

RÉPONSES D'INSTRUMENTS DE MESURE EN LIGNE DU POTENTIEL OXYDANT À DES SOURCES D'AÉROSOLS CONTRASTÉES EN CONDITIONS CONTROLÉES

T. Audoux¹, J.-J. Sauvain², M. Haouchine³, J.-B. Lily³, S. Tomaz³, M. Guillemot³, S. Dusanter¹, A. Tomas¹, M. Jamar¹, A. Plante¹, G. Suarez², E. Perdrix¹, L.Y. Alleman¹, D. Rousset³

¹ Centre de recherche Énergie Environnement, IMT Nord Europe, Institut Mines-Télécom, Université de Lille, 59000, Lille, France.

² Department of Occupational and Environmental Health, Centre for Primary Care and Public Health (Unisanté), University of Lausanne, Epalinges, Switzerland

³ Département Métrologie des Polluants, Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

*Courriel de l'orateur : davy.rousset@inrs.fr

TITLE

RESPONSE OF ONLINE MEASURING INSTRUMENTS OF OXIDATIVE POTENTIAL TO CONTRASTING AEROSOL SOURCES UNDER CONTROLLED CONDITIONS

RESUME

Dans le cadre du projet ANSES METRONOME, deux dispositifs de mesure en ligne du potentiel oxydant (PO), basés sur les tests acellulaires DTT (protoDTT) et FOX (protoFOX), ont été développés et évalués en laboratoire à l'aide de bancs de génération d'aérosols modèles (brouillards d'huile, aérosols organiques secondaires, fumées de soudage) et de gaz réactifs (O₃, NO₂). Les résultats montrent une complémentarité entre les deux systèmes : le protoFOX se révèle sensible à l'H₂O₂ et à l'O₃, tandis que le protoDTT réagit principalement avec les métaux de transitions comme le cuivre. Ces observations confirment la nécessité d'approches combinées pour une caractérisation représentative du PO en conditions environnementales et professionnelles.

ABSTRACT

As part of the ANSES METRONOME project, two online oxidative potential (OP) measurement devices, based on the DTT (protoDTT) and FOX (protoFOX) acellular tests, were developed and evaluated in the laboratory using model aerosol generation benches (oil mists, secondary organic aerosols, welding fumes) and reactive gases (O₃, NO₂). The results show a complementarity between the two systems: protoFOX is sensitive to H₂O₂ and O₃, while protoDTT reacts mainly with transition metals such as copper. These observations confirm the need for combined approaches for representative characterisation of OP under environmental and occupational conditions.

MOTS-CLÉS : Aérosols ; Potentiel oxydant ; Mesure en ligne / **KEYWORDS**: Aerosols; Oxidative potential; online measurement

1. INTRODUCTION

L'exposition aux aérosols atmosphériques (PM) est reliée à divers effets négatifs, aigus ou chroniques, sur la santé humaine (Gauderman *et al.*, 2000). Il est reconnu que l'impact des PM sur la santé n'est pas tant influencé par la masse de particules que par leurs caractéristiques physiques, leur composition chimique ainsi que leur réactivité (Harrison et Yin, 2000).

La présence d'espèces réactives de l'oxygène (ERO) dans l'air inhalé entraînerait un stress oxydatif, c'est-à-dire un déséquilibre en faveur des oxydants par rapport aux antioxydants présents dans l'organisme (Delfino *et al.*, 2013). Ces ERO peuvent être transportées par les PM jusqu'à l'interface air-poumons, ou être produites de manière endogène par des réactions catalytiques entre les particules inhalées et des composants chimiques physiologiques (Knaapen *et al.*, 2004; Lakey *et al.*, 2016). La mesure du potentiel oxydant (PO) est définie comme la capacité de l'aérosol à oxyder une sonde chimique (Directive (UE) 2024/2881). Cette mesure permet d'évaluer la capacité de l'aérosol à induire un stress oxydatif soit par la présence d'ERO, soit par la consommation d'antioxydant. De nombreux tests acellulaires permettent la mesure du PO (Bates *et al.* 2019), basés sur la mise en contact de particules avec différents agents chimiques réducteurs (dithiothreitol-DTT ; acide ascorbique-AA ; glutathion-GSH ; Fe²⁺).

