D'un autre côté, la limite de détection est située aux alentours de 1 µm²/cm³. Cet appareil reste toutefois efficace pour des mesures à l'émission et dans l'air ambiant des centres urbains.

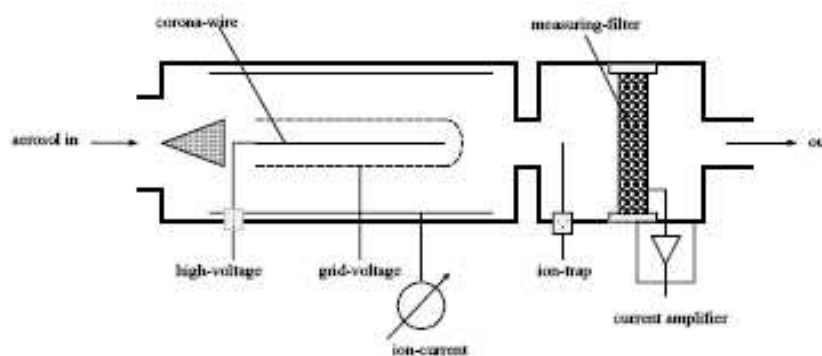


Figure 26 : Diffusion Charger (Burtscher, 2001)

29 La surface active est la partie de la surface totale qui est en contact avec les ions radioactifs et sur laquelle les ions sont susceptibles de s'adsorber.

Il s'agit donc d'une approximation de la surface totale. La relation entre surface active et surface totale varie en fonction de la taille de la particule.

30 On parle aussi de « diffusion charging sensor » ou de « diffusion charging »

31 Electromètre : appareil de mesure scientifique permettant la mesure ou la mise en évidence de la charge électrique d'un corps.

Dans leur rapport, Kittelson et al. (2002) ont comparé les performances respectives de l'épiphaniomètre et du DC dans leur mesure de la concentration surfacique. On peut distinguer trois situations :

- Régime moteur de transition : L'épiphaniomètre exige un temps de résolution trop long que pour mesurer la surface dans un aérosol aux propriétés changeantes. A l'inverse, le DC est plus adapté à ce type de situation, grâce à son temps de réponse plus rapide.
- Régime moteur constant : Dans ce cas, l'épiphaniomètre et le DC s'équivalent et ont montré de bonnes corrélations entre leurs résultats.
- Mesure à l'immission : La plus grande sensibilité de l'épiphaniomètre rend cet appareil plus approprié pour la mesure de concentration dans l'air ambiant. Il est donc idéal pour des études d'exposition sur les lieux de travail.

Néanmoins, les deux appareils ont montré des difficultés (saturation du signal pour l'épiphaniomètre et rupture dans le cas du DC) lors de l'analyse d'aérosol à hautes concentrations en particules. Des taux de dilution supérieurs doivent être appliqués dans certains cas ce qui posent des problèmes de comparabilité des mesures.

Dans le **détecteur photoélectrique d'aérosol** (*Photoelectric Aerosol Sensor*) ou **PAS** (Burtscher & Siegmann, 1993), l'aérosol neutralisé est irradié par des rayons ultraviolets. Se produit alors une émission d'électrons qui transforme les particules en ions positifs. Les électrons sont ensuite rapidement éliminés par un champ électrique. Les particules positives sont alors récupérées sur un filtre et le courant électrique résultant est mesuré par un électromètre. La mesure est proportionnelle à la surface des particules. La charge résultante des particules dépend de la surface mais aussi de la composition de la particule selon un coefficient (*material coefficient*) qui varie en fonction de la teneur en carbone élémentaire et en HAP adsorbés. Le PAS est en fait initialement utilisé pour déterminer la concentration en HAP adsorbés sur les particules mais ce système ne permet pas une quantification individuelle des HAP, comme cela est aujourd'hui requis dans la législation européenne. Il reste néanmoins utilisé pour le dosage des HAP dans certaines études. Le rendement photoélectrique est plus faible lorsque les particules sont riches en carbone élémentaire et plus fort lorsque ce sont les HAP qui dominent. L'intensité du signal ne sera donc pas le même en fonction du contexte et le PAS doit être calibré pour tenir compte de ces variations et ainsi rendre les mesures comparables (Kittelson et al., 2002). Seules les particules de diamètre inférieur au micromètre peuvent être irradiées efficacement. Les particules plus larges sont éliminées en amont. Cet appareil permet une mesure continue de la surface avec un temps de résolution de l'ordre de la seconde. La limite de détection est située vers $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Le PAS peut être utilisé pour des mesures sur les lieux de travail (Przybilla et al., 2002).

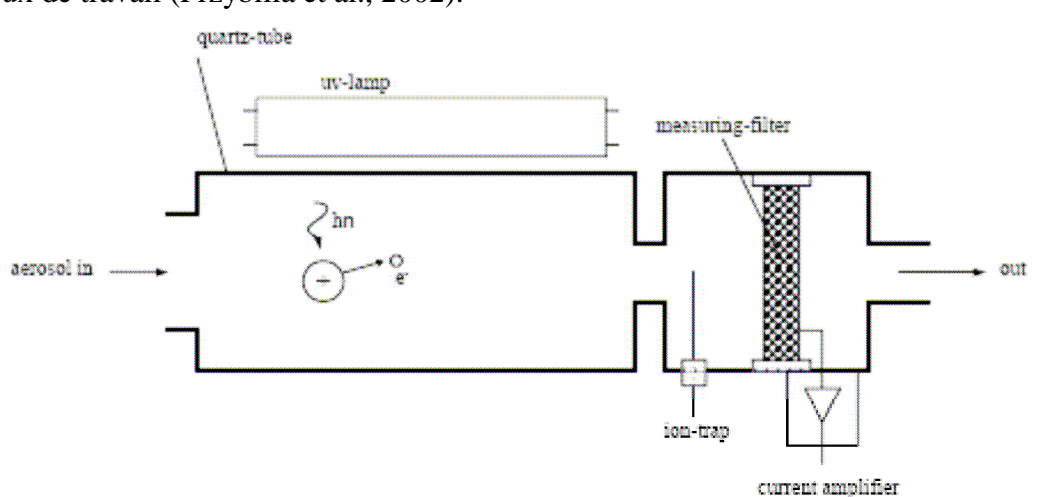


Figure 27 : Schéma d'un détecteur photoélectrique d'aérosol (Burtscher, 2001)

Le **NanoMet** est un instrument qui utilise en parallèle deux détecteurs, à savoir un DC et un PAS, combinés à un système de dilution à disque rotatif (Kasper et al., 2000). La différence principale entre les deux détecteurs est que la charge électrique résultante est uniquement proportionnelle à la surface active dans le cas du DC alors que la charge est également proportionnelle à un coefficient dépendant de la composition de la particule dans le cas du PAS. En conséquence, la différence entre la charge résultante mesurée par les deux instruments correspond à ce coefficient. Celui-ci a été déterminé pour des aérosols de sources différentes (moteur diesel, moteur à essence, cigarette, etc.). Dès lors, le NanoMet peut aussi bien mesurer les propriétés surfaciques globales d'un aérosol de type inconnu que distinguer de faibles variations dans un aérosol connu et faire le lien avec des changements de composition des particules. Dans le cas d'émission d'un moteur diesel, le rapport entre la mesure du PAS et du DC permet de voir, par exemple, si la nucléation des composés volatils a lieu ou pas. Ce système de mesure est surtout efficace pour des particules de 10 nm à 1 µm avec un temps de résolution de l'ordre de la seconde.

4.3.2.2 Caractérisation de la distribution granulométrique des particules

Analyse en fonction de la mobilité des particules

L'instrument le plus souvent cité pour la mesure de la distribution granulométrique des particules dans la fraction nanométrique est le **granulomètre** ou **SMPS** (*Scanning Mobility Particle Sizer*). Le SMPS est capable de mesurer la distribution granulométrique d'un aérosol de 3 nm jusqu'à approximativement 800 nm, en terme de diamètre de mobilité des particules.

Les particules sont chargées électriquement en traversant un nuage ionique formé à partir d'une source radioactive (^{85}Kr), jusqu'à atteindre une distribution de charge uniforme. L'ionisation des particules est surtout efficace pour les particules nanométriques car, au-delà de cette taille, des problèmes de charges multiples peuvent apparaître à la surface des particules et fausser ainsi les résultats. Cette constatation explique les limites de détection du système (3 à 800 nm). L'aérosol polydispersé passe alors dans une colonne de classification appelée « **analyseur différentiel de mobilité** » ou **DMA** (*Differential Mobility Analyser*) qui consiste en une tige métallique à haute tension entourée par un cylindre concentrique relié au sol (figure 28). Un flux laminaire d'air dépourvu de particules circule le long de la tige centrale. Les particules sont soit attirées, soit repoussées par la tige centrale et, ce, à des taux différents en fonction de la mobilité électrique de chaque particule. Les particules qui ont un certain diamètre de mobilité sont récupérées via une ouverture à la base de la tige centrale. Ces particules ont toutes le même diamètre de mobilité et forment ainsi un aérosol monodispersé. Elles sont ensuite envoyées dans un CPC ou un électromètre où elles sont comptées pour déterminer la concentration en nombre pour la taille sélectionnée. En balayant en continu le voltage de la tige centrale³², des particules de diamètre de mobilité variable peuvent être sélectionnées successivement, menant ainsi à la détermination de la distribution granulométrique en nombre des particules.

³² Le DMPS (*Differential Mobility Particle Sizer*) permet de faire un balayage discontinu du voltage du DMA par des sauts de tension successifs. Mais, cet instrument est beaucoup moins avantageux que le SMPS car, même s'il y a un gain de précision, les temps de mesure sont considérablement plus longs (jusqu'à 20 minutes).

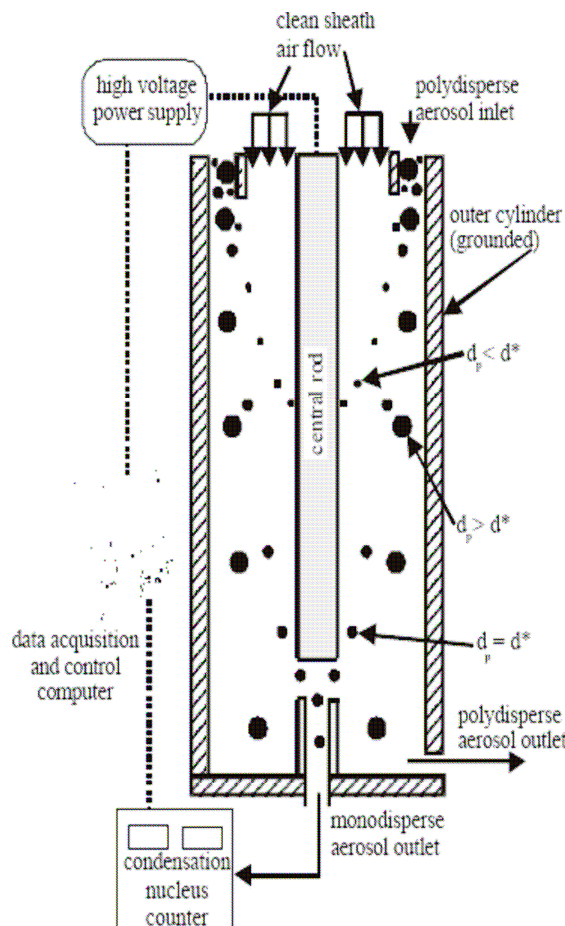


Figure 28 : Schéma d'un granulomètre ou SMPS

Le SMPS peut également servir à la mesure de la concentration surfacique d'un aérosol. Cet instrument présente, en effet, l'avantage d'effectuer sa mesure en fonction du diamètre de mobilité des particules. Celui-ci est plus ou moins équivalent au diamètre de la surface projetée³³. La transformation de la distribution granulométrique en surface projetée moyenne pour l'aérosol est dès lors possible. Lorsque des électrodes concentriques cylindriques sont utilisées, la surface active des particules est directement proportionnelle au voltage appliqué entre les électrodes, ce qui permet la détermination aisée de la surface active à partir des mesures effectuées par le SMPS (Ku & Maynard, 2005). Cependant, on déplore un manque de standardisation de ce type de mesure de surface empêchant une comparaison réelle entre les mesures disponibles (Kittelson et al., 2002). Cette technique de mesure de la surface est cependant inadaptée dans le cas des particules diesel qui sont généralement caractérisées par une porosité élevée. La surface projetée des particules sous-estime largement la surface active réelle.

