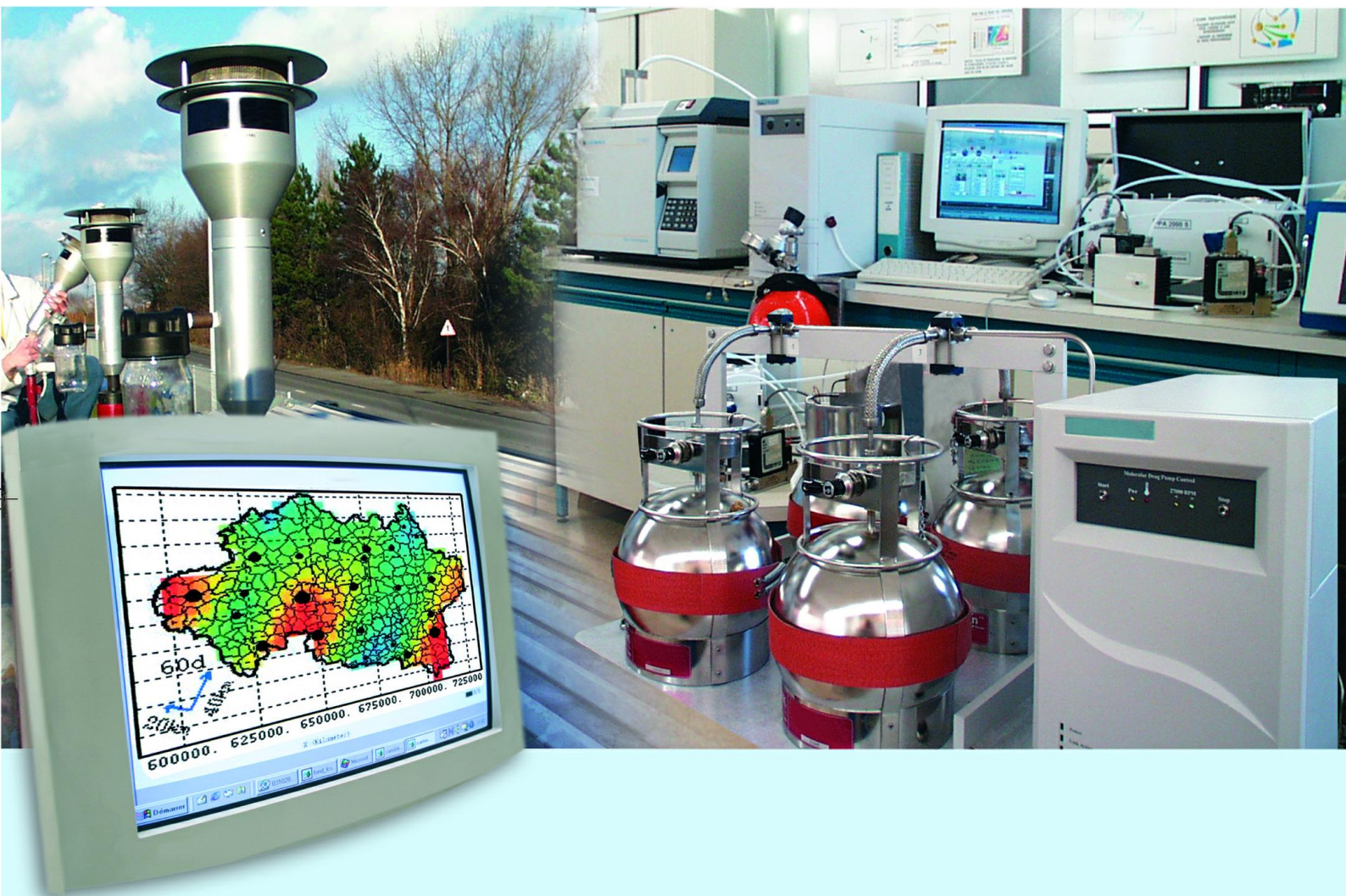




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Métrologie des particules PM_{10} et $PM_{2.5}$

Caractérisation chimique des particules

Comparaison Modèle/Mesure

Décembre 2010

Programme 2010

B. BESSAGNET, F. MELEUX, O. FAVEZ, L. CHIAPPINI





PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Energie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du Logement. Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au MEDDTL et aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

Caractérisation chimique des particules

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Métrologie des particules PM₁₀ et PM_{2.5}

Programme financé par la
Direction Générale de l'Energie et du Climat

Juin 2011

S. VERLHAC, B. BESSAGNET, F. MELEUX, O. FAVEZ, L. CHIAPPINI

Ce document comporte 48 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Laura CHIAPPINI Bertrand BESSAGNET	Eva LEOZ	Nicolas ALSAC
Qualité	Ingénieur unité Chimie Métrologie Essais Responsable de l'unité MOCA Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'unité Chimie Métrologie Essais	Responsable Pôle Caractérisation de l'environnement
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION	11
2. ORGANISATION DU PROGRAMME CARA ET METHODOLOGIES APPLIQUEES.....	13
2.1 Sites de prélèvement.....	13
2.2 Composés majoritaires mesurés.....	14
2.2.1 La matière carbonée : EC et OM	15
2.2.2 Les espèces inorganiques secondaires.....	16
2.2.3 Les sels marins.....	16
2.2.4 Les poussières minérales	17
3. RESULTATS	18
3.1 L'épisode du 12 janvier 2010	18
3.1.1 Résultats de mesures	18
3.1.2 Comparaison modèle/mesure.....	24
3.2 Episode du 24-27 janvier 2010.....	25
3.2.1 Résultats de mesures	25
3.3 Comparaison modèle/mesure	30
3.4 Description générale de la comparaison modèle/mesure des épisodes de janvier 2010.....	31
3.5 Episodes en Martinique.....	32
3.5.1 Résultats de mesures	32
3.5.2 Comparaison modèle/mesure.....	34
3.6 Mesures en continu des PM ₁₀ et PM _{2.5} à Rouen	35
3.6.1 Concentrations en PM ₁₀ et PM _{2.5} sur la période d'avril à septembre 2010	35
3.6.2 Corrélation PM _{2.5} /PM ₁₀	37
3.6.3 Evolution du rapport PM _{2.5} /PM ₁₀ en fonction des concentrations en PM ₁₀	38
3.6.4 Composition chimique des PM ₁₀ et PM _{2.5}	39
3.6.5 Comparaison modèle/mesure.....	40
4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	45
5. BIBLIOGRAPHIE	46
6. LISTE DES ANNEXES	48

RESUME

Le programme CARA, « caractérisation chimique des particules » a été mis en place depuis le début de l'année 2008, en réponse au besoin de compréhension et d'information sur l'origine des épisodes de pollution particulaire mis en évidence par les pics de PM₁₀ du printemps 2007. Créé et géré par le LCSQA, ce programme aujourd'hui pérenne, fonctionne en étroite collaboration avec les AASQA mais également ponctuellement avec des laboratoires universitaires (LGGE, LCME, LSCE, LCPIRA...).

Il est basé sur la spéciation chimique d'échantillons de particules atmosphériques prélevées sur filtre en plusieurs points du programme national de surveillance de la qualité de l'air. Il vise notamment à mieux comprendre l'origine des dépassements de valeurs limites de PM et à optimiser la prévision des épisodes de pollution particulaire par le système PREV'AIR. En 2010, les travaux du LCSQA dans le cadre de ce programme ont principalement portés sur :

- 1- L'éruption du volcan Eyjafjallajökull au cours du mois d'Avril 2010 : cet épisode a été traité en temps quasi-réel. L'évaluation de son impact sur la qualité de l'air a fait l'objet d'un rapport intermédiaire dès le mois de mai 2010 et d'un rapport final au mois de novembre 2010¹
- 2- Episode du 12 janvier 2010 : des dépassements de la valeur limite de 50 µg m⁻³ n'ont pas été prédits par PREV'AIR. Des filtres ont donc été récupérés et analysés afin de comparer les sorties du modèle avec les mesures et d'identifier la part des PM incorrectement prédite par le modèle.
- 3- Episode du 24 janvier 2010 : à nouveau, des dépassements de la valeur limite de 50 µg m⁻³ n'ont pas été prédits par PREV'AIR en Rhône-Alpes. Des filtres ont donc été récupérés et analysés afin de comparer les sorties du modèle avec les mesures et d'identifier la part des PM incorrectement simulée par le modèle.
- 4- Episodes en Martinique : des filtres ont été prélevés durant des épisodes supposés de poussières sahariennes afin de mieux les qualifier pour évaluer les prévisions disponibles dans PREV'AIR.
- 5- Spéciation chimique des PM₁₀ et PM_{2.5} en simultané sur l'ensemble de l'année sur un même site (Site urbain de Rouen).

Le premier épisode ayant été décrit précédemment, le présent rapport traite des quatre autres. Une attention particulière est notamment portée aux comparaisons entre mesures chimiques et sorties de modèles (CHIMERE pour les épisodes 2, 3 et 5, et du modèle MOCAGE pour l'épisode de 4).

¹ Rapport LCSQA 2010, O. FAVEZ - A. COLETTE - L. CHIAPPINI Caractérisation chimique des particules : Premiers résultats relatifs à l'étude de l'impact sur la qualité de l'air des émissions particulaires du volcan Eyjafjallajökull au cours du mois d'Avril 2010

Les épisodes 2 et 3 sont des épisodes hivernaux marqués pour le premier par une forte augmentation de la part de matière organique dont la source majoritaire est le chauffage au bois, pour le second par une forte augmentation des espèces minérales secondaires. Au cours de ces épisodes, le modèle a correctement reproduit les concentrations en sulfate, nitrate et ammonium alors que les concentrations en matière organique ont largement été sous-estimées par le modèle. Cette sous-estimation explique en grande partie la sous-estimation des concentrations en PM_{10} pour l'ensemble des sites. Pour améliorer la prise en compte de la source chauffage au bois, l'INERIS travaille à mieux contraindre les émissions de matière organique notamment leur redistribution sur l'année en fonction de la température.

L'épisode de Martinique a montré l'incapacité du modèle MOCAGE à quantifier précisément les concentrations en PM_{10} et en poussières minérales, même si la part de ces dernières sur la masse totale des PM est assez bien estimée.

Enfin, les mesures en continu des PM_{10} et $PM_{2.5}$ sur le site de Rouen, bien que encore parcellaires, confirment la tendance des modèles de prévision à la sous-estimation de la fraction organique, partiellement compensée par une sur-estimation globale des espèces inorganiques secondaires au sein des particules fines. Les résultats obtenus semblent également indiquer une sur-estimation de la fraction grossière à Rouen.

1. INTRODUCTION

Afin d'apporter des éléments sur les niveaux moyens de concentrations mesurés et sur les épisodes de dépassements des valeurs limites imposées par la Directive Européenne 2000/50/CE, le LCSQA a mis en œuvre, depuis le début de l'année 2008, un programme de caractérisation chimique des PM, appelé CARA. Ce programme consiste à effectuer des prélèvements de particules sur quelques sites en France, en vue d'en réaliser une spéciation chimique sur une sélection de ces échantillons (épisodes de forte pollution ou situations de fond d'intérêt). Il a comme objectif de :

- Déterminer les principales sources de PM tant en « situation normale » que lors des épisodes de pollution ou lors d'éventuels événements de pollution exceptionnels, en collaboration avec les AASQA participant au programme CARA mais également avec d'autres faisant face à des problématiques de dépassement (ex : compréhension des dépassements de valeurs limites journalières dans le cadre du contentieux avec la Commission Européenne) ou de pollutions de fond particulières. Ainsi, ponctuellement, le programme CARA intervient en dimensionnant des campagnes de prélèvement et d'analyse afin de comprendre et documenter ces situations spécifiques.
- Participer à la validation du modèle CHIMERE en comparant les mesures aux sorties de modèles, pour permettre une meilleure anticipation des épisodes de fort dépassement des valeurs limites en PM₁₀ (et PM_{2,5}).

Regroupant initialement six sites urbains sur lesquels étaient réalisés des prélèvements de PM₁₀, le programme a évolué en début d'année 2010 pour répondre aux besoins d'amélioration du modèle CHIMERE identifiés sur la base des confrontations « modèle-mesure » des deux années précédentes (rapport LCSQA, Bessagnet, 2009),

Il regroupe aujourd'hui treize sites de typologies différentes et basés sur des modes de fonctionnement différents (prélèvements de PM₁₀ et PM_{2,5} en continu, prélèvement en alternance avec les prélèvements HAP, prélèvements ponctuels lors d'épisodes particulier).

Au cours de l'année 2010, quatre épisodes ont ainsi été choisis en concertation avec les besoins des modélisateurs ou en raison du caractère exceptionnel de leur survenue :

- L'éruption du volcan Eyjafjallajökull au cours du mois d'Avril 2010 : cet épisode a été traité en urgence, illustrant l'aptitude du programme CARA à documenter les situations de crise en temps quasi-réel. L'évaluation de son impact sur la qualité de l'air ayant fait l'objet de rapports spécifiques (Rapports LCSQA, Favez et al., 2010), cet événement n'est pas traité dans le présent rapport. Episode du 12 janvier 2010 : Des dépassements de la valeur limite de 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ n'ont pas été prédits par PREV'AIR.
- Episode du 24 janvier 2010 : A nouveau, Des dépassements de la valeur limite de 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ n'ont pas été prédits par PREV'AIR en Rhône-Alpes. Episodes en Martinique : des filtres ont été prélevés durant des épisodes supposés de poussières sahariennes afin de mieux les et vérifier leur prévision dans PREV'AIR.

De plus, une étude en simultané des PM_{10} et $PM_{2.5}$ est réalisée sur un site urbain de fond d'AIRNORMAND (Petit-Quevilly, agglomération de Rouen) depuis avril 2010 afin d'affiner l'optimisation de PREV'AIR et de permettre la réalisation d'études de sources à l'aide d'outils de traitement statistiques.

Le présent rapport détaille tout d'abord l'organisation du programme CARA ainsi que les méthodologies de traitement de données appliquées. Il traite ensuite des épisodes de pollution de janvier 2010.

2. ORGANISATION DU PROGRAMME CARA ET METHODOLOGIES APPLIQUEES

2.1 SITES DE PRELEVEMENT

Regroupant initialement six sites urbains sur lesquels étaient réalisés des prélèvements de PM₁₀, le programme a évolué en début d'année 2010 pour répondre aux besoins d'amélioration du modèle CHIMERE identifiés sur la base des confrontations « modèle-mesure » des deux années précédentes (rapport LCSQA, Bessagnet, 2009).

Il regroupe aujourd'hui treize sites de typologies différentes et basés sur des modes de fonctionnement différents.

1- Mode continu PM10/PM2.5

Des analyses des prélèvements réalisés en continu sur une station urbaine, de façon à couvrir l'ensemble de l'année. Ces prélèvements sont réalisés en PM10 et PM2,5

Air Normand (station: PQV Rouen)

2- Mode "pseudo-continu"

Les filtres sont prélevés en alternance avec les filtres pour la surveillance des HAP et certains sont choisis pour analyse) sur cinq sites urbains avec analyse des filtres en période de pics ou lors des événements particuliers choisis avec les modélisateurs.

ASPA (station Mulhouse Nord)

Atmo Rhône Alpes (station Lyon centre)

Atmo Nord Pas de Calais (Station Lens)

Atmo Auvergne (station Montferrand)

AirAq (station Talence)

3- Mode ponctuel

Un fonctionnement ponctuel basé sur des prélèvements réalisés de façon exceptionnelle, en fonction de l'observation et de la prévision de pics de PM par PREV'AIR ou de la sollicitation d'AASQA qui auraient observé en régions des phénomènes particuliers. L'analyse de traceurs supplémentaires tels les métaux ou le lévoglucosan peut alors être envisagée en fonction des sites et des épisodes

MADININAIR (station: station urbaine Bishop)

ASPA (station: Strasbourg Sud)

Atmo Rhône Alpes (station: Lyon centre)

Atmo PACA (différentes stations en fonction du déplacement DA80).

Atmo Rhône Alpes (station: Grenoble, récupération des filtres de l'étude lévoglucosan)

Atmo Lorraine Nord (Jonville en Woevre, site rural)

Atmo Champagne Ardenne (Station Jean d'Aulan, Reims)

4- Sites spécifiques

Ces sites fonctionnent en mode « pseudo-continu ». Deux sites ruraux spécifiques (intégrés au programme afin d'améliorer l'évaluation de l'apport des sources naturelles et transfrontières: l'un en Corse, l'autre sur le site EMEP/MERA d'ATMO Champagne-Ardenne) avec analyse des filtres en période de pics ou lors des événements particuliers choisis avec les modélisateurs.

Atmo Champagne Ardenne (site rural: Revin, site rural)

Qualitair Corse (site proposé: site rural de Balagne, mise en fonctionnement début 2011).

L'ensemble des sites est présenté sur la figure ci-dessous :



Figure 1 : Répartition des sites intégrés au programme CARA

2.2 COMPOSES MAJORITAIRES MESURES

Les composés majoritaires des PM se décomposent généralement en matière carbonée, inorganique, sels de mer et poussières minérales (Putaud, 2004). Sur l'ensemble des analyses effectuées dans le cadre de CARA, un exercice de « fermeture chimique » est systématiquement réalisé pour chaque filtre.

Cet exercice consiste à comparer la somme des masses mesurées pour chaque composante de l'aérosol à la masse totale mesurée par TEOM/FDMS pour la grande majorité des sites ou par Jauge bêta MP101M-RST (Lens).

Il est d'ores et déjà important de noter que cet exercice est affecté par cinq sources d'incertitude principales :

- 1- L'incertitude sur la masse donnée par le TEOM/FDMS.
- 2- L'incertitude liée aux hypothèses d'estimation des concentrations de poussières terrigènes.
- 3- L'incertitude liée aux hypothèses d'estimation des concentrations en sel marin.
- 4- L'incertitude sur le facteur de conversion OC/OM.
- 5- Quantité d'eau sur l'aérosol, non prise en compte par les analyses chimiques.

2.2.1 LA MATIERE CARBONÉE : EC ET OM

EC (pour *Elemental Carbon*) désigne le carbone suie. C'est un composé purement primaire. Il est uniquement émis lors des processus de combustion. EC est mesuré par méthode thermique ou thermo-optique, à la différence de BC (Black Carbon) qui désigne le carbone suie mesuré par méthode optique. OM (pour *Organic Matter*), désigne la matière organique contenue dans les PM. Elle est composée d'une multitude de molécules différentes. Les sources de OM sont multiples. Elle peut être primaire d'origine anthropique (émissions directes par les processus de combustions, dont le trafic...) ou biotique (débris végétaux, pollens, bactéries...). Elle peut également être secondaire, issue de processus physico-chimiques de conversion gaz/particule de composés organiques volatils émis par l'activité humaine ou végétale, en particules.

La technique thermo-optique pour quantifier le carbone élémentaire et le carbone organique ne permet de mesurer que la masse d'atomes de carbone contenus dans la matière organique. Cette masse est appelée carbone organique (OC). Or, la matière organique est constituée de carbone et de nombreux autres atomes (H, O, N...). La concentration en OM peut être estimée par multiplication de la concentration en OC par un facteur dépendant du type de site, des sources, du degré de vieillissement de l'aérosol... Ce rapport varie selon les molécules, entre des valeurs inférieures à 1,1 pour certains alcènes et HAP à plus de 4,8 pour certaines amines (Turpin, 2001; Russell, 2003). Turpin, 2001 ont fait une synthèse des connaissances sur la détermination de ce facteur de conversion entre OC et OM. Les auteurs montrent que l'état d'oxydation (lié au vieillissement) de l'aérosol a tendance à augmenter la masse des molécules par masse de carbone de la matière organique. Ils recommandent ainsi l'utilisation d'un facteur de $1,6 \pm 0,2$ pour un aérosol de type urbain, et de $2,1 \pm 0,2$ pour un aérosol âgé ou secondaire. Ils précisent de plus qu'un aérosol fortement influencé par des combustions de bois peut voir ce ratio augmenter jusqu'à $2,4 \pm 0,2$. (Russell, 2003) considère que l'incertitude sur les résultats précédents est supérieure à 50%. Un facteur de 1,4 était généralement utilisé dans les études en Europe ou aux USA. Des études plus récentes tendent à montrer que ce facteur est probablement une limite basse pour des sites urbains (Zhang, 2005; Bae, 2006; Chen, 2007). Le facteur de 1,6 proposé par Turpin and Lim, 2001 est fréquemment utilisé ici.

