

## Note technique

*Travaux financés par le ministère chargé de l'environnement*

### ÉPISODES DE POLLUTION PARTICULAIRE DE DÉBUT DÉCEMBRE 2016

Éléments de compréhension à partir des mesures automatiques (période du 30 novembre au 12 décembre 2016), 13 Décembre 2016

Olivier Favez - Tanguy Amodeo (INERIS)

#### SYNTHÈSE

Depuis le 30 novembre, d'importants épisodes de pollution particulaire impactent la métropole, en particulier le bassin parisien et la zone Rhône-Alpes. La présente note synthétise un ensemble de résultats disponibles au 13 décembre à l'aide d'analyseurs automatiques de la composition chimique des PM implantés sur différentes stations du dispositif national. Cette note résulte notamment du travail et de la réactivité des équipes d'Atmo Nouvelle-Aquitaine, Atmo Auvergne-Rhône-Alpes, d'Atmo Grand-Est, d'Atmo Franche-Comté, d'Air Pays de la Loire, d'Air Normand, d'Atmo Picardie et du SIRTA/LSCE (site de recherche de l'Institut Pierre Simon Laplace, sur le plateau de Saclay, Essonne)

L'ensemble des résultats obtenus convergent vers une forte influence des émissions primaires de combustion (chauffage résidentiel et transport routier), notamment en début d'épisode (30/11-02/12) et depuis le 5 décembre. Une contribution non négligeable de nitrate d'ammonium, sous l'effet de mécanismes photochimiques, est également observée sur tous les sites étudiés, hormis l'agglomération bordelaise qui reste très majoritairement impactée par la combustion de biomasse.

Le caractère local de ces épisodes de pollution entraîne de fortes variations d'une station à l'autre, avec par exemple des maxima d'émissions de combustion à Metz entre le 8 et le 11 décembre, alors que des niveaux plus faibles par rapport aux jours précédents sont observés au même moment sur le site de Saclay (SIRTA). Un net accroissement de l'influence de l'ensemble des émissions de combustion est également observé entre le 5 et le 11 décembre sur la façade Atlantique et en zones Franche-Comté et Rhône-Alpes.

Les résultats présentés ici sont issus de mesures partiellement validées et seront complétés d'une analyse approfondie à l'aide de données obtenues à partir de mesures sur filtres. A noter enfin que ces résultats sont représentatifs de stations de fond (péri-)urbain. Par conséquent, ils ne correspondent pas aux endroits où sont enregistrés les maxima de concentrations, en particulier sur les stations de proximité automobile.

## 1. INTRODUCTION

De fortes concentrations de  $PM_{10}$ , pouvant entraîner des dépassements de la valeur limite journalière, sont régulièrement observées entre mi-novembre et mi-avril du fait de la conjonction entre les activités anthropiques (chauffage, transport, agriculture) et l'occurrence de conditions météorologiques favorables à l'accumulation et/ou à la transformation des polluants atmosphériques. Les événements de début d'hiver se développent lors de situations météorologiques stables et froides (régime anticyclonique), propices à une forte utilisation du chauffage domestique et à l'accumulation de l'ensemble des émissions primaires (dont le transport routier), entraînant une forte teneur en matière carbonée au sein des particules.<sup>1,2</sup>

Le dispositif national de surveillance de la qualité de l'air (MEEM, LCSQA et AASQA) s'est doté depuis 2008 d'un programme d'amélioration des connaissances de la composition chimique et des sources de particules (« programme CARA »). Reposant initialement sur l'analyse différée de prélèvements sur filtres, ce programme s'enrichit aujourd'hui de mesures en temps réel au sein des AASQA et au SIRTA.<sup>1</sup>

Comme illustré par la Figure 1, depuis le 30 novembre, les régions de la moitié nord de la France, Nouvelle Aquitaine, Auvergne-Rhône-Alpes, et, dans une moindre mesure, l'Occitanie, connaissent des niveaux de  $PM_{10}$  avoisinant ou dépassant les seuils d'information ( $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et d'alerte ( $80\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

