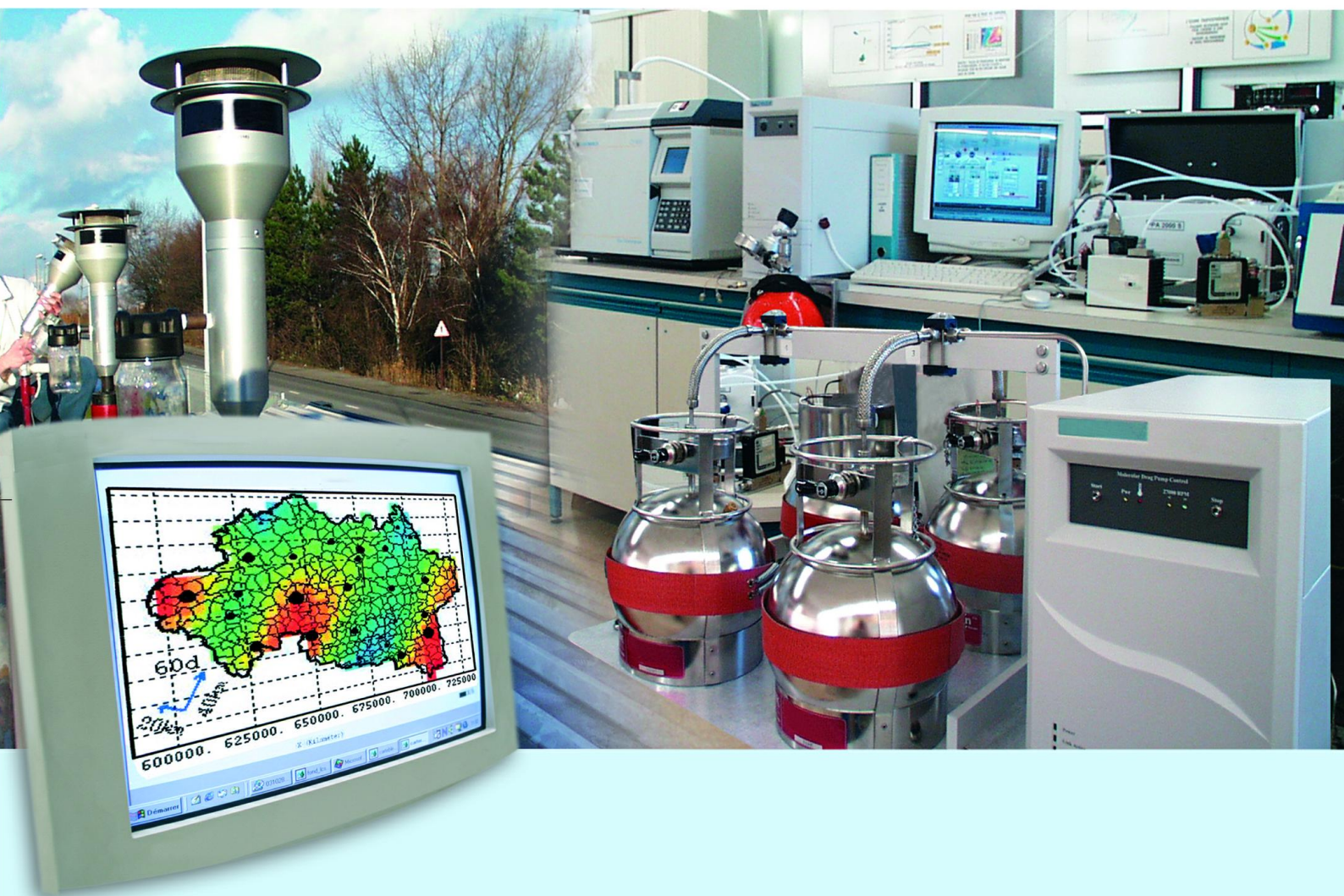




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Métrologie – Particules PM_{10} et $PM_{2.5}$

Caractérisation chimique des particules

Synthèse des travaux 2013 du programme CARA

Rapport LCSQA

Programme 2013

O. FAVEZ





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 MEDDE 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.



Synthèse des travaux 2013 du programme CARA

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Métrologie – Particules PM₁₀ et PM_{2.5}

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

2013

Olivier FAVEZ (LCSQA/INERIS)

Ce document comporte 32 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	O. FAVEZ	E.LEOZ	N.ALSAC
Qualité	Ingénieur unité CIME Direction des risques chroniques	Responsable unité CIME Direction des risques chroniques	Responsable pôle CARA Direction des risques chroniques
Visa			

REMERCIEMENTS

Le MEDDE et le LCSQA/INERIS tiennent à remercier ici chaleureusement l'ensemble des AASQA volontaires, et en particulier leurs équipes techniques et leurs services « étude », s'impliquant avec une énergie sans cesse renouvelée pour la réalisation des prélèvements et mesures *in situ*, première étape indispensable à la réalisation du travail présenté au sein de ce rapport, ainsi que pour leur aide précieuse dans l'interprétation de ces résultats.

Ce travail est également le fruit d'une collaboration étroite avec différents laboratoires de recherche universitaires, en particulier le Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de L'Environnement (LGGE, équipe de Jean-Luc Jaffrezo) et le Laboratoire des Sciences de l'Environnement et du Climat (LSCE, équipe de Jean Sciare).

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	7
1. INTRODUCTION	9
2. CARACTERISATION CHIMIQUE ET PREVISION DES NIVEAUX DE PM...12	
3. METHODOLOGIES D'ESTIMATION DES SOURCES DE PM	18
3.1 Outils statistiques de type Positive Matrix Factorization	18
3.2 Deconvolution des mesures d'absorption multi-longueurs d'onde obtenues à l'aide de l'Aethalomètre AE33	24
3.3 Influence du salage sur les niveaux de PM ₁₀ en proximité automobile	26
4. ETUDE DU NITRATE D'AMMONIUM ET DE SES PRECURSEURS GAZEUX	27
5. COMPARAISON INTERLABORATOIRES D'ANALYSE DU LEVOGLUCOSAN EN EUROPE.....	31
6. SPECIATION CHIMIQUE DES PM2.5 SUR LES SITES RURAUX NATIONAUX.....	32
7. CREATION ET ANIMATION DU GT « CARACTERISATION CHIMIQUE ET ETUDE DE SOURCES DES PM »	32
8. LISTE DES ANNEXES	33

RESUME

Le présent rapport recense les principaux résultats obtenus en 2013 dans le cadre du programme CARA du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air. Après une description du contexte de ce programme, les différentes actions du Programme 2013 sont reprises une à une. Ce bilan accompagne différents rapports et notes disponibles sur le site web du LCSQA (www.lcsqa.org/rapports).

Trois principaux épisodes de pollution particulaire ont pu être étudiés en 2013. Les deux premiers ont eu lieu au cours du mois de mars. Ils sont à relier majoritairement à une forte augmentation des espèces inorganiques secondaires (nitrate d'ammonium mais aussi sulfate d'ammonium). Le troisième a été observé entre le 8 et le 15 décembre 2013, et était fortement impacté par la présence de matière organique. Ces résultats confirment le rôle majeur joué par l'accumulation des émissions anthropiques (en particulier la combustion de biomasse) lors de phénomènes d'inversion thermique prononcée en début et milieu d'hiver, ainsi que la formation d'aérosols secondaires (en particulier de nitrate d'ammonium) lors d'épisodes photochimiques de large échelle en fin d'hiver et début de printemps.

La comparaison des sorties de modèle (CHIMERE dans le cadre de Prev'Air) aux mesures chimiques sur filtres et en temps réel (MARGA) lors de l'épisode de fin mars 2013 indiquent une assez bonne modélisation des espèces inorganiques secondaires en moyenne journalières mais des cycles journaliers parfois mal reproduits. La prévision des concentrations de matière organique semble demeurer le principal point d'amélioration des travaux de modélisation, avec des simulations moyennes de 2 à 10 fois inférieures aux observations, en raison de la difficulté de paramétrisation des phénomènes de formation des aérosols organiques secondaires ainsi qu'à la nécessité d'une meilleure prise en compte des sources riches en composés organiques semi-volatiles (typiquement, chauffage au bois).

Les études de sources ayant pu être réalisées en 2013, notamment par application de la *Positive Matrix Factorization* aux mesures sur filtres, confirment les points suivant :

- parmi les sources locales, la combustion de biomasse est celle qui influence le plus les niveaux de PM_{10} ;
- la contribution directe des émissions primaires du transport routier (échappement, pneus, freins) est relativement stable (de l'ordre de 10-15%) au cours de l'année ;
- les aérosols secondaires peuvent représenter jusqu'à 70% des PM_{10} lors des épisodes printaniers ;
- en aucun cas, les aérosols naturels ainsi que le salage des routes ne peuvent être considérés comme responsables des dépassements du seuil journalier de $50\mu g/m^3$ sur les sites étudiés.

Enfin, les résultats (satisfaisants) obtenus lors de l'exploitation d'une comparaison inter-laboratoire européenne pour la mesure de traceurs organiques de combustion de biomasse ainsi que les activités de support aux AASQA et d'animation d'un nouveau groupe de travail sont également présentées ici.

1. INTRODUCTION

Le présent rapport recense les principaux résultats obtenus en 2013 dans le cadre du programme CARA du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air. Les différentes actions du Programme 2013 y sont reprises une à une. Ce bilan synthétise et complète différents rapports et notes disponibles sur le site web du LCSQA (www.lcsqa.org/rapports) et référencés en notes de bas de page.

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. Regroupant initialement six sites urbains, le dispositif a évolué progressivement pour compter aujourd'hui une quinzaine de sites, présentés sur la Figure 1.

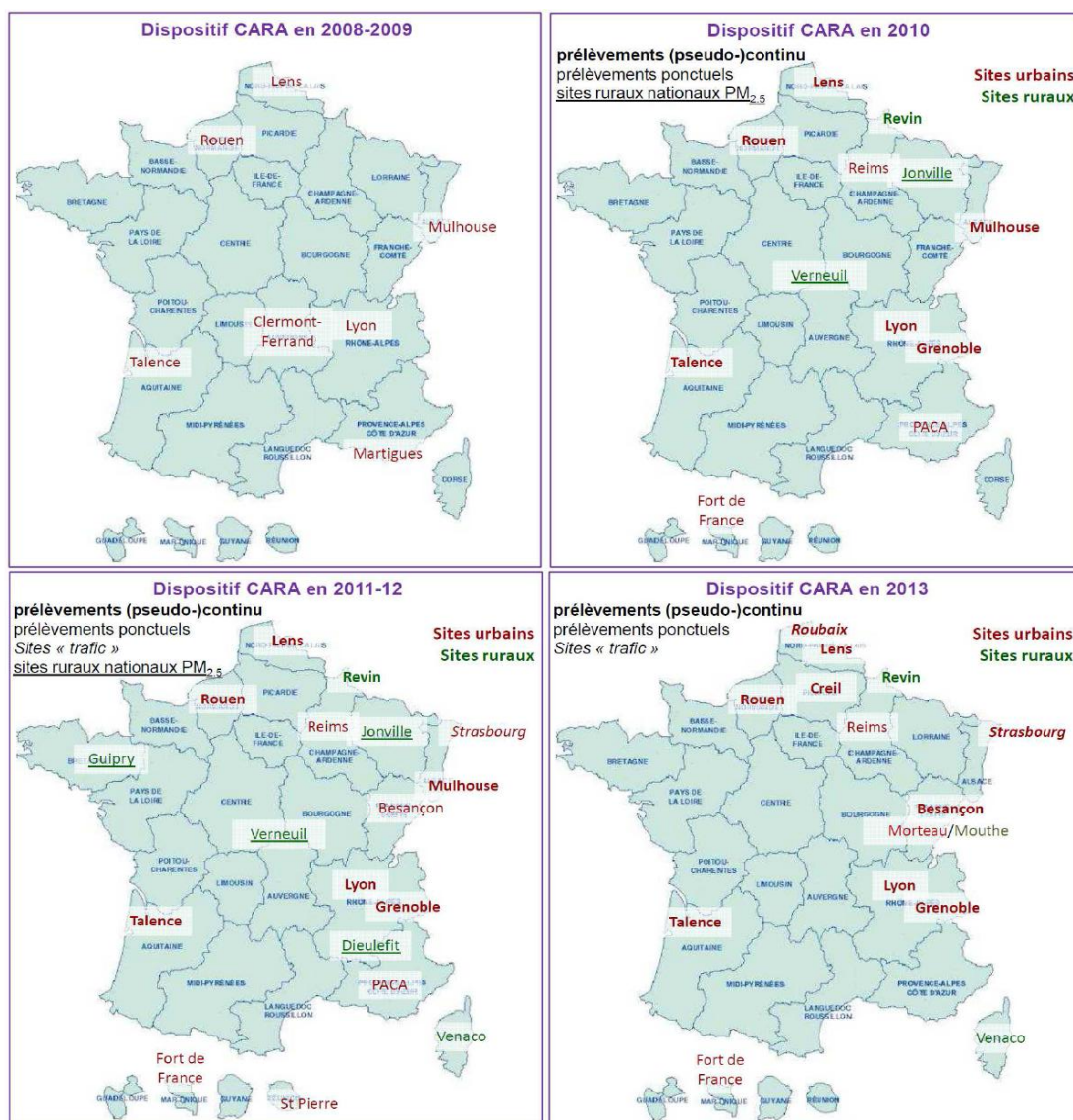


Figure 1 : répartition géographique des sites du programme CARA entre 2008 et 2013

Créé et géré par le LCSQA, ce dispositif aujourd'hui pérenne, fonctionne en étroite collaboration avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) mais également ponctuellement avec des laboratoires universitaires (LSCE, LGGE, LCME, LCP-IRA...).

Notamment basé sur la spéciation chimique d'échantillons de particules atmosphériques prélevées sur filtre en plusieurs points du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air, le dispositif CARA a comme objectifs de :

- Déterminer les principales sources de PM, afin d'aider à l'élaboration de plans d'actions adaptés,
- Améliorer le modèle CHIMERE via des exercices de comparaison des mesures aux sorties de modèles, afin de permettre une meilleure anticipation des épisodes de fort dépassement des valeurs limites en PM₁₀ (et PM_{2,5}),
- Apporter un appui technique et scientifique aux AASQA dans la mise en œuvre de campagnes de spéciation chimique des PM,
- Réaliser un retour d'expérience et assurer une veille scientifique sur les méthodologies et projets nationaux permettant une meilleure connaissance des propriétés physico-chimiques des PM, de leurs sources et mécanismes de formation.

Les prélèvements sont réalisés par les AASQA selon différents modes de fonctionnement :

- ✓ des prélèvements réalisés en continu sur une station urbaine, simultanément en PM₁₀ et PM_{2,5} afin de répondre aux besoins de la modélisation concernant la fraction grossière (PM_{10-2,5}) des particules réglementées. En 2013, comme depuis 2010, seul Air Normand s'est porté volontaire pour la réalisation de ces prélèvements en continu (sur le site de « Petit Quevilly » de l'agglomération de Rouen).
- ✓ des prélèvements PM₁₀ en mode « pseudo-continus » (les filtres sont prélevés en alternance avec les filtres pour la surveillance des HAP et certains sont sélectionnés pour analyse) sur 5 sites urbains et 2 sites ruraux.
- ✓ un fonctionnement ponctuel basé sur des prélèvements (PM₁₀ et/ou PM_{2,5}) 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 ayant observé des phénomènes particuliers.

Les six premières années de mise en œuvre du programme CARA ont démontré son intérêt pour l'amélioration des connaissances des épisodes de dépassement aux échelles régionale et nationale, ainsi que pour la recherche de voies d'amélioration des modèles de chimie-transport¹.

¹ Caractérisation chimique des particules: comparaison modèle/mesure. Rapport LCSQA 2010 (B. Bessagnet, F. Meleux, O. Favez et L. Chiappini). Ref. INERIS: DRC-10-111579-01718A.

En outre, dans le cadre de la situation exceptionnelle générée par l'éruption du volcan Eyjafjallajokull au cours du mois d'avril 2010, le dispositif a démontré sa capacité à jouer son rôle d'outil de gestion des épisodes de pollution en apportant rapidement des éléments de compréhension et permettant d'évaluer l'impact des émissions volcaniques sur la qualité de l'air². Ce type de déclenchement des prélèvements et analyses « sur alerte » a depuis été réédité à quelques reprises, en particulier lors d'épisodes de pollution printaniers^{3,4}.

Néanmoins, le besoin grandissant d'une détermination en temps quasi-réel de la composition chimique des PM ne peut raisonnablement être basée sur l'utilisation exclusive de prélèvements sur filtres et l'analyse différée, et requiert la mise en œuvre à court terme d'analyseurs automatiques de la composition chimique des PM. Une réflexion sur l'utilisation de ce type d'instrumentation au sein du dispositif national a été initiée en 2011.⁵ Deux types d'analyseurs automatiques (Aethalomètre de type AE33 et chromatographie ionique en ligne de type MARGA) ont pu être testés en étroite collaboration avec Air Normand et AirAq en 2013.

Par ailleurs, l'identification des principales sources de particules est indispensable à la mise en place de politiques publiques adaptées, et, dans le cas de dépassements des valeurs limites, le rapportage des données au niveau européen doit s'accompagner d'une description détaillée des origines de ces dépassements. Différentes méthodologies sont aujourd'hui disponibles pour réaliser ce type d'étude. Celles se basant sur l'analyse statistique de paramètres physiques et/ou chimiques mesurés in situ (« modèles récepteurs ») sont nécessaires à la validation et l'optimisation des modèles déterministes. En particulier, les outils de type « Positive Matrix Factorization » s'avèrent très intéressants lorsque l'on ne dispose pas a priori de l'ensemble des profils chimiques des principales sources de PM (moyennant l'analyse d'un nombre élevé d'échantillons). Dans la continuité des travaux réalisés pour les sites de Rouen et Lens en 2012^{6,7}, les travaux de ce type réalisés en 2013 dans le cadre du programme CARA ont principalement portés sur les sites urbains de Lyon Centre (Air Rhône-Alpes) et Talence (AIRAQ).

² Evaluation de l'impact sur la qualité de l'air des émissions particulières du volcan Eyjafjallajokull au cours du mois d'Avril 2010. Note LCSQA 2010 (O. Favez, A. Colette, L. Chiappini). Ref. INERIS : DRC-10-111579-06148A.

³ Eléments de compréhension d'épisodes de pollution particulaire hivernaux. Note LCSQA 2011 (L. Chiappini, O. Favez, F. Meleux). Ref. INERIS : DRC-11-118202-04218A.

⁴ Synthèse des travaux 2012 du programme CARA. Rapport LCSQA 2012 (O. Favez). Ref. INERIS : DRC-12-126716-14226A.

⁵ Méthodologies de détermination de la composition chimique des particules en temps réel. Rapport LCSQA 2011 (O. Favez). Ref. INERIS : DRC-11-118212-13898A.

⁶ Suivi de la composition chimique journalière des PM_{2.5} et PM₁₀ sur la station *Petit Quevilly* (agglomération de Rouen) d'Air Normand entre octobre 2010 et octobre 2011. Rapport LCSQA 2011 (O. Favez, S. Lemeur, J.E. Petit). Ref. INERIS : DRC-11-118202-13893A.

⁷ Mise en œuvre d'un « modèle récepteur » de type PMF (« Positive Matrix Factorization ») pour l'identification et la quantification des principales sources de PM₁₀ sur le site urbain de fond de Lens. Rapport LCSQA 2012 (O. Favez, L. Alleman, A. Waked, B. Golly). Ref. INERIS : DRC-12-126716-14225A.

Comme détaillé dans le présent rapport, les données obtenues à l'aide d'Aethalomètres multi-longueurs d'onde de type AE33 permettent quant-à elles une estimation en temps quasi-réel de l'impact de la combustion de biomasse sur les niveaux de PM.

Enfin, les liens du dispositif CARA avec les Sites Ruraux Nationaux ainsi qu'avec le Groupe de Travail « Caractérisation Chimique et Etude de Sources des PM » sont également abordés dans le présent rapport.

2. CARACTERISATION CHIMIQUE ET PREVISION DES NIVEAUX DE PM

Ce premier point correspond au dispositif « historique » du programme CARA. Il permet d'apporter des informations sur l'origine des PM, en situation de fortes concentrations ou d'autres situations d'intérêts, à partir d'échantillons collectés par les AASQA volontaires (cf. Figure 1).

En 2012, une synthèse de différentes études d'épisodes nationaux de pollution aux particules réalisées dans le cadre du programme CARA depuis 2008 a pu être proposée à la revue *Pollution Atmosphérique* et publiée au sein de son numéro spécial « Particules » de novembre 2012. Cette synthèse rappelle notamment qu'une très large majorité (environ 75%) des dépassements de seuil journaliers fixés pour les PM₁₀ sont enregistrés entre mi-novembre et mi-avril en métropole. Les mesures réalisées entre 2008 et 2012 ont permis de déterminer le profil chimique de ces dépassements, caractérisés globalement par une contribution forte de la matière carbonée et des espèces inorganiques secondaires (nitrate, sulfate et ammonium). Ces résultats illustrent le rôle majeur joué par les conditions météorologiques hivernales et printanières sur les niveaux de PM. Ces conditions favorisent notamment l'accumulation des émissions anthropiques (en particulier la combustion de biomasse) lors de phénomènes d'inversion thermique prononcée en début et milieu d'hiver, ainsi que la formation d'aérosols secondaires (en particulier de nitrate d'ammonium) lors d'épisodes photochimiques de large échelle en fin d'hiver et début de printemps. Ces conclusions ont pu être vérifiées lors de l'étude de différents épisodes de pollution particulaire survenus en 2013, comme illustré par la Figure 2.

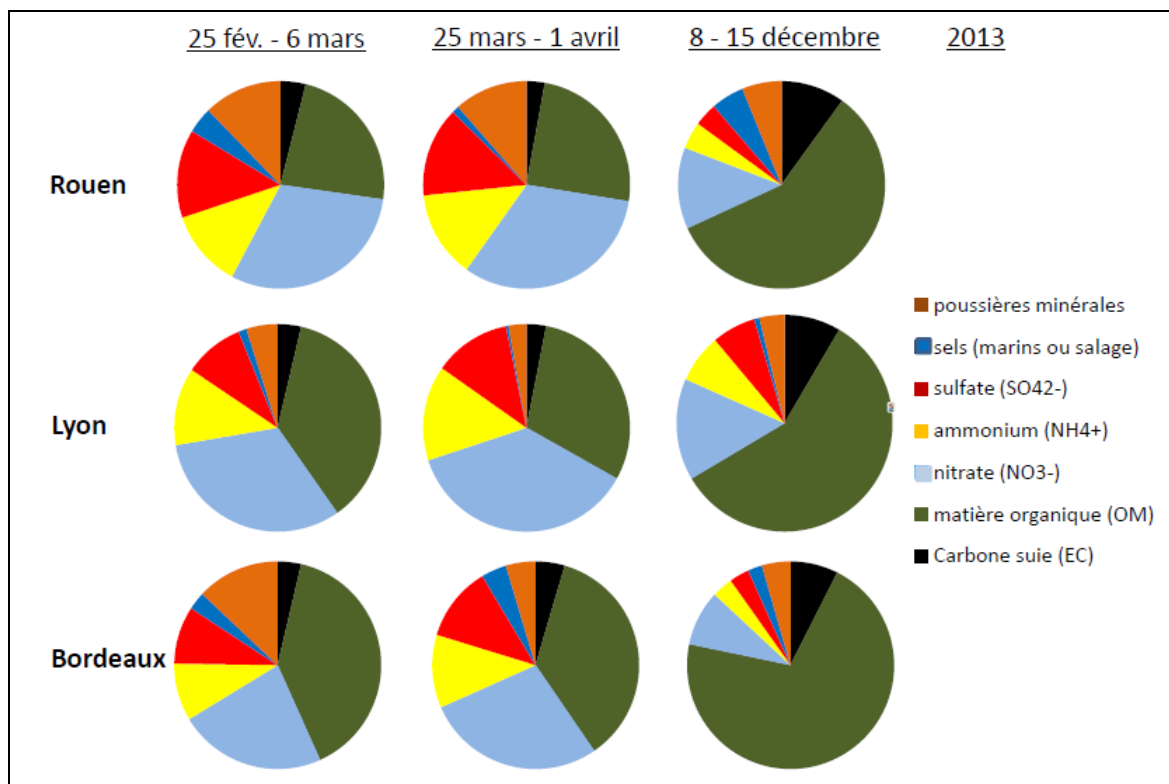


Figure 2 : répartition des principales espèces chimiques des PM₁₀ lors des 3 principaux épisodes de pollution particulaire observés en 2013 à Rouen, Lyon et Bordeaux.

Les deux épisodes de pollution observés en début d'année 2013 sont à relier en premier lieu à une forte augmentation des espèces inorganiques secondaires (nitrate d'ammonium mais aussi sulfate d'ammonium), en particulier sur la moitié nord du territoire national (Figure 3). Ce type d'épisode est typique de ceux observés en fin d'hiver - début de printemps depuis la mise en œuvre du programme CARA.

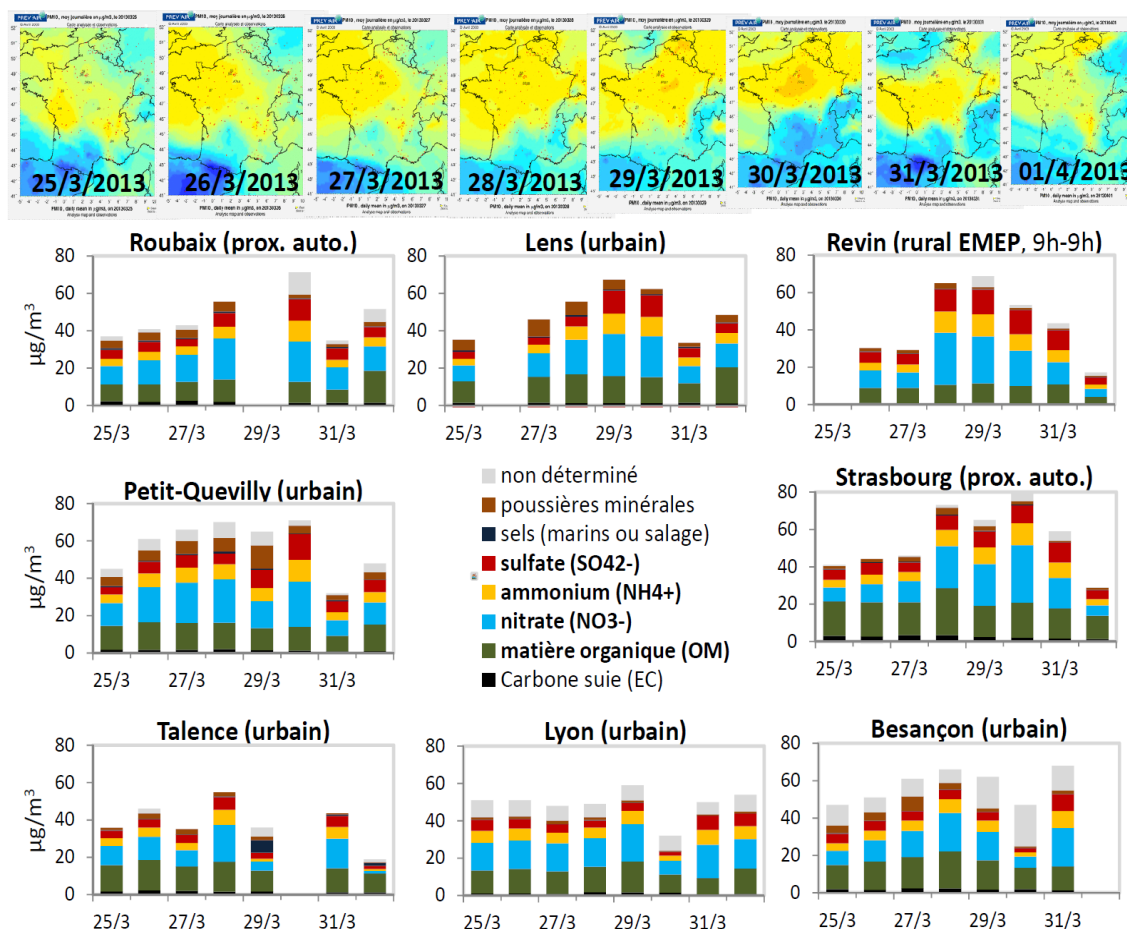


Figure 3 : Cartes journalières analysées et composition chimique moyenne des PM₁₀ sur différents sites du programme CARA entre le 25 mars et le 1 avril 2013.

La Figure 4 permet de synthétiser l'exercice de comparaison mesures-modèle ayant pu être réalisé sur cet épisode. Les résultats de cette comparaison sont, eux aussi, caractéristiques des précédentes observations du programme CARA pour les épisodes de pollution particulière de début de printemps. D'une manière générale, les espèces inorganiques secondaires sont relativement bien modélisées (avec néanmoins une sous-estimation moyenne de l'ordre de 10 à 40% selon les sites) alors que la prévision des concentrations de matière organique reste très aléatoire (avec des simulations moyennes de 2 à 10 fois inférieures aux observations). Ce dernier point est à relier à la difficulté de paramétrisation des multiples et complexes phénomènes de formation des aérosols organiques secondaires ainsi qu'à la faiblesse des cadastres d'émission pour les sources riches en composés organiques semi-volatiles (typiquement, chauffage au bois). En revanche, on note un bon accord entre mesures et prévisions pour le carbone suie, suggérant une prise en compte satisfaisante des émissions primaires liées à la combustion de dérivés du pétrole (transports, activités industrielles, chauffage au fioul). Après oxydation dans l'atmosphère, les précurseurs gazeux (e.g., NO_x et SO₂) issus de ces secteurs se combinent avec les émissions de NH₃ (provenant essentiellement des activités d'élevage et de fertilisation agricoles) pour former nitrates et sulfates d'ammonium.

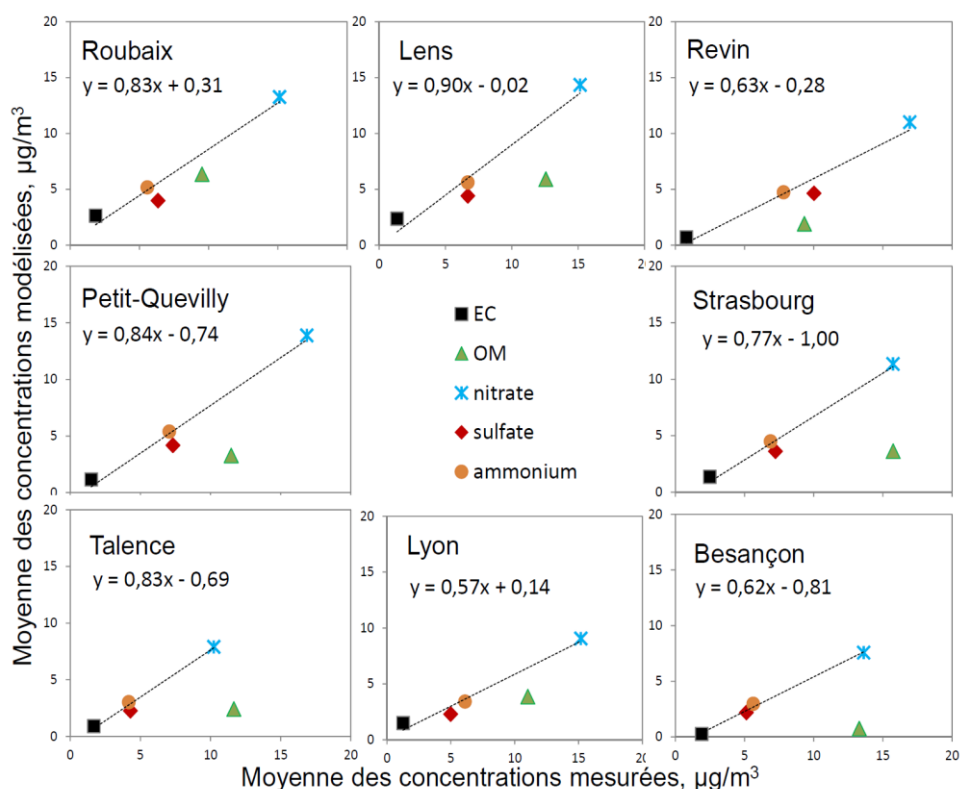


Figure 4 : Comparaison des concentrations moyennes mesurées et modélisées (Prev'Air) au cours de l'épisode de fin mars 2014 sur différents sites du programme CARA

L'épisode de pollution ayant eu lieu entre le 8 et le 15 décembre 2013 peut lui aussi être considéré comme typique de sa période d'apparition. Comme illustré par la Figure 5, cet épisode était fortement impacté par la présence de matière organique (OM), cette fraction représentant à elle seule entre 40 et 70% des PM_{10} en moyenne sur les différents sites ayant pu être étudiés pour cette période

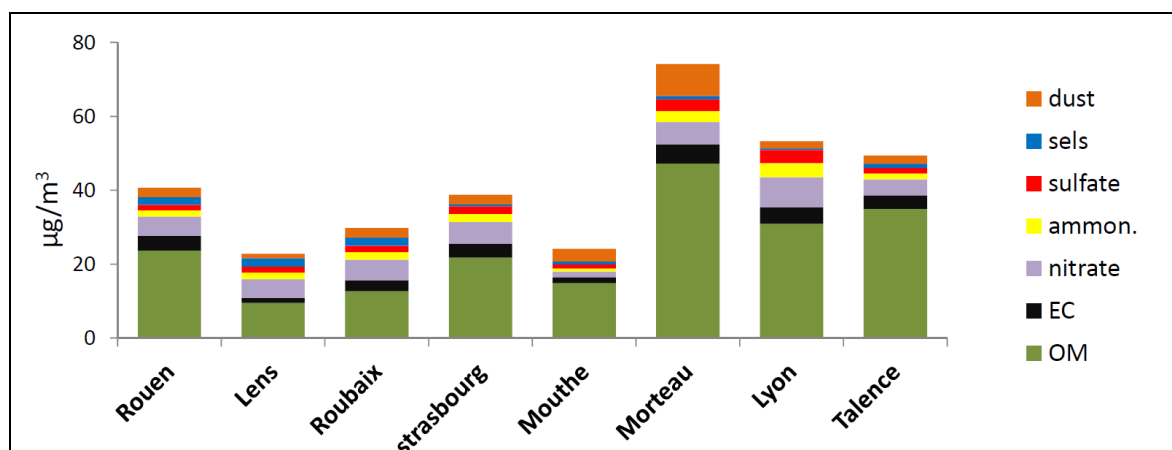


Figure 5 : répartition moyenne des principales espèces chimiques des PM_{10} entre le 8 et le 15 décembre 2013 sur différents sites du programme CARA.

Cette importance des espèces carbonées, couplées aux fortes disparités observées d'un site à l'autre, suggèrent une nette prédominance des émissions locales. Parmi les sites étudiés, on observe en particulier un grand contraste entre les sites de Morteau (urbain) et Morteau (rural), pourtant distants de seulement

80km environ (cf. Figure 6). En outre, les deux stations trafic étudiées (Strasbourg-Clémenceau et Roubaix-Serre, régulièrement sujettes à des dépassements de VL) figurent parmi les sites les moins touchés par l'épisode.

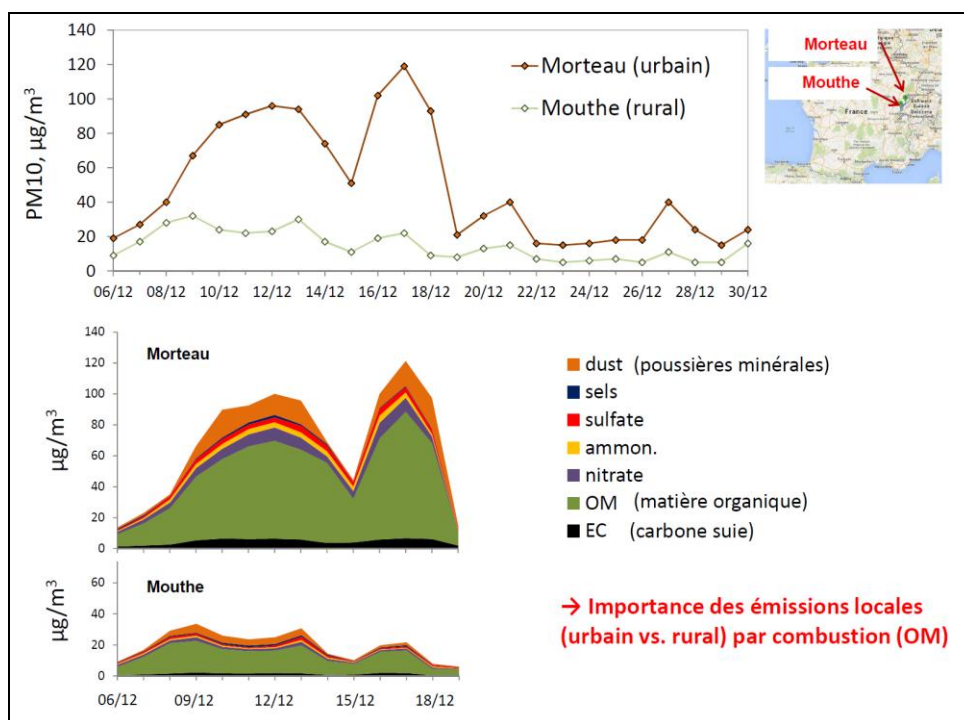


Figure 6 : Comparaison des niveaux de PM10 et de leur composition chimique entre le site urbain de Morteau et le site rural de Mouthe

L'ensemble de ces observations indique une prédominance des émissions locales du secteur "résidentiel-tertiaire". Par ailleurs, l'étude de traceurs organiques spécifiques à la combustion de biomasse (en premier lieu le lévoglucosan) confirme le lien entre ce type d'émission et les fortes concentrations en matière organique observées pour cet épisode hivernal (Figure 7).

