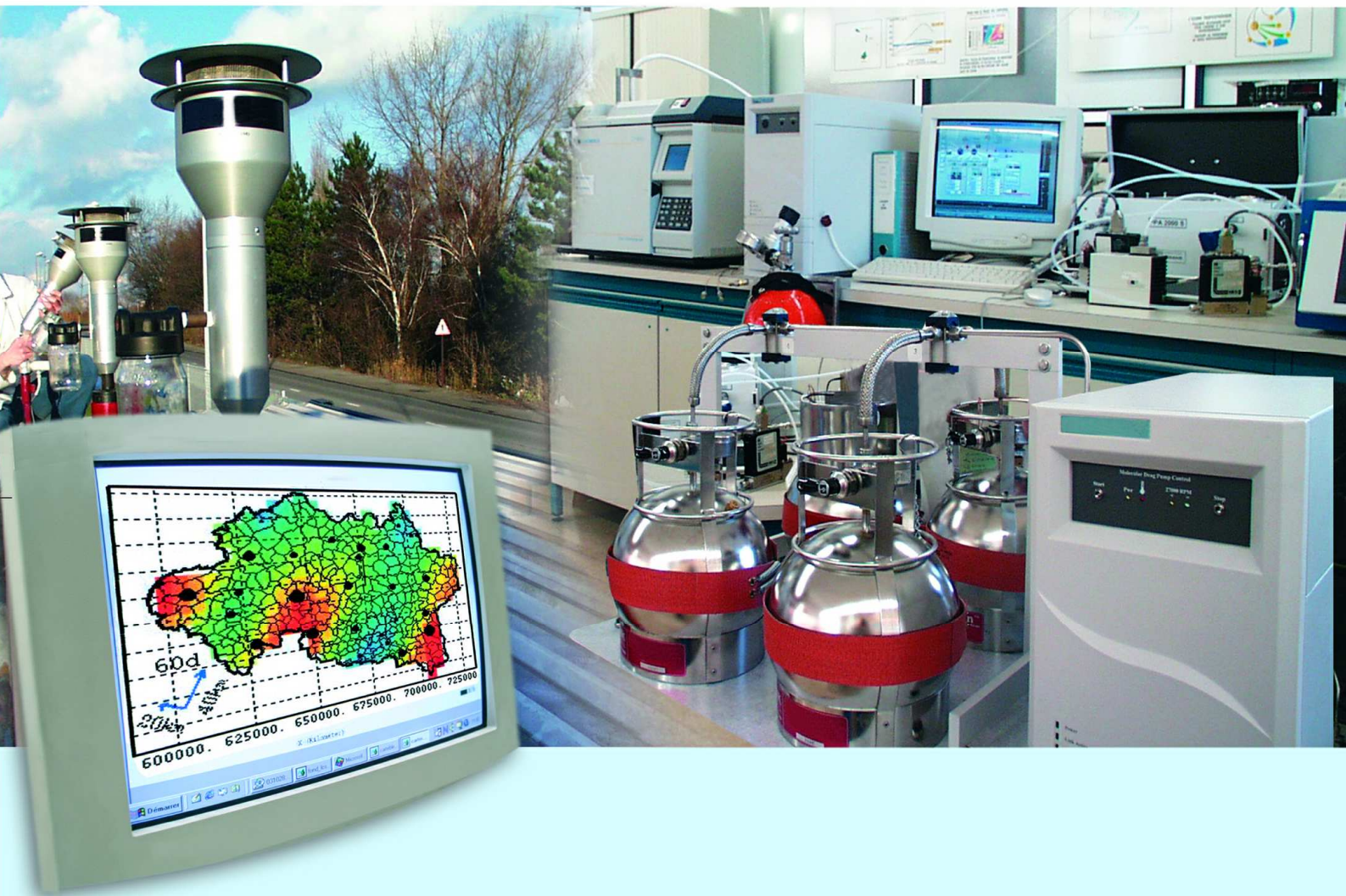




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



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

Caractérisation chimique des particules

Synthèse des travaux 2012 du programme CARA

Rapport LCSQA

Programme 2012

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 2012 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'Énergie et du Climat (DGEC)

2012

Olivier FAVEZ (LCSQA/INERIS)

Ce document comporte 27 pages (hors couverture et annexes)

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

TABLE DES MATIÈRES

RESUME.....	7
PREAMBULE.....	9
CONTEXTE.....	9
1. CARACTERISATION CHIMIQUE ET PREVISION DES NIVEAUX DE PM...11	
2. CONTRIBUTION DES SOURCES NATURELLES	15
3. REMISE EN SUSPENSION EN SITE TRAFIC.....	17
4. ETUDE DU NITRATE D'AMMONIUM ET DE SES PRECURSEURS GAZEUX	20
5. METHODOLOGIE D'ESTIMATION DES SOURCES - « MODELES RECEPTEURS »	21
6. CONTRIBUTION DE L'IMPACT DES ACTIONS DE REDUCTION DES SOURCES DE HAP (ET DE PM) SUR LES NIVEAUX MESURES	25
7. SPECIATION CHIMIQUE DES PM2.5 SUR LES SITES RURAUX NATIONAUX.....	26
8. VEILLE BIBLIOGRAPHIQUE.....	27
LISTE DES ANNEXES	27

RESUME

Le présent rapport recense les principaux résultats obtenus en 2012 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 cahier des charges défini avec les AASQA et le Ministère en charge de l'environnement sont reprises une à une. Ce bilan accompagne différents rapports et notes disponibles sur le site web du LCSQA (www.lcsqa.org/rapports).

En outre, 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 est reprise en Annexe A du présent rapport.

Les résultats présentés ici confirment en particulier le rôle majeur joué par les conditions météorologiques hivernales et printanières sur les dépassements de valeurs limites fixées pour les 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.

Par ailleurs, l'étude initiée en 2011 en collaboration avec l'Observatoire Réunionnais de l'Air a été finalisée en 2012. Le LCSQA/INERIS avait été sollicité courant 2011 pour réaliser une estimation du rôle joué par les sels de mer sur les dépassements systématiques de valeurs limites de PM₁₀ au niveau de la station *Bons Enfants*. Sur la base de ces résultats, cette station a pu être sortie du contentieux Européen pour non-respect des valeurs limites.

Concernant l'influence du salage-sablage sur les niveaux de PM en site de proximité automobile, une étude réalisée en 2012 avec Air Rhône-Alpes et le LGGE a notamment permis de réaliser des tests de sensibilité de différentes modalités de calcul, en vue de l'élaboration d'un guide méthodologique d'ici fin 2013. Quelque soit la méthode de calcul envisagée, le salage a un impact relativement faible sur le nombre de dépassements du seuil journalier fixé pour les PM₁₀ sur le site trafic étudié en milieu urbain, et un impact significatif sur le site situé aux abords d'une autoroute de montagne (présentant néanmoins peu de dépassements du seuil journalier, par comparaison au premier).

Le présent rapport consacre également une large place à la mise en œuvre d'étude de type « modèles récepteurs », en particulier sur les sites urbains de fond de Lens et Rouen - Petit Quevilly. Concernant les sources primaires régionales, on retiendra l'importance de la combustion de biomasse (environ 15% en moyenne annuelle), ainsi que des activités anthropiques liées à la combustion de fioul lourd sur ces deux sites.

Enfin, les activités de veille bibliographique et technique, ainsi que d'accompagnement aux travaux de recherche sont également présentées ci-dessous.

.

PREAMBULE

Le présent rapport recense les principaux résultats obtenus en 2012 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 cahier des charges défini avec les AASQA et le Ministère en charge de l'environnement sont reprises une à une.

Ce bilan accompagne différents rapports et notes disponibles sur le site web du LCSQA (www.lcsqa.org/rapports), et sont identifiés ici par le biais de leur titre, rédacteur(s) et « numéro de référence INERIS » (cf. *notes de bas de page*). Seules les thématiques n'ayant pu faire l'objet de rapports ou notes, en raison d'impondérables techniques, de réaffectation de moyen cours d'année ou de périodes d'étude se poursuivant en 2013, sont détaillées ci-dessous.

CONTEXTE

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

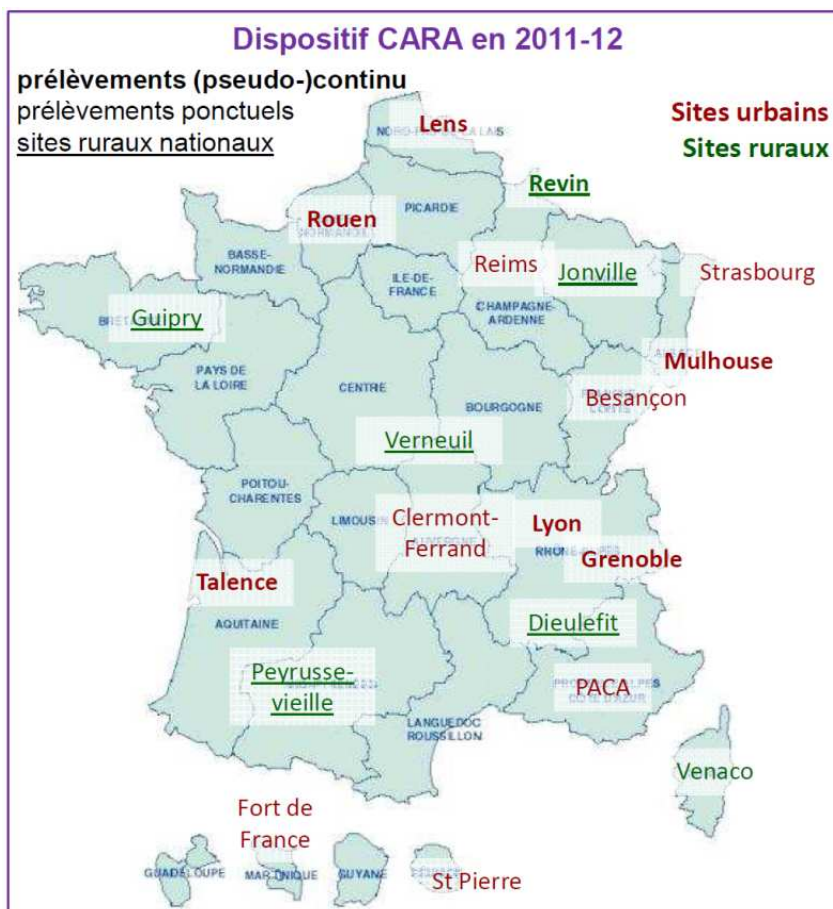


Figure 1 : répartition géographique des sites du programme CARA à la fin de l'année 2011

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, il a comme objectifs de :

- Déterminer les principales sources de PM, afin d'aider à l'élaboration de plans d'actions adaptés,
- Optimiser le système PREV'AIR 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.

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

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 2012, comme en 2011, seul Air Normand s'était 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-continu » (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.
- des prélèvements PM_{2,5} régulier sur les sites ruraux nationaux permettant de répondre aux exigences de la Directive 2008/50/CE concernant la spéciation chimique sur ce type de site.

Les cinq 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 (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 début 2011³. Soulignons toutefois que 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. Ainsi la nécessité d'optimiser l'adéquation entre les objectifs et les stratégies du programme CARA impliquerait la mise en œuvre à court terme d'analyseurs automatiques.

1. 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. Par accord tacite avec ces dernières et sans volonté affichée d'autres AASQA à rejoindre la présente étude, le dispositif de prélèvement est resté similaire depuis fin 2011 (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 (cf. Annexe A). 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 depuis 5 ans 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)⁴. 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 fin d'année 2011 et début d'année 2012.

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

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

⁴ Caractérisation chimique des particules: bilan des campagnes de janvier 2008 à janvier 2009 (G. Aymoz, S. Verlhac, B. Bessagnet, L. Chiappini), ref. INERIS : DRC-09-103337-10781A.

En premier lieu, comme illustré par la Figure 2, l'important épisode de pollution particulaire survenu fin novembre 2011⁵ s'est révélé fortement impacté par la présence de matière organique (OM). Cette fraction représentait à elle seule entre 35 et 60% des échantillons de PM₁₀ ayant pu être analysés pour cette période. En tenant compte des concentrations en carbone suie (EC), l'ensemble des particules carbonées comptait en moyenne hebdomadaire pour plus de la moitié des PM₁₀ sur l'ensemble des sites étudiés. L'étude de traceurs organiques spécifiques à la combustion de biomasse (Tableau 1) confirme le rôle majeur joué par la combustion de biomasse sur ces fortes concentrations en matière organique.

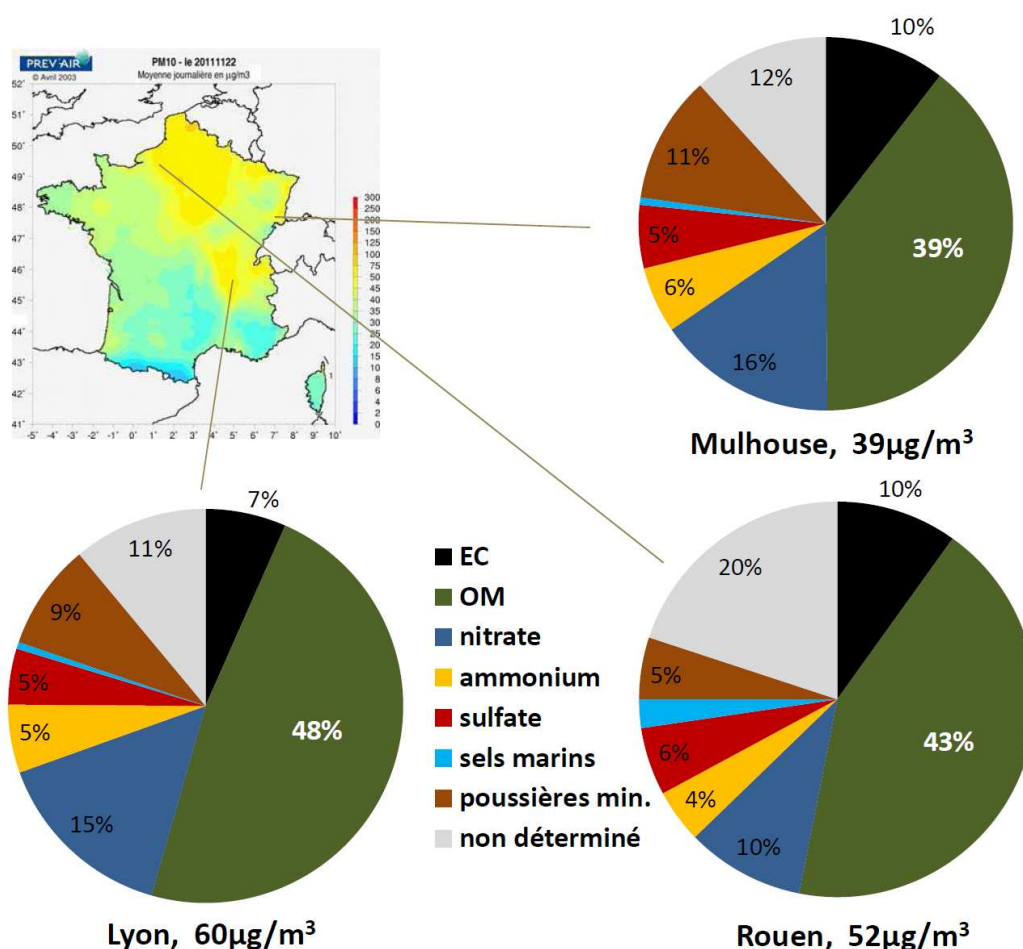


Figure 2 : Composition chimique moyenne des PM₁₀ sur trois sites du programme CARA pour la période 16-26 novembre 2011 (en haut à gauche : carte PREVAIR analysée pour le 22 novembre 2012).

Ainsi, autour du 20 novembre 2011, les faibles températures couplées à des conditions météorologiques particulièrement stables (vents faibles, couche de mélange basse) ont entraîné le développement d'un épisode de pollution de large ampleur, pouvant être attribué, au premier ordre, à la combustion de biomasse.