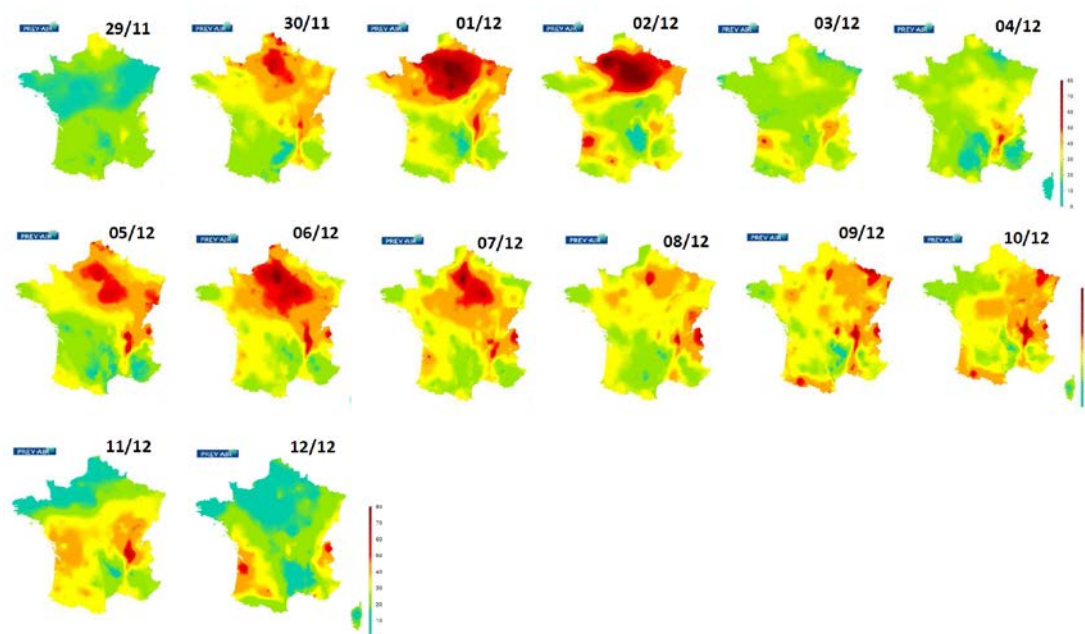


Figure 1: Cartes PREV'AIR analysées des moyennes journalières  $PM_{10}$  depuis le 29/11/16 (simulations Chimère dans lesquelles les données d'observation sont assimilées)

La présente note permet de réaliser un point d'étape sur ces épisodes de pollution à partir des mesures automatiques de composition chimique disponibles au 13 décembre (sur la base nationale de données Geod'Air ou transmises directement par les opérateurs de stations).

<sup>1</sup> Note LCSQA 2014: <http://www.lcsqa.org/rapport/2014/ineris/description-programme-cara-dispositif-national-surveillance-qualite-air>.

<sup>2</sup> Note LCSQA 2015: <http://www.lcsqa.org/rapport/2015/ineris/elements-comprehension-episodes-pollution-particulare-fin-decembre-2014-debut-j>

## 2. MESURES EN TEMPS RÉEL DES ESPÈCES CHIMIQUES MAJEURES DES PARTICULES FINES

### **PM<sub>10</sub>, granulométrie, origines, et compositions chimiques**

Les PM<sub>10</sub> représentent la concentration massique des particules atmosphériques de diamètre aérodynamique inférieur à 10µm. Elles sont essentiellement constituées de deux modes : le mode fin et le mode grossier, dont la frontière granulométrique se situe vers 2.5µm. Ces deux modes ont des origines et donc des compositions chimiques différentes<sup>3,4</sup>.

Le mode fin est principalement constitué des émissions anthropiques ainsi que d'aérosols secondaires provenant de l'oxydation et/ou de la condensation de précurseurs gazeux (COVs, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, ...) en phase particulaire. Il contient très majoritairement :

- du carbone suie (ou *Black Carbon*), issu de la combustion incomplète d'énergies fossiles ou de biomasse, et constitué quasi-exclusivement d'atomes de carbone,
- de la matière organique (contenant des atomes de carbone, mais également de l'oxygène, hydrogène, azote, ...) primaire, i.e., émis directement dans l'atmosphère (en particulier par les mêmes processus de combustion que pour le carbone suie) ou secondaire, i.e. provenant de l'oxydation de COVs émis par les activités humaines et par la végétation,
- et des espèces inorganiques secondaires (en particulier le nitrate d'ammonium et le sulfate d'ammonium).

Le mode grossier est principalement constitué de particules d'origines naturelles : sels de mer, poussières terrigènes, débris végétaux, etc .... Il contient également des espèces secondaires (dont nitrate, sulfate et composés organiques, provenant de réactions acido-basiques entre espèces gazeuses et particules minérales).

En milieu urbain, le mode fin constitue la part majeure (50-90%) des PM<sub>10</sub>.

### **Dispositif de mesure en temps réel**

Les instruments de mesure mis en œuvre au cours de ces dernières années au sein du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air permettent le suivi des espèces chimiques majeures de ce mode fin (et donc des principales influences anthropiques). Ils sont de 2 types :

- L'Aethalomètre multi-longueurs d'onde **AE33**, permettant la surveillance du *Black Carbon* (BC) en tant qu'indicateur des émissions primaires de combustion.
- L'*Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM)*, basé sur la spectrométrie de masse et la quantification des espèces non-réfractaires (i.e., volatile à 600°C) au sein des PM<sub>1</sub>. Ces espèces chimiques correspondent principalement au nitrate, au sulfate, à l'ammonium et à la matière organique.