La mesure du PO se fait généralement sur des particules collectées sur filtre et analysées de manière différée. Ceci entraîne alors une sous-estimation significative du PO observée, en raison notamment du très faible temps de vie des ERO (Campbell *et al.*, 2025). Il apparaît donc nécessaire de mettre au point des techniques de mesure en ligne et automatisées. A l'heure actuelle, quelques tests acellulaires ont fait l'objet d'adaptations vers des méthodes en ligne (DCFH, DTT, AA ; voir revue de (Carlino *et al.* 2023)). Néanmoins, ces approches

nécessitent d'être évaluées tant en termes de sensibilité qu'en terme de spécificité vis-à-vis des espèces réactives. A terme, la question de l'harmonisation de l'expression de la réactivité mesurée se doit d'être posée. Il existe à ce jour très peu d'études portant sur l'évaluation de plusieurs dispositifs de mesures utilisant une ou plusieurs sondes chimiques (Barbero *et al.*, 2025; Uttinger *et al.*, 2025).

Dans le cadre du projet METRONOME, l'applicabilité de la mesure en ligne du PO doit être évaluée pour l'air ambiant et des atmosphères de travail. L'objectif principal est de mettre à disposition des pouvoirs publics et de la communauté scientifique des instruments d'analyse en ligne du PO issu des aérosols dont la sensibilité, la sélectivité et la complémentarité auront été évaluées en laboratoire et sur le terrain. Dans le cadre de cet article, nous présentons nos avancées sur l'évaluation en laboratoire de deux dispositifs de mesures du PO en ligne à l'aide de différents bancs de génération d'aérosols et de gaz oxydants.

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1. Description des prototypes

Deux prototypes de mesure en ligne du PO ont été développés par Unisanté (protoFOX) et conjointement par INRS / IMT Nord Europe (protoDTT). Ces dispositifs se basent sur deux tests acellulaires différents, respectivement le test FOX et le test DTT. Leurs caractéristiques principales sont décrites dans le Tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques principales des deux prototypes développés.

	ProtoDTT	ProtoFOX
Principe de mesure du PO	Oxydation des fonctions thiols du DTT	Réaction de Fenton (potentiel de génération de OH [•])
Effet biologique simulé	Oxydation du glutathion	Oxydation des composants cellulaires par OH [•]
Débit de prélèvement d'air	12 L min ⁻¹	2 L min ⁻¹
Système de collecte et efficacité théorique pour les PM	Particle Into Liquid Sampler (PILS) >97% de 30 nm – 10 µm	Spray d'eau 75% > 50 nm ; 90% > 90 nm
Nature et débit de la solution d'extraction	Tampon phosphate, pH 7,4, 0,25 mL min ⁻¹	H ₂ O MilliQ, pH ~6,8, 0,1 mL min ⁻¹
Technique de mesure	Absorbance (412 nm)	Absorbance multidiffusion (580 nm)
Fréquence de mesure	Continue moyennée sur 5 minutes	Séquentielle (10 minutes)

2.2. Évaluation en laboratoire

Sensibilité des tests acellulaires

La sensibilité de chacun des tests acellulaires (DTT, FOX) a été évaluée en laboratoire à l'aide de différents composés réactifs modèles, puis en les couplant avec des bancs de génération d'aérosols et de gaz plus complexes. Les composés réactifs modèles (H₂O₂, 1,4-naphtoquinone (1,4-NQ), cuivre) ont été sélectionnés en privilégiant ceux identifiés dans la littérature comme étant réactifs vis-à-vis de l'un des deux tests (Gay et Gebicki, 2000; Charrier et Anastasio, 2012).