TSI Incorporated fabrique diverses configurations du SMPS qui couvrent des ordres de grandeur de 3 à 150 nm et de 7 à 1000 nm avec des limites de concentration situées entre 10^4 et 10^9 particules/cm³. La mesure de distribution granulométrique nécessite entre 1 et 2 minutes en fonction de la concentration de l'aérosol. Son utilisation en conditions réelles, comme lors d'études impliquant la poursuite de véhicules sur route, est limitée par le temps de résolution, par le poids et la taille de l'instrument mais aussi à cause de la relative fragilité du CPC.

Une solution envisageable pour réduire le temps de résolution est de maintenir le voltage du DMA à un niveau constant pour sélectionner en continu la même fraction particulaire. Cela permet de réduire les temps de mesure à quelques secondes mais on limite l'information à une petite fraction granulométrique de l'aérosol. On peut envisager de placer plusieurs DMA-CPC en parallèle, chaque

33 Le diamètre de la surface projetée est défini comme étant le diamètre d'une sphère de même surface projetée que la particule analysée.

système mesurant une fraction spécifique. L'ensemble aboutit à une estimation de la distribution globale, mais le coût d'un tel système est très élevé et reste donc peu utilisé. Chen et al. (1997) ont développé un **Nano-DMA** dans lequel le principe est optimisé pour mesurer la distribution des particules de taille nanométrique. Ceci est simplement obtenu en limitant le balayage des voltages à ceux correspondant aux nanoparticules et en adaptant l'instrument afin de réduire au maximum les pertes particulaires et les temps de résidence. Pour des particules de 3 à 50 nm, la mesure est réalisée avec précision en plus ou moins 10 secondes.

Outre des problèmes de temps de résolution, le SMPS semble également poser problème lors de la mesure d'un aérosol de concentration faible, surtout lorsque les particules ont un diamètre inférieur à 100 nm. De même, les mesures du SMPS sont sujettes à une certaine inconstance en fonction des conditions de mesure (taux de dilution, débit d'entrée, temps de balayage des voltages,...) ce qui pose la question de la fiabilité et de la reproductibilité des résultats (OICA, 2003).

L'**EEPS** (*Engine Exhaust Particle Sizer*³⁴) est un autre instrument mesurant la distribution granulométrique des particules sur base de leurs propriétés de mobilité de manière similaire au SMPS (figure 29). L'aérosol pénètre dans un premier temps dans un cyclone permettant la sélection spécifique des particules de moins d'1 µm. Les particules passent ensuite dans deux DC placés en série. Dans le premier, les particules sont exposées à un chargeur négatif qui réduit le nombre de particules chargées positivement et évite ainsi la surcharge dans le second DC. Dans le second, un chargeur positif confère aux particules une charge électrique positive connue. Les particules sont guidées ensuite dans la colonne de classification qui consiste en 22 électromètres et une tige centrale divisée en trois compartiments séparés chacun maintenu à un niveau de voltage différent (85, 470 et 1200 volts). Les petites particules se déposent dans les compartiments supérieurs alors que les particules plus grandes se déposent dans les compartiments inférieurs.

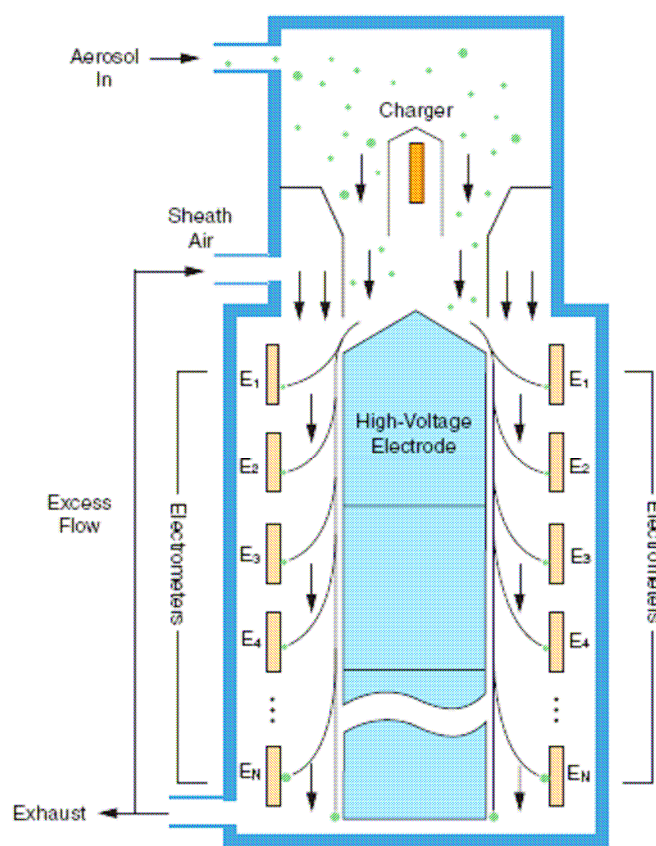


Figure 29 : Schéma et exemple d'un Engine Exhaust Particle Sizer (www.tsi.com)

34 On parle aussi de Fast Mobility Particle Sizer.

L'EEPS couvre des ordres de grandeur de 5,6 nm à 560 nm et mesure la distribution granulométrique en fonction du nombre de particules avec un temps de résolution de 200 ms. Ce faible temps de résolution fait de l'EEPS une alternative intéressante au SMPS. De plus, l'EEPS est beaucoup moins sujet à des pertes de particules. Abdul-Khalek (2005) a observé des différences dans les résultats fournis par les deux instruments. Il semble en effet que l'EEPS donne des concentrations plus élevées pour les particules de diamètre inférieur à 100 nm et des concentrations plus faibles pour les particules supérieures à 100 nm. Le mode avec lequel les particules sont chargées électriquement dans l'appareil peut expliquer ces différences.

Une méthode récente pour la mesure de la distribution granulométrique en fonction de la masse des particules consiste en la combinaison d'un **analyseur APM** (*Aerosol Particle Mass Analyzer*) avec un DMA. L'APM est un instrument développé initialement par Ehara et al. (1996), puis par McMurry et al. (2002). Il est composé de deux électrodes cylindriques de diamètres différents en rotation autour d'un axe commun à la même vitesse angulaire. Les particules chargées en amont sont injectées de manière axiale dans l'espace annulaire situé entre les deux électrodes et tournent à la même vitesse angulaire que celles-ci. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les particules subissent au cours de leur trajectoire les effets exactement opposés de la force électrique et de la force centrifuge (figure 30).

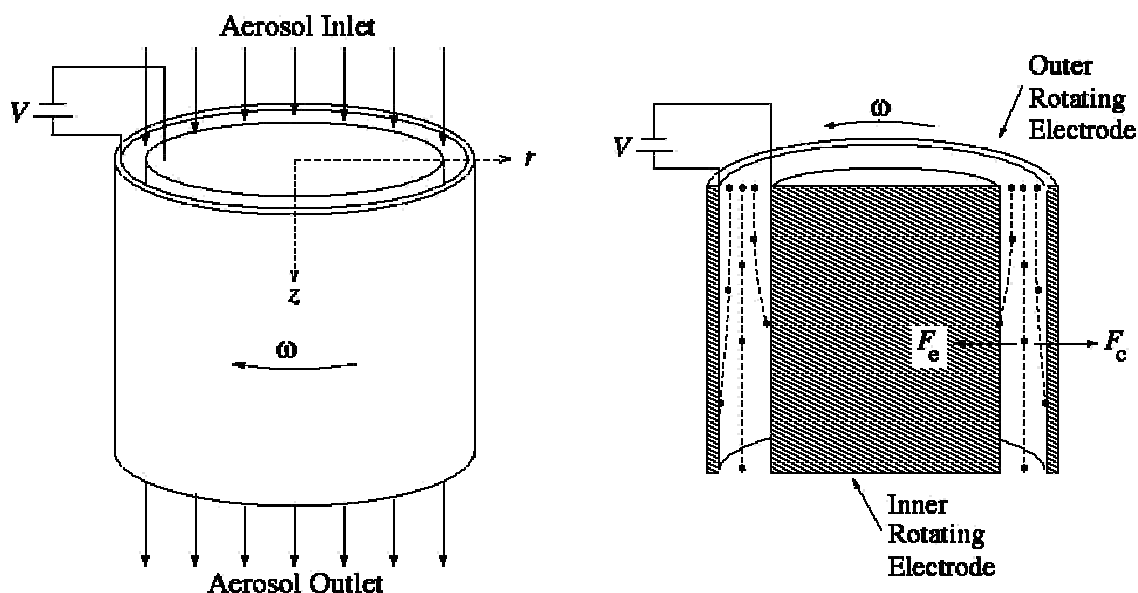


Figure 30 : Schéma d'un analyseur APM (Ehara et al., 1996)

Cette configuration conduit à ce que seules les particules d'un rapport masse sur charge donné traversent le système jusqu'à un détecteur situé en sortie (par exemple, un CPC ou un électromètre). En sélectionnant en amont de l'APM des particules de mobilité donnée, il est possible de mesurer la masse en faisant varier le champ électrique dans l'APM.

L'APM classe donc les particules en fonction de leur masse en équilibrant des forces électriques à des forces centrifuges. Le DMA fonctionne plus ou moins selon le même principe et classe les particules en fonction de leur taille en équilibrant des forces d'attraction et de répulsion électriques. En sélectionnant, en amont de l'APM, des particules de mobilité électrique connue au moyen d'un DMA, il est possible d'obtenir une distribution granulométrique des particules en fonction de leur masse avec un temps de résolution relativement court. Selon Park et al. (2003), cette méthode de mesure de la masse des particules pourrait constituer une alternative plus précise à la mesure

massique au moyen d'un filtre. En effet, des phénomènes de volatilisation ou d'adsorption peuvent affecter la précision des mesures sur filtre alors que l'APM mesure directement les particules en suspension dans l'air. La relation masse-mobilité peut également servir à la détermination de la densité des particules (McMurry et al., 2002).

La **batterie de diffusion** ou **DB** (*Diffusion Battery*) classe les particules en fonction de leur coefficient de diffusion. Les phénomènes de diffusion étant plus actifs pour les particules de petite taille, cette méthode permet surtout d'analyser efficacement les particules de taille inférieure à 100-300 nm. Le dépôt des particules par diffusion est fonction du diamètre de mobilité. En mesurant les taux de déposition par diffusion dans des conditions variables, on peut obtenir la distribution granulométrique des particules.

On distingue deux types de batteries de diffusion :

- *En série* : la batterie de diffusion en série consiste en une suite de chambres de diffusion où chaque étape présente une longueur de diffusion plus longue que l'étape précédente. Les particules les plus fines se déposent en premier et les plus grandes en dernier. Chaque étape est liée à un CPC qui compte les particules déposées. Les résultats sont donc obtenus en terme de distribution granulométrique en nombre.
- *En parallèle* : Dans ce cas-ci, les chambres de diffusion sont placées en parallèle avec des longueurs de diffusion croissantes. Un filtre en aval de chaque chambre récolte les particules qui peuvent la traverser. Ces filtres peuvent alors être pesés ou analysés pour déterminer la distribution granulométrique en masse. Contrairement au système en série, les mesures en continu ne sont pas possibles.

L'avantage de la mesure en fonction de propriétés de diffusion est qu'elle permet une certaine similarité avec ce qui se produit réellement lors du dépôt des fines particules dans les poumons. Par contre, la méthode est peu sensible et réagit mal aux concentrations faibles telles que celles que l'on peut rencontrer dans l'air ambiant. De plus, on rapporte certaines erreurs lors de la conversion des données (Kittelson et al., 1998).