Ces mesures sont réalisées par les AASQA volontaires sur des sites de fond urbain ou péri-urbain du dispositif national ainsi qu'au SIRTA. Cette dernière station située sur le plateau Saclay (78) fait partie de l'infrastructure européenne de recherche ACTRIS. Les mesures de composition chimique des particules y sont réalisées en continu depuis 2011 en collaboration entre le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) et l'INERIS. Ce site est représentatif du fond régional urbanisé en Ile de France, mais ne reflète pas totalement les niveaux de concentrations (en particulier des émissions primaires) pouvant être atteints au sein de l'agglomération parisienne.

<sup>3</sup> Rapport LCSQA 2011: <http://www.lcsqa.org/rapport/2011/ineris-air-normand-lsce/note-suivi-composition-chimique-journaliere-pm25-pm10-station-p>

<sup>4</sup> Note LCSQA 2011 : <http://www.lcsqa.org/rapport/2011/ineris/note-methodologies-determination-composition-chimique-particules-submicroniques->

Comme illustré par la Figure 2 pour une sélection de stations de fond (péri-)urbain du dispositif national, le ratio  $PM_{2.5}/PM_{10}$  varie significativement selon le jour et la localisation des mesures. Les contributions parfois importantes de particules grossières (jusqu'à 35% des  $PM_{10}$  en moyenne journalière et en ne considérant que les journées présentant des niveaux de  $PM_{10}$  supérieurs à  $40\mu g/m^3$ ) peuvent s'expliquer par l'accumulation de particules naturelles (sels de mer et ou poussières terrigènes) mais également par l'accumulation de poussières émises par le transport routier via l'usure de la chaussée des pneus, freins, etc ... ainsi que l'accumulation de particules émises par les chantiers de bâtiments et de travaux publics. Néanmoins, les  $PM_{2.5}$  représentent partout plus de 70% des  $PM_{10}$  en moyenne pour cet épisode, excluant une influence majeure à l'échelle nationale d'intrusions de poussières désertiques ou volcaniques.