Dans ce rapport OM est estimée en utilisant un ratio de 1,6 afin d'assurer une cohérence par rapport aux résultats de modélisation et à l'état de l'art. Il est important toutefois de garder à l'esprit qu'il ne s'agit que d'une estimation.

2.2.2 LES ESPECES INORGANQUES SECONDAIRES

Les nitrates, NO_3^- et les sulfates, SO_4^{2-} , sont des espèces secondaires issues de réaction de précurseurs gazeux, NO_x et SO_2 , majoritairement émis par des activités anthropiques. Avec la matière organique, ils représentent la part la plus importante des PM_{10} et des $\text{PM}_{2,5}$ (Putaud, 2010).

Ces espèces se retrouvent principalement dans les PM sous forme de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) et de sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Les sources de NH_3 sont très principalement liées à l'agriculture. HNO_3 est quant à lui formé dans l'atmosphère à partir de l'oxydation des NO_x , eux-mêmes principalement émis lors des processus de combustion et dans une moindre mesure, à partir des sols fertilisés. Enfin, les espèces soufrées sont principalement émises par l'activité humaine (combustions et industrie), le phytoplancton et activité volcanique. Ces espèces sont généralement oxydées en SO_2 , puis H_2SO_4 , gaz très hydrosoluble pouvant être rapidement lessivé et/ou se retrouver sous forme particulaire (Delmas et al., 2005).

La présence des nitrates et sulfates sur les PM peut également résulter de réactions hétérogènes de l'acide nitrique et du SO_2 à la surface des poussières minérales (Usher, 2002; Seisel, 2004).

Il est à noter que le sulfate d'origine marine (contenu dans les sels de mer) est distingué dans ce rapport du sulfate non marin (nssSO_4^{2-}), d'origine anthropique.

2.2.3 LES SELS MARINS

Le sel marin est principalement composé de chlorure de sodium. Le sodium (sous forme ionique, Na^+) est généralement préféré au chlore pour tracer cette source dans la mesure où le chlore peut se volatiliser sous forme d'acide chlorhydrique, après réaction avec l'acide sulfurique par exemple. Il peut, de plus, exister d'autres sources de chlore particulaire, industrielles notamment.

Notons aussi que le sel de salage des routes (traité sensiblement différemment que les sources naturelles dans la directive 2008/50/CE, article 21 du chapitre 3) peut contribuer à la concentration en sels marins. Par ailleurs, d'autres sources de sodium ne sont pas à exclure et il convient donc de vérifier l'origine marine du sodium, notamment pour les sites éloignés de la mer (ce qui est rarement fait dans la littérature scientifique). Dans le cadre du programme CARA, il est vérifié qu'il existe une bonne corrélation entre les concentrations en sodium et en magnésium (Mg^{2+} , ayant également une origine marine) et que le rapport $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ est proche de celui de l'eau de mer (0,12), s'assurant ainsi que la source majoritaire de ces éléments est marine. Si cela n'est pas le cas, le chlore peut éventuellement être utilisé comme traceur en s'assurant que le rapport $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ est constant et proche de celui de l'eau de mer (0,067). Lorsqu'aucune de ces hypothèses n'est vérifiée, aucune estimation des concentrations en sel de mer n'est donnée.

Après vérification que le sodium est effectivement un traceur adéquat, sa concentration est multipliée par un facteur de conversion afin d'obtenir la

concentration en sel de mer. Dans la littérature, ce facteur de conversion est généralement compris entre 2,54 et 3,25 selon les études. Les résultats obtenus à l'aide de ces deux facteurs de conversion peuvent être considérés respectivement comme les estimations basse et haute de la teneur en sel de mer, car la première ne tient compte que du sodium et du chlore (en considérant toutefois qu'il n'y a pas de volatilisation de chlore au cours du transport) alors que la deuxième rend compte des autres espèces présentes dans les embruns marins (essentiellement Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , et SO_4^{2-}). Dans le cadre de ce rapport, les concentrations en sel de mer sont estimées en tenant compte de ces dernières espèces (à l'aide de leur rapport au sodium dans l'eau de mer) et d'une possible volatilisation de chlore (en considérant que les concentrations en chlore mesurées sont d'origine marine, dans la limite du rapport Cl^-/Na^+ de l'eau de mer, plutôt qu'en appliquant un facteur de conversion constant).

2.2.4 LES POUSSIÈRES MINÉRALES

Les poussières minérales, communément notées « dust » peuvent être d'origine naturelle lorsqu'il s'agit de particules terrigènes, d'origine sahariennes ou autres. Ces poussières, dites crustales, sont issues de l'érosion ou l'exploitation des sols, et principalement formées d'aluminium, silicium, fer et calcium.

Un certain nombre d'études (Putaud, 2004; Sciare, 2005) ont montré que le calcium soluble (non marin) pouvait être utilisé comme traceur pour les poussières crustales.

Un facteur multiplicatif de 10 tel que proposé par Putaud, 2004), est choisi ici pour cette estimation. Cette évaluation est relativement approximative, dans la mesure où la valeur de ce facteur multiplicatif est en réalité fonction de la nature du mélange de particules minérales, variant d'un jour à l'autre et d'un site à l'autre. Par ailleurs, il existe d'autres sources de calcium, telles par exemple que les processus de combustion. Néanmoins, cette méthodologie d'estimation a le mérite d'être assez peu onéreuse (des analyses élémentaires complémentaires appliquées à l'ensemble des filtres du programme CARA pouvant s'avérer très coûteuses) et d'avoir prouvée son efficacité lors de plusieurs études précédentes (Putaud, 2004; Sciare, 2005; Guinot, 2007...). L'influence des épisodes de poussières sahariennes peut être estimée avec plus de précision sur la base de leur composition en oxydes métalliques, en considérant par exemple qu'elles sont principalement constituées de quartz (SiO_2), de calcite ($CaCO_3$), de dolomite ($CaMg(CO_3)_2$), d'argile (Al_2SiO_5), d'oxydes de fer et de titane (Kalderon-Asael, 2009).

Ainsi, lors de l'étude d'épisodes spécifiques de poussières crustales sahariennes en Martinique, les concentrations d'aluminium, calcium, titane et fer ont été déterminées par analyses élémentaires.

3. RESULTATS

3.1 L'EPISODE DU 12 JANVIER 2010

3.1.1 RESULTATS DE MESURES

Autour du 12 janvier, des dépassements de la valeur limite de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ n'ont pas été prédits par PREV'AIR. Des filtres ont donc été récupérés afin que les comparaisons modèle/mesure permettent l'identification de la part des PM incorrectement prédite par le modèle.

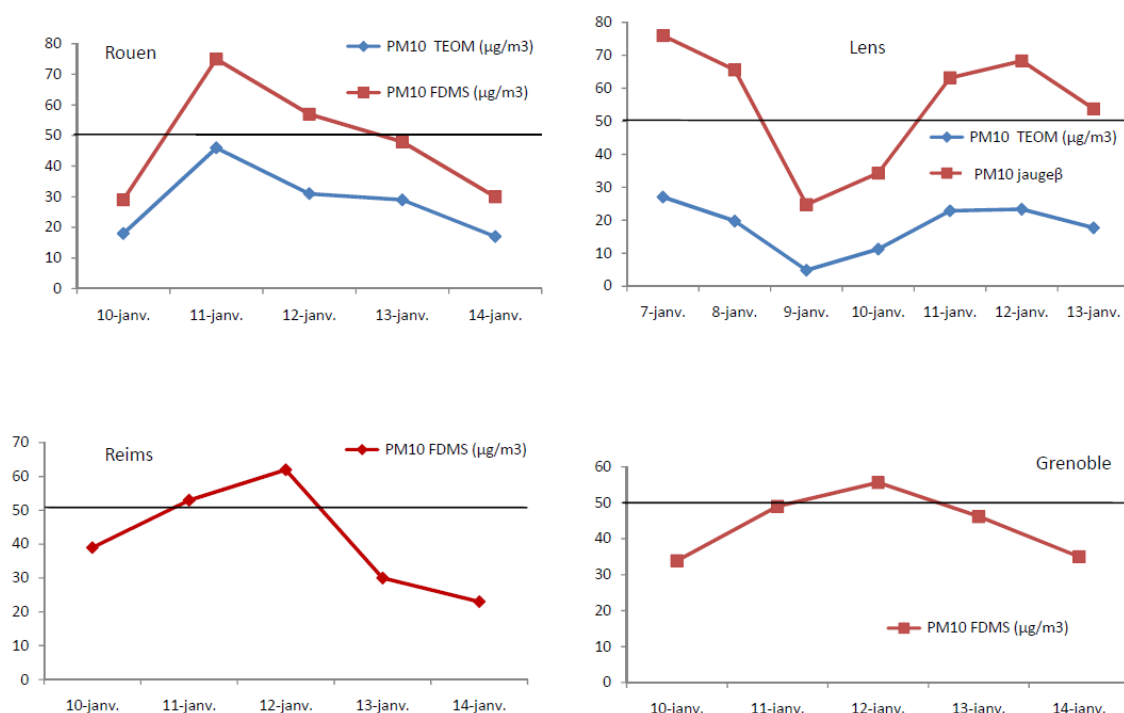


Figure 2 : Concentrations en PM₁₀ mesurées par TEOM-FDMS, Jauge β (à Lens) et par TEOM seul (lorsque disponibles) en $\mu\text{g m}^{-3}$

Les concentrations en PM₁₀ ont ainsi dépassé la valeur limite de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ les 11 et 12 janvier sur les sites de Rouen, Lens et Reims. Sur le site de Grenoble, la valeur limite a été dépassée uniquement le 12. Notons que les concentrations en PM₁₀ sur le site de Lens seulement étaient déjà élevées les 7 et 8 janvier

Sur les sites de Rouen et de Lens, les concentrations mesurées par TEOM suivent la tendance de celles mesurées par TEOM/FDMS, la partie non volatile des particules tenant une part relativement faible de la masse totale des PM à Lens (30 %) et plus importante à Rouen (50 %).

Ainsi des filtres ont été récupérés à Lens entre le 7 et le 14 janvier et à Rouen, Grenoble et Reims entre le 10 et le 14 janvier. En plus des analyses de EC/OC et anions/cations, des analyses de lévoglucosan et de mannosan ont été réalisées en collaboration avec le LGGE.

La Figure 3 et le Tableau 1 présentent les résultats d'analyse chimique sur chaque site.

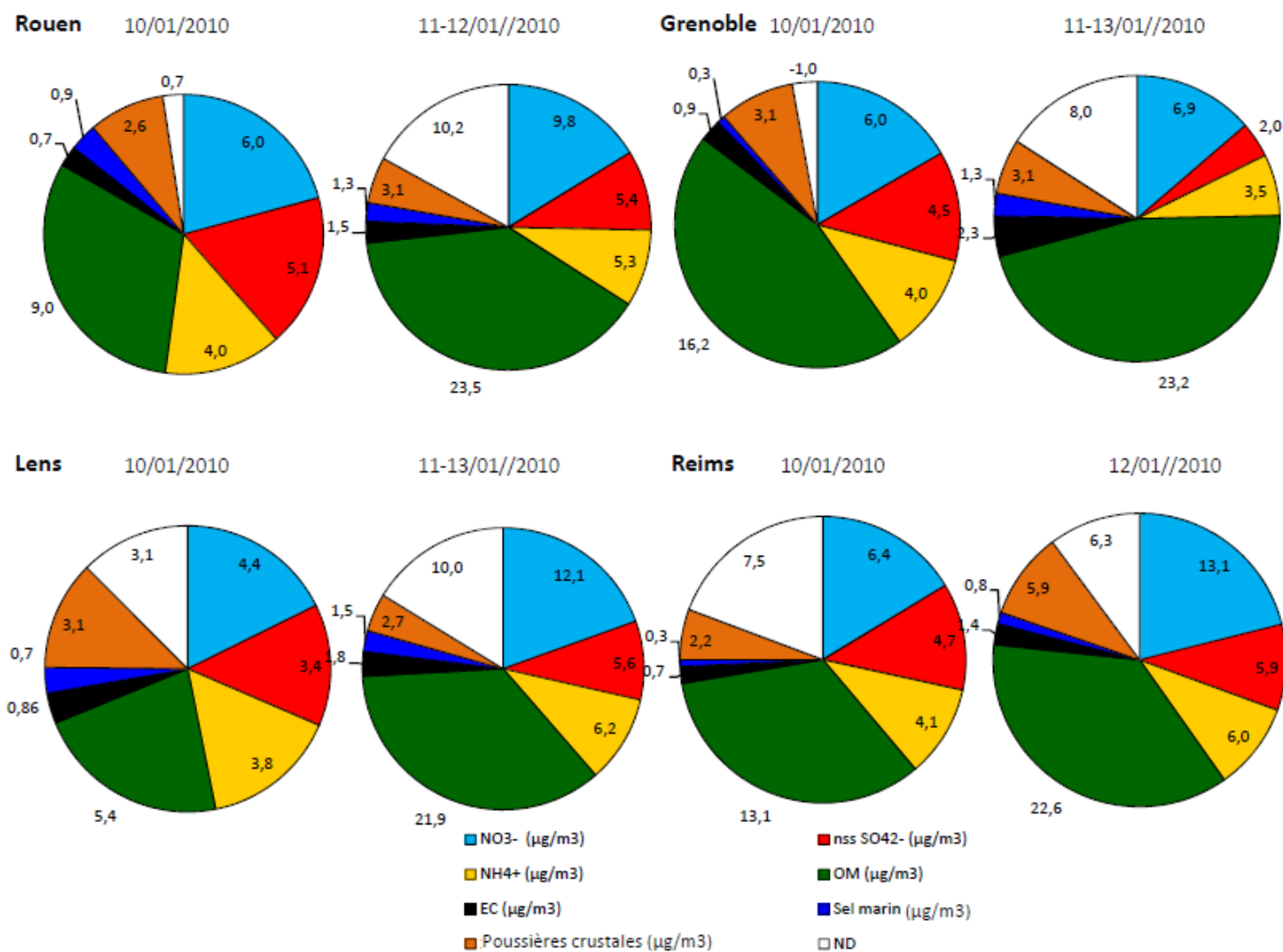


Figure 3 : Compositions chimiques moyennes lors de l'épisode de PM du 07/01 au 14/02. Les valeurs numériques indiquent la concentration massique ($\mu\text{g m}^{-3}$) par espèces en moyenne sur la période considérée, ND : non déterminée

Tableau 1 : Concentrations en lévoglucosan et en mannosan en ng m^{-3} , en PM_{10} en $\mu\text{g m}^{-3}$ mesurées par TEOM/FDMS (et jauge β à Lens)

	Lens				Rouen				Reims				Grenoble			
	PM $\mu\text{g/m}^3$	Levo ng/m^3	Manno ng/m^3	Levo/Mano	PM $\mu\text{g/m}^3$	Levo ng/m^3	Manno ng/m^3	Levo/Mano	PM $\mu\text{g/m}^3$	Levo ng/m^3	Manno ng/m^3	Levo/Mano	PM $\mu\text{g/m}^3$	Levo ng/m^3	Manno ng/m^3	Levo/Mano
7-janv.	76	1515	164	9												
8-janv.																
9-janv.	25	219	15	15												
10-janv.	34	467	41	11	29	622	29	21	39	769	60	13	34	669	50	13
11-janv.	63	932	112	8	75	2480	156	16	53	856	64	13	49	1096	127	9
12-janv.	68	980	124	8	57	2248	125	18	62	960	89	11	56	883	79	11
13-janv.	54	675	52	13	48	2070	111	19	30	524	35	15	46	962	97	10
14-janv.					30	777	46	17	23	391	28	14	35	1060	127	8

En ce qui concerne les sites de Rouen et Lens, une très nette augmentation de la part de matière organique passant de 31 à 38 % et de 21 à 35 % respectivement peut être observée (Figure 3). Cette augmentation s'accompagne d'une augmentation également fortement marquée des concentrations en lévoglucosan. La contribution de la source « feu de biomasse » à la fraction organique (OM) peut ainsi être estimée au cours de l'épisode à 50 % à Lens et quasiment 70 % à Rouen². Sur ce dernier site, la part de la combustion de la biomasse à la matière organique avait également été évaluée à 66 % lors d'un épisode de janvier 2009 (Rapport LCSQA, Chiappini, 2009). Sur les sites de Reims et Grenoble, on observe peu de modification de la composition chimique des particules avant et pendant l'épisode. La contribution de la source bois à la matière organique y est néanmoins très importante (comprise entre 44 et 62 % à Reims et 42 à 70 % à Grenoble) sur la période étudiée.

Il est également intéressant de constater que pour l'ensemble des sites, les rapports Lévoglucosan/Mannosan diminuent alors que les concentrations en PM augmentent. Ces différences de rapport peuvent s'expliquer soit par la nature du combustible, le rapport levoglucosan/mannosan étant caractéristique du type de bois utilisé, ou par le vieillissement des aérosols. Dans les deux cas, elles suggèrent une influence moins marquée des émissions locales lors des maxima de PM.

Cette dernière hypothèse est confirmée par l'étude des rétrotrajectoires présentées sur les Figure 4 et Figure 5 montrant l'influence de masses d'air provenant d'Allemagne et de Belgique sur le Nord de la France.

Les sites de Grenoble et de Reims se distinguent par des rapports levoglucosan/mannosan relativement stables suggérant l'influence de sources locales.

