

Évolution des méthodes de mesure de la matière particulaire diesel au laboratoire de l'IRSST

Charlotte Fortin-Lecomte
Stagiaire au baccalauréat en chimie

Simon Aubin, M.Sc, chimiste, ROH, CIH
Professionnel scientifique



Congrès AQHSST 2016

Plan de la présentation

- Introduction et mise en contexte
- Description «émissions de moteurs diesel»
- Milieux de travail touchés et situation québécoise
- Effets sur la santé
- VLE
- Changement d'indicateur pour la norme du RSSM
- Évaluation de l'exposition
 - Prélèvement
 - Analyse «Poussières combustibles respirables» (PCR)
 - Analyse carbone total (CT) selon NIOSH 5040
- Conclusions et projets futurs

Communiqué du CIRC – juin 2012

Gaz échappement moteurs diesel: **cancérogènes pour l'homme** (**Groupe 1**)

Centre international de Recherche sur le Cancer



Organisation
mondiale de la Santé

COMMUNIQUE DE PRESSE
N° 213

12 Juin 2012

LES GAZ D'ÉCHAPPEMENT DES MOTEURS DIESEL CANCÉROGENES

A l'issue d'une réunion d'une semaine regroupant des spécialistes internationaux, le Centre international de Recherche sur le Cancer (CIRC), qui fait partie de l'Organisation mondiale de la Santé (OMS), a aujourd'hui classé les gaz d'échappement des moteurs Diesel comme étant **cancérogènes pour l'homme (Groupe 1)**, sur la base d'indications suffisantes prouvant qu'une telle exposition est associée à un risque accru de cancer du poumon.

Tiré de : https://www.iarc.fr/fr/media-centre/pr/2012/pdfs/pr213_F.pdf

Quelques mois plus tard...: janvier 2013

Industrie minière - Après l'amiante et la silice, le diesel?

La Cour supérieure a tranché: le cancer du poumon d'un mineur a été causé par les émanations de diesel auxquelles il était exposé dans les galeries

25 janvier 2013 | Amélie Daoust-Boisvert | Santé

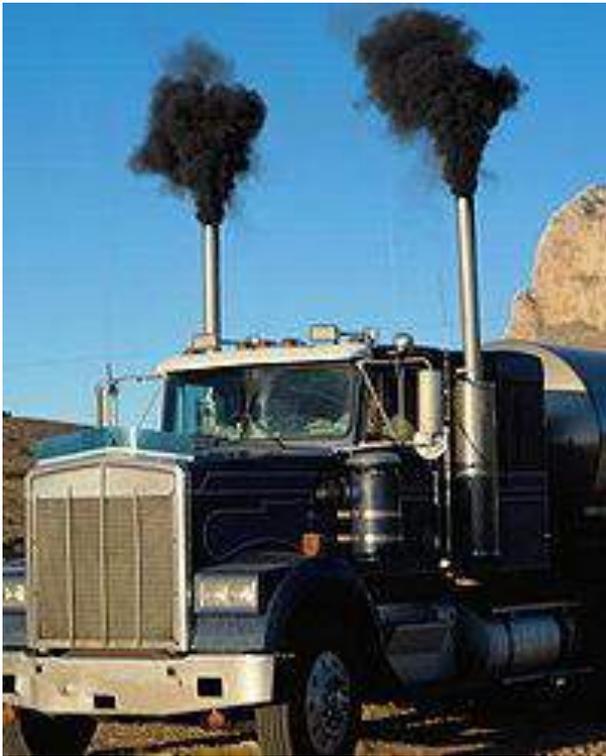


Le Devoir, 25 janvier 2013

Appellation / description

CIRC: Gaz d'échappement des moteurs diesel

En anglais: *diesel exhaust*

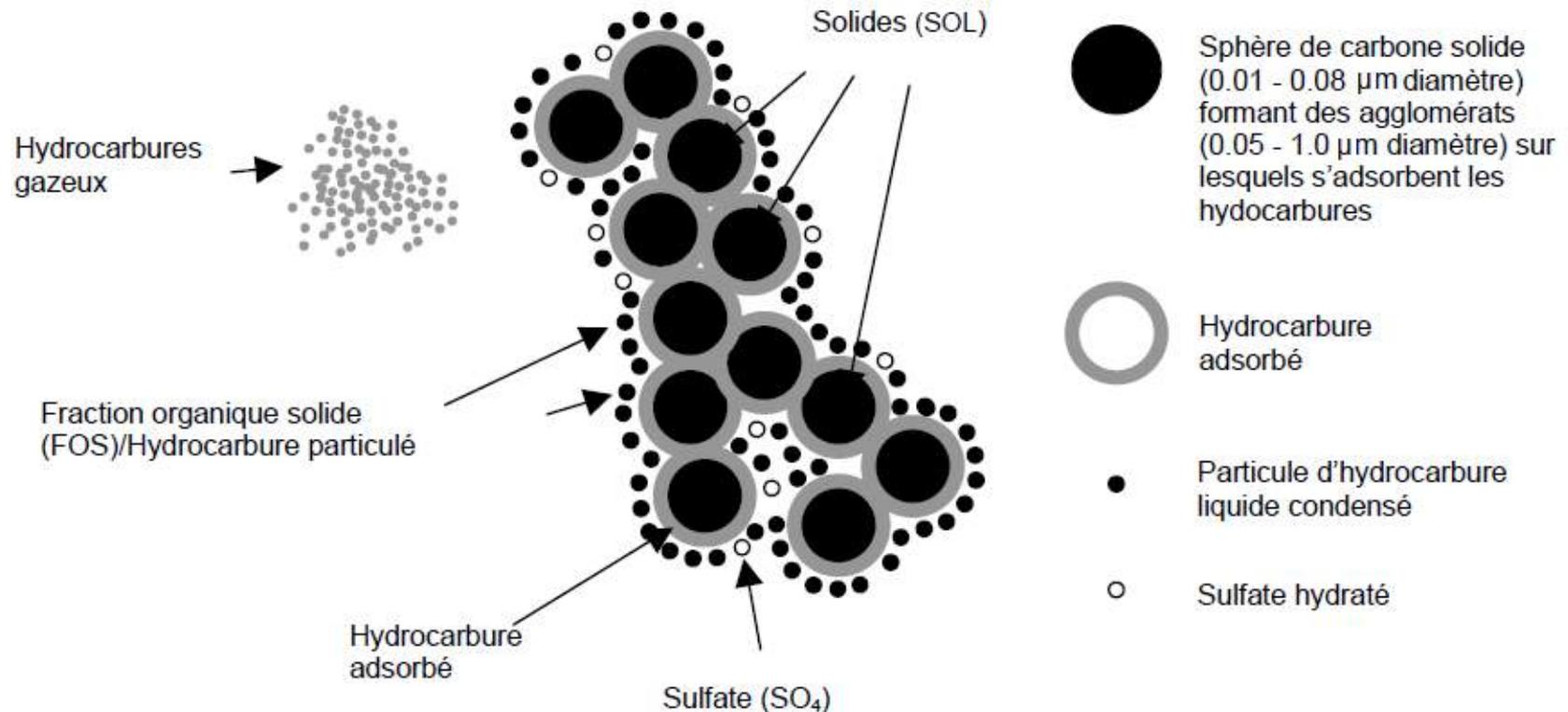


En effet, la question se pose...

Gaz d'échappement-phase gazeuse

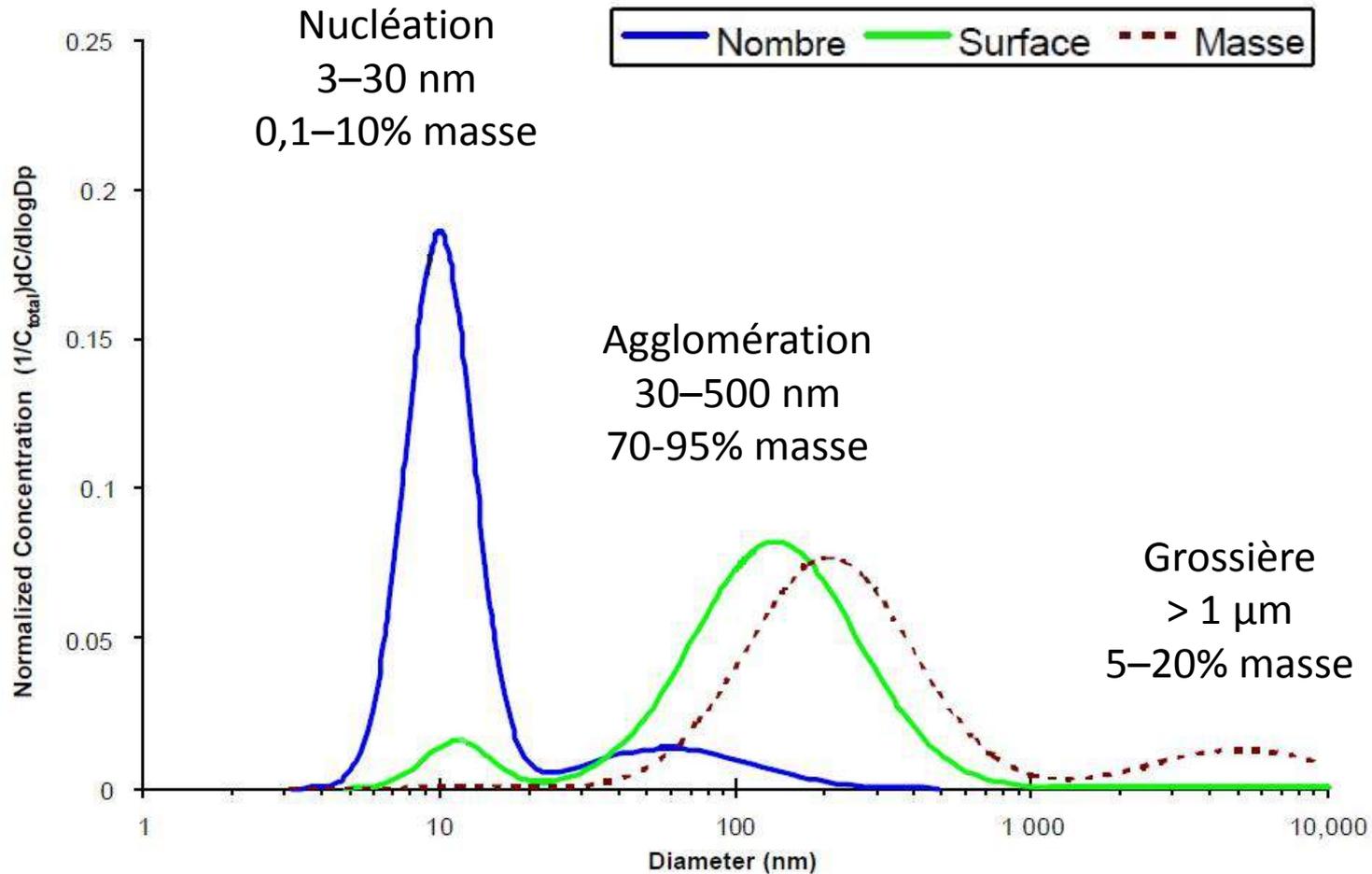
- CO, CO₂
- NO_x
- Composés organiques volatils et semi-volatils:
 - Benzène
 - Formaldéhyde
 - Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)
 - Etc.