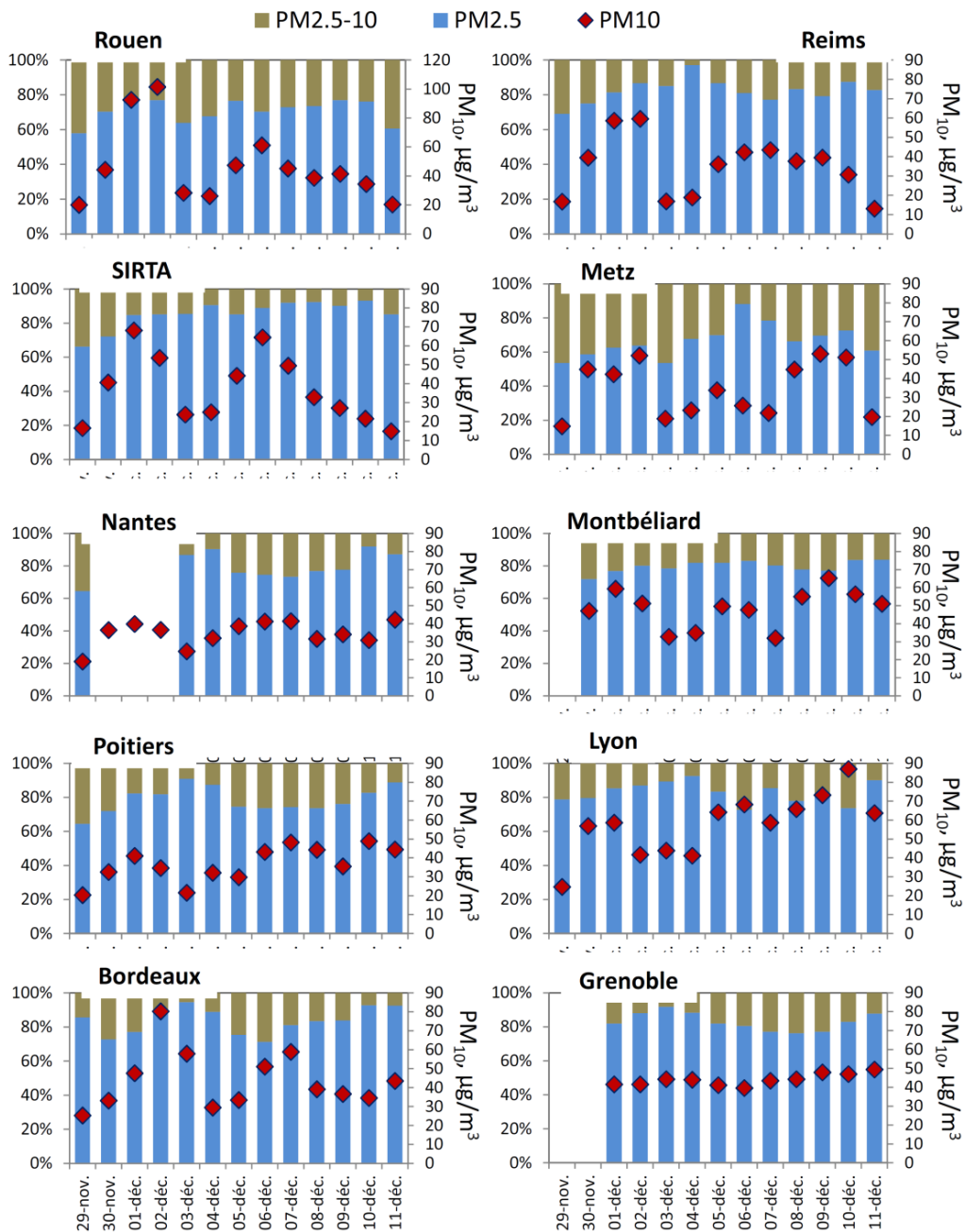


Figure 2 : Moyennes journalières des  $PM_{10}$  et des contributions de leurs fractions fines ( $PM_{2.5}$ ) et grossières ( $PM_{2.5-10}$ ) sur une sélection de stations de fond (péri-)urbain du dispositif national

La Figure 3 présente les données ACSM et AE33 disponibles au 13 décembre 2016 sur 6 sites de fond (péri-)urbain : Creil, Saclay (SIRTA), Metz, Poitiers, Lyon, et Bordeaux.

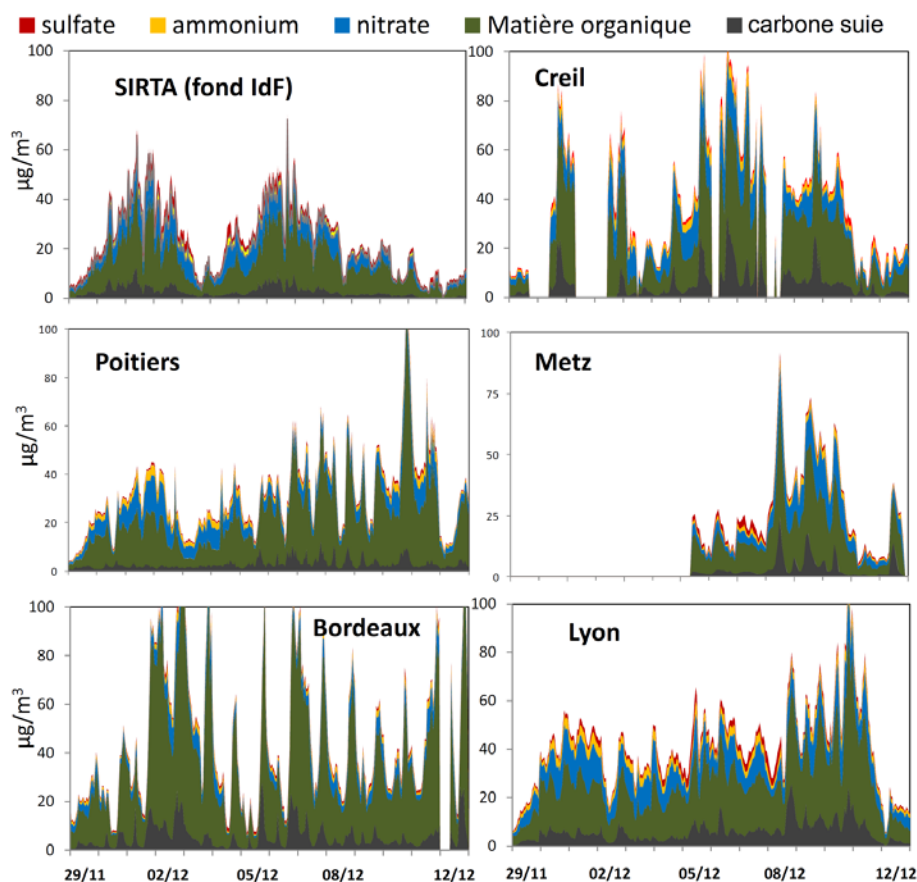


Figure 3: variations temporelles des espèces chimiques majeures des particules fines sur 6 sites de fond (péri-)urbain. Mesures ACSM (en PM1) et AE33 (en PM2.5) (courbes empilées).