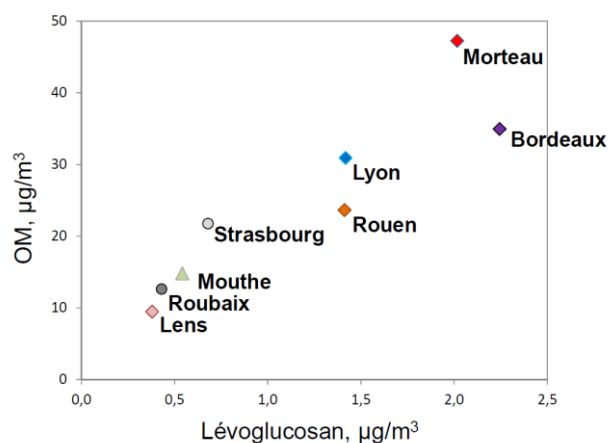
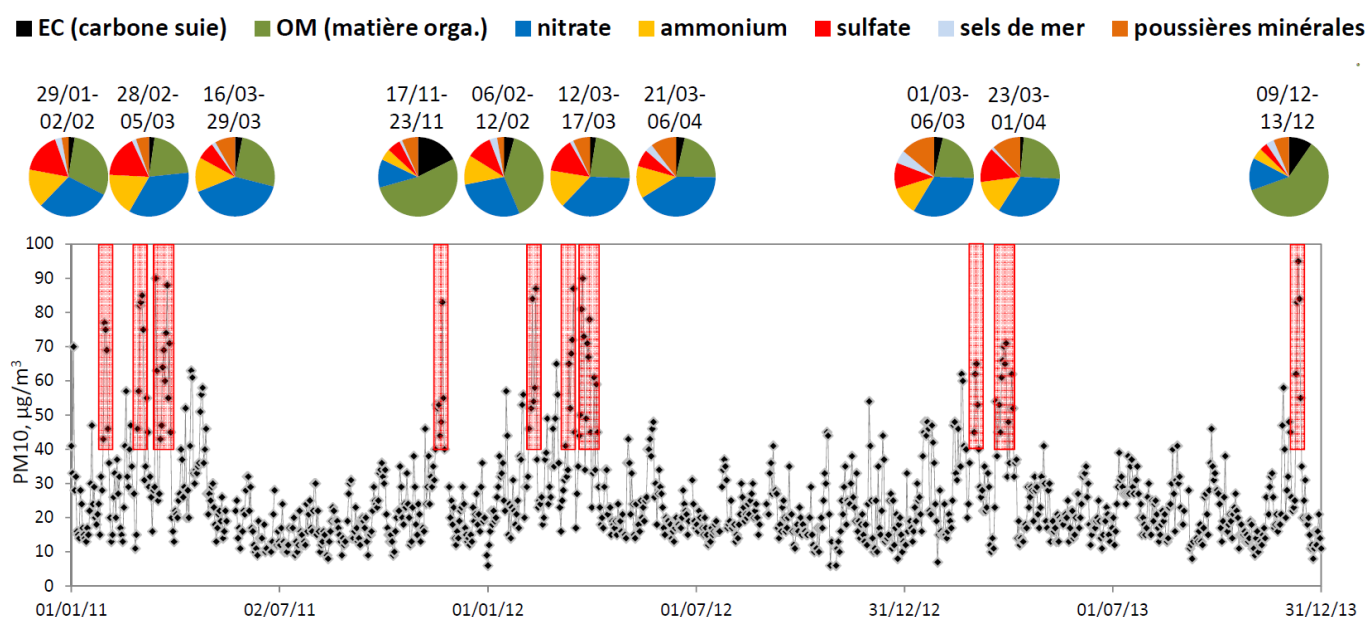


Figure 7 : Corrélation entre les concentrations moyennes de lévoglucosan et celles de matière organique entre le 8 et le 15 décembre sur les sites étudiés

Comme détaillé au chapitre 3.2 du présent rapport, les données obtenues à l'aide d'Aethalomètres multi-longueurs d'onde de type AE33 permettent une estimation en temps quasi-réel de l'impact de la combustion de biomasse sur les niveaux de

PM et confirment l'influence majeure du chauffage au bois au cours de cet épisode de décembre 2013.

Comme illustré par la Figure 8 à l'aide des mesures réalisées à Rouen au cours des trois dernières années, ce dernier épisode présente une composition chimique proche de celle observée lors de l'épisode observé fin novembre 2011, et se distingue nettement des épisodes de début de printemps caractérisés par une large prédominance des espèces inorganiques secondaires (dont nitrate d'ammonium). Il est également à noter que les épisodes « intermédiaires », ayant lieu aux alentours du mois de février, présentent une contribution de la matière organique encore relativement élevée (entre 25% et 50% des PM_{10}), en raison de l'importance de la source « chauffage » à cette période de l'année.



3. METHODOLOGIES D'ESTIMATION DES SOURCES DE PM

3.1 OUTILS STATISTIQUES DE TYPE POSITIVE MATRIX FACTORIZATION

L'estimation de la contribution des principales sources de PM constitue un préalable indispensable à la mise en place de plans d'action adaptés et à l'évaluation de leur efficacité. Différentes méthodologies sont aujourd'hui disponibles pour réaliser ce type d'étude. Celles se basant sur l'analyse statistique de paramètres physiques et/ou chimiques mesurés *in situ* (« modèles récepteurs ») permettent notamment la validation et l'optimisation des modèles déterministes. En outre, parmi ces outils statistiques, les méthodes de type « Positive Matrix Factorization » (PMF) se révèlent particulièrement intéressantes car elles ne requièrent pas un inventaire *a priori* des sources, exercice pouvant se révéler particulièrement difficile et incertain dans les conditions réelles. Depuis 2011, le LCSQA s'est attaché à la mise en œuvre de ce dernier type d'outils statistiques, en particulier celui développé par l'Agence de Protection de l'Environnement Américaine et disponible en accès libre (US-EPA PMF3), sur différents sites du dispositif CARA. Ce programme permet en effet la constitution d'une bibliothèque d'échantillons pouvant être exploitée pour des études interannuelles et/ou multi-sites.

En 2013, les travaux sur cette thématique ont notamment permis la constitution et une première interprétation de jeux de données pour les sites urbains de fond de Lyon Centre (janvier à décembre 2012) et de Talence (février 2012 - avril 2013). Les résultats obtenus pour ce dernier site ont déjà été intégrés à un rapport d'étude d'AIQAQ⁸, reproduit en Annexe A du présent rapport. Une analyse approfondie sera réalisée dans le cadre d'un rapport spécifique en 2014. Cette analyse portera notamment sur l'opportunité d'utiliser certains traceurs organiques afin d'affiner l'estimation des sources biogéniques. En effet, les modèles de type PMF s'appuient sur l'analyse factorielle d'un ensemble de concentrations chimiques mesurées sur un grand nombre d'échantillons^{7, 9, 10, 11}, et l'ajout d'une espèce chimique dans la base de données à analyser peut engendrer la mise en évidence d'une nouvelle source potentielle. Les résultats présentés en Annexe A sont basés sur l'analyse des espèces ioniques majeures, du carbone organique et du carbone élémentaire, de traceurs métalliques et du lévoglucosan. L'intégration de traceurs organiques supplémentaires, tels que les polyols (e.g., mannitol, arabitol, sorbitol) et l'acide méthylsulfonique (MSA), pourrait permettre l'estimation de l'influence des émissions biogéniques continentales et marines sur les niveaux de PM₁₀. La Figure 9 présente les contributions des différentes sources obtenues à ce jour pour Lyon Centre et Talence en intégrant ces contributeurs. La composante continentale (incluant notamment les spores et débris de plantes)

⁸ http://www.airaq.asso.fr/fileadmin/user_upload/redacteur/Rapport_CARA_ETPE1402.pdf

⁹ Viana et al. (2008): "Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results", Journal of Aerosol Science, 39 (10), 827-849.

¹⁰ Caractérisation chimique des particules : Veille sur les études de sources. Rapport LCSQA 2010 (L. Chiappini). Ref. INERIS : DRC-10-111579-13360A.

¹¹ Mise en œuvre d'une méthodologie d'estimation des sources de HAP par modèle récepteur : application de la Positive Matrix Factorization (PMF). Rapport LCSQA 2013 (A. Albinet, J. Balbiani). Ref. INERIS : DRC-13-136075-08888A.

pourrait représenter annuellement 15% des PM₁₀ à Lyon centre (contre 7% à Talence). L'apport des émissions biogéniques marines (principalement aérosols organiques secondaires résultant de la dégradation du DiMéthylSulfate émis par le phytoplancton) est plus limité (environ 5% à Talence et 3% à Lyon centre à l'échelle annuelle).

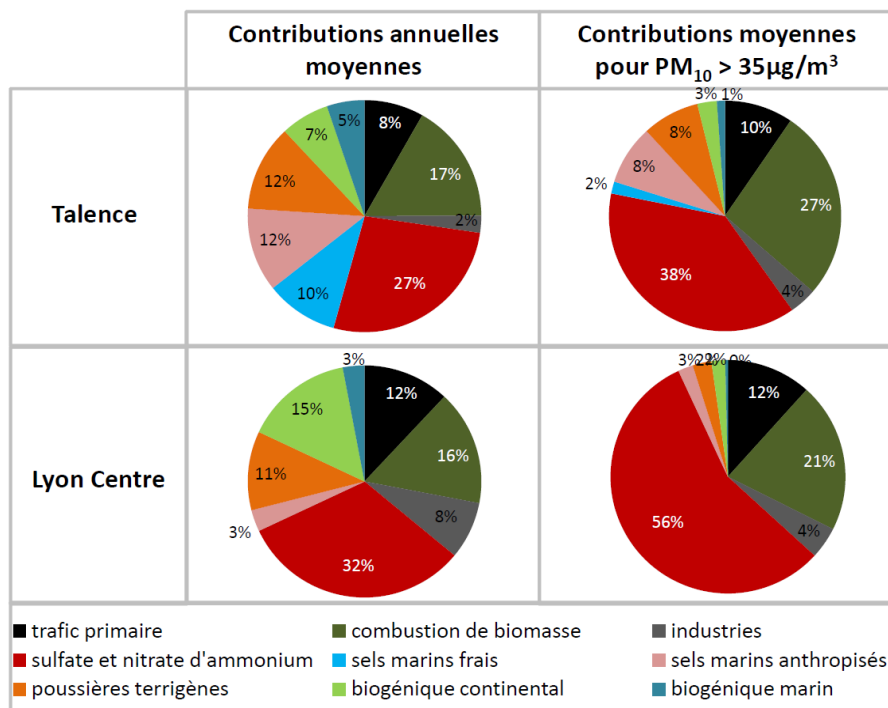


Figure 9 : Contributions annuelles moyennes et contributions moyennes pour les jours les plus pollués à Talence et Lyon centre (résultats préliminaires obtenus en intégrant des traceurs de deux types de sources biogéniques)

Comme illustré par la Figure 10, ces facteurs présentent des saisonnalités bien marquées, semblant correspondre aux cycles d'émissions naturelles connus. Une investigation plus approfondie reste cependant nécessaire afin de s'assurer qu'ils sont réellement spécifiques aux émissions biogéniques considérées.

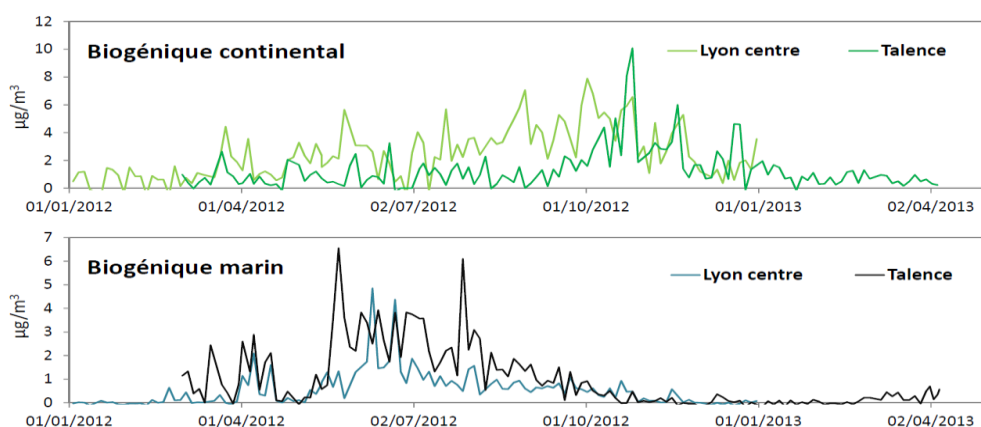


Figure 10 : variations temporelles des sources biogéniques continentale et marine à Lyon centre et Talence (résultats préliminaires)

Il est enfin à souligner que ces sources naturelles représentent des contributions négligeables lors des périodes les plus polluées (Figure 9), ces dernières étant

principalement liées à une forte augmentation des émissions par combustion de biomasse ainsi qu'à la formation d'aérosols inorganiques secondaires (en particulier le nitrate d'ammonium, cf. également chapitres 2 et 4).

En 2013, l'INERIS s'est également impliqué dans l'analyse PMF d'un jeu de données obtenus sur une station de proximité automobile (Auteuil, périphérique parisien) dans le cadre du programme PREQUALIF (projet Primequal « ZAPA » financé par l'ADEME et piloté par le LSCE et AIRPARIF). Ce travail de recherche a également été réalisé en collaboration avec le CETE d'Ile de France, dont le rapport d'étude est reproduit en Annexe B du présent rapport. Il a inclus la mise en œuvre d'un nouvel outil de type PMF : le logiciel SoFi récemment développé par le *Paul Scherrer Institute* (Villigen, Suisse), permettant de contraindre l'obtention par analyse PMF « hybride » d'une ou plusieurs sources pré-identifiées. Grâce à cet outil, il a été possible de mettre en évidence l'importance des émissions « hors échappement » liées au transport routier sur le site d'étude. Pour ce faire, le profil chimique des poussières présentes sur la chaussée et susceptibles d'être remises en suspension par le trafic automobile a été déterminé à l'aide de prélèvements *in situ* suivis d'analyses chimiques, en partenariat avec le laboratoire IDAEA-CSIC de Barcelone. Ce profil chimique a ensuite été utilisé comme donnée d'entrée du logiciel SoFi, définissant ainsi par avance les caractéristiques de l'une des sources à identifier. La même démarche a été suivie pour la source « salage », à l'aide du profil chimique obtenu par analyse d'échantillons des sels utilisés sur le périphérique. L'utilisation de cette méthodologie a permis de différencier (i) les émissions primaires à l'échappement des émissions « hors échappement », (ii) au sein de ces dernières, les émissions liées à l'abrasion (notamment des freins) de celles liées à la remise en suspension, et (iii) les particules liées au salage de celles liées au transport d'embruns marins.

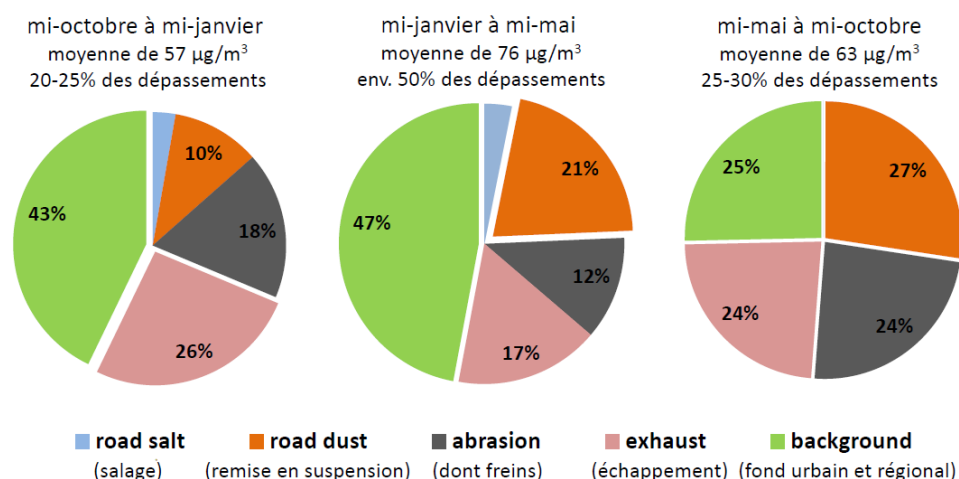


Figure 11 : contributions aux dépassements de seuil journalier fixé pour les PM₁₀ (> 50 µg/m³) des différentes sources liées au transport routier à Auteuil (périphérique parisien).

La Figure 11 illustre l'influence des différentes sources liées au transport automobile (par comparaison à celles du fond urbain et régional) pour les dépassements de seuils journaliers observés entre fin mars 2012 et début avril 2013. On note en particulier l'augmentation de la contribution des émissions primaires à l'échappement à l'automne - début d'hiver, et celle de la remise en

suspension en fin d'hiver - début de printemps. Enfin, si les épisodes de pollution observés entre mi-octobre et mi-mai peuvent être prioritairement attribués au fond urbain et régional, l'ensemble des émissions liées au trafic routier contribue pour environ 75% aux dépassements estivaux sur le site de proximité automobile étudié ici.

Le logiciel SoFi, utilisé pour la première fois en France pour des prélèvements sur filtres dans le cadre de ce programme PREQUALIF, pourra être utilisé pour l'analyse d'autres jeux de données du programme CARA, déjà constitués ou en cours d'acquisition. En particulier, le LCSQA/INERIS et Armines/SAGE (Mines Douai) ont décidé en 2013 de s'associer pour financer une thèse de doctorat visant l'amélioration des connaissances de l'origine des PM₁₀ dans le nord de la France à partir d'études de type PMF. Ce travail de recherche porte sur des sites de différentes typologies (fond urbain : Lens, Nogent sur Oise et Rouen ; proximité automobile : Roubaix ; et fond régional : Revin). La première étape de ce travail consiste en l'analyse chimique des espèces majeures (matière carbonée et espèces ioniques) ainsi que de différents traceurs métalliques et organiques présents sur les filtres collectés tous les 3 jours entre janvier 2013 et juin 2014 sur chacun des sites. Ce travail analytique sera finalisé en 2015. Les résultats obtenus seront ensuite analysés en collaboration avec le LCSQA/INERIS par M. Diogo Oliveira, nouveau doctorant de Mines Douai. L'originalité de cette étude repose notamment sur sa dimension régionale, permettant *in fine* de « cartographier » l'origine des PM₁₀ pendant plus d'une année sur une zone densément peuplée et soumise à de fréquents dépassements des valeurs limites. En effet, les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse de doctorat pourront être comparés et complétés avec ceux obtenus simultanément dans le cadre du projet ECUME (géré par l'Université du Littoral Côte d'Opale) au Cap Griz-Nez, dans le cadre du programme ChemKar (géré par le VMM, réseau flamand de surveillance de la qualité de l'air) pour 5 villes flamandes, et dans le cadre du projet européen JOAQUIN (projet INTERREG IV-B NWE) pour des sites de fond à Lille, Anvers, Amsterdam et Leicester.

Enfin, les travaux 2013 du programme CARA ont également permis de compléter la base de données relative au suivi pérenne de l'évolution des espèces majeures (dont la matière carbonée) et de traceurs de la combustion de biomasse comme le lévoglucosan sur le site de fond urbain des Frênes (Grenoble) en collaboration avec Air Rhône-Alpes. En particulier, l'homogénéité de la base de données depuis mi-2008 a été assurée par le biais de ré-analyses (quand cela était possible) des filtres prélevés lors des trois premières années de l'étude et pour lesquels des problèmes analytiques avaient été détectés en 2011 pour la mesure des traceurs organiques¹². Faute de reliquat d'échantillons, l'ensemble des données de lévoglucosan entre avril 2010 et mars 2011 a malheureusement dû être invalidé (Figure 12). L'identification de ces problèmes a permis de confirmer l'importance de la qualité des analyses sur ce type de polluants non réglementés mais utilisés comme traceurs dans les évaluations de sources de PM. Ce constat a conduit en

¹² Synthèse des travaux 2011 du programme CARA. Rapport LCSQA 2011 (O. Favez). Ref. INERIS : DRC-11-118202-12133A.

2013 à l'organisation par le LCSQA d'une comparaison inter-laboratoires (CIL) européenne dans le cadre du réseau européen ACTRIS (cf. section 4).

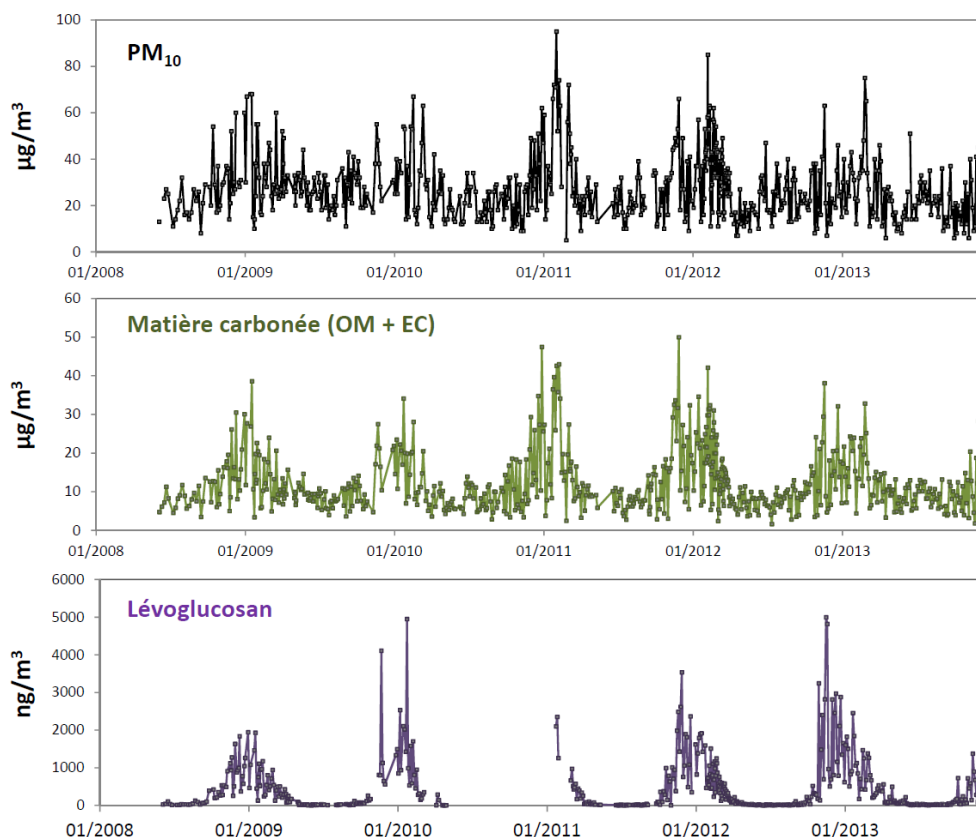


Figure 12 : Suivi des concentrations de PM₁₀, matière carbonée et lévoglucosan sur le site de fond urbain des Frênes depuis mi-2008.

L'étude réalisée à Grenoble permettra, à moyen terme, d'évaluer l'impact des actions de réduction des émissions de PM liés au chauffage au bois, notamment à l'aide de l'outil PMF, en lien avec les travaux 2014 du LCSQA sur les HAP, et d'analyses de tendances à long terme (> 5 années consécutives) comme celles déjà réalisées pour les HAP¹³.

Les résultats obtenus à ce jour semblent indiquer une augmentation significative de la part hivernale de la matière carbonée au sein des PM₁₀ (i.e., ratio (EC+OM)/PM₁₀) au cours des 5 dernières années (Figure 13). Ce phénomène concorde avec une augmentation de la contribution du lévoglucosan aux PM₁₀ avec donc un accroissement de la combustion de biomasse. Enfin, sur la même période à partir de l'hiver 2010/2011, la contribution du B[a]P aux PM₁₀, seul HAP réglementé et cancérigène certain, augmente significativement (Figure 13). Ce phénomène indique d'une part, que le potentiel toxique des PM en hiver augmente ces dernières années, et d'autre part, que cette augmentation pourrait être liée à l'utilisation accrue de la biomasse comme mode de chauffage. Il est important de noter que cette tendance va dans le sens inverse de celle reportée pour le B[a]P sur ce même site pour une période antérieure : 2005-2011¹³. Il semble donc qu'il y

¹³ Contributions et corrélations des HAP avec les PM: cartographie nationale (France) et tendances sur le long terme. Rapport LCSQA 2013 (A. Albinet, M. Beauchamp). Ref. INERIS : DRC-13-136075-08887A

ait un changement important des sources émettrices de HAP sur la région Grenobloise depuis l'hiver 2010/2011, suggérant une influence accrue des émissions anthropiques de combustions, et en particulier de la combustion de biomasse sur la qualité de l'air. Cette hypothèse reste à confirmer car les données manquantes de la période hivernale charnière pour le lévoglucosan (2010/2011) limite fortement l'analyse des résultats observés (Figure 13). Ainsi, afin de pouvoir réaliser une analyse de tendance robuste, il convient de poursuivre l'étude sur, *a minima*, 2 hivers supplémentaires. La base de données ainsi créée permettra de disposer de plus de 5 années consécutives et complètes de données relatives aux espèces carbonées (EC et OC) et au lévoglucosan, et d'évaluer avec plus de certitude l'impact du chauffage au bois sur les concentrations atmosphériques des HAP et sur le potentiel toxique actuel des particules en période hivernale à Grenoble.

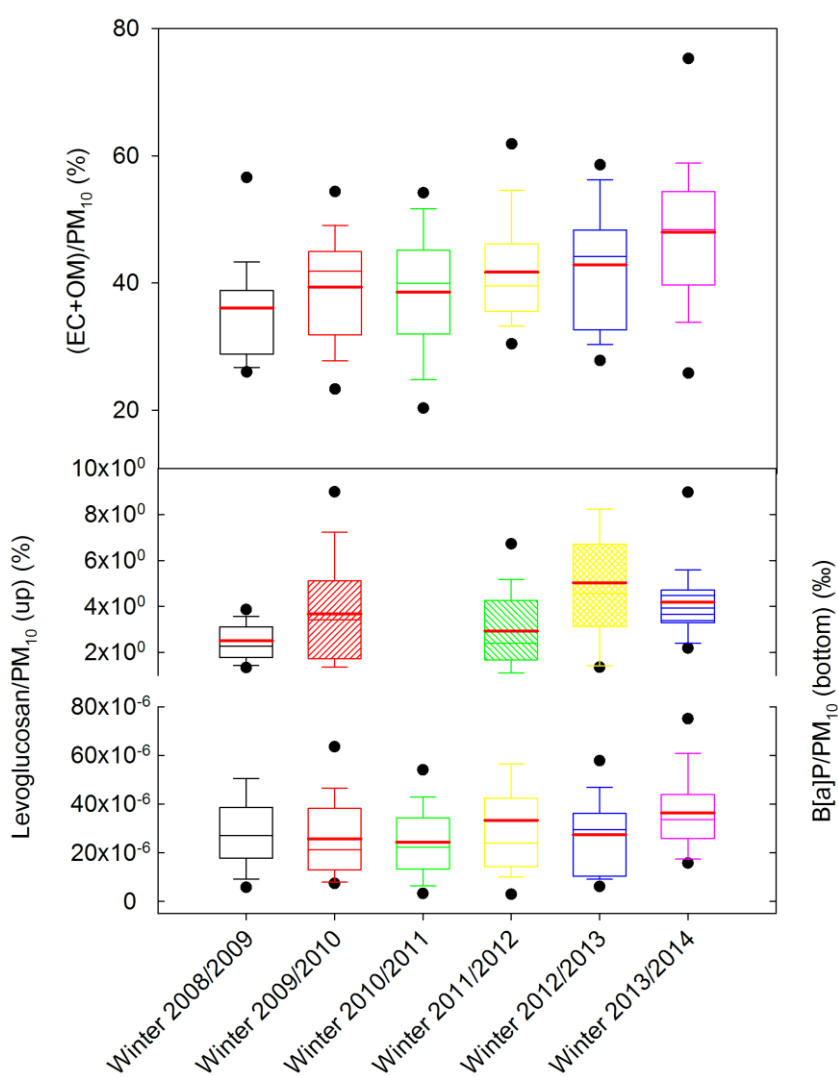


Figure 13 : Evolution des des rapports hivernaux (novembre à février, boîtes à moustaches) (EC+OM)/PM₁₀, lévoglucosan/PM₁₀ B[a]P/PM₁₀ sur le site de fond urbain des Frênes.

3.2 DECONVOLUTION DES MESURES D'ABSORPTION MULTI-LONGUEURS D'ONDE OBTENUES A L'AIDE DE L'AETHALOMETRE AE33

Le carbone suie est aujourd'hui considéré comme un bon indicateur de l'impact sanitaire des émissions anthropiques par combustion. En effet, bien que généralement considérée comme inerte, son noyau « graphitisé » est mélangé à des espèces avérées cancérigènes (telles que HAP ou métaux lourds) et se trouve majoritairement dans la fraction (ultra-)fine des PM. Ces propriétés physico-chimiques expliquent notamment la classification par le CIRC et l'OMS des particules émises par les moteurs diesel comme elles-mêmes cancérigènes. On assiste ainsi au développement de la surveillance de ce paramètre au sein des dispositifs de surveillance de la qualité de l'air européens. Cette surveillance prend différentes formes selon la technique analytique utilisée (thermique vs. optique), le carbone élémentaire (EC) représentant la partie réfractaire de l'aérosol carboné, alors que le *black carbon* (BC) correspond à la fraction la plus absorbante de ces émissions¹⁴.

Le groupe de travail GT35 du CEN/TC 264 est actuellement chargé de la préparation d'un document normatif pour la mesure du carbone élémentaire et du carbone organique échantillonnés sur filtre. Il a également pour mission de travailler à l'élaboration d'un document de ce type pour la mesure du *black carbon*. Cette dernière est plus automatisée et plus robuste que celle du carbone élémentaire. Elle présente également l'avantage d'être (quasi-)directement utilisable pour les études d'impacts climatiques. Dans le domaine de la qualité de l'air, elle nécessite néanmoins l'utilisation d'un coefficient d'ajustement, permettant de convertir la mesure d'absorption en concentration massique. Par ailleurs, les propriétés optiques des particules varient selon la longueur d'onde de la source lumineuse utilisée. Si, les mesures d'absorption réalisées dans l'infra-rouge (autour de 900nm) sont spécifiques au BC, une fraction des particules organiques (notamment celles émises par la combustion de biomasse) absorbent significativement les rayonnements UV et proche UV (autour de 400nm).

Parmi les différentes technologies disponibles pour la mesure du BC, l'Aethalomètre de type AE33 (fabriqué en Slovénie par la société *Aerosol d.o.o.*) semble particulièrement adapté aux besoins et objectifs des réseaux de surveillance opérationnels. Outre sa robustesse et son faible coût de fonctionnement, il tire profit de la mesure des propriétés d'absorption à 7 longueurs d'ondes différentes (de 370 à 950nm) pour proposer directement une estimation de l'impact des émissions par combustion de biomasse sur les concentrations de BC. Deux instruments de ce type ont été testés en collaboration avec AirAq et Air Normand dès la fin d'année 2012, respectivement à Talence et Petit-Quevilly. Une dizaine d'AASQA prévoit son implantation sur un site urbain de fond d'ici à la fin d'année 2014.

Les résultats obtenus en 2013 à Talence (cf. Annexe A) et Petit-Quevilly confirment l'intérêt de l'utilisation de l'AE33 pour le suivi de l'influence de la combustion de biomasse sur les niveaux de PM. On note tout d'abord une bonne corrélation entre les concentrations de BC liées à cette source (BC_{wb}, obtenues par AE33) et les mesures co-localisées de lévoglucosan sur filtres (Figure 14).

¹⁴ Carbone élémentaire ou black carbon ?. Note LCSQA 2012 (O. Favez, C. Ampe, C. Bret). Ref. INERIS : DRC-126716-12912A.

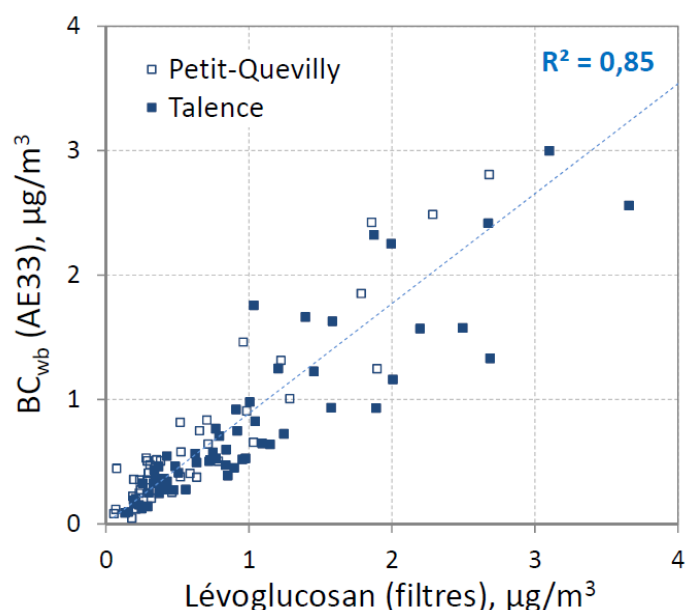


Figure 14 : Corrélation des mesures de lévoglucosan (sur filtres) et des concentrations de BC liés à la combustion de biomasse (par AE33) à Talence et Petit-Quevilly.

Bien que la valeur du ratio entre BC_{wb} et le lévoglucosan soit susceptible de varier sensiblement selon le site ou la période étudiée, cette bonne corrélation illustre la capacité de l'AE33 à proposer la mesure en routine d'un traceur fiable de combustion de biomasse (BC_{wb}). Ce traceur peut ensuite être utilisé pour une estimation de l'impact de sa source sur l'ensemble des PM. Pour cela, il convient de fixer un coefficient de conversion permettant de passer de BC_{wb} à PM_{wb} (concentrations en PM_{10} directement imputables à la combustion de biomasse). Selon les valeurs typiquement rapportées dans la littérature scientifique^{15,16}, ce coefficient de conversion est globalement compris entre 8 et 12. Comme détaillé en Annexe A et illustré par la Figure 15, l'application d'un coefficient de conversion de 10 aux mesures réalisées à Talence entre fin décembre 2012 et début avril 2013 conduit à des résultats très comparables à ceux obtenus par PMF sur la même période pour la source combustion de biomasse.

Un raisonnement similaire permet d'estimer également l'influence des sources liées à la combustion d'énergie fossile sur les niveaux de PM. Pour cela, les concentrations de BC liés à ce type de source (BC_{ff}) sont obtenues par différence entre BC (total) et BC_{wb} , puis converties en concentrations de PM (PM_{ff}) à l'aide d'un facteur de conversion globalement compris entre 2,0 et 2,5^{17,18}.

¹⁵ Schmidl et al. (2008): "Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions", Atmospheric Environment, 42, 126-141.

¹⁶ Petit et al. (2014): "Submicron aerosol source apportionment of wintertime pollution in Paris, France by double Positive Matrix Factorization (PMF²) using Aerosol Chemical Speciation Monitor and (ACSM) multi-wavelength Aethalometer", Aerosol Chemistry and Physics Discussion, 14, 14159-14199.

¹⁷ Laschober et al. (2004): "Particulate emissions from on-road vehicles in the Kaisermühlentunnel (Vienna, Austria)", Atmospheric Environment, 38, 2187-2195.

¹⁸ El-Haddad et al. (2009): "Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France", Atmospheric Environment, 43, 6190-6198.

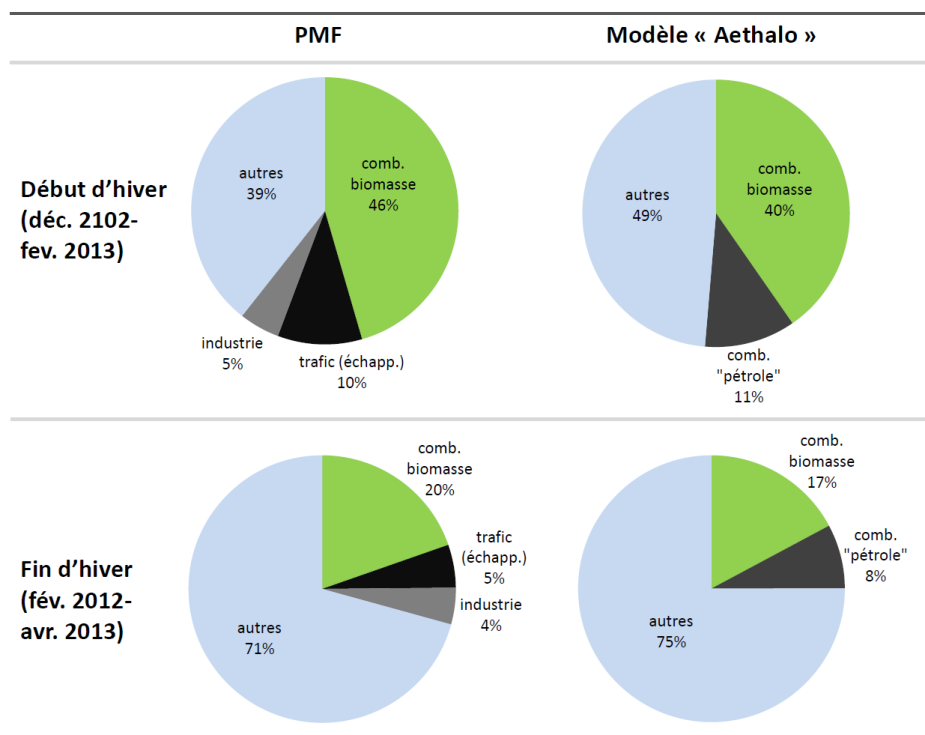


Figure 15 : comparaison des estimations des sources de combustion par méthode PMF et mesures AE33 à Talence au cours de l'hiver 2012-2013.

3.3 INFLUENCE DU SALAGE SUR LES NIVEAUX DE PM_{10} EN PROXIMITÉ AUTOMOBILE

Le non-respect des valeurs limites de PM_{10} est essentiellement dû aux dépassements en site de proximité automobile. Comme illustré ci-dessus (section 2.1), le surplus de concentrations mesurées sur ces sites est lié dans des proportions comparables aux émissions directes (échappement et abrasions) et aux émissions indirectes (remise en suspension). Parmi les particules susceptibles d'être remise en suspension, celles liées directement au salage et/ou sablage des routes peuvent être déduites des concentrations mesurées de PM en vue de l'examen du respect des valeurs limites.

