

# Évaluation de nouvelles métriques de la toxicité des particules fines carbonées contenant un taux d'organiques variable

L. Peruyero<sup>1,2</sup>, C. Monteil<sup>1</sup>, M. Mazur<sup>2</sup>, M. Al Zallouha<sup>1</sup>, T. Rogez-Florent<sup>1</sup>, J. Yon<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univ Rouen Normandie, Univ Caen Normandie, Normandie Univ, ABTE UR 4651, F-76000, Rouen, France

<sup>2</sup>Laboratoire CORIA, INSA Rouen Normandie, France

\*Courriel de l'orateur : email: peruyerl@coria.fr

**TITLE : Assessment of new metrics for the toxicity of fine carbonaceous particles with variable organic content**

## RESUME

Les métriques actuelles de surveillance et de réglementation de la qualité de l'air, basées sur la concentration massique (PM), présentent des limites au sujet de l'impact sanitaire des particules fines (PF) et ultrafines (PUF) issues de la combustion. Ces indicateurs de toxicité actuels, bien qu'utiles, s'avèrent insuffisants car ils ne reflètent pas certaines caractéristiques toxicologiques essentielles, en particulier la composition chimique. Le projet ToxicoMAC vise à proposer de nouveaux indicateurs de nocivité plus pertinents. Cette étude se concentre sur deux métriques et leur lien éventuel : la capacité d'absorption de la lumière par unité de masse (Mass Absorption Cross-section), une propriété optique sensible à la composition chimique des aérosols, ainsi que le potentiel oxydant (PO), un test acellulaire évaluant la capacité des particules à générer un stress oxydant. Ce dernier est de plus en plus utilisé et l'un des objectifs de ce travail est d'observer si ces deux indicateurs sont corrélés. En appliquant ces mesures à des aérosols carbonés de compositions variées, la pertinence du MAC en tant que nouvel indicateur de toxicité sera ainsi évaluée.

## ABSTRACT

Current air quality monitoring metrics, based on mass concentration (PM), have limitations regarding the health impact of fine (FP) and ultrafine particles (UFP) from combustion. These current toxicity indicators, while useful, prove to be insufficient as they do not reflect certain essential toxicological characteristics, particularly the chemical composition. The ToxicoMAC project aims to propose new, more relevant indicators of harmfulness. This study focuses on two metrics: the Mass Absorption Cross-section (MAC), an optical property sensitive to the chemical composition of aerosols, and the oxidative potential (OP), an acellular test evaluating the capacity of particles to generate oxidative stress. The latter is increasingly used, and one of the objectives of this work is to observe if these two indicators are correlated. By applying these measurements to carbonaceous aerosols of various compositions, the relevance of MAC as a new toxicity indicator will thus be evaluated.

**MOTS-CLÉS:** agrégats de suie, RDG-FA, Théorie de Mie, propriétés radiatives, potentiel oxydant, stress oxydant, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) / **KEYWORDS:** soot aggregates, RDG-FA, Mie theory, radiative properties, oxidative potential, oxidative stress, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)

## INTRODUCTION

De nombreuses études épidémiologiques ont établi un lien robuste entre l'exposition aux particules fines PM<sub>2.5</sub> et une dégradation de la santé cardiovasculaire et respiratoire chez l'homme (Hill et al., 2023) (Jacobson, 2010). L'être humain est en effet constamment exposé à ces particules, qu'elles proviennent d'émissions anthropiques (moteurs thermiques, industries) ou de sources naturelles (feux de forêt, incendies). Cependant, les indicateurs d'exposition réglementaires reposent principalement sur les concentrations massiques (PM<sub>2.5</sub> et PM<sub>10</sub>). Or, cette approche présente des limites notables : les particules ultra-fines (PUF), bien que contribuant peu à la masse totale, peuvent induire des effets sanitaires importants en raison de leur grande surface spécifique et de leur capacité à pénétrer profondément dans l'arbre respiratoire (Figure 1) (Oberdörster et al., 2005). Une fois déposées, ces PUF peuvent traverser les barrières épithéliales vers la circulation sanguine et atteindre d'autres organes comme le cerveau ou le cœur (Hameed et al., 2020). Face à ces limites, il est de plus en plus recommandé de mesurer également la concentration en nombre de particules. Toutefois, ni la concentration massique ni la concentration en nombre ne suffisent à rendre compte d'un paramètre essentiel : la composition chimique. En effet, la toxicité des particules est fortement dépendante des molécules spécifiques qu'elles transportent, qu'elles soient organiques ou métalliques. Ces différentes espèces peuvent déclencher de multiples voies moléculaires complexes et interdépendantes au sein des cellules exposées, aboutissant souvent à un stress oxydant via la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ERO) ou l'épuisement des défenses antioxydantes (Mudway et al., 2020). Il est donc nécessaire de développer de nouvelles métriques qui prennent également cela en compte. Dans ce contexte, la section efficace d'absorption massique (MAC) est un candidat prometteur.