Rapport LCSQA 2010, O. FAVEZ - A. COLETTE - L. CHIAPPINI Caractérisation chimique des particules : Premiers résultats relatifs à l'étude de l'impact sur la qualité de l'air des émissions particulières du volcan Eyjafjallajökull au cours du mois d'Avril 2010

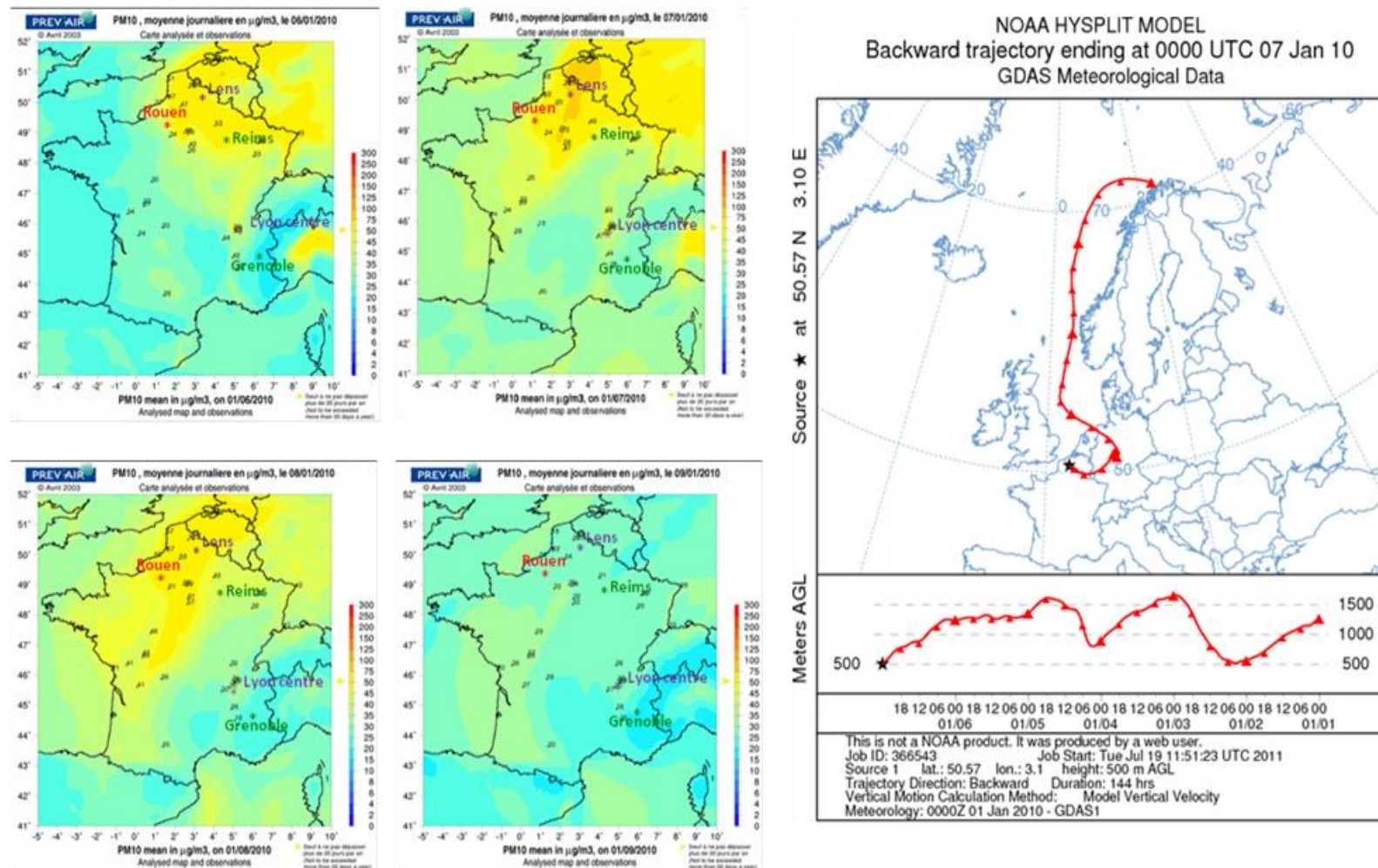


Figure 4 : A gauche, carte analysées de PM10 du 6 au 9 janvier 2010 (www.prevair.org), à droite, rétrotrajectoire NOAA Air Resources Laboratory (ARL), HYSPLIT transport and dispersion model (<http://www.arl.noaa.gov/ready.php>)

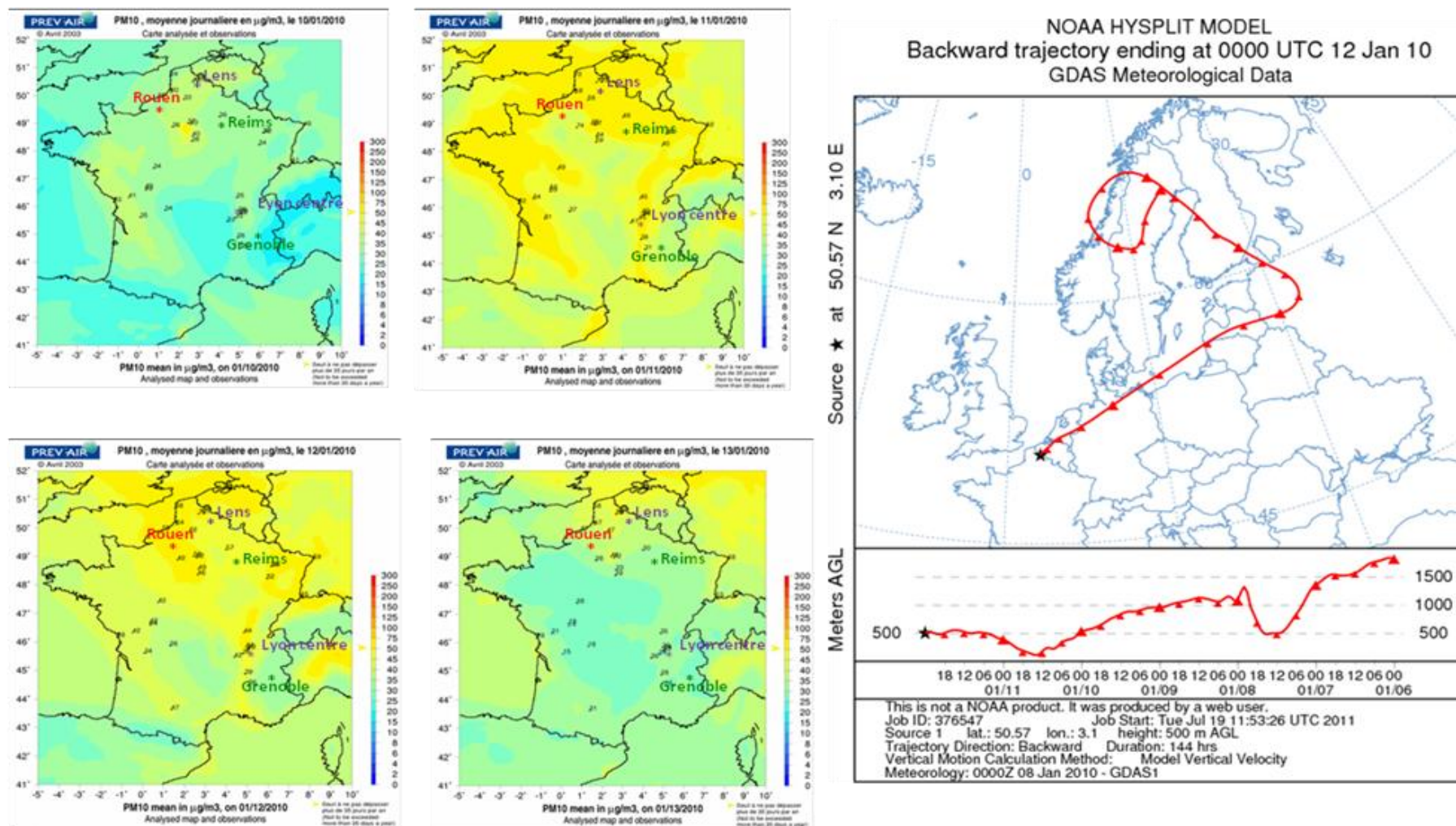


Figure 5 : A gauche, carte analysées de PM10 du 10 au 13 janvier 2010 (www.prevoir.org), à droite, rétrotrajectoire NOAA Air Resources Laboratory (ARL), HYSPLIT transport and dispersion model (<http://www.arl.noaa.gov/ready.php>)

3.1.2 COMPARAISON MODELE/MESURE

L'ensemble des graphiques présentant l'évolution des concentrations des espèces constitutives des PM modélisées et mesurées est donné en annexe 2. Seuls les graphiques les plus caractéristiques sont présentés dans le corps du texte.

Ainsi, la figure ci-dessous présente la comparaison des concentrations en matière organique, OM, sur les sites de Reims, Grenoble et Rouen.

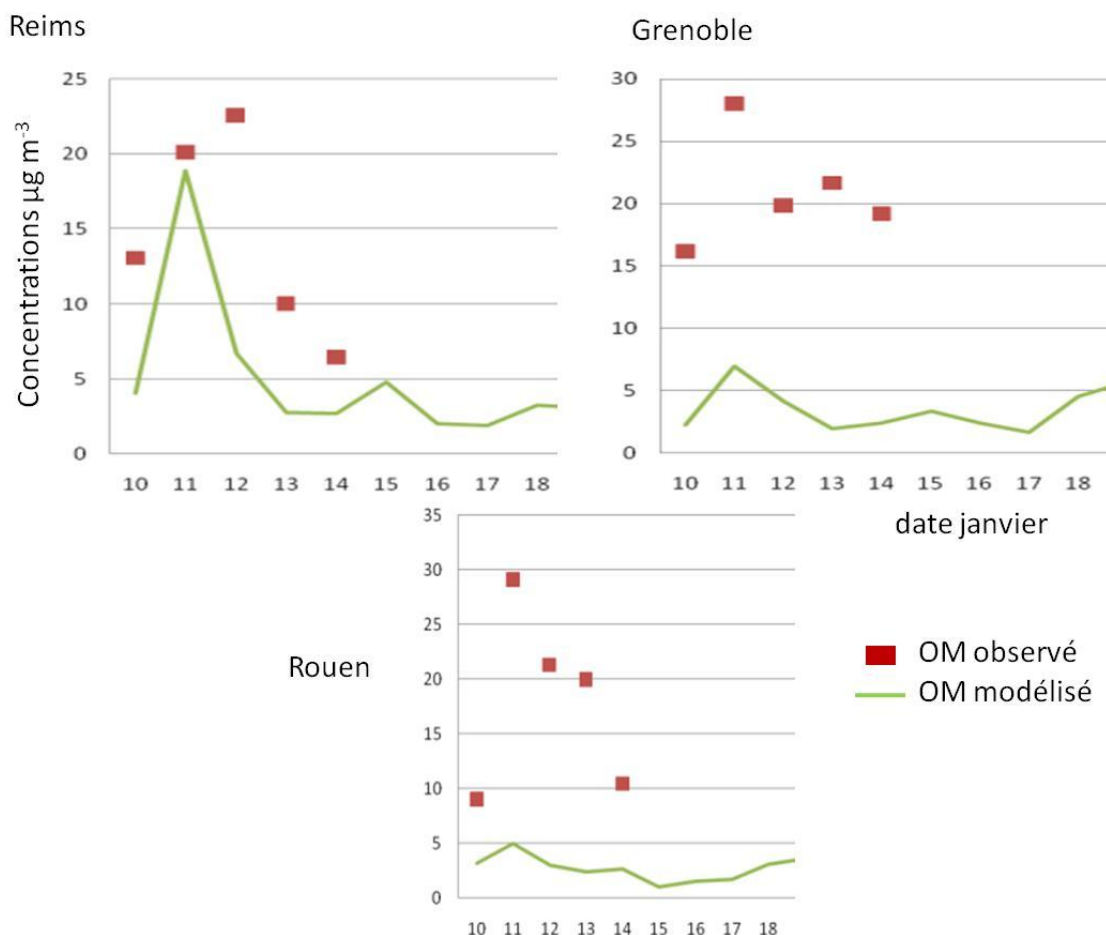


Figure 6 : Evolution des concentrations en matière organique, OM, en $\mu\text{g m}^{-3}$, modélisées et mesurées, sur les sites de Reims, Grenoble et Rouen

Les concentrations en matière organique sont largement sous-estimées par le modèle sur les sites de Rouen et de Grenoble. La source chauffage au bois, identifiée comme la principale contributrice d'OM au cours de cette période sur les deux sites, représentant jusqu'à 70 % de l'OM, peut expliquer la forte sous-estimation du modèle. Cette source a en effet été identifiée au cours des études précédentes comme un point faible du modèle et fait actuellement l'objet de travaux spécifiques dans le cadre du LCSQA afin de mieux la contraindre.

Le modèle représente relativement bien la matière organique à Reims alors qu'il la sous-estime largement à Grenoble. Cependant, sur ce site, il surestime EC d'un facteur 7, ce qui n'est pas le cas sur les autres sites où l'estimation est correcte. Cette surestimation en EC pourrait s'expliquer par une surestimation de la stabilité atmosphérique dans le modèle météo et la bonne estimation de OM ne serait alors le résultat de compensations d'erreurs.

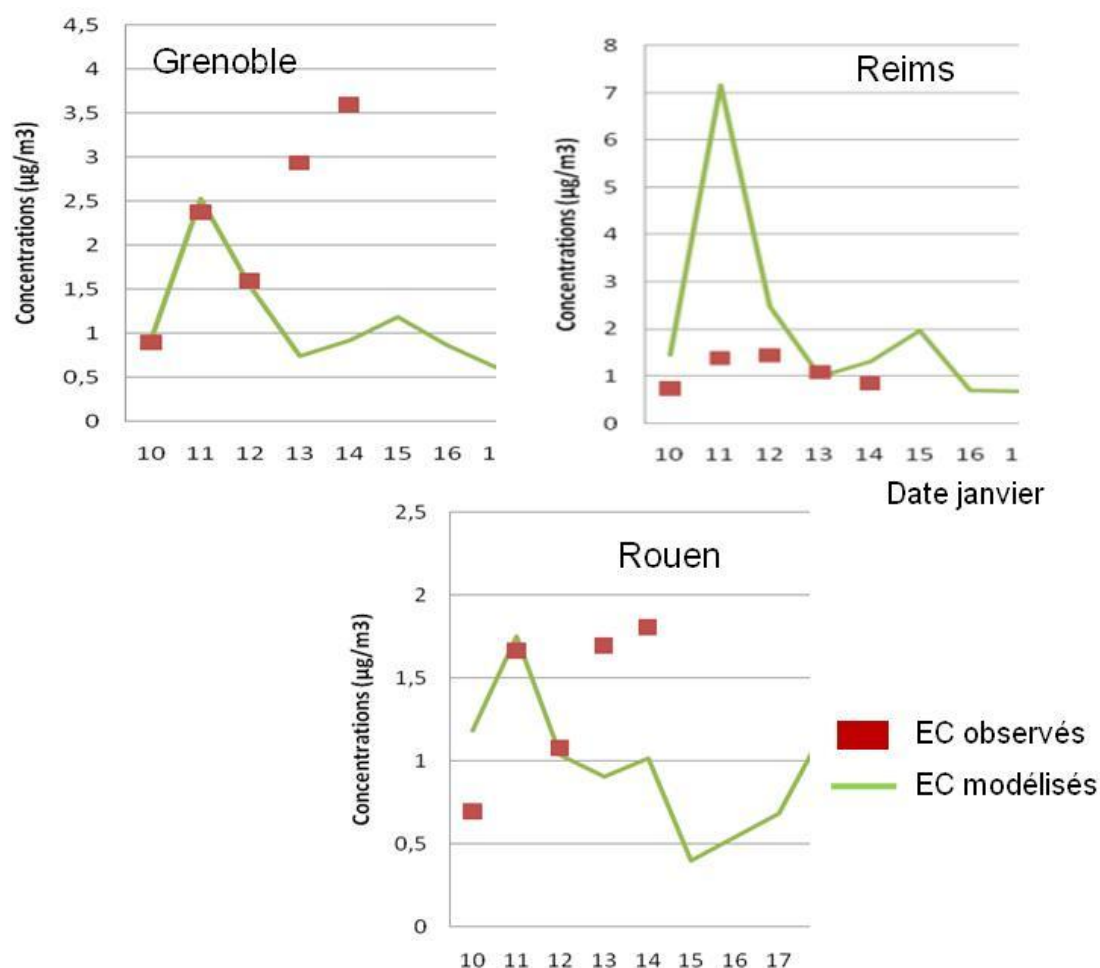


Figure 7 : Evolution des concentrations en carbone élémentaire EC mesuré et modélisé en $\mu\text{g m}^{-3}$ sur les sites de Reims, Grenoble et Rouen.

3.2 EPISODE DU 24-27 JANVIER 2010

3.2.1 RESULTATS DE MESURES

Un filtre a été prélevé à Lyon au « cœur » de l'épisode, le 24 janvier et des filtres ont été récupérés à Rouen, Grenoble, Reims et Lens entre le 22 et le 28 janvier 2010.

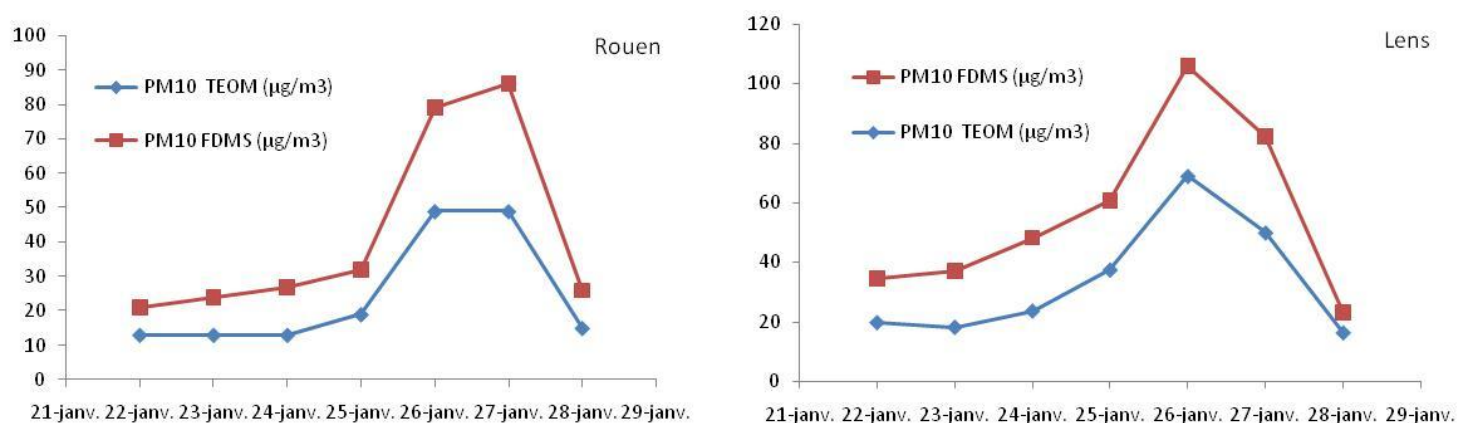


Figure 8 : Concentrations en PM10 mesurées par TEOM/FDMS et par TEOM en $\mu\text{g m}^{-3}$

Ainsi que le montre la figure ci-dessus, les concentrations en PM₁₀ ont atteint entre le 25 et le 28 janvier, des valeurs largement supérieures à la valeur limite de 50 µg m⁻³, 106 µg m⁻³ à Lens et 86 µg m⁻³ à Rouen (64 µg m⁻³ à Reims). A Grenoble, sur cette période, les concentrations sont restées stables mais relativement élevées, de l'ordre de 45 µg m⁻³ en moyenne.

Les épisodes du 24 janvier semblent très localisés (voir cartes analysées Figure 9) sur Lens, Paris et Grenoble –Lyon alors que les épisodes du 26 au 27 sont généralisés sur l'ensemble du territoire.

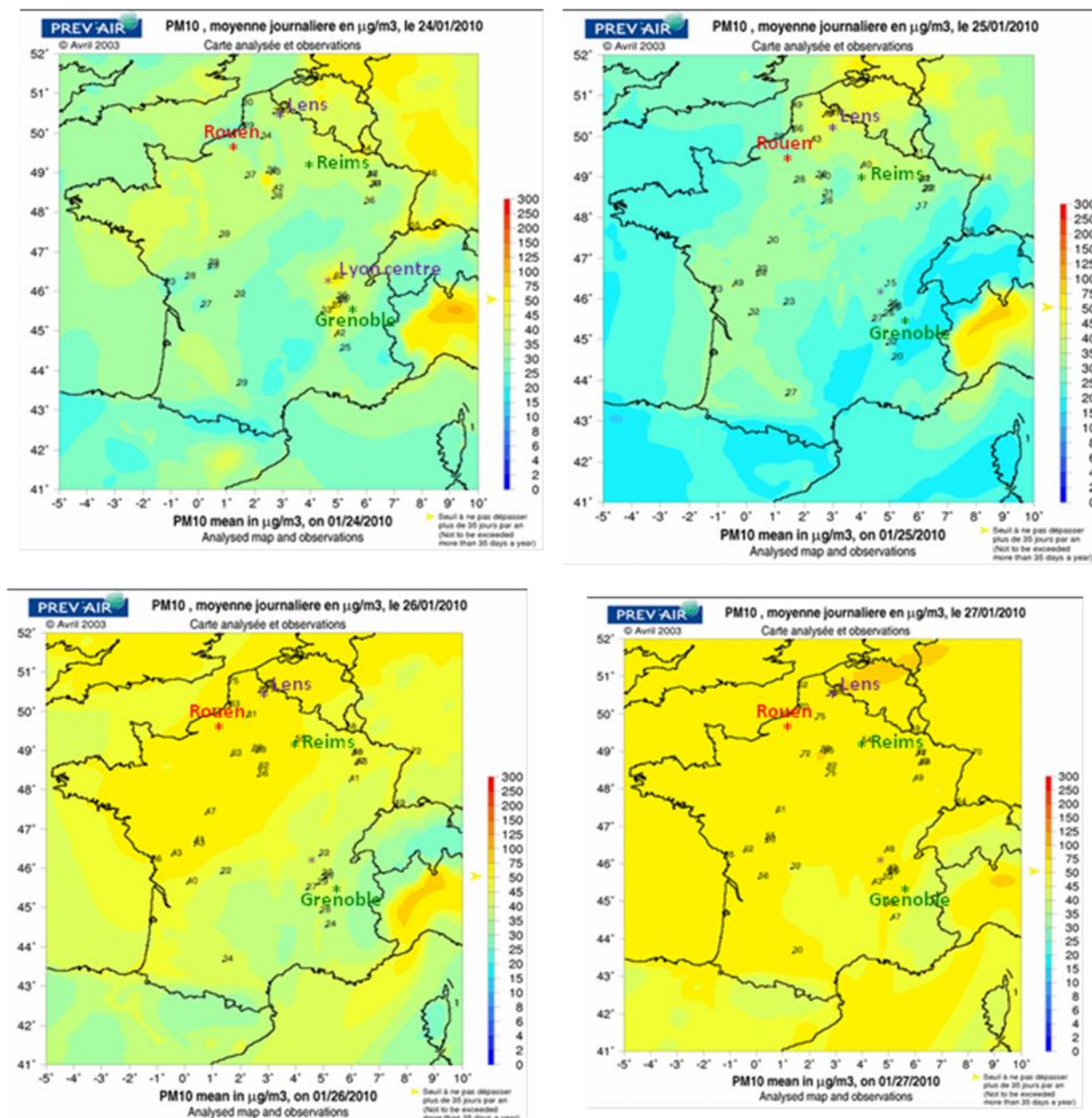


Figure 9 : Cartes analysées de PM₁₀ du 24 au 27 janvier 2010 (www.prevaire.org)