Génération d'atmosphère contrôlée

Dans un premier temps, l'objectif était d'évaluer la réponse des instruments en ligne en prenant en compte la collecte d'aérosols et/ou de gaz. Nous avons généré dans une cabine de 10 m³, des aérosols de CuSO₄ à l'aide d'un nébuliseur (Collison 3 jets, CH Technologies) lors d'une première expérience, puis des aérosols d'H₂O₂ lors d'une seconde à l'aide d'un diffuseur ultrasonique (Okoïa Modèle OD15). La caractérisation de la taille de l'aérosol, basée sur la masse et sur le nombre, a été effectuée en utilisant un compteur à particules (Modèle 1.109, Grimm).

Afin d'évaluer la contribution de gaz potentiellement oxydants au PO mesuré, un banc permettant de générer des concentrations stables d'ozone (O₃) ou de dioxyde d'azote (NO₂) dans des conditions contrôlées en température et en humidité relative (HR) a été utilisé (Ghazaly, 2019). Les gammes de concentrations testées s'étendent de 20 à 120 ppb pour O₃ (50 % HR), avec un essai supplémentaire à 80 % HR (120 ppb), et de 20 à 580 ppb pour NO₂ (50 % HR), avec un essai à 80 % HR (580 ppb). Un mélange O₃/NO₂ (120/580 ppb) a également été généré pour différentes conditions de température et de HR. La caractérisation des aérosols a été faite à l'aide d'un compteur optique (Modèle 1.109, Grimm) tandis que les concentrations en O₃ et NO_x ont été suivies à l'aide d'analyseurs (O₃ : Thermo Scientific 49i ; NO_x : Ecotech Serinus 40).

Dans le cadre d'une exposition professionnelle à des aérosols oxydants, un banc de génération d'aérosols organiques couplé à un générateur d'aérosols liquides (AGK 2000, Palas) a été mis en œuvre dans des

conditions d'humidité relative contrôlée à 50 % pour générer des brouillards d'huile (Rekeb *et al.*, 2024). Différents types d'huiles ont servi à la génération : une huile aqueuse neuve (QUAKERCOOL 7100-HD ; diluée à 5%), et la même huile dopée en CuSO_4 (0.5 g L^{-1}) ou FeCl_3 (0.5 g L^{-1}). La même huile aqueuse usagée, provenant de machines d'usinage des métaux, ainsi qu'une huile entière (ECOCUT HBC 24) ont également été testées. L'objectif était d'évaluer la réponse des systèmes non seulement à la matrice du brouillard d'huile, mais aussi aux composés susceptibles d'y être incorporés lors des procédés pour lesquels ces huiles sont utilisées (usinage de métaux par exemple). La distribution granulométrique des aérosols générés a été suivie à l'aide d'un SMPS (modèle DEMC XB UF-CPC, PALAS) et d'un APS (modèle 3321, TSI).

De même, un banc de génération de fumées produites lors du soudage à l'arc électrique (MIG-MAG) sera utilisé (Bonthoux, 2016). La distribution granulométrique des aérosols produits sera suivie à l'aide d'un ELPI+ (Dekati).

Une chambre de simulation en Téflon de 9 m^3 DouAir (Ramírez-Romero *et al.*, 2025) a été utilisée pour la génération d'aérosols organiques secondaires (AOS) à partir de différents composés organiques volatiles (COV) biogéniques et anthropiques, selon différentes voies d'oxydation (O_3 , OH^\bullet). Les COV sont injectés directement dans la chambre à diverses teneurs selon l'expérience (entre 10 et 20 ppb). L'ozone est également injecté à des concentrations comprises entre 10 et 100 ppb selon l'expérience, tandis que le radical OH^\bullet est formé par injection d'acide nitreux (HONO) et par sa photolyse à l'aide de lampes actiniques situées à 365 nm, émettant de part et d'autre de la chambre de simulation. La formation d'AOS est suivie à l'aide d'un SMPS (Electrostatic Classifier 3082, TSI ; CPC 3750, TSI), tandis que les concentrations en COV primaires et en produits d'oxydation sont mesurées à l'aide d'un PTR-TOF-MS Vocus (Tofwerk AG and Aerodyne Research, Inc.) permettant de suivre la concentration des COV primaires et de leurs produits d'oxydation.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Sensibilité des tests acellulaires