Historiquement utilisé en sciences de l'atmosphère, le MAC mesure la capacité d'un aérosol à absorber la lumière par unité de masse. Cette propriété optique est directement affectée par la composition chimique des particules par exemple au travers de sa dépendance spectrale (Ångström exponent), et pourrait donc servir d'indicateur

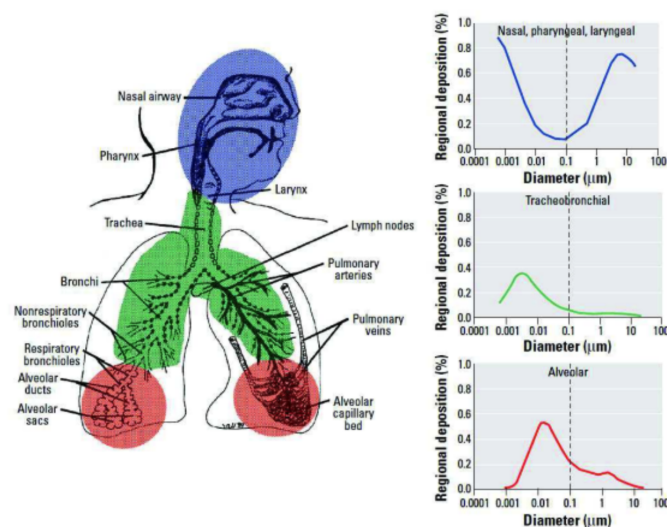


Figure 1. Illustration de l'efficacité de dépôt des particules fines dans l'arbre respiratoire en fonction du diamètre aérodynamique des particules (Oberdörster et al., 2005).

de leur nocivité. Pour valider cette hypothèse, il est essentiel de comparer le MAC (mass-absorption cross section) à des indicateurs de toxicité reconnus. Ce travail, qui s'inscrit dans le cadre du projet ToxicoMAC, vise à corréler les mesures de MAC au potentiel oxydant (PO) des particules. Le PO est une mesure acellulaire de la capacité d'un échantillon à générer des espèces réactives de l'oxygène, reflétant son potentiel toxique. Cet article présente la mise en place d'un dispositif expérimental capable de générer des aérosols carbonés de composition variable, tout en mesurant deux de leurs propriétés clés : leur section efficace d'absorption massique (MAC) et leur Potentiel Oxydant (PO). L'objectif de cette étude est ensuite d'évaluer la pertinence du MAC comme indicateur du potentiel oxydant de ces particules.

## PARTIE I : LE POTENTIEL OXYDANT COMME MÉTRIQUE PERTINENTE DE TOXICITÉ : PERTINENCE BIOLOGIQUE ET DIVERSITÉ DES MÉTHODES

L'évaluation de la toxicité des particules fines (PF) et ultrafines (PUF) représente un défi majeur. En effet, comme expliqué en introduction, la simple mesure de la concentration massique ne suffit pas à prédire l'impact sanitaire. La composition joue un rôle considérable, via l'induction de toxicité et notamment de stress oxydant au niveau cellulaire. Afin de mieux appréhender cette dimension toxicologique, le concept de potentiel oxydant (PO) a émergé comme une métrique prometteuse. Le PO estime la capacité intrinsèque des particules, ou des composés adsorbés à leur surface, à oxyder des molécules cibles en générant des espèces oxydantes redox, ou à consommer des antioxydants, dans des conditions acellulaires (Hameed et al., 2020). Plusieurs techniques acellulaires ont été développées pour quantifier le potentiel oxydant, simulant de manière simplifiée les réactions redox pouvant subvenir *in vivo*. Parmi les plus couramment utilisées, on trouve (Gao et al., 2020) :