On note tout d'abord des fortes différences de niveaux de concentrations et de variations temporelles entre des stations géographiquement proches (en particulier Creil - SIRTA et Bordeaux – Poitiers). Cette observation reflète le caractère très inhomogène de la répartition spatiale des niveaux de concentrations à l'échelle nationale, ainsi que des variations temporelles relativement importantes pour une région donnée (Figure 1). Ces résultats confirment **la forte influence des émissions locales sur les concentrations mesurées au niveau de chaque station.**

Parmi les différentes espèces chimiques mesurées, **la prédominance de la matière organique** est frappante. Compte tenu également des résultats détaillés des mesures AE33 (présentés ci-après), ces observations suggèrent une **forte influence des émissions primaires et donc des activités humaines.**

A Bordeaux, cette fraction organique est ultra-majoritaire depuis le début de l'épisode, avec des concentrations dépassant les  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne horaire pour la somme carbone suie + matière organique, en particulier le 2 décembre. Ces résultats sont à relier en premier lieu au rôle majeur joué par le chauffage résidentiel au bois sur la qualité de l'air au sein de cette agglomération.<sup>5</sup>

<sup>5</sup> Note LCSQA 2015 : <http://www.lcsqa.org/rapport/2015/ineris/impact-combustion-biomasse-concentrations-pm10-programme-cara-hiver-2014-2015>

Sur les 5 autres sites étudiés, on constate également **une influence non négligeable des aérosols inorganiques secondaires, et en particulier du nitrate (d'ammonium)**. Cette observation est à mettre en relation avec des conditions météorologiques favorisant les processus de transformations photochimiques, permettant notamment l'oxydation des NO<sub>x</sub> en radicaux nitrate. Ces derniers se combinent ensuite avec l'ammoniac, majoritairement issu des activités agricoles à l'échelle nationale mais dont les différentes sources d'émission à cette période de l'année restent à investiguer. Il est à noter que de récents résultats du programme INACS (ADEME CORTEA) suggèrent que les processus de combustion (dont transport routier) pourraient jouer un rôle non négligeable dans la disponibilité de l'ammoniac lors des épisodes de début d'hiver. Néanmoins, la quasi-absence de nitrate d'ammonium à Bordeaux, alors que l'influence du transport routier n'y est pas négligeable (cf. ci-dessous), semble ici remettre en cause cette hypothèse. L'étude des signatures isotopiques de l'azote à partir des prélèvements sur filtres devrait permettre de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu pour la formation du nitrate d'ammonium dans la moitié Nord de la France et en zone Rhône-Alpes au cours de cet épisode.

### 3. INFLUENCE DES ÉMISSIONS PRIMAIRES DE COMBUSTION

#### **Black Carbon, biomasse et hydrocarbures**

L'AE33 permet de distinguer deux fractions du Black carbon que l'on peut relier à la combustion d'hydrocarbures (BC<sub>ff</sub>) et à la combustion de biomasse (BC<sub>wb</sub>). Ces fractions peuvent ensuite être utilisées pour estimer (à l'aide d'un facteur multiplicatif et avec une précision de l'ordre de ± 50%) les concentrations de PM<sub>10</sub> attribuables aux deux familles de sources (notées respectivement PM<sub>ff</sub> et PM<sub>wb</sub>), tel que :

$$PM_{ff} = a \times BC_{ff}$$

$$\text{Et } PM_{wb} = b \times BC_{wb}$$

où PM<sub>ff</sub> et PM<sub>wb</sub> représentent la concentration massique de particules PM<sub>10</sub> issues respectivement de la combustion d'hydrocarbures et de la combustion de biomasse. Outre le BC, PM<sub>ff</sub> et PM<sub>wb</sub> sont constituées principalement d'aérosols organiques primaires. Les coefficients *a* et *b* sont issus (i) de la littérature scientifique pour la contribution fossile, et (ii) d'études LCSQA précédentes pour la contribution biomasse.<sup>6</sup>

Les émissions primaires à l'échappement automobile sont comprises au sein de la fraction liée à la combustion d'hydrocarbures (PM<sub>ff</sub>), mais ces estimations n'intègrent pas les émissions hors-échappement, i.e., particules issues de l'abrasion de la chaussée, des pneus, des freins, ... . Ces estimations ne tiennent non plus compte de l'influence de l'échappement automobile sur la formation d'aérosols secondaires à partir des émissions de précurseurs gazeux (i.e., NO<sub>x</sub>, issus à 60% du transport au niveau national), dont l'influence sur les PM<sub>10</sub> est impossible à évaluer à partir de mesures en temps réel.

Comme présenté par la Figure 3, l'analyse des données AE33 indique un **impact majoritaire des émissions primaires de combustion sur les niveaux élevés de PM<sub>10</sub> enregistrés entre les 30 novembre et 2 décembre, puis à partir du 5 décembre**. Selon les sites étudiés, les combustions d'hydrocarbures et de biomasse représente alors entre 40% et 85% des PM<sub>10</sub>, avec **une prépondérance des émissions liées à la combustion de biomasse (PM<sub>wb</sub>)**.