Dans ce contexte, le LCSQA a orienté certains de ces travaux vers l'estimation de l'impact du salage sur les niveaux de PM_{10} mesurés en site de proximité automobile. Une étude réalisée en 2012 avec Air Rhône-Alpes et le LGGE avait conclu à un impact très limité de cette source sur un site grenoblois (Le rondeau) soumis à plus de 35 dépassements par an du seuil journalier de $50 \mu g/m^3$. En revanche, les résultats obtenus pour le site des *Bossons* (présentant significativement moins de dépassements du seuil journalier) indiquaient une influence plus importante dans le cas d'un site localisé sur une route de montagne fréquentée par des poids lourds.¹⁹

Les travaux réalisés en 2013 sur des sites de proximité automobile à Paris (cf.

¹⁹http://www.air-rhonealpes.fr/site/News/Voir/influence_des_pratiques_de_viabilite_hivernale_sur_les_concentrations_de_pm10#News/extraire/686051

Annexe B), Strasbourg, Roubaix et Besançon n'ont pas permis de conclure à un impact significatif du salage sur les dépassements du seuil journalier fixé pour les PM₁₀ au niveau de grandes agglomérations françaises.

D'un point de vue méthodologique, un guide de référence européen définissant les modalités d'estimation, par la mesure, de l'influence des activités de salage/sablage sur les niveaux de PM₁₀ est disponible depuis 2011.²⁰ Néanmoins, la prise en compte systématique de l'influence du salage sur les niveaux de PM₁₀ mesurés en site trafic au sein du dispositif national par caractérisation chimique différée serait particulièrement couteuse en temps et en termes de mise à disposition des matériels de prélèvement. Ce type d'étude systématique devrait plus raisonnablement passer par l'optimisation et la mise en œuvre de modèles de proximité adapté et/ou d'un réglage fin des modèles de chimie-transport de plus large échelle.

4. ETUDE DU NITRATE D'AMMONIUM ET DE SES PRECURSEURS GAZEUX

Comme illustré ci-dessus, le nitrate d'ammonium joue un rôle prépondérant dans la survenue d'épisodes de fortes concentrations de PM, de l'automne au printemps. En tant que composé secondaire, sa concentration en phase particulaire dépend des conditions météorologiques et des niveaux de concentrations de ces précurseurs gazeux (notamment NO_x, HNO₃ et NH₃).

Afin d'améliorer la compréhension et la prévision des épisodes de fortes concentrations en nitrate d'ammonium, il est nécessaire de pouvoir disposer de points de mesure des composés azotés (particulaires et gazeux) en air ambiant avec une résolution temporelle fine (horaire). Ces dernières années ont vu l'émergence de systèmes analytique permettant la mesure en temps réel des couples ammoniac/ammonium et acide nitrique/nitrate. Parmi ces systèmes, l'analyseur de type MARGA (*Metrohm/Applikon*) semble constituer à ce jour l'instrument commercial le plus adapté à une utilisation en station fixe du dispositif national de surveillance. Les composés soufrés (SO₄²⁻, SO₂) et chlorés (Cl⁻, HCl) ainsi que les cations majeurs (Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺) sont également analysés par ce système couplant chromatographie ionique et systèmes de prélèvements en phase liquides des espèces gazeuses et particulaires. Les tests d'évaluation de cet instrument initialement prévus en 2012 ont dû être décalés au premier trimestre 2013, en raison du peu de disponibilité du système MARGA à la location (pratique non usuelle pour le constructeur, à relier notamment au coût de l'instrument à l'achat, i.e. environ 150 k€) et afin de pouvoir réaliser ces tests sur site et au cours d'une période propice à l'étude d'épisodes de pollution. L'évaluation des performances du MARGA a ainsi été réalisée entre mi-février et mi-avril 2013 en collaboration avec Air Normand sur la station de fond urbain de Petit-Quevilly. Afin de tester l'instrument dans des conditions réelles d'utilisation en AASQA, sa mise en œuvre sur site a été directement réalisée par l'équipe technique d'Air Normand après installation et formation initiales par le constructeur. Le retour d'expérience de ces tests a été présenté par Air Normand lors du séminaire LCSQA de mai 2013 (cf. Annexe C). Les principaux résultats

²⁰ http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/sec_2011_0207.pdf

scientifiques obtenus lors de ces essais, relatifs à l'épisode de pollution particulaire de fin mars 2013 décrit ci-dessus (cf. chapitre 2), sont présentés ci-après.

Comme illustré par la Figure 16, les mesures MARGA permettent d'observer la prédominance des espèces inorganiques secondaires (nitrate et sulfate d'ammonium) au sein des PM₁₀ entre le 22 et le 30 mars 2013. Par combinaison avec les mesures AE33 (et le traitement de données associé détaillé au chapitre 3.2), il a également été possible de renseigner les variations temporelles de l'ensemble des espèces chimiques majeures au cours de l'épisode de pollution particulaire (cf. Figure 17).

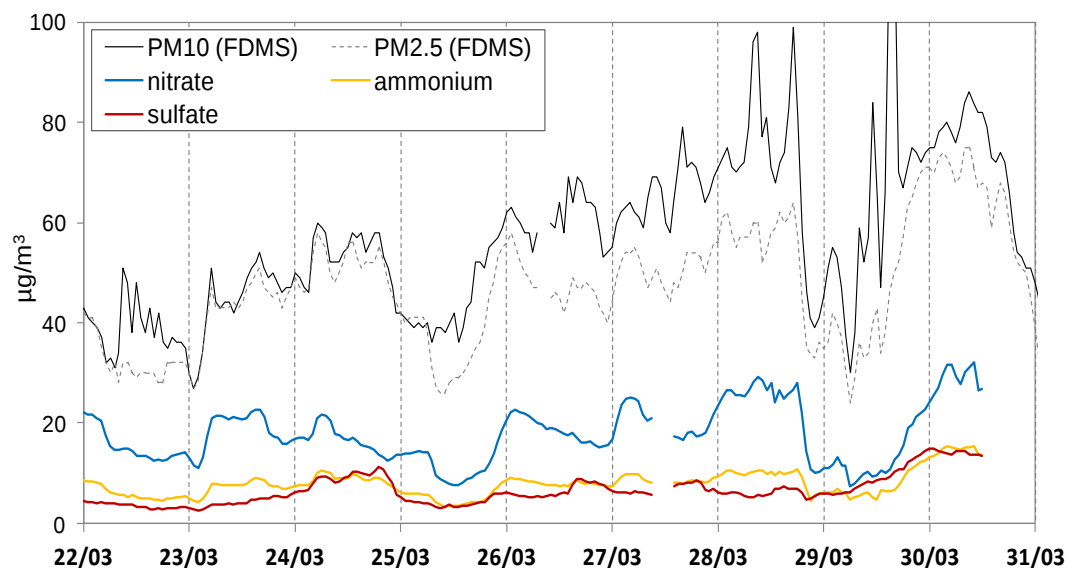


Figure 16: suivi temporel des mesures de PM2.5 et PM10 (TEOM-FDMS) et de nitrate, sulfate, ammonium (MARGA) du 22 mars minuit au 31 mars minuit à Petit-Quevilly.

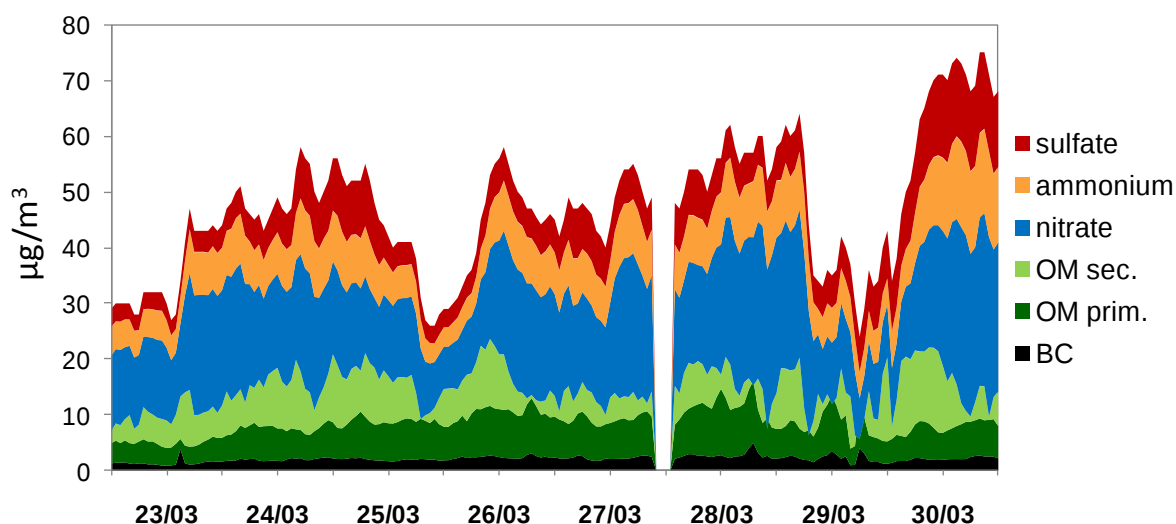


Figure 17: évolution des espèces chimiques majeures entre le 22 mars midi et le 30 mars midi à Petit-Quevilly, obtenue par combinaison et traitement de données du MARGA et de l'AE33.

L'obtention de ce type de données résolues en temps permet notamment d'affiner les comparaisons mesures-modèle (cf. Figure 18) et, notamment, de mettre en évidence certains décalages temporels dans la simulation de la dynamique de formation/évaporation du nitrate (d'ammonium). La difficulté du modèle à bien retranscrire la persistance de fortes concentrations de nitrate en milieu de journée (e.g., 22, 23 et 28 mars) peut s'expliquer par une mauvaise paramétrisation de l'influence de facteurs météorologiques (telles que la température, l'humidité relative, et la hauteur de couche limite).

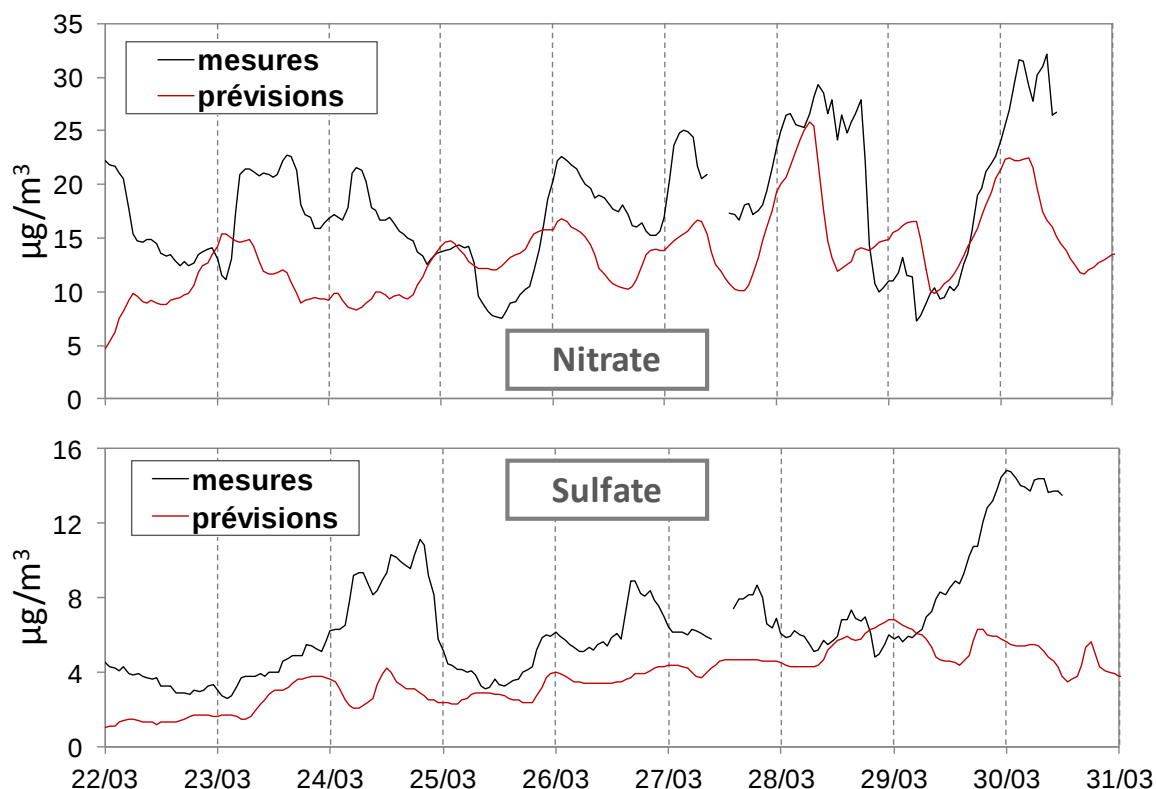


Figure 18: Comparaison des mesures de nitrate et de sulfate réalisées par le MARGA aux sorties de modèle (Système Prev'Air, prévisions à J-1) à Petit Quevilly lors de l'épisode de fin mars 2013.

Comme illustré par la Figure 19, les mesures d'espèces réactives gazeuses par le MARGA semblent également mettre en lumière les difficultés du modèle à traduire, dans le cas présent, la persistance dans l'atmosphère de produits d'oxydations des NO_x (tels que HONO et HNO_3).

Les résultats présentés ici confirment la richesse de la base de données potentiellement disponible via la mise en œuvre du MARGA. Néanmoins, le retour d'expérience d'Air Normand quant à l'utilisation de cet instrument, met également en avant un faible taux de fonctionnement global (de l'ordre de 50% au cours de cette phase de tests) ainsi qu'un important coût de mise en œuvre (~1/3 ETP /an) et de maintenance (~20 k€ /an).

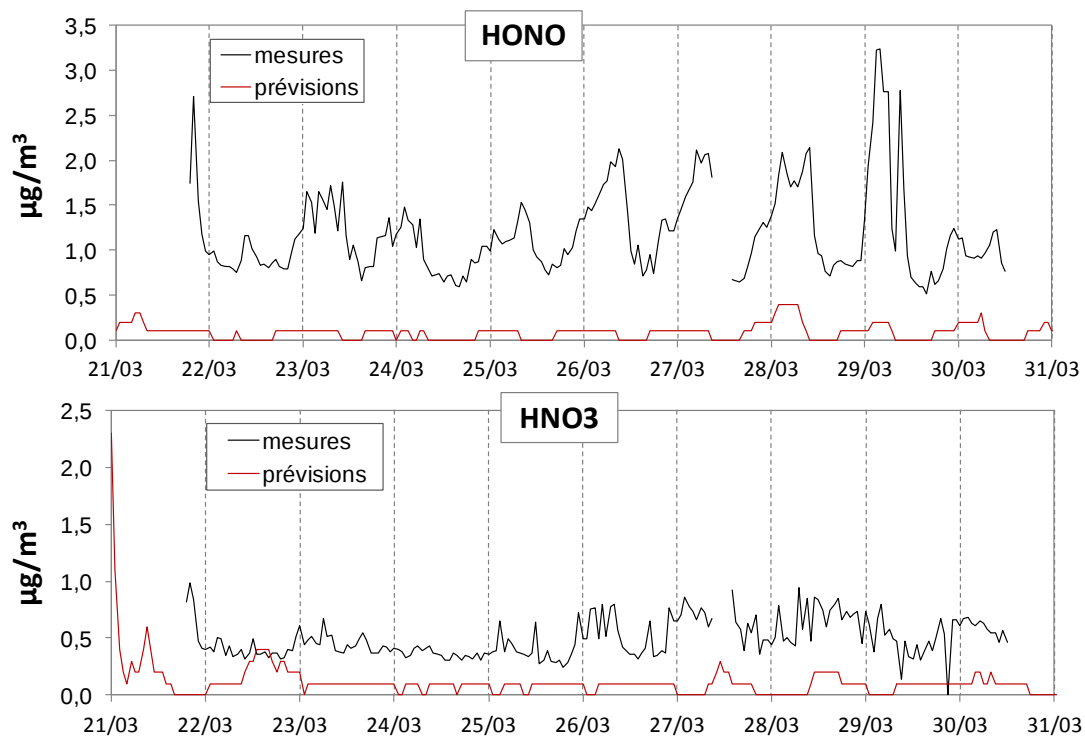


Figure 19: Comparaison des mesures des espèces gazeuses HONO et HNO₃ (MARGA) aux sorties de modèle (Système Prev'Air) à Petit Quevilly lors de l'épisode de fin mars 2013.

Par ailleurs, les travaux du programme CARA 2013 ont également porté sur le développement d'une méthodologie novatrice visant une meilleure compréhension des origines du nitrate d'ammonium. En effet, les études classiques basées sur l'analyse de la composition chimique des particules (et de la phase gazeuse) ne permettent pas de renseigner les sources d'émissions à l'origine des épisodes de nitrate d'ammonium. Encore peu explorée à ce jour en air ambiant, l'étude des rapports isotopiques de l'azote et de l'oxygène pourrait néanmoins permettre d'identifier, par la mesure, les principaux émetteurs des précurseurs gazeux du nitrate d'ammonium ainsi que ses mécanismes de formation. Des travaux préliminaires ont pu être initiés en ce sens dès 2012, en collaboration avec le Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (LGGE), dans le cadre du projet INACS (APR ADEME CORTEA). Ces travaux se sont poursuivis en 2013, notamment à partir de prélèvements sur filtres réalisés sur plusieurs sites du programme CARA. En raison des contraintes juridiques liées à la diffusion des résultats obtenus dans le cadre des programmes de recherche financés par l'ADEME, il n'est pas possible de présenter ici les principales avancées de cette étude. La parution du rapport final, accessible en version publique, est prévue pour le deuxième semestre 2015.

5. COMPARAISON INTERLABORATOIRES D'ANALYSE DU LEVOGLUCOSAN EN EUROPE

Le lévoglucosan est universellement utilisé comme traceur des particules émises par combustion de biomasse. Au regard de l'importance de cette source sur les niveaux de PM hivernaux en France, une bonne maîtrise des techniques analytiques permettant le dosage de ce composé semble primordiale. Néanmoins, aucune norme n'encadre actuellement l'analyse du lévoglucosan et de ses isomères. En lien avec le programme européen ACTRIS, le LCSQA/INERIS a réalisé en 2013 une Comparaison Inter-Laboratoires (CIL) réunissant les principales équipes européennes spécialisées dans l'analyse de ces traceurs organiques, dont ceux réalisant les analyses pour le dispositif national de surveillance de la qualité de l'air.²¹

Treize laboratoires, sur les quinze volontaires pour participer à cette CIL, ont rendu l'ensemble des résultats demandés. La plupart de ces laboratoires ont obtenu des Z-scores (indicateur statistique de performance) satisfaisants, et seulement trois laboratoires présentent des écart-types de répétabilité supérieurs à 10%. Les écart-types de reproductibilité sont de l'ordre de 20-25% pour le lévoglucosan et le mannosan, mais de 30 à 60% pour le galactosan (présentant des concentrations bien plus faibles que les deux premiers en air ambiant). Enfin, les incertitudes élargies calculées pour le lévoglucosan et le mannosan sont satisfaisantes et par exemple, cohérentes avec celles requises pour l'analyse du benzo[a]pyrene dans l'air ambiant (Directive européenne 2004/107/CE) (< 50%).

Les laboratoires ont mis en œuvre leurs propres méthodes analytiques. Aucun impact de la procédure analytique n'a pu être mis en évidence lors des traitements statistiques des résultats obtenus dans le cadre de cette CIL. Cependant, compte-tenu de son faible coût par rapport aux techniques de type GC/MS et de la synergie possible avec l'analyse des anions/cations, les méthodes par chromatographie liquide suivie d'une détection ampérométriques (LC-PAD) semblent particulièrement adaptées à une éventuelle implantation au sein d'un laboratoire du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air.

Trois laboratoires universitaires français, régulièrement impliqués dans l'analyse du lévoglucosan pour le LCSQA et/ou les AASQA, ont participé à cette CIL. Ces laboratoires présentent des résultats satisfaisants (voire très satisfaisants) et comparables à ceux obtenus par l'ensemble des autres laboratoires européens.

Les résultats de cette CIL réalisée dans le cadre des travaux du LCSQA seront présentés sous la forme d'un poster (reproduit en Annexe C du présent rapport) lors de la 4^{ème} assemblée générale du programme ACTRIS (Clermont-Ferrand, Juin 2014) ainsi qu'à la 9^{ème} *International Aerosol Conference* (Busan, Corée du Sud, Août 2014).

²¹ Comparaison inter laboratoires organisée pour les laboratoires européens impliqués dans l'analyse du lévoglucosan et de ses isomères (S. Verlhac, A. Albinet, O. Favez), ref. INERIS : DRC-13-136071-08508B.

6. SPECIATION CHIMIQUE DES PM_{2.5} SUR LES SITES RURAUX NATIONAUX

Cette action du programme CARA s'inscrit dans le cadre de l'application de l'Annexe V de la Directive 2008/50/CE, imposant la détermination des concentrations moyennes annuelles des espèces chimiques majeures (carbone élémentaire et organique, anions/cations : Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) des PM_{2.5} en fond rural. Pour ce faire les prélèvements sur filtres sont réalisés par les AASQA s'étant portées volontaires pour accueillir l'un des 6 sites ruraux nationaux (Atmo Champagne-Ardenne : station de Revin, Air Lorraine : station de Jonville, AirBreizh : station de Guipry, Lig'Air : station de Verneuil, ORAMIP : station de Peyrusse-Vieille, Air Rhône-Alpes : station de Dieulefit). Ces sites ont été progressivement instrumentés depuis 2010 et les analyses chimiques confiées à des laboratoires de recherche (LGGE et LSCE). Le programme CARA a notamment assuré jusqu'à fin 2013 le pré-conditionnement et la fourniture des filtres en fibre de quartz nécessaires aux prélèvements ainsi que la prise en charge du financement d'analyses chimiques (dont HAP) du deuxième semestre 2012. Les données relatives à l'ensemble de l'année 2012 ont également été examinées et validées avec les AASQA lors d'une réunion s'étant tenue mi-mai 2013, en parallèle de la diffusion d'une procédure de contrôle qualité des mesures reproduite en Annexe D du présent rapport.

Cette action s'accompagne enfin de la participation aux groupes de travail 34 (anions et cations) et 35 (EC/OC) du CEN/TC 264 visant l'élaboration de documents normatifs encadrant la spéciation chimique des PM_{2.5}.

7. CREATION ET ANIMATION DU GT « CARACTERISATION CHIMIQUE ET ETUDE DE SOURCES DES PM »

Depuis 2013, Les travaux réalisés dans le cadre du programme CARA sont diffusés et discutés au sein du GT « caractérisation chimique et études de sources des PM » de la CS « particules en suspension ». Ce GT a pour vocation à contribuer à l'amélioration des connaissances sur les épisodes de pollution ainsi qu'à l'évaluation des plans et programmes (notamment en termes sanitaires), avec pour principaux sous-objectifs de:

- Proposer une organisation concertée pour la mise en œuvre d'analyseurs automatiques d'espèces chimiques d'intérêt pour une compréhension rapide des épisodes de pollution particulières en complément du dispositif d'analyses chimiques.
- Définir les méthodologies les plus pertinentes pour l'estimation des contributions des principales sources de PM et les modalités de diffusion de ces méthodologies.
- Contribuer à la réflexion sur l'optimisation des modèles régionaux et inventaires IRS.
- Définir les modalités et méthodologies d'accompagnement à l'élaboration et l'évaluation des Plans & Programmes.
- Diffuser et valoriser des travaux impliquant les différents acteurs du dispositif sur l'origine des PM selon des modalités à définir.
- Initier la réflexion sur la mise en base de l'ensemble des données de spéciation chimique et d'études de sources réalisées au sein du dispositif national.

En 2013, ce GT s'est réuni à trois reprises (08/02, 17/06 et 18/11/2013). Les compte-rendus de ces réunions sont disponibles sur le site web du LCSQA.

8. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe A	Rapport d'étude AIRAQ: caractérisation des particules PM10 sur l'agglomération bordelaise	33
Annexe B	Rapport d'étude relatif à l'analyse PMF du jeu de données obtenus pour la station « Auteuil » dans le cadre du programme PREQUALIF	26
Annexe C	Retour d'expérience d'Air Normand sur l'utilisation du MARGA	7
Annexe D	Poster présentant les résultats de la « CIL lévoglucosan »	1

ANNEXE A

Rapport d'étude AIRAQ



Caractérisation des particules sur l'agglomération bordelaise (33) Bilan des mesures réalisées en 2012-2013

Rédaction	Pierre-Yves GUERNION, Responsable Études
Vérification	Olivier FAVEZ (LCSQA-INERIS)
Approbation	Patrick BOURQUIN, Directeur
Date	02/06/2014
Référence	Rapport n° ET/PE/14/02
Nombres de pages	35



SOMMAIRE

GLOSSAIRE	3
INTRODUCTION.....	4
I. LES PARTICULES EN SUSPENSION (PM10)	5
I.1. LES PARTICULES PRIMAIRES.....	5
I.2. LES AEROSOLS D'ORIGINE SECONDAIRE (AOS).....	6
I.3. COMPOSITION CHIMIQUE DES PARTICULES : GENERALITES.....	6
I.4. EFFETS SUR LA SANTE	6
I.5. REGLEMENTATION.....	7
II. LE DISPOSITIF CARA	9
II.1. DESCRIPTION DU DISPOSITIF	9
II.2. EXEMPLES D'APPLICATION.....	10
II.2.1. Au niveau national	10
II.2.2. Au niveau local	11
III. MESURES AUTOMATIQUES DE BLACK CARBON	13
III.1. DESCRIPTION DE LA METHODE	13
III.2. DESCRIPTION DE L'ANALYSEUR.....	16
III.3. RESULTATS OBTENUS	17
III.3.1. Données journalières	17
III.3.2. Estimation des contributions aux PM	17
III.3.3. Contributions moyennes aux PM.....	18
III.3.4. Profils moyens.....	19
III.3.5. Corrélation avec les données HAP	21
IV. RÉSULTATS DE LA MÉTHODE PMF	23
IV.1. DESCRIPTION DE LA METHODE	23
IV.2. ANALYSES REALISEES.....	24
IV.2.1. Analyses des espèces ioniques par chromatographie	24
IV.2.2. Analyses de la matière carbonée	25
IV.2.3. Analyses des sucres et polyols	25
IV.2.4. Analyses de métaux	25
IV.3. RESULTATS OBTENUS	25
IV.3.1. Composition des différentes sources.....	26
IV.3.2. Contribution en moyenne annuelle	28
IV.3.3. Contribution les jours les plus pollués	29
V. QUELQUES EPISODES CARACTERISTIQUES	30
V.1. EPISODES HIVERNAUX LOCALISES	31
V.2. EPISODES HIVERNAUX REGIONAUX	31
V.3. EPISODES PRINTANIERIS REGIONAUX/NATIONAUX.....	32
CONCLUSION.....	33
ANNEXES.....	34

GLOSSAIRE

$\mu\text{g}/\text{m}^3$: l'unité de mesure est le microgramme par mètre cube d'air ($1\mu\text{g} = 0,000\,001\text{g}$).

AASQA : Association Agréée pour la Surveillance de la Qualité de l'Air. Pour en savoir plus : <http://www.airaq.asso.fr/airaq/dispositif-national-et-regional/55-national.html>

BC : black carbon ou carbone suie.

EC : elemental carbon ou carbone élémentaire.

OC : organic carbon ou carbone organique.

MEDDE : Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie.

nm : nanomètre (soit $0,000\,000\,001\text{ m}$).

NO : formule chimique du monoxyde d'azote.

NO₂ : formule chimique du dioxyde d'azote.

NO_x : terme désignant les oxydes d'azote ($\text{NO} + \text{NO}_2$).

O₃ : formule chimique de l'ozone.

Objectif de qualité : niveau de concentration fixé dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs de ces substances pour la santé humaine ou pour l'environnement dans son ensemble, à atteindre, si possible.

PM₁₀ : particules dont le diamètre aérodynamique est inférieur à $10\,\mu\text{m}$.

PM_{ff} : PM fossil fuel. Particules issues de la combustion de combustibles fossiles.

PM_{wb} : PM wood burning. Particules issues de la combustion de biomasse.

Polluant primaire : Composé rejeté dans l'atmosphère directement par la source de pollution.

Polluant secondaire : Polluant résultant de la transformation de polluants primaires par différentes réactions chimiques.

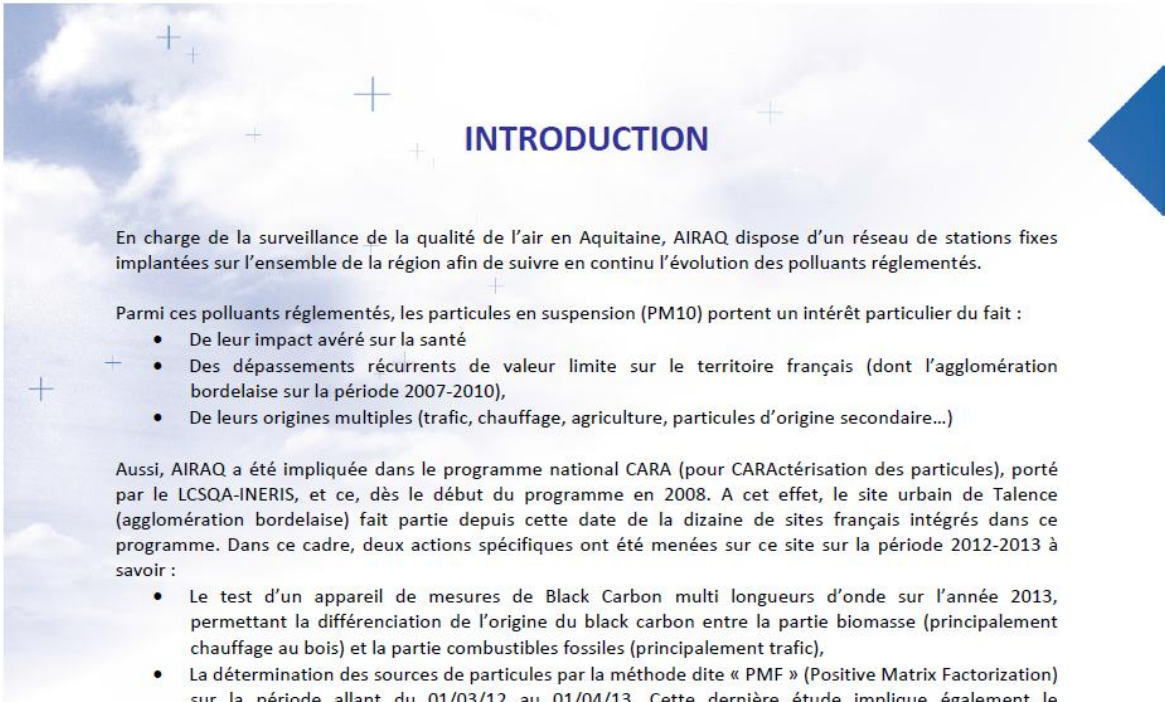
Seuil d'information et de recommandations (SIR) : seuil au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé humaine de groupes particulièrement sensibles au sein de la population et qui rend nécessaire l'émission d'informations immédiates et adéquates à destination de ces groupes et des recommandations pour réduire certaines émissions.

Station de proximité automobile : L'objectif de ces stations est de fournir des informations sur les concentrations mesurées dans les zones représentatives du **niveau maximum d'exposition** auquel la population située en **proximité d'une installation routière**, est susceptible d'être exposée. La Directive 2008/50/CE précise qu'ils doivent se situer à moins de 10 m de l'axe de circulation le plus proche.

Station urbaine de fond : Situées dans des quartiers densément peuplés (entre $3\,000$ et $4\,000\text{ habitants}/\text{km}^2$) et à distance de sources de pollution directes, l'objectif de ces stations est le suivi du niveau d'exposition moyen de la population aux phénomènes de pollution atmosphérique dits de « fond » dans les centres urbains.

Valeur cible : valeur fixée dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs de ces substances pour la santé humaine ou pour l'environnement dans son ensemble, à atteindre, dans la mesure du possible dans un délai donné.

Valeur limite : valeur à ne pas dépasser dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs de ces substances pour la santé humaine ou pour l'environnement dans son ensemble.



INTRODUCTION

En charge de la surveillance de la qualité de l'air en Aquitaine, AIRAQ dispose d'un réseau de stations fixes implantées sur l'ensemble de la région afin de suivre en continu l'évolution des polluants réglementés.

Parmi ces polluants réglementés, les particules en suspension (PM10) portent un intérêt particulier du fait :

- De leur impact avéré sur la santé
- Des dépassements récurrents de valeur limite sur le territoire français (dont l'agglomération bordelaise sur la période 2007-2010),
- De leurs origines multiples (trafic, chauffage, agriculture, particules d'origine secondaire...)

Aussi, AIRAQ a été impliquée dans le programme national CARA (pour CARActérisation des particules), porté par le LCSQA-INERIS, et ce, dès le début du programme en 2008. A cet effet, le site urbain de Talence (agglomération bordelaise) fait partie depuis cette date de la dizaine de sites français intégrés dans ce programme. Dans ce cadre, deux actions spécifiques ont été menées sur ce site sur la période 2012-2013 à savoir :

- Le test d'un appareil de mesures de Black Carbon multi longueurs d'onde sur l'année 2013, permettant la différenciation de l'origine du black carbon entre la partie biomasse (principalement chauffage au bois) et la partie combustibles fossiles (principalement trafic),
- La détermination des sources de particules par la méthode dite « PMF » (Positive Matrix Factorization) sur la période allant du 01/03/12 au 01/04/13. Cette dernière étude implique également le Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (LGGE, équipe de Jean-Luc Jaffrezo).

L'objectif de ce rapport est donc de faire une synthèse des résultats obtenus dans ce cadre, avec un zoom spécifique sur les deux dernières actions.

I. LES PARTICULES EN SUSPENSION (PM10)

Parmi les particules en suspension (ou aérosols) que l'on retrouve dans l'air ambiant, on distingue habituellement les particules primaires et les particules d'origine secondaire¹. Ces particules sont également classées en différentes catégories en fonction de leur taille :

- Les particules en suspension, de diamètre inférieur à 10 µm (soit PM10)
- Les particules fines, de diamètre inférieur à 2,5 µm (soit PM2,5)
- Les particules ultra-fines (ou PUF), de diamètre aérodynamique inférieur à 0,1 µm (soit PM0,1)

Comme des poupées gigognes, ces différentes catégories s'imbriquent les unes dans les autres, à savoir que les PM0,1 font partie des PM2,5, qui font elles-mêmes partie des PM10.

I.1. Les particules primaires

On qualifie d'aérosols primaires les particules qui sont émises directement sous forme solide. Leur taille est variable, généralement de 0,1 à quelques dizaines de microns de diamètre. Leur composition chimique reflète celle de la source dont ils sont originaires. Les principales sources d'aérosols primaires sont :

- les sources terrigènes (poussières éoliennes)
- la source marine (particules liquides soulevées par le vent et desséchées dans l'air)
- les volcans
- les sources anthropiques (d'origine humaine) telles que les combustions diverses (chauffage, trafic routier, autres transports...), les processus industriels, l'exploitation de carrières et gravières, l'agriculture...

En 2010, les émissions de PM10 (donc de PM10 primaires) ont été estimées en Aquitaine à 19 487 tonnes avec les répartitions suivantes :

Répartition des émissions de PM10 en Aquitaine

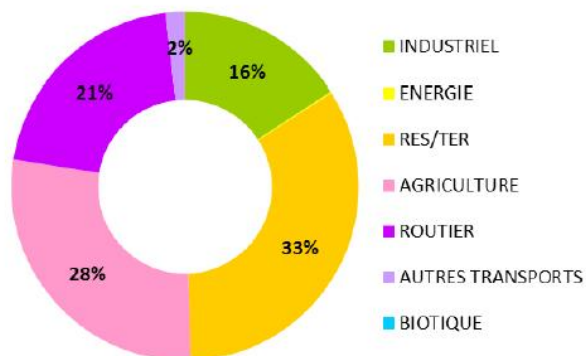


Figure 1 : Répartition des émissions de particules en suspension PM10 en Aquitaine en 2010 (Inventaire AIRAQ 2010 v1.2)

Le secteur résidentiel/tertiaire, l'agriculture et le transport routier sont considérés comme les trois principaux émetteurs de PM10 primaires avec une contribution respective de 33 %, 28 % et 21 %. Le secteur industriel, dans une moindre mesure avec 16 % en 2010 est également à l'origine d'émissions de PM10 en Aquitaine.

¹ Source : http://omer7.pole-ether.fr/fiches/POLLUANTS/P15_chimie_aerosols_final.pdf

1.2. Les aérosols d'origine secondaire (AOS)

Les aérosols secondaires sont formés, comme leur nom l'indique, a posteriori dans l'atmosphère, à partir de composés gazeux. Ces processus de nucléation conduisent à la formation d'embryons de très petite taille qui grossissent par divers processus de condensation et coalescence pour donner naissance à de très petites particules : les noyaux d'Aitkén (quelques nanomètres de diamètre) appartenant au mode de nucléation. La nucléation de particules solides ou liquides à partir de précurseurs gazeux ou ioniques est le mécanisme de base de la formation de nouvelles particules dans l'atmosphère. Les particules formées sont ultra-fines et par conséquent difficiles à détecter, mais très nombreuses et donc susceptibles d'avoir un impact radiatif et/ou sanitaire considérable. Leur masse reste suffisamment faible pour qu'elles puissent diffuser dans l'atmosphère. En masse, les aérosols primaires sont prépondérants, cependant le temps de résidence dans l'atmosphère des aérosols secondaires et leur grand nombre permet leur transport sur de longues distances et suppose donc des interactions durables à la fois radiatives ou chimiques.

Il est également à noter qu'une fraction secondaire peut également se trouver dans la phase plus grossière des particules, en particulier lorsque cette fraction se forme par condensation sur des particules primaires pré-existantes. Un exemple courant est le cas de la fraction nitrate d'ammonium des particules, qui peut se former de cette manière au sein de la fraction fine (PM_{2.5}). A noter que le nitrate peut également se retrouver en partie sur la fraction dite des PM « coarse », soit la fraction comprise entre 2,5 et 10 µm, par mécanismes acido-basiques en présence de particules naturelles (poussières terrigènes ou sels marins).