Gaz d'échappement-phase particulaire



Tirée de : Mesure de la matière particulaire diesel dans les mines – PMEED – IRSST RF-287 (2001)

Distribution granulométrique



Phase particulaire-composition

- Composés soufrés
- Métaux
- Composés organiques (HAP, nitro-HAP)
- Carbone inorganique
- Cendres et autres matières déposées et réentraînées (particules grossières)
- Total en carbone > 80%

Déterminants de la composition

- Qualitative et quantitative, fonction de:
 - Carburant (diesel vs biodiesel)
 - Teneur en soufre
 - Moteur (type, âge, réglages, entretien)
 - Système de contrôle d'émission
 - Utilisation

Milieux de travail

- Transports
 - Routiers (autos, camions, etc.)
 - Non-routiers (trains, bateaux, etc.)
- Matériel lourd
- Générateurs électriques
- Secteurs industriels
 - Constructions, travaux publics, etc.
 - **Mines (concentrations 10x-100x > concentrations environnementales typiques)**
- Normes d'émission: routier vs non routier



Tirée de: http://quebecmines.gouv.qc.ca/programme/pdf/s08_01_grenier_conf_fr.pdf

Situation québécoise

- Transports
- Mines souterraines (données de 2013)
 - 16 entreprises
 - Or (Abitibi), nickel (Grand Nord), sel (Îles-de-la-Madeleine), etc.
 - 7500 travailleurs
 - Production annuelle: 2,8 milliards \$
 - 0,8% PIB du Québec (2013, 339,5 milliards \$)

Tirée de : http://www.csst.qc.ca/lois_reglements_normes_politiques/Documents/analyse-impact-air-vetement-haute-visibilite.pdf



Effets sur la santé

- **Cancérogène 1 selon CIRC (2012)- **cancérogènes pour l'homme****

The Lancet Oncology, Volume 13, Issue 7, Pages 663 - 664, July 2012

- Cancer du poumon
- Basée sur données épidémiologiques: milieu routier, mines, chemin de fer
- Durée d'exposition et/ou exposition cumulée
- Phase gazeuse: pas de lien **observé** avec cancer

- Autres effets:

- Irritation des muqueuses, maladies respiratoires, etc.

Biodiesel

Comparaison biodiesel et du diesel à très faible teneur en soufre

Gaz d'échappement:

- Réductions considérables des émissions de particules, de CO (monoxyde de carbone), d'hydrocarbures, de composés organiques volatils et d'HAPs
- Aucun impact net ou légère augmentation des émissions de NO_x
- Aucun impact significatif sur l'efficacité des dispositifs de post-traitement.

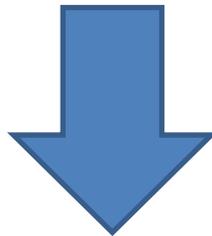
Effets sur la santé:

- Mutagénicité : l'extrait de MP des gaz d'échappement de biodiesel est potentiellement moins mutagène que l'extrait de MP des gaz d'échappement de diesel
- Incidents biochimiques liés à l'instabilité génétique comme l'inflammation: biodiesel a un impact similaire ou inférieur au diesel

Santé au travail: emphase sur la phase particulaire

- Pour la prévention, contrôle, évaluation, norme, indicateur, «contaminant», etc.:

Gaz d'échappement des moteurs diesel
(diesel exhaust)



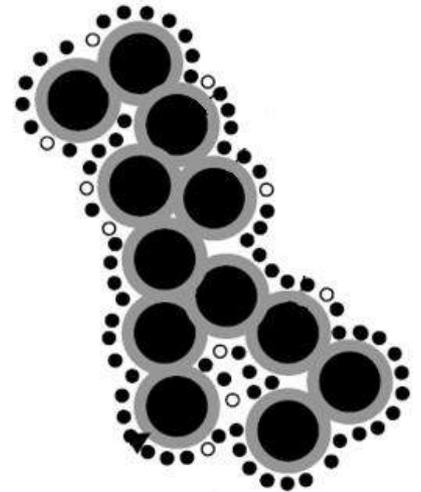
Matière particulaire diesel (MPD) ou particules diesel (PD)
(diesel particulate matter ou DPM)

Défis liés à la MPD

- Mélange complexe
- Particules très petites:
 - vitesse sédimentation très faible
- Milieux travail confinés: les mines
- Prévention: contrôle à la source, moteurs de véhicules diesel
- Autre moyen de contrôle: ventilation

Valeurs limites d'exposition (VLE)

- Tentatives d'indicateur d'exposition pour la MPD:
 - HAP, NO_x, CO₂...
- Indicateurs actuels pour la MPD:
 - Poussières combustibles respirables (PCR)
 - Carbone élémentaire (CE)
 - Carbone total (CT), somme CO (carbone organique) et CE



ATTENTION

À partir d'ici, l'acronyme CO signifie carbone organique!

Valeurs limites de l'exposition

Organisme (année)	Province ou pays	Indicateur*	VLE-8h (fraction respirable) (mg/m ³)
RSSM (2016)	Québec	PCR	0,6
OHSA (2013)	Ontario	CT	0,4 (ou CE x 1,3)
MSHA (2008)	États-Unis	CT	0,16
SUVA (2014)	Suisse	CE	0,1
BMASK (2011)	Autriche	CE	0,3

*PCR: poussières combustibles respirables CT : carbone total CE: carbone élémentaire

Changement du RSSM

	Avant	Après
VEMP (8h)	0,6 mg/m ³	0,4 mg/m ³
Indicateur	PCR (CANMET)	CT (NIOSH 5040)
Principe de la méthode	Gravimétrie	Thermo-optique

Informations tirées de: http://www.csst.qc.ca/lois_reglements_normes_politiques/Documents/analyse-impact-air-vetement-haute-visibilite.pdf

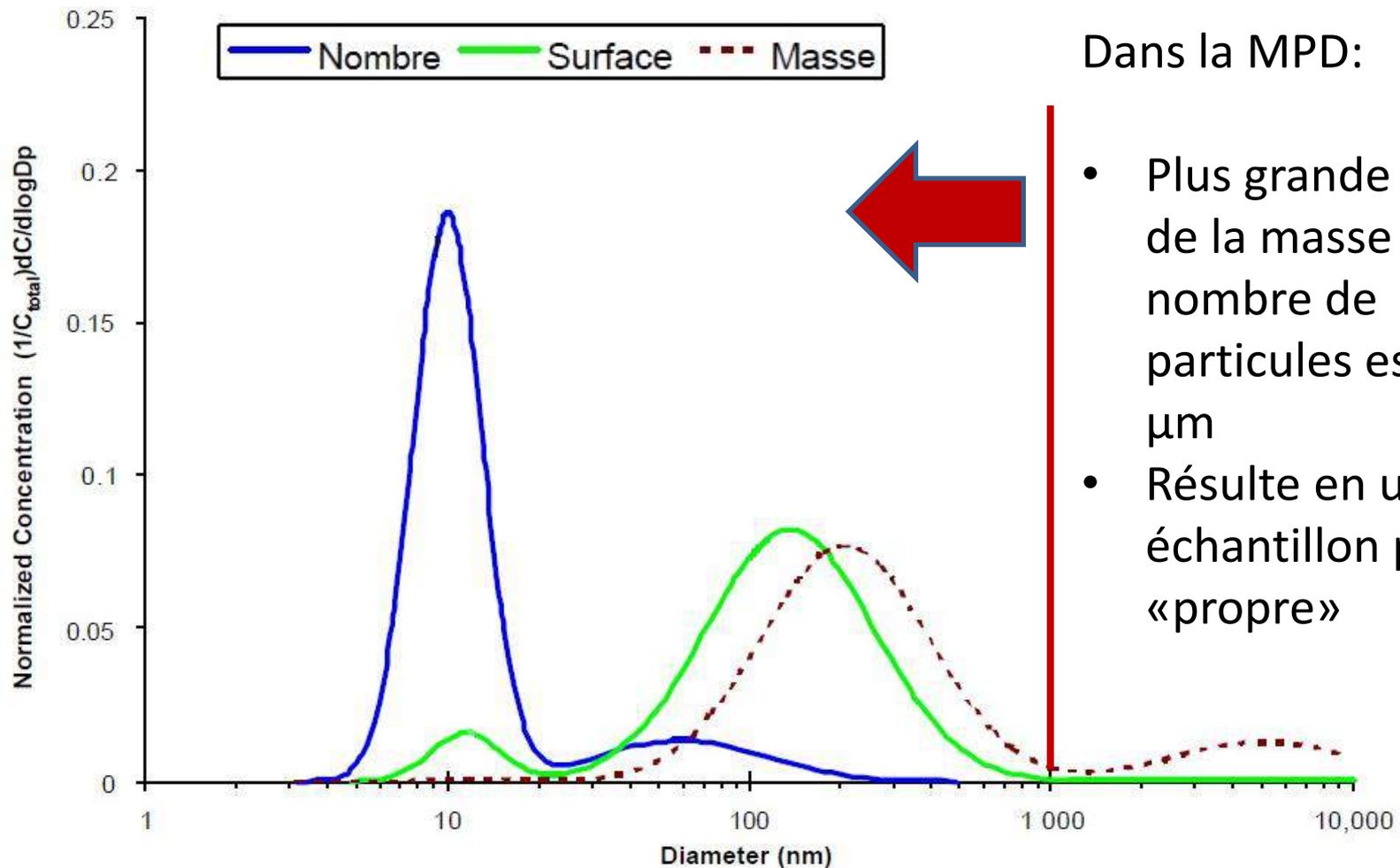


Méthodes d'évaluation

Les deux méthodes suivantes seront présentées en détail:

- Poussières combustibles respirables (CANMET SOP 2703, ou IRSST 384)
- Particules diesel, exprimées en carbone total (NIOSH 5040, ou IRSST 388)

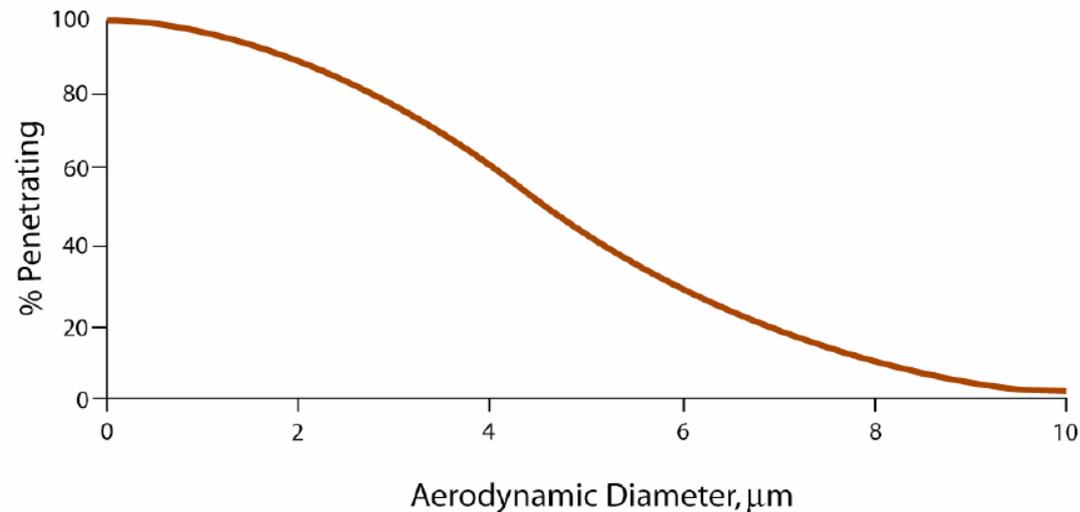
Prélèvement: toujours en fraction respirable, pour les 2 méthodes



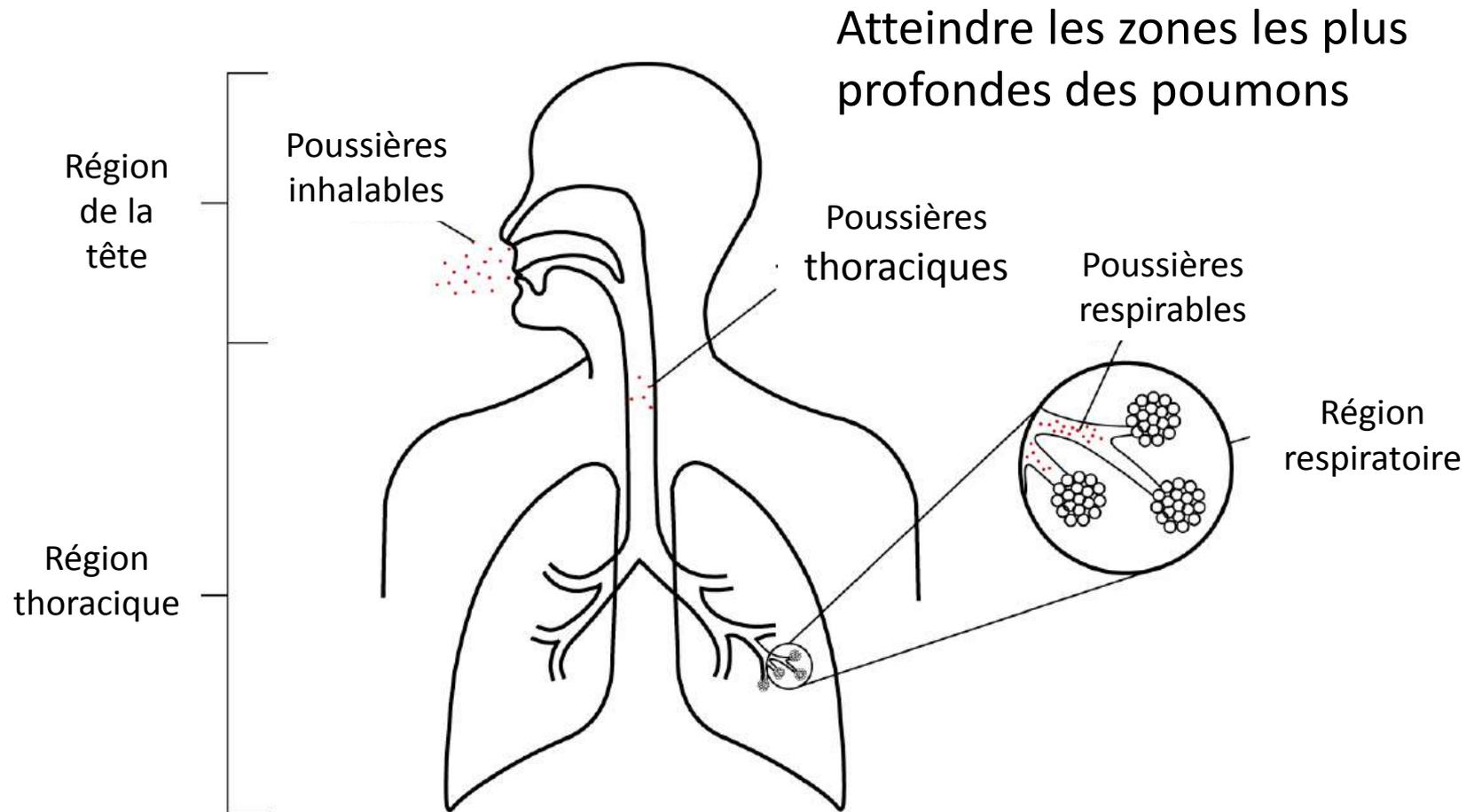
Fraction respirable- définition

- Définition standardisée (ISO/CEN/ACGIH 1993)
- Basée sur la pénétration dans les voies respiratoires humaines
- Généralement: particules < 10 μm

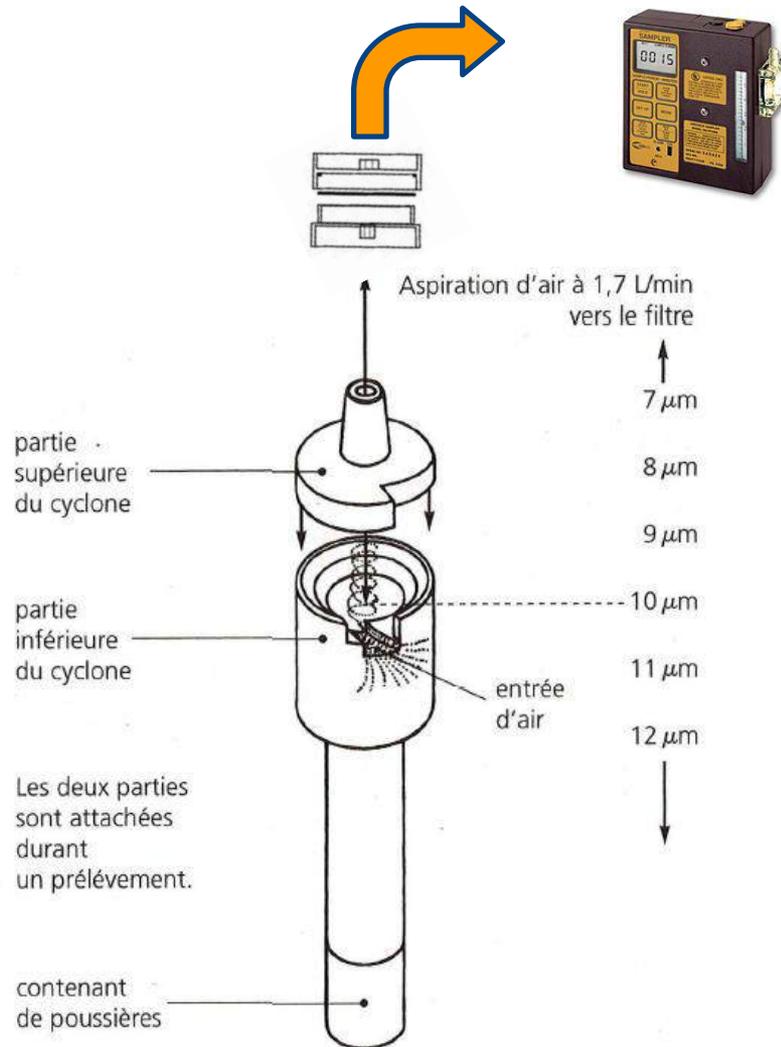
AED, μm	% Penetrating
0	100
2	91
4	50
6	17
8	5
10	1



Fraction respirable - dans le corps humain



Fraction respirable - cyclone



Le vortex créé permet la séparation, par inertie, des particules en fonction de leur taille :

- Grande taille: projetées sur les parois et recueillies dans le réceptacle du cyclone
- Petite taille: suivent la ligne de courant jusqu'au média collecteur