Les expériences sur les tests acellulaires confirment que le test DTT est particulièrement réactif à Cu^{2+} et à 1,4-NQ mais peu sensible à H_2O_2 alors que dans le cas du test FOX c'est une dynamique de réactivité inverse qui est mise en évidence. La sensibilité des prototypes DTT et FOX aux différentes conditions contrôlées s'explique donc *a priori* par la nature chimique des tests basée respectivement sur l'oxydation du DTT catalysée par des espèces redox cycliques comme les quinones, les métaux de transition (Charrier et Anastasio, 2012), et dans le cas du FOX par l'oxydation directe du Fe^{2+} par les espèces réactives comme le H_2O_2 par exemple (Gay et Gebicki, 2000).

Génération d'atmosphère contrôlée

Lors des expériences de génération sur bancs, la même dynamique inverse a été observée : le protoDTT réagit aux aérosols de CuSO_4 ($\text{PM}_{2.5} = 6 \mu\text{g m}^{-3}$) mais ne montre aucune réactivité vis-à-vis de H_2O_2 d'une part, ni vis-à-vis de O_3 et du NO_2 seuls ou en mélange d'autre part. A l'inverse, le protoFOX ne réagit pas aux aérosols de CuSO_4 , mais a démontré une réactivité importante avec O_3 sans influence marquée d'une variation d'humidité ou de l'ajout de NO_2 . Ni le protoDTT ou le protoFOX ne montrent de réactivité avec les brouillards d'huiles générés à partir d'huile aqueuse « neuve » ou d'huile entière jusqu'à des concentrations massiques de $2,2 \text{ mg m}^{-3}$ et $3,0 \text{ mg m}^{-3}$, respectivement. La matrice du brouillard d'huile semble ainsi ne pas induire de réponses pour ces instruments dans nos conditions de générations. En revanche, le protoFOX réagit faiblement à l'huile aqueuse dopée au fer (III), tandis que le protoDTT montre une réactivité importante avec l'huile aqueuse dopée en cuivre (II) ainsi que l'huile aqueuse « usagée ». La caractérisation chimique des huiles ainsi que des brouillards d'huile générés permettra de mieux comprendre les réponses observées. Les générations de fumées de soudage sont prévues début 2026 et seront présentées au congrès. Les résultats concernant les aérosols organiques secondaires sont en cours de traitement.

Nos résultats actuels indiquent clairement, qu'aucun des composés étudiés ne montre une réactivité partagée suffisante pour servir de composé de référence commun aux protoDTT et protoFOX. Ainsi, les domaines de spécificité non croisés pour les protoDTT et protoFOX démontrent la nécessité de réaliser des mesures combinées de PO afin de couvrir efficacement la réactivité des différents composés gazeux et particuliers potentiellement présents dans des situations de pollution environnementale ou professionnelle (Dominutti *et al.*, 2023). Ce résultat tendrait à orienter les stratégies d'harmonisation du PO vers des alternatives qui ne fondent pas les valeurs de PO issues de tests différents en un indice unique mais vers l'élaboration d'un score multidimensionnel qui rend compte des différentes composantes PO mesurées.

4. REMERCIEMENTS

Ce travail est réalisé dans le cadre du projet METRONOME financé par le PNREST Anses, ANSES-23-EST-163. Les auteurs remercient la Région Hauts-de-France, le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche et le Fond Européen du Développement Economique et Régional pour leur support financier pour le projet CPER ECRIN, ainsi que le projet Labex CaPPA (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere) bénéficiant du soutien de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) à travers le PIA (Programme d'Investissement d'Avenir) sous le contrat « ANR-11-LABX-0005-01 » et le Cross-Disciplinary Project (CDP) AREA (Aerosols at the heart of the Earth-Atmosphere system), porté par l'Initiative d'Excellence de l'Université de Lille en lien avec France 2030.