1.3. Composition chimique des particules : généralités

La composition chimique des aérosols est extrêmement variable selon la proximité des principales sources (marine, terrigène, végétation, pollution urbaine ou industrielle) et les transformations physico-chimiques subies au cours de leur transport.

De façon générale, ces particules peuvent être constituées :

- d'une fraction organique : composée de Matière Organique Particulaire (notée POM pour Particulate Organic Matter), incluant des chaînes carbonées à divers degrés d'oxydation (plus ou moins d'atome d'oxygène présents dans la structure moléculaire) issue de processus de combustion incomplets et de Carbone Suie (noté BC pour Black Carbon ou EC pour Elemental Carbon). Le carbone suie est constituée quasi-exclusivement d'atomes de carbone, à l'image du graphite du carbone. Il constitue la forme résiduelle la plus réduite après combustion.
- d'une fraction inorganique : des nitrates, des sulfates, de l'ammonium, du calcium, du magnésium, du potassium, du sodium, du chlore, etc. dans des proportions plus ou moins importantes en fonction de la source influente
- des éléments métalliques majeurs (tels que l'aluminium, le fer ou la silice retraduisant l'influence d'aérosols terrigènes) ou à l'état de traces du fait de leur présence en faible quantité dans l'aérosol comme par exemple les métaux lourds (plomb, chrome, nickel, etc ...).

1.4. Effets sur la santé²

Aux concentrations auxquelles sont exposées la plupart des populations urbaines et rurales des pays développés et en développement, les particules ont déjà des effets nuisibles sur la santé. L'exposition chronique contribue à augmenter le risque de contracter des maladies cardiovasculaires et respiratoires, ainsi que des cancers pulmonaires. Dans les pays en développement, l'exposition aux polluants émis en brûlant des combustibles solides à l'intérieur des habitations sur des foyers ouverts ou dans des fourneaux traditionnels augmente le risque d'infections aiguës des voies respiratoires inférieures et la mortalité qui s'y associe chez le jeune enfant.

Cette pollution représente également un risque majeur de maladies respiratoires obstructives chroniques et de cancer du poumon chez l'adulte. Dans les villes où l'on observe des niveaux de pollution élevés, la mortalité dépasse de 15 à 20% celle enregistrée dans d'autres villes où l'air est relativement plus sain. Même dans l'Union européenne, l'exposition aux PM_{2.5} produites par les activités humaines réduit en moyenne l'espérance de vie de 8,6 mois.

² Source : OMS (Organisation Mondiale de la Santé)

A noter que plus les particules sont fines, plus elles pénètrent loin dans les voies respiratoires et dans l'organisme, et donc plus elles sont dangereuses pour la santé, d'autant plus que les particules les plus fines peuvent véhiculer des molécules toxiques.

1.5. Réglementation

Comme indiqué précédemment, à l'heure actuelle, aucun seuil n'a été établi en dessous duquel les particules n'auraient pas d'effet sur la santé. Aussi, en terme de santé publique, l'objectif est de parvenir à la plus faible concentration possible. Dans ce cadre, l'OMS a fixé des recommandations, qui représentent un objectif acceptable et réalisable pour réduire le plus possible les effets sanitaires en fonction des limitations locales, des moyens disponibles et des priorités de la santé publique.

Les particules en suspension - PM10	
Moyenne sur 24 h	50 µg/m ³
Moyenne annuelle	20 µg/m ³
Les particules fines – PM2,5	
Moyenne sur 24 h	25 µg/m ³
Moyenne annuelle	10 µg/m ³

Tableau 1 : Synthèse des valeurs-guides de l'OMS pour les PM10 et les PM2,5

La réglementation européenne, dont est inspirée la réglementation française, fixe des valeurs limites moins contraignantes que les valeurs guides de l'OMS. Ce constat a été réitéré lors de la présentation du nouveau paquet « Air » par la Commission Européenne le 18/12/2013. Cependant, la Commission a estimé qu'un durcissement des valeurs limites actuelles ne serait pas efficace tant qu'il n'y aura pas de fortes baisses des émissions. Plusieurs Etats Membres de l'Union (dont la France) faisant face à des procédures d'infraction par rapport aux normes actuelles, la commission a estimé contre-productif de fixer des normes plus sévères, et a décidé de mettre l'accent à court terme sur la réduction des émissions, tout en traçant la route d'un durcissement de la réglementation air ambiant dans un deuxième temps.

Les particules en suspension - PM10	
Seuil d'information et de recommandations	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne 24 h
Seuil d'alerte	80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne 24 h
Valeurs limites	90,4 % des moyennes journalières doivent être inférieures à 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. (35 jours de dépassements autorisés)
	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour la moyenne annuelle
Objectif de qualité	30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour la moyenne annuelle
Les particules fines – PM2,5	
Valeurs limites	26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (année 2013) pour la moyenne annuelle
	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ au 1 ^{er} janvier 2015 pour la moyenne annuelle
Valeur cible	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour la moyenne annuelle
Objectif de qualité	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour la moyenne annuelle

Tableau 2 : Valeurs réglementaires en vigueur pour les PM10 et les PM2,5 issues du décret 2010-1250

Il faut toutefois noter que la réglementation française présente certaines spécificités, s'inspirant des valeurs-guides de l'OMS. Ainsi, un seuil d'information pour les PM10, fixé à 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a été établi, en lien avec la valeur guide sur 24 h établie pour ce polluant de l'OMS. De même, un objectif de qualité de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a été fixé pour les PM2,5. Ces deux valeurs réglementaires, ainsi que le seuil d'alerte, sont issues d'une réglementation spécifiquement française.

II. LE DISPOSITIF CARA

II.1. Description du dispositif

Le dispositif CARA a été mis en place, au sein du LCSQA, suite aux 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. Basé sur une approche couplée entre la caractérisation chimique des particules (analyse des anions : Cl^- (chlorure), NO_3^- (nitrate), SO_4^{2-} (sulfate), et cations : Na^+ (sodium), NH_4^+ (ammonium), K^+ (potassium), Mg^{2+} (magnésium), Ca^{2+} (calcium), des fractions de carbone organique OC et élémentaire EC) et la modélisation, ce dispositif mis en œuvre en collaboration avec des AASQA volontaires, consiste à effectuer des prélèvements de particules sur quelques sites en France afin de 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. Il a également permis d'initier des travaux métrologiques et analytiques afin 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. Aujourd'hui, il regroupe une vingtaine de sites, présentés sur la figure ci-dessous :



Figure 2 : Répartition des sites intégrés au dispositif CARA

Ces sites sont de typologies différentes et le mode de fonctionnement leur étant associé varie selon les modalités suivantes :

- 1- un fonctionnement en continu sur un site urbain de façon à prélever en simultané PM10 et PM2.5 sur l'ensemble de l'année,
- 2- un fonctionnement en pseudo continu (les filtres sont prélevés en alternance avec les filtres pour la surveillance des HAP et certains sont choisis pour analyse) sur six sites urbains et deux sites ruraux spécifiques avec analyse des filtres en période de pics ou lors des événements particuliers choisis avec les modélisateurs,
- 3- 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.

Les prélèvements de PM10 et PM2.5 sont réalisés sur des filtres en fibre de quartz par des préleveurs haut-volume DA80 (720 m^3) pendant 24 heures, comme présenté ci-dessous :



Figure 3 : Préleveur haut débit DA-80.

La phase particulaire est recueillie grâce à des **filtres de diamètre 150 mm en fibre de quartz**.



Figure 4 : Filtre en fibre de quartz

Depuis la mise en place du dispositif, plus de 5 000 filtres ont été analysés.

II.2. Exemples d'application

II.2.1. Au niveau national

Au-delà de l'utilisation lors des épisodes de pollution « classiques » aux PM₁₀, le dispositif a été activé lors de l'éruption du volcan Eyjafjallajökull³ pour déterminer la contribution du volcan aux niveaux de PM mesurés en avril 2010. En effet, cette période correspondait également à un épisode de pollution aux particules en suspension sur le Nord de la France.

³ Rapport LCSQA INERIS n°DRC-10-111579-06148A

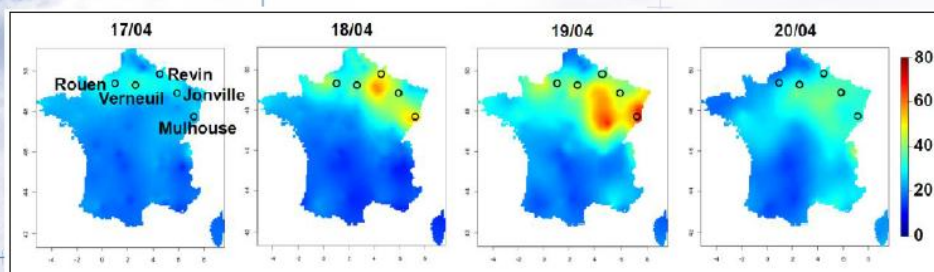


Figure 5 : Cartographies des concentrations journalières en PM10 (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) entre le 17 et le 20/04/10 (INERIS)

A l'aide des analyses CARA habituelles, complétées de mesures de traceurs de l'activité volcanique, l'impact moyen des émissions volcaniques pour les 18 et 19 avril a pu être estimé à environ :

- $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Haute-Normandie,
- $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Picardie et Champagne-Ardenne,
- $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Lorraine,
- et $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Alsace.

II.2.2. Au niveau local

Fin décembre 2011, des forts niveaux en PM10 ont été observés sur l'agglomération bordelaise. En lien avec l'abaissement des seuils réglementaires, en vigueur depuis le 15 décembre 2011, la première procédure d'alerte de l'histoire de l'Aquitaine a même été déclenchée le 28/12 au matin, en lien avec les valeurs élevées relevées les 24 h précédentes.

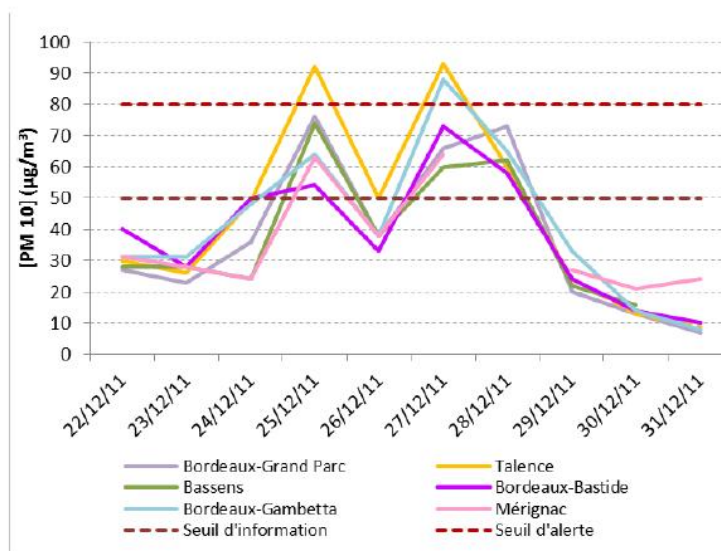


Figure 6 : Evolution des niveaux en PM10 sur l'agglomération bordelaise du 22/12 au 31/12/11

Des mesures de lévoglucosan ont été effectuées sur plusieurs filtres sur cette période, afin d'estimer la contribution du chauffage au bois sur ces pics hivernaux très spécifiques. En effet, le lévoglucosan (ou 1,6-anhydro- β -D-glucopyranose), dont la structure est présentée ci-dessous, est une molécule issue de la pyrolyse de cellulose et d'hémicellulose (composant de la biomasse) à des températures $>300^\circ\text{C}$, et est à ce titre utilisé comme traceur de la source « combustion de biomasse » dans les particules. Contrairement à d'autres produits

issus de la combustion de biomasse (K^+ , carbone suie...), il n'existe pas d'autres sources majeures connues pour le lévoglucosan, ce qui en fait son intérêt comme traceur, d'autant qu'il est considéré comme relativement stable chimiquement.

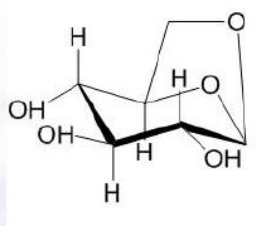


Figure 7 : Molécule de lévoglucosan

Dans la littérature, un ratio moyen de 10,7 [min 5- max 15] est utilisé pour estimer la contribution du chauffage au bois dans les PM10 à partir de la concentration en lévoglucosan. Ainsi, la Figure 8 présente l'estimation moyenne [min-max] de la contribution du chauffage au bois sur les pics observés fin décembre 2011, sur Talence, pour les filtres disponibles.

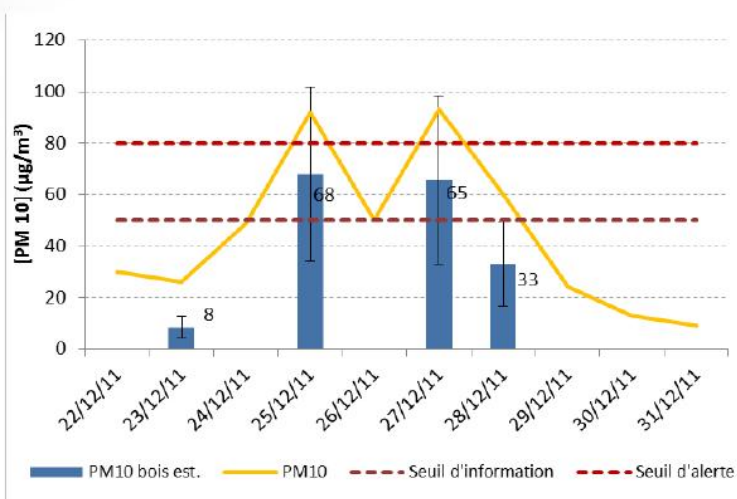


Figure 8 : Estimation de la source « Chauffage au bois » sur Talence les 23, 25, 27 et 28/12/11

Il ressort sur certaines journées que la contribution du chauffage au bois, à elle seule, dépasse le seuil d'information et recommandations, et explique les niveaux de PM10 plus importants observés sur l'agglomération.

Ces résultats, même s'ils sont observés à une période spécifique, ont montré l'intérêt d'en savoir plus sur les sources de PM10 sur l'agglomération de Bordeaux, dans un contexte où des dépassements de valeurs limites ont été observés entre 2007 et 2010 en proximité automobile sur l'agglomération, entraînant une révision du PPA (Plan de Protection de l'Atmosphère).

III. MESURES AUTOMATIQUES DE BLACK CARBON

III.1. Description de la méthode

Le carbone suie est la forme résiduelle du carbone la plus réduite après combustion. Pour le mesurer, il est possible d'utiliser deux propriétés distinctes de ce matériau :

- Ses propriétés thermiques
- Ses propriétés optiques

Dans le 1^{er} cas, les mesures permettent d'accéder au carbone élémentaire (ou elemental carbon, soit EC). Dans le 2^{ème} cas, on parle plutôt de carbone suie (ou black carbon, BC). Cette manière schématique d'assimiler le BC à l'EC n'est que partiellement vraie, car les frontières ne sont pas aussi nettes, comme le présente la Figure 9 ci-dessous. De même, la frontière n'est pas nette entre le carbone élémentaire EC et le carbone organique OC, qui constituent un continuum et pour lesquels la séparation va être dépendante de la méthode choisie.

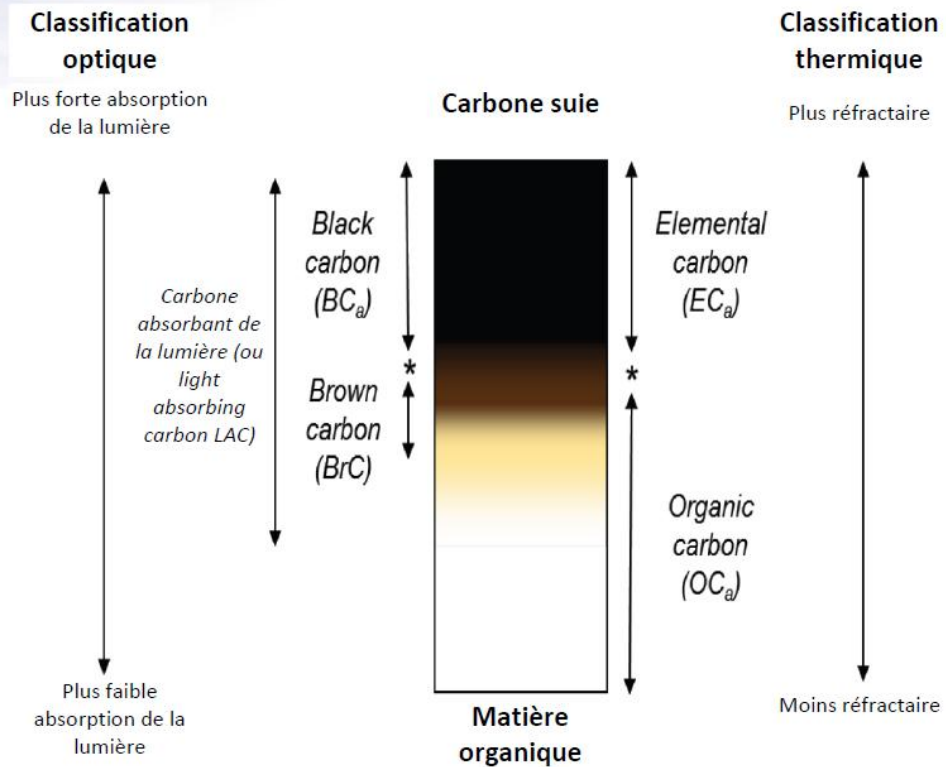


Figure 9 : Représentation schématique de la partie organique des particules (source : US EPA)

Le Black Carbon est donc déterminé en mesurant la quantité de lumière absorbée par un échantillon. La longueur d'onde (ou λ) de la lumière utilisée généralement est de 880 nm.

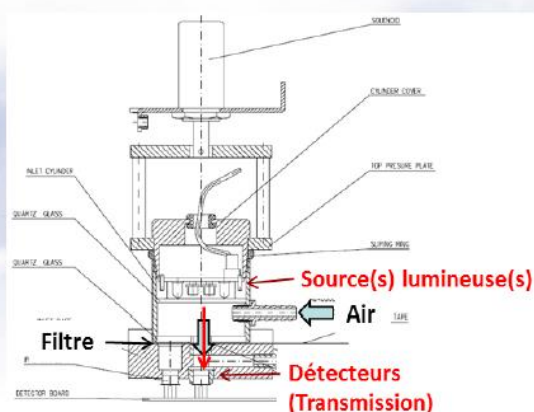


Figure 10 : Schéma de la mesure de black carbon (Source : Magee Scientific)

Grâce à la quantité de lumière (notée I) ayant réussi à traverser l'échantillon, comparativement à la quantité de lumière émise par la source lumineuse (notée I_0), il est possible de déterminer l'absorbance (notée B_{abs}) de l'échantillon, grâce à la loi de Beer-Lambert. Par la suite, en utilisant des coefficients dits « MAE » pour Mass Absorption Efficiency disponibles dans la littérature, il est possible d'estimer une quantité équivalente en Black Carbon (ou eBC). En effet, pour connaître la réelle quantité de Black Carbon, il faudrait connaître le MAE exact de l'échantillon, qui est variable en fonction de sa composition.

L'analyseur automatique mis en œuvre dans ce projet a la spécificité d'effectuer des mesures de Black Carbon à 7 longueurs d'onde différentes, allant de 370 à 950 nm.

- Pour du BC « pur », donc plutôt lié à des combustions de produits fossiles (noté BC_{ff} pour fossil fuel), la décroissance de l'absorbance est inversement proportionnelle à la longueur d'onde ($1/\lambda$) (cf. courbe bleue Figure 11)
- Pour du BC mixé à du BrC (Brown Carbon, ou Carbone « marron » (cf. Figure 9), donc plutôt lié à la combustion de biomasse (noté BC_{wb} pour wood burning), la décroissance est inversement proportionnelle à la longueur d'onde à la puissance α (soit $1/\lambda^\alpha$), avec un terme α proche de 2 dans la littérature (cf. courbe rouge Figure 11)

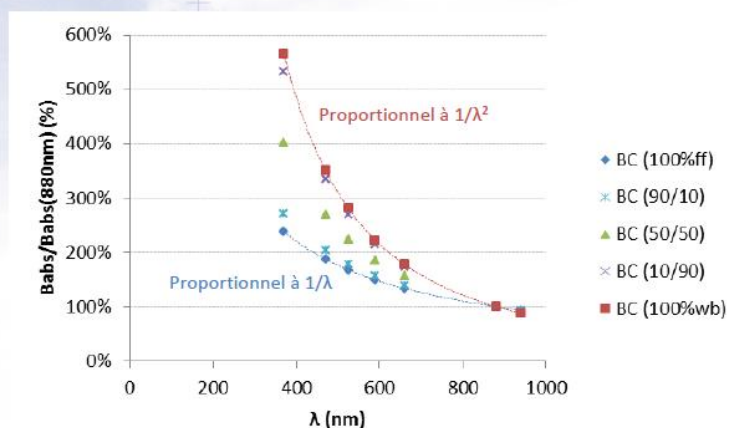


Figure 11 : Représentation de la décroissance du Babs en fonction de λ et de l'origine du BC

Ainsi, en étudiant l'évolution de la courbe réellement observée, il est possible de faire la part entre le BC_{ff} et le BC_{wb} . La Figure 11 ci-dessus présente l'allure des courbes pour des échantillons fictifs contenant respectivement 90 %, 50 % et 10 % de BC_{ff} et donc 10 %, 50 % et 90 % de BC_{wb} . Par les mesures multi-longueurs d'onde, il est donc possible d'estimer la part de eBC provenant de la biomasse et la part de eBC provenant de la combustion de fuels fossiles (trafic routier majoritairement).

III.2. Description de l'analyseur

L'analyseur testé dans le cadre de cette étude est l'AE33, développé par Aerosol d.o.o. (filiale Slovène de Magee Scientific). Comme précisé précédemment, il s'agit d'un analyseur de BC à 7 longueurs d'onde. Les mesures ont été effectuées en mode TSP (Poussières Totales en suspension), sans tête de prélèvement spécifique pour les PM10 ou les PM2,5. En effet, il est reconnu que la (quasi-)totalité du BC se retrouve sur la fraction fine des particules, et que le mode de prélèvement n'a que très peu d'impact sur les résultats.



Figure 12 : Vue de l'intérieur de l'AE33

Pour chaque longueur d'onde, cet analyseur effectue deux mesures en parallèle sur deux tâches différentes (dual spot). Aussi, les 2/3 de l'air prélevé sont envoyés sur la 1^{ère} tâche, alors que 1/3 de l'air prélevé est envoyé sur la 2^{ème} tâche, plus claire, juste à côté. Cette méthode permet de corriger en temps réel l'atténuation de la réponse de l'analyseur, au fur et à mesure que le filtre se charge, comme représenté ci-dessous.

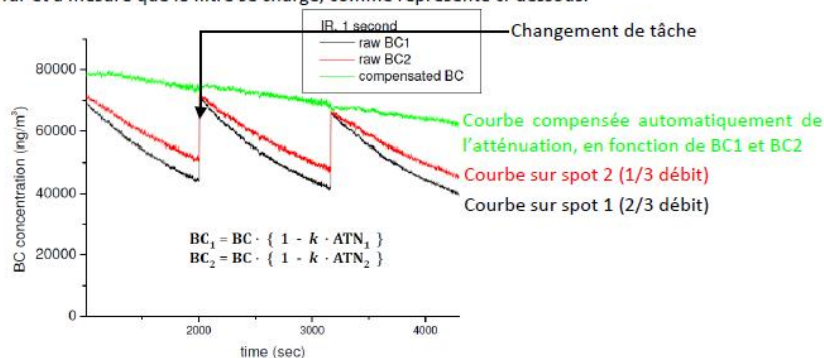


Figure 13 : Correction de l'atténuation à l'aide des mesures « dual spot » (source : Aerosol d.o.o.)

L'analyseur, prêté par l'INERIS, a été installé sur la station urbaine de Talence fin décembre 2012, afin de pouvoir disposer de données lors des pics hivernaux de PM. Il a fonctionné en continu jusqu'à début janvier 2014. Aussi, les résultats présentés sont ceux obtenus entre le 1^{er} janvier et le 31 décembre 2013.

III.3. Résultats obtenus

III.3.1. Données journalières

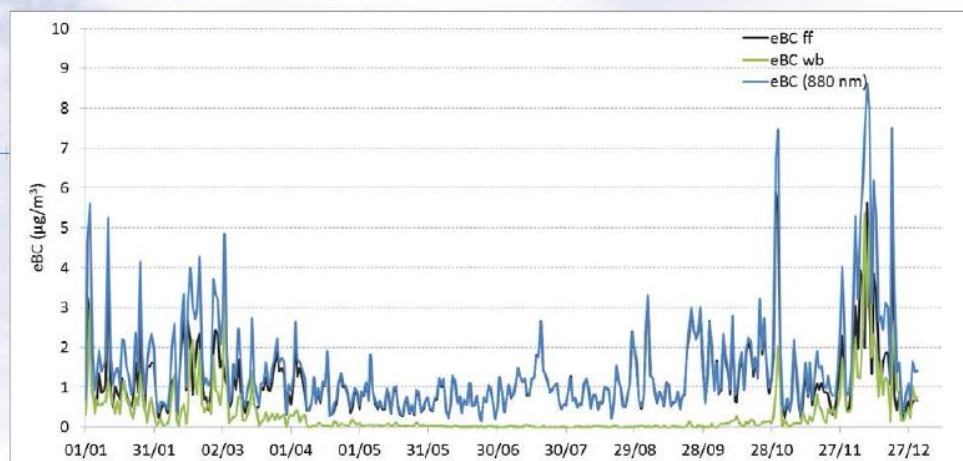


Figure 14 : Données journalières en eBC sur Talence

Sur la Figure 14, la saisonnalité de la contribution du chauffage au bois est très visible. En effet, entre le 01/04 et le 15/10, eBC_{wb} est très proche de 0, et donc la totalité du Black Carbon provient à cette période du trafic. A l'inverse, sur la période hivernale, de très fortes contributions en chauffage au bois sont visibles. Cela est particulièrement vrai en décembre, mois qui a été marqué par de nombreux pics de pollution aux PM10.

III.3.2. Estimation des contributions aux PM

De cette manière, la quantité de BC issue à la fois du trafic, et du chauffage au bois est estimée. Cette partie ne constitue qu'une fraction de la matière carbonée issue de ces sources, comme déjà indiqué en Figure 9. Aussi, la matière carbonée (ou carbonated matter CM) contenue dans les PM se décompose schématiquement de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 CM &= CM_{ff} + CM_{wb} \\
 &= (BC_{ff} + OM_{ff}) + (BC_{wb} + OM_{wb}) \\
 &= (BC_{ff} + 1,4 \times OC_{ff}) + (BC_{wb} + 2,25 \times OC_{wb}) \quad (\text{en considérant } OM_{ff}/OC_{ff}=1,4 \text{ et } OM_{wb}/OC_{wb}=2,25^4) \\
 &= (BC_{ff} + 1,4 \times (0,5 \times EC_{ff})) + (BC_{wb} + 2,25 \times (3,5 \times EC_{wb})) \quad (\text{en considérant } OC_{ff}/EC_{ff}=0,5^5 \text{ et } OC_{wb}/EC_{wb}=3,5^6) \\
 &= (BC_{ff} + 0,7 \times EC_{ff}) + (BC_{wb} + 7,9 \times EC_{wb}) \quad (\text{en considérant } BC_{ff}=EC_{ff} \text{ et } BC_{wb}=EC_{wb} \text{ (cf. Figure 9)})
 \end{aligned}$$

Soit $CM_{ff} = 1,7 \times eBC_{ff}$ et $CM_{wb} = 8,9 \times eBC_{wb}$

En prenant en compte les résultats de mesures réalisées récemment au SIRTa (février-mars 2012)⁷, pour lesquels il a été déterminé $OM_{ff}/BC_{ff}=1,15$ et $OM_{wb}/BC_{wb}=10,3$, on trouve alors :

$$\begin{aligned}
 CM &= CM_{ff} + CM_{wb} \\
 &= (BC_{ff} + OM_{ff}) + (BC_{wb} + OM_{wb}) \\
 &= (BC_{ff} + 1,15 \times BC_{ff}) + (BC_{wb} + 10,3 \times BC_{wb})
 \end{aligned}$$

Soit $CM_{ff} = 2,15 \times eBC_{ff}$ et $CM_{wb} = 11,3 \times eBC_{wb}$

Aussi, dans une approche médiane entre les deux résultats, les hypothèses suivantes ont été prises :

$$CM_{ff} = 2 \times eBC_{ff} \text{ et } CM_{wb} = 10 \times eBC_{wb}$$

⁴ Sandradewi et al, Environ.Sci. Technol. 2008, 42, 3316-3323

⁵ El Haddad et al, Atmospheric environment 2009, 43, 6190-6198 et Laschober et al, Atmospheric environment 2004, 38, 2187-2195

⁶ Schmidl et al, Atmospheric environment 2008, 42, 126-141

⁷ INERIS, communication personnelle

Dans le cas du chauffage au bois, une autre méthode permet, comme précisé en § II.2.2, d'estimer sa contribution. Dans le cas de Talence, des données comparatives sont disponibles sur une cinquantaine de jours, où la méthode d'estimation de la contribution par le levoglucosan peut être confrontée à la méthode AE33. La Figure 15 ci-après présente la comparaison de ces deux méthodes.

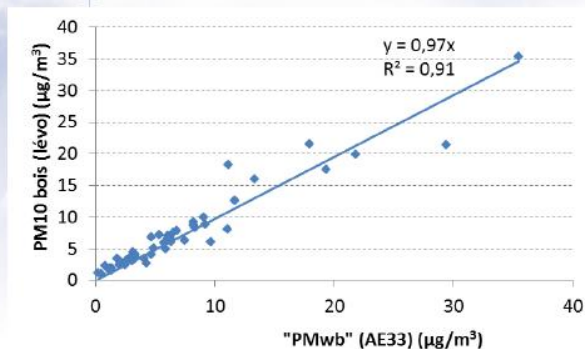


Figure 15 : Comparaison des méthodes d'estimation de la contribution du chauffage au bois aux PM10

Au vu de cette comparaison, la méthode d'estimation par AE33 est comparable à la méthode usuellement utilisée dans la littérature, et peut donc être utilisée.

III.3.3. Contributions moyennes aux PM

Sur la base des hypothèses de calcul présentées dans le paragraphe ci-dessus, il est possible d'estimer la contribution du chauffage au bois et du trafic (contribution de l'échappement)⁸ aux PM10. Pour plus de lisibilité, dans un premier temps, les moyennes mensuelles sont présentées.

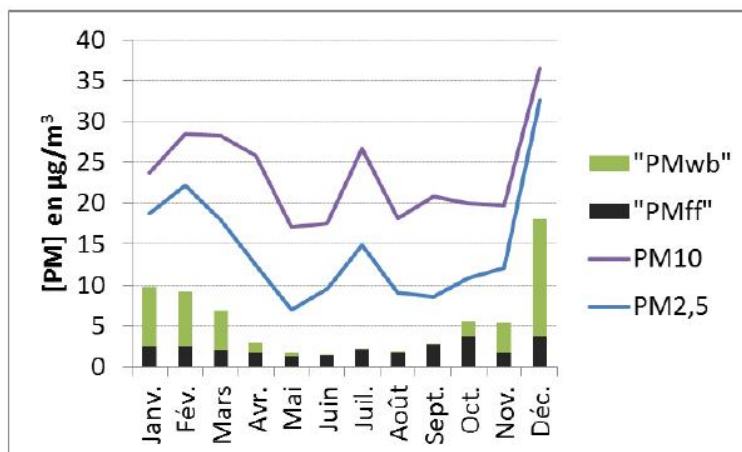


Figure 16 : Contributions mensuelles estimées sur Talence

En moyenne annuelle, les contributions estimées sur Talence sont de :

- 2,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le trafic (échappement) soit ~10 % des PM10
- 3,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le chauffage au bois, soit ~14 % des PM10

⁸ Le trafic peut générer des PM, via le freinage, l'usure des pneus, la remise en suspension, mais aussi contribuer à la formation d'aérosol secondaire, via certains gaz (oxydes d'azotes en particulier), ces contributions n'étant pas incluses dans cette estimation.

La saisonnalité de la contribution du chauffage au bois est également bien visible sur ce graphique. A titre d'exemple, sur le mois de décembre, la contribution du trafic (échappement) est estimée à 10 %, soit assez proche de la moyenne annuelle, alors que la contribution du chauffage au bois sur ce mois est de 40 %. Pour le trafic, la contribution reste relativement constante tout au long de l'année, avec toutefois une contribution légèrement plus élevée en octobre. Au niveau du profil annuel des PM, une anomalie est détectée en juillet, avec des niveaux plus soutenus. Sur cette période, une augmentation de la contribution « échappement » du trafic est observée par rapport aux autres mois estivaux, sans que cette augmentation n'explique à elle seule l'augmentation des niveaux de PM. En parallèle, cette période correspond également à une période de photochimie intense (en particulier entre le 07 et le 21 juillet), entraînant la production importante d'AOS (cf. §1.2). Aussi, sur ce mois, la contribution « échappement » en PM du trafic n'augmente que légèrement, mais il est probable que la contribution du trafic à l'aérosol secondaire vienne augmenter cette contribution, sans qu'il soit possible de la quantifier.

III.3.4. Profils moyens

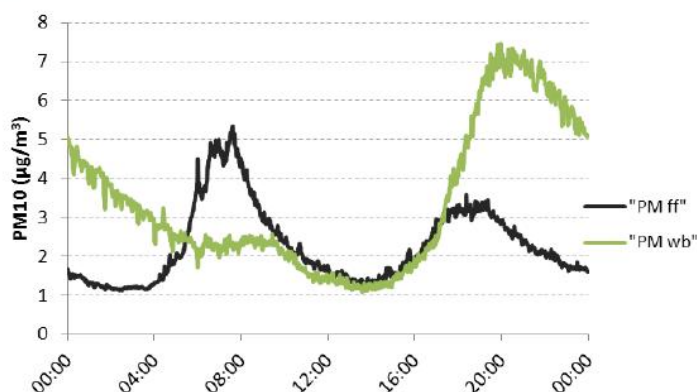
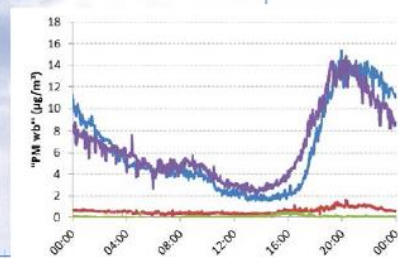
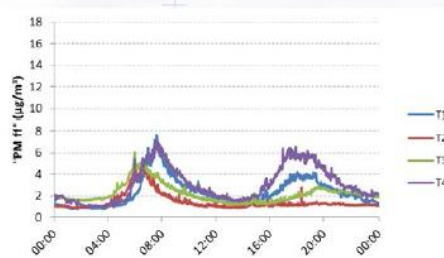


Figure 17 : Profils moyens journaliers 2013 sur Talence (33)

Les profils moyens établis sur Talence (33) donnent des indications non accessibles par les mesures par filtres, étant donné que les prélèvements sont faits sur 24 h. Sur le profil PM_{ff} , les pics habituels des trajets domicile-travail du matin et du soir sont bien visibles, avec un pic matinal plus marqué. Concernant les PM_{wb} , une forte augmentation apparaît en soirée, lorsque les utilisateurs de chauffage au bois rallument leur cheminée, soit vers 19h, avec un pic atteint vers 20-21h. Par la suite, les niveaux de PM diminuent dans la nuit, au fur et à mesure que les feux ne sont plus approvisionnés. Un plateau est également visible en début de matinée, avant d'atteindre un minimum dans l'après-midi. Il faut noter que, alors qu'il s'agit d'un profil annuel, et bien que le chauffage au bois, comme vu Figure 14 et Figure 16, ne soit pas utilisé pendant environ 6 mois, le pic chauffage observé le soir est plus élevé que le pic trafic. Lorsque l'on décompose les profils par trimestre, comme présenté Figure 18, ces pics sont encore plus significatifs les 1^{er} et 4^{ème} trimestres.



Chauffage au bois



Trafic

Figure 18 : Profils moyens journaliers par trimestre sur Talence en 2013

Les profils journaliers obtenus sont comparés Figure 19 aux profils obtenus pour les polluants standards, à savoir PM10, PM2,5 et NO₂. Concernant les profils PM, il apparaît que le pic du matin pour les PM10 et les PM2,5 est attribuable au trafic, alors que le pic du soir, plus tardif, est bien corrélé avec le pic lié au chauffage.

Lorsque l'on compare le profil du NO₂, très bon traceur du trafic routier, et celui des PM₁₀, cela conforte l'analogie faite entre les PM₁₀ et la contribution du trafic, au vu de la très bonne corrélation des profils.

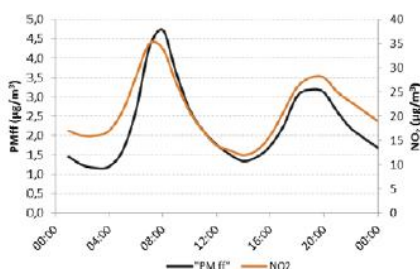
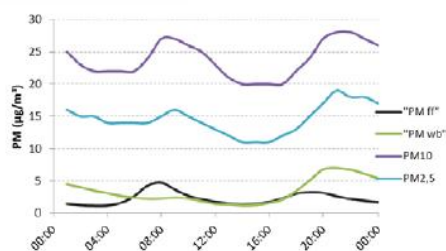


Figure 19 : Comparaison avec les profils PM et NO₂ 2013 sur Talence

Enfin, les profils hebdomadaires obtenus indiquent une plus faible contribution du trafic (échappement) le week-end, et en particulier le dimanche, à l'inverse de la contribution du chauffage, maximale le dimanche, ce qui est cohérent dans les deux cas avec les pratiques usuelles de déplacement et de chauffage.