- **Le test du fluide de revêtement des voies respiratoires (RTLTF).** Ce test mesure la déplétion, c'est-à-dire la consommation d'antioxydants physiologiques comme l'acide ascorbique (AA), le glutathion réduit (GSH) ou encore l'acide urique (UA) présents dans un fluide synthétique. Il représente la capacité des particules à épuiser les défenses antioxydantes primaires.
- **Le test du dithiothréitol (DTT).** Ce test mesure la consommation du DTT, un réducteur thiol utilisé comme substitut des réducteurs cellulaires (NADH, NADPH). Le taux de consommation du DTT est proportionnel à la concentration d'espèces redox-actives.
- **Le test de Résonance de Spin Électronique (RSE, ou EPR).** Cette technique permet de détecter et de quantifier directement les radicaux libres, comme le radical hydroxyle ( $\text{OH}\bullet$ ), générés par les particules en présence d'un agent de piégeage (spin trap) et souvent de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pour simuler une réaction de type Fenton.

Cependant, malgré l'intérêt croissant pour le PO, il existe une grande diversité de méthodes et de protocoles (choix des réactifs, temps d'incubation, extractions de composés adsorbés sur les PUF...). Surtout, chaque test présente une sensibilité différente aux divers constituants chimiques des particules (métaux, quinones, autres composés organiques). Par exemple, le test DTT semble plus sensible aux composés organiques et à certains métaux (Cu, Mn), tandis que les tests basés sur l'acide ascorbique et la RSE sont souvent dominés par la contribution des métaux (Cu, Fe) (Gao et al., 2020).

À ce jour, il n'existe pas de méthode de référence unique sur le test le plus pertinent pour prédire les effets sanitaires liés au stress oxydant. C'est pourquoi ce travail s'appuiera sur un panel de tests acellulaires, reconnus pour leurs sensibilités différentes dépendant de la nature des composés analysés. Cette complexité méthodologique s'explique en partie par la grande variabilité des espèces chimiques à l'origine de ce stress. En effet, la toxicité des particules est intimement liée à leur composition, qui dépend fortement de la source de combustion. Or, il est établi que la combustion incomplète produit non seulement du carbone organique sous diverses formes, mais aussi des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), dont certains sont d'ailleurs adsorbés à la surface des particules de suie. Par ailleurs, des analyses par spectrométrie de masse confirment la présence de ces espèces de haut poids moléculaire (Faccineto, 2009). Face à cette diversité chimique et à la multiplicité des mécanismes toxiques, il apparaît essentiel de ne pas se limiter à une évaluation purement massique des particules. Il devient donc nécessaire, d'une part, de proposer et de valider une méthodologie robuste pour mesurer le potentiel oxydant des aérosols, et d'autre part, d'identifier un paramètre capable de refléter leur toxicité en intégrant leur composition chimique. La capacité d'absorption de la lumière par unité de masse, le MAC, émerge ici comme un candidat prometteur.

## PARTIE II : POTENTIEL DU MAC COMME INDICATEUR SANITAIRE : D'UNE APPLICATION ATMOSPHERIQUE À UNE ÉVALUATION TOXICOLOGIQUE

L'aérosol de suie, généré par la combustion incomplète de la biomasse et des combustibles fossiles, présente une structure caractéristique de type fractal composée de l'agrégation de sphères primaires. Ces suies contiennent deux fractions carbonées principales qui absorbent la lumière : le carbone noir (CN), aux structures ordonnées de type graphite, et le carbone brun (CBr), composé de structures moléculaires plus désordonnées et qui peut contenir davantage d'hydrogène et d'oxygène. La proportion relative de ces deux fractions dépend fortement de la maturité de la suie, elle-même influencée par les conditions de combustion (Heuser et al., 2025). Pour quantifier cette composition variable, la communauté scientifique utilise souvent le rapport EC/TC, où EC représente le Carbone Élémentaire (la fraction carbonée thermiquement stable, graphitique et fortement absorbante, souvent assimilée au CN) et TC représente le Carbone Total (somme du Carbone Élémentaire et du Carbone Organique, OC, qui inclut le CBr). Ainsi, un ratio EC/TC élevé (proche de 1) indique une suie mature, principalement composée de carbone élémentaire (type CN), tandis qu'un ratio faible (proche de 0) signifie qu'une grande partie du carbone est sous forme organique (suie moins mature, type CBr). Historiquement, les propriétés optiques des suies, et en particulier la section efficace d'absorption massique (MAC), ont été largement étudiées en sciences de l'atmosphère. Le MAC, défini comme le rapport entre le coefficient d'absorption et la concentration massique de l'aérosol, quantifie la capacité d'un aérosol à absorber la lumière par unité de masse. Récemment, cet article a permis de corréler les propriétés optiques de la suie avec leur composition chimique (Heuser et al., 2025). En étudiant des suies de propane générées en laboratoire avec des ratios EC/TC variables (allant de 0,8 à 0), ils ont démontré une relation exponentielle généralisée entre le MAC (ainsi que l'AAE, Absorption Ångström Exponent) et le ratio EC/TC, montrant ainsi une corrélation directe entre les propriétés optiques et la composition chimique (ou le taux d'organiques) de suies de maturité variable.