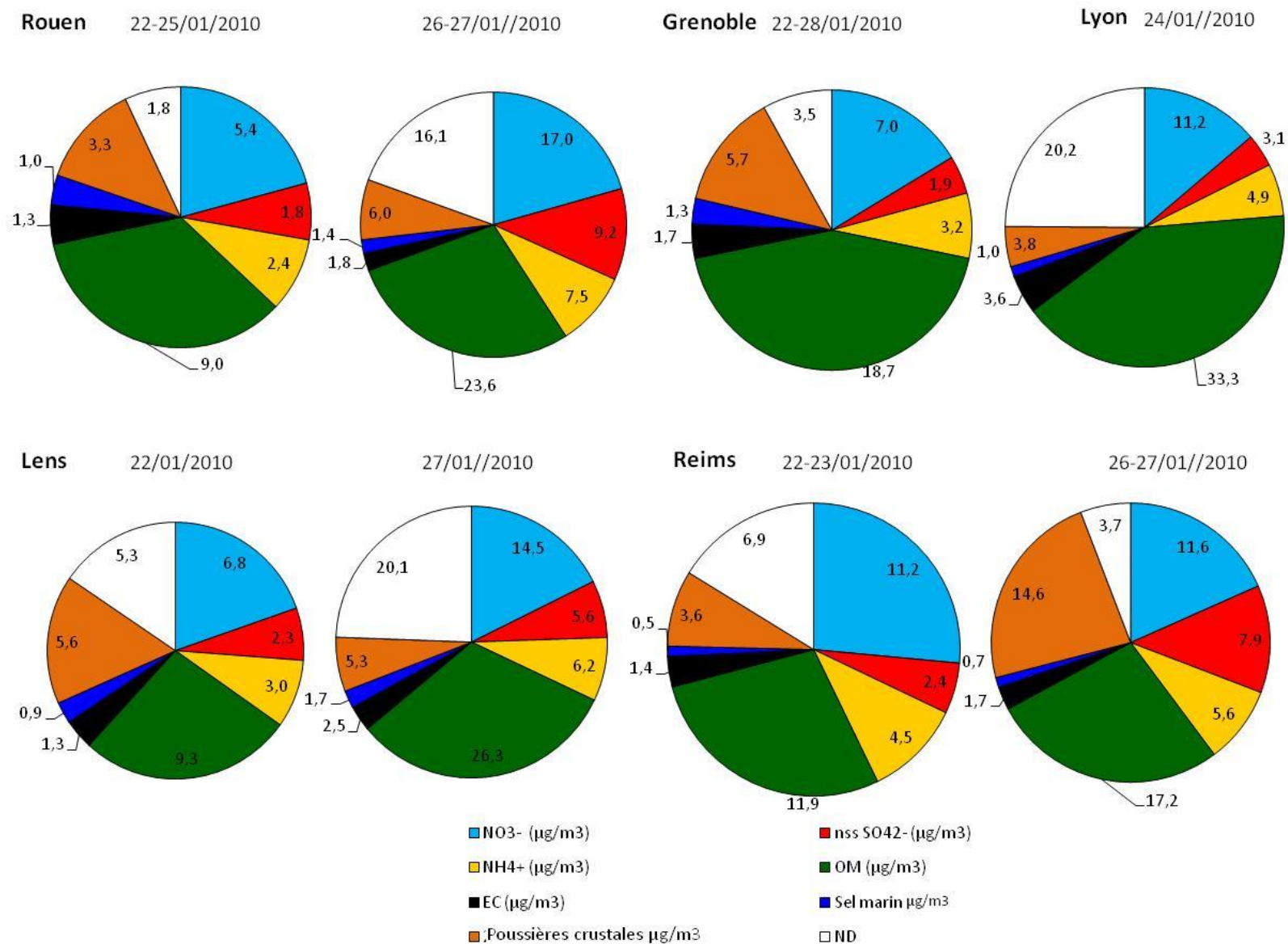


Figure 10 : Compositions chimiques moyennes lors de l'épisode de PM du 22/01 au 27/02. Les valeurs numériques indiquent la concentration massique par espèces en moyenne sur la période considérée

Les sites de Rouen et de Reims présentent des comportements similaires au cours de l'épisode marqué par une augmentation des concentrations et contributions relatives en sulfate d'ammonium doublant pendant l'épisode. En revanche, le site de Lens est principalement marqué par une augmentation de la matière organique passant de 27 à 32%. Sur ce site, Les analyses de traceurs organiques lévoglucosan et mannosan permettent d'estimer une contribution des particules issues de la combustion de biomasse au sein de la fraction organique à une cinquantaine de pourcents, contribution n'augmentant pas particulièrement au cours de l'épisode. Notons qu'à Reims et Rouen, cette contribution est faible par rapport à l'épisode précédent et s'élève à une trentaine de pourcents.

Sur le site de Grenoble, la composition moyenne des PM entre le 22 et 28 janvier est donnée, les concentrations massiques totales en PM₁₀ ayant peu varié, restant comprises entre 40 et 49 µg m⁻³. La composition chimique des PM à Grenoble au cours de cette période est similaire à celle mesurée au cours des semaines précédentes. La contribution de la source bois à la matière organique a cependant diminué par rapport à la mi-janvier puisqu'elle est passée de 70 à 50 % en moyenne. A Lyon en revanche cette contribution est particulièrement élevée puisqu'elle atteint 90 % le 24 janvier. Notons que cette valeur élevée provient uniquement de l'analyse d'un seul filtre.

Tableau 2 : Concentrations en lévoglucosan et en mannosan en ng m⁻³

	Lens				Rouen				Reims				Grenoble				Lyon			
	PM μg/m ³	Levo ng/m ³	Manno ng/m ³	Levo/ Mano	PM μg/m ³	Levo ng/m ³	Manno ng/m ³	Levo/ Mano	PM μg/m ³	Levo ng/m ³	Manno ng/m ³	Levo/ Mano	PM μg/m ³	Levo ng/m ³	Manno ng/m ³	Levo/ Mano	PM μg/m ³	Levo ng/m ³	Manno ng/m ³	Levo/ Mano
22- janv.	35	266	22	12	21	643	51	13	39	1303	86	15	41	667	75	9				
23- janv.	37				24	815	54	15	41	548	44	12	44	1133	105	11				
24- janv.	48	737	70	11	27	626	37	17	47	1007	109	9					81	790	181	4
25- janv.	61	498	57	9	32	413	26	16	43	418	37	11	49	1185	95	12				
26- janv.	106				79	629	58	11	64	496	62	8	32	661	60	11				
27- janv.	82	777	106	7	86	695	62	11	62	614	72	9								
28- janv.	23	141	19	7	26	95	12	8	30	255	31	8	49	366	35	11				

A nouveau, il est possible de constater que pour l'ensemble des sites, les rapports lévoglucosan/mannosan diminuent alors que les concentrations en PM augmentent. Ceci indiquerait que les particules de combustion de biomasse au cours de l'épisode pourraient être de nature différente des émissions locales. Seul le site de Grenoble se distingue par des rapports relativement constants suggérant à nouveau l'apport de sources locales. Notons par ailleurs un rapport très différent sur le site de Lyon en comparaison des autres sites. Ce rapport de 4,5 pourrait indiquer l'emploi de bois tendre tel du pin (Fine, 2002). Cette observation est à confirmer par d'autres analyses puisque nous ne disposons ici que d'un seul filtre.

3.3 COMPARAISON MODELE/MESURE

Les résultats de mesure montrent pour les sites de Rouen et de Reims une augmentation des concentrations en sulfates d'ammonium pendant l'épisode. Le graphique ci-dessous présente les évolutions des concentrations mesurées et modélisées en nitrate et en sulfates sur les sites de Reims (le comportement est similaire à Rouen, voir annexes) et à Grenoble. Il est ainsi possible de constater que les concentrations en sulfates et nitrates (il en est de même pour l'ammonium) sont globalement correctement modélisées.

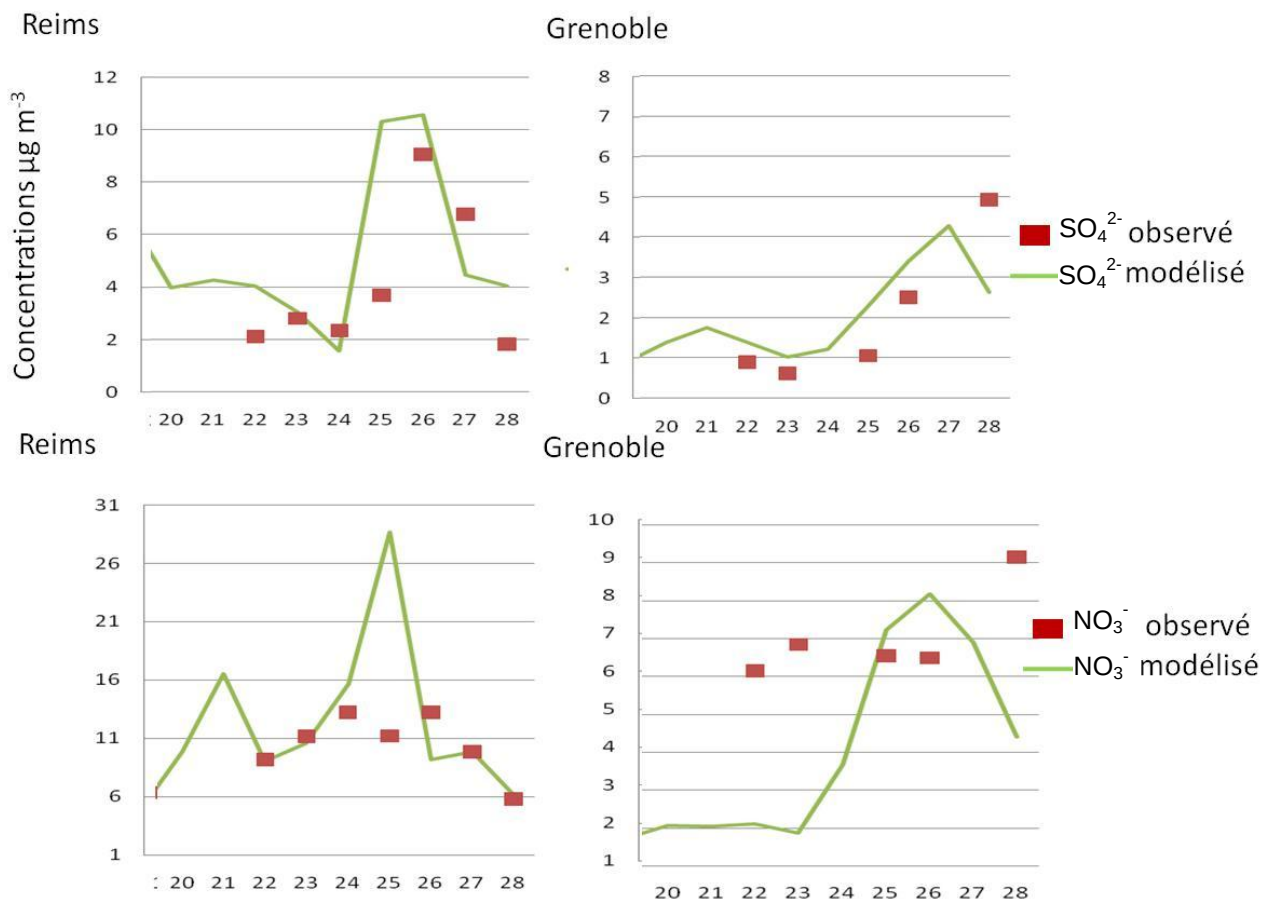


Figure 11 : Evolution des concentrations en sulfates et nitrates, en $\mu\text{g m}^{-3}$, modélisées et mesurées, sur les sites de Reims et Grenoble.

Les concentrations en nitrates ont été surestimées par le modèle sur le site de Reims alors qu'elles sont sous-estimées à Grenoble avant et après l'épisode.

3.4 DESCRIPTION GENERALE DE LA COMPARAISON MODELE/MESURE DES EPISODES DE JANVIER 2010

Globalement, durant ces épisodes, le modèle a bien reproduit les concentrations en sulfate pour les trois sites de Reims, Rouen et Grenoble. Les concentrations en nitrate et ammonium sont aussi correctement modélisées. Durant cette période hivernale, les concentrations en matière organique sont largement sous-estimées par le modèle, cette sous-estimation explique en grande partie la sous-estimation des concentrations en PM₁₀ pour l'ensemble des sites. L'ordre de grandeurs des concentrations en carbone élémentaire est bien restitué (excepté à Reims début Janvier), ce dernier composé étant d'origine primaire il permettrait de montrer que la dynamique est bien reproduite par le modèle. A travers ses différents projets, l'INERIS travaille à mieux contraindre les émissions de matière organique notamment leur redistribution sur l'année en fonction de la température. Ces nouveaux profils d'émissions nécessitent de connaître l'ensemble de la météorologie sur l'année avant de commencer les simulations, une telle procédure modifie sensiblement la chaîne de modélisation. L'utilisation de cette méthodologie en mode « prévision » ajoutera un degré de liberté supplémentaire par rapport à la masse annuelle supposée être émise.

3.5 EPISODES EN MARTINIQUE

3.5.1 RESULTATS DE MESURES

Les épisodes de PM liés au transport de poussières sahariennes sont fréquents en Martinique. Une étude, initiée en 2009 par la CIRE (Cellule Interrégionale d'épidémiologie de Martinique), a pour but d'évaluer l'impact des "brumes de sables" sur la santé respiratoire et cardiovasculaire des populations. Ainsi, sur la base de mesures par TEOM, un nombre importants d'épisodes ont pu être recensés entre 2001 et 2006 (Chiappini, 2010).

Tableau 3 : Niveaux d'épisodes de poussières sahariennes entre 2001 et 2006
(source : rapport préliminaire MADININAIR)

Niveau de brumes	Moyenne journalière des PM ₁₀	Nombre de jours
0	Inférieure à 30 µg m ⁻³	1491
1	Entre 30 et 50 µg m ⁻³	485
2	Entre 50 et 80 µg m ⁻³	181
3	Plus de 80 µ /m ⁻³	34

Afin de mieux comprendre ces épisodes mais également d'améliorer leur modélisation dans PREV'AIR(MOCAGE, Boussez, 2007), MADININAIR a rejoint le programme CARA en 2010.

Des filtres ont été prélevés lors d'épisodes de poussières sahariennes, entre le 30 mai et le 4 juin 2010 alors que les concentrations en PM₁₀ étaient comprises entre 76 et 126 µg m⁻³.

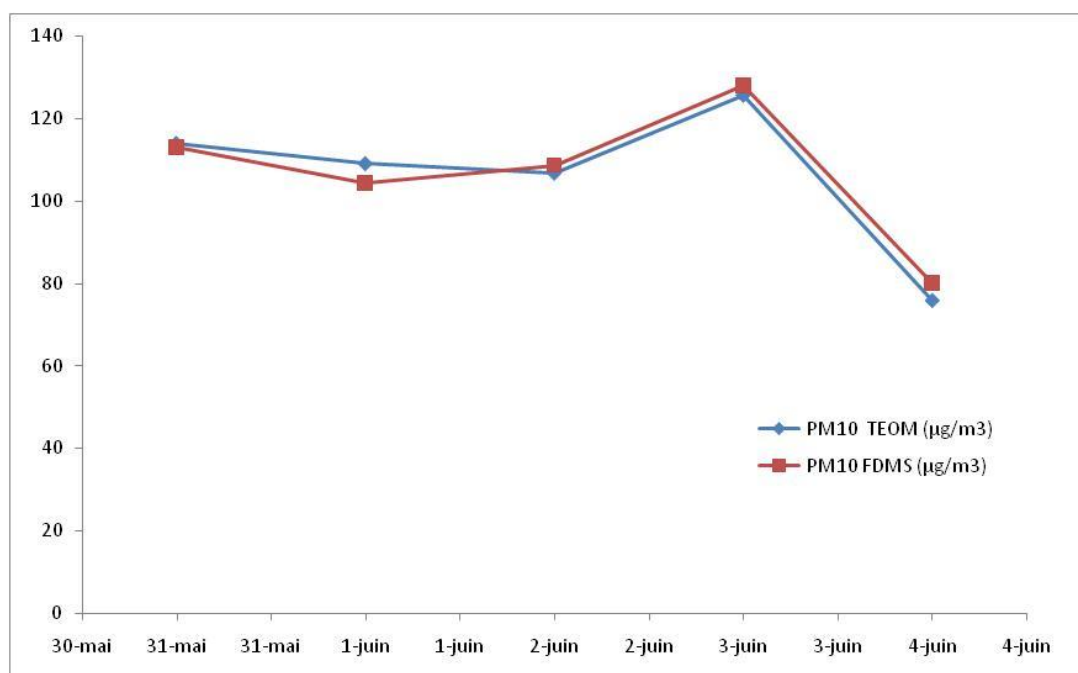


Figure 12 : Concentrations en PM₁₀ mesurées par TEOM et TEOM/FDMS

La forte similitude entre les concentrations en PM « non volatiles » (mesurées par TEOM) et en « PM totales » (mesurées par TEOM/FDMS) indique la contribution quasi-exclusive de la fraction non volatile suggérant ainsi de fortes concentrations de particules terrigènes, potentiellement d'origine saharienne.

Au cours de cet épisode, l'influence des épisodes de poussières sahariennes a été estimée sur la base de leur composition en oxydes métalliques en considérant qu'elles sont principalement constituées de quartz (SiO_2), de calcite (CaCO_3), de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), d'argile (mélange de silicate et d'alumine), d'oxydes de fer et de titane Kalderon-Asael, 2009.

Ainsi, les concentration en Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaCO_3 , TiO_2 , ont été calculées sur la base des mesures de concentration en aluminium, fer, Titane et calcium, et les concentrations en SiO_2 estimées à partir des concentrations en Al_2O_3 en considérant un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2.5 (Escudero, 2011).

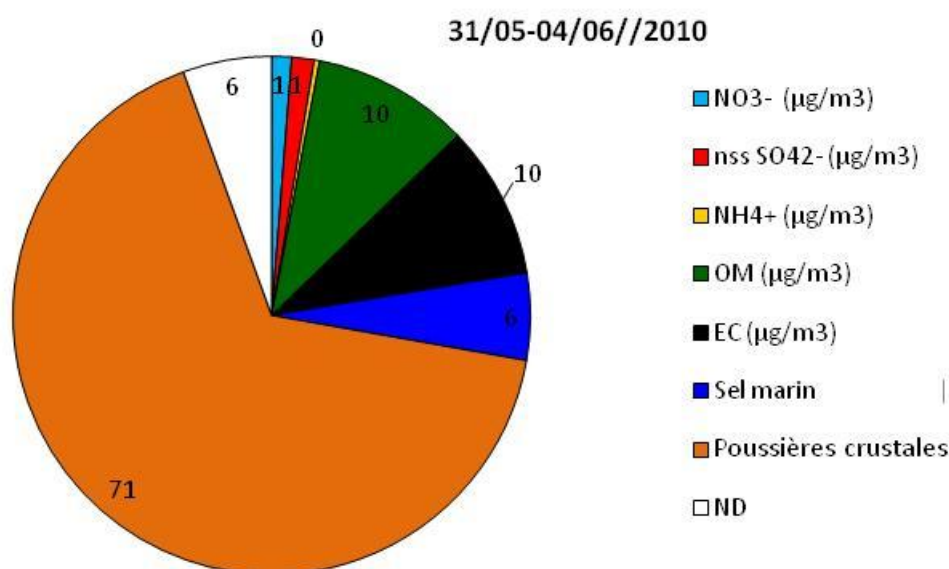


Figure 13 : Composition chimique moyenne lors de l'épisode de PM du mai-juin 2010 en Martinique.
Les valeurs numériques indiquent la concentration massique par espèces en moyenne sur la période considérée

Il est ainsi possible de constater que les poussières sahariennes représentent en moyenne 65 % de la masse totale de PM_{10} sur les cinq jours d'épisodes. Ainsi, si l'on déduit la part de poussières et de sels, les jours de dépassements de la valeur limite passent de cinq à un.