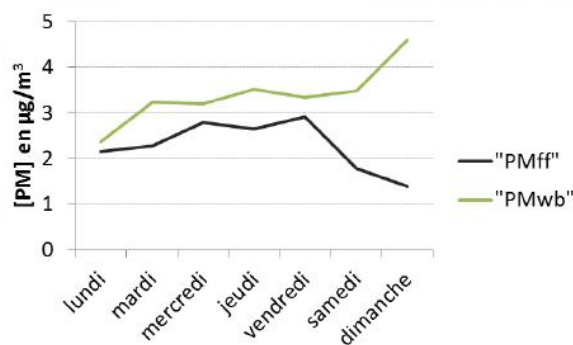


Figure 20 : Profils hebdomadaires 2013 sur Talence

III.3.5. Corrélation avec les données HAP

Sur le site de Talence, des mesures de HAP sont réalisées 1 jour/6. Les molécules recherchées en 2013 sont les suivantes :

- benzo[a]pyrène B[a]P,
- benzo[a]anthracène B[a]A,
- benzo[b]fluoranthène B[b]F,
- benzo[k]fluoranthène B[k]F,
- benzo[j]fluoranthène B[j]F,
- indéno-[1,2,3-cd]pyrène I[123,cd]P,
- dibenzo[a,h]anthracène DB[ah]A
- benzo[ghi]pérylène B[ghi]P

D'une manière générale, ces composés sont principalement retrouvés en hiver, ce qui est cohérent avec leur source principale, qui est la source résidentielle (~60 % des émissions selon l'inventaire 2011 CITEPA format SECTEN⁹), alors que le trafic routier n'est responsable que d'environ 30 % des émissions. Etant donné que les différents HAP sont bien corrélés entre eux, la somme des 8 HAP est présentée dans la Figure 20 en comparaison avec les indicateurs déterminés à l'aide de l'AE33, à savoir PM_{ff} et PM_{wb}. Il apparaît clairement sur cette figure que les HAP sont très bien corrélés avec les PM_{wb} (R=0,96), alors qu'ils sont peu corrélés avec les PM_{ff} (R=0,69), ou même les PM10 (R=0,67) et les PM2,5 (0,80). Cela indique que ces composés sont majoritairement issus de la combustion de biomasse, et donc principalement du chauffage au bois.

⁹ Inventaire CITEPA – format SECTEN – Avril 2013 – Somme des 4 HAP du protocole d'Aarhus, soit B[a]P, B[b]F, B[k]F et I[123,cd]P

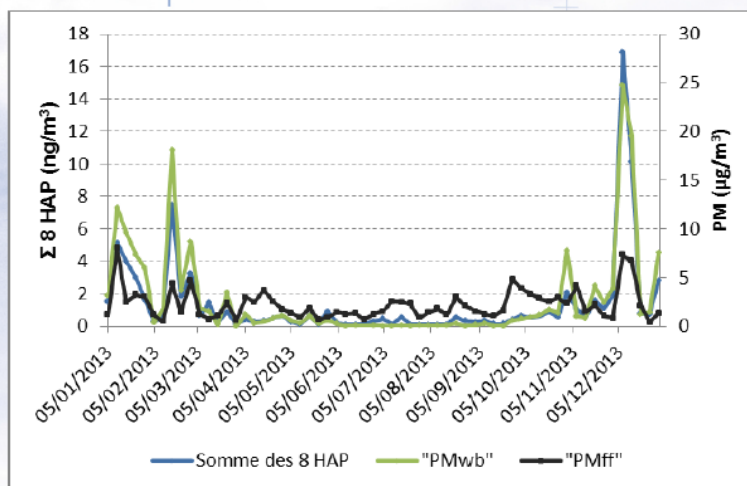


Figure 21 : Evolution comparative des HAP et des PM_{ff} et PM_{wb}

En prenant comme hypothèse que les niveaux en chacun des HAP sont la somme :

- de la composante en HAP issus du chauffage au bois, directement proportionnelle à PM_{wb} ,
- et de la composante en HAP issus du trafic routier, directement proportionnelle à PM_{ff}

une tentative de reconstitution de la part relative de chacune de ces sources pour chacun des HAP a été effectuée.

Les résultats obtenus lors de cet exercice ne sont pas suffisamment robustes, du fait :

- de la simplification à deux uniques sources pour les HAP (biomasse et trafic), sans prise en compte des autres sources (industries...)
- que ces calculs ne prennent pas en compte les réactions de transformation qui peuvent avoir lieu pour ces composés, en particulier en été, période pendant laquelle les processus de photo-oxydation sont a priori les plus importants, ce qui peut entraîner une diminution de la contribution du trafic dans la part de HAP dans l'air ambiant, par rapport à la contribution aux émissions totales
- que la méthode utilisée semble contrainte par les fortes concentrations en HAP
- d'un nombre trop important de résultats inférieurs à la limite de détection en été

Toutefois, il en ressort que les jours de pics, la contribution de la combustion de biomasse aux HAP est largement prépondérante, de l'ordre de 80 à 90 %, et qu'il serait intéressant de creuser plus en détail ce sujet, via l'utilisation de méthodes statistiques complémentaires, voire de confrontation avec des résultats obtenus sur d'autres sites français.

IV. RÉSULTATS DE LA MÉTHODE PMF

IV.1. Description de la méthode

La Positive Matrix Factorization (PMF) a été initialement développée et est utilisée pour l'étude des sources de particules dans l'air ambiant basée sur des espèces chimiques en entrée de modèle telles que les métaux, les espèces inorganiques majeures (anions/cations : Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ ...) ou des traceurs organiques spécifiques. Cette méthode décompose les données d'analyse d'échantillon en deux matrices :

- La matrice « contribution des sources »
- La matrice « profil des sources »

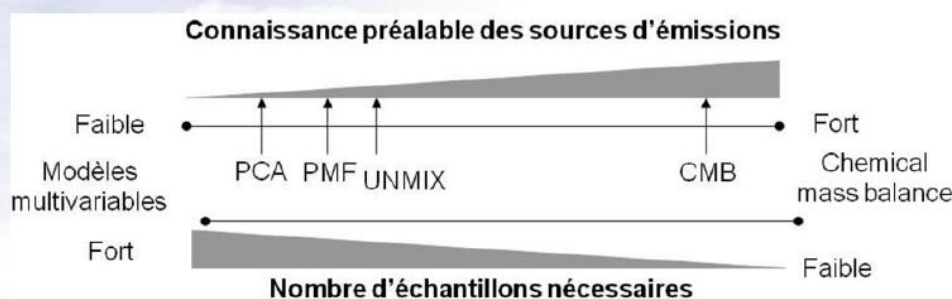


Figure 22 : Différentes approches pour l'estimation des contributions des sources d'après Viana et al, 2008

La PMF est une méthode quantitative. Cette méthode utilise l'analyse factorielle tout en prenant en compte les valeurs manquantes et celles en dessous des limites de détection. Ces valeurs sont pondérées grâce à une matrice contenant les incertitudes de mesures des données. Au final, cette méthode consiste à résoudre un système matriciel d'équations de type:

$$x_{i,j} = \sum_p g_{i,p} f_{p,j} + e_{i,j}$$

où :

- $x_{i,j}$ correspond à la concentration de l'espèce chimique i au temps j (matrice X)
- p représente les différents facteurs, pouvant chacun être associé *in fine* à une famille de sources ou de mécanismes de formation secondaire
- $g_{i,p}$ et $f_{p,j}$ représentent les éléments des matrices G et F , correspondant respectivement aux séries temporelles et aux concentrations chimiques, pour chaque facteur p
- et $e_{i,j}$ représente les éléments de la matrice E , correspondant aux concentrations résiduelles non modélisées correctement.

Un principe de base fondamental des modèles PMF consiste à minimiser les éléments constitutifs de cette dernière matrice E , en explorant, de manière aussi exhaustive que possible, l'infinité des solutions pouvant correspondre au système d'équations décrit ci-dessus. Le choix final de la solution retenue s'effectue notamment à l'aide de règles statistiques mais également au regard de la plausibilité physique des différentes solutions. Ce choix est laissé à la libre appréciation de l'opérateur, et repose ainsi sur une certaine part de subjectivité. Dans la mesure du possible, il convient de le valider par comparaison avec des jeux de données « externes », tels que, par exemple, les profils temporels de paramètres météorologiques.

Comme pour l'ACP (analyse en composante principale, ou PCA), et au contraire du CMB (Chemical Mass Balance), il n'est pas nécessaire d'avoir connaissance des profils de sources à l'émission. En revanche, le modèle de la PMF demande un grand jeu de données et une grande série temporelle des variables pour pouvoir fonctionner. Le choix final des solutions demande à confronter les profils chimiques obtenus pour les sources avec les résultats des études géochimiques sur ces sources.

Dans le cadre du programme CARA, cette méthode a été utilisée initialement sur le site de Petit-Quevilly (agglomération rouennaise) en 2010-2011, puis sur le site de Lens (2011-2012) dans le cadre de collaborations avec le LGGE et le LCME.

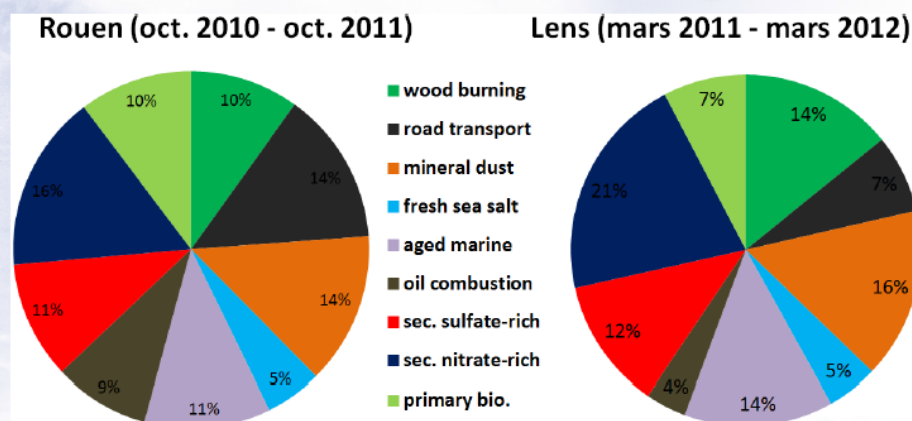


Figure 23 : Résultats de la méthode PMF sur les sites de Rouen et Lens dans le cadre du programme CARA (Rapport LCSQA 2012)

Sur ces deux sites, 9 grandes sources de PM ont été identifiées (on parle alors de facteurs). En fonction des cas, il peut s'agir d'une contribution directe bien identifiée d'un secteur (ex : chauffage au bois (wood burning), trafic routier (road transport)), de contributions naturelles (ex : sels marins (fresh sea salts), de poussières terrigènes (mineral dust)) mais aussi de grandes familles de particules, pouvant provenir de plusieurs sources, sans qu'il soit possible de les différencier (ex : particules secondaires riches en sulfates ou en nitrates).

Talence (33) est donc le troisième site français sur lequel cette méthode est déployée dans le cadre du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air, en parallèle avec Lyon. Comme indiqué précédemment, un nombre important d'échantillons est nécessaire pour cette méthode. De plus, afin de déterminer les sources en moyenne sur l'année, il est préférable de disposer d'un échantillonnage régulier. Aussi, pour disposer d'une base de données suffisante, les filtres sont analysés 1 jour sur 3 pendant 1 an. Sur Talence, les filtres ont donc été analysés du 01/03/12 au 31/03/13, complétés d'une trentaine de filtres supplémentaires d'intérêt sur la période allant du 01/02/12 au 07/04/13.

IV.2. Analyses réalisées

Toutes les analyses de filtres ont été réalisées par le LGGE de Grenoble, à l'exception des analyses de métaux (cf. §IV.2.4), réalisées par TERA Environnement.

IV.2.1. Analyses des espèces ioniques par chromatographie

Liste des anions disponibles :

- Chlorure (Cl^-),
- Nitrate (NO_3^-),
- Sulfate (SO_4^{2-}),
- Oxalate ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)

Liste des cations disponibles

- Sodium (Na^+),
- Ammonium (NH_4^+),
- Potassium (K^+),
- Magnésium (Mg^{2+})
- Calcium (Ca^{2+})

Liste des acides organiques disponibles :

- Acide méthylsulfonique (ou methansulfonic acid (MSA) ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$))

IV.2.2. Analyses de la matière carbonée

L'analyse de la matière carbonée (carbone organique (OC) et carbone élémentaire (EC)) est réalisée par méthode thermo-optique. Une fraction d'échantillon est soumise à différents plateaux de température et sous des atmosphères plus ou moins oxydantes. La méthode thermique d'analyse utilisée est la méthode EUSAAR2.

IV.2.3. Analyses des sucres et polyols

L'analyse de la fraction soluble des sucres et des polyols est réalisée par HPLC avec détection par PAD (Pulsed Amperometric Detection). Les molécules suivantes sont analysées :

- Lévo-glucosan,
- Mannosan,
- Galactosan,
- Arabitol
- Sorbitol
- Mannitol
- Glucose

IV.2.4. Analyses de métaux

Ces analyses sont réalisées par ICP-MS après digestion acide. La liste des éléments mesurés en une seule analyse comprend 29 espèces, incluant : aluminium (Al), arsenic (As), baryum (Ba), cadmium (Cd), cérium (Ce), cobalt (Co), chrome (Cr), césium (Cs), cuivre (Cu), fer (Fe), lanthane (La), lithium (Li), manganèse (Mn), molybdène (Mo), nickel (Ni), plomb (Pb), palladium (Pd), platine (Pt), rubidium (Rb), antimoine (Sb), scandium (Sc), sélénium (Se), étain (Sn), strontium (Sr), titane (Ti), tantale (Ta), vanadium (V), zinc (Zn) et zirconium (Zr).

IV.3. Résultats obtenus

Les différents essais réalisés sur Talence ont abouti à la distinction de 8 sources (ou 8 facteurs) de particules.

Ces 8 sources sont les suivantes :

- Sources anthropiques directes :
 - Chauffage au bois
 - Trafic routier (contribution directe, ou émissions primaires)
 - Industries (contenant potentiellement une fraction trafic).
- Sources naturelles directes :
 - Sels marins
 - Poussières minérales (ou dust)
- Aérosols d'origine secondaire :
 - Sulfates
 - Nitrate d'ammonium
 - Sels anthropisés

Pour différencier ces sources, seuls les résultats des composés suivants ont été retenus :

- OC / EC
- Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-
- NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}
- Lévo-glucosan
- As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, V, Zn et Zr

Comme précisé en IV.1, il existe dans l'absolu une infinité de solutions possibles. La solution retenue apparaît comme le meilleur compromis parmi les solutions investiguées par AIRAQ. D'autres solutions laissent apparaître de nouvelles contributions potentielles, comme par exemple la source biogénique marine. Cependant, ces contributions biogéniques étant relativement faibles, elles n'ont pas été retenues dans cette première exploitation des données. Il est à noter qu'une interprétation plus approfondie du jeu de données est actuellement en cours, en collaboration avec le LCSQA/INERIS et le LGGE. Néanmoins, les résultats présentés ci-dessous peuvent d'ores et déjà être considérés comme largement représentatifs des contributions aux PM10 des 8 sources considérées dans le cadre du présent rapport.

IV.3.1. Composition des différentes sources

La part de chaque espèce dans les différents facteurs est représentée dans la Figure 24 ci-après. Le graphique se lit de la manière suivante : 90 % du chlore (Cl) se retrouve dans la source « sels marins ».

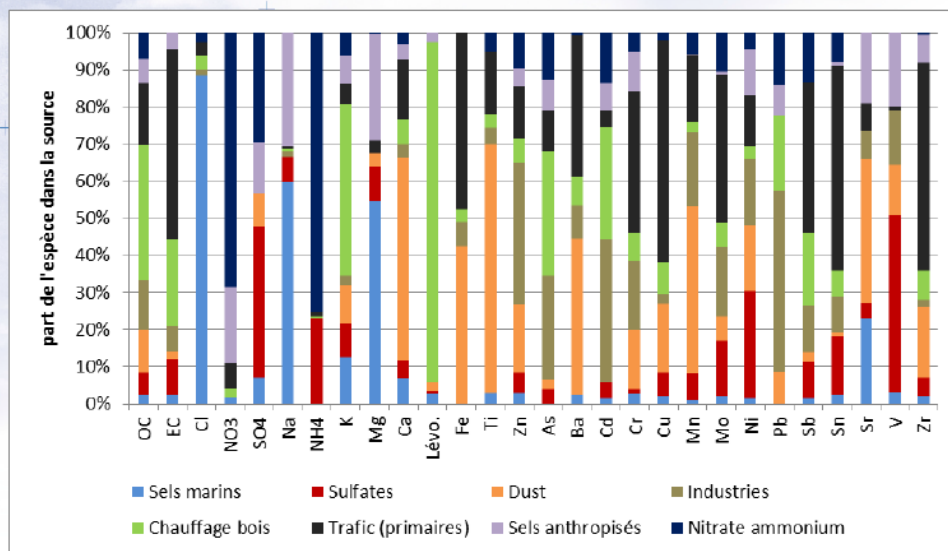


Figure 24 : Répartition des différentes espèces dans les différentes sources

Etant donné que tous les composés ne sont pas analysés (cas de l'hydrogène et de l'oxygène lié au carbone organique par exemple) et que certains composés n'ont pas été retenus dans l'analyse (cas de l'aluminium par exemple), et du fait que certains composés sont en doublon (le levoglucosan contient une partie de carbone organique OC), il n'est par contre pas possible de présenter la composition intégrale des différentes sources.

IV.3.1.a. Chauffage au bois

Parmi les espèces carbonées, la source chauffage au bois renferme environ 1/3 du carbone organique (OC) et ¼ du carbone élémentaire (EC) contenu dans les PM10. Parmi les traceurs habituellement utilisés pour cette source, on retrouve bien le lévoglucosan (à plus de 90 %), ainsi que le potassium (K), à environ 50 %, libéré lors de la combustion du bois. Quelques métaux s'y retrouvent de manière significative (arsenic, cadmium, plomb), qui peuvent être, soit en lien avec l'utilisation de bois « déchet », soit un signe du fait que le bois ait, lors de sa croissance, capté des métaux issus de pollutions anciennes.

En valeur absolue, le ratio OC/EC déterminé pour cette source est de 5,7, ce qui est du même ordre de grandeur, quoiqu'un peu plus élevé que les hypothèses prises en III.3.2.

IV.3.1.b. Trafic routier (émissions primaires)

La part des espèces carbonées est inversée par rapport au chauffage au bois pour cette source, à savoir qu'elle contient environ la ½ du carbone élémentaire (EC) et seulement 16 % du carbone organique (OC). Cela est signe que la combustion qui se fait dans les moteurs est plus complète que celle des cheminées, en lien avec les normes d'émissions de plus en plus drastiques pour les véhicules.

Plusieurs métaux sont également associés à cette source, en particulier le cuivre (Cu) et l'étain (Sn) à plus de 50 % pour ces 2 espèces, le fer (Fe) à environ 50 %, le baryum, le chrome et l'antimoine (Sb) à environ 40 % ; Parmi ces éléments, certains sont à relier aux sources d'émission hors pot d'échappement, comme les phénomènes d'abrasion des freins, des pneus, la remise en suspension... En revanche, cette source n'intègre que les émissions directes (ou les particules primaires), et n'intègre pas les éventuelles particules secondaires produites pour partie à partir des gaz issus du trafic routier.

En valeur absolue, le ratio OC/EC déterminé pour cette source est de 1,2, ce qui est du même ordre de grandeur que les hypothèses prises en III.3.2.

IV.3.1.c. Industries

Cette source est nommée source industrielle, car elle contient une part significative de plusieurs métaux qui peuvent être mis en relation avec des activités industrielles (50 % du plomb, 40 % du cadmium, 38 % du zinc et 28 % de l'arsenic). Toutefois, au vu de son profil, il est possible qu'elle contienne en partie une contribution du trafic, et en particulier du trafic essence.

Cette source contient environ 13 % du carbone organique (OC) et 7 % du carbone élémentaire (EC) (ratio en valeur absolue de 7,2).

IV.3.1.d. Sels marins

Naturellement, cette source contient la quasi-totalité du chlore (Cl) (~90 %), du sodium (Na) et du magnésium (Mg) (entre 50 et 60 %) qui sont les composants majeurs du sel marin. Cette différence de proportion entre le chlore et les deux autres éléments vient de la possibilité de vieillissement de ces sels dans l'atmosphère (cf. IV.3.1.h). Elle contient aussi du potassium (K), mais dans une proportion moindre, du fait de l'existence d'autres sources (en particulier du chauffage au bois) pour cet élément (cf. IV.3.1.a). En élément trace, elle contient aussi du strontium (Sr), naturellement présent dans les sels marins.

IV.3.1.e. Poussières minérales (ou dust)

Cette source contient en grande quantité différents éléments de la croûte terrestre. Elle contient en particulier plus de 50 % du calcium des PM₁₀, environ 40 % du fer (Fe) et du baryum (Ba). En terme d'éléments traces, il faut remarquer qu'elle contient une part très significative du titane (Ti) (~les 2/3) du manganèse (Mn) et du strontium (Sr) (environ 40 % pour ces 2 éléments).

IV.3.1.f. Sulfates

Comme son nom l'indique, cette source contient en grande quantité du sulfate (environ 40 % des sulfates des PM), qui sont associés à des ions ammonium (NH_4^+) (environ 20 %). A noter que cette fraction contient une partie importante du nickel (Ni) et du vanadium (V) contenus dans les PM. Pour ces éléments, la contribution trafic maritime (combustion de fuel lourd contenant ces éléments) peut être évoquée, même si, en valeur absolue, cela reste négligeable.

IV.3.1.g. Nitrate d'ammonium

Cette source est composée à 75 % de nitrate et d'ammonium. Elle contient aussi des sulfates, également associés à de l'ammonium. La frontière entre cette source et la source précédente est assez ténue, et il convient de dire qu'elles peuvent être associées. Ces aérosols d'origine secondaire ont pour origine l'agriculture (épandage d'engrais, digestion animale...), mais aussi le trafic. En effet, les oxydes d'azote émis par le trafic, peuvent réagir avec l'ammoniac présent dans l'air pour former du nitrate d'ammonium. A noter qu'il n'existe pas à l'heure actuelle de méthode éprouvée pour différencier les différents contributeurs à cette source.

IV.3.1.h. Sels anthropisés

Cette fraction est composée en partie d'une source naturelle, car il s'agit bien souvent de sels marins à l'origine, qui, en vieillissant dans l'atmosphère, ont réagi avec d'autres composés, et où le chlore a par exemple été substitué par du nitrate ou du sulfate, provenant de l'activité humaine. C'est la raison pour laquelle cette source contient environ 30 % du sodium (Na) et du magnésium (Mg), contenus dans les PM, neutralisés avec des nitrates (20 %) et des sulfates (13 %). Cette source a déjà été identifiée dans les études PMF précédentes de Lens et Rouen, sous le vocable d'« aged marine ».

IV.3.2. Contribution en moyenne annuelle

Pour estimer cette contribution, seuls les échantillons réguliers (1 jour/3) ont été utilisés, afin d'être représentatifs de la moyenne annuelle. Les filtres en question sont ceux allant du 31/03/12 au 06/04/13. 1 seul échantillon a été exclu de la base (celui du 07/11/12). Au final, 121 échantillons ont été utilisés pour effectuer cette moyenne annuelle.

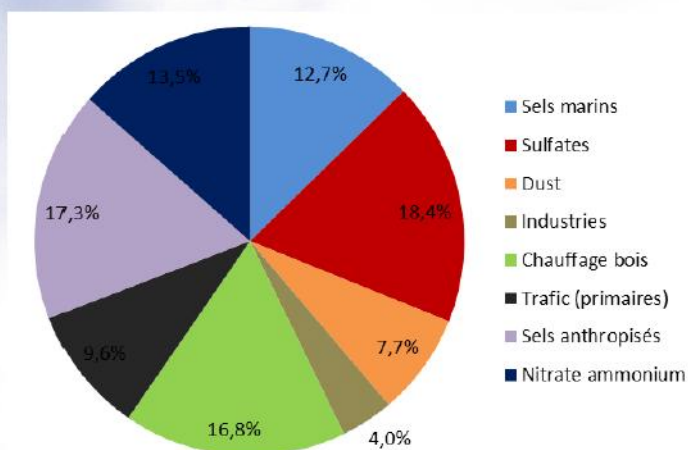


Figure 25 : Résultats de la méthode PMF sur Talence – contribution en moyenne annuelle

Les chiffres obtenus par cette méthode sont très proches de ceux obtenus à l'aide de l'AE33, où une contribution de l'ordre de 14 % était déterminée pour le chauffage au bois, et 10 % pour le trafic (échappement).

IV.3.3. Contribution les jours les plus pollués

La contribution en moyenne annuelle apporte une information générale sur les différentes sources de pollution. Toutefois, il est intéressant de déterminer quels sont les principaux contributeurs les jours les plus pollués. Aussi, à partir des mêmes résultats, complétés des filtres additionnels, les sorties du modèle de PMF ont été utilisées, en ne retenant que les jours où les niveaux de PM10 ont été supérieurs ou égaux :

- à $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur la station de Talence, soit en fonction des années 10 à 15 % des jours, ce qui est représentatif du percentile 90,4 fixé dans la réglementation (44 échantillons au total)
- et à $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ correspondant au seuil d'information et recommandations (11 échantillons au total)

Sur ces échantillons, les contributions se répartissent de la manière suivante :

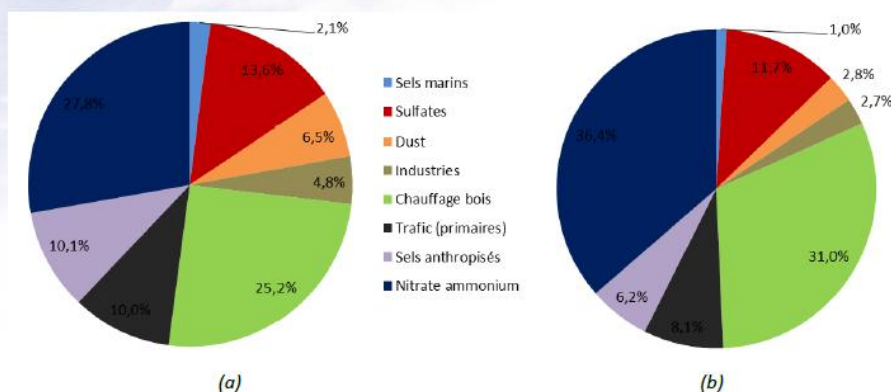


Figure 26 : Résultats de la méthode PMF sur Talence – contribution jours > $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (a) et jours > $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (b)

Il en ressort une stabilité de la contribution relative du trafic (primaires) et de l'industrie, de l'ordre respectivement de 10 % et 5 % pour les jours > $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ce qui est logique, les émissions de ces deux contributeurs étant relativement stables dans l'année. Les jours > $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, cette contribution relative a toutefois tendance à légèrement diminuer, du fait de l'augmentation très importante des autres sources. Par contre, la contribution du chauffage au bois augmente (passage de 16 à plus de 25 %, puis à plus de 30 % pour les jours de procédure), du fait que les niveaux les plus élevés sont souvent observés en hiver, en particulier lors des épisodes de grand froid.

Il est également à noter que les sels marins, qui contribuent en moyenne annuelle à environ 13 % des PM10, ne contribuent, lors des jours les plus pollués, qu'à 1 à 2 % des particules. A l'inverse, les aérosols d'origine secondaire (nitrate d'ammonium, sulfates...) augmentent de manière très importante, et représentent à eux seuls 40 à 50 % des PM10 lors des jours les pollués, contre 30 % en moyenne sur l'année. Il est donc nécessaire de mieux connaître les mécanismes de formation, de transport, et les sources des composés primaires conduisant à la formation de ces composés.

En effectuant le même exercice avec les données de l'AE33, on arrive à une contribution de :

- 8,8 % et 7,6 % pour le trafic (échappement) respectivement sur les jours > $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et > $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- 27,4 % et 32,9 % pour le chauffage au bois respectivement sur les jours > $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et > $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Soit des contributions pour ces deux secteurs très proches par les deux méthodes.

V. QUELQUES EPISODES CARACTERISTIQUES

Plusieurs types d'épisodes de pollution aux PM10 peuvent être observés sur l'agglomération bordelaise :

- Des épisodes de pollution hivernaux localisés
- Des épisodes de pollution hivernaux généralisés à l'échelle régionale voire nationale
- Des épisodes de pollution printaniers à l'échelle nationale

Quelques exemples de chacun de ces types d'épisode vont être présentés ci-dessous, avec une caractérisation des PM, soit par la méthode PMF, soit par la méthode AE33, en fonction des résultats disponibles.

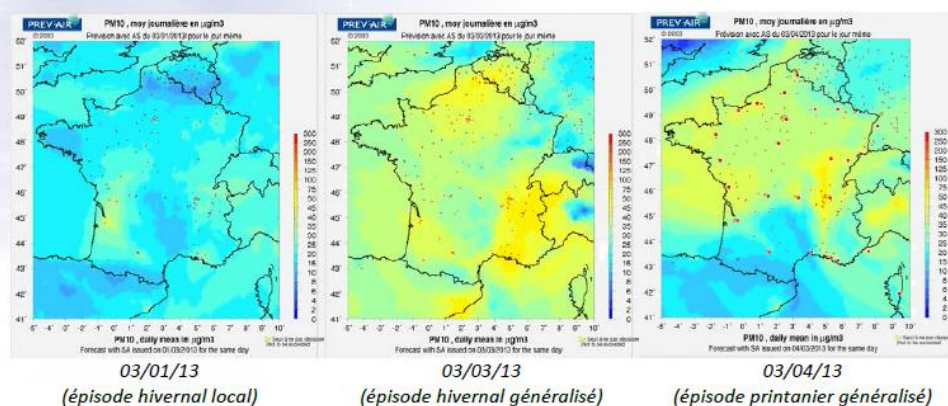


Figure 27 : Cartes de PM10 des 03/01/13, 03/03/13 et 03/04/13

V.1. Episodes hivernaux localisés

Lors de ce type d'épisode, des procédures d'information/recommandations sont déclenchées sur Bordeaux, sans que de telles procédures soient déclenchées ailleurs dans la région. Ces épisodes sont généralement concentrés entre début novembre et fin février. Ils ont une durée courte, de l'ordre de 1 à 2 jours. Sur la période étudiée dans ce rapport, c'est le cas par exemple des journées du 03/01/2013, ou encore du 31/10/2013, du 30/10/2012 ou du 09/12/2012.

L'analyseur de Black Carbon AE33, utilisé en 2013, a permis d'estimer la contribution respectivement du chauffage au bois et du trafic (échappement) :

- Pour le 03/01/13 à $29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (~55 % des PM10) et à $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (~10 % des PM10)
- Pour le 31/10/13 à $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (~40 % des PM10) et à $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (~20 % des PM10)

Les mesures PMF sur les épisodes de ce type donnent les résultats suivants :

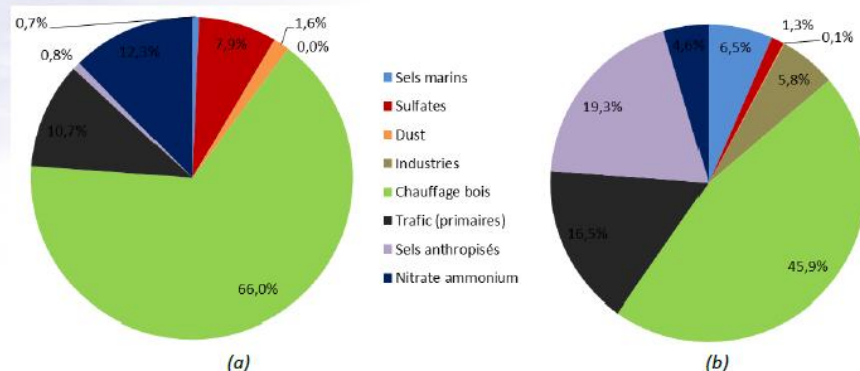


Figure 28 : Résultats de la méthode PMF sur Talence le 09/12/12 (a) et le 03/01/13 (b)

Sur ces épisodes, les sources locales de pollution chauffage au bois et trafic (primaires) sont très majoritaires, et représentent à elles seules des 2/3 aux 3/4 des PM10. Les aérosols secondaires peuvent être différents selon les épisodes, comme présenté ci-dessus, et représentent 1/4 à 1/3 des PM10.

V.2. Episodes hivernaux régionaux

Lors de ce type d'épisode, des procédures d'information/recommandations sont déclenchées sur plusieurs villes de la région, ainsi que dans des régions voisines. Ces épisodes sont généralement concentrés de décembre à février. Ces épisodes sont souvent les plus longs, et peuvent durer jusqu'à une semaine. Sur la période étudiée dans ce rapport, c'est le cas par exemple des épisodes de février 2012, de fin février/début mars 2013 et de décembre 2013.

L'analyseur de Black Carbon AE33, utilisé en 2013, a permis d'estimer la contribution respectivement du chauffage au bois et du trafic (échappement) :

- Pour l'épisode de fin février début mars (6 jours pris en compte) à ~25 % des PM10 et ~5 % des PM10, avec un pic « chauffage » à 45 % le 03/03 (soit $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$)
- Pour l'épisode de décembre (11 jours pris en compte) à ~45 % des PM10 et ~10 % des PM10, avec un pic « chauffage » à 57 % le 08/12 (soit $54 \mu\text{g}/\text{m}^3$)

A noter que dans ces deux épisodes, les pics chauffages au bois correspondent aux niveaux maximums observés en PM10 sur l'épisode, et ont lieu deux dimanches (utilisation accrue du chauffage d'appoint/agrément au bois).

Comme précédemment, une étude des différentes sources via la méthode PMF sur des épisodes de ce type est présentée ci-dessous.

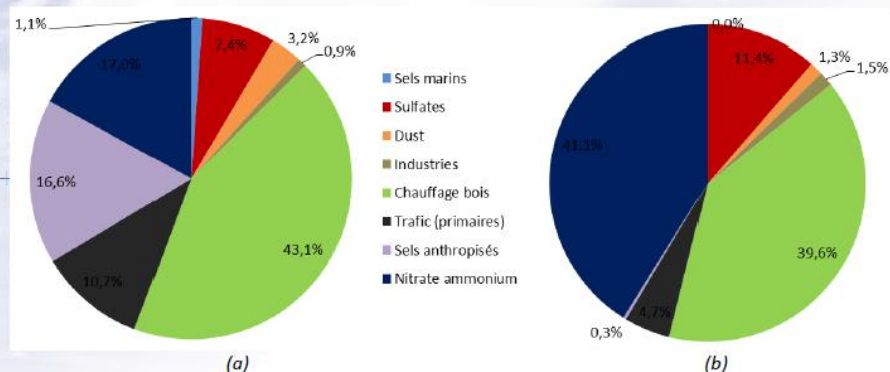


Figure 29 : Résultats de la méthode PMF sur Talence le 18/02/12 (a) et le 26/02/13 (b)

Il apparaît donc que la source chauffage au bois est toujours importante dans ces épisodes. Toutefois, les résultats obtenus pour le 26/02/13 montrent une contribution tout aussi importante du nitrate d'ammonium, faisant le lien avec les épisodes printaniers, évoqués ci-après. Sur ces épisodes, la source locale est donc complétée d'une source à plus grande échelle.

V.3. Épisodes printaniers régionaux/nationaux

Ces épisodes ont généralement lieu en mars ou en avril en fonction des années. Ils apparaissent en général lors d'épisodes anticycloniques, avec des températures relativement douces dans la journée, mais des températures nocturnes encore fraîches. Ce sont ces types d'épisodes qui ont eu lieu début avril 2013 et début mars 2012.

L'analyseur de Black Carbon AE33, utilisé en 2013, a permis d'estimer la contribution respectivement du chauffage au bois et du trafic (échappement) pour l'épisode de début avril 2013 (5 jours pris en compte) à ~6 % des PM10 et ~7 % des PM10.

Les mesures PMF confirment la faible contribution de ces secteurs sur cet épisode, comme présenté ci-après.

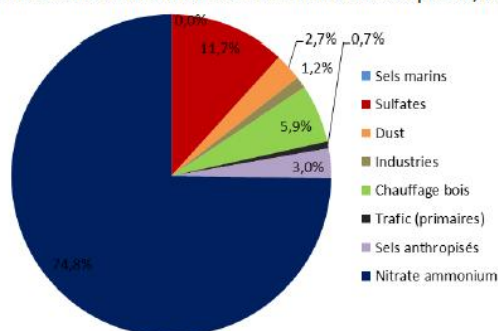


Figure 30 : Résultats de la méthode PMF sur Talence début avril 2013 (moyenne 28/03, 04/04 et 06/04/13)

CONCLUSION

Les travaux menés ces deux dernières années en collaboration avec le LCSQA/INERIS sur Talence dans le programme CARA ont permis de progresser sur la connaissance de la composition des particules sur l'agglomération bordelaise. Les principaux enseignements sont repris dans le tableau ci-dessous :

Les particules en suspension - PM10	Contribution directe PM issues du chauffage au bois	Contribution directe PM issues du trafic (primaires)	Contribution directe PM issues de l'industrie	Contribution aérosols secondaires	Contribution aérosols naturels
Moyenne annuelle	15-17 %	10 %	<5 %	~50 %	~20 %
Jours > 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (~10 % les plus pollués)	25-27 %	10 %	<5 %	~50 %	~10 %
Jours > 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (information et alerte)	30-33 %	8 %	<5 %	~55 %	<5 %

Tableau 3 : Principaux résultats obtenus dans le cadre des mesures CARA 2012-2013 sur Talence

Ces résultats montrent que, parmi les contributions directes, celle du chauffage est la plus importante sur le site de Talence, qui est un site urbain de fond. Cette contribution augmente d'ailleurs au fur et à mesure que les niveaux de PM croissent, et peut, dans le cas des épisodes hivernaux de PM, dépasser les 50 %.

La contribution directe du trafic (échappement, usure des freins et des pneus) est quant à elle relativement stable. Il faut toutefois noter que sur les sites de proximité automobile (comme les sites de Bordeaux-Gambetta, Bordeaux-Bastide, ou encore Mérignac), une contribution supplémentaire du trafic est observée, se traduisant, en moyenne annuelle, par des concentrations de 2 à 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ supplémentaires par rapport aux stations de fond, comme Talence. Ainsi, sur ces sites, la contribution directe du trafic devient la contribution directe principale, devant le chauffage et l'industrie.