Analyse en fonction du diamètre aérodynamique des particules

Les **impacteurs en cascade** sont les instruments les plus couramment utilisés pour déterminer la distribution granulométrique des particules en fonction de leur diamètre aérodynamique (figure 31). La distribution granulométrique en fonction de la masse est généralement obtenue par analyses gravimétriques des particules déposées à chaque étage. Chaque étage consiste en un orifice et une plaque d'impaction. Lorsque le flux rentre dans un des étages par l'orifice, il subit un changement de direction à 90°. En raison de leur plus grande inertie, les particules au-delà d'une certaine taille rentrent en collision avec la plaque d'impaction et y restent figées, alors que les plus petites particules, de plus faible inertie, suivent le flux d'air jusqu'à l'étage inférieur suivant. Les dimensions de l'orifice, la position de la plaque et la pression appliquée définissent le diamètre limite des particules sélectionnées à chaque étage. Certains impacteurs en cascade ont des limites de détection inférieures proches des 10 nm. Un des avantages principaux de ce type d'instrument est qu'il permet d'obtenir des distributions granulométriques pour l'ensemble des ordres de grandeur, contrairement au SMPS ou au EEPS qui sont limités à certains ordres. Par contre, les mesures nécessitent des analyses *off-line* pour déterminer la masse accumulée sur chaque plaque. Le temps d'échantillonnage peut être relativement long étant donné que l'accumulation de matériel doit être suffisante dans les étages inférieurs pour permettre de détecter les changements de masse sur les plaques d'impaction. Il n'y a donc pas de mesures continues possibles.

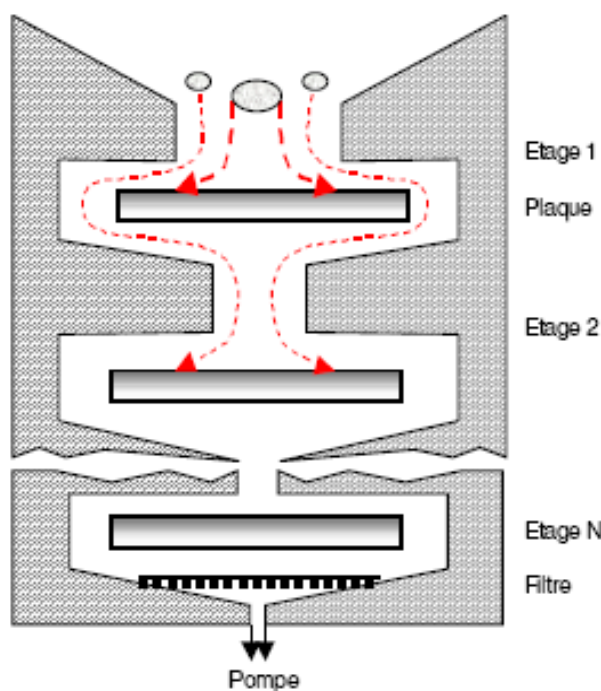


Figure 31 : Schéma de principe d'un impacteur en cascade (INERIS, 2004)

Afin de pouvoir déterminer la distribution granulométrique des particules nanométriques, il faut nécessairement collecter suffisamment de matériel dans les étages les plus bas pour permettre une bonne quantification, tout en évitant des surcharges dans les étages supérieurs. En effet, des surcharges peuvent modifier les caractéristiques de sélection et augmenter le risque que des particules soient remises en suspension et entraînées vers des étages inférieurs. Une approche courante pour éviter les problèmes de surcharge est l'utilisation de plaques à micro-orifices multiples ou l'utilisation de plaques d'impaction rotatives. Le **MOUDI** (*Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor* ; Marple et al., 1991) est un impacteur en cascade de 8 à 13 étages successifs³⁵ dont les derniers étages inférieurs sont munis de plaques d'impaction à micro-orifices. La déposition est rendue uniforme grâce à des plaques d'impaction rotatives. Le MOUDI est un instrument utile puisqu'il permet de déterminer la distribution granulométrique en fonction de la masse pour tous les ordres de grandeur. Cependant, il ne fournit aucune information sur la distribution en nombre et son fonctionnement n'autorise pas de mesure en temps réel. Il est à noter qu'il existe également un **Nano-MOUDI** adapté aux mesures spécifiques dans la fraction nanométrique avec 3 étages successifs (32 nm, 18 nm et 10 nm).

L'impacteur **ELPI** (*Electrical Low-Pressure Impactor*) est un instrument couramment employé pour déterminer la distribution en nombre des particules en temps réel (Keskinen et al., 1992). L'ELPI détermine, en théorie, le nombre de particules pour un diamètre aérodynamique de 7 nm à 10 µm. En pratique, des pertes importantes sont à déplorer dans les fractions très fines et très grossières ce qui entraînent de nombreuses incertitudes pour ces fractions. Les limites de détection sont plutôt situées entre 30 nm et 2,5 µm. Contrairement aux impacteurs traditionnels, l'ELPI confère aux particules une charge électrique avant leur entrée dans l'impacteur proprement dit. La colonne d'impaction compte 13 étages³⁶ et chacun des 12 derniers étages est isolé et couplé à un électromètre qui détecte le courant électrique des particules qui se sont déposées. Ce courant est ensuite converti en une concentration en particules pour chaque ordre de grandeur. Si l'efficacité

35 18 µm, 10 µm, 5.6 µm, 3.2 µm, 1.8 µm, 1 µm, 560 nm, 320 nm, 180 nm, 100 nm, 56 nm, 32 nm, 18 nm, 10 nm en terme de diamètre aérodynamique.

36 Les limites de détection de chaque étage sont classiquement : 10.54 µm, 6.94 µm, 4.33 µm, 2.67 µm, 1.75 µm, 1.08 µm, 698 nm, 433 nm, 283 nm, 187 nm, 119 nm, 63 nm et 37 nm. Certains ELPI peuvent aller plus bas mais avec plus d'incertitudes pour les particules inférieures à 30 nm.

d'ionisation en fonction du diamètre aérodynamique est connue, les données fournies par l'ELPI peuvent être interprétées en terme de distribution en nombre des particules. Cette méthode permet de réaliser une mesure rapide de la distribution granulométrique avec un temps de résolution de 2 secondes. La sensibilité élevée de l'instrument autorise des mesures en temps réel de la concentration ambiante.

Comme c'est le cas pour le DC, la charge électrique est proportionnelle à la surface active des particules. Dès lors, les mesures prises par les électromètres de chaque étage peuvent être intégrées pour en déduire la surface active totale de l'aérosol. De plus, si la densité des particules en fonction de la taille est connue, des données en temps réel peuvent être obtenues sur la distribution en masse des particules. Si ce n'est pas le cas, les mesures de masse doivent se faire selon la même méthode que pour les impacteurs classiques. Tout en permettant des mesures *on-line* de l'aérosol, l'ELPI permet aussi de disposer d'échantillons de particules pour des analyses chimiques *off-line*.

Maricq et al. (2000) ont comparé les performances de l'ELPI et du SMPS dans leur capacité de caractérisation de la matière particulaire à l'émission, dans le cas d'un régime constant et dans le cas d'un régime de transition d'un moteur diesel. Il faut remarquer que les deux instruments ne mesurent pas la même propriété physique des particules : l'ELPI mesure le diamètre aérodynamique et le SMPS mesure le diamètre de mobilité. Néanmoins, ces auteurs rapportent une bonne concordance entre les distributions granulométriques en régime constant, mis à part pour l'étage de 37 nm de l'ELPI qui surestime le nombre de particule jusqu'à un facteur de deux par rapport au SMPS. Cette différence a peu d'impacts en cas de mesures massiques mais cela peut évidemment entraîner des divergences plus larges pour des mesures surfaciques ou en nombre. Dans le cas de régime de transition, l'ELPI présente l'avantage de fournir des données en temps réel, alors que le SMPS doit être calibré pour déterminer un intervalle d'ordre de grandeur fixe et plusieurs tests successifs doivent être menés pour obtenir la distribution granulométrique complète pour l'ensemble de l'aérosol. Kittelson et al. (2002) indique que la limite de détection inférieure de 30 nm de l'ELPI est trop élevée que pour permettre la quantification des particules nanométriques produites en grande quantité par les moteurs de technologie récente. Ces auteurs ont rencontré de nombreux problèmes de distorsion des mesures enregistrées par l'ELPI en raison des grandes quantités de particules inférieures à 30 nm émises par les moteurs diesel testés.

4.3.2.3 Analyse chimique on-line

Il existe un ensemble d'instruments réalisant la spéciation chimique des particules en temps réel et en fonction de la taille. La majorité de ceux-ci utilisent la spectrométrie de masse comme méthode d'analyse principale.

Bien qu'il y ait quelques divergences dans le fonctionnement et les méthodes d'analyse de ces instruments, il est possible de dégager quelques caractéristiques communes. Tout d'abord, l'échantillon d'aérosol traverse un compartiment dans lequel l'air est éliminé et un faisceau de particules est formé au moyen d'une série de lentilles aérodynamiques. Ensuite, la vitesse de chacune des particules est mesurée et il en est déduit son diamètre aérodynamique. Ceci peut être obtenu soit en mesurant le temps de parcours des particules entre deux rayons, soit en sélectionnant les particules avec une vitesse spécifique au moyen d'un hacheur optique (*beam chopper*). Puis, chaque particule est vaporisée et ensuite ionisée. Pour ce faire, on fait appel soit à une surface chauffée pour désorber les espèces chimiques de la surface des particules qui sont ensuite ionisées par des électrons ou par des méthodes chimiques, soit à un laser qui désorbe et ionise les espèces chimiques en une seule étape (« *Laser Desorption-Ionization* » ou LDI). Enfin, les ions sont analysés par spectrométrie de masse.

Il existe actuellement deux instruments de spectrométrie de masse disponibles à la vente. Il s'agit de l'**Aerosol Mass Spectrometer** ou **AMS** (Jayne et al., 2000) et l'**Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer** ou **ATOFMS** (Noble & Prather, 1998) tous deux produits aux Etats-Unis. Le premier fonctionne par désorption thermique et ionisation électronique (figure 32) alors que le second désorbe et ionise les espèces chimiques au moyen d'un laser LDI (figure 33). Ces deux instruments se différencient notamment par leurs limites de détection et leur sensibilité : 40 nm à 2 µm avec une concentration minimum de l'ordre de 0,01 µg/m³ pour l'AMS contre 300 nm à 10 µm avec une concentration minimum inférieure à 0,001 µg/m³ pour l'ATOFMS. L'AMS est donc mieux adapté à la détection des nanoparticules mais est moins sensible que l'ATOFMS. Un autre inconvénient important pour les deux appareils est leur poids et leur volume conséquent même si l'AMS reste moins encombrant que l'ATOFMS. Ils permettent tous les deux une analyse en temps réel de la taille et de la composition chimique des particules.