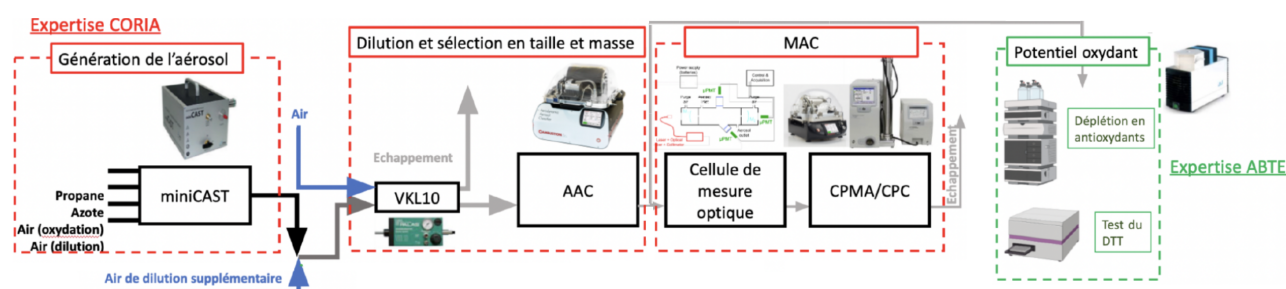


Figure 2. Plateforme expérimentale dédiée au projet ToxicoMAC

Dès lors, l'hypothèse centrale de ce travail émerge logiquement : puisque le MAC est un traceur quantitatif de la composition chimique (du ratio EC/TC, donc du taux d'organiques), et que cette fraction organique peut contenir des composés toxiques comme les HAP, le MAC pourrait-il servir d'indicateur pertinent pour évaluer la toxicité des particules d'aérosols ? Cependant, bien que le MAC puisse être calculé à partir de mesures d'extinction issues de procédés commerciaux, ces méthodes présentent des limites de précision pour une caractérisation toxicologique pointue en réglant les mesures de diffusion (Yon et al., 2015) (Yon et al., 2021). C'est dans ce contexte que le projet ToxicoMAC vise à développer une approche plus complète à partir d'une cavité optique visant, en plus des mesures d'extinction standards, à mieux évaluer la part diffusée (scattering) par les particules.

Pour cela, la plateforme de mesure expérimentale (Figure 2) repose sur la génération de particules carbonées de composition variable à partir d'un miniCAST. Elles sont ensuite triées par un diamètre aérodynamique dans un AAC (Aerosol Aerodynamic Classifier) avant d'être dirigées vers la cavité optique, renvoyant des mesures d'extinction et de diffusion de la lumière à plusieurs longueurs d'onde et à plusieurs angles de détection. Enfin, un compteur optique de particules permettra de calculer la concentration en nombre conduisant par la suite, à la détermination expérimentale de la section efficace d'absorption des particules.