⁵ Bilan de la qualité de l'air en France en 2011 - Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie: <http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/rapport-qualite-air-2011.pdf>

		PM ₁₀	OM (µg/m ³)	Levoglucozan	Contribution PM ₁₀ « PM biomasse »
Lyon Centre	16/11/2011	65	30	1,5	23%
Lyon Centre	17/11/2011	79	40	2,7	35%
Lyon Centre	19/11/2011	61	32	2,0	33%
Lyon Centre	20/11/2011	71	38	2,9	41%
Lyon Centre	22/11/2011	73	34	2,4	33%
Lyon Centre	23/11/2011	55	29	1,7	30%
Rouen PQV	17/11/2011	53	26	1,7	32%
Rouen PQV	18/11/2011	52	27	2,2	43%
Rouen PQV	22/11/2011	82	42	2,6	31%
Rouen PQV	23/11/2011	55	23	1,5	27%
Talence	23/12/2011	26	10	0,8	30%
Talence	25/12/2011	92	64	6,4	69%
Talence	27/12/2011	93	66	6,1	66%
Talence	28/12/2011	60	36	3,1	52%
Talence	27/01/2012	48	24	2,3	48%
Talence	8/02/2012	51	17	0,7	13%
Talence	9/02/2012	78	27	1,1	13%

Tableau 1 : estimation de l'impact de la combustion de biomasse sur différents épisodes de dépassements de seuil journalier fixé pour les PM₁₀ sur trois sites du dispositif national de surveillance en fin d'année 2011 - début d'année 2012.

L'importance du chauffage au bois se manifeste plus spécifiquement la nuit et/ou lors de week-ends et congés, notamment en zones rurales et pavillonnaires. Comme détaillé en Annexe A, ce phénomène a pu être clairement illustré en 2012 à l'aide de mesures par TEOM-FDMS couplées à l'analyse d'échantillons prélevés par AirAq sur le site urbain de fond de Talence autour de la période de Noël 2011.

Les concentrations de lévoglucosan sont significativement moins importantes lors de certains épisodes hivernaux (en particulier en fin d'hiver). C'est le cas par exemple des dépassements enregistrés à Talence les 8 et 9/02/2012 (cf. Tableau 1). A noter que le brûlage à l'air libre de déchets verts (e.g. en zone pavillonnaire) pourrait générer d'importantes émissions de matière organique, contenant néanmoins peu de lévoglucosan. Néanmoins, la différenciation entre ce type de source et le chauffage résidentiel par la seule étude de traceurs organiques s'avère complexe (et incertain). Par ailleurs, comme illustré ci-dessous, des niveaux globalement comparables de matière organique ont été observés sur d'autres sites lors de l'épisode de pollution de large échelle de la deuxième semaine de février 2012, laissant supposer une origine secondaire prépondérante pour cette matière organique.

En parallèle, on observe généralement une augmentation des contributions des aérosols inorganiques secondaires au cours de l'hiver, comme illustré par la Figure 3. Ceci est particulièrement vrai pour le nitrate d'ammonium. Le sulfate d'ammonium (présentant des concentrations globalement deux à trois fois plus faibles) peut lui être observé en quantité relativement importante à n'importe quel moment de l'hiver. Cette différence de comportement entre nitrate et sulfate d'ammonium reflète l'impact des conditions météorologiques sur leur processus de formation, la condensation du nitrate d'ammonium en phase particulaire nécessitant des conditions particulièrement froides et/ou humides, ainsi que la disponibilité de ces précurseurs gazeux et de leurs oxydants en phase gaz.

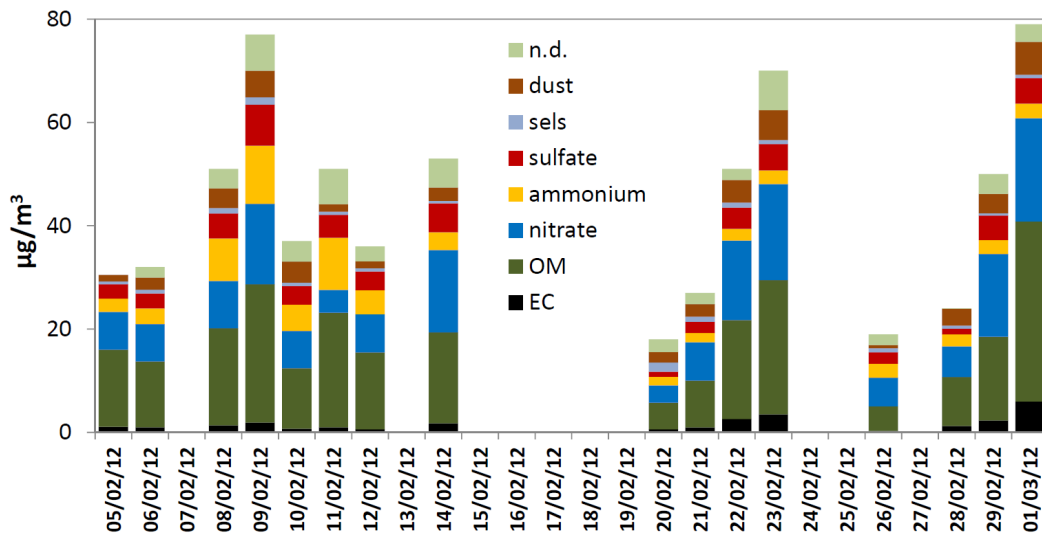


Figure 3 : Composition chimique moyenne des PM₁₀ au cours du mois de février 2012 le site urbain de fond *Lyon Centre*

Une dernière illustration de l'impact de la matière organique et du nitrate d'ammonium sur les concentrations de PM₁₀ lors de l'épisode de pollution de la deuxième semaine de février 2012 est présentée sur la Figure 4 (Rouen - Petit Quevilly, 7 au 12 février 2012).

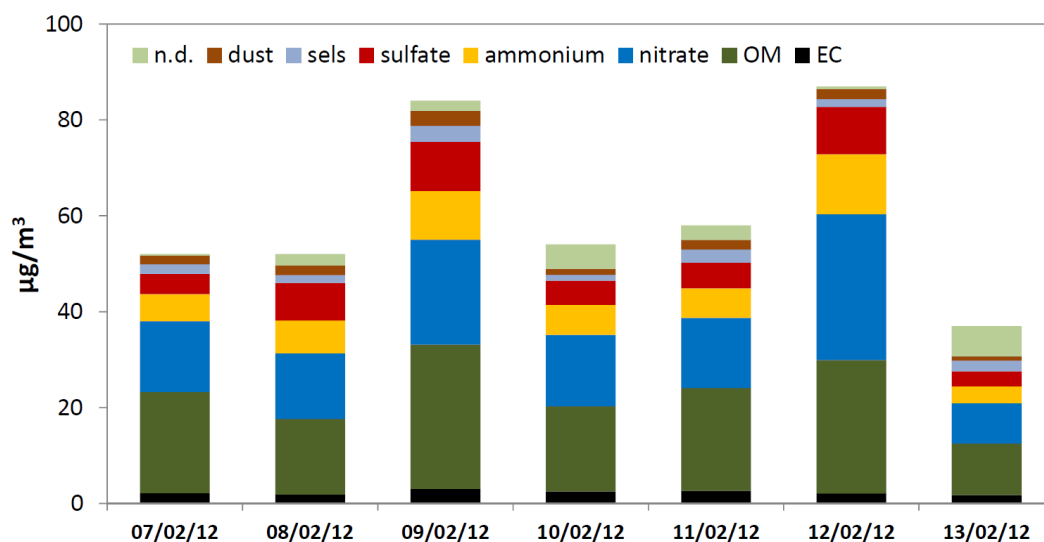


Figure 4 : Composition chimique moyenne des PM₁₀ au cours de la deuxième semaine de février 2012 le site urbain de fond *Petit-Quevilly*

2. CONTRIBUTION DES SOURCES NATURELLES

La Directive 2008/50/CE autorise le retranchement de certaines contributions naturelles aux concentrations mesurées lors de l'évaluation du respect des seuils réglementaires. Encore mal documentés et modélisés, les embruns marins (DOM et façade ouest notamment) et poussières sahariennes (en particulier Caraïbes et quart sud-est de la métropole) pourraient représenter des sources non-négligeables de PM en certaines zones du territoire national.

Concernant les embruns marins, l'étude initiée en 2011 en collaboration avec l'Observatoire Réunionnais de l'Air a été finalisée en 2012⁶. Le LCSQA/INERIS avait été sollicité courant 2011 pour réaliser une estimation du rôle joué par les sels de mer sur les dépassements systématiques de valeurs limites de PM₁₀ au niveau de la station *Bons Enfants* (Tableau 2).

Particules en suspension (PM₁₀)
Conformité aux valeurs limites fixées par la Directive 2008/50/CE

ANNEE	2008	2009	2010	2011
Moyenne annuelle				
Bons Enfants	44	48	46	36
Luther King	28	31	30	22
Nombre de dépassements du seuil journalier de 50 µg/m ³				
Bons Enfants	82	128	85	41
Luther King	1	8	13	1

Tableau.2 : Situation de la station BON vis-à-vis des valeurs limites avant retranchement de la contribution minimale des sels de mer

Particules en suspension (PM₁₀)
Conformité aux valeurs limites fixées par la Directive 2008/50/CE

ANNEE	2008	2009	2010	2011
Nombre maximal de dépassements du seuil journalier sur la station BON après retranchement de la contribution minimale des embruns marins par estimation objective				
Bons Enfants	≤ 15	≤ 30	≤ 28	≤ 5
Moyenne annuelle maximale estimée pour la station BON après retranchement de la contribution minimale des embruns marins (µg/m ³) par estimation objective				
Bons Enfants	≤ 36	≤ 40	≤ 38	≤ 29

Tableau.3 : Situation de la station BON vis-à-vis des valeurs limites une fois la contribution minimale des sels de mer retranchées

⁶ Evaluation de la contribution des embruns marins aux dépassements des valeurs limites fixées pour les PM₁₀ à Saint-Pierre de la Réunion (O. Favez, C. Bhugwant), ref. INERIS : DRC-12-126716-08887A.

Il avait été décidé de procéder à l'analyse chimique de filtres prélevés pendant une période d'un an (à compter de juillet 2011) sur cette station ainsi que sur la station voisine *Luther King*, située plus en retrait par rapport au littoral et ne présentant pas de dépassements de valeurs limites en PM_{10} . L'ensemble des dépassements du seuil journalier de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ ayant pu être étudiés entre fin juillet 2011 et début juin 2012 sur la station *Bons Enfants* sont attribuables, sans ambiguïté, aux embruns marins. Par ailleurs, les résultats obtenus mettent en évidence une bonne homogénéité des niveaux de particules d'origine anthropique entre les stations BON et LUT, ainsi que le rôle majeur joué par les sels de mer sur la différence des concentrations de PM_{10} enregistrés sur ces deux stations

Sur cette base, une méthode empirique de « rétro-estimation » de la contribution des embruns marins à BON a pu être proposée. L'application de cette méthodologie à l'ensemble de la période 2008-2011 suggère la conformité de la station BON vis-à-vis des valeurs limites fixées pour les PM_{10} au cours de ces quatre dernières années, après retranchement d'une contribution minimale de la source marine lors des dépassements du seuil journalier (Tableau 3).

L'influence de cette source marine naturelle a également pu être estimée par analyse PMF (cf. section 5) sur les stations de Petit-Quevilly et Lens, présentant des contributions annuelles de l'ordre de 10% et 15% respectivement. Ces contributions diminuent néanmoins significativement lors des épisodes de pollution particulaire et leur soustraction aux niveaux ambiants de PM_{10} n'a, pour ces cas d'étude, qu'un impact marginal sur le nombre de dépassements du seuil journalier de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Concernant l'estimation de la contribution des poussières sahariennes, il était prévu à partir de 2012 de mettre en œuvre en collaboration avec MADININAIR une stratégie expérimentale basée sur celle proposée par Querol et al. (2006) et recommandée par le guide ad hoc de la commission européenne. La première étape de cette méthodologie consiste à choisir un site de fond rural pour lequel une augmentation « anormale » des concentrations de PM (i.e. en dehors du champ de variation, relativement étroit, caractéristique d'un site de fond éloigné de toute source) peut être directement reliée à un épisode de poussière saharienne et considéré comme représentatif d'une zone géographique donnée. L'incrément de PM_{10} (non volatil) mesuré sur ce site peut alors être déduit de la moyenne journalière obtenue pour les autres stations de surveillance de cette zone. Il convient également de vérifier systématiquement la correspondance spatiale et temporelle entre les épisodes déclarés comme impactés par les poussières sahariennes et des observations satellitaires d'occurrence de transport longue distance. Enfin, des prélèvements et analyses chimiques sur filtres réalisés de façon ponctuelle, sur le site de fond sélectionné ainsi que sur les stations pour lesquelles ce site sert de « témoin », permettent de valider les concentrations en poussières sahariennes estimées par la méthode mentionnée ci-dessus. En 2012, MADININAIR a procédé à la recherche d'un site de fond représentatif des stations de son territoire fréquemment soumises à des dépassements de valeur limites. Dans ce cadre, une quarantaine de prélèvements ont été analysés en 2012. Néanmoins, le choix du site n'ayant pas été entériné au niveau régional avant fin d'année, cette étude débutera réellement en 2013.

3. REMISE EN SUSPENSION EN SITE TRAFIC

Le non-respect des valeurs limites de PM_{10} est essentiellement dû aux dépassements en site de proximité automobile. Selon différentes études européennes^{7,8}, le surplus de concentrations mesurées sur ces sites est lié dans des proportions comparables aux émissions directes (à l'échappement et usure des pneus, freins, ...) et aux émissions indirectes (remise en suspension). L'importance de la remise en suspension sur les niveaux de PM_{10} dépend fortement des conditions météorologiques et des caractéristiques du site (topologie, nature de la chaussée).

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. En 2012, une attention particulière a été portée sur cette problématique dans le cadre d'une étude réalisée avec Air Rhône-Alpes et le LGGE. Différentes méthodologies d'estimation de l'impact du salage sur les niveaux de PM_{10} ont été évaluées pour deux situations différentes (environnements urbain et rural).

La commission européenne a mis en ligne en 2011 un guide méthodologique décrivant des modalités d'estimation de l'impact des concentrations du salage et du sablage sur les concentrations de PM_{10} ⁹. Ce guide stipule que cette estimation doit être réalisée par la mesure sur site, les inventaires d'émission et modèles de proximité étant jugés trop incertains. En particulier, pour le salage, il préconise de :

- collecter les informations sur les propriétés chimiques du sel épandu sur les routes à côté du site de mesures ;
- réaliser l'analyse chimique du chlorure, ou des autres composés chimiques pertinents correspondant au sel épandu, dans les échantillons de PM_{10} ;
- s'assurer que les concentrations élevées de ces composés ne proviennent pas d'autres sources ;
- soustraire la fraction de sel estimée de la concentration de PM_{10} .

Outre son coût (environ 30€ par filtre, en ne comptant que les consommables et frais d'analyse), la difficulté de cette méthodologie réside dans l'obligation d'estimer la part des autres sources de chlorure. Aucune recommandation claire n'est cependant donnée pour atteindre cet objectif, et différentes solutions peuvent être envisagées. Par ailleurs, le choix du chlorure comme traceur des sels de route peut être sujet à discussion. En effet, il est connu que cette espèce est susceptible d'être « remplacée » par d'autres espèces (en particulier sulfate et nitrate) au cours du vieillissement des sels dans l'atmosphère, mais également sur

⁷ *Sources and variability of inhalable road dust particles in three European cities*. Amato et al. *Atmospheric Environment*, 45, 6777-6787, 2011.