3.5.2 COMPARAISON MODELE/MESURE

Le tableau ci-dessous présente les concentrations mesurées et modélisées par MOCAGE³ issues du système PREV'AIR, en PM₁₀ et en poussières minérale.

Tableau 4 : Comparaison des concentrations en PM₁₀ mesurées (mes), modélisées (mod), en dusts mesurées (mes), modélisées (mod) ainsi que leur part sur la masse de PM10 totale.

Dates	PM10 mes	PM10 mod	Ecart Mod/Mes PM10	Dusts estimées	Dusts mod	Ecart Mod/Mes Dust	% Dusts mes	% dusts mod
31/05/2010	114	9	92%	18	4	76%	16%	48%
01/06/2010	109	42	61%	77	31	60%	71%	74%
02/06/2010	107	42	61%	100	31	69%	94%	75%
03/06/2010	126	14	89%	74	7	90%	59%	53%
04/06/2010	76	4	94%	22	1	94%	29%	27%

Il est ainsi possible de constater que même si la fraction de dust de la masse totale de PM₁₀ est relativement bien modélisée, les valeurs des concentrations massiques de PM₁₀ et de poussières minérales modélisées sont très largement sous-estimées.

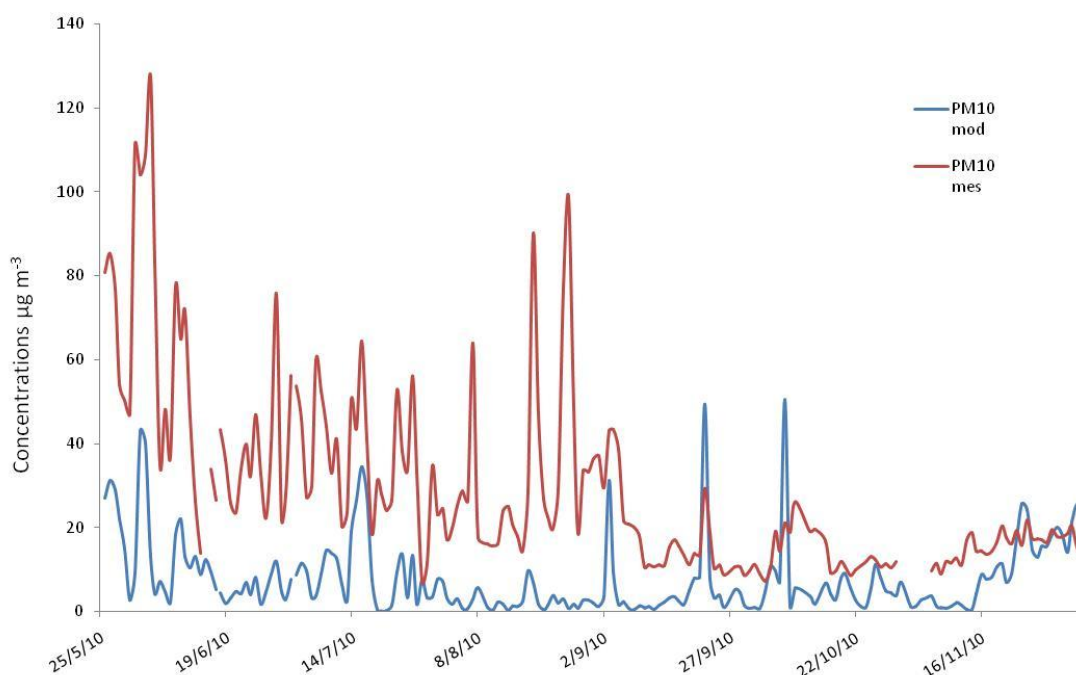


Figure 14 : Comparaison des moyennes journalières en PM₁₀ mesurées par TEOM/FDMS et modélisées entre le 25/05/2010 et le 07/12/2010

³ Modèle de chimie transport développé par Météo-France

Les concentrations modélisées parviennent à suivre quelques unes des variations des concentrations mesurées mais restent bien en deçà avec des écarts en moyenne de 70 %. Ces écarts peuvent atteindre 98 % et semble se réduire vers la fin de l'année, entre septembre et décembre.

La faible résolution du modèle pourrait expliquer ces écarts pour les faibles concentrations en PM_{10} . Par ailleurs, la précision des inventaires globaux utilisés dans les modèles n'est pas suffisante pour restituer correctement les concentrations sur ces sites. La difficulté des modèles à prévoir quantitativement les épisodes de dust très loin des sources d'émissions est notamment due à la difficulté des modèles à transporter les poussières dans des couches relativement fines plus réalistes. Les modèles actuels ont trop tendance à diffuser le panache de poussière sur la verticale altérant ainsi la bonne prédiction de ces événements.

Notons pas ailleurs une diminution de ces concentrations à partir du mois de septembre.

3.6 MESURES EN CONTINU DES PM_{10} ET $PM_{2.5}$ A ROUEN

3.6.1 CONCENTRATIONS EN PM_{10} ET $PM_{2.5}$ SUR LA PERIODE D'AVRIL A SEPTEMBRE 2010

D'avril à septembre 2010, les concentrations moyennes en PM_{10} et $PM_{2.5}$ ont été de 24 et 17 $\mu g m^{-3}$ respectivement. Aucun dépassement de la valeur limite journalière de 50 $\mu g m^{-3}$ n'a pu être observé sur cette période. La figure ci-dessous présente l'évolution des concentrations en PM_{10} (mesurées par TEOM/FDMS), en PM_{10} non volatiles (mesurées par TEOM) et en $PM_{2.5}$ (mesurées par TEOM/FDMS).

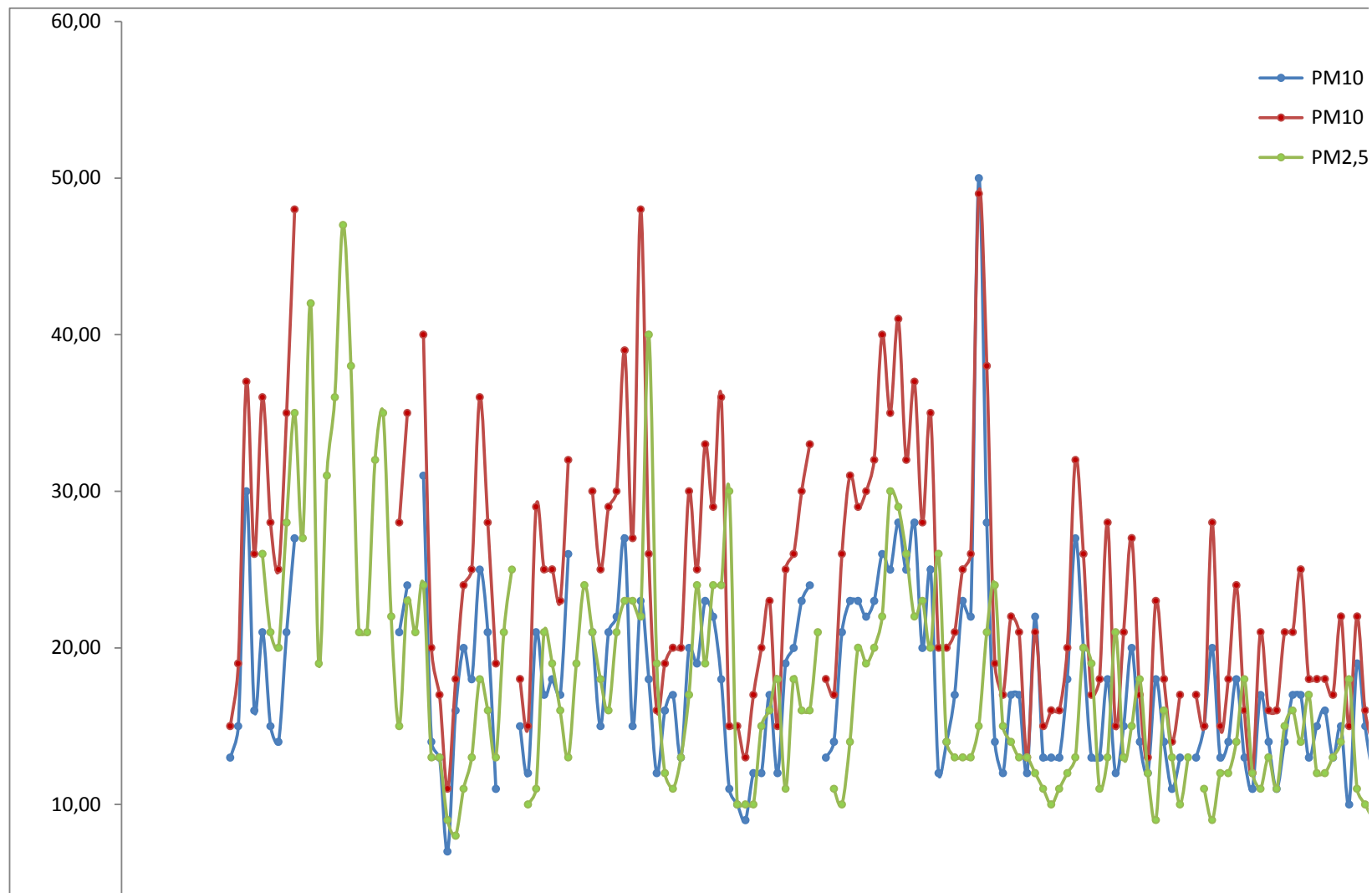


Figure 15 : Evolution des concentrations de PM_{10} (mesurées par TEOM/FDMS) PM_{10} non volatiles (mesurées par TEOM) et $PM_{2.5}$.

3.6.2 CORRELATION $PM_{2.5}/PM_{10}$

Pour l'ensemble de la période considérée, le rapport $PM_{2.5}/PM_{10}$ est correct (coefficient de corrélation de 0.78). Il n'en demeure pas moins délicat d'en déduire une relation entre les niveaux de $PM_{2.5}$ et de PM_{10} .

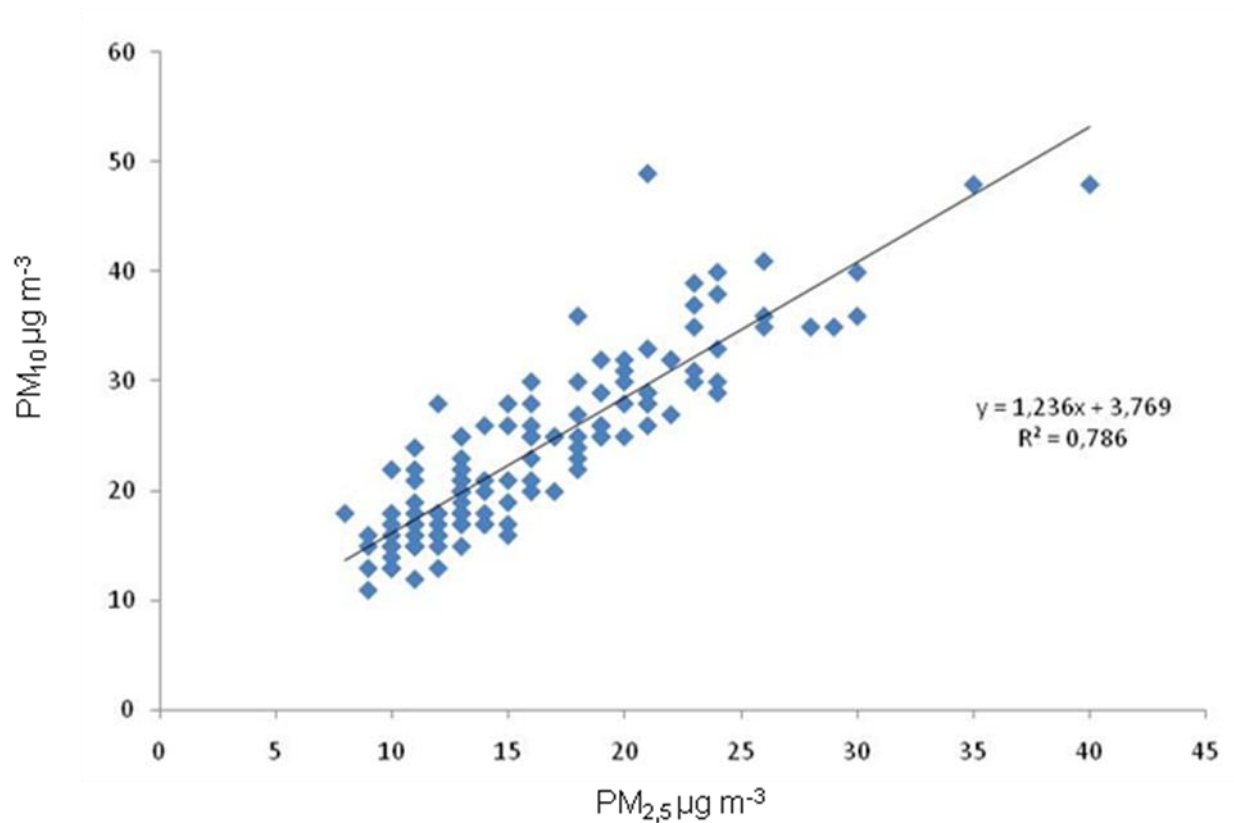


Figure 16 : Droite de corrélation entre les concentrations mesurées en $PM_{2.5}$ et en PM_{10} .

Il est en revanche intéressant de s'intéresser à la variation de ce rapport en fonction des concentrations en PM_{10} .

3.6.3 EVOLUTION DU RAPPORT $PM_{2.5}/PM_{10}$ EN FONCTION DES CONCENTRATIONS EN PM_{10}

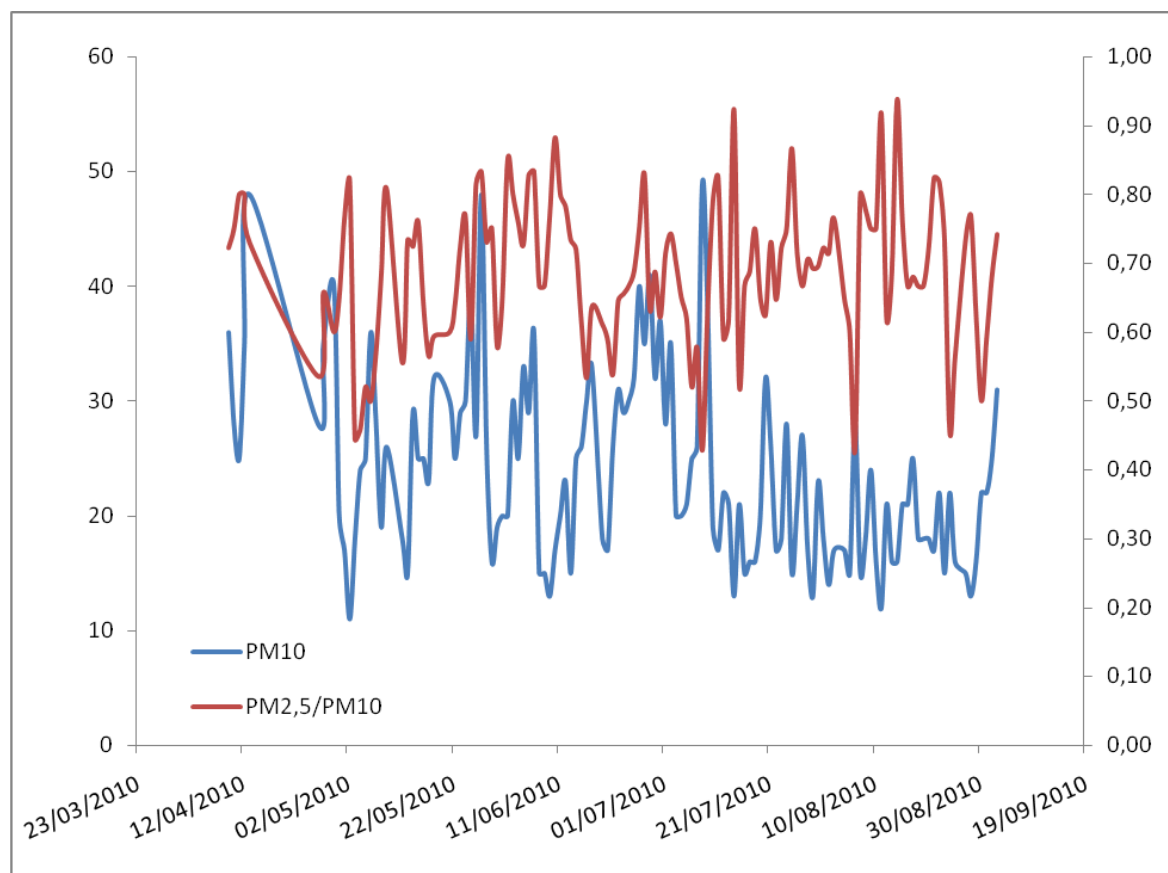


Figure 17 : Evolution du rapport $PM_{2.5}/PM_{10}$ et des concentrations en PM_{10}

Il est ainsi possible de constater que globalement, le rapport $PM_{2.5}/PM_{10}$ augmente avec les concentrations en PM_{10} suggérant l'influence des $PM_{2.5}$ sur la masse totale de PM.

3.6.4 COMPOSITION CHIMIQUE DES PM₁₀ ET PM_{2.5}

Ainsi, la fraction dites grossière notée « PM coarse » et correspondant PM₁₀ –PM_{2.5} est comparée aux PM_{2.5}.

Dans le tableau ci-dessous, la part des principaux constituants des PM dans les PM₁₀, PM_{2.5} et PM_{coarse} mesurée sur le site de Rouen est comparée aux données moyennes mesurées sur les sites urbains de l'Europe de l'Ouest.

Tableau 5 : Composition chimique moyenne des PM₁₀, PM_{2.5} et PM_{coarse}, sur les sites urbains d'Europe de l'ouest (Putaud, 2010), sur la période avril-septembre 2010 sur le site de Rouen et distribution de chaque composante entre les fractions grossières et fines.

	NO ₃ ⁻ %	SO ₄ ²⁻ %	OM %	EC %	Sels de mer %	Poussières crustales %	ND %
PM ₁₀ (Putaud, 2010)	12	15	21	10	2	12	-
PM ₁₀ (Rouen)	13	12	19	4	6	9	32
PM _{2.5} (Putaud, 2010)	13	19	22	14	1	5	-
PM _{2.5} (Rouen)	8	13	17	4	2	0	49
% PM _{2.5} (Rouen)	55	77	68	79	12	5	
PM _{10-2.5} (Putaud, 2010)	20	6	14	1	15	26	
PM _{10-2.5} (Rouen)	25	13	26	4	16	28	-
% PM _{10-2.5} (Rouen)	45	23	32	21	78	95	

La part de chaque constituant mesurée dans chaque fraction sur le site de Rouen est comparable à ce qui peut être mesuré en Europe sur des sites urbain. Tous les constituants sont présents à la fois dans la fraction fine (PM_{2.5}) et dans la fraction grossière (PM_{coarse}) des particules.

Les sels de mer et les poussières minérales sont elles majoritairement dans la fraction grossière qu'elles composent à 16 et 28 %. 70 % des sels de mer et 95 % des poussières sont contenus dans cette fraction..

Nitrate, sulfate sont présents dans les deux fractions. Par leur mode de formation liée à des processus réactionnels secondaires, le nitrate et le sulfate d'ammonium sont attendus principalement dans la fraction fine de l'aérosol. Ils peuvent être adsorbés par réactions acide-base sur les poussières crustales ou les sels marins et ainsi contribuer à la masse des PM_{2.5} et des PM₁₀. Leur présence dans les PM_{coarse} est en revanche plus difficile à expliquer (c'est ici particulièrement le cas du nitrate qui en proportion se trouve en moyenne à 45 % avec des valeurs pouvant atteindre 90 % alors que le sulfate y est présent en moyenne à 23 %). La formation de mélange interne impliquant des particules de suie avec le sulfate d'ammonium pourrait constituer une hypothèse.