Exemple de cyclones



Dorr-Oliver (nylon)
1.7 L/min



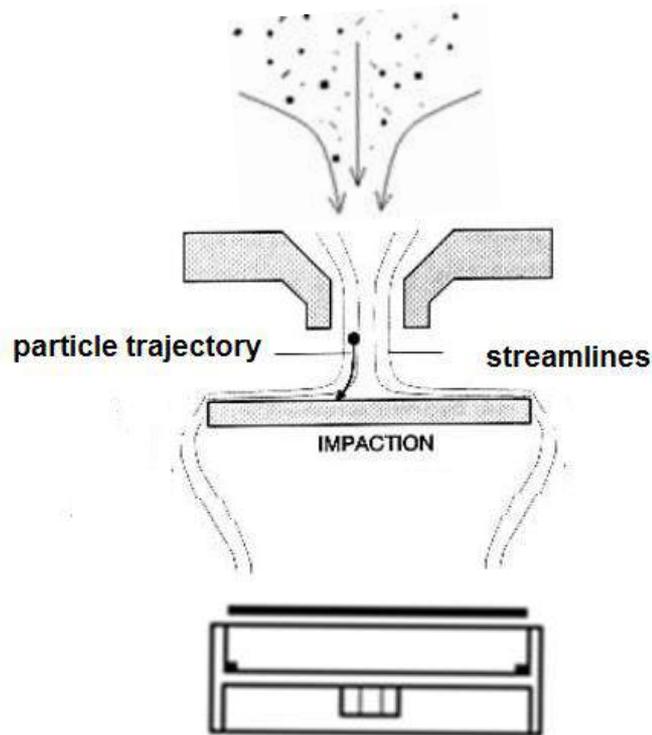
GS-3 cyclone
2.75 L/min



Cyclone d'aluminium
2.5 L/min

Disponibles à l'IRSST

Fraction « respirable » - impacteur



Impacteur: le changement de direction dans la ligne de courant permet, par inertie, la séparation des particules en fonction de leur taille:

- Grosses particules frappent un plateau plat
- Petites particules suivent la ligne de courant jusqu'au média collecteur



Impacteurs



PM2.5
3 L/min

Plus adéquat pour la convention de la Particulate matter (PM, de l'EPA).

Exemple: PM2.5 = prélèvement de poussières $< 2.5 \mu\text{m}$



Cassette pour la MPD avec impacteur interne
1.7 – 2 L/min (PM1)

Pour la NIOSH 5040

Poussières combustibles respirables (PCR)

- Prélèvement:
 - Fraction respirable (cyclone)
 - Filtre argent 25 mm 0,8 μm pré-pesé
 - Subit la calcination et agit comme catalyseur pour la combustion des particules.
 - Cassette 3 pièces pour être compatible avec les différents cyclones (adaptateur 25 mm requis)



Cassette 951, 3 pièces, 25 mm, filtre d'argent pré-pesé

Poussières combustibles respirables (PCR)

- **Analyse:**

- Pesée 1: poussières respirables (pesée 1-pré-pesée)
- Traitement thermique (400°C)
- Pesée 2: PCR (pesée 1 – pesée 2)

- **Performances analytiques:**

Valeur minimale rapportée (VMR) pour Vol. éch. = 720 L	10 µg 0,014 mg/m ³
Réplicabilité	2 %
Répétabilité	2 %
Justesse moyenne	95 %



Photo IRSST



Photo CANMET

Exemple rapport PCR



E

Version : 0

Date de réception:

Rapport d'analyse environnementale

Demandeur:	Établissement:
Québec	
N° de région	N° d'établissement:

Résultats

Numéro d'échantillon							T
Volume d'échantillonnage (Litres)			1013,62	996,82	987,95	914,47	
Média collecteur			Cassette	Cassette	Cassette	Cassette	Cassette
Date d'analyse							
Substance demandée	N° de méth	VMR (µg)	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³	µg
Pous. combustibles respirables	384	¹⁰	0,04	0,34	0,08	0,11	12
Poussières respirables	384	¹⁰	0,11	1,8	0,23	0,22	11

Carbone total (NIOSH 5040)

- Prélèvement:
 - Fraction respirable (cyclone)
 - Filtre quartz 25 mm, un deuxième filtre de quartz agit comme support *
 - Cassette 3 pièces pour être compatible avec les différents cyclones (adaptateur 25 mm requis)



Cassette 952, 3 pièces, 25 mm, filtres de quartz

* Permet d'éviter les contaminations potentielles provenant du support en cellulose ou plastique en carbone organique

Carbone total (NIOSH 5040)

- Analyse:

- Portion de 1,5 cm² du filtre est découpée
- Traitement thermique avec différents gaz
- Transformation du carbone organique (CO) et élémentaire (CE) en CO₂
- CO₂ converti en CH₄ pour être dosé par détection par ionisation de flamme



Photo: Sunset laboratories

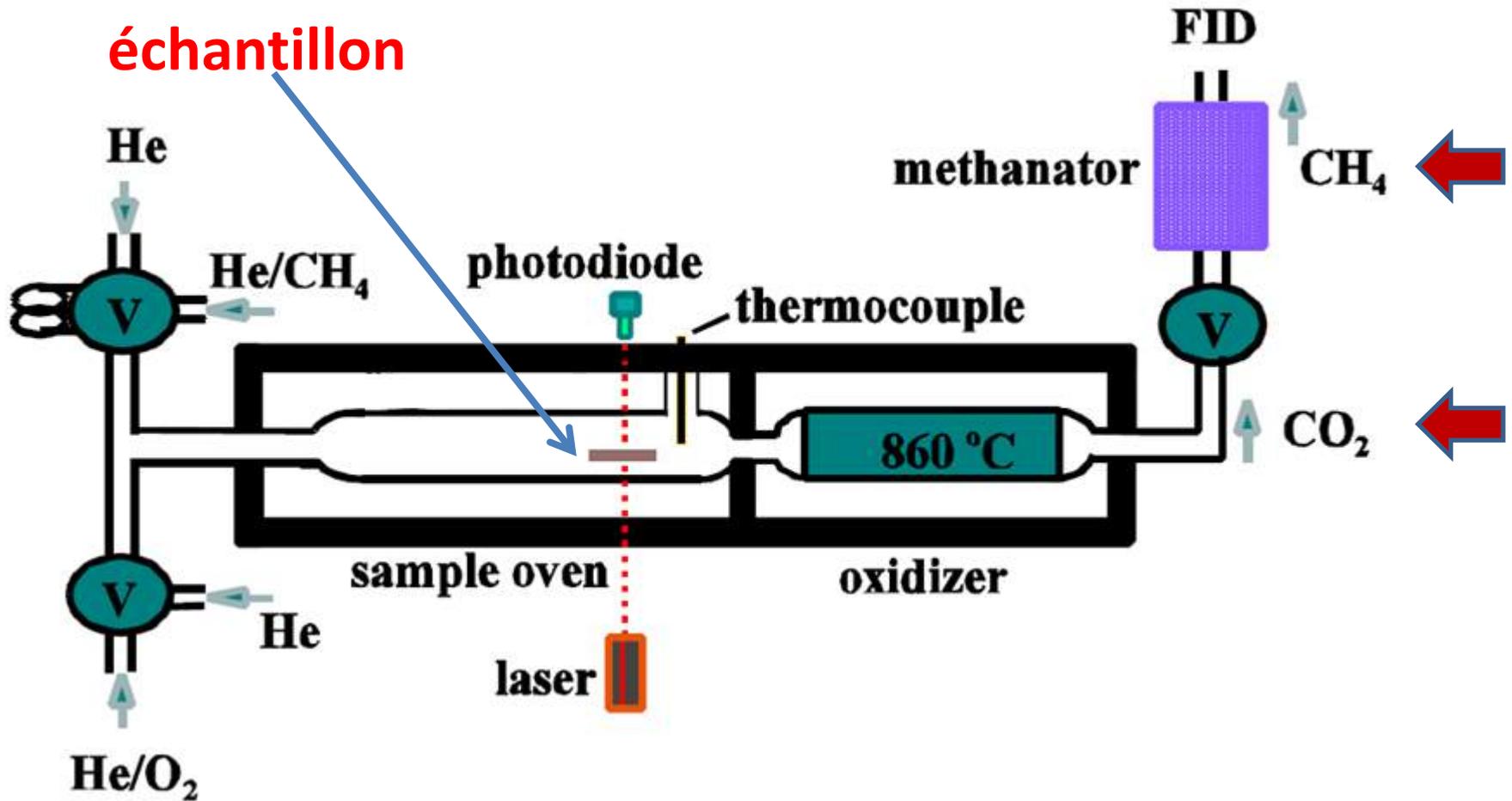


Filtre avant analyse et portion de filtre après analyse

- Résultats:

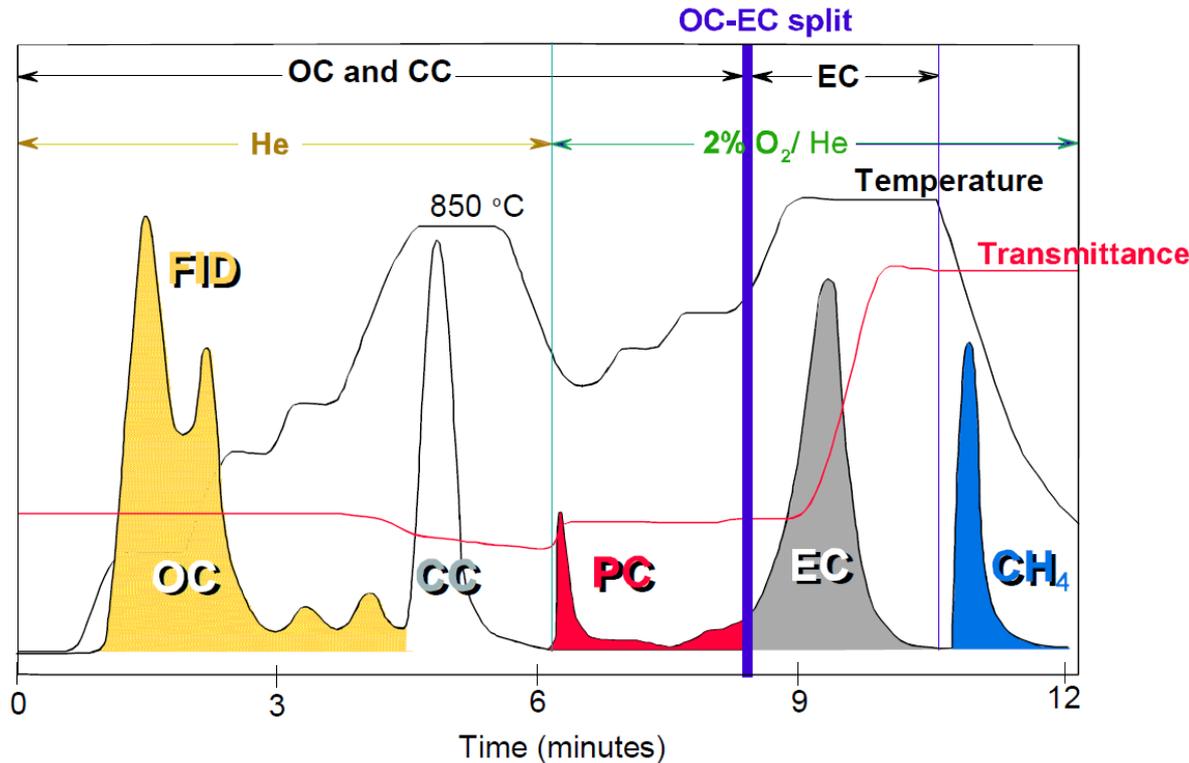
CO + CE = carbone total (CT)