Les aérosols naturels, et en particulier les sels de mer, même s'ils sont importants en moyenne annuelle, ne sont que peu impliqués dans les journées où des niveaux élevés de PM sont observés. Dans tous les cas, ces composés représentent un fond naturel, de l'ordre de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sur lequel il n'existe aucun levier d'actions.

Enfin, les aérosols secondaires sont majoritaires en terme de contribution. Sur certains épisodes printaniers, ils peuvent même représenter jusqu'aux ¾ des PM. La difficulté reste de relier ces aérosols directement à un secteur d'émissions (agriculture, trafic...) mais aussi à une zone géographique d'émission car ce sont souvent des aérosols capables de voyager sur de grandes distances, et sont, de fait, souvent impliqués dans les épisodes de pollution généralisés. Ainsi, il apparaît primordial de progresser sur la connaissance des mécanismes de chimie/transport conduisant à la formation de ces composés, afin de pouvoir transposer ces éléments en plan d'action opérationnel pour améliorer la qualité de l'air.

En guise de perspectives, ces travaux doivent également permettre de progresser sur les modèles de prévision des PM10, en vue de mieux anticiper les épisodes de pollution, ainsi que les actions à mettre en œuvre pour y remédier.

Pour terminer, il est nécessaire de rappeler que, même si une attention particulière est portée aux jours de pics de pollution aux PM10, l'impact sanitaire de ces composés est défini comme étant sans seuil. Aussi, le HCSP (Haut Conseil de Santé Publique) souligne dans son avis du 13/04/2012 qu'une politique centrée sur la gestion des pics a peu d'impact sur l'exposition au long cours de la population et que la priorité doit être donnée à la réduction des expositions chroniques, et donc à des réductions pérennes des émissions.

Annexe B

**Rapport d'étude relatif à l'analyse PMF du jeu de données
obtenus pour la station « Auteuil » dans le cadre de PREQUALIF**

CETE-IF

Direction régionale et
interdépartementale de
l'Équipement et de
l'Aménagement
Ile-de-France

Direction de la politique
scientifique et technique,

CETE Ile-de-France

20/12/13

Impact de la remise en suspension par le trafic sur le niveau de PM_{10} en Ile-de-France

Rapport final



Direction régionale et interdépartementale de l'Équipement et de l'Aménagement
ILE-DE-FRANCE
CETE Ile-de-France

www.driea.ile-de-france.developpement-durable.gouv.fr

Rédacteur

Tiphaine LE PRIOL -CETEIF/ Département Ville Durable/ Unité QADS

Relecteur

Olivier FAVEZ – INERIS (Olivier.FAVEZ@ineris.fr)

Jean-François PETIT – CETEIF (JF.Petit@developpement-durable.gouv.fr)

Participants

Olivier FAVEZ (INERIS), Fulvio AMATO (IDAEA-CISC/TNO), Sophie MOUKHTAR (AIRPARIF), Jean SCIARE (LSCE)

Références

n° de dossier : 111000711

maître d'ouvrage : DGEC (L. EL BEZE)

Devis n°10 2011 D925 du 23/12/2011

Référence(s) intranet

Résumé de l'étude

Le CETEIF en partenariat avec l'INERIS, AIRPARIF, le LSCE et l'IDAEA-CISC se propose d'étudier la contribution de la remise en suspension des particules et du salage sur les niveaux de particules en site trafic. Pour ce faire, une analyse statistique par le modèle PMF USEPA a été menée à partir des données chimiques de particules prélevées sur la station trafic Porte d'Auteuil du réseau de mesure d'AIRPARIF pendant 1 an (avril 2012-avril 2013) dans le cadre du projet PREQUALIF » financé par l'ADEME et coordonné par le LSCE. A partir des variations temporelles du profil chimique des particules, ce modèle permet dans un premier temps de discriminer les sources participant au niveau de PM10 et d'en connaître leur contribution. Des prélèvements de dépôts atmosphériques présents sur la chaussée et de sel utilisé pour le salage ont également été effectués et analysés. Ils ont permis de connaître plus précisément le profil des deux sources recherchées. L'analyse statistique de la base de données a été reconduite en utilisant le modèle SOFI (Source Flinder, développé par le Paul Scherrer Institute), basé sur le même algorithme PMF mais permettant de contraindre les deux sources par leur profil chimique mesuré. Ce dernier, très intéressant pour l'analyse des sources de particules est cependant en cours de développement et présente quelques manques par rapport à l'utilisation qui en est faite dans cette étude. Les résultats obtenus à l'issue des deux modèles seront donc comparés et discutés au regard des connaissances actuelles et des données de salage recueillies à l'issue de l'hiver 2012-2013.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	4
1 - APPROCHE STATISTIQUE : MODÈLE HYBRIDE RÉCEPTEUR PMF.....	6
1.1 - Pourquoi cette méthode ?.....	6
1.2 - Principe détaillé de la méthode PMF USEPA.....	7
1.3 - Principe détaillé de la méthode SoFi (Source Finder).....	8
1.4 - Les espèces analysées et indicateurs de sources.....	9
2 - PRÉSENTATION DE LA CAMPAGNE DE MESURE.....	10
2.1 - Prélèvements en continu des particules atmosphériques pendant 1 an sur le site de Porte d'Auteuil.....	10
2.2 - Prélèvements des dépôts atmosphériques sur la chaussée en différents sites trafic.....	11
2.3 - Analyse sur les filtres.....	12
3 - ANALYSE PMF USEPA SUR LA STATION D'AUTEUIL.....	13
3.1 - Profil chimique moyen des particules mesurées à Auteuil.....	13
3.2 - Application du modèle PMF : 7 sources déterminées.....	13
3.2.1 - Les sources 1, 2 et 7 = sources trafic.....	15
3.2.2 - Les sources 3 et 4 : les particules secondaires.....	17
3.2.3 - Source 5 : les sels marins / salage des routes.....	18
3.2.4 - Source 6 : la combustion de la biomasse.....	20
3.2.5 - Synthèse.....	20
4 - ANALYSE SOFI SUR LA STATION D'AUTEUIL.....	22
4.1 - Contrainte du profil chimique de la remise en suspension.....	22
4.2 - Contrainte des profils chimiques du sel salage et du sel de mer.....	23
4.3 - Résultats des profils de sources SOFI.....	24
4.3.1 - 3 sources trafic définies : la remise en suspension, l'échappement et l'abrasion.....	24
4.3.2 - 2 sources de sels : sels de mers et sels de route.....	25
4.3.3 - A améliorer : le profil des sources secondaires et de la combustion de la biomasse.....	26
4.4 - Calcul des contributions et interprétation.....	27
4.4.1 - Correction des résultats du modèle SoFi.....	27
4.4.2 - Contribution des sources SOFI et comparaison avec la PMF USEPA.....	29
5 - CONCLUSION.....	31
ANNEXE.....	33
Date de déclenchement du salage durant l'hiver 2012-2013	33
Rétrotrajectoires des masses d'air lors des contributions fortes de la sources « sels marins » durant l'hiver.....	34
BIBLIOGRAPHIE.....	36

Introduction

Malgré les efforts menés ces dernières années sur l'abaissement à la source des émissions, les seuils réglementaires fixés par la communauté européenne en matière de particules sont régulièrement dépassés. La directive européenne 2008/50/CE sur « la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe » fixe à $40\mu\text{g}/\text{m}^3$ la moyenne annuelle des PM_{10} à ne pas dépasser et à $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ la moyenne journalière à ne pas dépasser plus de 35 jours par an. Or en 2012, sur les 373 stations de mesures des PM_{10} en France, seulement 39 n'ont vu aucun dépassement de la moyenne journalière et 36 montrent plus de 35 dépassements du seuil journalier. Par ailleurs, 7 stations sont concernées par le dépassement de la valeur limite annuelle de concentration en PM_{10} de $40\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ces stations sont toutes des stations de proximité trafic, signifiant qu'un quart des stations trafic du réseau national de surveillance de la qualité de l'air sont donc en situation de dépassement de la valeur limite annuelle[1]. En France, le trafic contribue donc indéniablement aux dépassements du niveau de particules, mais il n'est pas le seul. Pour lutter efficacement contre ces dépassements, il convient de connaître précisément chacune des sources prépondérantes et d'en estimer la contribution. Les particules atmosphériques étant un mélange de composés solides, liquides et gazeux, elles ont en effet la particularité de contenir l'empreinte de chacune de leur source en plus ou moins grande quantité. Pour parvenir à la dissociation de ces sources, des modèles statistiques sont utilisés à partir de l'analyse chimique complète des particules sur une période longue.

De cette manière, il a été mis en évidence, en Rhône-Alpes et en Franche-Comté notamment, que le niveau de particules relevé sur les stations « trafic » pouvait en partie être dirigé par le niveau de fond particulaire régional. Ce dernier est lui-même très influencé par le chauffage au bois et le transport des masses d'air à plus ou moins longue distance [2]–[4] et peut-être relativement élevé. Tendance confirmée à l'échelle nationale [4]–[6], l'enjeu est maintenant de comprendre le rôle de chacune des sources entrant en jeu sur ces stations, et en premier lieu la principale source, à savoir le trafic. On sait que les émissions par le trafic peuvent être divisées en trois, à savoir l'échappement, l'abrasion et la remise en suspension, seulement leur contribution propre est encore incertaine. Par une analyse plus simple que celle développée dans la suite de ce document, des travaux ont attribué à la remise en suspension, 55% des émissions du trafic sur la station de proximité automobile de Belfort-Octroi en février 2011, mais la source abrasion n'a pas été dissociée des deux autres [4]. De plus, l'impact du salage sur les niveaux de pollution atmosphérique en milieu routier est une question peu renseignée. Cette pratique est soupçonnée jouer un rôle important sur certains dépassements observés en hiver. Si tel est le cas, l'objectif est de le mettre en évidence par la quantification de cette source.

Par une approche statistique robuste, la présente étude, débutée en 2011, a pour but de caractériser au mieux les émissions par le trafic et en particulier la part de la remise en suspension sur une station trafic et de mettre en évidence l'impact du salage sur les dépassements de seuils des PM_{10} hivernaux. Dans le cadre du projet PREQUALIF, piloté par le LSCE et AIRPARIF et financé par l'ADEME, les PM_{10} ont été prélevées un jour sur trois pendant un an sur le site « trafic » d'Auteuil d'AIRPARIF (Bd Périphérique). L'analyse chimique des particules prélevées (carbone total, métaux et anions/cations principalement) a été réalisée par le LSCE et l'IDAEA-CSIC. La base de données considérable constituée dans le projet PREQUALIF sert de point de départ à nos travaux. A l'aide d'un modèle récepteur de type « Posi-

tive Matrix Factorization », largement utilisée par l'US-EPA¹, les sources principales de PM_{10} sur le site ont été statistiquement déterminées (profil chimique) et quantifiées (contribution). En complément, des prélèvements ponctuels de dépôts présents sur la chaussée au niveau de la station de mesure ont été réalisés (25-26/03/2013) avec l'IDAEA-CSIC. Ce dernier est à l'origine de l'appareil spécifique utilisé. Ces échantillons ont été analysés afin de connaître le profil potentiel des particules issues de la remise en suspension. De même, des échantillons de sel de route utilisé par la mairie de Paris pour les opérations de salage ont été recueillis et analysés afin de contraindre la source salage. Une deuxième approche statistique a alors été menée utilisant le modèle SoFi (Source Finder), développé par le Paul Scherrer Institute. Basé également sur le même algorithme que la PMF, ce modèle, dit hybride, permet d'introduire en amont du traitement des profils de sources connus dont on recherche la contribution. Le modèle encore en cours de développement, est utilisé ici dans un but différent de celui pour lequel il a été conçu et ne possède donc pas tous les garde-fous statistiques de la méthode précédente. La méthode est donc moins robuste actuellement, il conviendra de vérifier les résultats de cette étude avec les résultats publiés par la suite par le LCSQA et l'INERIS, partenaires de ce projet et coordinateurs pour le projet PREQUALIF de l'analyse des sources.

1 US Environmental Protection Agency

1 - Approche statistique : modèle hybride récepteur PMF

1.1 - Pourquoi cette méthode ?

Les particules de part leur processus de formation (nucléation, condensation et coagulation), sont un mélange complexe de polluants solides, liquide et gazeux dont il est très difficile de dissocier les sources (naturelles/anthropiques, locales/régionales/transfrontalières, émissions directe/produits de réactions chimiques). Or ce cocktail de polluants représente un risque sanitaire avéré (programmes européens CAFE en 2001-2004, APHEKOM en 2008-2011), classé cancérigène en 2013 par le CIRC². Réduire efficacement cette pollution nécessite cependant d'identifier ses sources au mieux et de quantifier leurs contributions afin de pouvoir agir à l'émission. Pour cela, plusieurs approches existent. Les méthodes déterministes basées sur les inventaires d'émissions sont les plus répandues, notamment dans la prévision de la qualité de l'air. Seulement les cadastres d'émissions, établis à l'échelle nationale par le CI-TEPA ne sont pas exhaustifs et ne permettent pas une modélisation fine des niveaux de particules. D'autre part, ces méthodes impliquent une bonne connaissance des processus de transformations physico-chimiques des polluants dans l'air, ce qui n'est pas toujours le cas, notamment pour les particules.

Pour une analyse plus fine des origines de la pollution particulaire en un point, une autre approche consiste à centrer l'analyse sur le suivi de la composition chimique des particules, qui contient une trace de chacune des sources intervenant dans la formation des particules. Le niveau de particules est ainsi représenté comme une combinaison linéaire de sources locales et régionales. La contribution de chacune d'elles est déterminée statistiquement en respectant le principe de conservation de la masse. Une telle discrimination des sources de pollution en un site récepteur s'appuie sur le suivi de marqueurs de pollution (traceurs/indicateurs de sources et/ou rapports caractéristiques de concentrations d'espèces).

Pour que l'étude soit robuste, la période d'échantillonnage doit être relativement longue (au moins une centaine d'échantillons), afin d'intégrer au mieux les variations temporelles des sources. Cette approche, s'appuyant sur l'observation fine en un point, est qualifiée de modèle récepteur. Sur cette base, deux méthodes sont couramment utilisées pour la quantification des sources, à savoir les modèles CMB (*Chemical Mass Balance*) et PMF (*Positive Matrix Factorization*). Leur principale différence est la nécessité pour le premier de connaître les profils chimiques des sources principales influençant le site récepteur. Or ces données pour la plupart des sources sont difficiles à obtenir. C'est pourquoi, notre choix s'est orienté vers la deuxième approche (PMF). A partir de la matrice de concentrations des espèces chimiques mesurées sur chaque prélèvement de particules et de la matrice d'incertitude associée à ces mesures, ce modèle détermine statistiquement les profils chimiques de sources et leur contribution sur la concentration des espèces mesurées en fonction du temps. Le nombre de sources à discriminer est au préalable entré dans le modèle par l'analyste. L'inconvénient principal de la méthode est la quantité de données à recueillir – et donc du coût – pour un résultat robuste. Compte tenu du nombre d'inconnues, la résolution du système doit se baser sur un nombre conséquent de prélèvements étalés dans le temps. D'autre part, l'analyse des sources et de leur contribution proposées par le modèle requiert une bonne connaissance des sources majeures présentes en général en pollution atmosphérique, afin de pouvoir vérifier la cohérence des résultats.

Enfin, le modèle SoFi (Source Finder) développé par le Paul Scherrer Institute permet de combiner ces deux approches (PMF et CMB) : définir des sources tout en laissant le modèle libre d'en proposer d'autres. Utilisant le même algorithme que l'approche PMF, cet outil permet d'introduire des profils de sources connus. Les meilleurs résultats correspondent aux combinaisons de sources minimisant la différence entre les profils de sources trouvés et ceux introduits. Cette méthode permet ainsi d'orienter le résultat à trouver. Plus le profil chimique de deux sources se ressemble, plus il est difficile de les dissocier avec une PMF simple. Dans notre cas, les particules induites par la remise en suspension sont proches des particules trafic plus globales (abrasion et échappement). L'idée est donc d'utiliser le profil des dépôts sur la chaussée pour forcer leur dissociation. De même, le profil chimique des sels de routes est très proche de celui des sels marins. Pour les distinguer, le profil du sel de salage utilisé à Paris sera introduit comme contrainte de source.

Le coût d'investigation d'une telle étude (environ 30k€) reste très important, donc difficile à envisager de manière pérenne pour un réseau de mesures. En revanche, cet outil est particulièrement adapté aux études ciblées telles que celle menée ici pour l'estimation de la remise en suspension des particules par le trafic.

1.2 - Principe détaillé de la méthode PMF USEPA

La démarche généralement utilisée en analyse statistique est de représenter au mieux par une régression linéaire les variations des espèces observées. Pour cela, le modèle PMF USEPA s'appuie sur une analyse factorielle multi-variable qui décompose, comme suit, la matrice des données observées en deux matrices, un facteur contribution et un facteur profil de sources [8] :

$$i \in [1;n] \text{ et } j \in [1;m], \quad X = G \times F \Rightarrow x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} \cdot f_{kj}$$

avec X la matrice (n,m) de chaque concentration x_{ij} de l'espèce j dans l'échantillon i ,

G la matrice (n,p) de chaque contribution g_{ik} de la source k sur la masse de l'échantillon i ,

F la matrice (p,m) de chaque concentration f_{kj} de l'espèce j dans la source k ,

p le nombre de sources déterminées au préalable,

n le nombre d'échantillons,

m le nombre d'espèces suivies.

La combinaison linéaire qui s'ajuste le mieux à l'observation sur site peut être trouvée en testant toutes les combinaisons linéaires GF possibles. Le principe pour les départager sera ensuite de chercher à minimiser l'écart entre chacune des combinaisons possibles et l'observation. Cependant, les incertitudes liées aux mesures propres à chaque espèce et à chaque échantillon (instrument, variations du flux, pesée et blanc des filtres...) est en partie responsable de l'écart. Or c'est bien l'erreur statistique que nous cherchons à minimiser dans le modèle PMF. C'est pourquoi, l'écart entre modèle et réalité, encore appelé résidu, est noté comme le produit de l'incertitude de la mesure et du résidu statistique :

$$e_{ij} = q_{ij} \cdot u_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} \cdot f_{kj}$$

$$i \in [1;n] \text{ et } j \in [1;m], \quad q_{ij} = \frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} \cdot f_{kj}}{u_{ij}}$$

où e_{ij} est l'écart total entre les concentrations réelle et modélisée d'une espèce j pour un échantillon i

u_{ij} est l'incertitude liée à la mesure d'une espèce j pour un échantillon i

q_{ij} est le résidu statistique d'une espèce j pour un échantillon i

Finalement le système sera résolu en cherchant à minimiser le facteur Q suivant. C'est plus généralement le principe de la **méthode des moindres carrés**.

$$i \in [1;n] \text{ et } j \in [1;m], \quad Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m q_{ij}^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} \cdot f_{kj}}{u_{ij}} \right)^2$$

Pour évaluer la stabilité de la solution, le calcul est réitéré plusieurs fois en utilisant différentes matrices de données générées à partir de la matrice initiale (inversion des colonnes et/ou des lignes). Les résultats obtenus doivent être similaires (stabilité des solutions = robustesse du choix final).

1.3 - Principe détaillé de la méthode SoFi (Source Finder)

Bien que non disponible au travers de l'US EPA PMF 3.0, le logiciel ME-2 permet de contraindre certaines sources dès lors que l'opérateur est certain de leur présence et est à même de fournir leur profil chimique comme données d'entrée du modèle. Jusqu'à récemment, seuls quelques experts du logiciel ME-2 à travers le monde, étaient capables d'exploiter cette possibilité à l'aide de codes de programmation développés par leur soin [9]. Afin de permettre à l'ensemble de la communauté scientifique de bénéficier de ce type d'optimisation, l'équipe d'André Prévôt du Paul Scherrer Institute (PSI, Viligen, Suisse) a entrepris de développer une interface permettant d'automatiser la création des codes de programmation nécessaires à la génération de contraintes sur le logiciel ME-2. Ce dernier outil, du nom de SoFi (pour "Source Finder"), est actuellement en phase de tests par différents laboratoires de recherche européens, dont l'INERIS. Ce dernier a proposé d'utiliser SoFi sur la base de données exploitées dans le présent rapport en apportant des contraintes sur les sources « sel de route » et « remise en suspension » (à l'aide des résultats des prélèvements détaillés au chapitre 2) et "sel de mer" (à l'aide des profils décrits dans la littérature). Seulement, le logiciel mis en accès libre par le Paul Scherrer Institute est en cours de développement. Deux étapes clés de la méthode PMF USEPA 3.0 ne sont pas encore introduites dans le processus de calcul, à savoir la fermeture du calcul par la masse des particules et l'étape de test de la stabilité des solutions.

1.4 - Les espèces analysées et indicateurs de sources

Pour que l'analyse soit fiable, il est nécessaire d'appréhender la composition chimique des particules dans sa globalité. Pour ce faire, les espèces analysées doivent se rapprocher de la masse totale des particules prélevées. Les espèces analysées correspondent donc en premier lieu aux composés majoritaires connus des particules, à savoir le carbone-suie, la matière organique, certains anions et cations (en particulier chlorure, nitrate, sulfate, ammonium), les sels marins et les poussières minérales. Ces composés expliquent environ 80-90% de la masse [6]. Leur proportion varie en fonction du temps, du milieu et des sources. En second lieu, afin d'améliorer la discrimination et l'identification des sources, il est utile d'ajouter à ces espèces, des traceurs particuliers de sources issus de la littérature, tels que les éléments traces métalliques. En effet, parmi les métaux, l'ensemble aluminium, calcium, fer, titane sera typique des poussières terrigènes. Le baryum, le cuivre, le manganèse, le nickel, le vanadium, le chrome, l'étain, le cadmium, l'antimoine sont retrouvés dans les émissions routières (essences, usure des plaquettes de freins, des pneus, de la route...). Les sulfates et les nitrates, composés oxydés, seront témoins des sources secondaires mais également des sels marins lorsqu'ils sont accompagnés de chlorure, de sodium et/ou de magnésium et de strontium. Enfin le Lévo-glucosan (sucre), les oxalates et l'ion potassium indiquent la contribution de la combustion de la biomasse, reconnue comme importante dans la pollution particulaire [5].

2 - Présentation de la campagne de mesure

Trois types de données ont été recueillis dans cette étude :

- la composition chimique des particules prélevées en continu sur un site « trafic » pendant 1 an de mars 2012 à avril 2013 (projet PREQUALIF) pour la détermination statistique des sources,
- le profil chimique des prélèvements ponctuels des dépôts atmosphériques sur le BP de nuit pour définir le profil de la source « remise en suspension »,
- le profil chimique des prélèvements de « bouillies de sel » (mélange saumur/sel) utilisés pour le salage des routes par la Mairie de Paris pour connaître le profil de la source « salage » ainsi que l'historique des interventions de salage sur la saison hivernale (11/12 – 04/13).

2.1 - Prélèvements en continu des particules atmosphériques pendant 1 an sur le site de Porte d'Auteuil

Cette campagne d'un an a fait partie intégrante du réseau de mesure spécialement mis en place pour une étude financée par l'ADEME sur l'évaluation de la ZAPA IdF (étude PRE-QUALIF³), devant se terminer courant 2014. L'objectif étant de recueillir une base de données importante en site trafic, le prélèvement de particules atmosphériques a été effectué un jour sur trois entre mars 2012 et avril 2013, soit au total **114 échantillons** exploitables. Ces prélèvements ont été effectués au niveau de la station AIRPARIF « trafic » à Porte d'Auteuil à proximité du Boulevard Périphérique (sens intérieur). A ce niveau, l'axe routier est composé de 2x4 voies et le trafic, deux sens cumulés, est de 246 439 véh/jr (Mairie de Paris, 2004). La station de mesure est située à 3,5m du milieu de la première voie de circulation et les prélèvements sont effectués à 2-3m de hauteur.



Illustration 1: Localisation de la station de mesure de proximité trafic à Porte d'Auteuil

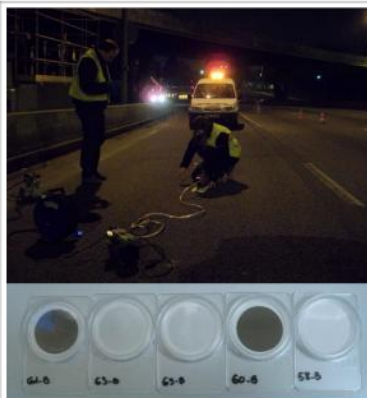
2.2 - Prélèvements des dépôts atmosphériques sur la chaussée en différents sites trafic

Les prélèvements de dépôts atmosphériques permettent d'obtenir un profil chimique de la source « remise en suspension » afin de contraindre l'analyse statistique PMF. Le nombre d'échantillons à recueillir est donc bien moins important. Pour recueillir ces dépôts, la chaussée est aspirée sur 3*0,5m² de surface à un débit de 25L.min⁻¹ et les particules ainsi prélevées sont séparées selon leur granulométrie. L'instrument utilisé a été développé à l'Institut des Science de la Planète « Jaume Almera » (IDAEA-CISC) à Barcelone en Espagne par Amato et al [9]–[11].

Les prélèvements sur chaussée ont été réalisés après au moins trois jours sans précipitation. En effet, la pluie (ou la neige) lessive la chaussée et élimine les dépôts.

3 L'étude PREQUALIF est coordonnée par le LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement) et AIRPARIF et associe divers partenaires dont l'INERIS et le CETE IF.

Bd Périphérique – station trafic
Porte d'Auteuil



3 filtres prélevés par voie de circulation (4) pendant de 15 minutes sur une surface de 0,5m² chacun + 1 filtre prélevé sur le bas-coté.

2.3 - Analyse sur les filtres

Les filtres obtenus à l'issu de ces différents prélèvements ont été analysés en laboratoire, afin de caractériser la composition chimique des particules prélevées.

Ont été analysés :

- les espèces ioniques par chromatographie ionique : nitrate (NO_3^-), les sulfates (SO_4^{2-}), les chlorures (Cl^-) et l'ammonium (NH_4^+)⁴,
- les métaux traces par ICP-MS : aluminium (Al), Calcium (Ca), fer (Fe), potassium (K), magnésium (Mg), sodium (Na), baryum (Ba), cuivre (Cu), manganèse (Mn), nickel (Ni), phosphore (P), strontium (Sr), titane (Ti), vanadium (V), zinc (Zn), chrome (Cr), étain (Sn), Antimoine (Sb), lanthane (La)⁵,
- la matière carbonnée totale sans discrimination de la matière organique et du carbone-suie en raison de la noirceur des filtres induisant une mauvaise séparation de ces derniers,
- les oxalates,
- le levoglucosan sur les filtres d'hiver uniquement (du 09/10/12 au 02/04/13)

Ces analyses ont été réalisées à l'issu des prélèvements par le LSCE et l'IDAEA-CISC.

3 - Analyse PMF USEPA sur la station d'Auteuil

3.1 - Profil chimique moyen des particules mesurées à Auteuil

Les espèces analysées sur les particules atmosphériques prélevées sur la station trafic de Porte d'Auteuil représentent au total 70 % des PM_{10} . Les 30% restant sont composés en grande partie d'atomes d'oxygène présents au sein de la matière organique et d'oxydes métalliques, qui ne sont pas analysés et/ou quantifiables, et d'eau.

- 4 Les ions K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ont été exclus car redondants avec les données métaux équivalents, ainsi que les ions phosphates (PO_4^{3-}) du fait de l'incohérence des valeurs.
- 5 Le plomb (Pb)... ont été mesuré mais supprimés de la base de données car incohérents.

3 - Analyse PMF USEPA sur la station d'Auteuil

3.1 - Profil chimique moyen des particules mesurées à Auteuil

Les espèces analysées sur les particules atmosphériques prélevées sur la station trafic de Porte d'Auteuil représentent au total 70 % des PM_{10} . Les 30% restant sont composés en grande partie d'atomes d'oxygène présents au sein de la matière organique et d'oxydes métalliques, qui ne sont pas analysés et/ou quantifiables, et d'eau.

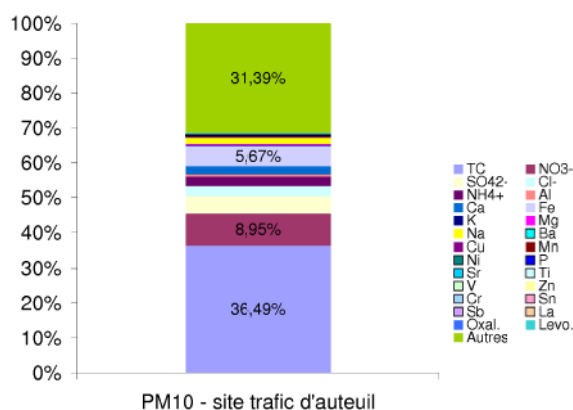


Illustration 2: Composition chimique moyenne des PM_{10} prélevées

Parmi les espèces analysées, la matière carbonée totale représente la part la plus importante des PM_{10} , soit 36,5 %. Les nitrates (NO_3^- , 8,95%), le fer (Fe, 5,67%) et les sulfates (SO_4^{2-} , 4,95%) arrivent ensuite, puis les ions chlorure (Cl^- , 2,87%) et ammonium (NH_4^+ , 2,72%). Enfin vient le calcium (Ca, 2,36%) et le sodium (Na, 1,75%), le reste des composés, à savoir les métaux et les traceurs biogéniques contribuant chacun pour moins de 1 % de la masse. Ces derniers, utilisés comme traceurs, vont permettre d'améliorer la dissociation des sources.

La composition moyenne des PM_{10} décrite ci-dessus est par ailleurs cohérente avec les mesures faites lors d'études précédentes [2,12], notamment celle menée par AIRPARIF en 2010 sur une station urbaine parisienne et sur la station trafic d'Auteuil [13].

3.2 - Application du modèle PMF : 7 sources déterminées

La solution résultant de l'analyse PMF permettant le mieux d'expliquer le niveau de PM_{10} ⁶ est composée de 7 de sources, dont les profils chimiques moyens sont détaillés plus bas. Comme le montre le graphique 3, la PMF compense bien la part de masse indéterminée en la distribuant sur les différents facteurs. Ainsi la corrélation entre les PM_{10} mesurées par le TEOM et les PM_{10} reconstituées en faisant la somme des concentrations des sources est bonne. La pente se rapproche de 1 avec un coefficient de régression élevé ($R^2 = 0,88$).

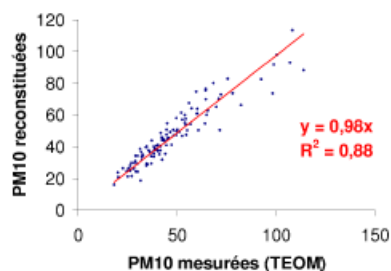


Illustration 3: Corrélation entre les concentrations en PM10 mesurée et reconstituées par le modèle (somme des concentrations des sources)

6 La meilleure solution est celle dont le facteur Q est minimum (cf. paragraphe 1.2).

Au regard des connaissances actuelles sur les sources de particules, leur contribution locale/régionale et sur leurs indicateurs, chacune des sources a été associée à des sources ou phénomènes de pollution connus. Les sources 1, 2 et 7, contribuant respectivement à 32, 33 et 1,2% de la masse des PM₁₀, sont identifiées comme étant des sources trafic, les sources 3 et 4, représentant 11 et 14% des PM₁₀, sont des sources dites secondaires, en d'autres termes issu de réactions atmosphériques, la source 5 (7% de la masse des PM₁₀) correspond aux sel marins (import océanique/salage) et la source 6 (1,6% de la masse des PM₁₀) est la combustion de la biomasse (chauffage au bois, brûlage de déchets verts...). La détermination de ces sources sont expliquées dans les paragraphes suivants.

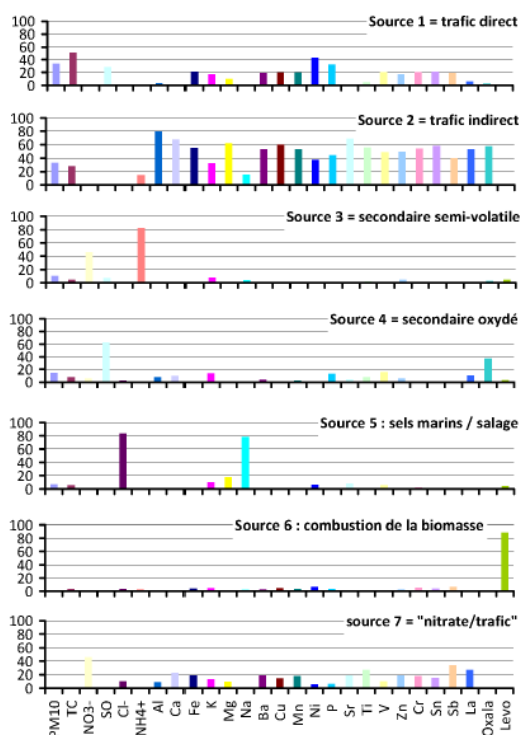


Illustration 4: Contribution de chaque source déterminée par le modèle PMF USEPA 3.0 sur la concentration de chaque espèce à Porte d'Auteuil

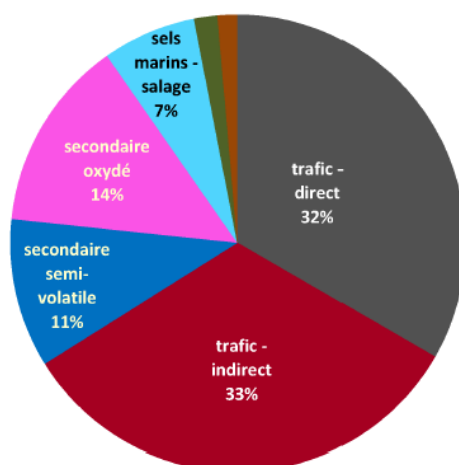


Illustration 5: Contribution des 7 sources déterminées par le modèle PMF USEPA 3.0 sur la masse des particules à Porte d'Auteuil

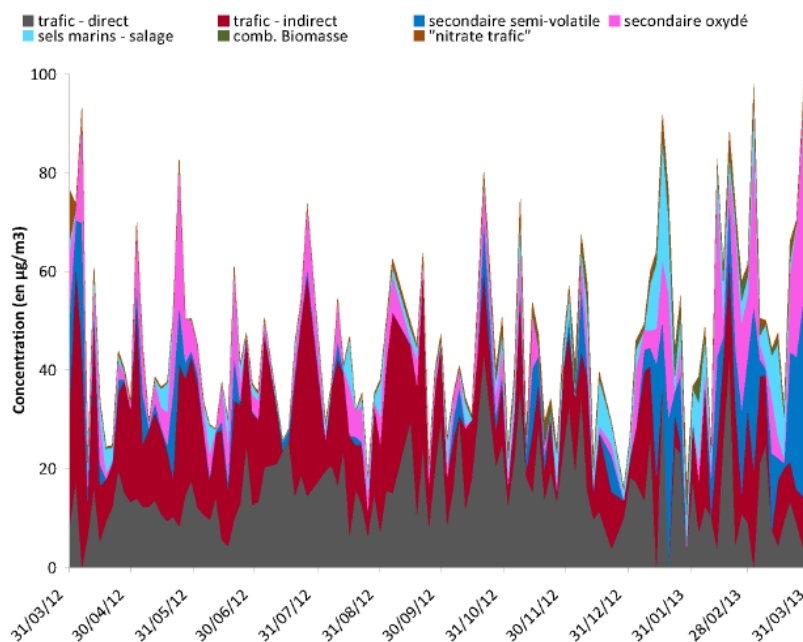


Illustration 6: Variations temporelles de la concentration des sources déterminées par le modèle PMF USEPA 3.0 sur le site d'Auteuil

3.2.1 - Les sources 1, 2 et 7 = sources trafic

Les sources 1 et 2, majoritaires (33% de la masse des PM₁₀ chacune), sont liées au trafic. Elles sont toutes deux composées de carbone et de métaux, signe d'émission routière, mais dans des proportions différentes (fer, baryum (plaquette de freins), cuivre (véhicule), manganèse (essence), nickel (fuel lourd), phosphore mais également de vanadium (lié au nickel), de zinc, de chrome, d'étain, de l'antimoine (plaquette de freins)). La source 1 est plus riche en carbone (échappement) que la source 2, et inversement pour les métaux. De plus, on retrouve dans cette deuxième source la présence d'aluminium, de calcium et de titane issu des émissions terrigènes. Il semble, donc que la source 1 correspondent à une source de « trafic direct » (échappement des véhicules) tandis que la seconde est attribuable à une source de « trafic indirect », à savoir la remise en suspension par le trafic des dépôts sur la chaussée. Par ailleurs, en cohérence avec le comportement du trafic, ces deux sources ne présentent pas de forte dépendance aux variations saisonnières, bien que la source trafic indirect semble légèrement plus élevée sur les 6 premiers mois de printemps-été que sur les mois d'automne-hiver (figure 8). Cette source est en effet en principe plus importante les jours de temps sec et doux, propices à l'évaporation de l'eau sur la route.

Parmi les composés de ces 2 sources apparaît cependant le potassium en proportion importante, notamment dans la source « trafic-indirect ». Or le potassium, sous sa forme ionique

notamment (K^+) est fortement émis lors de la combustion de la biomasse (chauffage au bois, brûlage des déchets verts...), identifiée comme la source 6 [5]. Il se pourrait que la contribution du chauffage bois soit sous-estimée au profit des sources trafic.

Malgré cela, la contribution du trafic calculée ici est relativement cohérente avec les résultats obtenus sur cette même station en 2010 [13]. En effet, cette précédente étude sur l'origine des particules en Ile-de-France, menée par AIRPARIF et le LSCE, associait 46% de la masse des PM_{10} au trafic (sans distinction d'émissions directes ou indirectes) sur la station porte d'Auteuil, selon la méthode dite « Lenshow ». Sur la fraction $PM_{2,5}$, les deux méthodes (Lenshow vs. PMF) ont ensuite été comparées : dans les deux cas, la contribution du trafic s'élevait à environ 45%. Cependant, seuls 3 métaux avaient été intégrés dans l'analyse PMF, à savoir le fer, le cuivre et le vanadium. Nombre de traceurs métalliques, notamment ceux associés à la remise en suspension n'ont donc pas été pris en compte, il est probable que la source trafic ait été sous-estimée. Les 60% estimés dans l'étude présente ne sont donc pas aberrants.