Cet ensemble nous permet de contrôler avec précision la masse de l'aérosol directement en phase gazeuse, sans nécessiter de dépôt. Parallèlement, nous développons une cavité optique qui, en plus des mesures d'extinction standards, vise à mieux évaluer la part diffusée (scattering) par les particules. L'ensemble du dispositif est conçu pour opérer à de faibles densités de particules et permettre une sélection en taille (Lefevre et al., 2022). Cette approche instrumentale avancée est donc une étape méthodologique essentielle. En maîtrisant la masse et en distinguant l'absorption de la diffusion, elle devrait permettre d'éventuellement valider le lien entre les propriétés optiques et la composition chimique de manière plus robuste et ainsi, démontrer la pertinence du MAC comme nouvelles mesurande d'intérêt pour l'évaluation des risques liés à l'exposition humaine aux PUF issues de combustion.

## BIBLIOGRAPHIE

- A. Faccinnetto. *Détection ultra-sensible d'hydrocarbures aromatiques polycycliques adsorbés à la surface des suies par désorption laser/ionisation laser/spectrométrie de masse à temps de vol : une approche pour étudier les processus de croissance des suies dans les flammes*. Thèse de doctorat, Université Lille 1, 2009.
- D. Gao, S. Ripley, S. Weichenthal, and K. J. Godri Pollitt. Ambient particulate matter oxidative potential: Chemical determinants, associated health effects, and strategies for risk management. *Free Radical Biology and Medicine*, 151:7–25, 2020. doi: 10.1016/j.freeradbiomed.2020.01.004.
- S. Hameed, J. Zhao, and R. N. Zare. Ambient pm particles reach mouse brain, generate ultrastructural hallmarks of neuroinflammation, and stimulate amyloid deposition, tangles, and plaque formation. *Talanta Open*, 2: 100013, 2020. doi: 10.1016/j.talo.2020.100013.
- J. Heuser, C. Di Biagio, J. Yon, M. Cazaunau, A. Bergé, E. Pangui, M. Zanatta, L. Renzi, A. Marinoni, S. Inomata, C. Yu, V. Bernardoni, S. Chevaillier, D. Ferry, P. Laj, M. Maillé, D. Massabò, F. Mazzei, G. Noyalet, H. Tanimoto, B. Temime-Roussel, R. Vecchi, V. Vernocchi, P. Formenti, B. Picquet-Varrault, and J.-F. Doussin. Spectral optical properties of soot: laboratory investigation of propane flame particles and their link to composition. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 25:6407–6428, 2025. doi: 10.5194/acp-25-6407-2025.
- W. Hill, E. L. Lim, C. E. Weeden, C. Lee, M. Augustine, K. Chen, F. C. Kuan, F. Marongiu, L. J. Evans, D. A. Moore, F. S. Rodrigues, O. Pich, M. Sánchez-Céspedes, S. Nik-Zainal, G. Dixon, R. A. Soo, K. L. Khoo, M. D. Peake, S. M. Janes, and C. Swanton. Lung adenocarcinoma promotion by air pollutants. *Nature*, 616 (7955):159–167, 2023. doi: 10.1038/s41586-023-05874-3.
- M. Z. Jacobson. Short-term effects of controlling fossil-fuel soot, biofuel soot and gases, and methane on climate, arctic ice, and air pollution health. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115(D14), 2010. doi: 10.1029/2009JD013795.
- G. Lefevre, J. Yon, and M. Mazur. Development of a compact multi-spectral cavity for on-flight aerosol characterisation. *Congrès Français sur les Aérosols*, 2022. UMR 6614 CORIA, INSA de Rouen, 76800 Saint Etienne du Rouvray, France.
- I. S. Mudway, F. J. Kelly, and S. T. Holgate. Oxidative stress in air pollution research. *Free Radical Biology and Medicine*, 151:2–6, 2020. doi: 10.1016/j.freeradbiomed.2020.04.031.
- G. Oberdörster, E. Oberdörster, and J. Oberdörster. Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environmental Health Perspectives*, 113(7):823–839, 2005. doi: 10.1289/ehp.7339.
- J. Yon, A. Bescond, and F.-X. Ouf. A simple semi-empirical model for effective density measurements of fractal aggregates. *Journal of Aerosol Science*, 87:28–37, 2015. doi: 10.1016/j.jaerosci.2015.05.003.
- J. Yon, J. J. Cruz, F. Escudero, J. Morán, F. Liu, and A. Fuentes. Revealing soot maturity based on multi-wavelength absorption/emission measurements in laminar axisymmetric coflow ethylene diffusion flames. *Combustion and Flame*, 226:39–51, 2021. doi: 10.1016/j.combustflame.2020.12.049.