<sup>6</sup> Rapport LCSQA 2015 : <http://www.lcsqa.org/rapport/2015/ineris/programme-cara-bilan-travaux-2014-2015>

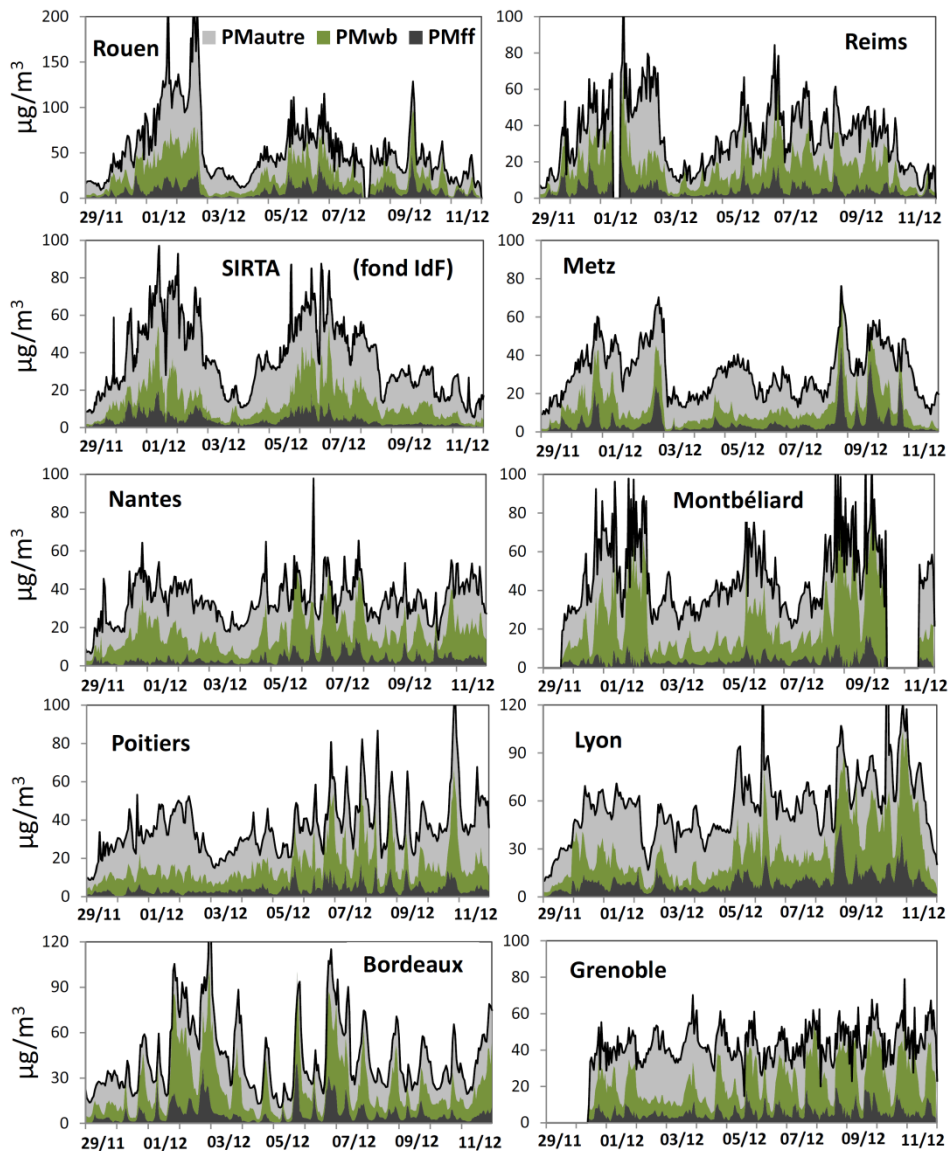


Figure 4 : suivi temporel des concentrations  $PM_{10}$  et estimations des fractions issues des émissions primaires liées à la combustion d'hydrocarbures ( $PM_H$ ) et de biomasse ( $PM_{wb}$ ) sur différents sites de fond (péri-)urbain entre le 29/11 et le 11/12. (courbes empilées).

Le fort impact des émissions locales sur les niveaux de  $PM_{10}$  est confirmé par les profils « en dents de scie », reflétant les périodes maximales d'émissions (pics de circulation automobile ou chauffage nocturne). Cette prédominance des influences locales entraîne de fortes variations d'un site à l'autre, avec par exemple des maxima d'émissions de combustion à Metz entre le 8 et le 10 décembre, alors que des niveaux plus faibles que les jours précédents sont mesurés au même moment sur le site de Saclay (Sirta). De même, un net accroissement de l'influence de l'ensemble des émissions de combustion est observable à partir du 5 décembre à Nantes, Poitiers, Bordeaux, Montbéliard, Lyon et Grenoble (i.e., sur la façade Atlantique et en zones Franche-Comté et Rhône-Alpes), alors qu'on n'observe pas d'augmentation significative de la contribution de ces émissions, par rapport à la période 30 novembre - 2 décembre, dans le quart Nord-Ouest (Rouen et Saclay). Une analyse approfondie, au regard notamment des conditions météorologiques locales, reste à réaliser pour permettre de bien expliquer ces observations.