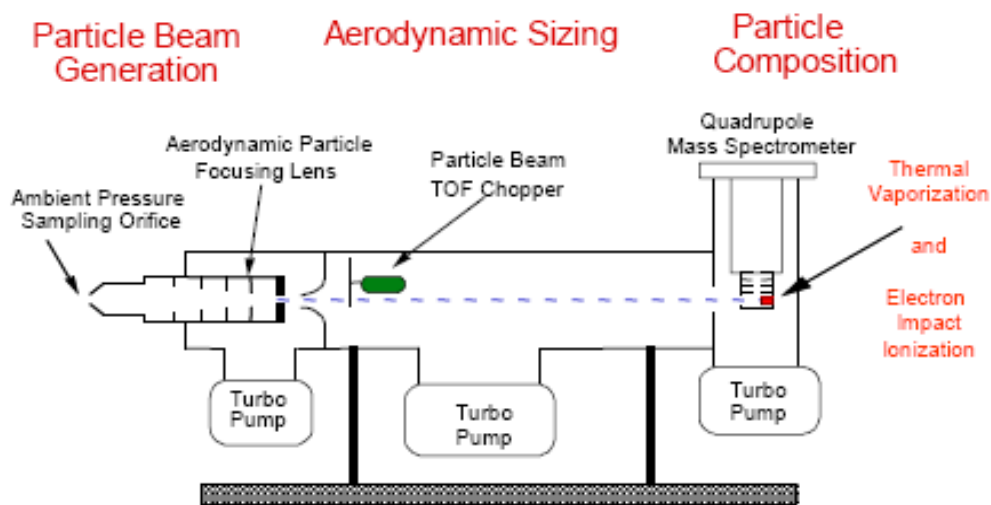


Figure 32 : Schéma d'un Aerosol Mass Spectrometer (Jayne et al., 2000)

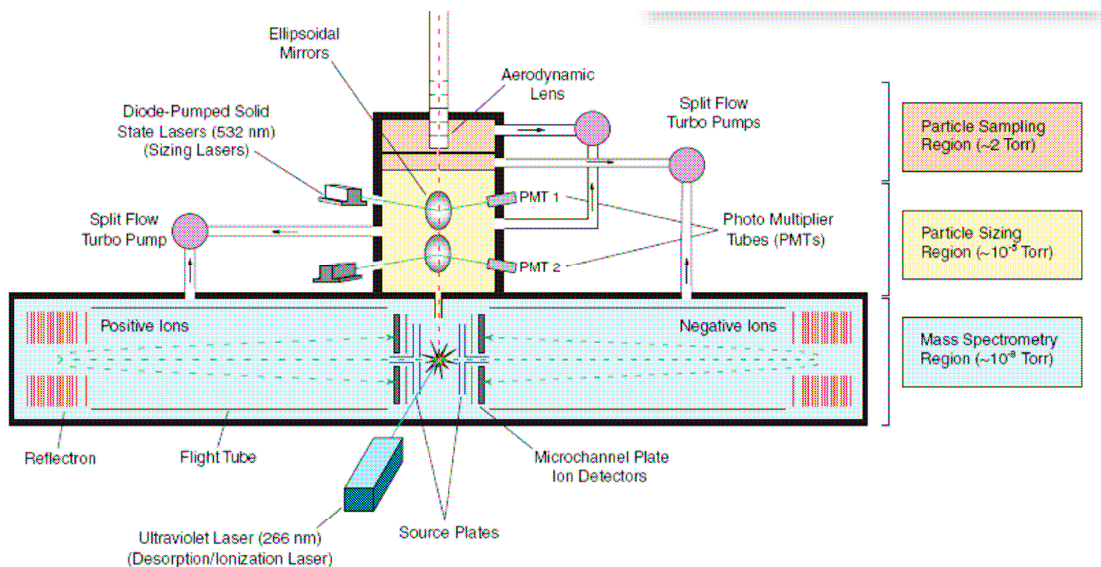


Figure 33 : Schéma d'un Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer (www.tsi.com)

Il existe également d'autres types d'instrument de spectrométrie de masse développés par des laboratoires de recherche³⁷. Certains de ces instruments ont été utilisés spécifiquement pour l'analyse des particules émises par des moteurs diesel. Citons, par exemple, le **Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer** ou **TDPBMS** (Ziemann et al., 2002) qui fonctionne selon le même principe que l'AMS, à savoir une désorption thermique suivie de l'ionisation par des électrons. Une différence notable entre le TDPBMS et l'AMS est que le vaporisateur peut être refroidi de telle sorte que les particules peuvent être récoltées et analysées dans des conditions de température variables. Cette méthode permet d'analyser les composants en fonction de leur volatilité ce qui est particulièrement intéressant pour les nanoparticules. Le TDPBMS reste néanmoins moins sensible que l'AMS et son usage est limité aux analyses en laboratoire. Un autre instrument fréquemment cité est le **Single Particle Mass Spectrometer** ou **SPMS**³⁸ (Reents & Ge, 2000) fonctionnant comme l'ATOFMS grâce à un laser LDI. La différence principale réside dans le mode de détermination de la taille des particules. En effet, l'ATOFMS utilise une méthode de dispersion de la lumière pour déterminer le diamètre des particules. Or, en deçà d'un certain diamètre, la méthode n'est plus efficace ce qui explique la limite de détection inférieure de l'ATOFMS de 300 nm. Dans le cas du SPMS, le spectre de masse de chaque particule est utilisé pour estimer son diamètre ce qui permet de réduire la limite de détection à 30 nm. Mais, la faible sensibilité du SPMS ne garantit pas son efficacité dans l'air ambiant et son emploi est restreint aux mesures en laboratoire.

4.3.2.4 Analyse individuelle des particules

L'analyse individuelle *off-line* des particules constitue un outil intéressant qui permet d'obtenir des données sur la taille, la morphologie, la structure et, dans certains cas, la composition des particules. La microscopie électronique est largement utilisée aujourd'hui pour caractériser les particules de taille nanométrique et peut se combiner avec un ensemble de méthodes analytiques pour réaliser une spéciation chimique des particules. Les désavantages de cette technique sont la nécessité d'employer des méthodes de collecte complexes, la préparation indispensable des échantillons, le maintien de conditions proches du vide et la durée des analyses.

Deux techniques principales sont disponibles : la **microscopie électronique à transmission** (TEM) et la **microscopie électronique à balayage** (SEM). Cette dernière permet une approche plus simple de la préparation et de l'analyse des échantillons et fournit des images des particules avec une résolution spatiale allant jusqu'à 5-10 nm pour les instruments conventionnels et jusqu'à 1 nm pour des appareils plus complexes. L'image des particules est obtenue en balayant l'échantillon au moyen d'un fin faisceau d'électrons. Dans le cas de la TEM, des électrons sont transmis à travers l'échantillon pour former une image mais cette approche est plus complexe et requiert une préparation plus longue des échantillons. Cependant, elle permet une résolution spatiale plus fine que la SEM pouvant aller jusqu'à 0,2 nm. Ces deux techniques peuvent également fournir des données sur la surface de l'aérosol. En effet, l'image en deux dimensions qui est obtenue correspond à la surface projetée des particules. De même, ces images peuvent également être utilisées pour déterminer la distribution granulométrique en nombre, mais cette approche est beaucoup plus longue que celle proposée par le SMPS ou l'ELPI. La microscopie électronique est un outil très utile pour mieux connaître les propriétés chimiques et physiques des particules émises par des moteurs à combustion et leur usage est essentiellement expérimental.

37 Pour plus d'informations sur les différents instruments de mesure par spectrométrie de masse des particules :

<http://cires.colorado.edu/jimenez/ams.html>

38 Noter la similitude de l'acronyme avec le Scanning Mobility Particle Sizer ou SMPS

4.3.3 Le programme PMP et la norme Euro 5

Le programme de recherche européen PMP (*Particle Measurement Programme*) a été lancé en janvier 2001 sous l'égide de l'UNECE³⁹ (*United Nations Economic Commission for Europe*). Un des objectifs majeurs de ce programme est d'aboutir à une recommandation pour un nouveau système de mesure des PM, utilisable dans le cadre d'une nouvelle norme d'émission en terme de nombre de particules pour les utilitaires légers et les véhicules lourds dans l'Union européenne. Cette recommandation, une fois finalisée, sera intégrée dans le texte de proposition de la future norme Euro 5 (voir point 2.2). En effet, les limites d'émissions en masse de PM proposées dans la norme Euro 5 ne peuvent être atteintes qu'au moyen de filtres à particules. Des limites d'émission en terme de nombre permettraient d'éviter la possibilité que soient développés des filtres qui respectent les normes massiques tout en permettant l'émission d'un plus grand nombre de particules.

Plusieurs instruments de mesures ont été étudiés dans le cadre de ce programme PMP. Il s'agit du CPC pour la mesure de la concentration en nombre, de la QCM pour la mesure de la concentration en masse, du DMA pour la mesure de la distribution granulométrique et du DC pour la mesure de la concentration surfacique (Dickens et al., 2002). Les conclusions de ce rapport quant aux performances de ces instruments sont les suivantes :

- Le CPC semble être un instrument adapté aux mesures du nombre de particules émises par des moteurs à faible émission, notamment grâce à la bonne reproductibilité des mesures et ses limites de détection. Mais, le rapport fait état d'une trop grande dépendance de la mesure à la présence de nanoparticules. Or, le nombre de nanoparticules émises peut être très variable. Il est donc préférable de combiner au CPC un système permettant l'élimination des composés volatils afin de rendre les mesures plus stables.
- La QCM est mieux adapté aux faibles émissions massiques des moteurs diesel récents que la méthode de mesure sur filtre imposée aujourd'hui dans la norme Euro 4. Il n'est donc pas impossible que la proposition émise par le programme PMP inclue une modification dans la méthode de mesure massique des particules à l'émission en faveur de la QCM. Toutefois, des incertitudes persistent quant à la performance de cet instrument, notamment concernant des risques de saturation.
- Le DMA reste un instrument utile pour la mesure en temps réel de la distribution granulométrique des particules. Cependant, il ne semble pas que ce type d'informations soit encore utile dans le cadre de test de conformité des véhicules.
- Le DC apparaît comme un appareil intéressant dans le cadre de test de conformité. En effet, le paramètre mesuré étant la surface de l'aérosol, il est moins dépendant aux nanoparticules que l'est le CPC.

Le programme PMP est toujours en cours et n'a pas encore livré son rapport final. Néanmoins, on peut s'attendre à ce qu'il introduise une proposition de méthode de mesure du nombre de particules dans les discussions autour de la future norme Euro 5.

39 Voir www.unece.org

4.3.4 Résumé des différents instruments de mesure

Le tableau 9 résume les différents instruments de mesure détaillés au point 4.3.2. En accord avec les caractéristiques développées au point 4.1, les qualités et défauts de ces instruments sont évalués selon les critères suivants :

- Limites de détection
- Sensibilité
- Mesure à l'émission (E), à l'immission (I) et sur les lieux de travail (T) possible
- Mesure en période de transition possible
- Stabilité et reproductibilité de la mesure
- Facilité de calibration

Ces différents critères seront évalués selon une échelle de quatre valeurs, à savoir :

- + : bonne ou possible
- p : problématique
- - : mauvaise ou impossible
- ? : indéfinie

Tableau 9 : Résumé des instruments de mesure

Instrument	Quantité mesurée et principe de mesure	Ordres de grandeur	Lim. Détec.	Sensibilité	E - I - O	Transition	Stab., reprod.	Calibration	Remarques
TEOM	Masse totale Variation de la fréquence d'un élément oscillant	< 10 µm	+	+	E + I + T +	p	+	+	- La température du filtre favorise le passage en phase gazeuse des matériaux volatils. Appareil inadapté à la mesure des nanoparticules. - Mesure en continu possible mais trop lente pour des régimes de transition. - Appareil standard de mesure de la masse particulaire utilisé en RBC et en RW.
Absorption β	Masse totale Absorption de rayons β par la matière	< 10 µm	+	+	E + I + T p	p	+	+	- Même problème avec les matériaux volatils que le TEOM. Appareil inadapté à la mesure des nanoparticules. - Mesure en continu possible mais trop lente pour des régimes de transition. - Nécessite une source radioactive. Problématique pour mesures sur les lieux de travail. - Appareil standard de mesure de la masse particulaire utilisé en RW et en RF.
QCM	Masse totale Variation de la fréquence d'un élément oscillant	< 10 µm	+	p	E + I + T ?	p	+	+	- Limites de détection mieux adaptées aux mesures à l'émission des moteurs récents mais problème de sensibilité si piège à particules performants. - Mesure en continu possible mais trop lente pour des régimes de transition. - Nécessite des taux de dilution plus élevés que les autres instruments car problèmes de sursaturation. - Peut être intégré dans la norme Euro 5.