⁸ Variabilité spatiale des concentrations de PM_{10} autour de sites de proximité automobile : mise en œuvre et exploitation de campagnes de mesure (M. Beauchamps, O. Favez, L. Malherbe), ref. INERIS : DRC-11-118225-13905A.

⁹ http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/sec_2011_0207.pdf

le filtre après prélèvement. D'autres traceurs, tel que le sodium couramment utilisé comme traceur des sels marins, peuvent s'avérer plus appropriés.

L'étude réalisée en 2012 avec Air Rhône-Alpes et le LGGE a notamment permis de réaliser des tests de sensibilité de différentes modalités de calcul. Elle est basée sur des prélèvements journaliers continus pendant 2 mois (février et mars) sur trois sites : les deux sites de proximité automobile : *Le rondeau* et *Bossons*, ainsi qu'un site de fond urbain l'agglomération grenobloise (*Les Frênes*). Ce dernier site a été utilisé comme « témoin » de l'influence d'autres sources potentielles de chlorure et de sodium, en particulier la combustion de biomasse.

Différentes méthodologies pouvant satisfaire aux recommandations du guide EU ont été définies. Toutes ces méthodologies sont basées sur l'analyse chimique de traceur des sels de mer (en particulier Na^+ et Cl^-), ainsi que, dans certains cas, d'autres types de traceurs (e.g. Ca^{2+} pour les poussières terrigènes). Une bonne homogénéité a été constatée entre ces méthodes, en particulier pour les fortes concentrations (Figure 5). Les modalités de prises en compte des autres sources potentielles (de chlorure ou de sodium) et le caractère minimisant de certaines hypothèses (i.e. impact négligeable de la remise en suspension sur les sites de fond urbain) expliquent les écarts relatifs plus importants observés pour les concentrations les plus faibles.

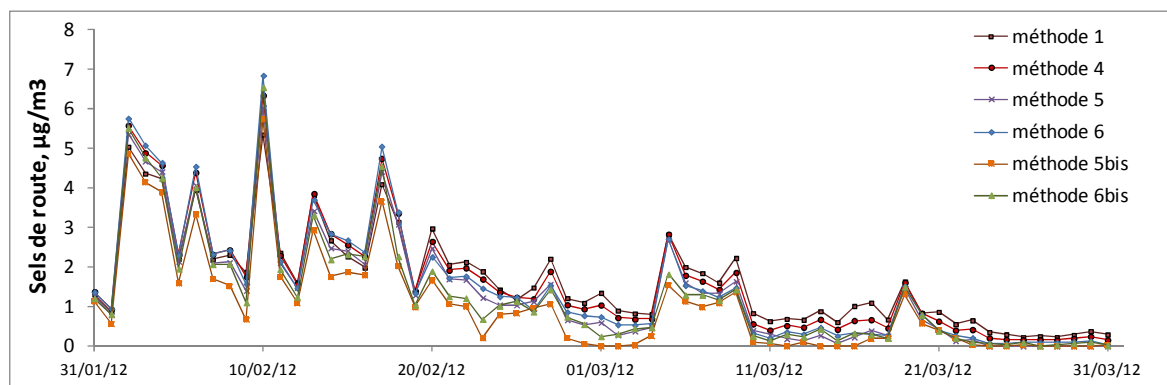


Figure 5: Comparaison de différentes méthodologies d'estimation de l'impact du salage sur le site de proximité automobile du *Rondeau* en février-mars 2012. Les méthodes « bis » considèrent les concentrations de composés traceurs mesurées sur le site de fond urbain des *Frênes* comme non-impactées par les phénomènes de remise en suspension, les autres méthodes se basent uniquement sur les mesures réalisées sur les sites du *Rondeau*).

Quelque soit la méthode de calcul envisagée, le salage a un impact relativement faible sur le nombre de dépassements du seuil journalier fixé pour les PM_{10} au *Rondeau*. En effet, sur les 24 dépassements enregistrés lors de la campagne, seuls 1 à 5 (selon la méthodologie) sont « attribuables » au salage. Il est intéressant de constater que les jours concernés ne sont pas ceux où la concentration de sel dans les PM_{10} est la plus élevée (Figure 6.a), renforçant la nécessité de bien contraindre l'incertitude associée au choix méthodologique.

En revanche, les résultats obtenus pour le site des *Bossons* indiquent une influence beaucoup plus importante du salage sur les dépassements du seuil journalier (Figure 6.b) dans le cas d'un site de proximité automobile localisé sur une route de montagne fortement fréquenté par des poids lourds.

L'ensemble de ces résultats sont détaillés dans un rapport mis en ligne sur le site internet d'Air Rhône-Alpes¹⁰. Ils seront par ailleurs inclus dans le guide méthodologique national à paraître d'ici fin 2013. Ce dernier pourra également se baser sur des campagnes réalisées en partenariat avec Atmo Franche Comté, Airparif, Atmo Nord Pas de Calais et l'ASPA début 2013.

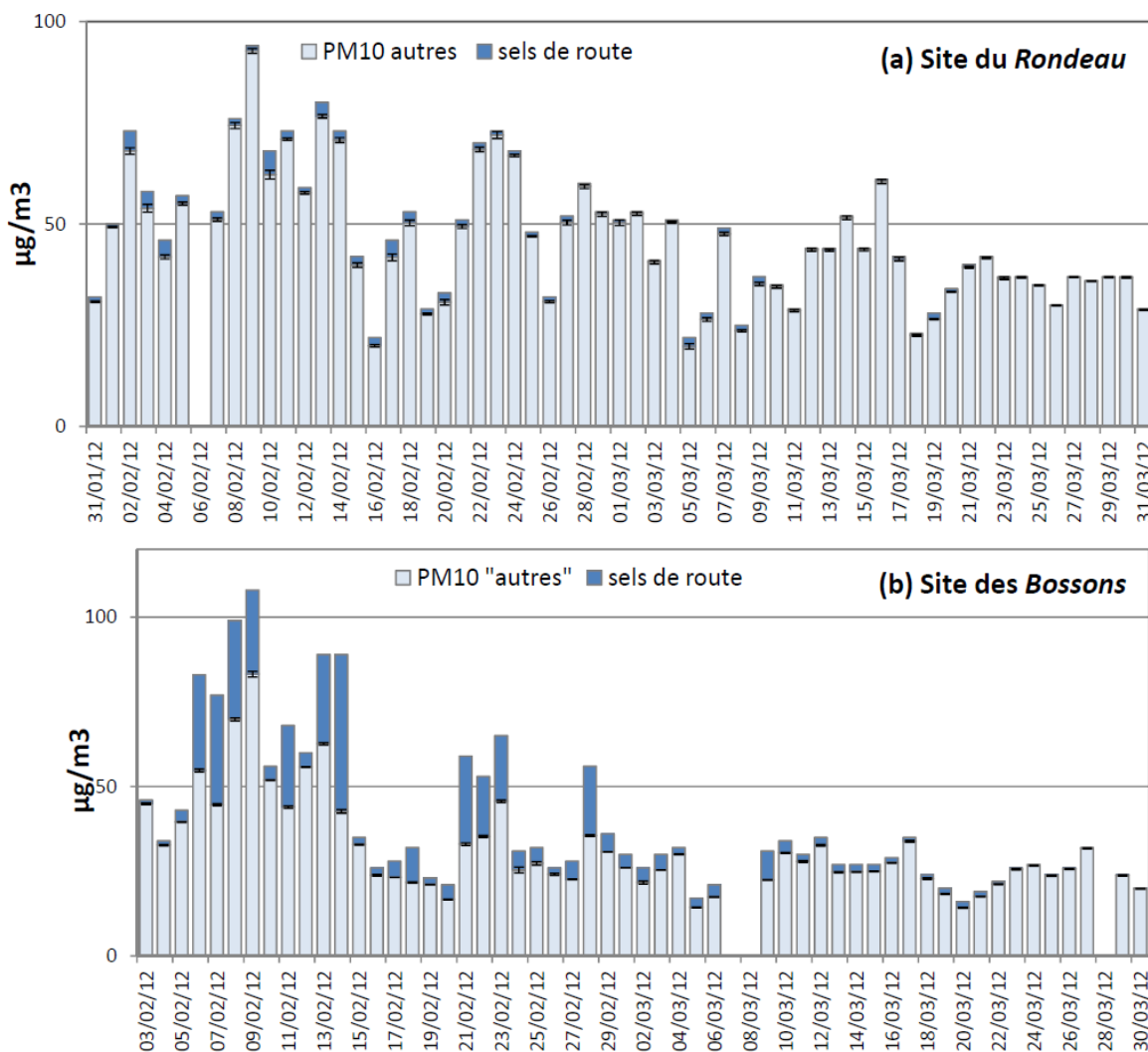


Figure 6: Influence du salage sur les niveaux de PM₁₀ enregistrés sur les sites de proximité automobile du *Rondeau* et des *Bossons* (Air Rhône-Alpes) en février et mars 2012.

Il convient de souligner ici que 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 plus large échelle. Cette problématique est abordée notamment par Air Rhône-Alpes dans le cadre de l'étude décrite ci-dessus, et figure au programme 2013 des travaux de modélisation du LCSQA/INERIS.

¹⁰http://www.air-rhonealpes.fr/site/News/Voir/influence_des_pratiques_de_viabilite_hivernale_sur_les_concentrations_de_pm10#News/extraire/686051

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

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 , HNO_3 et NH_3).

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). A ce jour, le système MARGA (*Metrohm/Applikon*), semble constituer le seul instrument commercial pour la mesure en routine des couples ammoniac/ammonium et acide nitrique/nitrate en station fixe du dispositif de surveillance. Les composés soufrés (SO_4^{2-} , SO_2) et chlorés (Cl^- , HCl) ainsi que les cations majeurs (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) 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 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 un site et au cours d'une période propice à l'étude d'épisodes de pollution. L'évaluation des performances de cet analyseur automatique est ainsi prévue en collaboration avec Air Normand sur la station de Petit-Quevilly entre mi-février et mi-avril 2013.

L'étude des origines des précurseurs gazeux à l'origine des épisodes de nitrate d'ammonium s'avère encore plus complexe. En effet, il n'est pas possible de renseigner l'origine du nitrate d'ammonium prélevé *in situ* à partir de sa simple composition chimique. 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 en ce sens sont réalisés en collaboration avec le Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (LGGE) dans le cadre des activités de recherche de l'INERIS pour le projet INACS (ADEME CORTEA). Les premiers résultats diffusables sont attendus pour 2013.

5. METHODOLOGIE D'ESTIMATION DES SOURCES - « MODELES RECEPTEURS »

L'identification des principales sources locales/régionales est indispensable à la mise en place de politiques publiques adaptées. De ce fait, dans le cas de dépassements des valeurs limites fixées pour les PM, 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. L'un de ces modèles récepteurs, i.e. CMB (pour « Chemical Mass Balance »), nécessitant la présupposition des principales sources, a déjà été utilisé à plusieurs reprises au sein du dispositif national de surveillance. D'autres types d'outils statistiques (e.g. PMF : « Positive Matrix Factorization ») peuvent s'avérer plus adaptés à certaines situations, en particulier pour l'estimation des contributions moyennes annuelles et/ou lorsque les principales sources locales et régionales ne peuvent être facilement identifiées et caractérisées chimiquement.

Depuis 2011, le LCSQA s'est attaché à la mise en œuvre et à l'évaluation 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). La caractérisation chimique quasi-systématique des échantillons journaliers collectés par Air Normand sur la station de Petit-Quevilly a offert l'opportunité de tester ce logiciel sur un jeu de données partiellement pré-existant. Pour ce faire, un nombre (relativement limité) de traceurs organiques et métalliques supplémentaires a également pu être analysés sur la base d'un filtre tous les trois jours entre octobre 2010 et octobre 2011. Les résultats obtenus indiquaient six grands types de sources différents et illustraient en particulier l'importance des émissions anthropiques sur les niveaux de PM₁₀ enregistrés au cours de l'étude¹¹. Ainsi, des contributions annuelles de l'ordre de 15% et 30% ont été estimées respectivement pour la combustion de biomasse et les activités liées à l'utilisation de combustibles fossiles. Néanmoins, le faible nombre de traceurs chimiques analysés n'a malheureusement pas permis une bonne séparation de cette dernière famille de sources, qui comprend aussi bien les émissions industrielles que celles liées au transport (tous types, dont transport routier et maritime). Pour pallier à ce problème, des analyses complémentaires de traceurs métalliques ont été prises charge par Air Normand fin 2012 sur les reliquats d'échantillons disponibles. Les résultats, attendus pour le premier trimestre 2013, permettront d'affiner ceux mentionnés ci-dessus.

En parallèle, un protocole d'analyse chimique identique, mais plus complet, a pu être pris en charge par le LCSQA et appliqué à une série de filtres prélevés par Atmo Nord Pas de Calais sur la station de fond urbain de Lens entre mars 2011 et mars 2012. Cette étude, initiée en 2012 et réalisée en collaboration avec Atmo Nord Pas de Calais, le LCSQA/INERIS, le LCSQA/EMD, le LGGE et le LCME, revêt un double objectif. Le premier est d'apporter une description aussi fine que

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

possible des principales origines (par secteur d'activité, par secteur géographique, primaire vs. secondaire) des PM₁₀ sur un site urbain de fond situé au cœur de la région Nord pas de Calais, soumise chaque année à des cas de dépassements de valeur limite. Le deuxième objectif est d'ordre méthodologique. Il vise à déterminer les avantages et inconvénients de deux types de stratégies de mise en œuvre d'un modèle récepteur de type PMF pour une somme fixe, et déjà conséquente : environ 35k€ en ne comptant que les frais de consommables et d'analyses. Les deux stratégies testées concernent la nature de la base de données à utiliser, et son aptitude à bien décrire les principales sources de PM selon qu'elle est constituée :

- d'un nombre relativement limité de composés et traceurs chimiques (i.e. : ceux couramment utilisés dans ce genre d'étude : majeurs carbonés et ioniques, une vingtaine de métaux et quelques traceurs organiques) sur une série de filtres assez dense (1 jour sur 3 pendant 1 an).
- d'un nombre plus important de traceurs organiques (notamment HAP, alcanes, hopanes et stéranes) sur une série de filtres moins dense (1 jour sur 6 pendant 1 an).

Cette étude sera finalisée en 2013 (en fonction du temps nécessaire à l'analyse de différents traceurs organiques). Néanmoins, à fin 2012, nous disposons déjà des sorties de modèle PMF pour la base de données restreinte en termes de quantité d'espèces chimiques, comprenant EC-OC, anions-cations (dont nitrate, sulfate et ammonium), une vingtaine d'éléments métalliques et quelques traceurs organiques (dont levoglucosan) ne nécessitant pas une détection par spectrométrie de masse, pour l'ensemble des filtres prélevés 1 jour sur 3 entre mars 2011 et mars 2012.

La Figure 7 synthétise les premiers résultats obtenus avec une base de données semblable à celles couramment utilisées pour les études de ce type, à l'exception de l'ajout, dans notre cas, de composés de type polyols (arabitol, sorbitol, ...). Ces derniers ont été analysés par chromatographie liquide couplée à un détecteur ampérométrique en même temps, et donc sans frais supplémentaire conséquent, que le levoglucosan (cf. ci-dessous). Un article scientifique décrivant ces premiers résultats est en cours de rédaction en collaboration avec l'ensemble des partenaires impliqués dans cette étude.

A ce stade, et concernant les sources primaires régionales, on retiendra l'importance de la combustion de biomasse (environ 15% en moyenne annuelle, comme dans le cas de Rouen), ainsi que des activités anthropiques liés à la combustion de fioul lourd. Ces dernières ont pu être distinguées ici des émissions primaires du trafic automobile (à l'échappement) à l'aide de traceurs métalliques tels que le Vanadium et le Nickel. Ces deux espèces se retrouvent majoritairement présentes dans deux familles de sources identifiées par analyse PMF : une famille contenant également des traceurs de poussières minérales et pouvant être associée à des activités terrestres (activités industrielles et travaux de construction), et une deuxième famille semblant également contenir des sels marins « anthropisés » (i.e. ayant réagi avec des espèces gazeuses telles que NO_x et SO₂). Cette deuxième famille est à associer aux émissions anthropiques maritimes (notamment transports par cargo) et côtière (pétrochimie). Cette interprétation est en accord avec les résultats obtenus par analyse PSCF

(« Potential Source Contribution Function ») permettant d'estimer les principaux secteurs géographiques associés à chaque type de source (Figure 8).