La matière organique se trouve en moyenne à 68 % dans la fraction fine. Rappelons que les filtres étudiés ici ont été prélevés en période estivale, période où les processus

photochimiques favorisent fortement la formation d'aérosols organiques secondaires, de petite taille. Le carbone élémentaire se trouve également majoritairement dans la fraction fine des aérosols (à 79 % en moyenne)

En ce qui concerne la comparaison avec les données disponibles en Europe, les résultats des filtres de Rouen sont globalement comparables, marqués par une importance plus faible du carbone élémentaire et des poussières crustales. Rappelons que d'une part ces données correspondent à des moyennes réalisées sur les mois de printemps et d'été uniquement et ne couvrent donc pas la totalité de l'année, les compositions hivernales différant des compositions estivales.

3.6.5 COMPARAISON MODELE/MESURE

Matière carbonée

Dans les $PM_{2,5}$, la quantité de matière organique mesurée est sensiblement plus importante que les concentrations modélisées pendant toute la période. A contrario, les concentrations en carbone élémentaire modélisées sont plus importantes, ce qui pourrait être dû à une mauvaise spéciation des émissions de particules (voir Figure 17).

Dans les $PM_{10-2,5}$, l'ordre de grandeur des concentrations modélisées en matière carbonée est assez bien reproduit. Il est à noter que les concentrations en carbone élémentaire observées ne sont pas négligeables dans les particules de taille supérieure à $2.5\ \mu m$.

Par ailleurs, la présence de matière organique dans les particules de diamètre supérieur à $2.5\ \mu m$ peut-être due à la présence d'aérosol primaire d'origine biotique comme des pollens ou des bactéries, à la mise en suspension de débris organiques ou à l'adsorption de COVs sur des poussières ou des sels de mer. Ce processus n'est pas pris en compte dans le modèle pour la matière organique, les particules mises en suspension par l'action du vent dans le modèle étant supposées être des poussières minérales. Dans le cadre d'activités de recherche de l'INERIS, il est prévu de retravailler ces modules d'émission prenant en compte une composition plus exhaustive des particules, un travail de recherche est engagé à l'INERIS et se terminera en 2013.

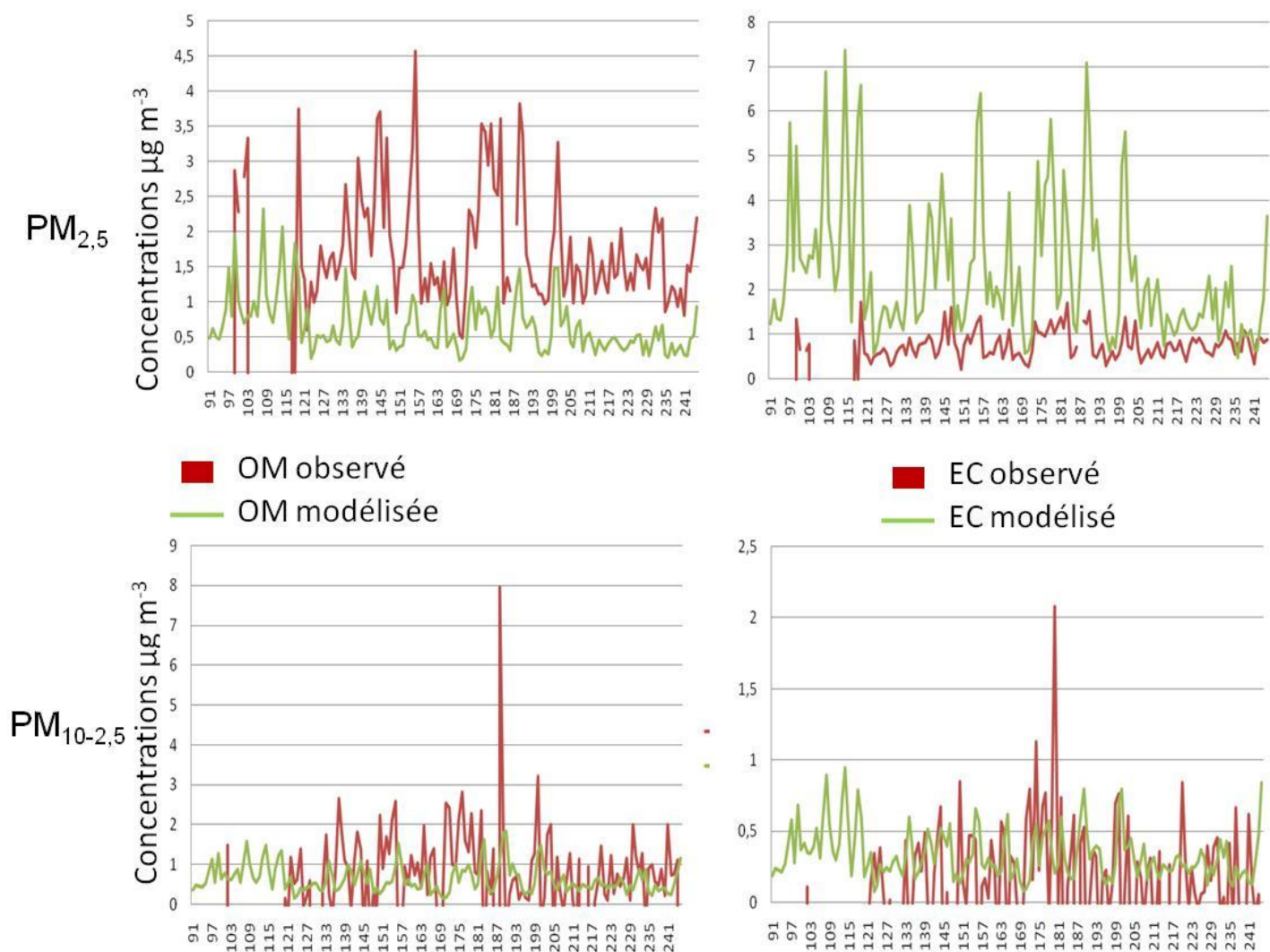


Figure 18 : Evolution des concentrations en OM et EC, en $\mu\text{g m}^{-3}$, modélisées et mesurées, dans les $\text{PM}_{10-2,5}$ et les $\text{PM}_{2,5}$ sur le site Rouen.

Sulfate/nitrate/Ammonium

Pour les $\text{PM}_{2,5}$, les concentrations en sulfate sont correctement restituées par le modèle excepté en début de période où le modèle tend à les surestimer. Il surestime largement les concentrations en nitrate et ammonium, néanmoins la tendance décroissante sur la période est correctement simulée. L'ammonium suit les mêmes tendances, suggérant une bonne modélisation du degré de neutralisation des sulfates et nitrates.

En ce qui concerne les $\text{PM}_{10-2,5}$, les concentrations simulées en sulfate sont très faibles et proche de zéro pour les nitrates. Pour ces composés, les valeurs observées sont très supérieures aux valeurs modélisées. Il existe une forte corrélation ($R=0.76$) entre les concentrations en sulfate et en ammonium dans les valeurs observées suggérant qu'une partie des particules de sulfate d'ammonium se trouverait dans le mode grossier contrairement à ce qui est couramment observé. A nouveau, l'hypothèse de mélanges internes de particules de suie pouvant provenir du trafic maritime avec du sulfate d'ammonium pourrait être évoquée. La conception du modèle CHIMERE ne permet pas la présence de sulfate et nitrate d'ammonium dans les particules de diamètre supérieur à $2.5 \mu\text{m}$ ce qui explique ces différences.

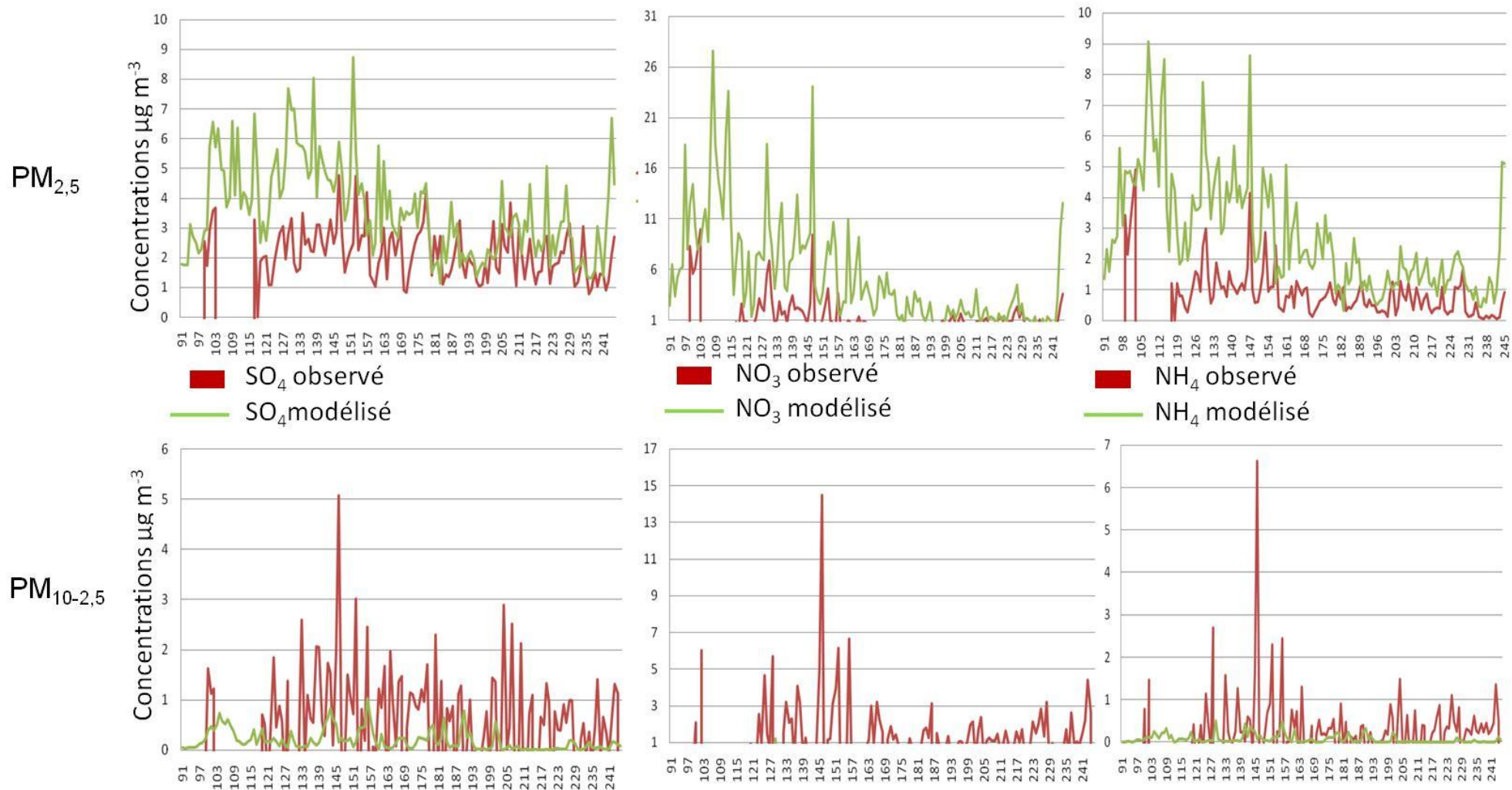


Figure 19 : Evolution des concentrations en SO_4 et NO_3 et NH_4 , en $\mu g m^{-3}$, modélisées et mesurées, dans les $PM_{10-2.5}$ et les $PM_{2.5}$ sur le site Rouen.

Poussières et sels marins

Les poussières et les sels étant essentiellement dans la fraction grossière, la comparaison modèle/mesure s'est intéressée à cette classe de taille.

Les concentrations modélisées en sels marins et poussières surestiment les concentrations mesurées mais représentent bien les variations et les pics de concentration.

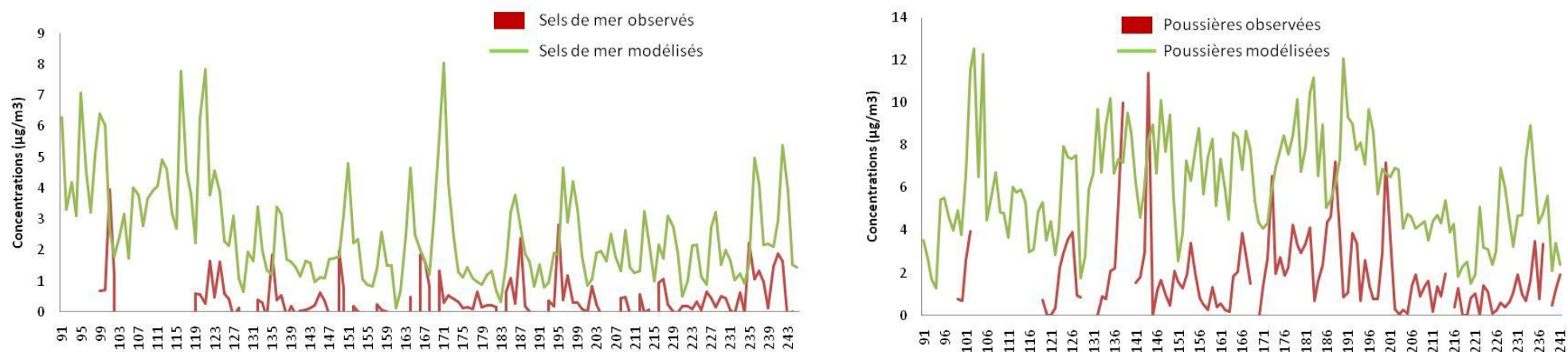


Figure 20: Evolution des concentrations en Sels de mer et poussières, en $\mu\text{g m}^{-3}$, modélisées et mesurées, dans les $\text{PM}_{10-2,5}$ sur le site Rouen

Globalement, les concentrations en PMcoarse sont mal restituées avec une corrélation temporelle de 0,36 entre les séries simulées et observées avec un biais positif de +41%. Le modèle donne une bien plus forte corrélation entre les concentrations PM_{2.5} et PM₁₀ (R=0.94) par rapport aux mêmes concentrations observées (R=0.77)

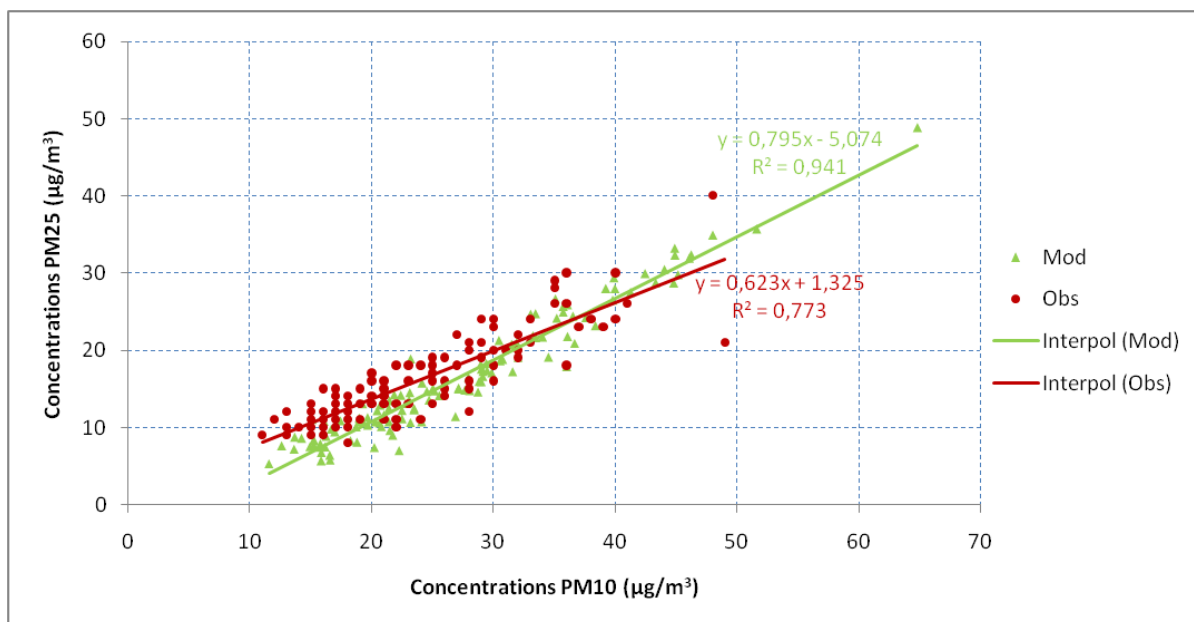


Figure 21 : Corrélation entre les concentrations mesurées en PM_{2.5} et en PM₁₀ en rouge, et les concentrations modélisées.

4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Pour ce travail de comparaison des sorties de modèle à la mesure, quatre épisodes avaient été choisis.

Les deux premiers étaient des épisodes hivernaux marqués pour le premier par une forte augmentation de la part de matière organique dont la source majoritaire était le chauffage au bois, pour le second par une forte augmentation des espèces minérales secondaires. Au cours de ces épisodes, globalement, le modèle reproduit assez correctement les concentrations en sulfate, nitrate et ammonium alors que les concentrations en matière organique ont largement été sous-estimées par le modèle. Cette sous-estimation explique en grande partie la sous-estimation des concentrations en PM_{10} pour l'ensemble des sites.

Pour améliorer la prise en compte de la source chauffage au bois, l'INERIS travaille à mieux contraindre les émissions de matière organique notamment leur redistribution sur l'année en fonction de la température.

L'épisode de Martinique a montré l'incapacité du modèle MOCAGE à quantifier les concentrations en PM_{10} et en poussières minérales, même si la part de ces dernières sur la masse totale des PM reste assez correctement estimée.

Enfin, les mesures en continu des PM_{10} et $PM_{2.5}$ sur le site de Rouen, bien que encore parcellaires.

5. BIBLIOGRAPHIE

- Bae, M.-S., K. L. Demerjian and J. J. Schwab (2006). "Seasonal estimation of organic mass to organic carbon in PM_{2.5} at rural and urban locations in New York state." Atmospheric Environment 40(39): 7467-7479.
- Bessagnet, B. (2009). "Etude des épisodes de pollution 2008 – 2009 dans le cadre du programme CARA." Rapport LCSQA Disponible sur: <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/etude-des-episodes-de-pollution-2008-2009-dans-le-cadre-du-programme-cara-ver>.
- Bousserez, N., J. L. Attié, V. H. Peuch, M. Michou, G. Pfister, D. Edwards, L. Emmons, C. Mari, B. Barret, S. R. Arnold, A. Heckel, A. Richter, H. Schlager, A. Lewis, M. Avery, G. Sachse, E. V. Browell and J. W. Hair (2007). "Evaluation of the MOCAGE chemistry transport model during the ICARTT/ITOP experiment." J. Geophys. Res. 112(D10): D10S42.
- Chen, X. and J. Z. Yu (2007). "Measurement of organic mass to organic carbon ratio in ambient aerosol samples using a gravimetric technique in combination with chemical analysis." Atmospheric Environment 41(39): 8857-8864.
- Chiappini, L. (2009). "Caractérisation chimique des particules: Veille sur les études de source." Rapport LCSQA Disponible sur <http://www.lcsqa.org/rapport/2009/ineris/caracterisation-chimique-particules-veille-etudes-sources>.
- Chiappini, L. (2010). "Caractérisation chimique des particules: Veille sur les études de source." Rapport LCSQA Disponible sur <http://www.lcsqa.org/rapport/2010/ineris/caracterisation-chimique-particules-veille-etudes-sources-version-projet>.
- Escudero, M., A. F. Stein, R. R. Draxler, X. Querol, A. Alastuey, S. Castillo and A. Avila (2011). "Source apportionment for African dust outbreaks over the Western Mediterranean using the HYSPLIT model." Atmospheric Research 99(3-4): 518-527.
- Fine, P. M., G. R. Cass and B. R. T. Simoneit (2002). "Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the Southern United States." Environmental Science & Technology 36: 1442-1451.
- Guinot, B., H. Cachier and K. Oikonomou (2007). "Geochemical perspectives from a new aerosol chemical mass closure." Atmospheric Chemistry and Physics 7: 1657–1670.
- Kalderon-Asael, B., Y. Erel, A. Sandler and U. Dayan (2009). "Mineralogical and chemical characterization of suspended atmospheric particles over the east Mediterranean based on synoptic-scale circulation patterns." Atmospheric Environment 43(25): 3963-3970.
- Putaud, J.-P., F. Raes, R. Van Dingenen, E. Brüggemann, M. C. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, R. Gehrig, C. Hüglin, P. Laj, G. Lorbeer, W. Maenhaut, N. Mihalopoulos, K. Müller, X. Querol, S. Rodriguez, J. Schneider, G. Spindler, H. t. Brink, K. Tørseth and A. Wiedensohler (2004). "A European aerosol phenomenology--2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe." Atmospheric Environment 38(16): 2579-2595.