Instrument	Quantité mesurée et principe de mesure	Ordres de grandeur	Lim. Détec.	Sensibilité	E - I - O	Transition	Stab., reprod.	Calibration	Remarques
CPC	Nombre total Condensation d'alcool et détection optique	Dépend du type d'instrument : 3 nm – 10µm 1-10 ⁷ part./cm ³	+	+	E + I + T +	+	p	+	- Appareil le plus utilisé pour la mesure du nombre total de particules. Peut être intégré dans la norme Euro 5. - Comparaison difficile car instabilité des mesures par des phénomènes de nucléation/coagulation surtout dans les fractions fines. - Possibilité de chauffer pour éliminer les matériaux volatils et réduire l'instabilité des mesures mais mesures moins représentatives de l'aérosol réel. - Existe sous forme portable pour mesures sur les lieux de travail.
Méthode BET	Surface BET Adsorption N ₂ gazeux	< 1 µm	-	?	E p I p T -	-	?	+	- Procédé requérant beaucoup de matériel. Echantillonnage long et méthode coûteuse, inadapté pour mesures dans l'air ambiant. - Variations possibles en fonction de la porosité des particules et du substrat de récolte. - Méthode essentiellement utilisée en laboratoire.
Epiphaniomètre	Surface active Taux de liaison d'ions radioactifs	< 7 µm Lim. détect. : 0,003 µm ² /cm ³	+	+	E + I + T p	-	+	+	- Temps de résolution long et inadéquat pour mesures en régime de transition. - Haute sensibilité. - Nécessité de taux de dilution élevé pour mesures à l'émission. - Sources radioactives nécessaires. Peut poser problème pour mesures sur les lieux de travail.
Diffusion charger (DC)	Surface active Taux de liaison d'ions positifs	5 nm – 1 µm Lim. détect. : 1 µm ² /cm ³	+	+	E + I + T +	+	+	+	- Temps de résolution très court. - Sensibilité suffisante pour mesures dans l'air ambiant. - Utilisation simple et rapide. - Peut être intégré dans la norme Euro 5.

Instrument	Quantité mesurée et principe de mesure	Ordres de grandeur	Lim. Détec.	Sensibilité	E - I - O	Transition	Stab., reprod.	Calibration	Remarques
PAS	Surface active (+ carbone élémentaire et HAP adsorbés) Ionisation par rayons UV	< 1 µm Lim. détect. : 0,1 µg/m ³	+	+	E + I + T +	+	+	p	- Temps de résolution court et sensibilité suffisante pour mesures à l'immission. - Possibilité de mesures indirectes du contenu en carbone et en HAP des particules.
NanoMet	Surface active Combinaison en parallèle d'un PAS et d'un DC	10 nm – 1µm	+	+	E + I + T ?	+	+	?	- Temps de résolution court et bonne sensibilité. - Permet de suivre les changements de composition chimique d'un aérosol connu.
SMPS	Distribution granulométrique en nombre Distribution en fonction du diamètre de mobilité électrique	Dépend du type d'instrument : 3 nm – 1µm 10 ⁴ -10 ⁷ part/cm ³	+	+	E + I + T p	p	p	p	- Temps de résolution de ± 1 min. Trop long pour mesures en régimes de transition. - Mesures parfois inconstantes en fonction des conditions de mesure (taux de dilution, débit d'entrée, temps de balayage, etc.) - Sensibilité suffisante pour mesures à l'immission. - Possibilité de mesure indirecte de la concentration surfacique mais manque de standardisation et peu adaptée à la porosité des particules diesel. - Source radioactive nécessaire. Peut poser problème pour mesures sur les lieux de travail. - Possibilité de combinaison avec un Nano-DMA pour mesures spécifiques des fractions nanométriques.

Instrument	Quantité mesurée et principe de mesure	Ordres de grandeur	Lim. Détec.	Sensibilité	E - I - O	Transition	Stab., reprod.	Calibration	Remarques
EEPS	Distribution granulométrique en nombre Distribution en fonction du diamètre de mobilité électrique	5,6 nm-560 nm	+	+	E + I ? T ?	+	+	+	- Temps de résolution très court et bonne sensibilité. - Appareil surtout adapté aux mesures des fractions nanométriques. Pas de possibilité de caractérisation de l'aérosol dans son ensemble. - Utile surtout pour les mesures à l'émission en régime de transition.
DMA-APM	Distribution granulométrique en masse Distribution en fonction du diamètre de mobilité électrique	40 nm-500 nm	+	+	E + I ? T ?	+	?	+	- Temps de résolution court et sensibilité suffisante pour des mesures à l'immission. - Alternative intéressante à la mesure massique sur filtre car moins de phénomènes de volatilisation et d'adsorption. Mesures plus précises dans les fractions nanométriques. - Possibilité de mesure indirecte de la densité des particules.
Batterie de diffusion	Distribution granulométrique en nombre Distribution en fonction du diamètre de mobilité	5 nm – 300 nm	p	p	E + I p T ?	+/-	+	+	- Deux types de batteries : en série ou en parallèle. Pas de possibilité de mesures en continu avec le système en parallèle. - Analyse en fonction des propriétés de diffusion permet une bonne similarité avec les phénomènes de dépôt dans les conduits respiratoires. - Appareil peu sensible et inadapté aux concentrations faibles de l'air ambiant.

Instrument	Quantité mesurée et principe de mesure	Ordres de grandeur	Lim. Détec.	Sensibilité	E - I - O	Transition	Stab., reprod.	Calibration	Remarques
Impacteur en cascade	Distribution granulométrique en masse Distribution en fonction du diamètre aérodynamique	Dépend du type d'instrument : > 10 nm	p	+	E + I p T p	-	+	+	- Permet de déterminer la distribution granulométrique pour tous les ordres de grandeur. - Analyses <i>off-line</i> nécessaires et temps d'échantillonnage long. Pas de mesures en continu possibles. - Problèmes de surcharge possibles dans les étages supérieurs pouvant fausser les résultats.
MOUDI	Distribution granulométrique en masse Distribution en fonction du diamètre aérodynamique	10 nm – 18 µm	p	+	E + I p T p	-	+	+	- Même principe que l'impacteur en cascade. - Pas de mesures en continu possibles. - Moins de risque de surcharge que les impacteurs classiques. Meilleure fiabilité des résultats. - Nano-MOUDI pour mesures spécifiques dans la fraction nanométrique.
ELPI	Distribution granulométrique en nombre Distribution en fonction du diamètre aérodynamique	30 nm – 2,5 µm	+	+	E + I + T +	+	+	p	- Temps de résolution court et sensibilité élevée permettant des mesures à l'immission. - Incertitudes pour les particules très fines (< 30 nm) car pertes importantes. Peut être inadapté aux mesures à l'émission sur des moteurs de technologie récente. - Possibilité de mesures indirectes de la concentration surfacique. - Si densité des particules connues, possibilité de mesures de la distribution granulométrique en masse. - Echantillons disponibles pour analyses chimiques <i>off-line</i> .

Instrument	Quantité mesurée et principe de mesure	Ordres de grandeur	Lim. Détec.	Sensibilité	E - I - O	Transition	Stab., reprod.	Calibration	Remarques
AMS	Spéciation chimique des particules spectrométrie de masse par désorption thermique et ionisation électronique	40 nm – 2 µm Conc. minimum : 0,01 µg/m ³	+	+	E + I + T ?	+	?	+	- Mieux adapté aux fractions très fines que l'ATOFMS mais moins sensible. - Appareil volumineux, lourd et complexe. Pas adapté aux mesures sur les lieux de travail. - Résultats obtenus en temps réel.
ATOFMS	Spéciation chimique des particules spectrométrie de masse par désorption et ionisation par laser LDI	300 nm–10 µm Conc. minimum : 0,001 µg/m ³	p	+	E + I + T ?	+	?	+	- Moins bien adapté aux fractions très fines que l'AMS mais plus sensible. - Appareil volumineux, lourd et complexe. Pas adapté aux mesures sur les lieux de travail. - Résultats obtenus en temps réel.

Instrument	Quantité mesurée et principe de mesure	Ordres de grandeur	Lim. Détec.	Sensibilité	E - I - O	Transition	Stab., reprod.	Calibration	Remarques
TDPBMS	Spéciation chimique des particules spectrométrie de masse par désorption chimique et ionisation électronique	???	+	p	E + I p T p	+	?	?	- Conçu spécifiquement pour l'analyse d'aérosols émis par les moteurs diesel. - Possibilité d'analyse des composants chimiques en fonction de leur volatilité. - Peu sensible et complexe, surtout utilisé en laboratoire.
SPMS	Spéciation chimique des particules spectrométrie de masse par désorption et ionisation par laser LDI	30 nm – 2 µm	+	p	E + I p T p	+	?	?	- Conçu spécifiquement pour l'analyse d'aérosols émis par les moteurs diesel. - Limites de détection mieux adaptées aux nanoparticules que l'ATOFMS. - Peu sensible et complexe, surtout utilisé en laboratoire.

Instrument	Quantité mesurée et principe de mesure	Ordres de grandeur	Lim. Détec.	Sensibilité	E – I – O	Transition	Stab., reprod.	Calibration	Remarques
SEM	Taille, morphologie, structure, composition, surface, distribution granulométrique Microscopie électronique	Résol. spatiale : 2 – 5 nm mais jusque 1 nm possible	+	+	E – I – T –	-	+	?	- Préparation des échantillons plus simples que pour la TEM mais reste complexe et longue. - Image obtenue permet la mesure indirecte de la surface projetée totale des particules. - Possibilité de mesure indirecte de la distribution granulométrique en nombre mais long et complexe par rapport au SMPS ou à l'ELPI - Usage principalement expérimental.
TEM	Taille, morphologie, structure, composition, surface, distribution granulométrique Microscopie électronique	Résol. spatiale : 0,2 nm	+	+	E – I – T –	-	+	?	- Préparation nécessaire des échantillons. Opération longue et complexe. - Image obtenue permet la mesure indirecte de la surface projetée totale des particules. - Possibilité de mesure indirecte de la distribution granulométrique en nombre mais long et complexe par rapport au SMPS ou à l'ELPI - Usage principalement expérimental.

En résumé, on peut constater qu'il existe une certaine diversité d'instruments de mesure disponibles avec des performances et des applications différentes. Parmi ceux-ci, certains sont surtout utiles dans des recherches fondamentales en laboratoire alors que d'autres peuvent être utilisés pour des mesures à l'émission et/ou à l'immission et/ou sur des lieux de travail. Dans ces derniers, certains ont déjà été appliqués dans des tests de véhicules à l'émission ou lors de mesures à l'immission avec succès. D'autres sont encore au stade de prototype et nécessitent des améliorations avant de pouvoir être utilisés de manière fiable.

Si l'on analyse les différents instruments en fonction du paramètre mesuré et en fonction de leurs avantages et inconvénients, certaines conclusions peuvent être faites :

- *mesure massique* : Le TEOM et l'absorption β restent des instruments simples d'utilisation et fiables pour les mesures à l'immission, même s'ils tendent à provoquer la volatilisation des composés volatils adsorbés à la surface des particules.

Pour les mesures à l'émission, la méthode de mesure sur filtre est encore largement utilisée, notamment lors de test de conformité. Mais, les moteurs de technologie récente produisant de moins en moins de masse particulaire, il se peut que les limites de détection de cette méthode ne soit plus suffisante. Un appareil tel que la QCM pourrait constituer une alternative à l'avenir (selon le programme PMP) mais des problèmes de sursaturation restent à solutionner.

- *mesure en nombre* : Le CPC est incontestablement l'instrument le plus performant pour la mesure du nombre de particules. Sa sensibilité rend son utilisation possible tant pour des mesures à l'immission qu'à l'émission et des formes portables facilitent également la mesure sur les lieux de travail. Des problèmes de stabilité de la mesure peuvent être résolus en combinant le CPC à un système éliminant les composés volatils à l'origine de l'instabilité des résultats. Il est possible que son utilisation soit imposée pour des mesures du nombre de particules lors de test de conformité de véhicules en accord avec la future norme Euro 5. Mais, une proposition de protocole de mesure est toujours en attente.
- *mesure surfacique* : Parmi les instruments de mesure surfacique, le *diffusion charger* ou DC semble être le plus intéressant. D'utilisation simple et rapide, il peut être utilisé tant à l'émission qu'à l'immission et même sur les lieux de travail. Mais, ces limites de détection ne permettent pas une caractérisation globale de l'aérosol. L'épiphaniomètre peut caractériser l'aérosol dans son entièreté avec une plus grande sensibilité que le DC mais son temps résolution est beaucoup plus long. Cet appareil pourrait être plus utile pour des mesures à l'immission et sur des lieux de travail. Le DC pourrait être intégré dans un protocole de mesure à l'émission dans la future norme Euro 5.