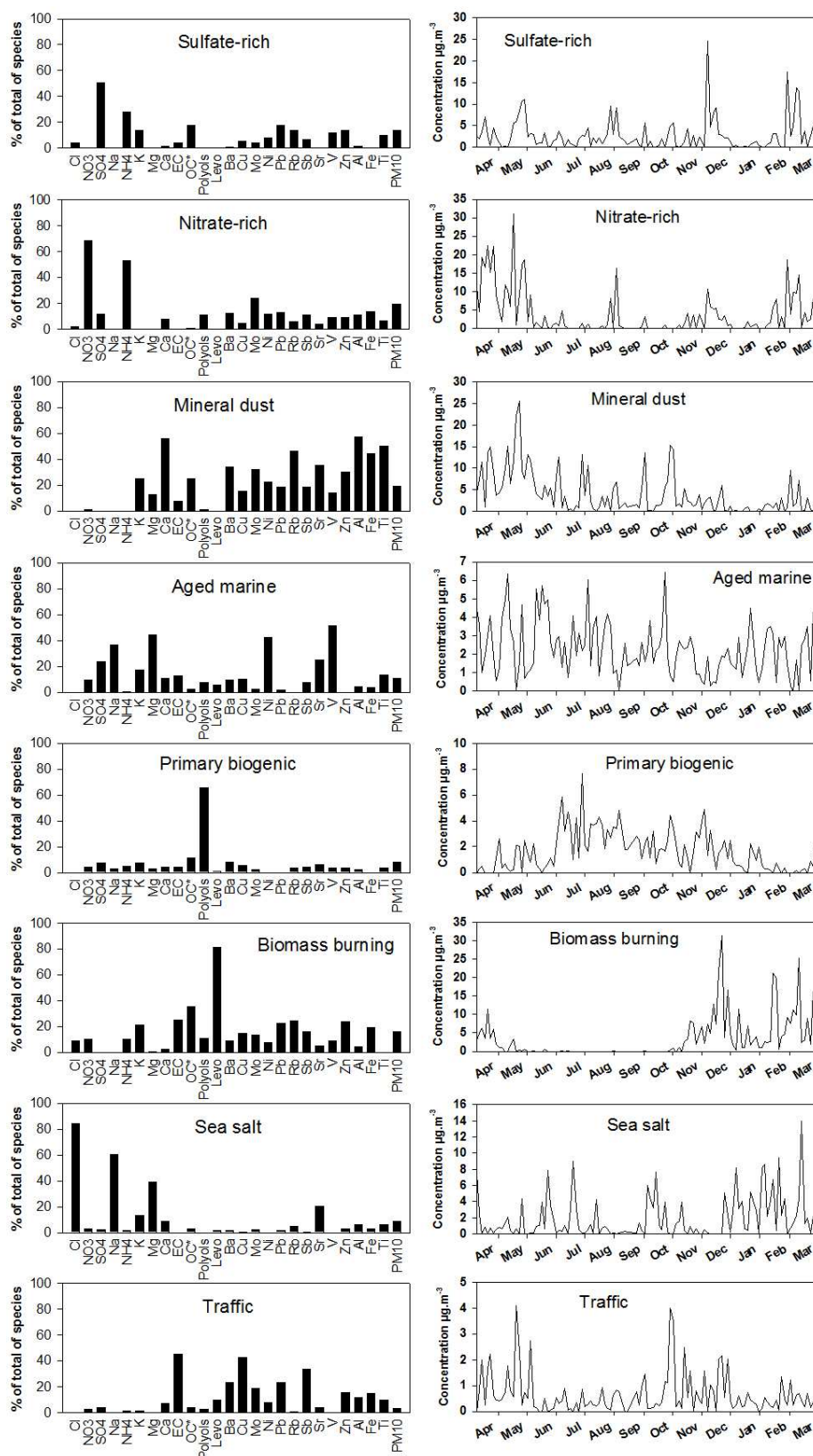


Figure 7: Profils chimiques et variations temporelles des principales sources de PM₁₀ à Lens (fond urbain) Les contributions moyennes annuelles de chaque source sont représentées par la dernière colonne (PM₁₀) des graphiques de gauche.

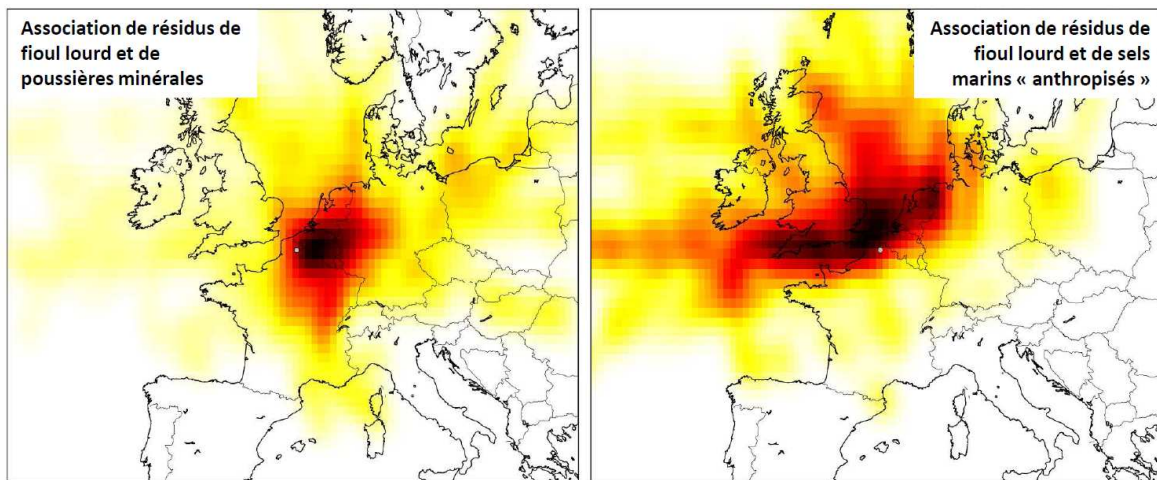


Figure 8: Analyse par PSCF de l'origine géographique des deux familles de sources contenant des traceurs de résidus de fioul lourds (V et Ni) à Lens (fond urbain).

De leur côté, les émissions primaires du trafic automobile semblent ici représenter une faible part (<5% en moyenne annuelle) des PM_{10} . Le rôle respectif des différentes activités associées à l'utilisation de combustibles fossiles restent à affiner, notamment à l'aide de nouveaux traceurs organiques en cours d'analyse.

Une originalité de cette étude repose également sur l'estimation de la contribution des particules biogéniques (débris végétaux, mousses, lichens, ...). Cette famille de sources semble contribuer à hauteur de 10% des PM_{10} en moyenne annuelle (jusqu'à 25% en été). Dans le cadre du rapportage des dépassements de valeurs limites, la réglementation européenne actuelle ne prévoit pas de pouvoir soustraire cette catégorie de sources naturelles (à l'inverse par exemple des embruns marins ou poussières Sahariennes), faute de méthodologies adaptées. Les travaux réalisés ici pourraient ouvrir la voie à l'utilisation de modèles récepteurs de type PMF dans cet optique.

En parallèle de l'approfondissement des études de Rouen et Lens, plusieurs autres sites feront l'objet d'une étude similaire en 2013. Ainsi, en complémentarité avec le projet financé par la DREAL Nord Pas de Calais sur les sites côtiers du Cap Griz-Nez et du port de Calais ainsi que de politiques publiques de type PPA, il est également prévu d'appliquer cette méthodologie à deux autres sites « voisins » présentant de fréquents dépassements de valeur limites : un site de proximité automobile de l'agglomération Lille-Métropole et le site de fond de Nogent sur Oise (Atmo Picardie). Par ailleurs, les sites urbains de fond de Talence (mars 2012 - mars 2013) et Lyon Centre (2012) font actuellement l'objet d'analyses chimiques, pour interprétation par PMF au deuxième semestre 2013.

Enfin, il est également à souligner la mise en œuvre d'Aethalomètres de type AE33 (*Magee Scientific*) en collaboration avec AirAq et Air Normand à partir de la fin d'année 2012. Outre l'estimation des concentrations de « Black Carbon » (BC), ces instruments permettent d'évaluer l'impact des émissions par combustion de biomasse sur ces concentrations de BC¹².

¹² Carbone élémentaire ou black carbon ? (O. Favez, C. Ampe, C. Bret), ref. INERIS : DRC-12-126716-12912A.

6. CONTRIBUTION DE L'IMPACT DES ACTIONS DE REDUCTION DES SOURCES DE HAP (ET DE PM) SUR LES NIVEAUX MESURES

L'objectif de cette action est d'appréhender l'effet de la mise en place des politiques de réduction des émissions liées au chauffage domestique au bois, en établissant un suivi pérenne de l'évolution de traceurs de la combustion de biomasse comme le lévoglucosan, ainsi que d'EC et OC, en milieu urbain en parallèle des HAP. Initiée fin 2007, cette action a été poursuivie en 2012 en collaboration avec Air Rhône Alpes sur le site urbain de Grenoble « Les Frênes ».

Cependant, les résultats obtenus en cours d'année (relatifs aux hivers 2010-2011 et 2011-12) se sont avérés en décalage par rapport à ceux obtenus pour les hivers précédents, en raison d'un changement de méthode analytique pour le dosage du lévoglucosan et de ses isomères. Des tests ont été initiés à partir du dernier trimestre 2013 avec les laboratoires d'analyse concernés (LGGE et LCME) afin de déterminer l'origine de ces problèmes analytiques et de statuer sur le choix de la méthode à utiliser à l'avenir pour une mesure aussi robuste que possible de ces traceurs organiques. Il a d'ores et déjà été décidé de porter notre choix sur des techniques permettant de coupler la chromatographie en phase liquide (le lévoglucosan étant facilement soluble dans l'eau) et la détection par ampérométrie (limitant le nombre de composés potentiellement « analysables », mais très sensibles pour la détection des « sucres » tels que les lévoglucosan, ses isomères, et les polyols).

Afin de conforter les informations obtenues grâce à ces tests, le LCSQA/INERIS a également proposé d'organiser en 2013 une intercomparaison des méthodes de mesure du lévoglucosan, en relation avec le programme européen ACTRIS.

L'ensemble de ces actions permettront d'orienter la réflexion, au deuxième semestre 2013, sur l'opportunité de pouvoir disposer d'une chaîne analytique pour la mesure du lévoglucosan au sein du dispositif national de surveillance.

En outre, un travail de ré-analyse des filtres prélevés sur la station des Frênes sera entrepris d'ici mi-2013, de sorte qu'il devrait être possible de proposer une analyse statistique de l'ensemble des données à l'horizon fin 2013.

Il est néanmoins à noter que les résultats relatifs aux autres espèces chimiques obtenus depuis 2008 sur ce site des Frênes ne sont pas remis en cause. Ils illustrent notamment le rôle prépondérant joué par les aérosols carbonés sur les niveaux de PM₁₀ (~50%) aussi bien en moyenne annuelle que lors des épisodes de pollution particulaire hivernaux, confirmant la nécessité d'une meilleure maîtrise des émissions anthropiques (dont combustion de biomasse), en particulier en vallée Alpine.

7. SPECIATION CHIMIQUE DES PM2.5 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 2012, la prise en charge du coût des analyses chimiques, qui passent sous la responsabilité des AASQA à partir de 2013.

L'ensemble des données relatives à l'année 2012 seront examinées et validées avec les AASQA concernées lors d'une réunion prévue à Paris courant mai 2013.

Cette action s'accompagne de la participation aux groupes de travail 34 (anions et cations) et 35 (EC/OC) du CEN/TC 264 et aux campagnes de validation qui auront lieu dans le cadre de l'élaboration de documents normatifs pour la réalisation de ce type de mesure.

8. VEILLE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette action permet le suivi et la veille des travaux de recherche menés en France sur les PM, sous la forme de rapports annuels. Le rapport 2012 est disponible sur le site du LCSQA¹³.

Il met notamment en exergue le faible nombre de programmes nouveaux ayant pu être recensés (en particulier concernant le volet épidémiologique), alors qu'un nombre relativement important d'études de portées régionales se terminent.

A l'échelle européenne, différentes initiatives visent à donner un cadre, harmoniser et faciliter l'ensemble des études menées par les Etats Membres afin d'identifier les sources de la pollution particulaire et mieux qualifier et quantifier les épisodes de PM en particulier ceux attribuables à des phénomènes particuliers tels le transport longue distance ou les sources naturelles. Sont à signaler :

- La rédaction de guides pour l'estimation de la part des sources naturelles et de resuspension sur les concentrations en PM ;
- Le renforcement des activités d'observatoire via des supersites de recherche et des programmes d'échanges entre pays (EMEP-ACTRIS, *transnational accesses*),
- La rédaction d'un protocole technique pour la mise en œuvre des modèles récepteurs (Receptor Model Technical Protocol, RMTP) à l'initiative du *Joint Research Center*.

LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe A	Article de synthèse publié dans le numéro spécial « Particules » de la revue Pollution Atmosphérique de novembre 2012	30

¹³ Caractérisation chimique des particules – Veille sur les études de caractérisation des PM (L. Chiappini), ref. INERIS : DRC-12-126716-10615A.

ANNEXE A

Article de synthèse publié dans le numéro spécial « Particules » de la revue
Pollution Atmosphérique de novembre 2012

Caractéristiques et origines principales des épisodes de pollution hivernaux aux PM₁₀ en France

Olivier Favez¹, Jean-Eudes Petit^{1,2}, Bertrand Bessagnet¹, Frédérik Meleux¹, Laura Chiappini¹, Sébastien Lemeur³, Claire Labartette⁴, Claire Chappaz⁵, Pierre-Yves Guernion⁶, Jean-Yves Saison⁷, Eve Chrétien⁸, Cyril Pallares⁹, Stéphane Verlhac¹, Robin Aujay¹, Laure Malherbe¹, Maxime Beauchamp¹, Christine Piot^{10,11}, Jean-Luc Jaffrezo¹⁰, Jean-Luc Besombes¹¹, Jean Sciare², Laurence Rouil¹, Eva Leoz-Garziandia¹

1. Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air - Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS), F-60550 Verneuil en Halatte
2. Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), CEA/CNRS/UVSQ, F-91191 Gif Sur Yvette
3. Air Normand, F-76000 Rouen
4. Atmo Franche Comté, F-25000 Besançon
5. Air Rhône-Alpes, F-69500 Bron
6. AIRAQ, F-33700 Mérignac
7. Atmo Nord Pas de Calais, F-59800 Lille
8. Atmo Champagne Ardenne, F-51686 Reims
9. ASPA, F-67300 Schiltigheim
10. Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (LGGE), CNRS/UJF, F-38402 Saint Martin d'Hères
11. Laboratoire de Chimie Moléculaire et de l'Environnement (LCME), Univ. Savoie, F-73376 Le Bourget du Lac

Résumé

Cette synthèse dresse une analyse non exhaustive des dépassements du seuil réglementaire journalier de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les PM_{10} mesurés au niveau national par les associations agréées de surveillance de la qualité (AASQA) au cours des quatre dernières années. Près des $\frac{3}{4}$ de ces dépassements étant observés entre fin novembre et début avril, nous nous intéressons plus particulièrement ici à ces épisodes hivernaux (au sens large). La mise en œuvre de techniques analytiques permettant une prise en compte correcte des espèces semi-volatiles dans la composition des PM_{10} a coïncidé en mars-avril 2007 à la survenue de nombreux dépassements de seuil journalier s'accompagnant d'importants niveaux de nitrate d'ammonium (composé semi-volatile). Ce type d'épisode est régulièrement observé à cette période. Il s'explique notamment par la conjonction de conditions atmosphériques stables et propices à la condensation en phase particulaire des espèces labiles, et de la reprise des épandages agricoles, constituant une source majeure, au moins ponctuellement, de précurseurs gazeux azotés du nitrate d'ammonium. Ce type d'épisode, mettant également en cause les émissions anthropiques de combustion (dont les transports), est typiquement précédé entre novembre et février de fréquents dépassements pour lesquels le rôle des combustions de biomasse (incluant notamment le chauffage au bois individuel) peut être important. La période hivernale est également marquée par l'occurrence de phénomènes de transport longue distance se caractérisant par une augmentation des contributions du sulfate d'ammonium. Les sites de proximité automobile étant généralement les premiers concernés par les dépassements du seuil journalier en raison du surplus de concentrations provenant des émissions à l'échappement et des phénomènes de remise en suspension, le transport routier est également considéré comme un levier incontournable pour le respect des valeurs limites. Enfin, il est souligné que l'occurrence des différents types d'épisodes de dépassements dépend fortement des conditions météorologiques, de sorte qu'on observe une forte variabilité interannuelle du nombre de dépassements hivernaux : 2009 et 2011 (et 2012) étant significativement plus impactées que 2008 et 2010. Une bonne prévision de ces épisodes passe encore par l'affinage des cadastres d'émission et une meilleure compréhension du devenir dans l'atmosphère des émissions primaires (gazeuses et particulaires).