D'autre part, des mesures similaires ont été réalisées au niveau de la rocade sud de Grenoble par le LGGE et l'IFSTTAR et montrent une contribution de 35% du trafic (dont 17% pour la remise en suspension) par analyse PMF [14]. Le trafic étant plus faible qu'à Auteuil (Grenoble, Eschirrolle : 2x2voies, 90000veh/jour ; Paris, Auteuil : 2*4voies 250000veh/jour), il est logique que les contributions trafic sur le niveau des PM_{10} soient plus faibles. Cependant, en proportion, la remise en suspension représente également la moitié de la source trafic totale.

Par ailleurs, les prélèvements effectués sur la chaussée sur le BP au niveau de la station trafic permettent de confirmer l'identification de la source trafic-indirect. En effet, le profil chimique des particules déposées sur la chaussée est très proche de celui établi par la PMF USEPA 3.0 dans la source trafic-indirect. Il s'éloigne par contre de celui de la source de trafic-direct, à 90% composée de TC.

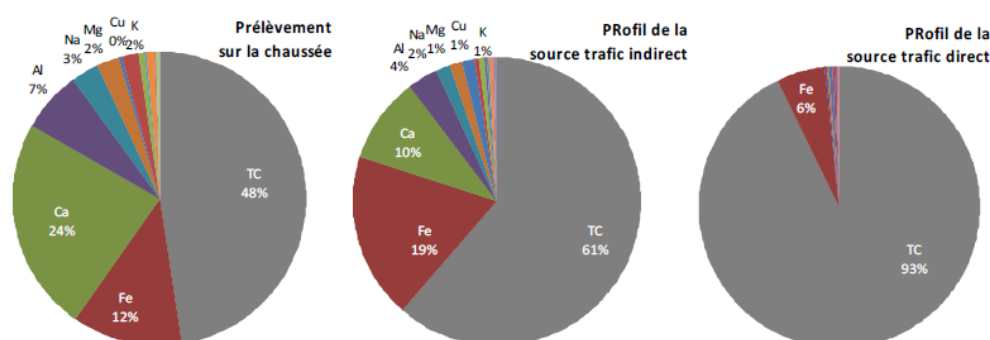


Illustration 7: Profil chimique du prélèvement sur chaussée et des sources trafic indirect et direct définies par le modèle PMF USEPA 3.0 à Auteuil

Une troisième source semble liée au trafic du fait de sa composition en métaux, à savoir la source 7. Celle-ci contribue très peu à la masse des PM_{10} , seulement 1,2%. Elle est composée en plus des métaux, de nitrates (NO_3^-) et de chlorures (Cl^-). Elle apparaît principalement durant les mois d'hiver. Cette source se rapproche donc de la source 3 de particules secondaires semi-volatiles. Elle représente certainement la part des particules secondaires semi-

volatiles qui se forment à partir des émissions par le trafic du NO_2 mais n'est pas couramment observée.

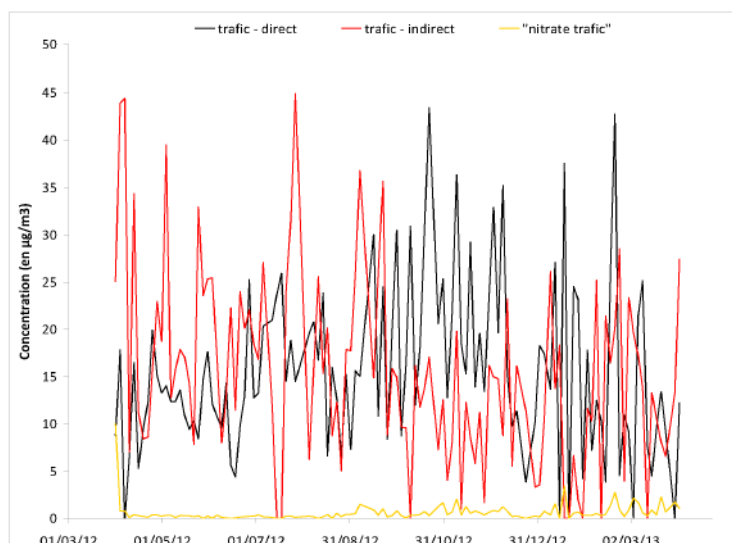


Illustration 8: Variations temporelles des sources de trafic définies par le modèle PMF USEPA 3.0 à Auteuil

3.2.2 - Les sources 3 et 4 : les particules secondaires

Les sources de particules secondaires ont une contribution non négligeable sur le niveau de particules, 10 à 15% chacune sur la station trafic d'Auteuil. Elles se distinguent des autres sources par leur caractère oxydé, témoin du vieillissement des particules secondaires. Il est cependant difficile de remonter à toutes leurs sources primaires.

La source 3, riche en ammonium (NH_4^+) et en nitrate (NO_3^-), est souvent attribuée à une source de particules secondaires semi-volatiles. Ces deux espèces se retrouvent dans les particules sous forme de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), espèce semi-volatile formée dans l'atmosphère à partir des précurseurs gazeux que sont l'ammoniac (NH_3) et l'acide nitrique (HNO_3). L'ammoniac est principalement lié à l'agriculture, mais est émis également par le trafic dont la contribution pourrait être sous-estimée (PNSE2). L'acide nitrique (HNO_3) est quant à lui formé dans l'atmosphère à partir de l'oxydation des NO_x , eux-mêmes principalement émis par le trafic, mais aussi à partir des sols fertilisés.

La source 4 est issue de réactions secondaire, qui mettent en jeu des composés soufrés. Elle est en effet composée de sulfates que l'on trouve dans l'atmosphère sous forme de sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Les espèces soufrées sont principalement émises par l'activité humaine (combustions et industrie) et les océans. Ces espèces sont généralement oxydées en dioxyde de soufre (SO_2), puis en acide sulfurique (H_2SO_4), gaz très hydrosoluble pouvant être rapidement lessivé ou se retrouver sous forme particulaire.

Ces deux sources sont particulièrement visibles durant les mois d'hiver et de printemps du fait d'une part des conditions climatiques hivernales (stabilité de l'atmosphère, température et

humidité faible) donc propice à la condensation des espèces semi-volatiles et d'autre part des activités agricoles au début du printemps (épandage et fertilisation)[15].

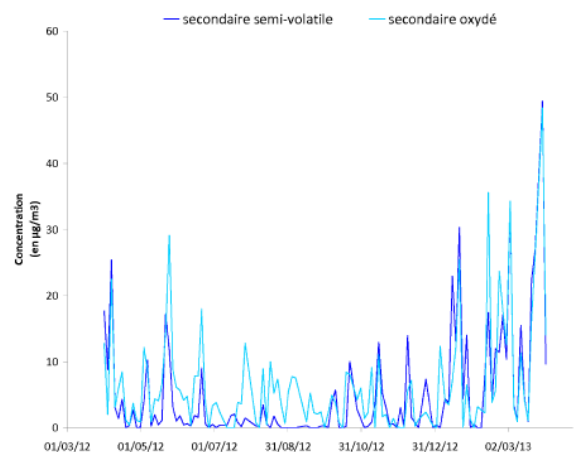


Illustration 9: Variations temporelles des sources "secondaires" définies par le modèle PMF USEPA 3.0 à Auteuil

3.2.3 - Source 5 : les sels marins / salage des routes

La source 5, exclusivement composée de sodium et de chlorure, est identifiée comme la source de sels marins. Elle représente en moyenne 7% de la masse des PM₁₀ sur la station trafic d'Auteuil et est due aux apports océaniques et au salage des routes en hiver. Cependant, il est très difficile de dissocier la contribution propre de chacune de ces sources, du fait de la similarité de leur profil chimique. Des données complémentaires sont nécessaires, à savoir les dates de salage (mairie de Paris) et la provenance des masses d'air (rétrotrajectoires calculées par le Modèle HYSPLIT de la NOAA⁷) pendant les périodes de forte contribution de la source « sel marin ». Ces données figurent en annexe.

Au regard des dates de salage du boulevard périphérique durant l'hiver 2012-2013 fournies par la mairie de Paris (points rouges sur les graphiques ...), les deux plus grands pics de la contribution des « sels marins », à savoir ceux du 17/01/2013 et du 15/03/2013 semblent être liés au salage des routes.

- Pour le premier (prélèvement du 12 au 20/01), le salage du BP a eu lieu les 13, 14, 15, 18, 19 et 21 janvier et la concentration de la source « sel marins » a augmenté considérablement jusqu'au 17/01 (max = 25µg/m³) pour diminuer à nouveau (15,5µg/m³ du 17 au 20/01 et 3µg/m³ du 20 au 23/01). En parallèle, des dépassements du seuil réglementaire ont été observés les 12, 15, 17, 18, 19, 20, 21 et 22 janvier. Avant salage, le niveau des PM₁₀ était donc déjà haut. L'Ile-de-France était à ce moment-là sous influence des vents d'Ouest à Nord Ouest. Cependant, à partir du 13/01 les vents ont tournés (vent d'Est), laissant penser que la forte contribution des

sels marins à partir de cette date était majoritairement due au salage. Sur 5 dépassements (15, 17, 18, 19 et 20/01), le salage du BP participe d'un quart du niveaux des PM₁₀.

- Le deuxième pic relevé entre la 12 au 21 mars : le maximum atteint en concentration est de 19µg/m³ et la contribution du sel marin sur ces prélèvements est de 20 % du 9 au 12/03, de 40 % du 12 au 15/03 et de 20 % du 15 au 18/03. Le salage du BP a effectivement eu lieu les 11, 12 et 13/03, seulement à cette période, les PM₁₀ diminuant, l'augmentation du sel marin dans les particules a eu un impact limité. Seuls trois dépassements du seuil des PM₁₀ ont été observés (11, 12 et 16/02). De plus, les masses d'air durant cette période ont tournés (Nord, de l'Ouest et un peu Est). Il est possible que l'importante contribution des sels marins sur cette période soit le résultat des deux sources cumulées.

⁷ Le modèle est disponible sur le site : http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php

L'impact des autres périodes de salage de la route (6 et 12/12, le 25 et 26/01, les 8, 9, 13, 23 et 25/02) est peu visible (graphique...). De faibles pics ($6-7\mu\text{g}/\text{m}^3$) apparaissent, mais la contribution du salage sur la masse des particules reste inférieure à 10 %.

Par ailleurs, pendant la période hivernale (concurrence entre les deux sources), trois filtres montrent une contribution importante des sels marins : celui du 17 décembre, celui juste avant le pic du 17 janvier et celui du 4 février. Les masses d'air durant ces prélèvements étaient d'origine océanique (Atlantique et Manche), ce qui peut amener à modérer l'impact du salage sur le pic du 17 janvier. La provenance des masses d'air durant les prélèvements du 17/01 et du 20/01 était par contre continentale (Nord-Est / Est).

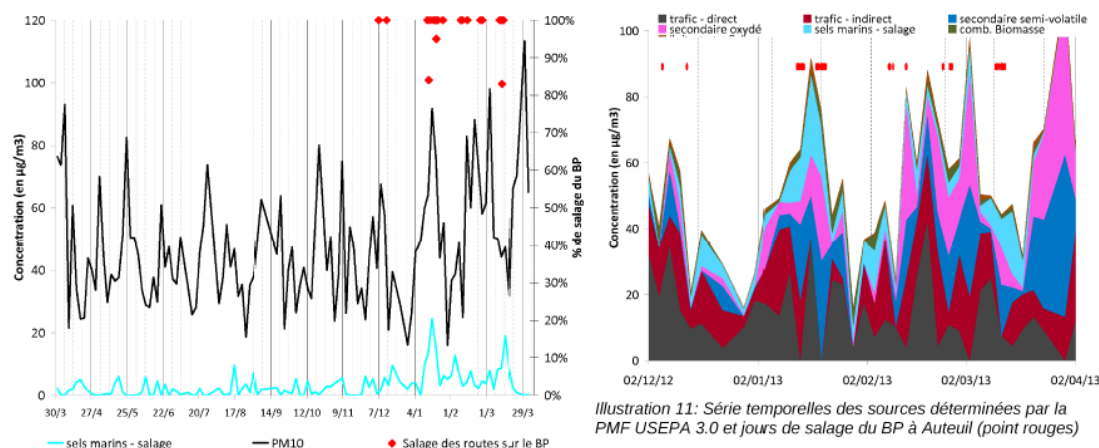


Illustration 10: Variations temporelles de la source de sels déterminée par le modèle PMF USEPA 3.0 (en bleu), concentration en PM10 (noir) et jours de salage du BP à Auteuil (points rouges)

Illustration 11: Série temporelle des sources déterminées par la PMF USEPA 3.0 et jours de salage du BP à Auteuil (point rouges)

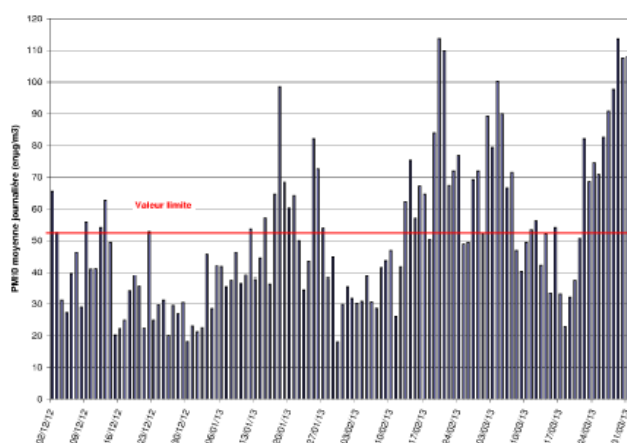


Illustration 12: Moyenne journalière des PM10 à Auteuil entre mars 2012 et avril 2013 et dépassement des seuils

3.2.4 - Source 6 : la combustion de la biomasse

La source 6 composée essentiellement de lévoglucosan est identifiée comme la contribution du chauffage au bois sur le niveau de particules. En effet, le lévoglucosan est un traceur biogénique de cette source, et est intégré dans les analyses pour cette raison. A l'issue de cette analyse, la contribution de cette source est faible (1,6%), alors qu'elle avait été estimée à 20% durant la période hivernale en Ile-de-France en site urbain de fond par Favez et al. ([12], [5]). Trouver une valeur plus faible sur un site trafic n'est pas étonnant, compte tenu de la proximité du trafic, mais il est possible que l'analyse PMF USEPA 3.0 menée dans le cadre de cette étude sous-estime cette source. En effet, nous rappelons que le lévoglucosan n'a été mesuré que durant les mois d'hiver (à partir du 12/10/12). Avant, les concentrations, complétées arbitrairement selon les valeurs moyennes connues, étaient de $0,001\mu\text{g}/\text{m}^3$ entre le 01/05 et le 15/09 (période estivale) et à $0,005\mu\text{g}/\text{m}^3$ du 01/04/12 au 01/05/12 et du 15/09/12 au 12/10/12 (période de début de printemps et de fin d'automne). D'autre part, l'autre indicateur de la source combustion de biomasse est l'ion potassium, que l'on ne retrouve pas dans le profil de la source 6 mais qui est présent dans la source de « trafic-indirect ».

3.2.5 - Synthèse

Parmi les 7 sources de particules déterminées sur la station trafic d'Auteuil, il semble que les deux sources majoritaires soit les sources de trafic-direct (émission à l'échappement) et la remise en suspension, chacune contribuant pour 30% de la masse des PM₁₀. Même si la détermination de ces sources au vu des profils chimiques est sans équivoque, compte tenu des connaissances et des prélèvements des particules déposées sur le BP, leur contribution est peut-être majorée au dépend de la source combustion de biomasse notamment. C'est pourquoi il convient de réitérer l'analyse en introduisant le profil chimique des particules prélevées

sur la chaussée du BP comme contrainte, afin d'éliminer les éléments en trop du profil trafic-indirect (potassium notamment).

D'autre part, les présents résultats ne permettent pas de quantifier correctement l'impact du salage du BP sur les niveaux de particules relevés à Auteuil. Les variations de la source « sels marins » ont été étudiées au regard des dates de salage du BP et de l'orientation des masses d'air. Durant l'hiver 2012-2013, sur au moins 5 dépassements, la part du salage est de 25%. Seulement cette conclusion ne peut pas être généralisée à toutes les sorties de salage et à tous les hivers. Contraindre l'analyse statistique avec le profil chimique du sel utilisé pour le salage du BP pourrait également aider à dissocier la pratique de salage des apports océaniques. C'est l'objet de la seconde partie de ce rapport.

4 - Analyse SOFI sur la station d'Auteuil

L'une des principales limites de l'outil USEPA PMF3.0 est de ne pouvoir dissocier des sources présentant des profils chimiques très proches. Ainsi, les sources « sel de mer » et « sel de route » n'ont pas pu être séparées dans le chapitre précédent. De même, la source « remise en suspension » présentant un profil chimique assez proche de l'addition des sources « abrasion » (i.e. résidus d'abrasion des pneus, freins, chaussées, ...) et « émissions à l'échappement », l'outil utilisé ci-dessus ne permet pas une bonne séparation de l'ensemble des sources « trafic automobile ».

Comme détaillé dans ce chapitre, des résultats encourageants ont pu être obtenus avec le modèle SoFi. Néanmoins, dans son état actuel, il n'offre pas encore à l'utilisateur la possibilité de tester la stabilité de la solution choisie, ni de distribuer la masse des espèces non-analysés sur les différentes sources mises en évidence. Ce dernier point est particulièrement pénalisant dans la mesure où les résultats obtenus ne permettent pas de vérifier la fermeture chimique (adéquation entre la somme des contributions identifiées et les mesures PM₁₀ réalisées sur site), sauf à émettre des hypothèses sur la répartition des espèces non-analysées entre les différents facteurs tel que proposé ci-dessous.

4.1 - Contrainte du profil chimique de la remise en suspension

Le profil chimique des particules prélevées sur la chaussée du bd Périphérique au niveau de porte d'Auteuil est majoritairement constitué de carbone (48%), de métaux terrigènes (calcium (24%), fer (12%), aluminium (7%)). Comme vu précédemment, il est très proche du profil de la source trafic indirect défini par le modèle PMF USEPA 3.0.

Profil chimique des prélèvements sur le BP à Porte d'Auteuil			
TC	47,53%	Sn	0,09%
Fe	12,16%	Ti	0,82%
Ca	23,53%	Mn	0,16%
Al	6,68%	P	0,33%
Na	3,05%	Cr	0,05%
Mg	2,49%	Sb	0,03%
Cu	0,47%	Sr	0,05%
K	1,89%	Ni	0,01%
Zn	0,45%	V	0,02%
Ba	0,18%	La	0,00%

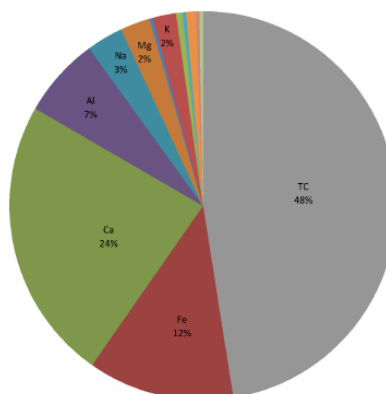


Tableau 1: Profil chimique de la source "remise en suspension" introduit dans le modèle SoFi

4.2 - Contrainte des profils chimiques du sel salage et du sel de mer

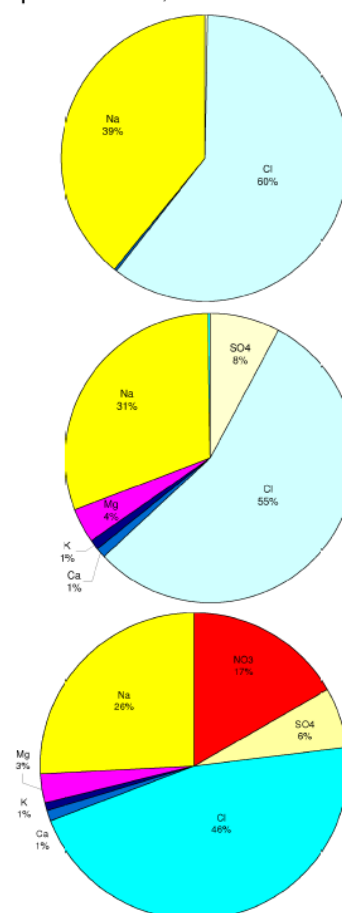
Afin de dissocier la source sel de mer de la source sel de salage, deux profils ont été introduit : les sels de salage et les sels de mers.

- Le profil des sels de salage a été obtenu grâce aux analyses chimiques de sel de salage utilisé par la mairie de Paris. Il est composé à 60% d'ions chlorure et à 39% d'ion sodium, les 1% restant étant des métaux à l'état de trace.
- Le profil des sels marins a été recréé à partir de la composition chimique de l'eau de mer trouvée dans la littérature (colonne 2 du tableau). Le profil chimique est proche du précédent Cl⁻ 55% et Na⁺ 31%), mais contient plus de sulfates (8%) et de magnésium (4%) A l'issu des premières analyses, a été ajouté à ce profil une part des nitrates retrouvée dans les particules et mal expliquée par la PMF (source « nitrate trafic » précédente). Cet ajout est justifié par l'enrichissement des sels de mers lors du transport.

En intégrant ces deux sources dont le profil est quelque peu différent, on force ainsi le modèle à trouver deux sources de sels.

	sel de salage (haut)	sel de mers (milieu)	Sel de mer corrigé (bas)
TC	0,000000%	0,000000%	0,000000%
NO3	0,020924%	0,000000%	20,000000%
SO4	0,296676%	7,749392%	7,749392%
Cl	60,298686%	55,307304%	55,307304%
NH4	0,020924%	0,000000%	0,000000%
Al	0,025929%	0,002851%	0,002851%
Ca	0,144402%	1,187018%	1,187018%
Fe	0,037135%	0,009693%	0,009693%
K	0,061763%	1,129114%	1,129114%
Mg	0,010462%	3,677651%	3,677651%
Na	39,077354%	30,789633%	30,789633%
Ba	0,000115%	0,059869%	0,059869%
Cu	0,000942%	0,002566%	0,002566%
Mn	0,000764%	0,001140%	0,001140%
Ni	0,000042%	0,018816%	0,018816%
Sr	0,001799%	0,038602%	0,038602%
Ti	0,001015%	0,002851%	0,002851%
V	0,000010%	0,005417%	0,005417%
Zn	0,001004%	0,014254%	0,014254%
Cr	0,000052%	0,000570%	0,000570%
Sn	0,000000%	0,002309%	0,002309%
Sb	0,000000%	0,000941%	0,000941%
La	0,000000%	0,000008%	0,000008%
Oxa.	0,000000%	0,000000%	0,000000%
Levo	0,000000%	0,000000%	0,000000%

Tableau 2: Profils chimiques des sels de salage et des sels de mers



4.3 - Résultats des profils de sources SOFI

Le modèle SoFi a été exécuté plusieurs fois en changeant les paramètres d'entrée (7 à 10 sources recherchées, avec et sans contrainte sur le sel de mer, modification du profil de sels de mer). Toutes les solutions proposées séparaient les émissions par le trafic en trois sources, à savoir l'échappement, l'abrasion et la remise en suspension. L'introduction des deux profils de sels a permis de distinguer de manière cohérente le salage de l'apport océanique. Ces deux points sont déjà une avancée considérable dans le traitement des données des particules et dans l'analyse des sources. Seulement les profils des autres sources proposées par le modèle ne sont pas totalement satisfaisants. De plus, l'absence de test de stabilité et de fermeture chimique rendent la quantification des sources incertaines.

Au regard de toutes les solutions proposées et des résultats précédents obtenus par la PMF, la solution optimale paraît être la somme de 8 sources : 3 sources trafic, à savoir l'échappement, l'abrasion et la remise en suspension, deux sources de sels (salage et apport océanique), la combustion de la biomasse et les deux sources secondaires hivernales (les composés semi-volatils que sont les nitrates d'ammonium, et les composés oxydés soufrés). Compte tenu du manque de test de stabilité, le profil de ces sources présentées ci-dessous correspond à la moyenne des profils des 10 solutions à 8 facteurs données par SoFi. Si les sources contraintes directement ou indirectement (sources de sels et sources trafic) ne souffrent pas trop de cette approximation, les sources secondaires et la combustion de la biomasse s'en voient fortement altérées.

4.3.1 - 3 sources trafic définies : la remise en suspension, l'échappement et l'abrasion

Afin de mieux connaître la source remise en suspension, l'objectif a été de faire tendre le profil de cette source vers le profil chimique des particules déposées sur la route. L'introduction de cette contrainte conduit à la définition non plus de 2 sources trafic comme précédemment (source trafic-direct et source trafic-indirect) mais de 3 sources trafic dont les profils et les séries temporelles sont présentées figures 13 et 14.

La première source, très fidèle au profil introduit, est celle de la remise en suspension. La principale différence avec la source de trafic-indirect définie par la PMF USEPA 3.0 est sa teneur plus faible en carbone totale. La contribution sur la masse des particules s'en verra donc indéniablement diminuée (le TC représentant la majeure partie de la masse des particules). Les métaux sont toujours très représentés mais les traceurs terrigènes (Al, Ca, Ti, Mg) sont plus présents que les traceurs du trafic (Cu, Mn,...). De plus, on voit de manière plus nette son lien avec la météorologie : elle est inversement corrélée à la pluviométrie, donc plus importante par temps sec.

La deuxième source trafic correspond sans nul doute à l'échappement seul. On y trouve la majeure partie du carbone mesuré dans les PM₁₀ et certains métaux, à savoir principalement du potassium, du nickel et du vanadium connus pour être présents à l'échappement (additif du pétrole...). Seulement, par rapport au profil de la source direct obtenue par PMF USEPA, la contribution de cette source sur la teneur en métaux dans les PM₁₀ est beaucoup plus faible, ce qui est plus cohérent avec les émissions à l'échappement connues. La contribution de cette source sur le niveau de PM₁₀ est relativement constante sur l'année, comme l'est le trafic sur le Bd Périphérique.

Enfin la troisième et nouvelle source apportée par le modèle SoFi est la source abrasion. Son profil est proche de la source remise en suspension mais la série temporelle de sa contribution sur le niveau de particules est plus proche de l'échappement. En effet, on retrouve dans cette source une grande part des métaux émis par le trafic du fait des multiples phénomènes d'abrasion automobile. Dans la solution de la PMF USEPA, cette source était répartie entre les deux sources trafic. La distinguer donne une meilleure représentation de l'impact du trafic sur le niveau de particules.

La contribution de chacune d'elle sera discutée dans un paragraphe suivant.

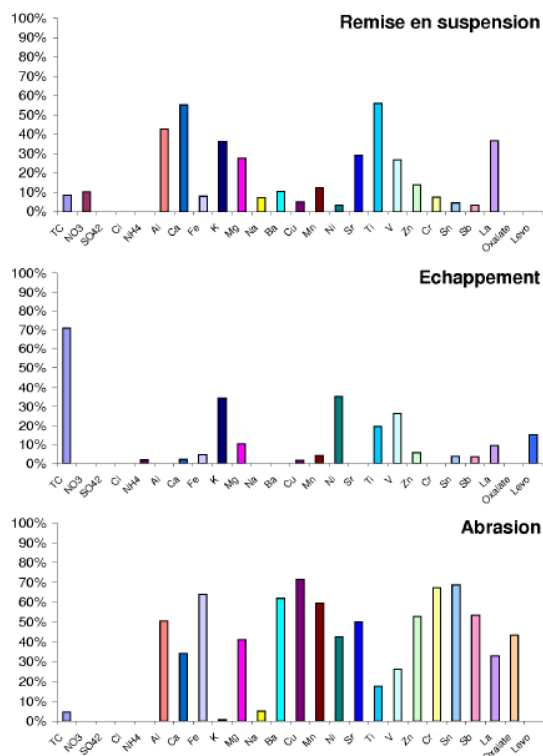


Illustration 14: Contribution pour chaque espèce des 3 sources trafic définies par SoFi à Auteuil

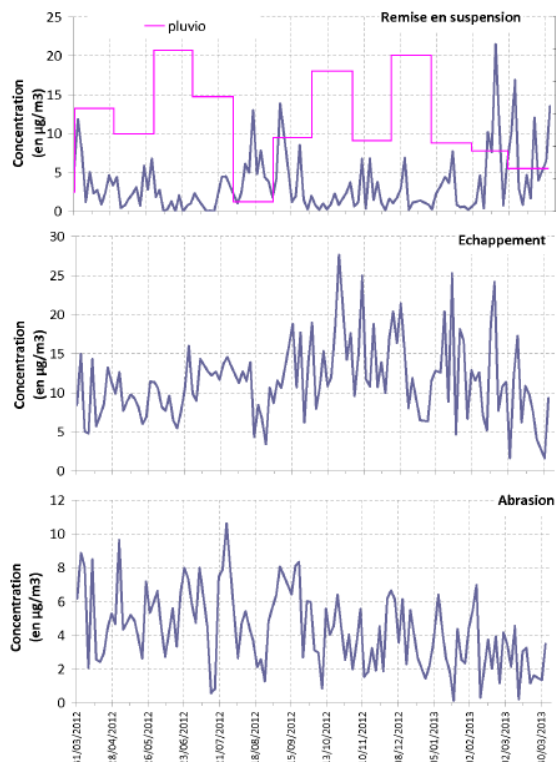


Illustration 13: Série temporelle des trois sources trafic déterminées par SoFi à Auteuil

4.3.2 - 2 sources de sels : sels de mers et sels de route

Les deux profils de sels obtenus en forçant le modèle à trouver deux sources de sels sont très proches des profils introduits. Contrairement aux sources trafic, le bénéfice de la méthode n'est donc pas dans la détermination des sources mais plus dans la série temporelle des contributions associées à ces sources. En effet, la superposition des données temporelles de la source « sels marin » issue de la PMF USEPA et celles des 2 sources de sels issues du modèle SoFi est intéressante. La mise en relation des résultats de la PMF, avec les interventions de salage et l'étude des rétrotrajectoires des masses d'air est ici plus évidente. En période hivernale, les deux pics de sels considérables remarqués dans la première partie (17 janvier et 12 mars) sont effectivement majoritairement expliqués par le sel de route. Seulement, entre ces deux pics, la contribution des apports océaniques est plus élevée ce qui est cohérent avec l'origine des masses d'air. La contribution du sel de route n'est cependant pas négligeable du fait des interventions de salage à répétition. Alors qu'il n'était pas possible entre ces deux pics de les dissocier avec la PMF USEPA, le modèle SoFi y parvient et met en évidence l'impact du sel de route. Par contre, la solution n'est pas parfaite : hors de la période hivernale, la contribution des sels de route, bien que faible par rapport à celles des sels de mers, n'est pas totalement nulle.

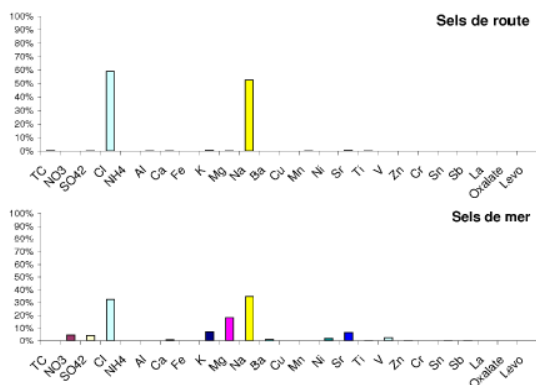


Illustration 15: Contribution des sources de sels déterminées par SoFi pour chaque espèce mesurée dans les PM10 à Auteuil

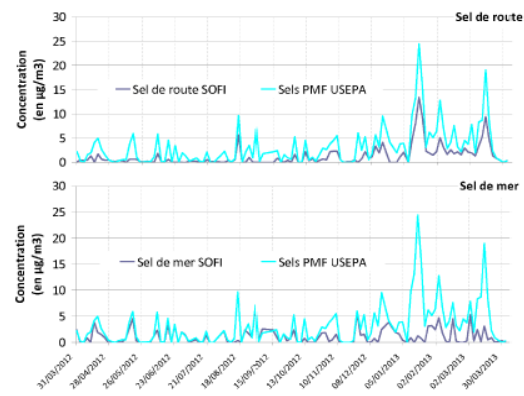


Illustration 16: Série temporelle des sources de sels déterminées par SoFi

4.3.3 - A améliorer : le profil des sources secondaires et de la combustion de la biomasse

La détermination des sources secondaires et de la combustion de la biomasse reste à améliorer. En effet, l'absence de test de stabilité et de fermeture chimique dans le modèle SoFi semble se ressentir sur ces trois sources, non reliées aux sources de salage et de trafic contraintes. La combustion de la biomasse contient bien 80% du levoglucosan mais 30% des nitrates, 20% des sulfates et 20% du fer lui sont attribués également. La présence de ces espèces et l'absence de carbone et de potassium ne collent pas avec le profil connu de cette source. Les sources secondaires ne sont également que partiellement satisfaisantes : les semi-volatils (nitrate d'ammonium) et les oxydes secondaires (oxyde de soufre) expliquent bien la plupart des nitrates, des sulfates et de l'ammonium mais n'en n'expliquent pas tout. Une part des nitrates se retrouve notamment dans le profil de la combustion de la biomasse et certains métaux inattendus, le potassium entre autre, viennent s'ajouter à leur profil. Ces profils montrent donc que les données méritent d'être remaniées afin d'améliorer ces résultats.

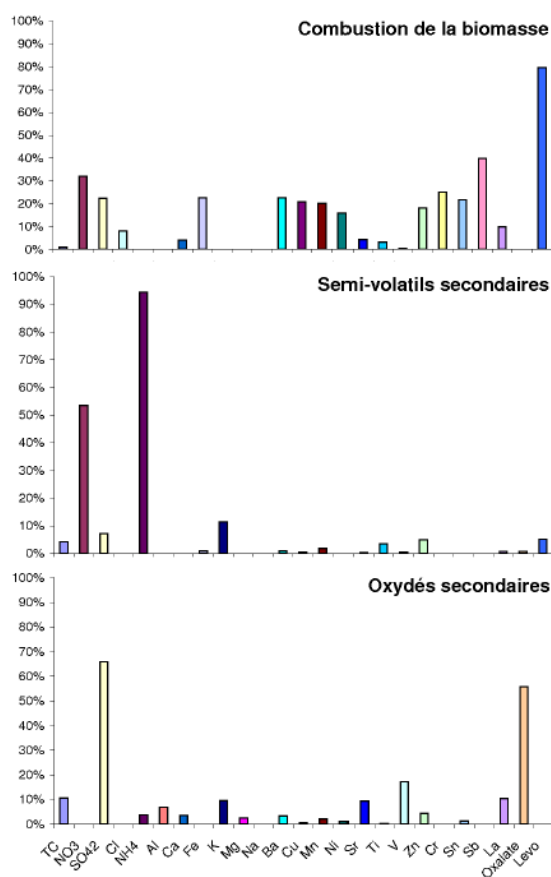


Illustration 17: Contribution des sources secondaires et de la combustion de la biomasse sur chaque espèce mesurée dans les PM10

4.4 - Calcul des contributions et interprétation

4.4.1 - Correction des résultats du modèle SoFi

Le développement du logiciel ne nous permet pour l'instant pas d'aller plus loin dans l'exploitation des résultats. Malgré tout, afin d'obtenir une première estimation cohérente des contributions des 8 sources déterminées, les données issues du modèle ont été corrigées manuellement au regard des connaissances sur les sources et leur profil.

La première correction a été d'améliorer le profil de la source combustion de la biomasse. 85% de cette source, attribués aux nitrates, aux sulfates et au fer selon le modèle (resp. 43%, 18% et 24%) ont été redistribués sur les autres sources :

- la masse correspondant au fer (24%) a été partagée équitablement entre la remise en suspension et l'abrasion
- la masse correspondant aux nitrates (43%) a été imputée aux semi-volatiles (nitrates d'ammonium)
- la masse correspondant aux sulfates à la source d'oxydes secondaires (les oxydes de soufre)

La deuxième correction consiste à réaliser manuellement la fermeture chimique. Comme nous l'avons constaté p.13, 30% de la masse des particules n'est pas expliquée par les analyses chimiques. Ces 30% correspondent notamment aux atomes d'oxygène contenus dans la matière organique qui ne sont pas détectables. Le carbone organique peut cependant être utilisé pour corriger la masse des particules. On sait en effet que le carbone organique est un composé majoritaire de la matière organique, dont le rapport selon les sources est documenté. Or dans nos analyses, le carbone organique est inclus dans le carbone totale. Ainsi pour intégrer la matière organique dans le bilan de masse et quantifier la contribution de chacune des sources, il est nécessaire de multiplier la concentration en carbone total de chaque source par les facteurs couramment utilisés dans la littérature :

- la source « combustion de la biomasse » (composée principalement de TC) est multipliée par 2;
- les sources « remise en suspension » et « abrasion » (composée principalement de TC) sont multipliées par 2;
- la source « échappement » (composée principalement de TC) est multipliée par 1,2 car la part du carbone organique est de 20% par rapport au carbone-suie;
- pour les deux sources secondaires, dont la contribution en TC est plus faible que pour les précédente, seule la concentration en TC est multipliée par 1,8.

Enfin la troisième correction a été d'attribuer la totalité des sels mesurés hors des périodes hivernales au sels de mers.

De cette manière, la somme des concentrations des sources (PM10 reconstituées) est beaucoup mieux corrélées avec la concentration en PM10 mesurée. Bien qu'approximatives, les corrections semblent donc cohérentes ($R^2=0,88$; pente = 0,98).