Par sa complexité, la méthode BET est plutôt réservée aux applications en laboratoire. Le PAS et le NanoMet sont également des instruments plutôt destinés à la recherche expérimentale.

- *distribution granulométrique* : Le SMPS et l'ELPI sont les deux instruments dont l'utilisation est la plus documentée. Si le SMPS a un temps de résolution plus long que l'ELPI et une plus grande instabilité de la mesure, il permet une meilleure caractérisation du mode de nucléation de l'aérosol ce qui est indispensable pour des mesures à l'émission sur les moteurs les plus récents. L'ELPI reste un instrument très utile car, dans certaines conditions, il est possible d'avoir des données sur la distribution en masse et la surface de l'aérosol. De plus, des échantillons sont disponibles pour une analyse chimique.

L'EEPS est surtout utile pour les mesures à l'émission en régime de transition mais, son utilisation est encore peu documentée et des études supplémentaires peuvent être nécessaires. Le DMA-APM pourrait aussi être utile pour des mesures de la distribution

granulométrique en masse à l'émission, mais cet appareil est encore au stade de prototype et des études complémentaires ainsi que des améliorations sont encore attendues.

S'il semble peut probable que des normes impliquant la mesure de la distribution granulométrique puissent être imposées, ce paramètre fournit toutefois des informations utiles sur l'aérosol surtout à l'émission.

Les autres instruments cités (impacteurs en cascade, MOUDI et batterie de diffusion) sont essentiellement utilisés en recherche expérimentale.

- *spéciation chimique* : L'analyse de la spéciation chimique des particules est particulièrement utile pour améliorer notre connaissance des particules émises par les moteurs à combustion et auxquelles peut être exposée la population. L'objectif de ces mesures est donc surtout de mieux connaître la composition des particules et de mieux identifier les composés potentiellement nuisibles qu'elles peuvent contenir. L'utilisation de ces instruments est située bien en amont de la normalisation et contribue surtout à étoffer les données nécessaires à la détermination de valeurs limites à l'immission.
- *analyse individuelle* : Tout comme les instruments permettant la spéciation chimique des particules, la microscopie électronique utilisée pour l'analyse individuelle des particules a surtout pour objectif d'améliorer nos connaissances des particules, notamment au niveau de leur morphologie et de leur structure. Les données fournies par ces instruments ont donc surtout un intérêt scientifique. La microscopie électronique à transmission (TEM) est également utilisée dans certaines études pour vérifier la performance de certains instruments.

Des instruments performants existent donc pour la mesure de tout un ensemble de paramètres de l'aérosol particulaire et ce, tant à l'émission, à l'immission et sur les lieux de travail. Leur utilisation dans le cadre de contrôle du respect de normes nécessite encore de réaliser une certaine sélection parmi tous ces instruments et un accord sur des protocoles de mesure. Or, les processus de test utiles à cette sélection et les discussions nécessaires à cet accord peuvent être très longues, comme en témoigne le programme PMP qui, après plus de 5 ans, n'a pas encore pu fournir de proposition définitive pour la norme Euro 5.

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Depuis une dizaine d'années (Bagley et al., 1996), les preuves d'une émission accrue de particules par les moteurs diesel modernes se sont multipliées. En effet, il semble de plus en plus évident que si les moteurs modernes émettent moins de particules en masse (grâce notamment à des filtres à particules et à de meilleurs réglages du moteur), le nombre de particules émises peut augmenter dans certaines conditions par rapport aux moteurs de technologie plus ancienne et ce, surtout, dans les fractions fines des particules. S'ajoutent à cela des indices toxicologiques et épidémiologiques de la responsabilité des particules fines dans les effets néfastes sur les systèmes respiratoire et cardio-vasculaire associés à la pollution particulaire. Or, comme cela a été répété à plusieurs reprises dans ce texte, ces particules fines (particules ultrafines et nanoparticules) ne représentent qu'une proportion très faible de la masse particulaire totale émise par les moteurs diesel. Pourtant, les normes d'émission et d'immission sont toujours actuellement fixées en terme de masse de particules (PM_{10} et $PM_{2,5}$). Faut-il alors envisager de modifier ces normes pour intégrer plus efficacement les particules ultrafines et par quelle méthodologie ou au moyen de quels instruments peut-on s'assurer du respect de ces normes ?

L'objectif de ce texte était d'explorer les possibilités instrumentales et méthodologiques qui peuvent être à la disposition d'un législateur en vue de modifier sa gestion de la pollution particulaire pour mieux intégrer la problématique des particules fines. Ce mémoire s'inscrit dans une approche pluridisciplinaire de cette problématique et ses conclusions sont liées à deux autres mémoires réalisés sur le sujet traitant des effets sur la santé des fines particules en se basant sur les études toxicologiques et les données européennes.

Des institutions internationales telles que l'Union européenne et l'OMS reconnaissent la nécessité de revoir ces normes et de combiner des mesures en terme de nombre de particules aux mesures massiques. Toutefois, de nombreuses lacunes sont encore à déplorer dans les connaissances scientifiques que nous avons des particules ultrafines et des nanoparticules et il est nécessaire de combler certaines de ces lacunes avant d'envisager une nouvelle normalisation. De manière générale, on peut décliner les perspectives à moyen terme en trois objectifs :

- Produire de nouvelles connaissances sur les particules fines (mécanismes de formation, modes de transport dans l'air ambiant, niveau d'exposition, impacts sanitaires (études toxicologiques et épidémiologiques), etc.) ;
- Développer des méthodologies de mesures tant à l'émission qu'à l'immission se basant sur des instruments fiables et visant la mesure d'autres paramètres que la masse ;
- Etablir des normes sur base des nouvelles connaissances acquises et des méthodologies développées.

L'importance de ces objectifs varie en fonction que l'on se place dans une optique de mesures à l'émission ou à l'immission.

A l'émission

En ce qui concerne de nouvelles normes en matière d'émission, des avancées notables sont déjà en cours, comme on l'a vu avec le programme européen PMP. Celui-ci vise à émettre une proposition en vue d'intégrer dans la future norme Euro 5 (attendue pour 2010) des valeurs limites en terme de nombre de particules à l'émission. Il doit également développer une méthodologie de mesure du nombre de particules qui servira au contrôle du respect des futures normes Euro 5. Il semble que le compteur de particules à condensation ou CPC soit l'instrument retenu pour réaliser ces mesures.

Une des difficultés majeures qu'il faut souligner lors de la mesure du nombre de particules à l'émission est la recréation de conditions de dilution proches des conditions atmosphériques. En effet, les conditions de dilution peuvent considérablement modifier le nombre de particules émises, surtout dans le mode de nucléation. Il faut donc se rapprocher le plus possible d'une certaine réalité physique lors de la dilution de l'échantillon avant la mesure proprement dite. Mais, les conditions atmosphériques sont elles-même très variables et il est extrêmement complexe, voire impossible, de les reproduire lors de la mesure. Toutes mesures du nombre de particules incluant le mode de nucléation sera donc entachées soit d'une trop grande variabilité due à la présence de nanoparticules soit d'une trop faible représentativité des conditions réelles de dilution. Le compromis qui est proposé notamment dans les rapports du programme PMP est l'utilisation d'un système permettant l'élimination des composés volatils qui sont les susceptibles de faire varier la mesure. Il semble bien que cette approche fournisse des résultats beaucoup plus stables et donc plus fiables dans le cadre de test de conformité de véhicules. Une autre solution qui a également été envisagée dans le programme PMP est la mesure des émissions particulières en terme de surface au moyen d'un *diffusion charger* (DC). En effet, les mesures surfaciques sont beaucoup moins dépendantes des nanoparticules et sont dès lors beaucoup plus stables que des mesures en fonction du nombre.

Les moteurs diesel les plus modernes qui devront répondre aux valeurs limites fixées par la future norme Euro 5 produiront un nombre élevé de particules mais une masse particulaire très faible, tellement faible que l'on craint que les méthodes traditionnelles de mesure par récupération sur filtre ne soient plus suffisamment précises à cause de problèmes de volatilisation. La microbalance à cristal de quartz (QCM) pourrait être une solution alternative intéressante notamment grâce à ses limites de détection plus précises. Cependant, des problèmes de sursaturation de cet instrument sont toujours à déplorer et des améliorations sont nécessaires pour rendre cet appareil totalement fiable. La combinaison DMA+APM pourrait également être envisageable pour la mesure massique car celle-ci est beaucoup moins sensible aux phénomènes de volatilisation qui sont courants dans le cas de mesure sur filtre. Toutefois, cet instrument est encore au stade expérimental et des études supplémentaires sont nécessaires avant que son utilisation soit possible dans le cadre d'un protocole de mesures normatives.

A l'immission

L'instauration de normes particulières en nombre dans l'air ambiant n'est pas encore envisageable. La seule avancée notable vers une meilleure prise en compte des particules fines dans la stratégie de monitoring de la qualité de l'air est la recommandation faite dans la directive 1999/30/CE d'entamer des mesures des fractions $PM_{2,5}$ sans fixer de valeurs limites pour ces fractions. Un projet de directive regroupant l'ensemble des directives filles de la directive 96/62/CE existe et pourrait contenir des valeurs limites pour les fractions $PM_{2,5}$.

C'est à l'immission que le manque de connaissances scientifiques est le plus important. Par exemple, on trouve encore peu d'études sur le comportement de l'aérosol dans l'atmosphère à proximité de sources importantes de gaz d'échappement (autoroute, tunnel, etc.). Comment évolue la concentration en nombre lorsqu'on s'éloigne de la source ? Quelle est la concentration de fond lorsqu'on est éloigné de tout type de sources ? Quelles sont les influences des conditions atmosphériques sur les niveaux de concentration ? Quels sont les niveaux d'exposition réels auxquels peut être soumise la population ? Toutes ces questions ont été abordées dans certaines études mais, leur nombre trop faible ne permet pas encore de généralisation. De plus, aucun consensus n'existe sur les méthodologies employées et les résultats obtenus ne sont pas toujours comparables d'une étude à l'autre. Une étude à l'échelle européenne pourrait être intéressante mais, il n'existe aucun projet dans ce sens à l'heure actuelle.

Nos connaissances épidémiologiques et toxicologiques des particules fines doivent également être approfondies. Quelles sont les groupes de personnes à risques ? A quelle concentration doit-on fixer une valeur limite pour minimiser au mieux les risques ? Quels sont les composés adsorbés à la surface des particules et quels peuvent être leurs impacts ? Les études toxicologiques européennes (Impart et Nanotox) qui sont actuellement en cours dans le secteur des nanotechnologies permettront peut-être d'apporter certaines réponses intéressantes même si des différences existent entre les nanoparticules manufacturées et les nanoparticules provenant de moteurs à combustion. Nos connaissances sur l'impact des particules sur l'environnement sont presque inexistantes. Des études écotoxicologiques sont donc également impératives. Le secteur automobile et le secteur des nanotechnologies devraient combiner leurs efforts dans des études toxicologiques et écotoxicologiques communes mais, ces secteurs s'ignorent complètement actuellement.

Contrairement aux mesures à l'émission, les conditions atmosphériques ne sont pas contrôlables dans le cas de mesures à l'immission. Cela rajoute une difficulté supplémentaire dans le choix d'un instrument de mesure. En effet, celui-ci devra être performant dans toutes les conditions de température ou d'humidité que l'on peut rencontrer dans l'air ambiant. Peu d'études comparatives existent à ce sujet et il s'agit là aussi d'une lacune à combler.