Remerciements

Les travaux présentés ci-dessus 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 et de l'Energie. Les auteurs souhaitent également remercier chaleureusement l'ensemble des personnels des AASQA et des laboratoires d'analyses (INERIS, LSCE, LGGE, LCME) ayant permis l'obtention de ces résultats.

1. Introduction

Le Laboratoire Central de surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) effectue depuis 2007 des investigations des épisodes de pollution particulaire sur la base des mesures et travaux réalisés localement par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), des analyses chimiques réalisées dans le cadre du programme CARA (décrit ci-dessous), et des travaux de modélisation basés sur le modèle de chimie-transport CHIMERE (Bessagnet et al., 2009) utilisé dans le système PREV'AIR (www.prevoir.org, Rouïl et al., 2009). Une première analyse de ces travaux montre que plus de 70% des dépassements du seuil réglementaire journalier de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ fixé pour les PM_{10} interviennent entre la fin de l'automne et le début du printemps. Cette période hivernale (élargie) se caractérise en effet par le développement de conditions météorologiques propices à l'accumulation d'émissions anthropiques accrues, dans une couche de mélange de plus faible épaisseur qu'en été, ainsi qu'à la formation et/ou la condensation en phase particulaire d'espèces semi-volatiles (figure 1). En effet, ces dernières espèces (principalement nitrate d'ammonium et composés organiques semi-volatiles) se trouvent en équilibre entre les états gazeux ou particulaire en fonction, notamment, de la température, et sont donc susceptibles de contribuer de façon plus importante aux PM_{10} en hiver.

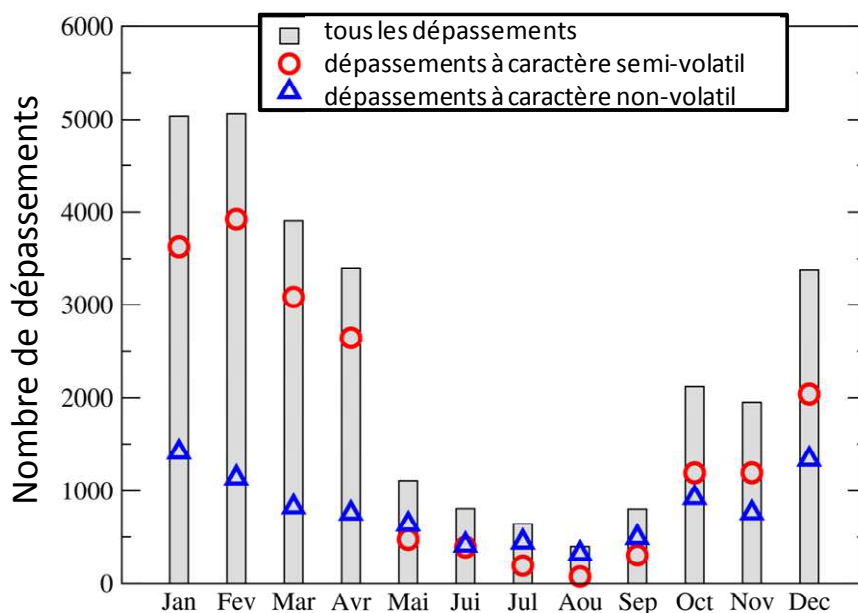


Figure 1 : Estimation de la répartition mensuelle du nombre de dépassements du seuil journalier de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ en France au cours de la période 2007-2011 (toutes typologies de sites confondues).

L'occurrence de ces épisodes de pollution particulaire influe sur le respect des deux types de valeurs limites fixés pour les PM_{10} par la Directive européenne 2008/50/CE concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe ($40\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle et 35 dépassements par an du seuil journalier de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$). Le non-respect de ces valeurs

limites (en particulier de celle concernant les dépassements journaliers) dans une quinzaine de zones du dispositif national de surveillance (et la procédure de contentieux européen en découlant) ainsi que le récent alignement du seuil d'information au public au niveau de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ justifient le besoin de mieux comprendre l'origine de ces épisodes de dépassements des PM_{10} pour concevoir des plans d'action adaptés et efficaces. Cet exercice s'avère très difficile en raison de la multiplicité des composantes de la phase particulaire et de leurs sources d'émission, ainsi que de la complexité de leurs processus de (trans-)formation physico-chimiques. Après une rapide description du dispositif national de surveillance des PM_{10} mis en place depuis 2007, nous présentons ci-dessous une analyse, non-exhaustive, des informations ayant pu être obtenues au cours des 4 dernières années quant aux variabilités inter- et intra- annuelle, à la signature physico-chimique, et aux origines de ces dépassements de seuil journalier.

2. Surveillance des PM_{10}

2.1. 2007, « année charnière »

L'année 2007 constitue un tournant pour l'observation et la compréhension des épisodes de pollution particulaire en France. Elle est tout d'abord marquée par la mise en œuvre d'un dispositif concerté de correction métrologique des systèmes de mesure automatique des particules permettant d'intégrer la mesure de la fraction semi-volatile des particules de manière robuste et représentative de la localisation de la station et de la période de l'année. En effet, la méthode de référence pour l'évaluation des concentrations de PM_{10} décrite par la norme NF EN 12341 et basée sur la mesure gravimétrique différée (après prélèvement sur filtre) s'avère onéreuse, difficile à mettre en œuvre, et inadaptée aux délais de mise en œuvre des actions en cas de pic de pollution. La mesure des concentrations de particules en France s'est donc développée sur la base de l'utilisation d'outils automatiques, principalement le TEOM 1400 (fabriqué initialement par R&P, puis désormais par Thermo Scientific), et dans une moindre mesure, la jauge Bêta (en particulier l'outil MP101M d'Environnement SA).

Depuis la fin des années 1990, plusieurs études, menées notamment par le LCSQA, ont montré que le TEOM 1400 sous-estime la mesure de PM (PM_{10} et $\text{PM}_{2.5}$) par rapport à la mesure par méthodes de référence (e.g. Allen et al., 1997 ; LCSQA et AIRPARIF, 2001). Cette sous-estimation est essentiellement due à la volatilisation d'espèces semi-volatiles lors de la mesure, réalisée à 50°C afin d'éliminer l'eau présente sur les particules atmosphériques. Il a également été montré que la relation entre les mesures de PM réalisées par TEOM et celles effectuées selon la méthode de référence n'est pas une relation linéaire simple (e.g. LCSQA et Airparif, 2001 ; Favez et al., 2007). Par ailleurs, la jauge Bêta MP101M initialement équipée d'un système de chauffage en continu de la ligne de prélèvement, présente le même type d'artefact de mesure.

Ainsi, la sensibilité de la différence entre méthode de référence et mesure automatique à la période de l'année et au lieu de mesure rend inopportune l'idée d'adopter un facteur correctif pour les données des TEOM 1400 et MP101M par rapport à la méthode de référence. Dans le même temps, des solutions techniques ont fait leur apparition, et des démonstrations d'équivalence ont pu être réalisées, notamment en France par le LCSQA

en association avec AIRPARIF et AtmoPACA en 2005 et 2006 (LCSQA et AIRPARIF, 2005 ; LCSQA, 2006a ; LCSQA, 2006b), pour deux outils :

- Le TEOM-FDMS de Thermo R&P, pour la mesure des PM₁₀ et des PM_{2.5}. Cet instrument correspond en réalité à un TEOM 1400 équipé d'un module FDMS (modèle 8500) permettant la prise en compte des espèces semi-volatiles tout en éliminant l'eau présente sur les particules (Wilson et al., 2006). Il est notamment pourvu d'un sécheur de type membrane Nafion.
- La jauge radiométrique MP101M-RST d'Environnement SA pour la mesure des PM₁₀, permettant d'asservir le chauffage de la ligne de prélèvement au niveau d'humidité relative ambiante.

Ainsi avec la prise en compte de la fraction semi-volatile des PM par la nouvelle méthode de mesure, une augmentation du nombre de dépassements a été enregistrée sur l'ensemble de territoire français à partir de 2007 par rapport aux années précédentes ; elle correspond à une information de meilleure qualité. De ce fait, l'analyse des tendances des concentrations de PM₁₀ ne peut rigoureusement être réalisée qu'à partir de 2007, date depuis laquelle la France dispose de données comparables avec celles que fournirait la méthode de référence européenne. La figure 2 permet de visualiser l'étendu du dispositif national actuel de surveillance des PM₁₀ dans le cadre de l'application de la Directive 2008/50/CE, par typologie de stations.

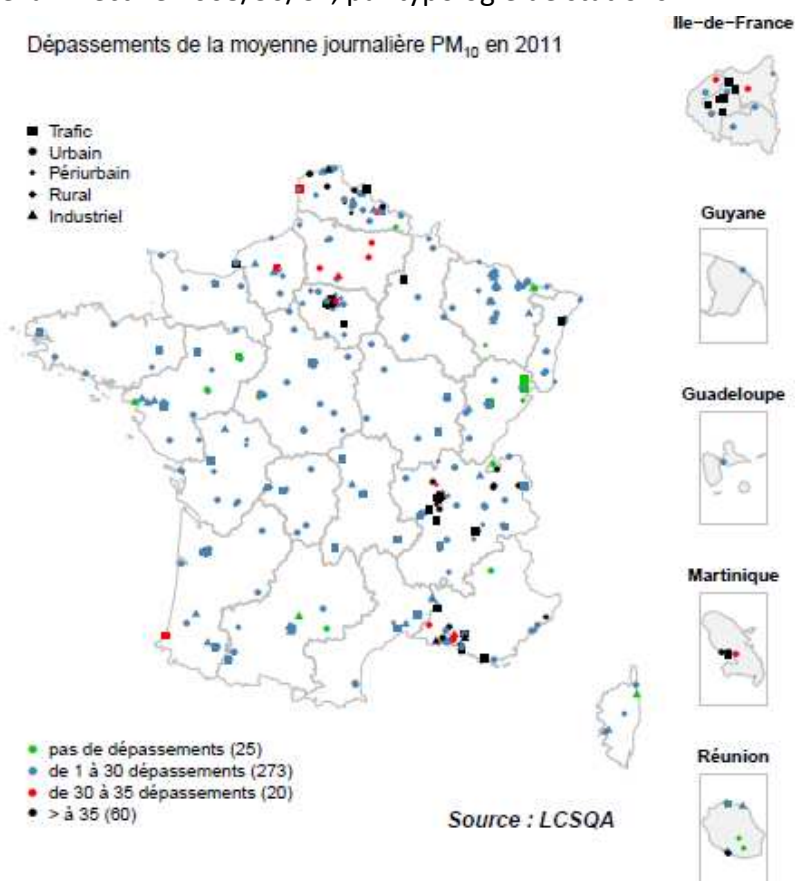


Figure 2 : Dispositif national de surveillance des PM₁₀ dans le cadre de la Directive 2008/50/CE, illustration : nombre de dépassements du seuil journalier de 50µg/m³ par station en 2011.

L'introduction des systèmes FDMS et RST en 2007 s'est accompagnée d'une prise de conscience rapide de l'influence des espèces semi-volatiles sur les concentrations de PM₁₀ au sein des AASQA. En effet, après un début d'année 2007 caractérisé par des conditions

météorologiques peu propices à l'accumulation des polluants atmosphériques, la période mars-avril, en revanche, a été marquée par de très importants pics de PM₁₀. Une vaste zone allant de la Bretagne au Nord, le Centre, ainsi qu'une zone s'étirant du Lyonnais au Bordelais ont été soumises à des épisodes intenses amplifiés par une situation météorologique stable et ensoleillée. Les concentrations observées qui étaient plus élevées que celles mesurées à cette période les années précédentes sans systèmes correctifs, ont suscité une forte demande de compréhension de la part du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air et du public. Un travail spécifique de l'ensemble des acteurs a donc été immédiatement engagé, à la fois sur le plan expérimental et sur celui de la modélisation. Les résultats expérimentaux ont rapidement montré qu'au cours de cette période, la fraction semi-volatile (estimée par différence entre TEOM-FDMS et TEOM) était généralement supérieure à la fraction non-volatile (jusqu'à 70µg/m³ sur 110µg/m³ de PM₁₀ à Gravelines le 29 mars 2007 par exemple). Ces épisodes auraient donc été très largement sous-estimés avec les techniques de mesure utilisées jusqu'à fin 2006, et par l'utilisation d'un facteur de correction constant (même fixé à 1,5), mis en œuvre dans plusieurs pays d'Europe à cette époque. Par ailleurs, des analyses chimiques d'échantillons prélevés sur filtres ont permis de mettre en évidence la présence prépondérante du nitrate d'ammonium dans la plupart des cas, expliquant ponctuellement les larges fractions semi-volatiles mesurées (LCSQA, 2007).

Toutefois, ces mesures chimiques ont été réalisées sur un nombre limité d'échantillons, et certaines d'entre elles ont montré que l'un des épisodes était probablement lié à un vent de sable d'origine Saharienne, mettant en évidence la complexité et la variabilité dans le temps des origines des pics de pollution particulaire qui ne peuvent être déduites de la seule mesure de concentration massique de PM₁₀.

Créé en réponse à ce constat et géré par le LCSQA depuis 2008, le programme CARA (pour « caractérisation chimique ») vise notamment à apporter des éléments de compréhension de l'origine des PM₁₀, de façon complémentaire aux mesures réglementaires réalisées par les AASQA et en étroite collaboration avec elles. Ce programme est basé sur la spéciation chimique d'échantillons de particules atmosphériques prélevées sur filtre en plusieurs points du dispositif national (figure 2). En fonctionnement depuis maintenant 4 ans, il a montré sa capacité à renseigner l'origine des PM et à améliorer la compréhension des pics de particules survenant en France en particulier en cas d'épisodes exceptionnels tel que l'épisode « volcan islandais » d'avril 2010 (LCSQA, 2008 ; LCSQA, 2010a).

Sur le plan de la modélisation, le modèle CHIMERE utilisé dans le système PREV'AIR a eu tendance à sous-estimer les fortes concentrations, en particulier celles de nitrate d'ammonium observées en mars-avril 2007. Les émissions d'espèces azotées lors des épandages massifs d'engrais à cette période de l'année, mal prises en compte par les cadastres d'émission, pourraient en grande partie expliquer ces résultats. En particulier, les épisodes de 2007 ont mis en évidence la nécessité de reconsidérer dans ce modèle la dépendance des émissions agricoles aux conditions météorologiques (notamment aux températures élevées qui favorisent l'évaporation de précurseurs gazeux tel que l'ammoniac). Depuis lors, le programme CARA a également pour objectif l'évaluation du modèle CHIMERE en comparant les mesures aux sorties de modèles, de façon à en améliorer les paramétrisations pour une meilleure anticipation des épisodes de fort dépassement des valeurs limites en PM₁₀ et une évaluation de l'exposition aux PM_{2.5}.