- Putaud, J. P., R. Van Dingenen, A. Alastuey, H. Bauer, W. Birmili, J. Cyrys, H. Flentje, S. Fuzzi, R. Gehrig, H. C. Hansson, R. M. Harrison, H. Herrmann, R. Hitztenberger, C. Hügl, A. M. Jones, A. Kasper-Giebl, G. Kiss, A. Kousa, T. A. J. Kuhlbusch, G. Löschau, W. Maenhaut, A. Molnar, T. Moreno, J. Pekkanen, C. Perrino, M. Pitz, H. Puxbaum, X. Querol, S. Rodriguez, I. Salma, J. Schwarz, J. Smolik, J. Schneider, G. Spindler, H. ten Brink, J. Tursic, M. Viana, A. Wiedensohler and F. Raes (2010). "A European aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe." Atmospheric Environment 44(10): 1308-1320.
- Russell, L. M. (2003). "Aerosol Organic-Mass-to-Organic-Carbon Ratio Measurements." Environmental Science & Technology 37(13): 2982-2987.
- Sciare, J., K. Oikonomou, H. Cachier, N. Mihalopoulos, M. O. Andreae, W. Maenhaut and R. Sarda-Estève (2005). "Aerosol mass closure and reconstruction of the light scattering coefficient over the Eastern Mediterranean Sea during the MINOS campaign." Atmos. Chem. Phys 5: 2253-2265,.
- Seisel, S., C. Borensen, R. Vogt and R. Zellner (2004). "The heterogeneous reaction of HNO₃ on mineral dust and gamma-alumina surfaces: a combined Knudsen cell and DRIFTS study." Physical Chemistry Chemical Physics 6(24): 5498-5508.
- Turpin, B. J. and H. J. Lim (2001). "Species contribution to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass." Aerosol Science and Technology 35: 2111-2121.
- Usher, C. R., H. Al-Hosney, S. Carlos-Cuellar and V. H. Grassian (2002). "A laboratory study of the heterogeneous uptake and oxidation of sulfur dioxide on mineral dust particles." Journal of Geophysical Research-Atmospheres 107(D23): 9.
- Zhang, Q., D. R. Worsnop, M. R. Canagaratna and J. L. Jimenez (2005). "Hydrocarbon-like and oxygenated aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosols " Atmospheric Chemistry and Physics 5: 3289-3311.

6. LISTE DES ANNEXES

Référence	Désignation	Nombre de pages
Annexe I	Fiche CARA LCSQA 2010	4
Annexe II	Comparaisons modèle/mesure	6
Annexe III	Modélisation CHIMERE	2

Annexe I

Fiche CARA programme LCSQA 2010

Thème 3 METROLOGIE DES PARTICULES PM10 et PM2.5

ETUDE N 3.3 Programme CARA - Caractérisation chimique des particules

Institut responsable de l'étude: INERIS

Contexte et objectif

Le programme CARA a été mis en place suite à l'observation des épisodes de pollution par les PM10 du printemps 2007 qui avaient mis en évidence le besoin de compréhension et d'information sur l'origine de ces pics.

Basée sur une approche couplée entre la caractérisation chimique des particules (spéciation) et la modélisation, ce programme consiste à effectuer des prélèvements de particules sur quelques sites en France afin d'en réaliser une spéciation chimique sur une sélection de ces échantillons (épisodes de forte pollution ou situations de fond d'intérêt), et de confronter les résultats à la modélisation.

Ce programme permet également de répondre aux besoins énoncés par la nouvelle directive européenne qui prévoit la mesure de la composition chimique des PM sur plusieurs sites ruraux en France. Dans cette optique, il est nécessaire de se doter d'une méthodologie complète, en cohérence avec la spéciation réalisée en sites urbains dans le cadre de CARA, et plus généralement avec les méthodes développées à l'échelle européenne. Un travail normatif a débuté en début d'année 2009.

En fonctionnement depuis maintenant 2 ans, il a montré sa capacité à apporter des éléments de réponse à la problématique des origines de PM et à la compréhension des pics de particules survenant en France. Il se doit aujourd'hui d'évoluer en accord avec les orientations définies par la nouvelle directive européenne (2008/50/CE), en matière de surveillance des particules. Différentes voies d'évolution ont proposées et discutées lors du séminaire CARA du 20 novembre 2009.

Dans un souci de cohérence, le programme mis en place dans les grandes agglomérations françaises pour le suivi du lévoglucosan afin d'évaluer les politiques de réduction concernant le «chauffage au bois, fait désormais parti intégrante de cette fiche.

Par ailleurs, même si la spéciation chimique des PM permet de relier les composés identifiés à des familles de sources telles que, par exemple, les combustions, et d'en estimer l'impact sur la masse totale de PM, chaque espèce pouvant provenir de plusieurs sources, des approches plus complexes sont nécessaires afin d'estimer la contribution de chacune d'entre elles. Il est donc proposé, en complément du programme CARA, de suivre les projets de recherche visant à définir l'origine des particules, notamment en milieu urbain, qui doivent se dérouler dans les prochaines années en France.

Travaux antérieurs

En cours d'année 2007, la commission de suivi "Surveillance des particules en suspension " a demandé à ce qu'une action soit engagée pour permettre l'étude des épisodes de concentrations importantes de particules. Le LCSQA a donc développé un programme de prélèvement de PM10 sur filtres, en a organisé la collecte et l'analyse (composants majeurs des aérosols tels que décrit dans la nouvelle directive européenne pour la spéciation des PM2.5 en zone rurale), et exploité ces résultats, notamment par le

biais de la modélisation. L'ensemble de ces actions a été finalisé à la fin de l'année 2007, et le programme est entré en fonction au 1er janvier 2008. Le choix des sites, devant être revu chaque année, a été validé à la suite de discussions entre les représentants des AASQA au CPT, le Ministère, l'ADEME et le LCSQA.

L'organisation retenue pour 2008 et conservée en 2009, était la suivante :

- □ **3 sites « continus » : Lyon, Mulhouse, Rouen**, sur lesquels des prélèvements sont réalisés tout au long de l'année.
- □ **6 sites « non continus » : Bordeaux, Lens, Marseille, Clermont-Ferrand**, sur lesquels des prélèvements sont réalisés selon les possibilités et besoins des AASQA.

En pratique, le LCSQA met à disposition les filtres nécessaires et prend en charge le rapatriement (tous les trois mois environ, au maximum) et l'analyse des échantillons. Concernant la sélection des échantillons à analyser, le choix est opéré par le LCSQA sur les filtres non utilisés par l'AASQA pour ses propres besoins d'analyses de HAP. Les situations privilégiées pour effectuer les analyses sont en priorité les épisodes de pic de pollution (compte tenu de l'hétérogénéité des amplitudes et durées des épisodes, il n'est pas possible de définir un seuil de concentration à partir duquel les analyses seraient systématiques) ainsi que d'autres épisodes d'intérêt, définis en commun avec les modélisateurs (87 échantillons étudiés en 2008), par exemple, les situations pour lesquelles les résultats de la modélisation ne sont pas en accord avec les valeurs mesurées et autres situations où des questions peuvent se poser sur les sources.

La mise en œuvre de ce programme s'est poursuivie en 2009, dans les mêmes configurations. Une première série de filtres correspondant à la période janvier – avril 2009 a été analysée. Deux séries restent à venir, mai - septembre et octobre – décembre. L'influence de la température d'échantillonnage et de transport et stockage des échantillons a également été testée. Enfin, une veille sur les études de sources menées en France en général et sur les méthodes basées sur la mesure du ^{14}C en particulier, a été réalisée. Dans ce contexte, des études de source plus poussées, basées sur la mesure de traceurs spécifiques tels le lévoglucosan pour l'identification de la source combustion du bois ont été réalisées en collaboration avec le LCME (Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université de Savoie, Chambéry) et le LCP-IRA (Laboratoire de Provence, Marseille), lors des épisodes de janvier 2009.

En fin d'année 2009, un séminaire a été organisé par le LCSQA afin de présenter les travaux menés jusqu'à cette date, de faire un bilan du programme en mettant en exergue les principales conclusions des confrontations modèles-mesures, en faisant un état des lieux des études menées en France sur la caractérisation chimique des PM et l'étude de sources. Les discussions ont portées, entre autre, sur les orientations du programme CARA pour 2010 et ont alimenté les réflexions pour proposer les travaux suivants:

Travaux proposés pour 2010

Les travaux proposés en 2010 visent à pérenniser le programme « CARA » actuel, tout en assurant son évolution en préparation de la future révision de la directive en 2013.

I. Améliorer la compréhension des niveaux de PM observés. Dans la continuité de la mise en œuvre du programme en 2008 pour apporter des informations sur l'origine des PM, en situation de fortes concentrations ou d'autres situations d'intérêts, il est cependant proposé une organisation un peu différente de celle des années précédentes.

Ainsi, quatre types de fonctionnement sont proposés:

1- Des analyses des prélèvements seraient réalisées en continu sur une station urbaine, de façon à couvrir environ la moitié de l'année (une semaine sur deux par exemple). Ces prélèvements seraient réalisés en PM10 et PM2,5 en simultané afin de répondre aux questionnements de la modélisation concernant la matière non déterminée de la masse des PM10, susceptible de provenir de grosses particules anthropiques qui ne seraient pas prélevées sur du PM2,5.

2- Des analyses de prélèvements organisés sur deux sites et réalisées en "pseudo continu" sur le même modèle que les années précédentes (analyse des filtres en période de pics ou lors des événements particuliers choisis avec les modélisateurs).

3- Des prélèvements réalisés de façon exceptionnelle, en fonction de l'observation et de la prévision de pics de PM par PREV'AIR ou de la sollicitation d'AASQA qui auraient observées en régions des phénomènes particuliers. La mesure de traceurs supplémentaires tels les métaux ou le lévoglucosan pourraient alors être envisagées en fonction des sites et des épisodes. Il est important de noter que ces analyses seront réalisées dans la limite du budget alloué pour l'étude.

4- Des prélèvements sur des sites spécifiques afin d'évaluer l'apport des sources naturelles et transfrontières : deux sites seraient intéressants, l'un dans le centre de la France, l'autre en Corse ou en région PACA. Cette action serait réalisée en complément des actions en cours sur le réseau MERA et/ou sur les stations rurales mises en œuvre au titre des directives. Dans les deux cas, des prélèvements PM10 viendraient compléter les prélèvements PM2,5 déjà mis en place sur ces sites dans le cadre de la spéciation des PM2,5 en sites ruraux demandée par la Directive.

II. Contribuer à évaluer l'impact des actions de réduction des sources de PM sur les niveaux mesurés : Cette action démarrée en 2006 était habituellement présentée dans la fiche HAP, mais a été déplacée dans un souci de cohérence vis-à-vis de la caractérisation des particules. L'objectif de cette action est, en établissant un suivi pérenne de l'évolution de traceurs de la combustion de biomasse comme le lévoglucosan, ainsi que d'EC/OC, effectuer un suivi long terme, en milieu urbain, afin d'appréhender l'effet de la mise en place des politiques de réduction des émissions liées au chauffage domestique au bois.

Cette action pourrait être élargie à d'autres sources dans le cas où la spéciation chimique à réaliser sur les particules comprendrait des traceurs d'autres sources comme par exemple le trafic. En ce qui concerne le suivi des traceurs de la circulation automobile, il est proposé, dans un premier temps de mener une réflexion d'ensemble sur les sites trafic en étudiant les conclusions de la fiche LCSQA sur la représentativité des sites de ce type.

III. Poursuivre les travaux de veille bibliographie et technique. Ainsi, il est proposé de maintenir le suivi et la veille des études de source menées en France et éventuellement de les coupler au programme CARA afin de disposer de données plus précises en particulier en ce qui concerne la spéciation chimique, l'identification de traceurs et la mise en œuvre de méthodes statistiques robustes telle l'approche CMB présentée dans le rapport CARA 2009. Par ailleurs, un travail de veille sur les méthodes de détermination plus quantitatives des sources de PM et d'optimisation de la méthodologie est envisagé.

Points techniques: Outre la participation aux groupes 34 (anions et cations) et 35 (EC/OC) du CEN et aux campagnes de validation de ces méthodes qui auront lieu dans ce cadre (la description de la participation du LCSQA aux groupes de normalisation ainsi qu'aux campagnes de mesure spécifiques est donnée dans la fiche normalisation et citée ici pour rappeler), les travaux techniques suivants sont proposés :

- Amélioration de l'analyse des anions et cations : évaluation et optimisation de l'efficacité d'extraction, reproductibilité, niveaux de blanc...

- Suivi de la température intra DA en envoyant des sondes de température à différentes AASQA.
- Problématique des artefacts positifs et négatifs liés au prélèvement : un travail bibliographique est proposé dans un premier temps.
- **Un exercice de comparaison des quatre laboratoires français réalisant des analyses EC/OC.** L'INERIS pourrait pour ce faire réaliser des prélèvements sur DA 80 et envoyer plusieurs poinçons d'un même filtre aux différents laboratoires.

IV. Améliorer les modèles et les facteurs d'émission, en confrontant les résultats de spéciation chimique menée au cours de l'épisode de janvier 2009 avec la modélisation et d'ajuster, lorsque les résultats divergent, les facteurs d'émission ainsi que l'ont fait Simpson et al. 2007 dans le cadre des campagnes CARBOSOL et EMEP en ajustant les émissions de combustion du bois à partir des mesures de lévoglucosan (en collaboration avec le LCP-IRA).

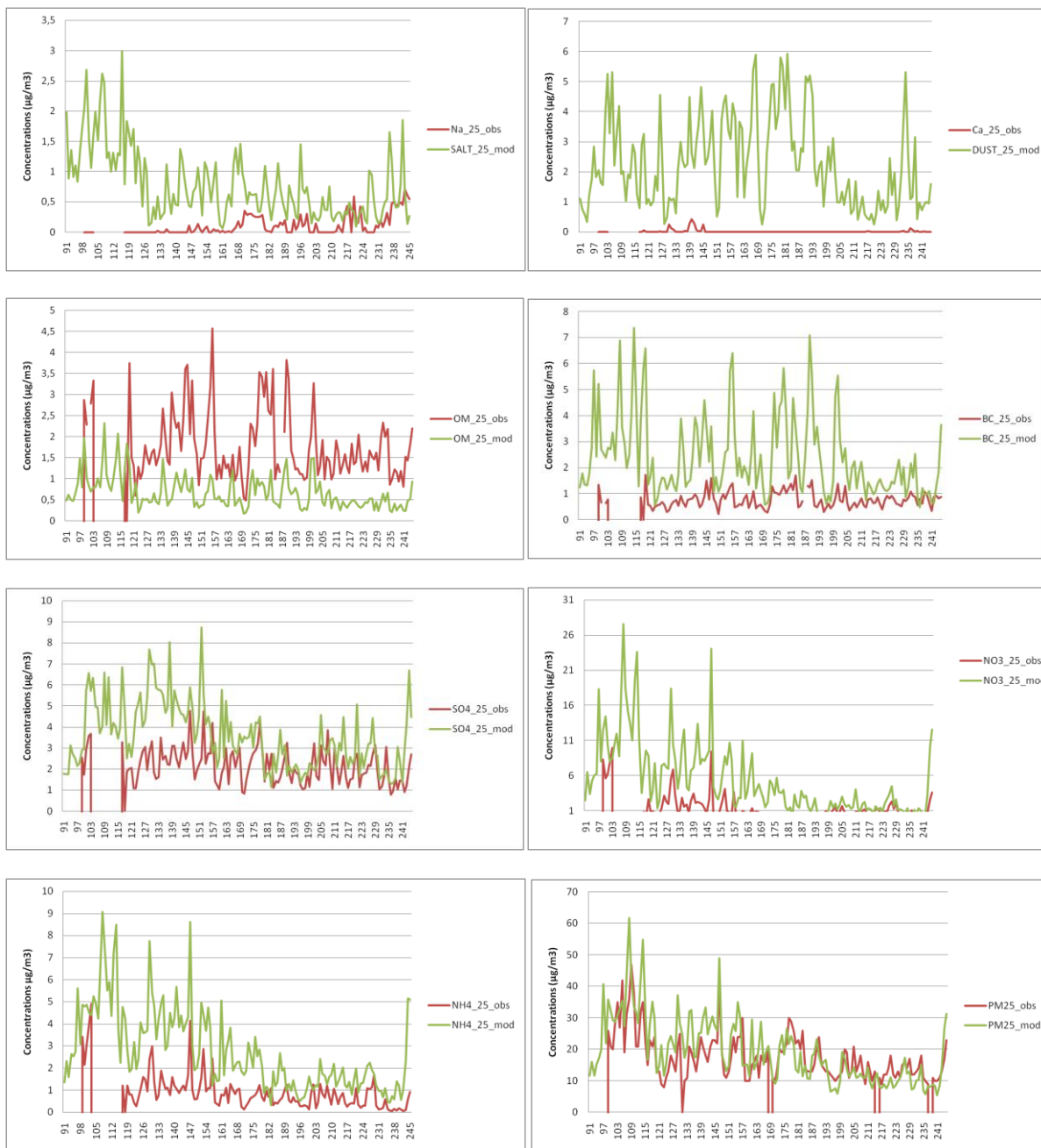
V. Contribuer à la réflexion nationale sur la mise en place de la spéciation chimique des PM_{2.5} sur les sites ruraux. L'ensemble des données ainsi obtenues sera mis à disposition afin de par exemple évaluer l'impact sanitaire des PM.