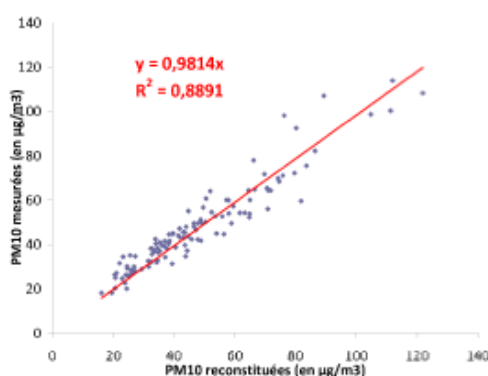


Illustration 18: Corrélation entre les PM10 reconstituées par les sources définies par SoFi et corrigées et les PM10 mesurées sur la station

4.4.2 - Contribution des sources SOFI et comparaison avec la PMF USEPA

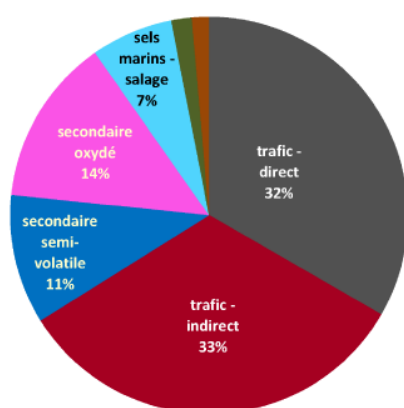


Illustration 19: Contribution des sources définie par le modèle PMF USEPA sur le niveau de PM10 à Auteuil

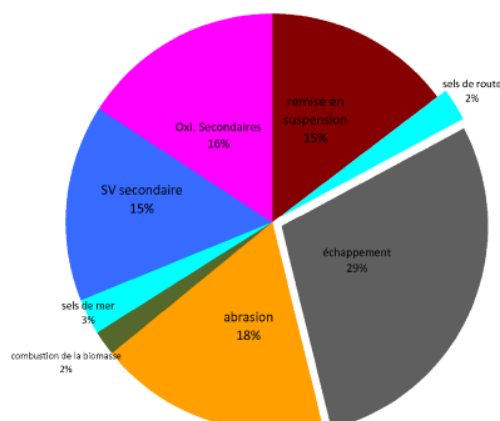


Illustration 20: Contribution des sources définies par le modèle SoFi à Auteuil après correction sur les masses

Ainsi cette première approximation reste cohérente avec l'analyse précédente des sources. Sur le site de proximité trafic Porte d'Auteuil, l'échappement est toujours très contributeur du niveau de particules (SoFi 29% ;PMF USEPA 32%), le trafic indirect (33%) est remplacé par l'abrasion (15%) et la remise en suspension (18%) et les sels sont responsables de 3% de la masse du fait des apports océaniques et de 2% de la masse du fait des pratiques de salage, contre 7% au total par la méthode PMF simple. Les sources secondaires représentent pour leur part 29% des particules (PMF USEPA : 25%).

Les résultats quantitatifs restent néanmoins à confirmer compte tenu des corrections apportées. Le traitement des résultats devra être reconduit, lorsque le modèle SoFi intégrera les options manquantes.

5 - Conclusion

Afin d'améliorer les connaissances sur les niveaux de particules relevés sur les stations de proximité trafic, l'objectif de l'étude était de quantifier la contribution de la remise en suspension des particules par le trafic et du salage des routes. Pour y répondre, une analyse statistique des données de composition chimique des particules au niveau de la station trafic Porte d'Auteuil a été conduite. Dans le cadre du projet PREQUALIF, piloté par le LSCE et AIRPARIF, une campagne de mesure considérable a été menée : les PM₁₀ ont en effet été prélevées sur cette station pendant un an (mars 2012 – avril 2013) et la composition chimique de chaque prélèvement a été analysée. C'est donc grâce à cette base de données riche et à la collaboration forte entre les différents laboratoires que les résultats présents ont pu être obtenus.

Le travail réalisé est basé sur un traitement statistique de la base de données. Deux modèles ont été utilisés : le modèle PMF USEPA 3.0 et le modèle SoFi.

L'approche PMF (« positive Matrix Factorization ») consiste à décomposer le niveau de particules en la somme de sources multipliées par leur contribution sur le niveau de particules sans connaissance des sources au préalable. Le profil des sources est donc déterminé statistiquement et tient compte de la fermeture de la masse des PM₁₀. Un test de stabilité des solutions est conduit à la fin du calcul afin de s'assurer de la représentativité des solutions données. Sur le site trafic de Porte d'Auteuil, cette approche a fait apparaître 7 sources, dont les deux principales sont les sources trafic (30% chacune). La première est attribuée aux émissions de trafic directes (forte teneur en carbone et en métaux automobiles) et la seconde aux émissions de trafic indirectes, qu'est la remise en suspension (forte teneur en métaux automobiles et terrigènes mais une teneur en carbone plus faible bien qu'importante). Cependant, les émissions dues à l'abrasion au sein des véhicules n'est pas dissociée des sources trafic. Par ailleurs, une source de sels marins est également déterminée et explique 7% de la masse des particules en moyenne sur l'année. Seulement, cette méthode ne distingue pas l'origine des sels marins. La contribution du salage est donc mélangée à celle de l'apport océanique. Au regard des données de salage et des origines des masses d'air, il semblerait à minima que lors de 5 dépassements observés sur la période hivernale, 25% de masse des PM₁₀ soient attribuables au salage mais cette remarque n'est pas généralisable et ne peut pas servir de base pour les prévisions.

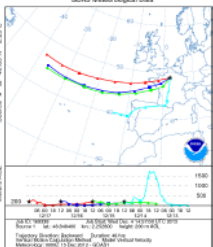
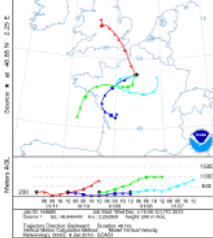
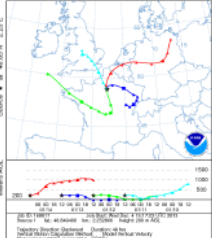
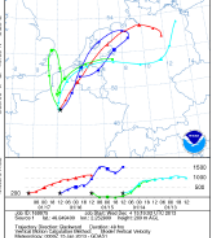
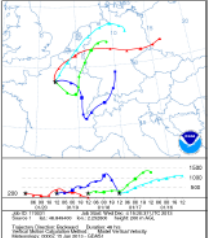
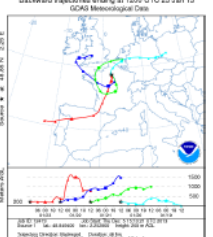
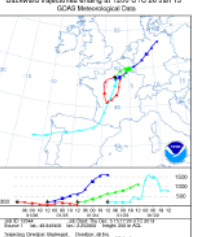
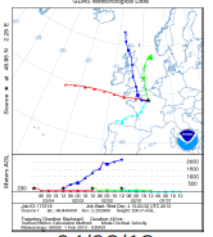
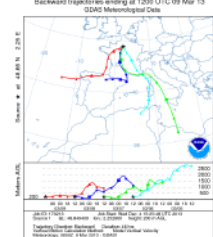
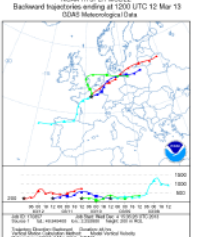
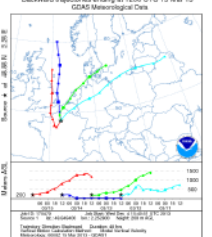
Le modèle SoFi, basé sur le même principe statistique de détermination de sources que le modèle PMF USEPA, permet de contraindre certaines sources dès lors que l'opérateur est certain de leur présence et est à même de fournir leur profil chimique comme données d'entrée du modèle. Il a donc été utilisé dans le but de séparer les sels de mers et de mieux répartir les émissions trafic. Des particules déposées sur la chaussée du BP au niveau de la station de mesure ont été prélevées et analysées avec l'aide du laboratoire espagnol (IDAEA-CISC) afin de déterminer le profil de la source remise en suspension. De même, un échantillon de sel de salage utilisé par la Mairie de Paris a été recueilli et analysé et le profil de sels de mer a été constitué à partir de la composition chimique de l'eau de mer trouvée dans la littérature. En introduisant ces trois contraintes dans le traitement, la solution proposée par le modèle SoFi contient cette fois 3 sources trafic : l'échappement, constitué essentiellement de carbone total et de quelques métaux trouvés dans les carburants, la source remise en suspension riche en métaux d'origine terrigène et en métaux d'origine automobiles dont la série temporelle est inversement liée à la pluviométrie et la source abrasion, dont le profil chimique est riche en métaux et la série temporelle très proche de l'échappement. Compte tenu du forçage, le modèle SoFi répartit également les sels marins en deux sources, à savoir sels de mer et salage, dont les séries temporelles sont en accord avec l'analyse de l'origine des masses d'air et des jours de salage, faite à l'issue de l'approche PMF USEPA sur la période hivernale. Bien que très encourageante, la répartition n'est pas parfaite : une part faible de sel marin reste attribuée au salage hors des périodes de salage. De plus, les 3 profils de source restants, à savoir ceux de la combustion de la biomasse et les deux sources secondaires montrent des anomalies au regard des résultats de la PMF USEPA et des connaissances de ces sources. Enfin, le développement du logiciel étant en cours, deux options présentent dans le modèle PMF USEPA 3.0 manquent dans le modèle SoFi, à savoir la fermeture chimique de la masse des particules et le test de stabilité des sources. Ainsi la quantification de la contribution des sources a nécessité quelques corrections préalables sur les masses de chacune des sources. Au final, avec les corrections, la somme des sources permet d'expliquer correctement le niveau de PM₁₀ observé au niveau de Porte d'Auteuil et les résultats sur les sources recherchées sont cohérents avec les résultats de la PMF USEPA 3.0. La contribution du trafic est toujours d'environ 60%, mais se décompose en 29% pour l'échappement, 18% pour l'abrasion et 15% pour la remise en suspension. En sortant la contribution de l'abrasion, la part de la remise en suspension est donc affinée. Par ailleurs, la contribution des sels marins est au total de 5%, contre 7% dans la solution précédente, dont 3% attribuables aux apports océaniques et seulement 2% aux pratiques de salage. Ces résultats devront malgré tout être confortés par l'étude en 2014 menée conjointement par le LCSQA et le CETEIF et qui devrait réitérer l'analyse avec la version finale à venir du modèle SoFi, intégrant les options de bouclage et de test de stabilité manquantes.

ANNEXE

Date de déclenchement du salage durant l'hiver 2012-2013

Date de déclenchement du salage du BP parisien	Pourcentage du BP salé
6/12/12 22:00	100%
12/12/12 22:00	100%
13/1/13 21:00	100%
14/1/13 22:00	84%
15/1/13 22:00	100%
17/1/13 22:00	
18/1/13 20:00	100%
19/1/13 5:00	100%
19/1/13 23:00	100%
20/1/13 6:00	100%
20/1/13 17:00	95%
21/1/13 5:00	100%
21/1/13 16:15	100%
21/1/13 22:00	100%
25/1/13 22:00	100%
8/2/13 22:00	100%
9/2/13 21:00	100%
13/2/13 22:00	100%
23/2/13 21:00	100%
25/2/13 13:00	100%
25/2/13 20:00	100%
11/3/13 3:30	100%
11/3/13 22:15	100%
12/3/13 5:00	100%
12/3/13 22:00	83%
13/3/13 6:00	100%
13/3/13 22:00	100%

Rétrotrajectoires des masses d'air lors des contributions fortes de la sources « sels marins » durant l'hiver

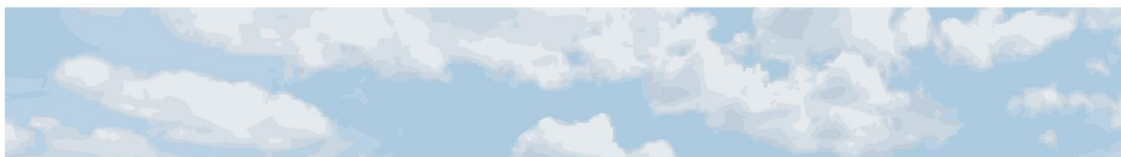
	Rétrotrajectoires des masses d'air calculées sur 48h à 24h d'intervalle : en rouge celle du jour J de fin de prélèvement (date indiquée sous les cartes), en bleu à J-1 de la fin du prélèvement, en verte à J-2 et la bleu cyan à J-3.			
Episode « sel marin » du 17/12/12	 17/12/12			
Episode « sel marin » du 17/01/13	 11/01/13	 14/01/13	 17/01/13	 20/01/13
	 23/01/13	 26/01/13		
Episode « sel marin » du 04/02/13	 04/02/13			
Episode « sel marin » du 13/03/13	 09/03/13	 12/03/13	 15/03/13	

BIBLIOGRAPHIE

- [1] DGECC - MEDDE, "Bilan de la qualité de l'air en France en 2012 et principales tendances observées au cours de la période 2000 - 2012," 2012. [Online]. Available: http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Bilan_de_la_qualite_de_l_air_2012_v_finale_corrige_.pdf.
- [2] G. Aymoz and L. Chiappini, "Caractérisation Chimique des particules : bilan des campagnes de janvier 2008 à janvier 2009," LCSQA, 2009.
- [3] G. Aymoz, J. L. Jaffrezo, D. Chapuis, J. Cozic, and W. Maenhaut, "Seasonal variation of PM10 main constituents in two valleys of the French Alps. I: EC/OC fractions," *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 7, pp. 661–675, 2007.
- [4] M. Beauchamp, O. Favez, and L. Malherbe, "Variabilité spatiale des concentrations de PM10 autour des sites de proximité automobile : mise en oeuvre et exploitation de campagnes de mesures," LCSQA, Juin 2011.
- [5] O. Favez, H. Cachier, J. Sciare, R. Sarda-Estève, and L. Martinon, "Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM2.5 during the winter season in Paris, France," *Atmospheric Environment*, vol. 43, no. 22–23, pp. 3640–3644, juillet 2009.
- [6] J.-L. Besombes, J. Cozic, M. Duval, A. Hulin, J.-L. Jaffrezo, C. Pakulic, C. Piot, and A. Racher, "PARTICUL'AIR : Etude inter-régionale de la pollution particulaire en zone rurale," ADEME, Août 2011.
- [7] J.-L. Jaffrezo, C. Piot, J.-L. Besombes, N. Marchand, I. El Haddad, O. Favez, and G. Brulfert, "L'apport des méthodes d'analyses chimiques des PM pour la connaissance des sources d'émission," *Pollution Atmosphérique*, Nov. 2012.
- [8] G. Norris, R. Vedantham, K. Wade, S. Brown, J. Prouty, and C. Foley, "EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals & User Guide," U.S. Environmental Protection Agency, Juin 2008.
- [9] F. Amato, M. Pandolfi, A. Escrig, X. Querol, A. Alastuey, J. Pey, N. Perez, and P. K. Hopke, "Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine : A comparison with PMF2," *Atmospheric Environment*, vol. 43, pp. 2770–2780, 2009.
- [10] F. Amato, M. Pandolfi, M. Viana, X. Querol, A. Alastuey, and T. Moreno, "Spatial and chemical patterns of PM10 in road dust deposited in urban environment," *Atmospheric Environment*, vol. 43, 2009.
- [11] F. Amato, M. Pandolfi, M. Furger, J. Pey, A. Alastuey, N. Bukowiecki, A. S. H. Prevot, U. Baltensperger, and X. Querol, "Sources and Variability of inhalable road dust particles in three European cities," *Atmospheric Environment*, vol. 45, pp. 6777–6787, 2011.
- [12] O. Favez, J.-E. Petit, B. Bessagnet, F. Meleux, L. Chiappini, S. Lemeur, C. Labartette, P.-Y. Guernion, J.-Y. Saison, E. Chrétien, C. Pallares, S. Verlhac, R. Aujay, L. Malherbe, M. Beauchamp, C. Piot, J.-L. Jaffrezo, J.-L. Besombes, J. Sciare, L. Rouil, and E. Leoz-Garzianda, "Caractéristiques et origines principales des épisodes de pollution hivernaux aux PM10 en France," *Pollution Atmosphérique*, Nov. 2012.
- [13] AIRPARIF and LSCE, "Origine des particules en Ile-de-France," 2011.
- [14] Polo Rhen, "Caractérisation des polluants dus au transport routier : apports méthodologiques et cas d'études en Rhône Alpes," Université de Grenoble, 2013.
- [15] G. Aymoz, B. Bessagnet, P. Coddeville, O. Le Bihan, and L. Rouil, "Les épisodes de PM10 en France durant le printemps 2007," INERIS, 2007.

ANNEXE C

Retour d'expérience d'Air Normand sur l'utilisation du MARGA



Séminaire LCSQA "Stratégie PM" - 14 mai 2013

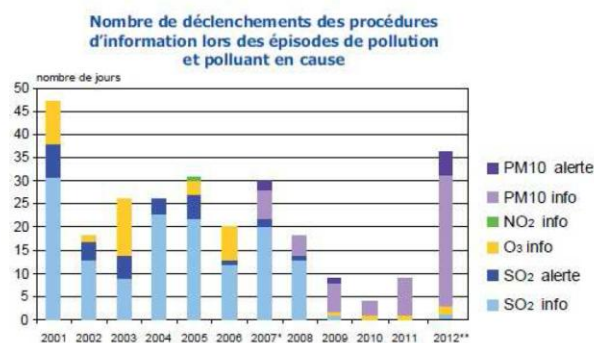
Vers un dispositif de mesure optimisé et adapté à
différents objectifs

Recherche de la contribution des source de Particules :
retour d'expérience du MARGA à ROUEN

Nicolas LEPELLEY



Contexte des Particules en Région Haute-Normandie



* arrêté préfectoral pour les particules instaurant une information lors du dépassement de seuils
** abaissement des seuils pour les particules

- Un objectif de diminution des dépassements de SO_2 atteint dans le cadre des précédents PPA des agglomérations de Rouen, du Havre et de Port-Jérôme
- Mais en parallèle, une forte augmentation des dépassements des seuils pour les particules (abaissement des seuils en 2012) et le non respect de la valeur limite journalière des PM10 sur les sites trafic de Rouen et du Havre en 2011 et 2012
→ nécessite une meilleure connaissance des sources de pollution lors des phénomènes de pollution pour cibler les actions adéquates dans le futur PPA (en cours de révision).

Participation au programme CARA depuis 2008 sur le site urbain de Petit-Quevilly

- Prélèvements journaliers en continu depuis 2008 en PM10 et depuis 2010 en PM2,5
- Mesure en parallèle PM10 et PM2,5
- Changement de filtres tous les 10 jours et envoi à l'INERIS pour analyse des filtres



Objectifs recherchés :

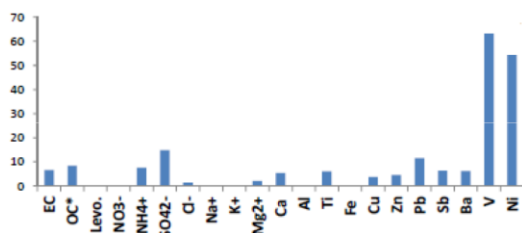
- meilleure connaissance sur l'origine et la composition des particules permettant de justifier les actions adaptées aux particules des Plans et Programmes.
- Améliorer les données d'entrée des modèles afin de mieux prévoir les épisodes de pollution par les particules et mieux communiquer.
- Contribuer aux études épidémiologiques, sur la base d'un historique de données minimum de 3 ans



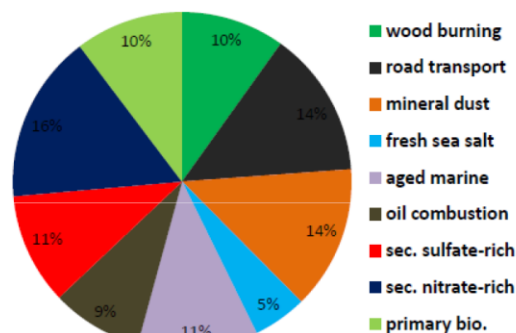
Résultats préliminaires d'un modèle statistique de type « Positive Matrix Factorization » (US EPA PMF3) réalisée par l'INERIS sur les données CARA de Petit-Quevilly

Obtention de 9 profils de source sur la base de 130 échantillons journaliers

(ex: Oil combustion)



Rouen (oct. 2010 - oct. 2011)



- intérêt pour caler les modèles et les simulations de transfert de pollution à grande échelle
- Mais coût important (requiert un grand nombre d'échantillon et l'analyse chimique de plus de 20 composés par filtres) qui ne permet pas de multiplier les sites ;
- Résultats à posteriori, non adapté à la gestion des épisodes de pollution et aux enjeux du PPA

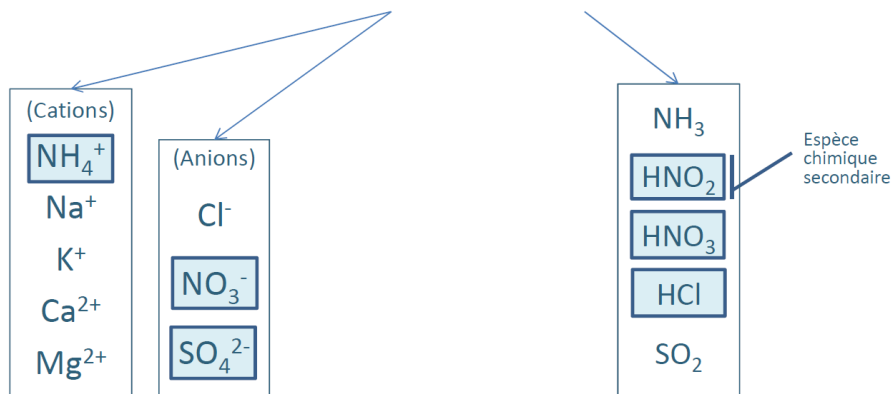


MARGA : mesure automatique d'espèces chimiques

Chromatographie ionique commercialisée par la société METROHM

Action menée dans le cadre du PSQA d'Air Normand pour définir une stratégie de surveillance régionale des PM pour disposer des informations en temps réel et identifier la contribution des sources pour accompagner les plans d'actions (Axe1-Orientation3).

MARGA = On-line Monitor for AeRosols and Gases in ambient Air



Espèce « primaire » = directement émis par des sources naturelles ou anthropiques

Espèce « secondaire » = formé dans l'air par des processus chimiques complexes à partir des polluants primaires

AIR NORMAND
OBSERVATOIRE DE LA QUALITÉ DE L'AIR

Fonctionnement du MARGA en quelques mots

Un dénuder rotatif pour piéger les composés gazeux



Collecteur pour les aérosols (SJAC)



AIR NORMAND
OBSERVATOIRE DE LA QUALITÉ DE L'AIR

Fonctionnement du MARGA en quelques mots

2 systèmes de pompe d'injection
pour une mesure toutes les heures



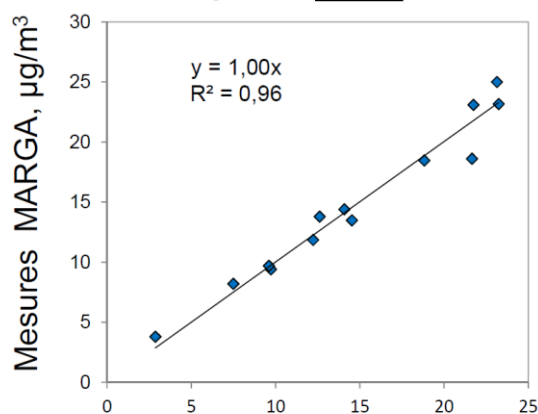
Chromatographie ionique
(anion/cation)



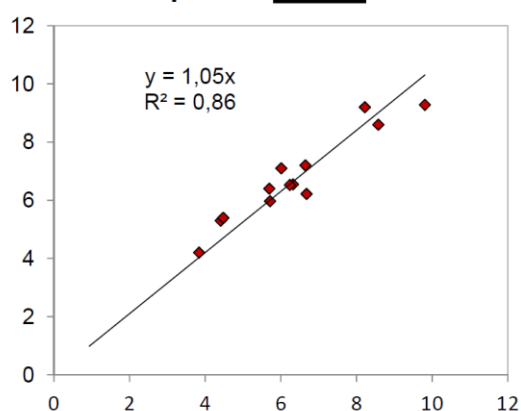
AIR NORMAND
OBSERVATOIRE DE LA QUALITÉ DE L'AIR

Comparaison MARGA/filtres CARA

Corrélation MARGA/filtres
pour le nitrate



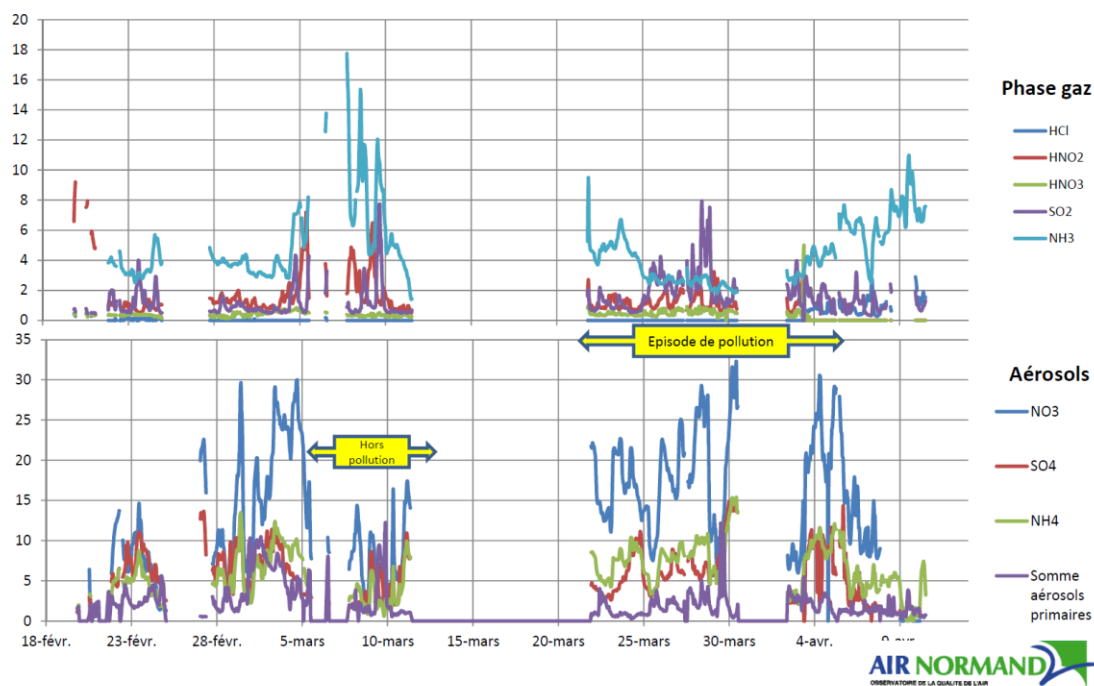
Corrélation MARGA/filtres
pour le sulfate



Mesures filtres, µg/m³

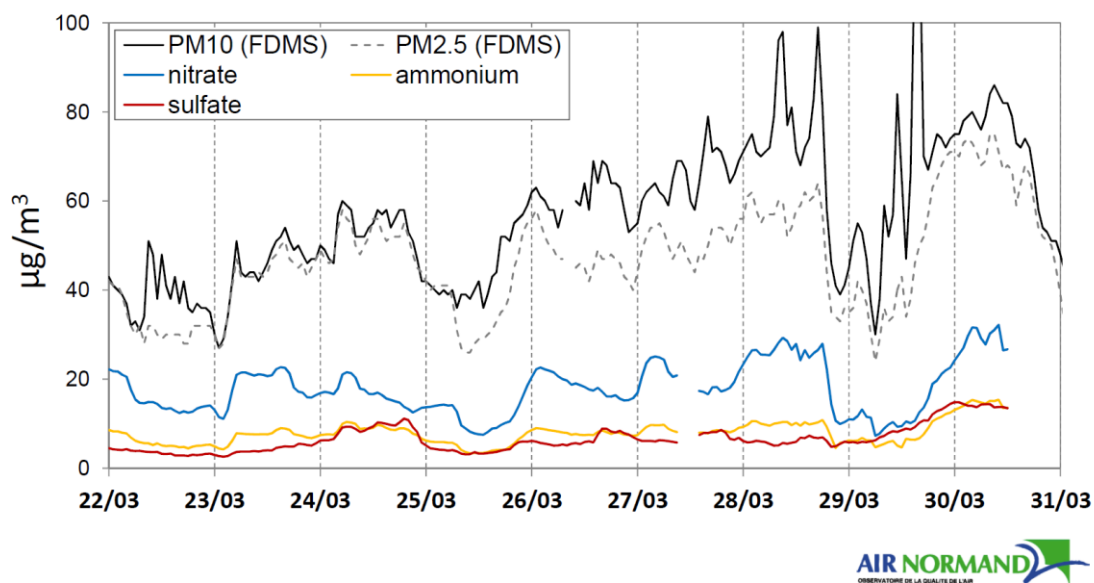
AIR NORMAND
OBSERVATOIRE DE LA QUALITÉ DE L'AIR

Résultats MARGA période [19 février – 10 avril]

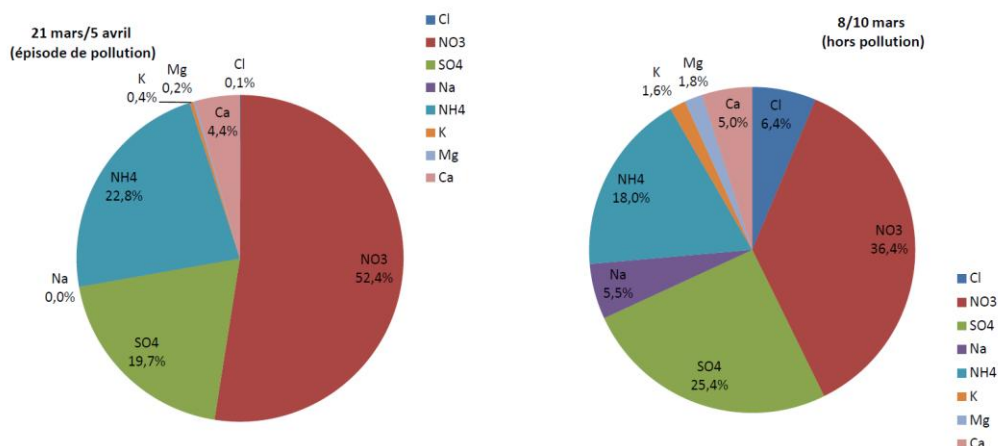


Comparaison MARGA/filtres CARA

épisode de pollution de fin mars 2013



Composition chimique de la phase inorganique soluble



AIR NORMAND
OBSERVATOIRE DE LA QUALITÉ DE L'AIR

REX Marga

Avantages du MARGA :

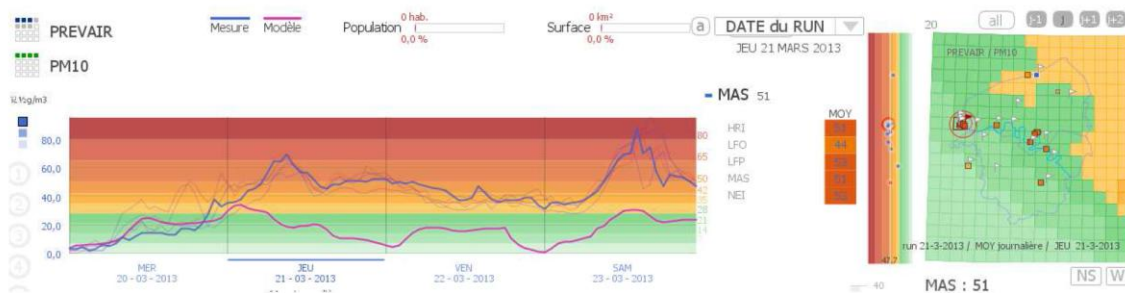
- bonne corrélation des données avec les mesures PM10 et les prélèvements CARA
- Pas de dérive de l'appareil (utilisation d'un standard interne LiBr)
- Données exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et consultables en temps réel via Team Viewer
- Déploiement possible en station mais nécessite une bonne régulation de température

Inconvénients/limites :

- Nécessite des unités d'œuvres spécifiques pour son fonctionnement : intervention à minima 1 fois par semaine pour changer les filtres et les solutions, nettoyage dénuiseur et SJAC, ..
- nécessite 5 solutions différentes à faire préparer par un laboratoire d'analyse
- Compétences en chimie conseillées pour le personnel technique
- installation et dépannage réalisés uniquement par la société Metrohm pour le moment
- Récupération manuelle des données
- Détail des espèces chimiques moins exhaustif que les prélèvements CARA ; nécessite des mesures complémentaires d'EC/OC, Black Carbon, métaux, ...

AIR NORMAND
OBSERVATOIRE DE LA QUALITÉ DE L'AIR

Un besoin local d'une stratégie nationale à définir en lien avec les enjeux de modélisation et d'inventaires



- Renforcer les travaux entre CARA, les plateformes de modélisation et les inventaires IRS pour comprendre et optimiser les sous-estimations observées lors de certains épisodes de PM10 (quelles espèces chimiques, dans quelles conditions ?)
- Disposer des prévisions de PREVAIR par espèces chimiques
- Définir une stratégie de mise en œuvre d'analyseurs automatiques d'espèces chimiques d'intérêt pour une compréhension rapide des épisodes de pollution particulières en complément du dispositif d'analyses chimiques et identifier rapidement la contribution des différentes sources de pollution



Merci de votre attention

www.airnormand.fr



ANNEXE D

Poster présentant les résultats de la CIL « lévoglucosan »

S. Verlhac ^a, A. Albinet ^{a*}, O. Favez ^a, J.-L. Jaffrezo ^b, Eva Leoz-Garziandia ^a, M. Aurela ^c, J.-L. Besombes ^d, M. Claeys ^e, B. van Drooge ^f, A. Hoffer ^g, A. Kasper-Giebl ^h, M. Kistler ^h, Y. Linuma ⁱ, W. Maenhaut ^{e,j}, G. Matuschek ^k, A. Piazzalunga ^l, J. Sciare ^m, E. Swietlicki ⁿ

Results of a European inter-laboratory comparison study for the quantification of biomass burning molecular tracers (levoglucosan, galactosan, mannosan) in atmospheric particulate samples

^a French National Institute of Industrial Environment and Risks (INERIS), France ; ^b Laboratory of Glaciology and Geophysics of Environment (LGGE), France ; ^c Finnish Meteorological Institute, Finland ; ^d Laboratory of Molecular Chemistry and Environment (LCME), France ; ^e Department of Pharmaceutical Sciences, Belgium ; ^f Institute for Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC), Spain ; ^g Department of Earth and Environmental Science, Hungary ; ^h Institute of Chemical Technologies and Analytics, Austria ; ⁱ Leibniz-Institut für Troposphärenforschung (TROPOS), Germany ; ^j Department of Analytical Chemistry, Belgium ; ^k Helmholtz Zentrum München, Germany ; ^l University of Milan, Italy ; ^m Laboratory of Climate Sciences and Environment (LSCE), France ; ⁿ Lund University, Sweden

* alexandre.albinet@ineris.fr

Context and objectives

Levoglucosan, Mannosan and Galactosan (anhydrous sugars) ⇒ aerosol molecular tracers of biomass burning (Simoneit et al., 1999)

A European inter-laboratory comparison (ILC) for their analysis in ambient air aerosol samples was organized within the European ACTRIS project (WP3) from 03/23 (sending test materials) to 06/07/2013 (deadline for result submissions)

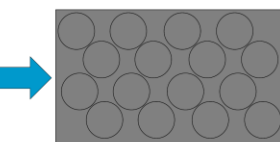
Evaluation of the analytical repeatability and reproducibility standard deviations obtained by the participants using their own analytical methods and highlighting any bias or influencing factor on the measurement quality of the biomass burning molecular tracers

Organization, test materials and analytical methods

ILC led by INERIS with the help of LGGE for quality control analyses.

Four test materials sent to the participants for the validation of the full analytical procedure [extraction, pre-concentration, purification (if required) and analysis] :

- 2 ambient air filter samples (corresponding to high winter range concentrations) + 1 laboratory blank filter (analytical procedure contamination) ⇒ Triplicate analysis: 3 punches to be done in the sample filters provided and analysis of each punch.



Quartz fibre filter cut in 16 punches (Ø = 47 mm)

PM₁₀ ambient air particulate samples collected at INERIS (suburban site, winter 2013)

- 1 standard reference material (NIST SRM 1649b, urban dust) ⇒ 4 injections of one sample extract. Comparison between the consensual and the "reference" concentration values (corrected of moisture content).

Statistical analysis

Study of the raw data and identification of values < LQ; values = 0; values for which a dilution or retrieval error in the imposed unit is shown (for example by a factor of 1000).

- Robust analysis according to ISO 13528 and ISO 5725-5:
 - no influence of the experts;
 - the data processing minimizes the weight of outliers;
 - assigned values took to be equal to the robust average.

Z-score: participants' performance relative to the assigned value:

$$Z_i = \frac{\frac{X_i - X^*}{\sigma}}{\sigma}$$

Average concentration measured by laboratory i
 Considered assigned value (= robust average)
 SD estimation for aptitude assessing (= robust SD + inter sample SD)

< 2	satisfactory score
2 ≤	score requiring monitoring or preventive action
≥ 3	unsatisfactory score requiring corrective action (= analytical results are not acceptable)

Results and discussion

Homogeneity and stability

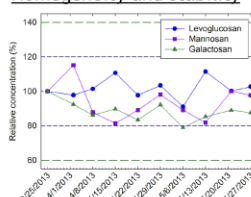


Figure 1: Stability of the filter samples during the ILC.

Z-scores and distribution graphs

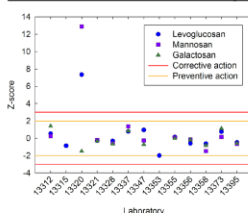


Figure 2: Z-scores obtained for the ambient air filter sample A.

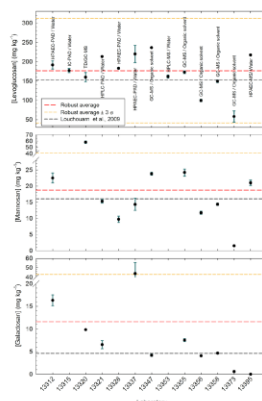


Figure 3: Distribution graph obtained for the SRM 1649b (urban dust).

Conclusions and perspectives

- Very good results were obtained by all participants.
- Expanded uncertainties were satisfactory (e.g. < 52 % for levoglucosan).
- Results of this ILC could be used as reference for the certification of the NIST SRM 1649b (urban dust).

To be continued in ACTRIS 2 !

References

Simoneit, B. R. T. et al., Atmospheric Environment, 33(2), 173-182, 1999.
 Louhouarn, P. et al., Atmospheric Environment, 43(35), 5630-5636, 2009.

Acknowledgments

This work was supported by the French Ministry of Environment (MEDDE) in the framework of the French national reference laboratory for air quality monitoring (LCSQA).