2.2. Variabilité interannuelle 2008-2011

La figure 3 présente une cartographie des moyennes hivernales de PM_{10} entre 2008 et 2011, obtenue par ré-analyse des sorties du système PREV'AIR basées sur le modèle CHIMERE à l'aide des observations *in situ*. On constate tout d'abord la prédominance des épisodes de pollution au nord d'une diagonale Normandie-PACA, s'expliquant à la fois par l'intensité des sources d'émissions (nationales et voisines) et par une plus faible influence des masses d'air océaniques « propres ». On note également une forte variabilité interannuelle, les années 2008 et 2010 étant marquées par des conditions météorologiques (dépressions atmosphériques) relativement clémentes et peu propices aux développements d'épisodes de pollution particulaire, à l'inverse des années 2009 et 2011.

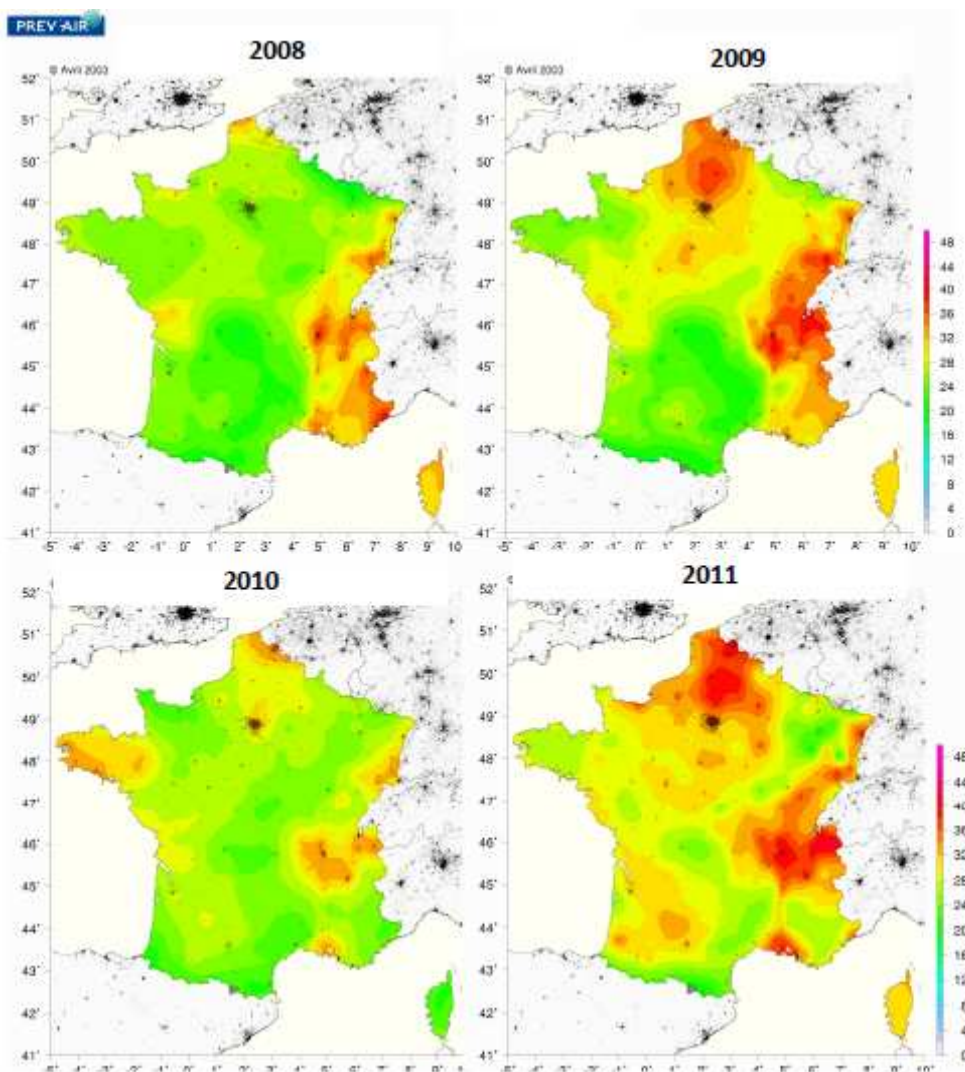


Figure 3 : Cartographie des moyennes hivernales des PM_{10} de 2008 à 2011 (cartes analysées, PREV'AIR, www.prevair.org).

L'évolution du nombre de dépassements annuels observés aux stations de mesure PM_{10} en France depuis l'année 2008 est présenté par la figure 4 pour le nombre total de stations et par typologie. Ces chiffres ne sont qu'indicatifs et doivent être considérés avec précaution car ils ne se réfèrent pas au même nombre ni à la même répartition typologique des stations. Par exemple, les stations de proximité automobile sont environ

trois fois moins nombreuses que les stations de fond urbain (cf. figure 2), pour un nombre total de dépassements quasiment équivalent pour ces deux types de sites. Une analyse plus approfondie de ces données montre ainsi que l'écart observé entre 2009 et 2011 s'explique principalement par l'apparition de nouvelles stations de proximité automobile), indiquant des concentrations en PM₁₀ supérieures de l'ordre de 20% à celle des stations de fond urbaine (LCSQA, 2011). Si l'on s'en tient aux stations qui étaient en fonction entre les années 2009 et 2011, l'analyse indique plutôt une légère diminution du nombre de dépassements entre ces deux années. Ainsi, la récente évolution du dispositif de surveillance et les fluctuations des conditions météorologiques d'une année sur l'autre constituent encore des sources majeures d'incertitude pour l'analyse détaillée des tendances des niveaux de PM₁₀ à l'échelle nationale.

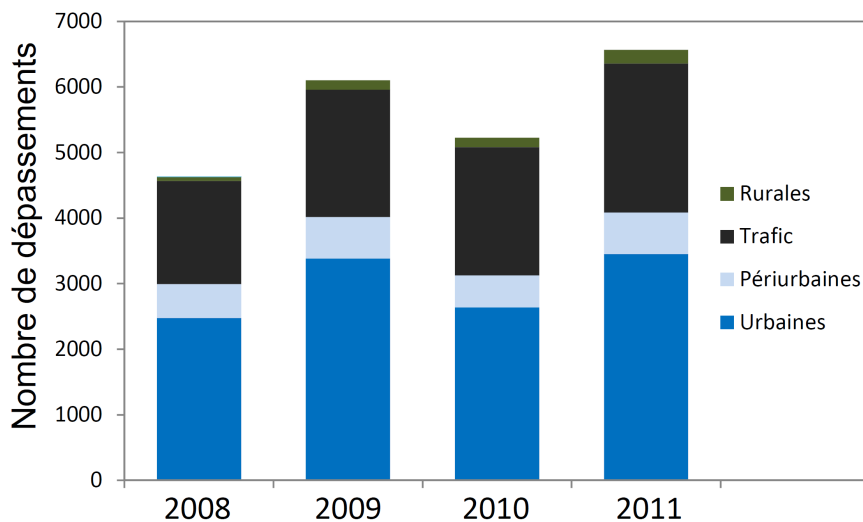
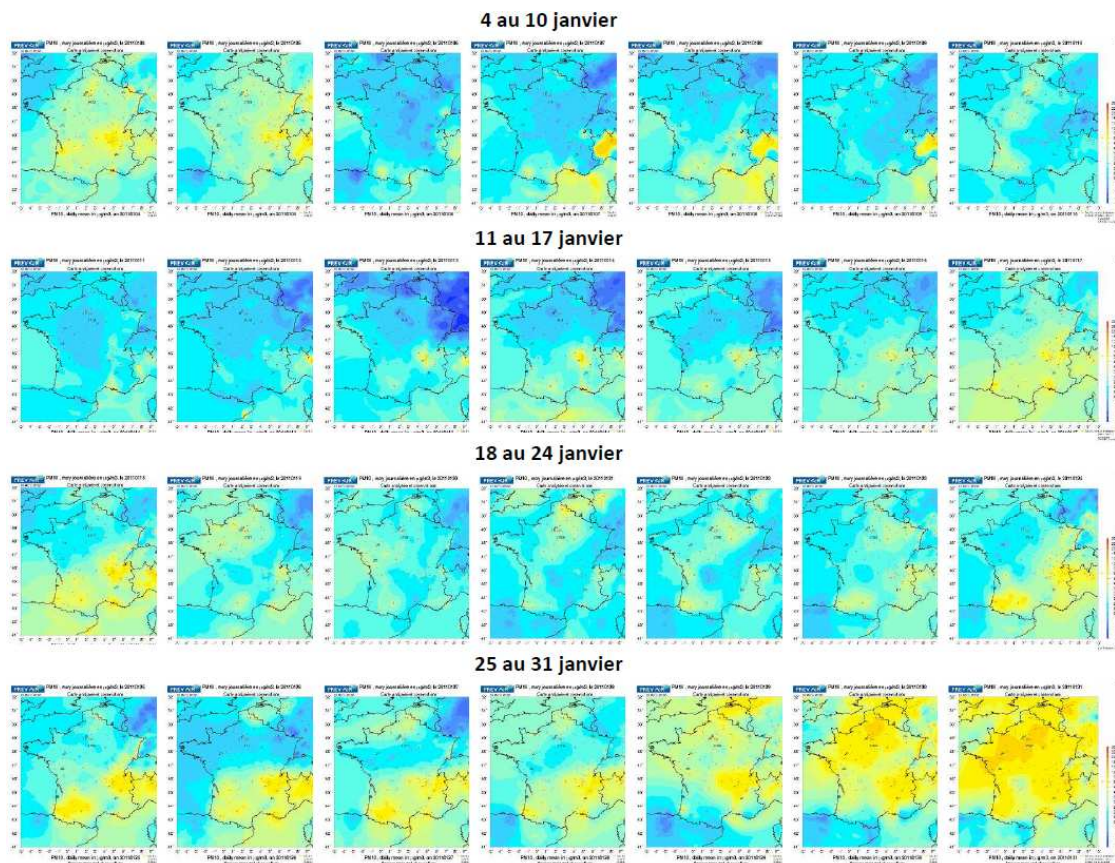


Figure 4 : nombre de dépassements du seuil journalier de 50µg/m³ pour les PM₁₀ entre 2008 et 2011 (sources : BDQA et LCSQA).

2.3. Variabilité intra-saisonnière : exemple de 2011

La figure 5 présente l'analyse *a posteriori* par le système PREV'AIR des niveaux de PM₁₀ en France au cours du premier trimestre 2011, et permet d'illustrer l'influence des conditions météorologiques sur ces niveaux. Au cours de cette période, la qualité de l'air en France a été significativement altérée lors de différents épisodes sub-continentaux (30/01-02/02 et début mars) ou plus localisés, dont les signatures physico-chimiques sont discutées au chapitre suivant.

Après trois premières semaines relativement calmes à l'échelle nationale, en termes de pollution atmosphérique, une situation anticyclonique s'installe sur l'Europe avec des vents variables assez chaotiques car de très faible vitesse (inférieure à 5m/s au sol). Ce flux transporte de l'air très froid et stable qui s'installe sur la France les 30 et 31 janvier. Les températures négatives atteignent leurs plus bas niveaux lors des journées du 01/02 et 02/02 avec des minimales entre -5 et -10°C et des maximales autour de 0°C sur une majeure partie de la France. Lors de cette période, les températures froides et les vents faibles sont combinés à des inversions thermiques de subsidence (dus à l'affaissement de l'air anticyclonique) qui favorisent l'accumulation des émissions dans une couche atmosphérique de surface de faible épaisseur pendant une bonne partie de la journée. Cette stabilité atmosphérique entraîne une augmentation des niveaux de PM₁₀ d'un facteur 3 dans la partie (nord-)ouest de l'Hexagone et d'un facteur 2 à l'Est (où les concentrations étaient déjà proches du seuil journalier de 50µg/m³ les jours précédents), comme illustré par la figure 6. La fin de la période se caractérise par un basculement de la circulation d'air (à partir du 03/02) avec des vents qui restent faibles mais de secteur ouest/sud-ouest apportant de l'air maritime. Au Nord, l'air se réchauffe, alors qu'il reste assez froid sur les régions montagneuses (Rhône-Alpes) et le sud de la France les 03 et 04 février.



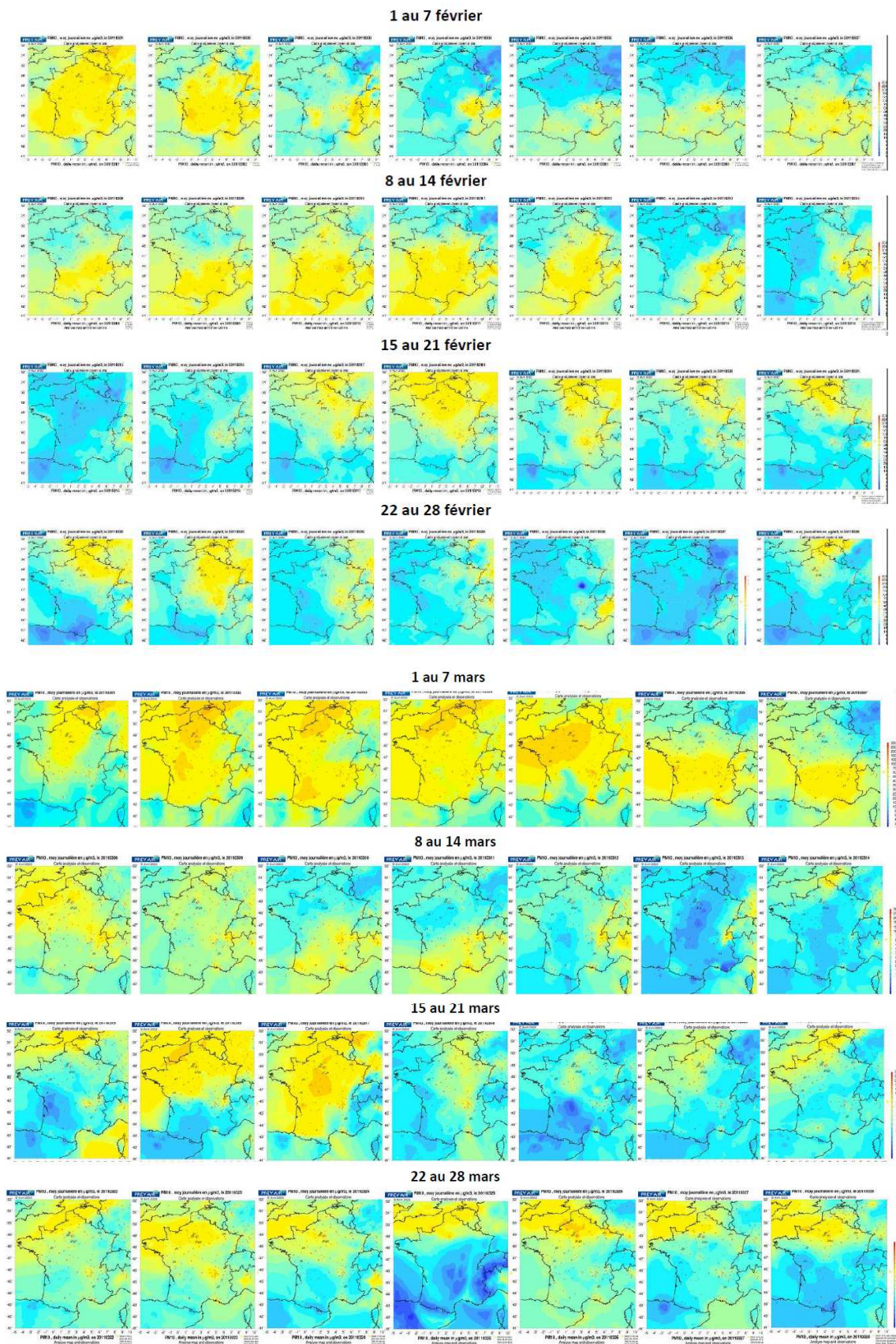


Figure 5 : Cartes analysées des moyennes journalières de PM₁₀ entre le 4 janvier et le 28 mars 2011 (www.prevoir.org).