Renseignements synthétiques

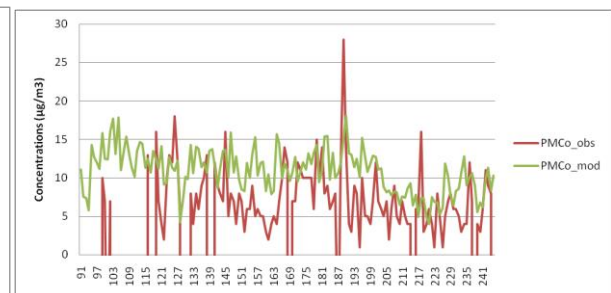
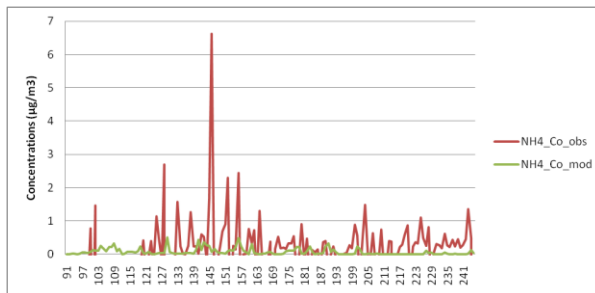
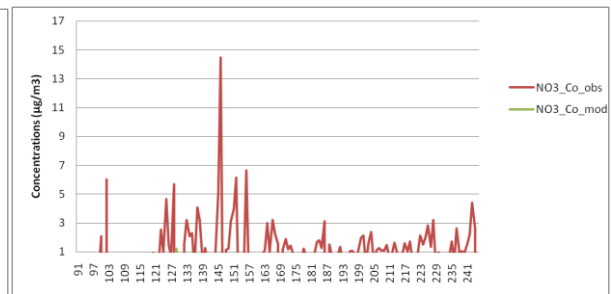
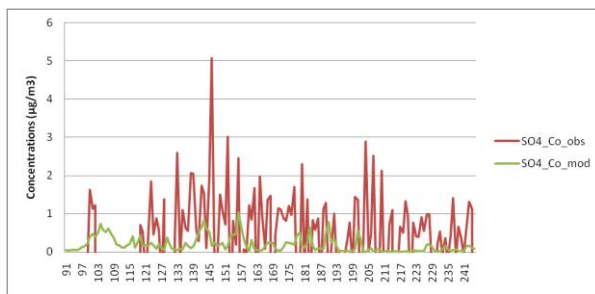
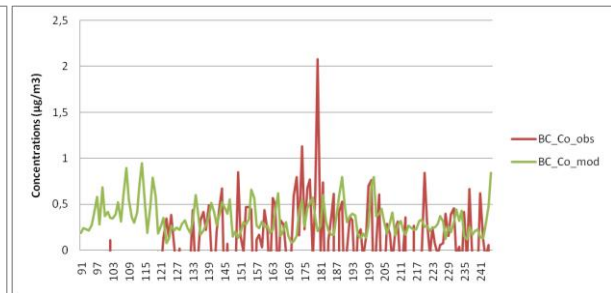
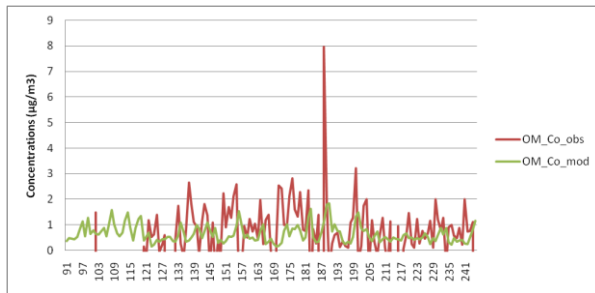
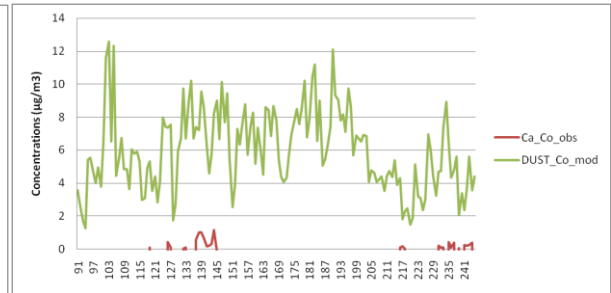
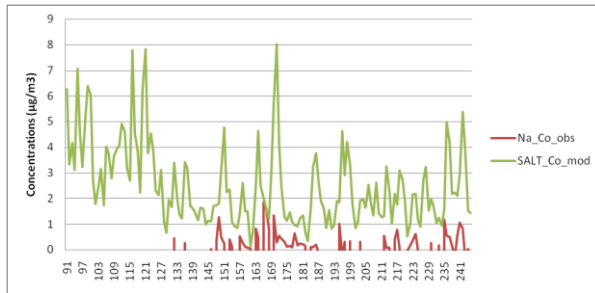
Titre de l'étude		Caractérisation chimique des particules		
Personne responsable de l'étude		L. CHIAPPINI		
Travaux	pérennes			
Durée des travaux pluriannuels				
Collaboration AASQA	Oui			
Heures d'ingénieur	EMD : -	INERIS : 860	LNE : -	
Heures de technicien	EMD : -	INERIS : 970	LNE : -	
Document de sortie attendu		Rapport annuel		
Lien avec le tableau de suivi CPT		Thème 2 : Métrologie / Particules		
Lien avec un groupe de travail		Commission de suivi "particules"		
Matériel acquis pour l'étude		Consommable + PST		

Annexe II

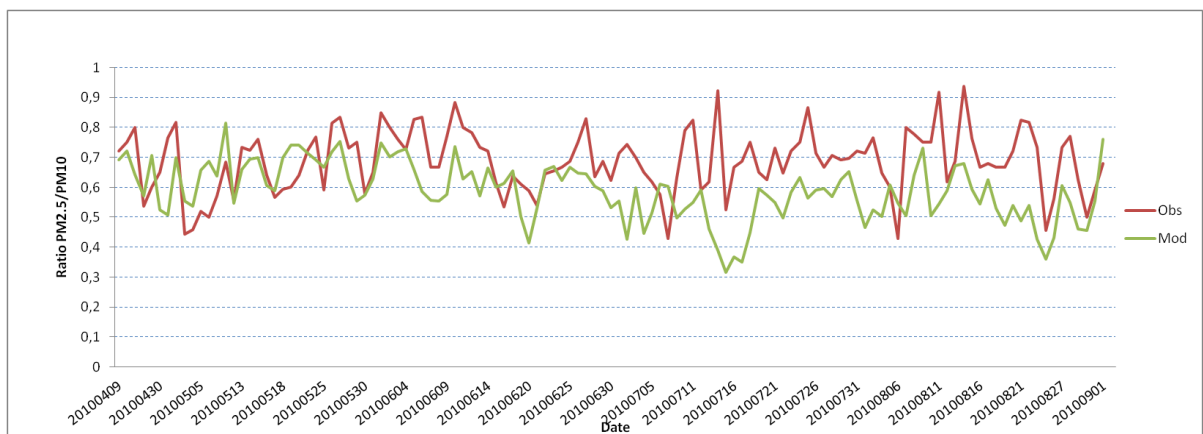
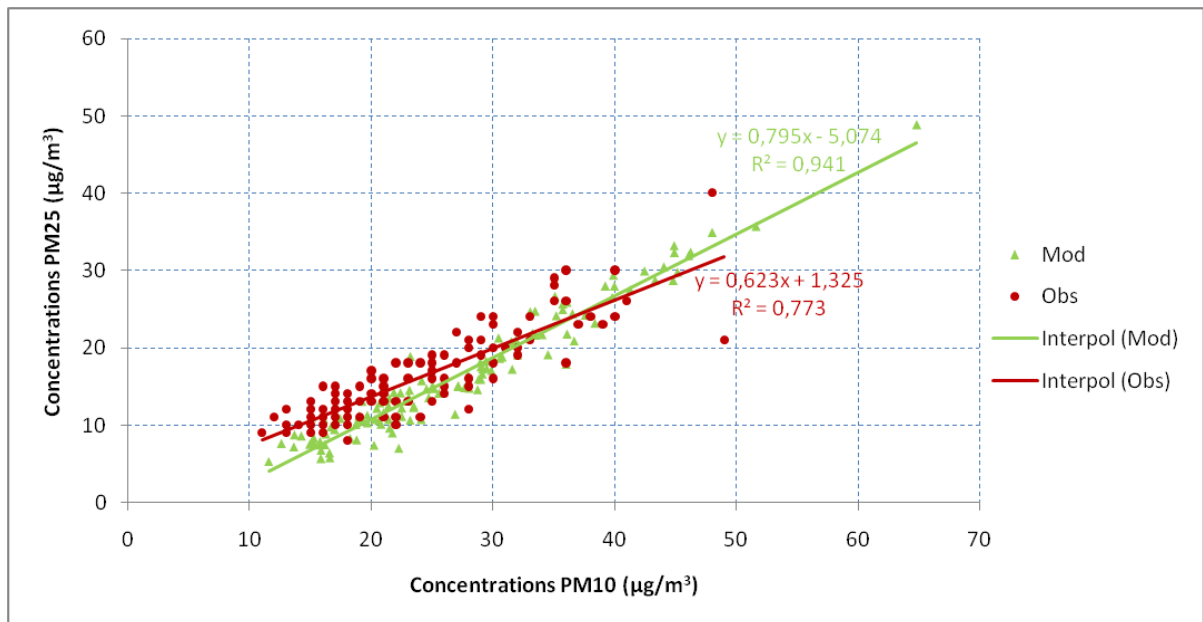
ROUEN (28002) – Composition du PM2.5 modélisée (Mod) et observée (Obs) sur la période du 1^{er} Avril au 2 Septembre 2011



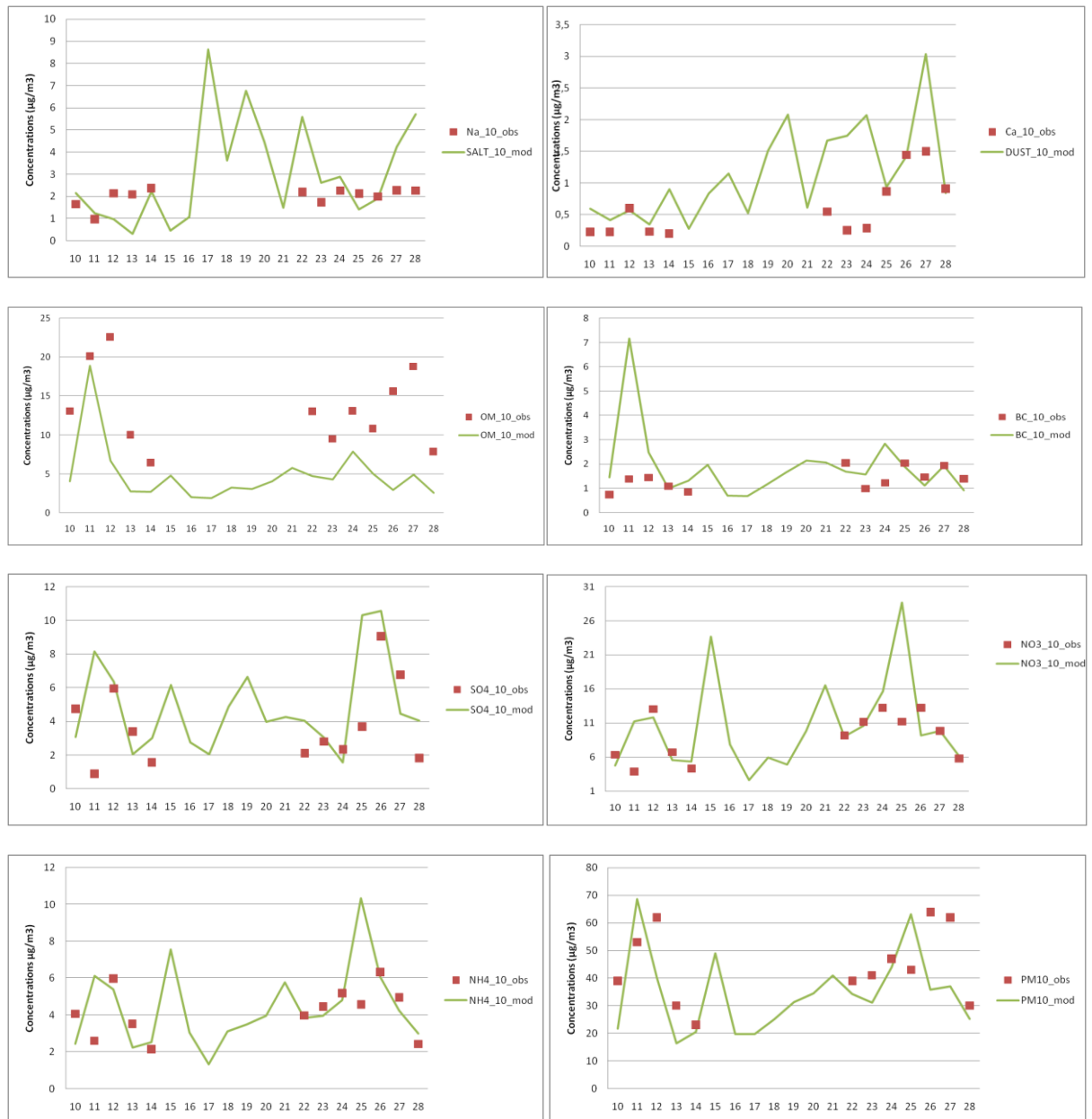
ROUEN (28002) – Composition du PMcoarse (PM10-PM2.5) modélisée (Mod) et observée (Obs) sur la période du 1^{er} Avril au 2 Septembre 2011



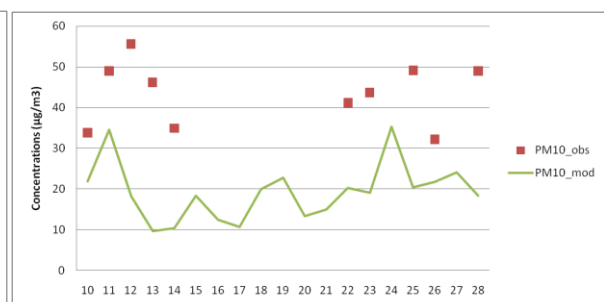
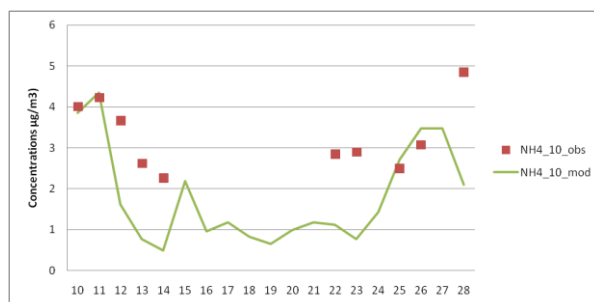
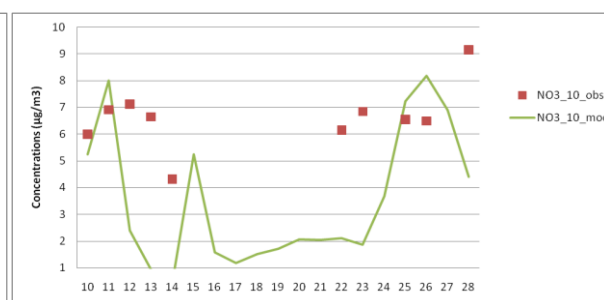
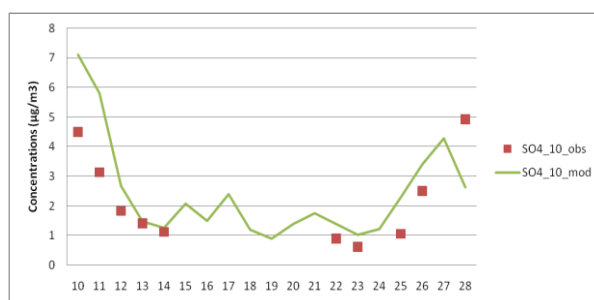
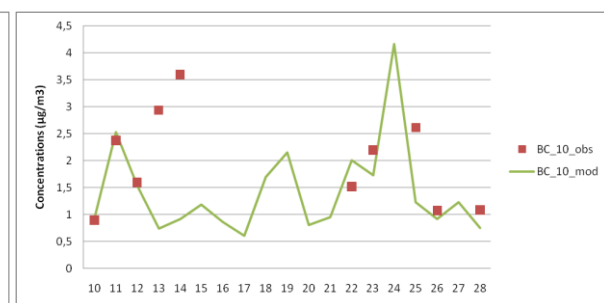
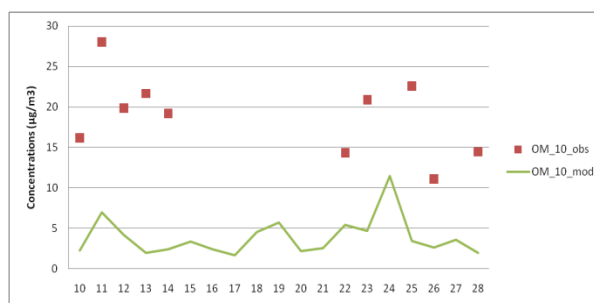
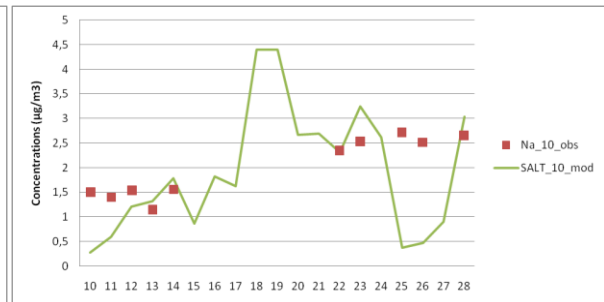
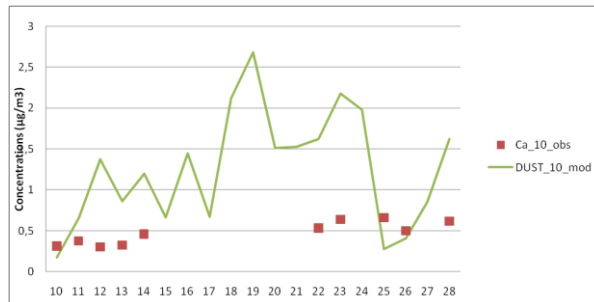
ROUEN (28002) – Ratio PM2.5 versus PM10 modélisé (Mod) et observé (Obs) sur la période du 1^{er} Avril au 2 Septembre 2011



REIMS (14004) – Composition du PM10 modélisée (Mod) et observée (Obs) sur la période du 10-28 Janvier 2010



Fontaine Les Balmes (15017) – Composition du PM10 modélisée (Mod) et observée (Obs) sur la période du 10-28 Janvier 2010



Petit Quevilly (25048) – Composition du PM10 modélisée (Mod) et observée (Obs) sur la période du 10-28 Janvier 2010



Annexe III

Modélisation avec CHIMERE

- **Présentation générale**

CHIMERE (version ch2008b) est un modèle eulérien de chimie transport développé conjointement par l'IPSL (CNRS), l'INERIS et le LISA (CNRS). Les processus physiques et chimiques pris en compte dans le modèle sont détaillés dans Schmidt et al. (2001), Vautard et al. (2001), Vautard et al. (2003) et Bessagnet et al. (2004) pour les développements relatifs aux aérosols. Les programmes sources ainsi qu'une documentation complète sont disponibles librement à l'adresse : <http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere>.

Le modèle utilise 8 niveaux sigma pression du sol à 500 hPa permettant d'englober la couche limite et une partie de la troposphère libre. Les réactions chimiques en phase gazeuse (schéma MELCHIOR) sont décrites dans Lattuati (1997) inspirées du schéma chimique de Hov et al. (1985). Les taux de photolyse sont tabulés par altitude à partir du modèle TUV (modèle "Tropospheric Ultraviolet and Visible" par Madronich and Flocke, 1998). Comme décrit par Schmidt et al. (2001), les colonnes sont supposées se trouver sous les nuages, en effet le coefficient d'atténuation est intégré sur chaque colonne.

Les processus physiques communs aux espèces gazeuses et particulières incluent le transport, la diffusion turbulente, les dépôts sec et humides. Le transport horizontal est résolu par le schéma PPM (Parabolic Piecewise Method) pour l'ensemble des espèces. La diffusion verticale est maintenant paramétrée par un profil de diffusion (Troen and Mahrt, 1986), dépendant de la hauteur de couche limite, la vitesse de friction et la vitesse convective. La hauteur de couche limite est calculée en conditions stables selon Troen and Mahrt (1986) et à partir de la formulation de Cheinet (2002) pour les couches convectives.

Les aérosols atmosphériques sont représentés par une distribution sectionnelle s'étalant de 40 nm à 10 μ m sur 8 sections avec une progression géométrique. Les processus microphysiques régissant l'évolution de la distribution sont décrits dans Warren (1986). Les espèces constituant les aérosols sont le sulfate, nitrate, ammonium, espèces carbonées, poussières naturelles minérales et sels marins. Le schéma de formation d'aérosol organique secondaire (AOS) est celui décrit dans Bessagnet et al. (2009).

Les conditions limites utilisées par le domaine CONT5 sont des climatologies du modèle LMDzINCA du LSCE pour les gaz et GOCART (Ginoux et al., 2001) pour les espèces aérosols (Dust, OC, BC et sulfates). La base de données d'occupation des sols utilisée est la base GLCF à 1 km de résolution (Global Land Cover Facility, Hansen et al., 2000; accessible à l'adresse : <http://glcf.umiaccs.umd.edu>).

- **Domaines**

Dans cette étude, le domaine Europe (14°E / 25°W - 35°N / 58°N) d'une résolution de 0.5°x0.5° est utilisé pour forcer le domaine « France » (5°E / 10°W - 41°N / 52°N) d'une résolution de 0.15°x0.1°.

- **Météorologie**

Les simulations sont forcées par les données météorologiques GFS/AVN (1°x1°) raffinées à 54 km de résolution pour le domaine CHIMERE Europe (CONT5) et 18 km pour le domaine France (FRA10) grâce au modèle MM5 (Dudhia, 1993). Le modèle MM5 fournit l'ensemble des paramètres météorologiques 2D et 3D nécessaires aux calculs de chimie transport.

La correction de la hauteur de couche limite sous les nuages a été retirée et la variable kzmin a été ramené à 0.01 m²/s (programme diagmet.F90 du code CHIMERE). Ces ajustements ont pour conséquences de marquer davantage les situations très stables notamment en hiver.

- **Emissions**

L'inventaire d'émissions EMEP (Vestreng, 2003) réinterpolé sur les émissions du TNO pour les NO_x, CO, SO_x, NMVOC, NH₃, PM. Pour les émissions carbonés, un split des particules PM₁₀ et PM_{2.5} disponible pour l'Italie a été utilisé pour la France.