En ce qui concerne les appareils de mesure disponibles, le CPC semble être aussi l'instrument le mieux adapté à la mesure de la concentration ambiante en nombre de particules. Comme à l'émission, des problèmes de variabilité des mesures pourraient se poser et un système éliminant les composés volatils pourrait être utile pour assurer une bonne fiabilité des mesures. L'épiphanomètre ou le *diffusion charger* pourrait constituer des instruments utiles pour la mesure surfacique. Il semble peu probable que des normes puissent imposer des limites sur d'autres paramètres que la concentration en nombre ou que la concentration surfacique mais, néanmoins, d'autres instruments pourraient fournir des informations utiles. L'ELPI, grâce à sa bonne sensibilité, est un instrument adapté aux mesures à l'immission. Il fournit non seulement des données sur la distribution granulométrique en nombre mais peut aussi servir à la détermination de la concentration surfacique et à la distribution en masse. De plus, des échantillons de particules classées en fonction de leur taille sont disponibles pour des analyses chimiques. Mais, avant d'envisager l'utilisation de ces instruments pour des mesures à l'immission, des consensus sur les méthodologies à employer doivent être atteints. D'autres instruments, tels que ceux faisant appel à la microscopie électronique (TEM, SEM) ou à la spectrométrie de masse (AMS, ATOFMS,...), pourront être utiles dans la recherche scientifique sur les particule ultrafines et sur les nanoparticules.

Avec l'arrivée des nanotechnologies se pose également la question d'une exposition à des concentrations élevées de nanoparticules sur les lieux de travail. Le processus de normalisation est aussi ici loin d'être entamé alors que des produits contenant des nanoparticules manufacturées sont déjà disponibles sur le marché. Une des difficultés majeures est la diversité de composition et de structure des nanoparticules produites. Chaque type de nanoparticules nécessite donc sa propre étude toxicologique qui aboutira éventuellement à des besoins de précautions spécifiques, voire à des instruments de contrôle spécifique. Le parcours vers une normalisation sera donc très complexe.

En conclusion

Les autorités européennes semblent en effet considérer qu'une modification des normes en vigueur pour la pollution particulaire soit nécessaire. Des efforts ont déjà été consentis pour les normes à l'émission et il apparaît de plus en plus probable que les futures normes Euro 5 intègrent des valeurs limites pour la concentration en nombre des particules émises par les moteurs diesel. On attend la proposition du programme PMP pour entamer les discussions avec les secteurs concernés. Des instruments fiables existent pour réaliser les mesures nécessaires au respect de ces normes. Un consensus doit encore être trouvé concernant la méthodologie à appliquer.

Par contre, une modification des normes à l'immission est encore loin d'être possible. Des instruments sont disponibles mais, nos connaissances des particules fines et de la performance de ces instruments dans l'air ambiant doivent, dans un premier temps, être améliorées avant d'envisager leur utilisation dans l'application de nouvelles normes.

6. BIBLIOGRAPHIE

- AALTO PASI, 2004. Atmospheric ultrafine particles measurements. *Report Series in Aerosol Science*, 64, University of Helsinki, 40 pp.
- ABDUL-KHALEK I., 2005. 2007 Diesel Particulate Measurement Research. Final report Project E-66-Phase 1, 96 pp.
- ABDUL-KHALEK I., KITTELSON D.B. & BREAR F., 2000. Nanoparticle growth during dilution and cooling of diesel exhaust : experimental investigation and theoretical assessment, *SAE Technical Paper Series*, N° 2000-01-0515.
- ANASTASIO C. & MARTIN S.T., 2001. Atmospheric Nanoparticles. *In* Nanoparticles and the Environment. BANFIELD J.F., NAVROTSKY A., Eds.: Mineralogical Society of America: Washington, D.C., Vol. 44, pp. 293-349.
- AUSTRALIAN GOVERNMENT, Department of the Environment and Heritage, 2004. Health impacts of ultrafines particles : Desktop literature review and analysis. Commonwealth Australia, 311pp.
- BAGLEY S.T., BAUMGARD K.J., GRATZ L.D., JOHNSON J.H. & LEDDY D.G., 1996. Characterization of fuel and aftertreatment device effects on diesel emissions. *Health Effects Institute Research Report*, 76, 88 pp.
- BALTENSPERGER U., GAGGELER H.W. & JOST D.T, 1988. The epiphaniometer, a new device for continuous aerosol monitoring. *Journal of Aerosol Science*, 19 (7), pp. 931-934.
- BROWN D.M., WILSON M.R., MACNEE W., STONE V. & DONALDSON K., 2001. Size-dependent proinflammatory effects of ultrafine polystyrene particles : a role for surface area and oxidative stress in the enhanced activity of ultrafines. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 175, pp. 191-199.
- BRUNAUER S., EMMETT P.H. & TELLER E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*, 60, pp. 309-319.
- BURTSCHER H., 2001. Literature study on tailpipe particulate emission measurement for diesel engines. Report for Particulate Measurement Programme, BUWAL/GRPE, Mars 2001.
<http://www.akpf.org/pubs.html>
- BURTSCHER H. & SIEGMANN H.C., 1993. Photoemission for in situ analysis of particulate combustion emissions. *Water, Air and Soil Pollution*, 68, pp.125-136.
- CASS G.R., HUGHES L.A., BHAVE P., KLEEMAN M.J., ALLEN J.O. & SALMON L.G., 2000. Chemical composition of atmospheric ultrafine particles. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London : Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 358, pp. 2581-2592.

- CHEN D.R., PUI D.Y.H., HUMMES D., FISSAN H., QUANT F.R. & SEM G.J., 1998. Design and evaluation of a nanometer aerosol differential mobility analyzer (Nano-DMA). *Journal of Aerosol Science*, 29, pp. 497-509.
- COMMISSION EUROPÉENNE, 2004. Report on nanotechnologies : a preliminary risk analysis on the basis of a workshop organised in Brussels on 1-2 March 2004 by the Health and Consumer Protection Directorate General of the European Commission.
http://ec.europa.eu/health/ph_risk/events_risk_en.htm
- de REUS M., STRÖM J., KULMALA M., PIRJOLA L., LELIEVELD J., SCHILLER C. & ZOGER M., 1998. Airborne aerosol measurements in the tropopause region and the dependence of new particle formation on preexisting particle number concentration. *Journal of Geophysical Research - Atmosphere*, 103, pp. 31255-31263.
- DICKENS C.J., PAYNE E.L., READING A.H. & FEEST E.A., 2002. Particle Measurement Programme (PMP) : Final Report of Phase 1 of Module 3 : Development of Candidates Systems – Light Duty Vehicle. 75 pp.
http://www.dft.gov.uk/stellent/groups/dft_roads/documents/page/dft_roads_506900.pdf
- DONALDSON K., TRAN L., JIMENEZ L.A., DUFFIN R., NEWBY D.E., MILLS N., MACNEE W. & STONE V., 2005. Combustion-derived nanoparticles : A review of their toxicology following inhalation exposure. *Particle and Fibre Toxicology*, 2 : 10.
<http://www.particleandfibretoxicology.com/>
- DONALDSON K., STONE V., CLOUTER A., RENWICK L. & MACNEE W., 2001. Ultrafine Particles. *Occupational Environmental Medicine*, 58, pp. 211-216.
- EHARA K., HAGWOOD C. & COAKLEY K.J., 1996. Novel method to classify aerosol particles according to their mass to charge ratio – aerosol particle mass analyser. *Journal of Aerosol Science*, 27, pp. 217-237.
- FEBIAC, Fédération Belge de l'Industrie Automobile et du Cycle, 2005. Le moteur diesel : une technologie d'avenir.
<http://www.febiac.be/>
- FERIN J., OBERDÖRSTER G., SODERHOLM S.C. & GELEIN R., 1991. Pulmonary tissue access of ultrafine particles. *Journal of Aerosol Medicine*, 4(1), pp. 57-68.
- FORTNER J.D., LYON D.Y., SAYES C.M., BOYD A.M., FALKNER J.C., HOTZE E.M., ALEMANY L.B., TAO Y.J., GUO W., AUSMAN K.D., COLVIN V.L. & HUGUES J.B., 2005. C60 in water : Nanocrystal formation and microbial response. *Environmental Science and Technology*, 39, pp. 4307-4316.
- GEISER M., ROTHEN-RUTISHAUSER B., KAPP N., SCHÜRCH S., KREYLING W., SCHULZ H., SEMMLER M., IM HOF V., HEYDER J. & GEHR P., 2005. Ultrafine particles cross cellular membranes by nonphagocytic mechanisms in lungs and in cultured cells. *Environmental Health Perspectives*, 113, pp. 1555-1560.

- HIRANO S., FURUYAMA A., KOIKE E. & KOBAYASHI T., 2003. Oxidative-stress potency of organic extracts of diesel exhaust and urban fine particles in rat heart microvessel endothelial cells. *Toxicology*, 187, pp. 161-170.
- IBGE-LRE, Institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement, Laboratoire de Recherche en Environnement, 2005. Rapport de la qualité de l'air 2003-2005.
- INERIS, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, 2004. Exposition par inhalation aux aérosols : principes et méthodes de mesure. Rapport d'études.
<http://www.ineris.fr/>
- International Commission on Radiological Protection, 1995. Human respiratory tract model for radiological protection. *Annales of ICRP* n°24, 300 pp.
- JAYNE J.T., LEARD D.C., ZHANG X., DAVIDOVITS P., SMITH K.A., COLB C.E. & WORSNOP D.R., 2000. Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles. *Aerosol Science and Technology*, 33, pp. 49-70.
- JUNG H., KITTELSON D.B. & ZACHARIAH R., 2003. The influence of engine lubricating oil on diesel nanoparticle emissions and kinetics of oxidation. *SAE Technical Paper Series*, N° 2003-01-3179, 10 pp.
- KASPER M., MATTER U. & BURTSCHER H., 2000. NanoMet: On-line Characterization of Nanoparticle size and composition. *SAE Technical Paper Series*, N° 2000-01-1998.
- KERMINEIN V.M., VIRKKULA A., HILAMO R., WEXLER A.S. & KULMALA M., 2000. Secondary organics and atmospheric cloud condensation nuclei production. *Journal of Geophysical Research - Atmosphere*, 105, pp. 9255-9264.
- KERMINEIN V.M., WEXLER A.S. & POTUKUCHI S., 1997. Growth of freshly nucleated particles in the troposphere : Roles of NH₃, H₂SO₄, HNO₃ and HCl. *Journal of Geophysical Research*, 102, pp. 3715-3724.
- KESKINEN J., PIETARINEN K. & LEHTIMAKI M., 1992. Electrical Low Pressure Impactor. *Journal of Aerosol Science*, 23 (4), pp. 353-360.
- KITTELSON D.B., 1998. Engines and nanoparticles : a review. *Journal of Aerosol Science*, 29 (5/6), pp. 575-588.
- KITTELSON D.B., WATTS W. F. & JOHNSON J., 2002. Diesel aerosol sampling methodology – CRC E-43 : Final Report. University of Minnesota, Report of the Coordinating Research Council.
- KITTELSON D.B. & ABDUL-KHALEK I., 1999. Formation of nanoparticles during exhaust dilution. EFI Members Conference : « Fuels, Lubricants Engines & Emissions », 13 pp.
- KLEEMAN M.J., SCHAUER J.J. & CASS G.R., 2000. Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from motor vehicles. *Environmental Science Technology*, 34, pp. 1132-1142.