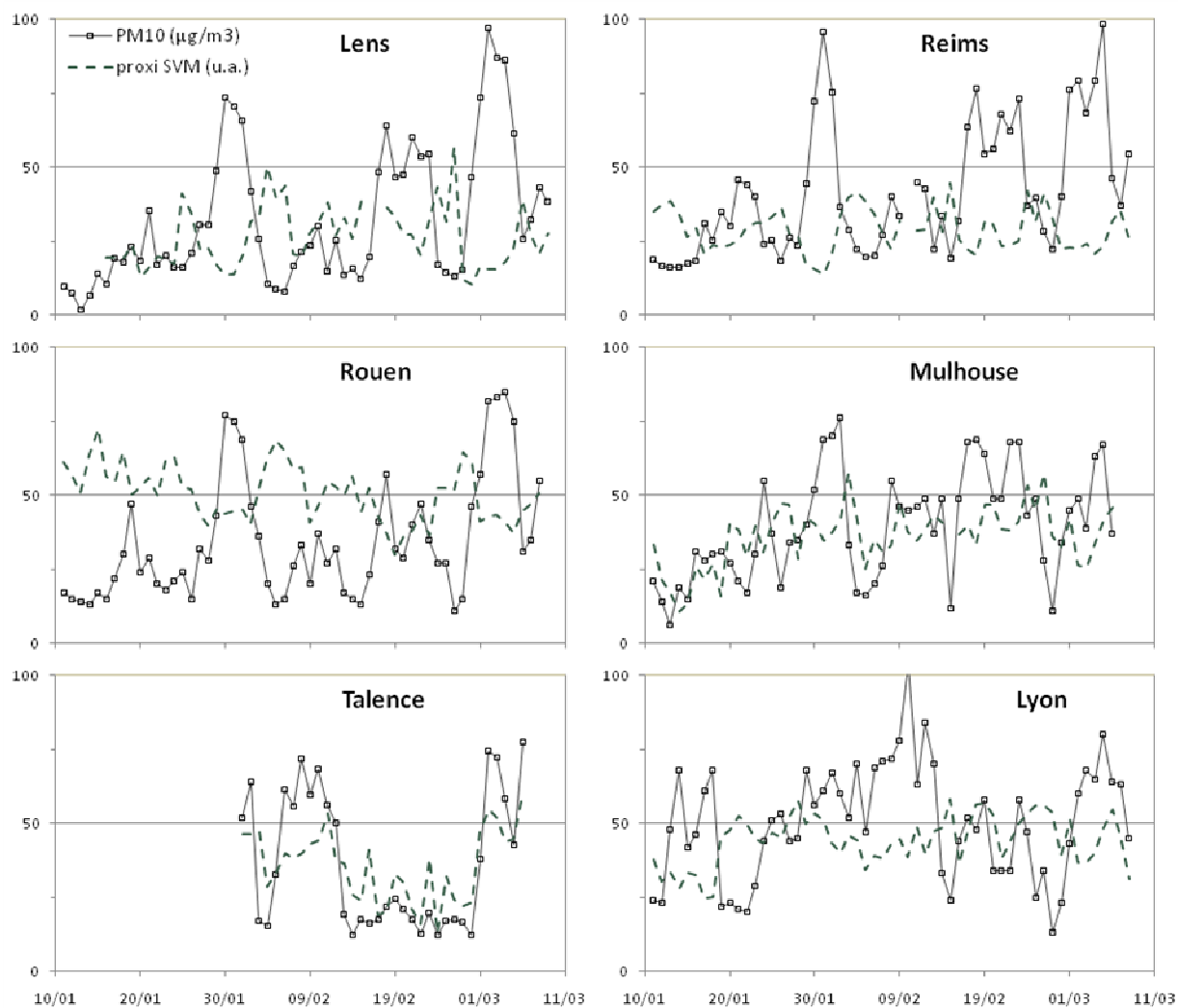


Figure 6 : Evolution des concentrations de PM₁₀ sur six sites urbains de fond (du dispositif CARA) entre le 11 janvier au 9 mars 2011. Proxi SVM (en unité arbitraire) = indicateur de la contribution de la fraction semi-volatile (estimée à partir des mesures TEOM-FDMS ou de la différence entre les mesures TEOM-FDMS et TEOM seul) à la masse totale.

Durant les trois semaines suivantes, les températures sont assez froides et des inversions thermiques fréquentes et/ou des faibles développements de couches limites sont constatés.

Sur la partie nord, on observe une succession de journées avec des vents faibles désorganisés et des journées avec une circulation générale marquée, ainsi qu'une succession de journées avec et sans précipitations. Sur la partie sud-est et particulièrement les reliefs montagneux les vents demeurent très faibles et désorganisés (chaotiques) jusqu'au 26 février, le vent s'intensifiant ensuite dans la vallée du Rhône.

Ces conditions climatiques favorisent :

- Au nord, le développement d'une succession de courts épisodes de pollution particulaire, vraisemblablement marqués par l'influence des émissions régionales (pouvant être transfrontières : Sud du Royaume-Uni, Bénélux et/ou Ruhr, selon les sites). Ainsi, de fortes concentrations en sulfate d'ammonium sont par exemple observées le 18 février 2011 à Lens, mais pas à Rouen.

- Dans le sud, l'accumulation des émissions locales (trafic et chauffage bois en particulier) et la persistance de niveaux élevés de concentrations de PM₁₀ en particulier dans les vallées alpines.

D'une manière générale, lors de ces épisodes de plus faible ampleur, l'incrément d'émission généré par le trafic peut « facilement » faire basculer une station de proximité automobile en situation de dépassements du seuil journalier, comme illustré par la figure 7. De même, les émissions de sources fixes (dont le chauffage résidentiel) sont susceptibles de faire basculer les stations situées en zone périurbaine et en proximité industrielle.

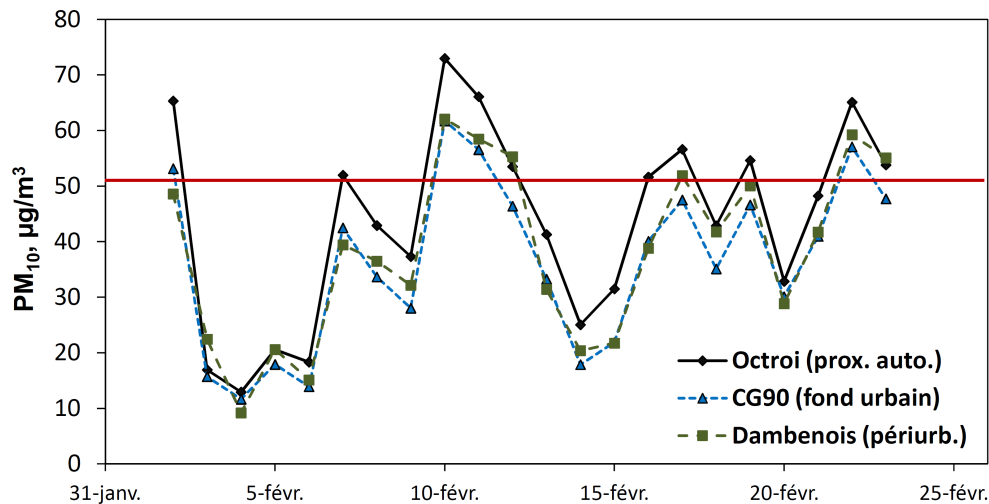


Figure 7 : Suivi des concentrations journalières de PM₁₀ sur trois sites de typologie différente (proximité automobile, fond urbain, et fond périurbain) de l'Aire Urbaine de Belfort-Montbéliard en février 2011. Octroi et CG90 sont séparés d'environ 1 km, Octroi et Dambenois d'environ 25km.

Fin février voit l'apparition d'un anticyclone positionné sur l'est de l'Europe. Celui-ci étend son influence sur l'Europe de l'ouest englobant la France à partir du 1^{er} mars. Il est caractérisé par des vents faibles de secteur est/nord-est ($\sim 5 \text{ m s}^{-1}$) qui forcent et fluctuent en cours de journée notamment sur le nord de la France, le Benelux et le nord de l'Allemagne autour de 10 m s^{-1} avec des rafales à 20 m s^{-1} jusqu'au 2 mars après-midi quand l'intensité des vents diminue à nouveau. Une inversion thermique de subsidence assez marquée favorise alors l'accumulation des polluants atmosphériques. Les minimales des températures sont entre 0° et 5° et les maximales entre 8° et 15° . L'air, assez humide le 1^{er} mars, s'assèche et présente les jours suivants une humidité entre 60 et 70 %. Aucune précipitation marquante n'est observée sur cette période. L'épisode s'achève entre le 5 et le 6 mars car le flux d'est bien établi sur l'Europe se scinde en deux au niveau de l'Allemagne sous l'effet de vents du nord. De fortes concentrations de PM₁₀ sont néanmoins encore observées dans le sud de la France jusqu'au 8 mars, sous l'effet de conditions météorologiques stables.

Un autre épisode d'ampleur nationale survient le 16 et 17 mars avec une forte contribution de composés semi-volatils dans les aérosols, amorcé par des conditions météorologiques favorables, soit un ensoleillement important, des températures douces ($10\text{-}15^\circ\text{C}$) pour la saison et des vents relativement faibles. Les vents sont orientés secteur nord-est le 16 mars, favorable à un apport de pollution des pays du Benelux et de l'Allemagne. Les fortes concentrations de PM₁₀ affectent dans un premier temps le nord de la France le 16 et gagnent le quart sud-ouest le 17.

La situation météorologique évolue ensuite le 18 avec une bascule de vents vers les secteurs ouest engendrant l'arrivée d'air d'origine maritime mettant fin à l'épisode. Des conditions assez similaires et persistantes sur le nord de la France expliquent les fortes concentrations de PM₁₀ rencontrées du 22 au 29 mars. A noter que cette période a également été favorable à des concentrations assez élevées de NO₂.

3. Signatures physico-chimiques : exemples de 2011

En l'état, le programme CARA est essentiellement basé sur l'analyse chimique différée - par le LCSQA/INERIS ou des laboratoires partenaires¹⁴ - de filtres échantillonnés par une quinzaine d'AASQA (cf. figure 8) à l'aide de préleveurs haut-volume *Digitel* (de type DA80). Les filtres utilisés sont en fibre de quartz (*Pall Qat-Up 2500*), choisis pour leurs faibles niveaux de blancs et leur adéquation avec les différents types d'analyse chimique à réaliser. Les analyses chimiques des espèces majeures : anions/cations et carbone élémentaire/carbone organique (EC/OC) sont réalisées par chromatographie ionique et méthode thermo-optique selon les préconisations des rapports techniques du comité européen de normalisation (CEN/TC 264, respectivement TR 16269 et TR 16243¹⁵). L'analyse des éléments métalliques est réalisée par spectroscopie optique et spectrométrie de masse (ICP-MS) en accord avec la norme NF EN 14902². L'analyse des traceurs organiques est généralement réalisée par les laboratoires de recherche partenaires, à l'aide de techniques chromatographiques et de spectrométrie de masse de précision (GC-MS, LC-MS-MS, HPLC-PAD).

Les sites du programme CARA correspondent essentiellement à des stations de fond urbain du dispositif de surveillance. Les prélèvements sont effectués de manière ponctuelle (lors de « situations de crise ») ou régulière selon la disponibilité du matériel et des moyens humains localement. Il est à noter que l'analyse chimique systématique de filtres journaliers prélevés en continu sur une ou plusieurs années s'avère extrêmement coûteuse et n'a pu être réalisée que sur quelques points du territoire national au cours des dernières années, en particulier en région parisienne dans le cadre du programme *Particules* géré par Airparif et le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, et sur la station *Petit-Quevilly* (Rouen) d'Air Normand dans le cadre du programme CARA. Ce dernier s'est récemment engagé vers l'analyse détaillée de la composition chimique des PM₁₀ sur plusieurs autres stations de fond urbain du dispositif national, notamment à Lens, Lyon, Grenoble et Bordeaux.

Les résultats obtenus à ce jour confirment qu'il n'existe pas de signature chimique unique des PM₁₀ en situation de dépassements du seuil de 50µg/m³ (LCSQA, 2009). Néanmoins, à l'exclusion des épisodes de transport de poussières terrigènes (e.g. poussières sahariennes, cf. LCSQA, 2009) ou de forte influence des embruns marins (e.g. station *Bons Enfants* de La Réunion, cf. LCSQA, 2012), ces situations de dépassements correspondent généralement à une augmentation de la contribution de la matière organique et/ou d'espèces inorganiques secondaires tels que le nitrate ou le sulfate (généralement combinés à l'ammonium). On constate par ailleurs une augmentation de la contribution

¹⁴ Les trois principaux étant le Laboratoire de Chimie Moléculaire et de l'Environnement (LCME) de Chambéry, le Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (LGGE) de Grenoble et le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) de Gif sur Yvette.

¹⁵ Disponibles auprès de l'AFNOR

des particules fines lors de ces épisodes de pollution particulaire. Par exemple, la fraction $PM_{2.5}$ représentait 80% des PM_{10} en moyenne lors des dépassements journaliers de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$, contre 70% en dehors, à Rouen lors de l'hiver 2011. Ces propriétés physico-chimiques reflètent une influence accrue des émissions anthropiques - et de composés potentiellement toxiques tels que les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) - sur les niveaux de PM_{10} lors de certains dépassements de seuils.



Figure 8 : Répartition géographique des sites du programme CARA du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air.

Les résultats obtenus à ce jour confirment qu'il n'existe pas de signature chimique unique des PM_{10} en situation de dépassements du seuil de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ (LCSQA, 2009). Néanmoins, à l'exclusion des épisodes de transport de poussières terrigènes (e.g. poussières sahariennes, cf. LCSQA, 2009) ou de forte influence des embruns marins (e.g. station *Bons Enfants* de La Réunion, cf. LCSQA, 2012), ces situations de dépassements correspondent généralement à une augmentation de la contribution de la matière organique et/ou d'espèces inorganiques secondaires tels que le nitrate ou le sulfate (généralement combinés à l'ammonium). On constate par ailleurs une augmentation de la contribution des particules fines lors de ces épisodes de pollution particulaire. Par exemple, la fraction $PM_{2.5}$ représentait 80% des PM_{10} en moyenne lors des dépassements journaliers de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$, contre 70% en dehors, à Rouen lors de l'hiver 2011. Ces propriétés physico-chimiques reflètent une influence accrue des émissions anthropiques - et de composés potentiellement toxiques tels que les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) - sur les niveaux de PM_{10} lors de certains dépassements de seuils.

Les figures 9 et 10 présentent des exemples de profils de concentrations obtenus pour les espèces chimiques majeures des PM₁₀ lors de deux épisodes pouvant être considérés comme typiques de dépassements hivernaux : le week-end du 12 février 2011 en région Franche-Comté ainsi que l'épisode de pollution grande échelle de début mars 2011 (cf. description des conditions météorologiques au chapitre précédent). Le premier de ces deux exemples illustre l'influence des concentrations en matière organique (OM) sur l'occurrence de niveaux plus élevés de PM₁₀ en zone de fond périurbaine par rapport au fond urbain. Dans le cas présent, l'analyse de traceurs organiques indiquent des concentrations en Levoglucosan, communément utilisé comme traceur de la combustion de biomasse, plus importante (de 10 à 15%) en zone périurbaine qu'en zone urbaine.