## 4. ESTIMATION DES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DES $PM_{10}$

### Règles appliquées pour l'estimation

L'objectif ici est d'estimer la composition des  $PM_{10}$  à partir des mesures ACSM et AE33. On évalue d'abord  $PM_{ff}$  et  $PM_{wb}$  à partir des résultats AE33, comme indiqué précédemment. On reconstruit ensuite les concentrations de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium à partir des mesures ACSM de nitrate, de sulfate et d'ammonium et en respectant la stœchiométrie moléculaire. Puis, en considérant que la majeure partie du sulfate d'ammonium, du nitrate d'ammonium et des aérosols organiques secondaires est essentiellement présente au sein de la fraction  $PM_{2,5}$ , il est possible d'extrapoler les données ACSM (en  $PM_1$ ) pour déduire une concentration de ces dernières espèces dans la fraction  $PM_{10}$ . Pour ce faire, on multiplie les concentrations obtenues par l'ACSM par le ratio  $PM_{2,5}/PM_1$ . Les concentrations de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium dans la fraction  $PM_{10}$  sont alors considérées comme égales aux concentrations mesurées par l'ACSM corrigées de ce ratio. Les aérosols organiques secondaires (AOS), quant-à eux, peuvent être estimés par différence entre la matière organique totale issue des données ACSM corrigée par ce même ratio et l'estimation des contributions organiques primaires à partir des mesures AE33.

Les mesures de concentration totale de  $PM_{10}$  ne sont pour l'instant réalisées qu'à Poitiers et sur le site de Saclay (SIRTA). Ainsi, seuls les résultats obtenus pour ces deux sites sont présentés sur les Figures 5 et 6.

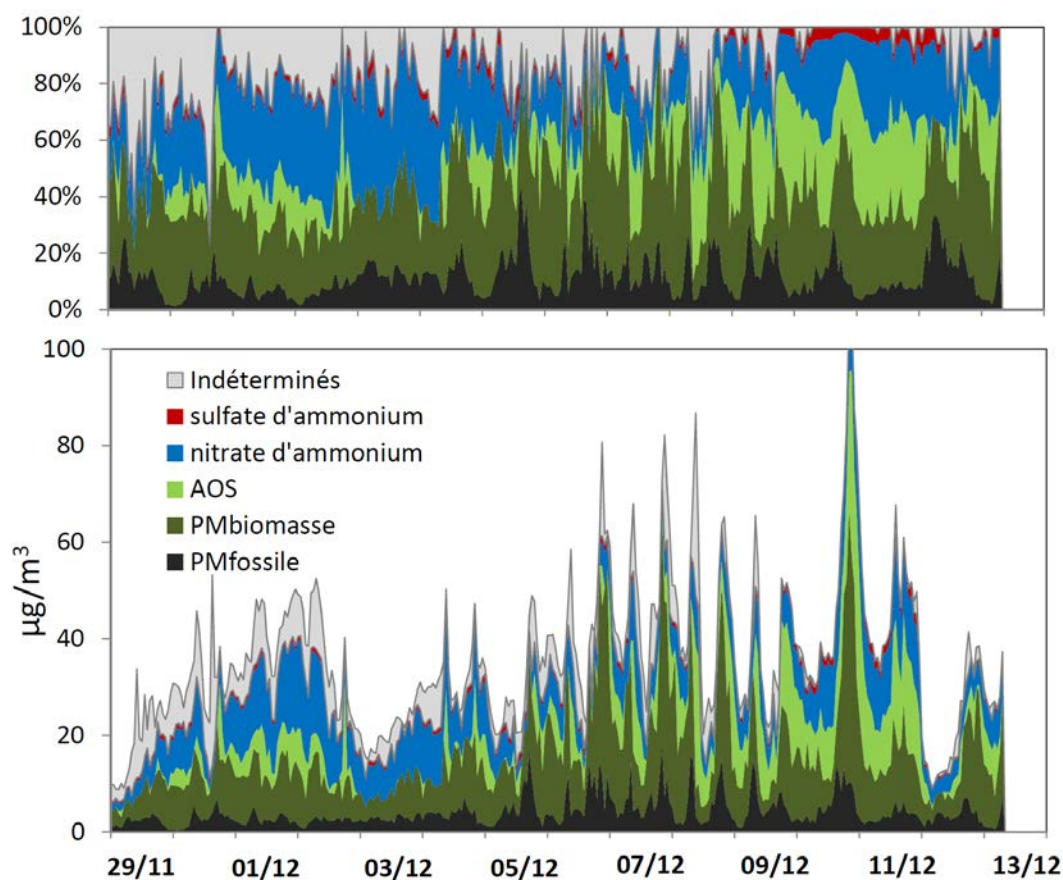


Figure 5 : suivi temporel des concentrations  $PM_{10}$  et résultats issus de l'estimation des concentrations de  $PM_{ff}$  ( $PM_{fossile}$ ),  $PM_{wb}$  ( $PM_{biomasse}$ ), AOS, nitrate d'ammonium et sulfate d'ammonium à Poitiers (courbes empilées)