5. BIBLIOGRAPHIE

- Barbero, A. *et al.* (2025) « Qualification of an online device for the measurement of the oxidative potential of atmospheric particulate matter », *EGUsphere*, p. 1-30. Disponible sur: <https://doi.org/10.5194/egusphere-2025-2021>.
- Bonthoux, F. (2016) « Factors Affecting the Capture Efficiency of a Fume Extraction Torch for Gas Metal Arc Welding », *The Annals of Occupational Hygiene*, 60(6), p. 761-770. Disponible sur: <https://doi.org/10.1093/annhyg/mew016>.
- Campbell, S.J. *et al.* (2025) « Short-lived reactive components substantially contribute to particulate matter oxidative potential », *Science Advances*, 11(12), p. eadp8100. Disponible sur: <https://doi.org/10.1126/sciadv.adp8100>.
- Charrier, J.G. et Anastasio, C. (2012) « On dithiothreitol (DTT) as a measure of oxidative potential for ambient particles: evidence for the importance of soluble transition metals », *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(19), p. 9321-9333. Disponible sur: <https://doi.org/10.5194/acp-12-9321-2012>.
- Delfino, R.J. *et al.* (2013) « Airway inflammation and oxidative potential of air pollutant particles in a pediatric asthma panel », *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 23(5), p. 466-473. Disponible sur: <https://doi.org/10.1038/jes.2013.25>.
- Dominutti, P. *et al.* (2023) « Source apportionment of oxidative potential depends on the choice of the assay: insights into 5 protocols comparison and implications for mitigation measures », *Environmental Science: Atmospheres*, 3(10), p. 1497-1512. Disponible sur: <https://doi.org/10.1039/D3EA00007A>.
- Gauderman, J.W. *et al.* (2000) « Association between Air Pollution and Lung Function Growth in Southern California Children », *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 162(4), p. 1383-1390. Disponible sur: <https://doi.org/10.1164/ajrccm.162.4.9909096>.
- Gay, C. et Gebicki, J.M. (2000) « A Critical Evaluation of the Effect of Sorbitol on the Ferric–Xylenol Orange Hydroperoxide Assay », *Analytical Biochemistry*, 284(2), p. 217-220. Disponible sur: <https://doi.org/10.1006/abio.2000.4696>.
- Ghazaly, C. (2019) *Développement d'un capteur spectrophotométrique pour la mesure en temps réel des expositions professionnelles à l'ozone*. PhD Thesis. Université de Lorraine.
- Harrison, R.M. et Yin, J. (2000) « Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? », *Science of The Total Environment*, 249(1), p. 85-101. Disponible sur: [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00513-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00513-6).
- Knaapen, A.M. *et al.* (2004) « Inhaled particles and lung cancer. Part A: Mechanisms », *International Journal of Cancer*, 109(6), p. 799-809. Disponible sur: <https://doi.org/10.1002/ijc.11708>.
- Lakey, P.S.J. *et al.* (2016) « Chemical exposure-response relationship between air pollutants and reactive oxygen species in the human respiratory tract », *Scientific Reports*, 6(1), p. 32916. Disponible sur: <https://doi.org/10.1038/srep32916>.
- Ramírez-Romero, C. *et al.* (2025) « Exploring biogenic secondary organic aerosol using a PTRMS-CHARON in laboratory experiments: characterization and fingerprint analysis », *EGUsphere*, p. 1-28. Disponible sur: <https://doi.org/10.5194/egusphere-2025-2331>.
- Rekeb, N. *et al.* (2024) « Performance evaluation of a semivolatile aerosol dichotomous sampler (SADS) for exposure assessment: impact of design issues », *Aerosol Research*, 2(1), p. 183-198. Disponible sur: <https://doi.org/10.5194/ar-2-183-2024>.
- Utinger, B. *et al.* (2025) « Emission dynamics of reactive oxygen species and oxidative potential in particles from a petrol car and wood stove », *Aerosol Research*, 3(1), p. 205-218. Disponible sur: <https://doi.org/10.5194/ar-3-205-2025>.