Schéma analyseur (NIOSH 5040)



Tirée de: NMAM chapter Q. Monitoring of diesel particulate exhaust in the workplace, E. Birch, NIOSH (2003)

Thermogramme NIOSH 5040

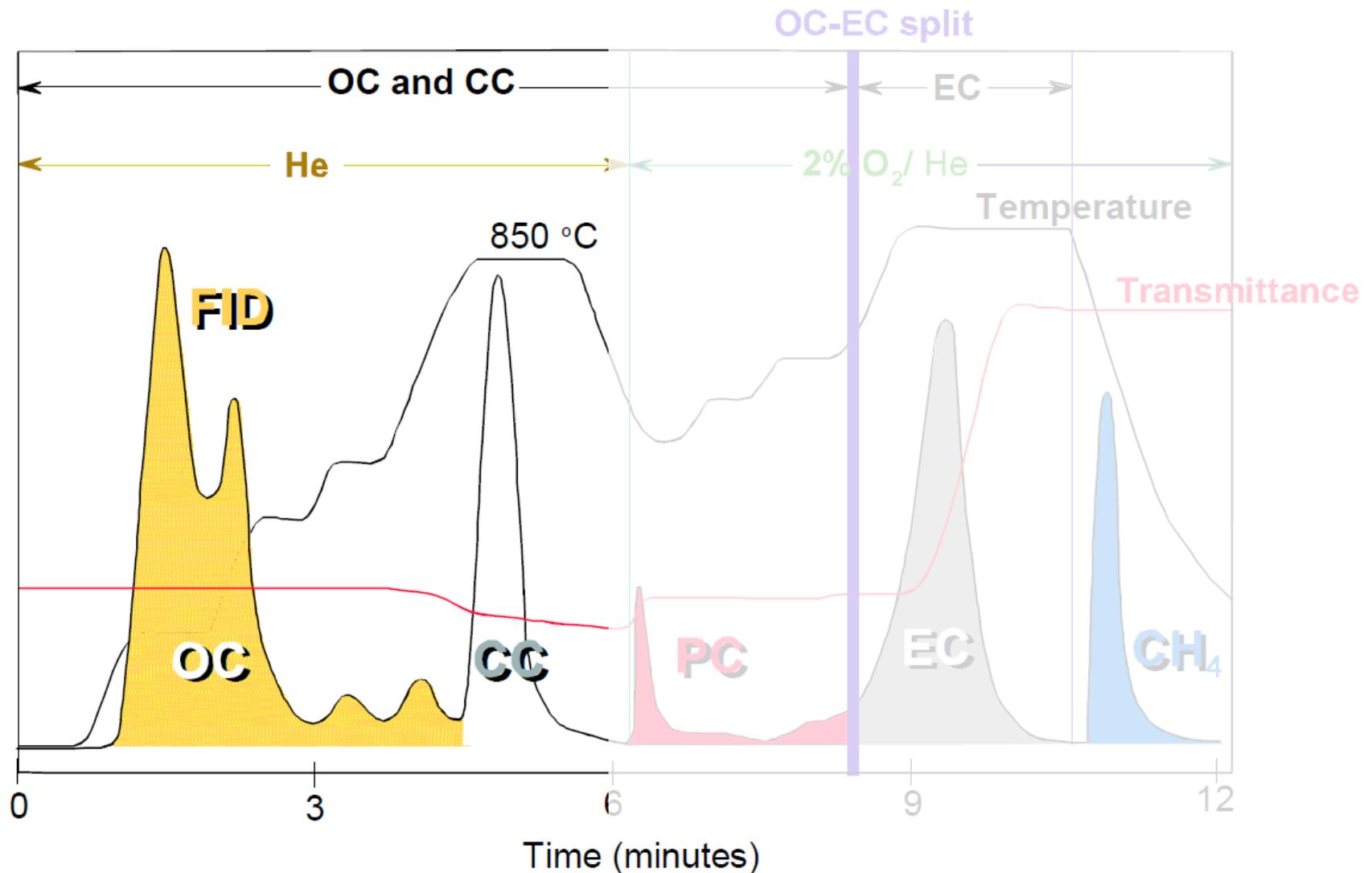


- Surveillance de la transmittance avec un laser
- Méthane
- Permet d'obtenir la quantification, car le carbone de l'échantillon est aussi converti en méthane

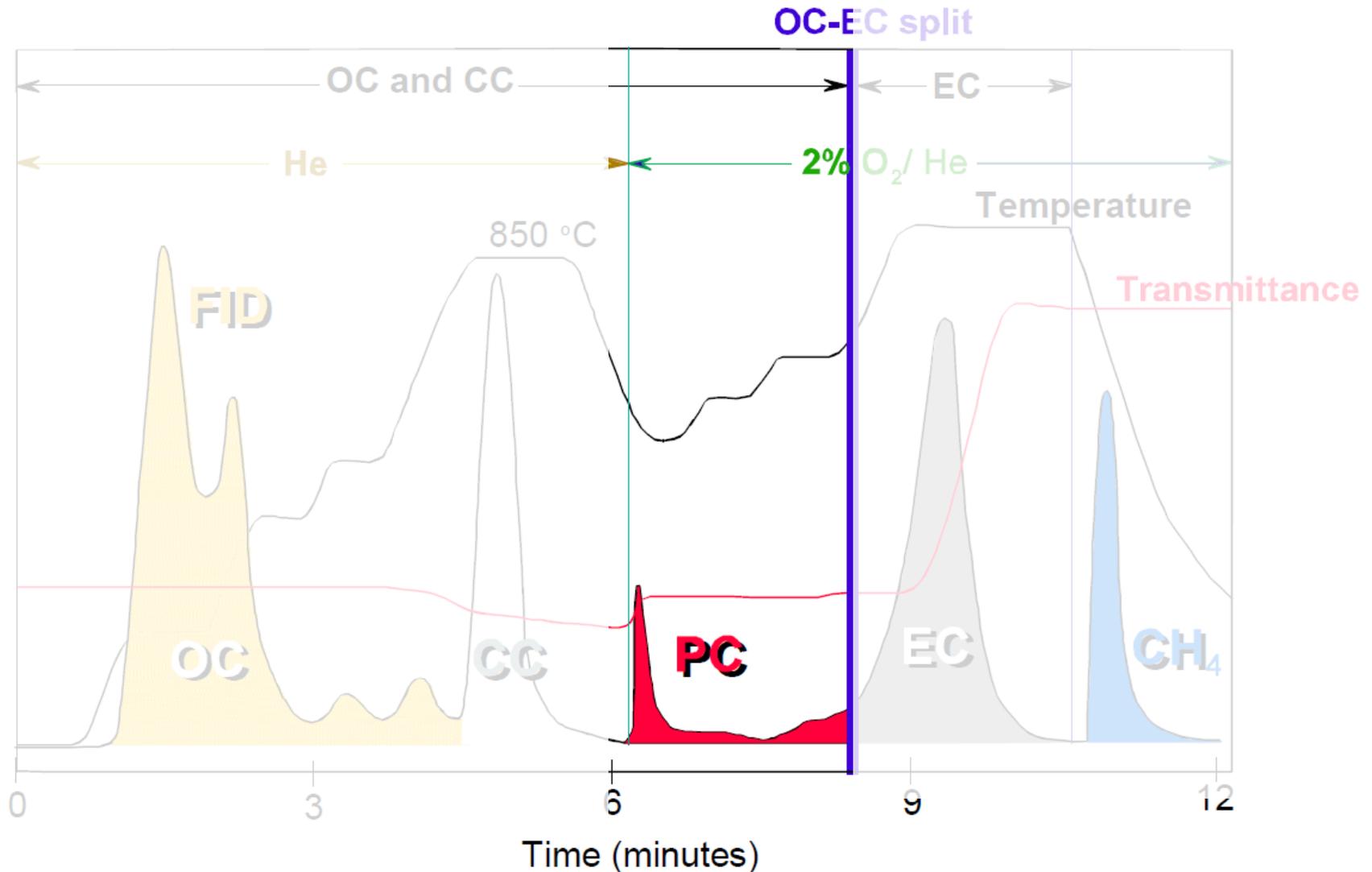
- OC= carbone organique
- CC= carbonates
- PC= carbone pyrolysé = formé à partir de la combustion du CO
- EC= carbone élémentaire
- CH₄ = méthane = standard injecté à la fin de chaque analyse