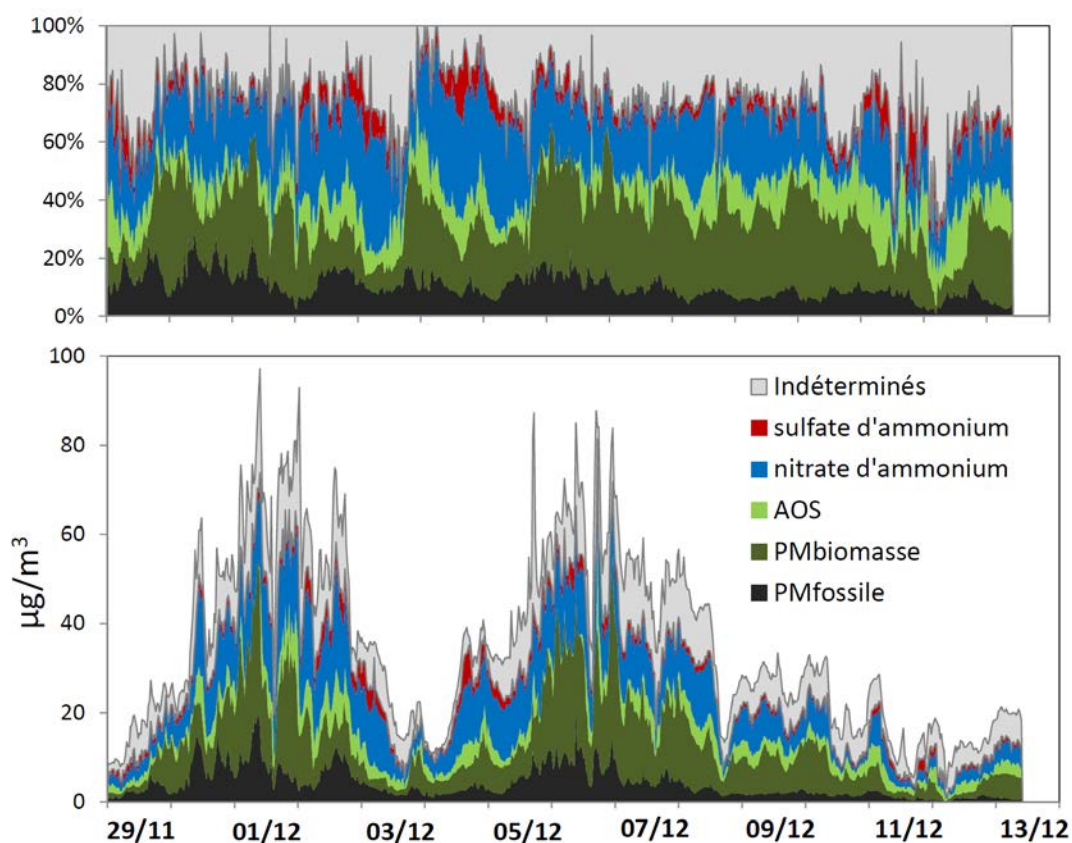


Figure 6 : suivi temporel des concentrations  $PM_{10}$  et résultats issus de l'estimation des concentrations de  $PM_{ff}$  ( $PM_{fossile}$ ),  $PM_{wb}$  ( $PM_{biomasse}$ ), AOS, nitrate d'ammonium et sulfate d'ammonium au SIRTA (courbes empilées)

Cette analyse plus élaborée des données permet de compléter les interprétations précédentes, en mettant en évidence une contribution non négligeable d'aérosols organiques secondaires, ainsi qu'une part importante d'espèces chimiques indéterminées. La fraction indéterminée appartient à la fraction grossière des particules, dont les sels de mer et les poussières terrigènes, qui ne peuvent pas être quantifiées via les instruments de mesure automatique utilisés aujourd'hui au sein du dispositif CARA.

## 5. ET ENSUITE ...

Les éléments présentés au sein de cette note sont issus d'un dispositif de mesure opérationnel en temps quasi-réel unique en Europe. La mise en œuvre de ce dispositif résulte de collaborations étroites entre les AASQA volontaires, le LCSQA et des équipes de recherche universitaires, avec le soutien du MEEM. Ce dispositif est en cours de consolidation, notamment via l'équipement en ACSM et/ou AE33 de nouvelles stations et une veille technologique sur de nouveaux analyseurs automatiques pour l'identification d'autres espèces chimiques et traceurs de sources (en particulier les éléments métalliques).

Une analyse plus approfondie de cet épisode de pollution est en cours. Elle nécessite notamment l'obtention des résultats de caractérisation chimique différée à l'aide des filtres  $PM_{10}$  prélevés au sein du dispositif CARA.