- KREIDENWEIS S.M., TYNDALL G.S., BARTH M.C., DENTENER F., LELIEVELD J., MOZURKEWICH M., 1999. Aerosols and clouds. *In* Atmospheric chemistry and global change. BRASSEUR G.P., ORLANDO J.J., TYNDALL G.S. (eds), New York, Oxford University Press, pp. 117-155.
- KREYLING W.G., SEMMLER M., ERBE F., MAYER P., TAKENAKA S. & SCHULZ H., 2002. Translocation of ultrafine insoluble iridium particles from lung epithelium to extrapulmonary organs is size dependent but very low. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 65, pp. 1513-1530.
- KU B.K. & MAYNARD A.D., 2005. Comparing aerosol surface-area measurements of monodisperse ultrafine silver agglomerates by mobility analysis, transmission electron microscopy and diffusing charging. *Journal of Aerosol Science*, 36 (9), pp. 1108-1124.
- LEE D., MILLER A., KITTELSON D.B. & ZACHARIAH M.R., 2006. Characterization of metal-bearing diesel nanoparticles using single-particle mass spectrometry. *Aerosol Science*, 37, pp. 88-110.
- MARICQ M.M., PODSIADLIK D.H. & CHASE R.E., 2000. Size distributions of motor vehicle exhaust PM : A comparison between ELPI and SMPS measurements. *Aerosol Science and Technology*, 33, pp. 239-260.
- MARICQ M.M., CHASE R.E., PODSIADLIK D.H., VOGT R., 1999. Vehicle exhaust particle size distributions: a comparison of tailpipe and dilution tunnel measurements. *SAE Technical Paper Series*, N°1999- 01-1461, 30 pp.
- MARPLE V.A., RUBOW K.L. & BEHM S.M., 1991. A Micro-orifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI): Description, Calibration, and Use. *Journal of Aerosol Science and Technology*, 14, pp. 434-446.
- MATHIS U., MOHR M. & ZENOBI R., 2004. Effect of organic compounds on nanoparticle formation in diluted diesel exhaust. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 4, pp. 227-265.
- McMURRY P.H., WANG X., PARK K. & EHARA K., 2002. The relationship between mass and mobility for atmospheric particles : a new technique for measuring particle density. *Aerosol Science and Technology*, 36, pp. 227-238.
- MORAWSKA L., BOFINGER N., KOSIC L. & NWANKOWALA A., 1998. Submicron and supermicron particles from diesel vehicle emissions. *Environmental Science & Technology*, 32 (14), pp. 2033-2042.
- NAPARI I., KULMALA M. & VEHKAMAKI H., 2002. Ternary nucleation of inorganic acids, ammonia and water. *Journal of Chemical Physics*, 117, pp. 8418-8425.
- NEMMAR A., HOYLAERTS M., HOET P. & NEMERY B., 2004. Possible mechanisms of the cardiovascular effects of inhaled particles : systemic translocation and prothrombic effects. *Toxicology Letters*, 149, pp. 243-253.

- NEMMAR A., HOET P., DINSDALE D., VERMYLEN J., HOYLAERTS M. & NEMERY B., 2003a. Diesel exhaust particles in lung acutely enhance experimental peripheral thrombosis. *Circulation*, 107, pp. 1202-1208.
- NEMMAR A., NEMERY B., HOET P., VERMYLEN J. & HOYLAERTS M., 2003b. Pulmonary inflammation and thrombogenicity caused by diesel particles in hamsters : Role of histamine. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 168, pp. 1366-1372.
- NIKULA K.J., SNIPES M.B., BARR E.B., GRIFFITH W.C., HENDERSON R.F. & MAUDERLY J.L., 1995. Comparative pulmonary toxicities and carcinogenicities of chronically inhaled diesel exhaust and carbon black in f344 rats. *Fundamental and Applied Toxicology*, 25, pp. 80-94.
- NOBLE C.A. & PRATHER K.A, 1998. Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry : A New Method for Performing Real-time Characterization of Aerosol Particles. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 13 (6), pp. 439-443.
- OBERDÖRSTER E., 2004. Manufactured nanomaterials (fullerenes, C60) induce oxidative stress in the brain of juvenile largemouth bass. *Environmental Health perspectives*, 112 (10), pp. 1058-1062.
- OBERDÖRSTER G., OBERDÖRSTER E. & OBERDÖRSTER J., 2005. Nanotoxicology : An emerging discipline evolving from studies of Ultrafine Particles. *Environmental Health Perspectives*, 113, pp. 823-839.
- OBERDÖRSTER G., SHARP Z., ATUDOREI V., ELDER A., GELEIN R., KREYLING W. & COX C., 2004. Translocation of inhaled particles to the brain. *Inhalation Toxicology*, 16, pp. 437-445.
- OBERDÖRSTER G., SHARP Z., ATUDOREI V., ELDER A., GELEIN R., LUNTS A., KREYLING W. & COX C., 2002. Extrapulmonary translocations of ultrafine carbon particles following whole-body inhalation exposure of rats. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 65, pp. 1531-1545.
- OBERDÖRSTER G., 2000. Toxicology of ultrafine particle : *in vivo* studies. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 358, pp. 2719-2740.
- OFEFP, Office Fédéral de l'Environnement, des Forêts et du Paysage, 2005. Poussières fines PM₁₀ : questions et réponses concernant les propriétés, les émissions, les immissions, les effets sur la santé et les mesures. État au 1^{er} décembre 2005. Suisse, 48 pp.
- OICA, Organisation Internationale des Constructeurs Automobiles, 2003. Industry comments on proposed particulate measurement techniques : OICA contribution to PMP. 170 pp. <http://www.oica.net/>
- OMS, Organisation Mondiale de la Santé, 2006. Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, 113 pp.
- OSUNSANYA T., PRESCOTT G. & SEATON A., 2001. Acute respiratory effects of particles : mass or number ? *Occupational and Environmental Medicine*, 58 (3), pp. 154-159.

- PARK K., KITTELSON D.B. & McMURRY P.H., 2003. A closure study of aerosol mass measurements : comparison of values obtained with filters and by direct measurements of mass distributions. *Atmospheric Environment*, 37 (9-10), pp. 1223-1230.
- PEKKANEN J., PETERS A., HOEK G., TIITTANEN P., BRUNNEKREEF B., de HARTOG J., HEINRICH J., IBALD-MULLI A., KREYLING W.G., LANKI T., TIMONEN K.L. & VANNINEN E., 2002. Particulate air pollution and risk of ST-segment depression during repeated submaximal exercise tests among subjects with coronary heart disease – The exposure and risk assessment for fine and ultrafine particles in ambient air (ULTRA) study. *Circulation*, 106 (8), pp. 933-938.
<http://circ.ahajournals.org/cgi/content/full/106/8/933>
- PEKKANEN J., TIMONEN K.L., RUUSKANEN J., REPONEN A. & MIRME A., 1997. Effects of ultrafine and fine particles in urban air on peak expiratory flow among children with asthmatic symptoms. *Environmental Research*, 74 (1), pp. 24-33.
- PENTTINEN P., TIMONEN K.L., TIITTANEN P., MIRME A., RUUSKANEN J. & PEKKANEN J., 2001. Ultrafine particles in urban air and respiratory health among adult asthmatics. *European Respiratory Journal*, 17 (3), pp. 428-435.
<http://erj.ersjournals.com/cgi/content/abstract/17/3/428>
- PETERS A., WICHMANN H.E., TUCH T., HEINRICH J. & HEYDER J., 1997. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 155 (4), pp. 1376-1383.
<http://ajrcm.atsjournals.org/cgi/content/abstract/155/4/1376>
- PRZYBILLA K., BERKHAHN W., BURTSCHER H., DAHMANN D., MATTER U. & RIETSCHEL P., 2002. Monitoring diesel particulates in working areas with the photoelectric aerosol sensor. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, 62 (2), pp. 279-284.
<http://www.ecochem.biz/Library/LibraryIntro.htm>
- REENTS W.D. & GE Z., 2000. Simultaneous elemental composition and size distributions of submicron particles in real time using laser atomisation/ionisation mass spectrometry. *Aerosol Science and Technology*, 33, pp. 122-134.
- RISTOVSKI Z.D., JAYARATNE E.R., LIM M., AYOKO G.A. & MORAWSKA L., 2006. Influence of diesel fuel sulfur on nanoparticle emissions from city buses. *Environmental Science Technology*, 40 (4), pp. 1314-1320.
- RUUSKANEN J., TUCH TH., TEN BRINK H., PETERS A., KHYSTOV A., MIRME A., KOS G. P. A., BRUNNEKREEF, B., WICHMANN H.E., BUZORIUS G., VALLIUS M., KREYLING W.G. & PEKKANEN J., 2001. Concentrations of ultrafine, fine and PM_{2,5} particles in three European cities. *Atmospheric Environment*, 35 (21), pp. 3729-3738.
- SEINFELD J.H., PANDIS S.N., 1998. Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change, New York : Wiley.
- SHI J.P. & HARRISON R.M., 1999. Investigation of ultrafine particle formation during diesel exhaust dilution. *Environmental Science Technology*, 33, pp. 3730-3736.

- SOMERS C.M., McCARRY B.E., MALEK F. & QUINN J.S., 2004. Reduction of particulate air pollution lowers the risk of heritable mutation in mice. *Science*, 304, pp. 1008-1010.
- TIITTANEN P., TIMONEN K.L., RUUSKANEN J., MIRME A. & PEKKANEN J., 1999. Fine particulate air pollution, resuspended road dust and respiratory health among symptomatic children. *European Respiratory Journal*, 13 (2), pp. 266-273.
- TOBIAS H.J., BEVING D.E., ZIEMANN P.J., SAKURAI H., ZUK M., McMURPHY P.H., ZARLING D., WAYTULONIS R. & KITTELSON D.B., 2001. Chemical analysis of diesel engine nanoparticles using a nano-DMA/thermal desorption particle beam mass spectrometer. *Environmental Science Technology*, 35, pp. 2233-2243.
- TOKIWA H. & SERA N., 2000. Contribution of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particles to human lung cancer induction. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 21, pp. 231-245
- von KLOT S., WOLKE G., TUCH T., HEINRICH J., DOCKERY D.W., SCHWARTZ J., KREYLING W.G., WICHMANN H.E. & PETERS A., 2002. Increased asthma medication use in association with ambient fine and ultrafine particles. *European Respiratory Journal*, 20 (3), pp. 691-702.
- WARHEIT D.B., OVERBY L., GEORGE G. & BRODY A.R., 1988. Pulmonary macrophages are attracted to inhaled particles on alveolar surfaces. *Experimental Lung Research*, 14, pp. 51-66.
- WEBER R.J., MARTI J.J., McMURPHY P.H., EISELE F.I., TANNER D.J. & JEFFERSON A., 1997. Measurements of new particles formation and ultrafine particle growth rates at a clean continental site. *Journal of Geophysical Research - Atmosphere*, 102, pp. 4375-4385.
- WESTERDHAL D., FRUIN S., SAX T., FINE P.M. & SIOUTAS C., 2005. Mobile platform measurements of ultrafine particles and associated pollutant concentrations on freeways and residential streets in Los Angeles. *Atmospheric Environment*, 39, pp. 3597-3610.
- WICHMANN H.E., SPIX C., TUCH T., WOLKE G., PETERS A., HEINRICH J., KREYLING W.G. & HEYDER J., 2000. Daily mortality and fine and ultrafine particles in Erfurt, Germany part I: role of particle number and particle mass. *Research Report*, 98, pp. 5-86.
- YANG L. & WATTS D.J., 2005. Particle surface characteristics may play an important role in phytotoxicity of alumina nanoparticles. *Toxicology letters*, 158 (2), pp. 122-132.
- ZHU Y., HINDS W.C., KRUDYSZ M., KUHN T., FROINES J. & SIOUTAS C., 2004a. Penetration of freeway ultrafine particles into indoor environments. *Journal of Aerosol Science*, 36, pp. 303-322.
- ZHU Y., HINDS W.C., SHEN S. & SIOUTAS C., 2004b. Seasonal trends of concentration and size distributions of ultrafine particles near major highways in Los Angeles. *Aerosol Science Technology*, 38, pp. 5-13.
- ZHU Y., HINDS W.C., KIM S. & SIOUTAS C., 2002. Concentration and size distribution of ultrafine particles near a major highway. *Journal of the Air and the Waste Management Association*, 52, pp. 1032-1042.

ZIEMANN P.J., SAKURAI H. & McMURRY P.H., 2002. Chemical analysis of diesel nanoparticles using a Nano-DMA/Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer. CRC Project N° E-43-4, Final Report, 92 pp.