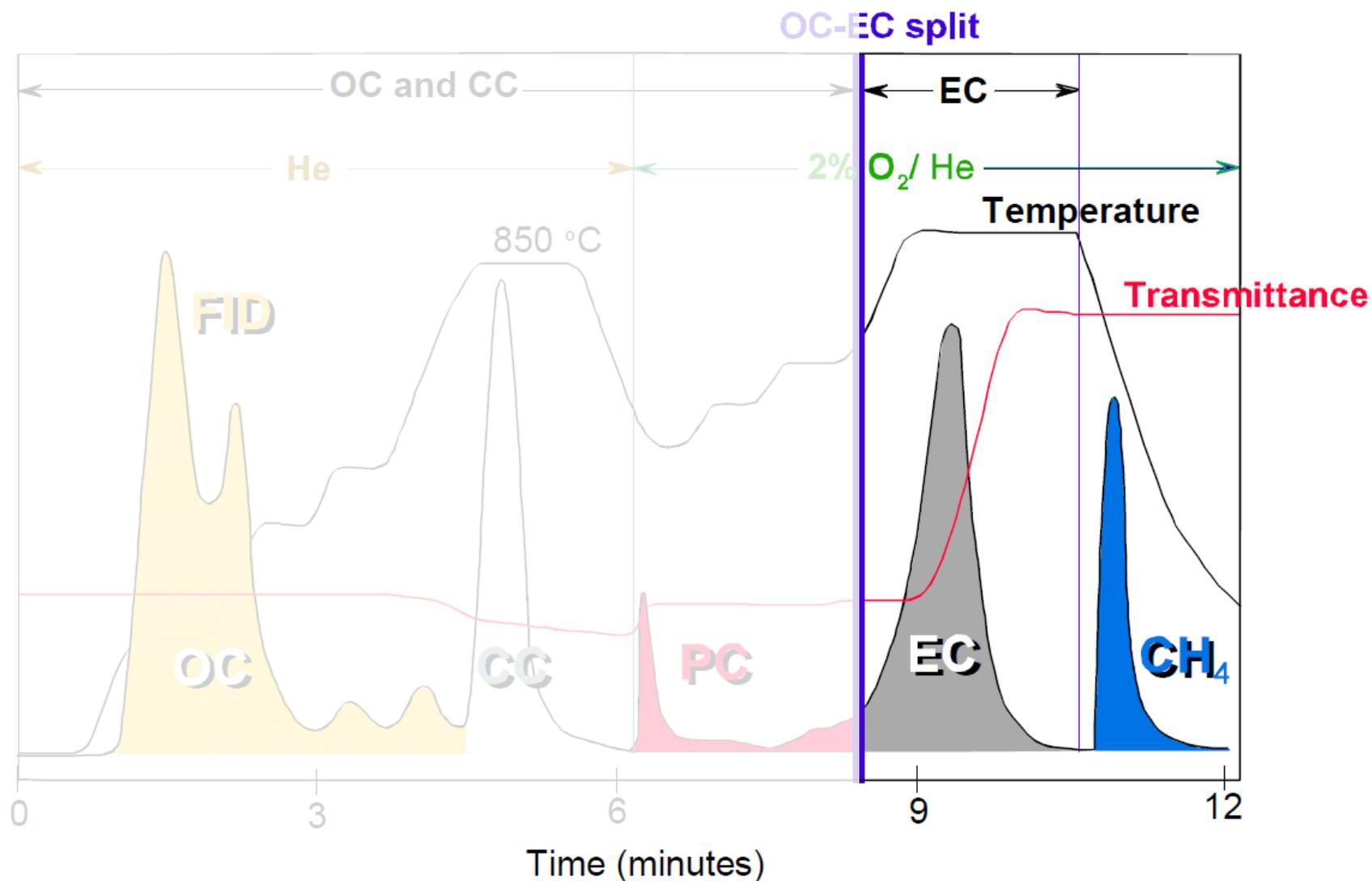
Carbone organique et carbonates



Carbone organique (pyrolytique)

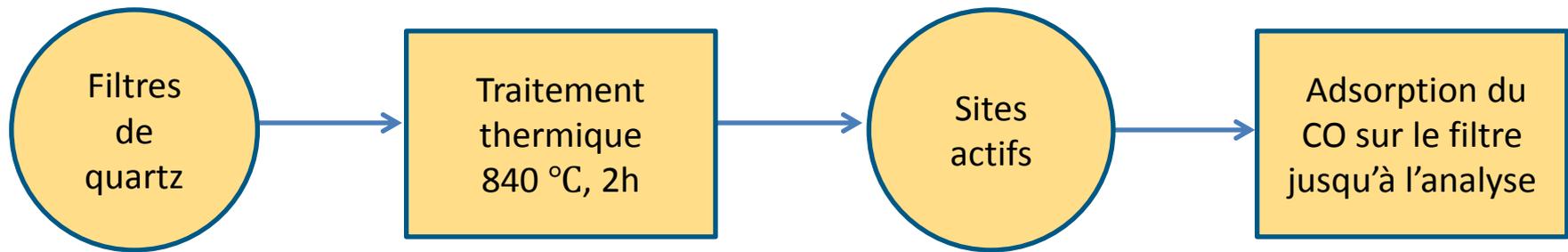


Carbone élémentaire et étalon méthane



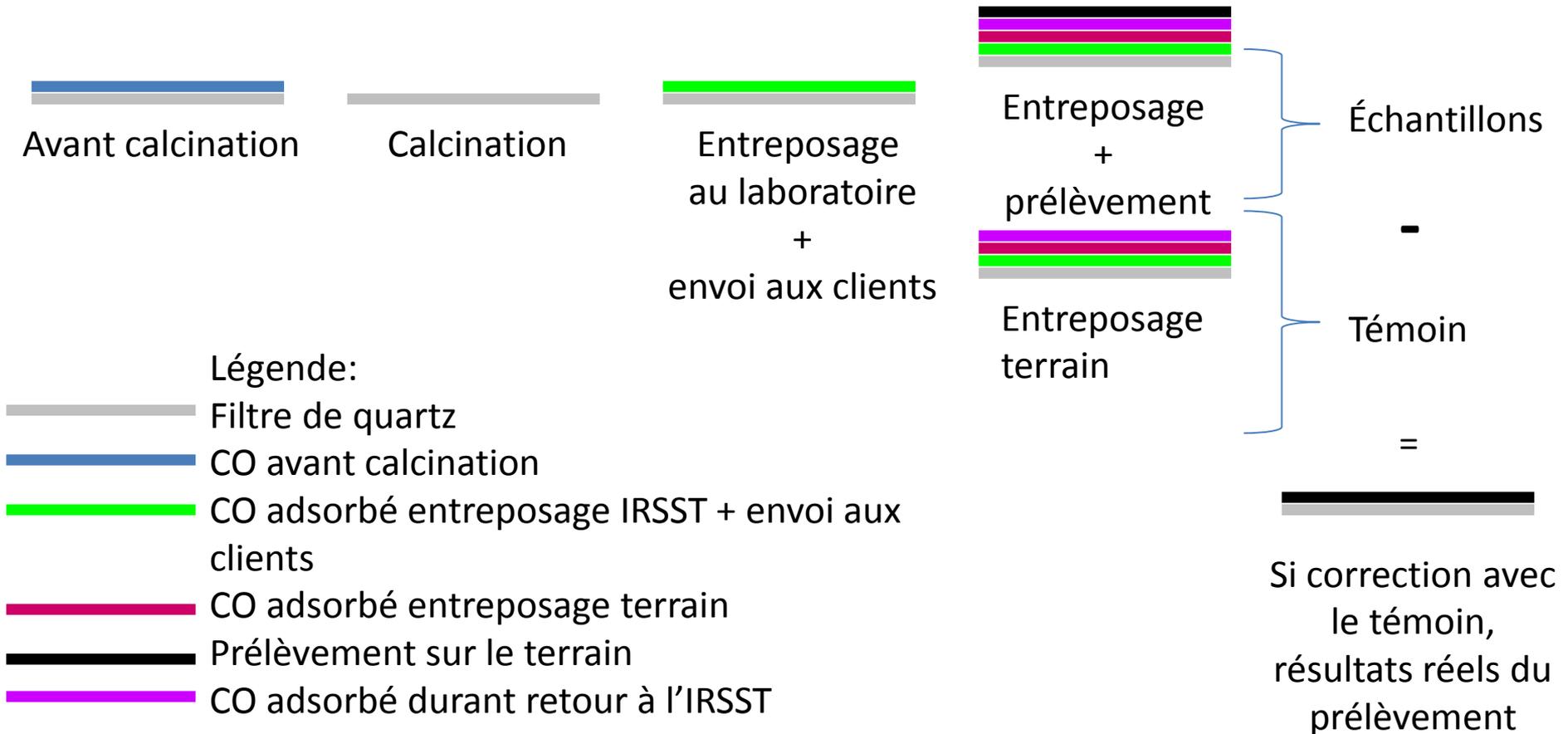
Pré-traitement des filtres de quartz

- La méthode exige que les filtres montés dans les cassettes doivent préalablement être calcinés à 840°C
 - Avantage: élimine la contamination en carbone organique
 - Désavantage: crée des sites actifs sur le filtre qui adsorberont facilement le carbone organique (comme un dosimètre passif).



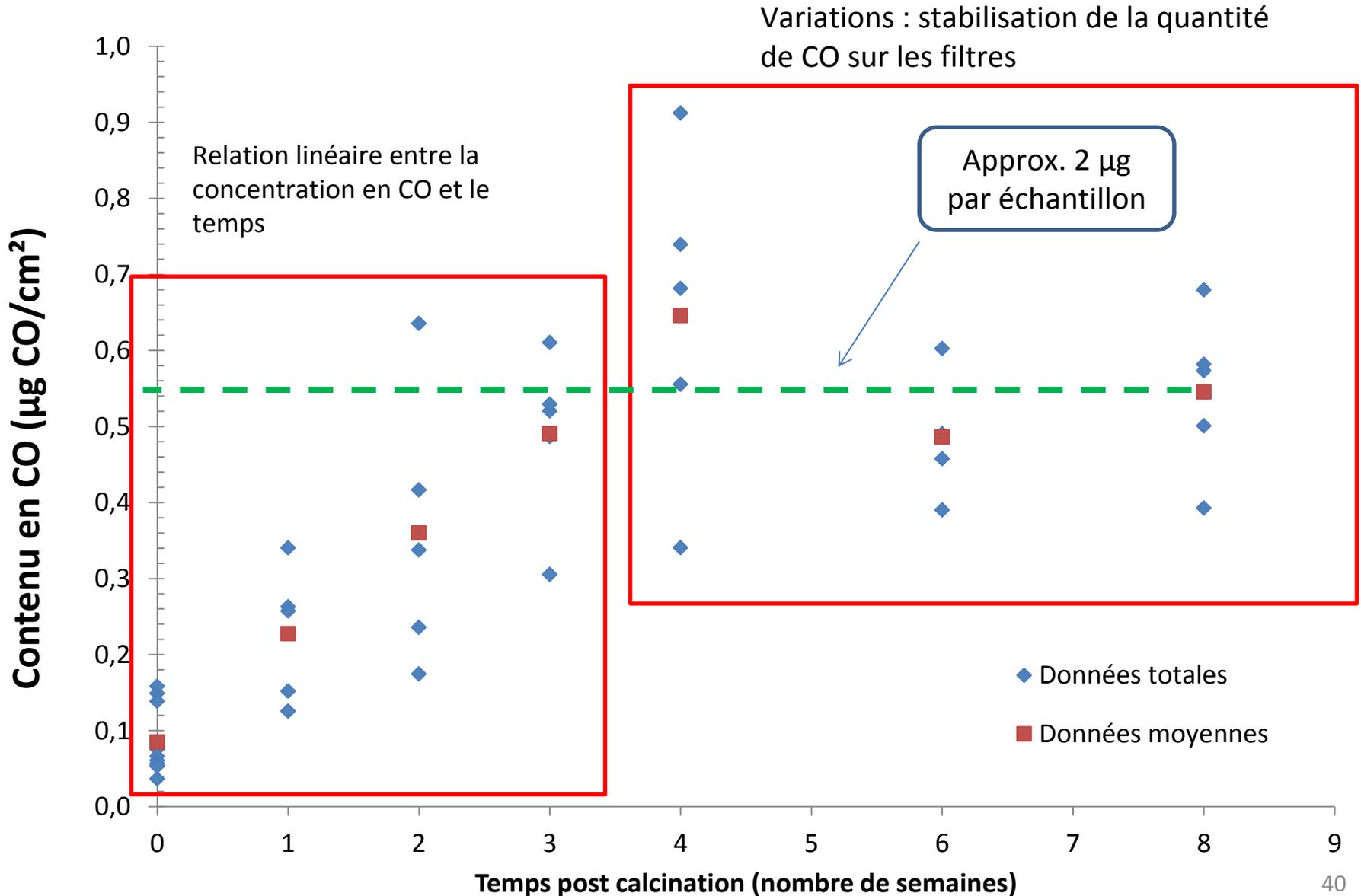
➔ Implique la correction de tous les résultats par le témoin.

Pré-traitement des filtres de quartz



➔ **Nécessité du témoin!**

Adsorption du CO en fonction du temps après le traitement thermique



Validation de la NIOSH 5040

- Deux approches:
 - Échantillons simulés avec sucrose en solution aqueuse (CO)
 - Matériaux de référence de Sunset Laboratory (CO et CE)
- Les performances analytiques obtenues proviennent des deux approches.
- Défi: contamination en carbone organique omniprésente.

Données validation NIOSH 5040 (IRSST 388)

Aspects validés	CO		CE	
	Conc. (µg/cm ²)	%	Conc. (µg/cm ²)	%
Réplicabilité	0,3 (VMR*)	9,8	2	3,5
	5	5,8	4	6,0
	24 - 41	1,4	-	-
Répétabilité	5 - 100	2,8	2-4	4,6
	24	2,8	-	-
	41	2,0	-	-
Justesse	24	99,2	2	87
	41	98,8	4	87

* VMR : valeur minimum rapportée (pour CO ou CE)

Domaine d'applicabilité

En fixant les paramètres suivants:

- Échantillonnage 6h à 2L/min, volume prélevé: 0,72 m³
- Surface filtre exposée (25 mm) = 3,46 cm²
- Partition du CT (source: IRSST R-468 (2006), deux mines, n = 72):



– CO: 43%

– CE: 57%

CE analysé (µg/cm ²)	CE par échantillon (µg)	CE dans l'air (µg/m ³)	CO dans l'air (µg/m ³)	CT dans l'air (µg/m ³)	% VEMP (400 µg/m ³ en CT)
0,3	1	1	1	3	1
5	17	24	18	42	11
50	173	240	181	422	105
100	346	481	363	843	211

Exemple rapport IRSST 388 (NIOSH 5040)

					Résultats		
Numéro d'échantillon				T			
Volume d'échantillonnage (Litres)			612,00				
Média collecteur			Cassette	Cassette			
Date d'analyse			2016-04-28	2016-04-28			
Substance demandée	N° de méth.	VMR (µg)	µg/m ³	µg			
Carbone organique	388	¹	8	2			
Carbone élémentaire	388	¹	61	<VMR			
Carbone total	388		69	2			

Remarques:

Dans le cas où le résultat de carbone total est inférieur à la VMR, la VMR à utiliser pour tout calcul subséquent en lien avec l'échantillon concerné est 2 µg.

En raison des règles d'arrondissement et de chiffres significatifs, il est possible que le résultat du carbone total ne corresponde pas exactement à la somme des résultats du carbone organique et du carbone élémentaire.

Les résultats actuels du témoin sont reportés. Les résultats des échantillons ont été corrigés par les résultats du témoin.

Interférences potentielles

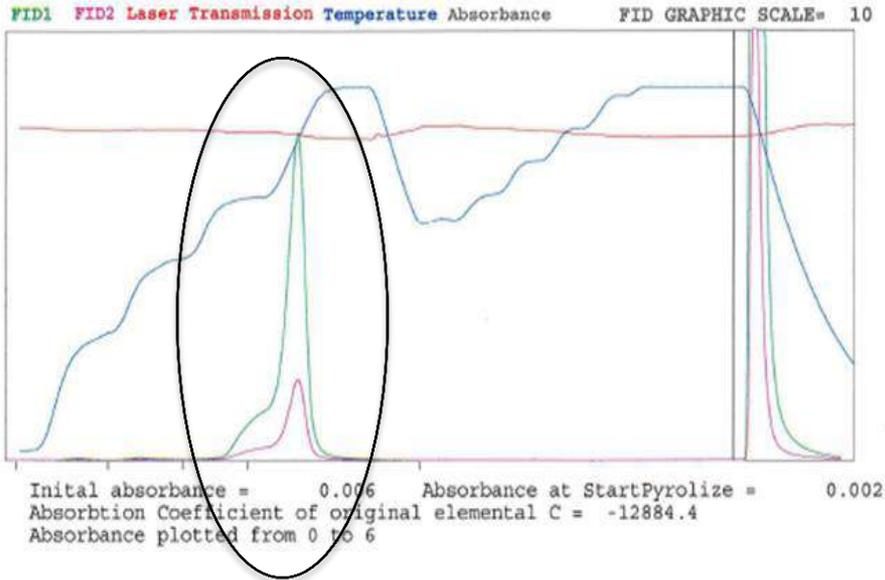
- Substance particulaire collectée (autre que la MPD) qui fournit signal en CO ou en CE
 - MPD générée $< 1 \mu\text{m}$ de diamètre, utiliser cyclone = permet d'éliminer la collection de particules $>$ fraction respirable.
-  CO source autre que diesel (cigarette, brouillards d'huile)

Interférences potentielles- carbonates

- Si géologie + procédés du milieu de travail favorisent la présence de fines particules de carbonates, le mentionner lors de la demande d'analyse
- Méthodes de correction disponibles

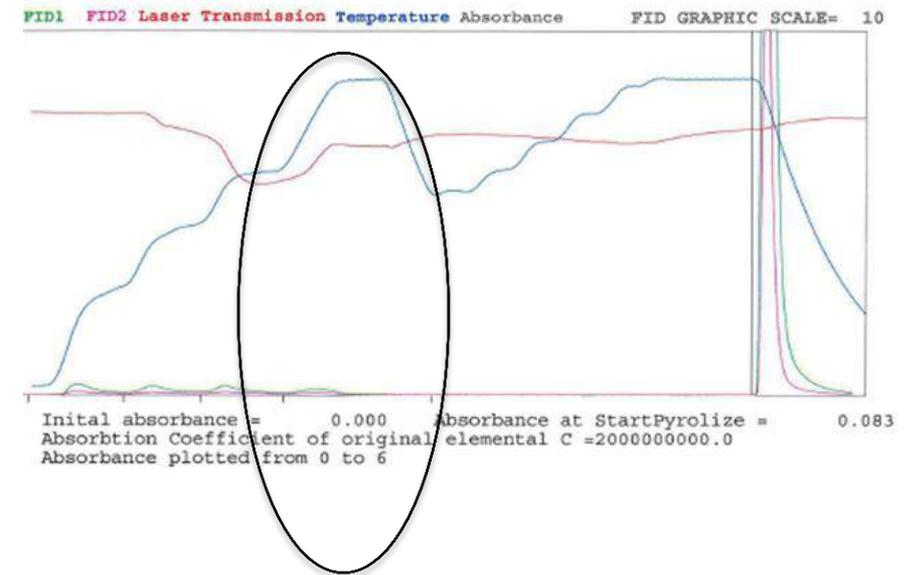
Le cas des carbonates

Analyse de carbonate de calcium



Avant vapeurs d'acide
chlorhydrique concentré

Solution pour l'interférence
des carbonates?



Après vapeurs d'acide
chlorhydrique concentré

Vapeurs d'acide
chlorhydrique
concentré!



Avantages et inconvénients

	Avantages	Inconvénients
PCR	Simple	Spécificité (méthode gravimétrique)
	Robuste	Autres sources de PCR comme brouillards d'huile, fumée de cigarettes mènent à surestimation du résultat
	Peu coûteuse	Moins sensible (VMR à 10 µg)
NIOSH 5040	Plus sensible (VMR à 1 µg)	Autres sources CO (brouillards d'huile, fumée de cigarettes), surestimation quantité MPD
	Plus spécifique (analyse chimique)	Productivité analytique plus faible (instrument non-automatisé)
	Carbones organique ET élémentaire fournis = plus d'information	

Conclusions

- Gaz échappement moteurs diesel- cancérogènes pour l'homme (Groupe 1)

En hygiène du travail, la matière particulaire diesel est évaluée:

- Mélange complexe, requiert un indicateur

- Indicateurs actuels:

- Poussières combustibles respirables (PCR)
- Carbone élémentaire (CE)
- Carbone total (CT)

} Disponibles à l'IRSST

Au Québec, changement de norme à venir, PCR à CT (selon NIOSH 5040)

- Particularités de la méthode NIOSH 5040 (IRSST 388):
 - Méthode plus **sensible**
 - Fourni plus d'information: **carbones organique et élémentaire**
 - Implique une **correction par le témoin**

Projets futurs

- Cassette 37 mm
- Collaboration entre l'IRSST et équipe du professeur M. Debia (UdM) pour le projet: «Qualité de l'air dans les mines ultraprofondes : contrôle des émanations de moteur diesel» (en cours)

Questions?



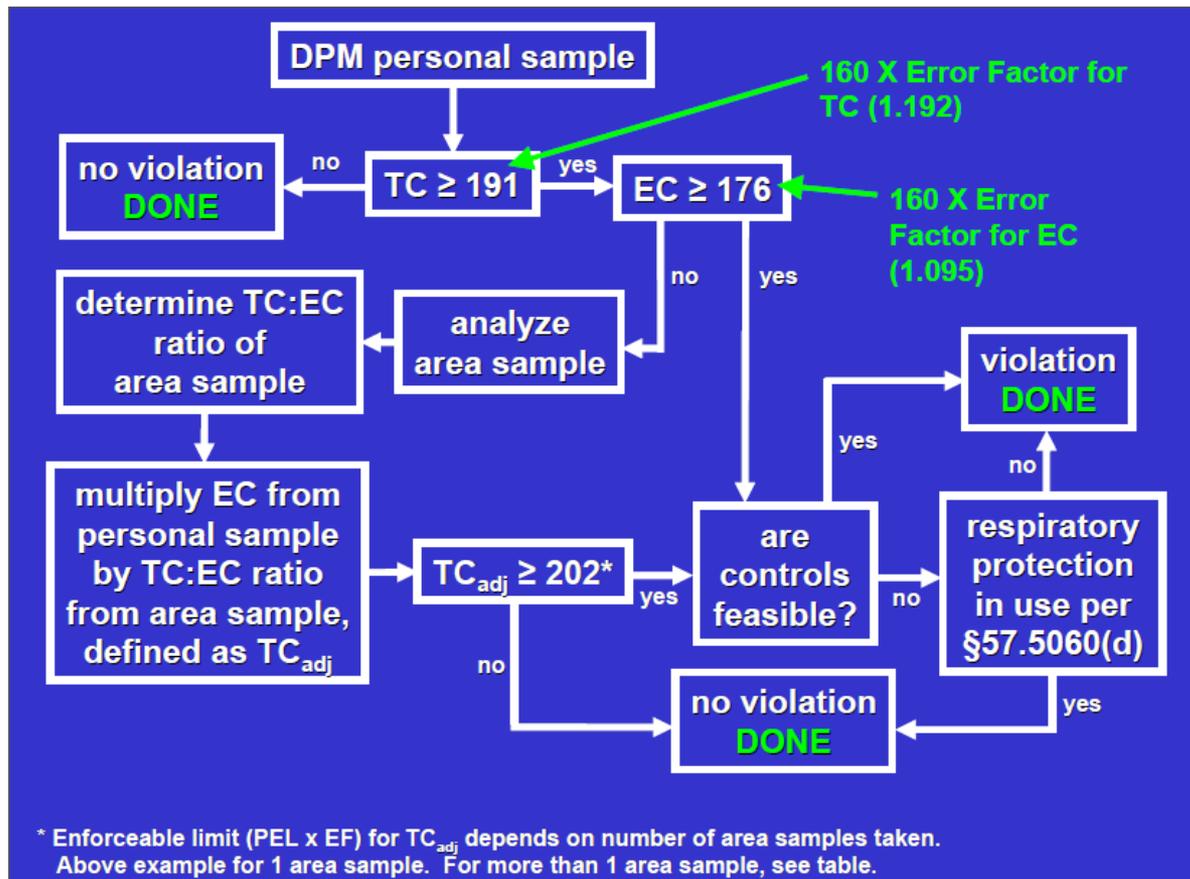
Remerciements

- Marie-Claude Barrette, IRSST
- Lucie René, IRSST
- Lucile Richard, IRSST
- Guillaume Blanchet-Chouinard, stagiaire U.Laval

Références

- Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC), Diesel engine exhaust carcinogenic, press release No 213.
www.etui.org/fr/content/download/6392/60626/file/IARC+press+release.pdf
- Gouvernement du Québec, Règlement sur la santé et la sécurité du travail dans les mines. chapitre S-2.1, r. 14, article 102, 2013. Éditeur officiel du Québec.
- Laboratoire des mines et des sciences minérales (LMSM-CANMET), Analyse de poussières respirables (SOP-T 2703), version 13, 2013.
- NIOSH, Diesel particulate matter (as Elemental Carbon), Manual of Analytical methods (NMAM), 5040, 4th edition, 2003. www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5040.pdf
- Roberge, Brigitte; Grenier, Michel; Gravel, Rodrigue; Petitjean-Roget, Thierry. Comparaison de deux indices d'exposition à la matière particulaire de diesel. Études et recherches / Rapport R-468, Montréal, IRSST, 2006.
- Grenier, Michel; Gangal, Mahe; Goyer, Nicole; McGinn, Sean; Penney, Jennifer; Vergunst, John. Mesure de la matière particulaire diesel dans les mines. Guides et outils techniques et de sensibilisation/ Fiche technique RF-287, Montréal, IRSST, 2001.

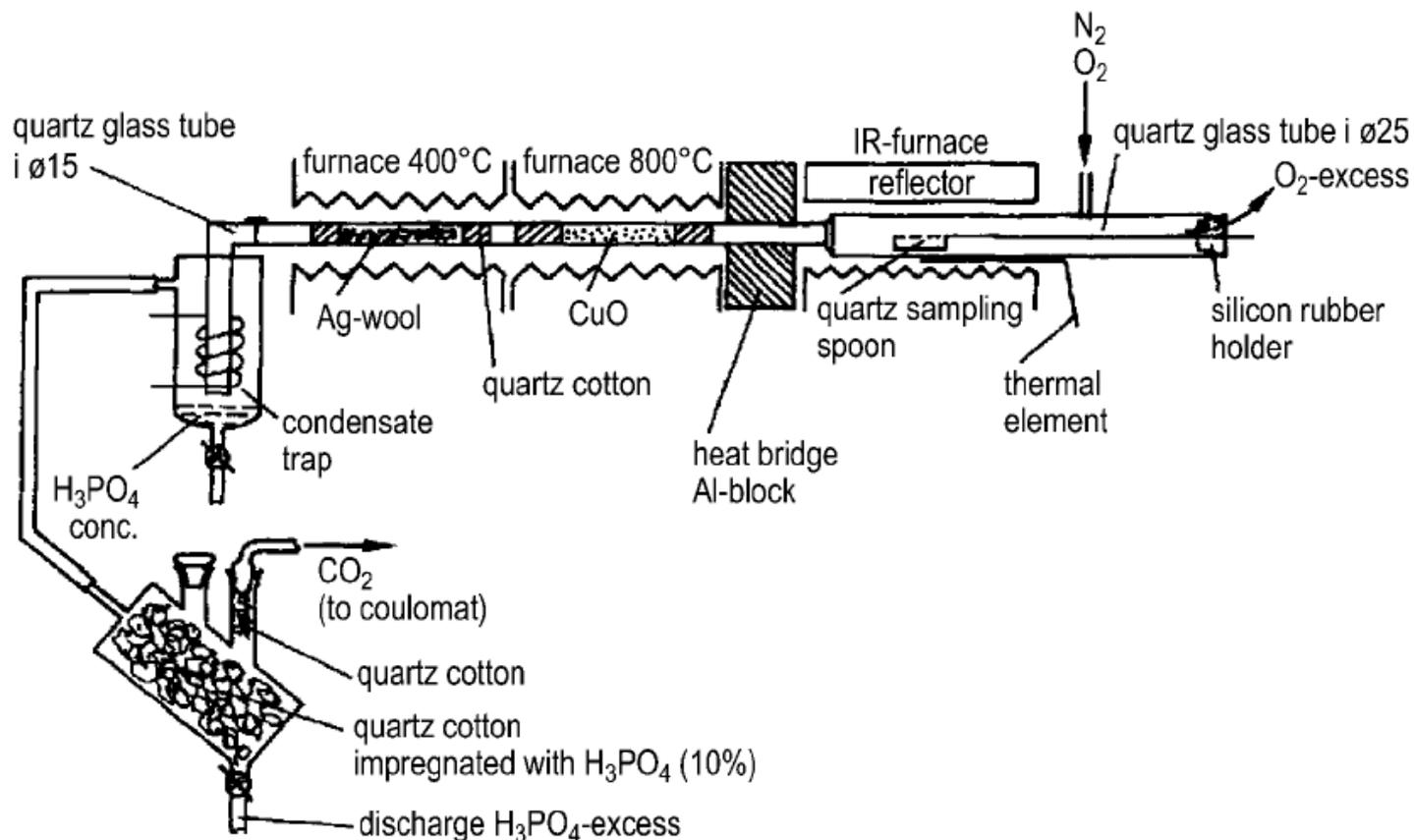
Schéma décisionnel- VLE MSHA (0,16 mg CT/ m³)



Tirée de : <http://arlweb.msha.gov/01-995/2009Docs/DPMOverview.pdf>



CO et CE-Europe (IFA et INRS)



Tirée de : The MAK-Collection Part III: Air Monitoring Methods, Vol. 10. DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft, 2007

CO et CE- Royaume-Uni

- Méthode HSL :
 - Similaire à NIOSH 5040 mais avec IR au lieu de la détection par ionisation de flamme (CO_2 au lieu de CH_4)
- Alternative HSL publiée en 2013:
 - Non-destructive: mesure de l'intensité du noir sur le filtre, qui serait fonction de la quantité de CE.

Autre méthode: lecture directe ?

- Airtec™ Diesel Particulate Monitor
- Mis au point par NIOSH en 2007
- Transmittance laser
- Noll & Janisko (2013) Evaluation of a Wearable Monitor for Measuring Real-Time Diesel Particulate Matter Concentrations in Several Underground Mines, Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 10:12, 716-722
- Biais de $\pm 20\%$ p/r à NIOSH 5040 (bon !)
- Essais UdM:
 - Résultats préliminaires: pas concluants, car niveaux trop faibles
 - Autres résultats à venir grâce au projet en cours dans les mines (Debia et coll.)



Tirée de:
<http://www.flir.com/instruments/display/?id=57067>