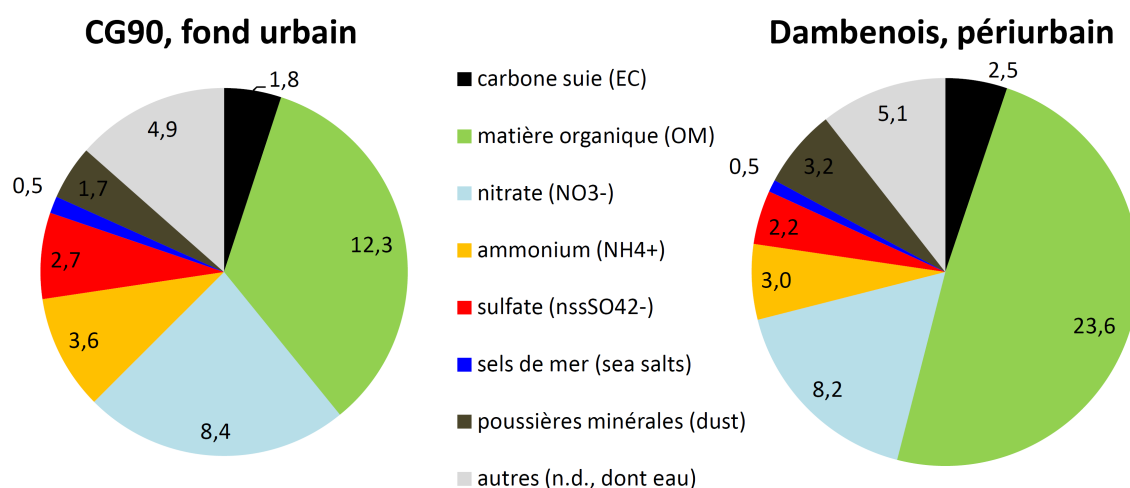


Figure 9 : composition chimique des PM₁₀ au cours du week-end du 11 au 13 février 2011 sur les sites urbain et périurbain CG90 et Dambenois (Franche-Comté, cf. figure 7). Les valeurs numériques indiquent la concentration massique ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) par espèce en moyenne sur la période considérée.

Par contraste, l'épisode de début mars 2011 (cf. figures 6 et 10) se caractérise par une forte augmentation des concentrations et contributions relatives en aérosols inorganiques secondaires (nitrate et sulfate d'ammonium), en particulier dans l'ouest de la France.

A Rouen, par exemple, les concentrations estimées de nitrate d'ammonium passent d'environ $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ (environ 20% des concentrations de PM₁₀) à $40\mu\text{g}/\text{m}^3$ (environ 45%). De fortes augmentations en nitrate d'ammonium sont également observées sur le site de Talence. Il est à noter que ce site est le seul des sites présentés sur la figure 6 à connaître une hausse notable de la contribution relative de la matière semi-volatile (SVM) à la masse totale de PM₁₀ lors des épisodes de début février et début mars. Les concentrations en matière organique sont relativement élevées ($10\text{-}20\mu\text{g}/\text{m}^3$) mais ne connaissent globalement pas de hausses notables. Par comparaison aux autres espèces majeures, on observe une diminution de la contribution relative de cette fraction organique dans le Nord et l'Ouest, mais une augmentation sur les sites de Lyon et Bordeaux marqués par une augmentation significative de cette contribution relative (de 15 à 25% à Lyon, et de 25 à 35% à Bordeaux). Les fortes concentrations de ces différentes espèces chimiques sont à relier à l'ensoleillement relativement important sur toutes les journées de cette période, favorisant les réactions photochimiques qui conduisent à la formation des aérosols secondaires à partir de précurseurs gazeux (NH₃, NO_x, HNO₃, SO₂,

H₂SO₄, HCl, ... et composés organiques volatils) ainsi qu'aux faibles températures qui favorisent la condensation des espèces semi-volatiles (e.g. nitrate d'ammonium et composés organiques semi-volatiles). Dans ce contexte, la disponibilité des différents précurseurs gazeux détermine la composition chimique et le degré de volatilité de la phase particulaire. Ainsi, les niveaux de SO₂ demeurant relativement élevés dans une zone centrée autour de la Manche (avec des sources comme le trafic maritime, les activités portuaires et industrielles, et la pétrochimie), les sites de Rouen et Lens sont marqués par de fortes concentrations en sulfate d'ammonium (jusqu'à 20 µg/m³), expliquant une augmentation de la part relative des espèces non-volatiles au cours de l'épisode (cf. figure 6), malgré l'importance des concentrations en nitrate d'ammonium. De même, la variabilité temporelle des émissions gazeuses influe sur la signature physico-chimique des dépassements hivernaux.

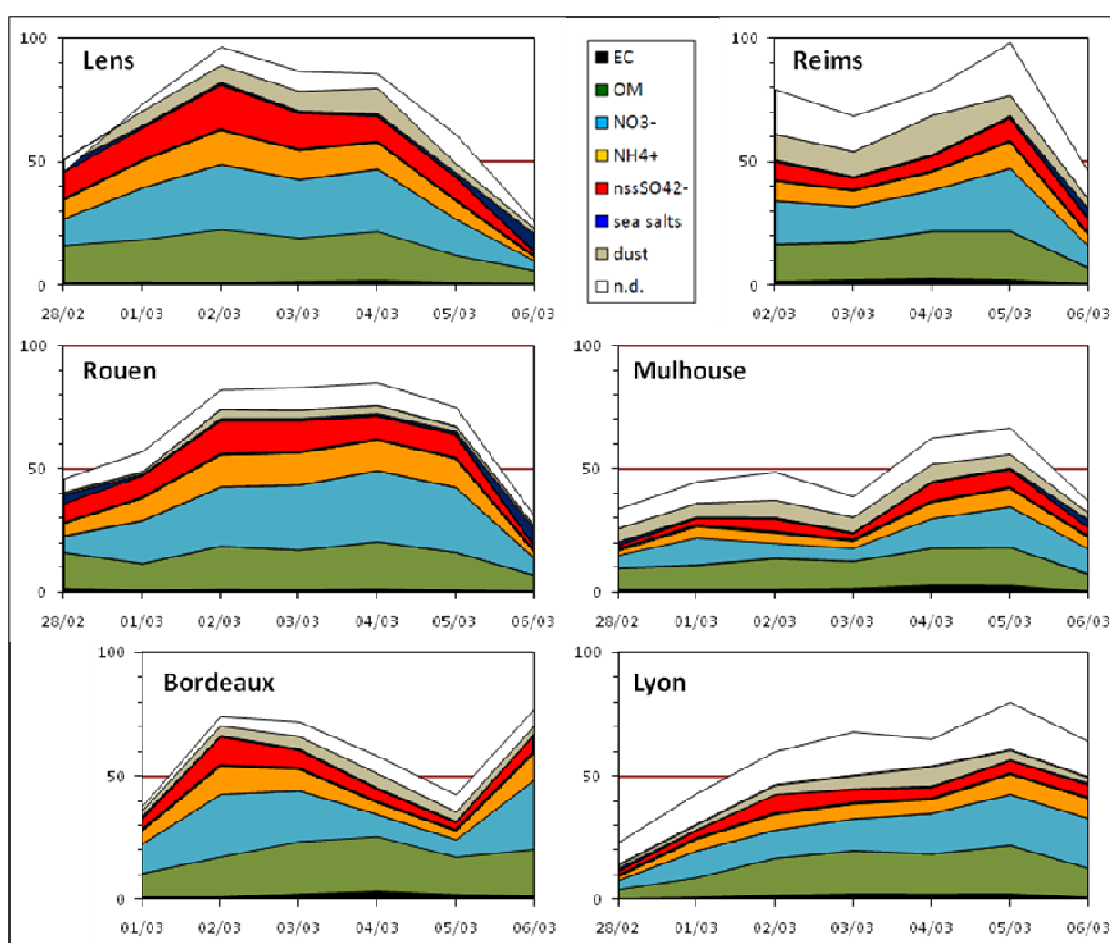


Figure 10 : Evolution des concentrations des espèces chimiques majeures (en µg/m³) sur les sites urbains de fond de Lens, Rouen (Petit-Quevilly), Bordeaux (Talence), Reims (Centre), Mulhouse (Nord) et Lyon (Centre) lors de l'épisode de pollution de début mars 2011.

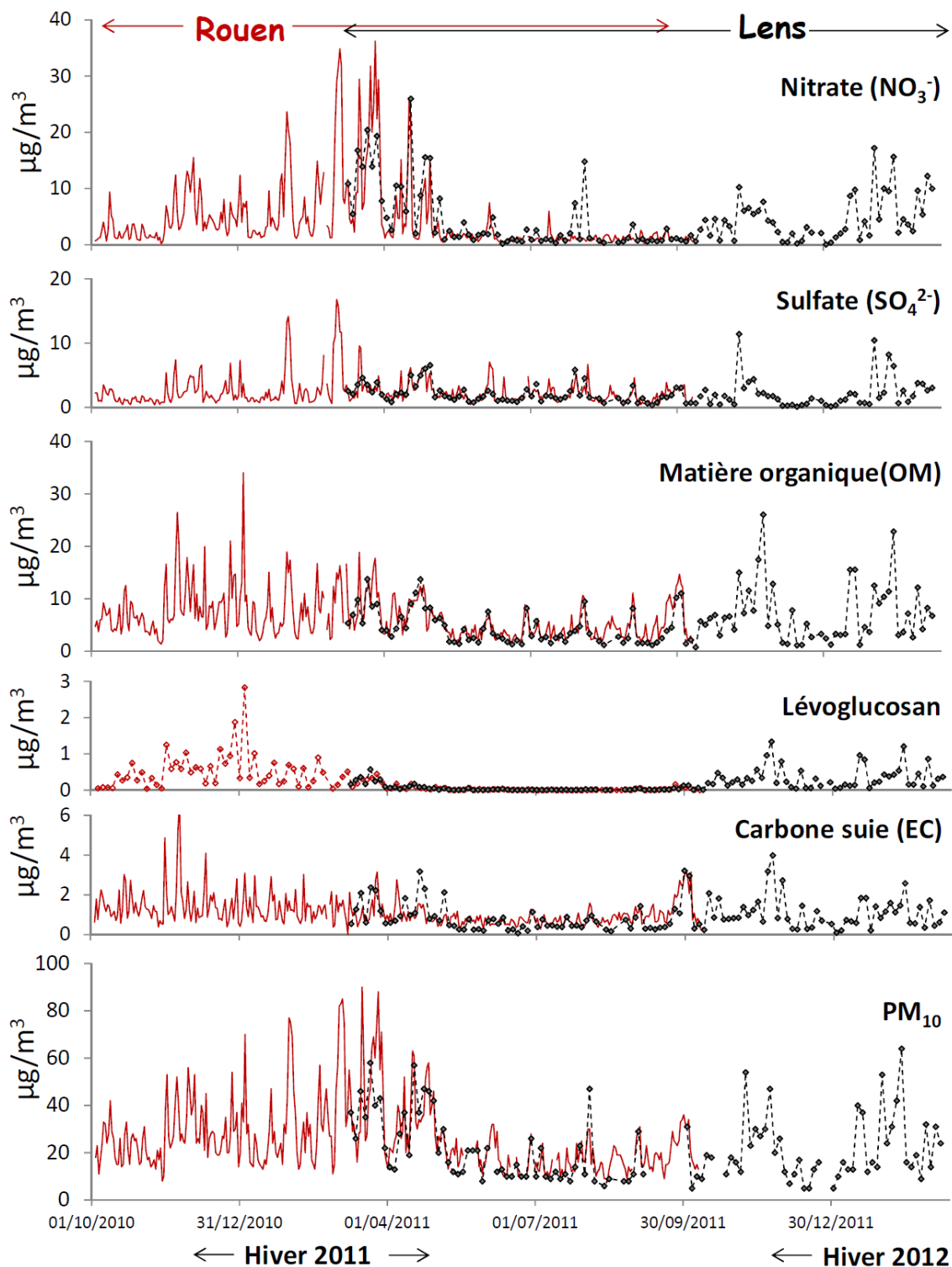


Figure 11 : Suivi temporel des concentrations d'espèces chimiques majeures des PM_{10} sur les sites de fond urbains de Petit-Quevilly (Rouen, moyennes journalières en continu, sauf pour le Levoglucosan mesuré 1 jour sur 3) et de Lens (Centre, moyennes journalières 1 jour sur 3).

La figure 11 présente l'évolution des concentrations journalières des espèces chimiques majeures des PM_{10} sur les sites de fond urbain de Rouen Petit-Quevilly (oct. 2010-oct.2011) et de Lens (mars 2010-mars 2011). L'hiver 2011 y apparaît globalement marqué

par de fortes concentrations en matière organique (provenant notamment de la combustion de biomasse) en début d'hiver, puis par de fortes concentrations en nitrate en mars-avril, correspondant à la reprise des épandages agricoles (et à des conditions météorologiques relativement clémentes à cette période en 2011). On retiendra une ampleur équivalente à celle de 2011 pour des épisodes de dépassements de début de printemps en 2012 (résultats non présentés ici). Le nitrate seul représente en moyenne plus du tiers des concentrations de PM₁₀ enregistrées à Rouen lors des 19 dépassements du seuil journalier de 50µg/m³ observés entre mi-février et mi-avril 2011, contre 20% en dehors de ces dépassements. (cf. figure 12).

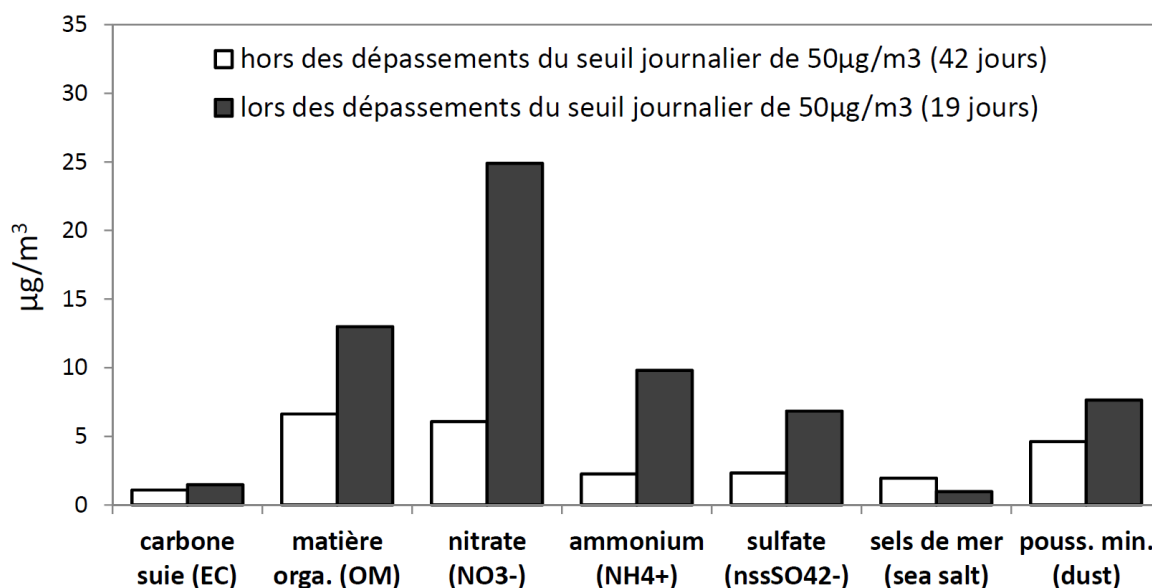


Figure 12 : concentrations des espèces chimiques majeures au sein des PM₁₀ en dehors et lors des épisodes de dépassements journaliers de 50µg/m³ entre le 15 février et le 15 avril 2011 sur le site urbain de fond de Petit-Quevilly (Rouen).

En air ambiant, le nitrate est principalement associé à l'ammonium (sous la forme de nitrate d'ammonium : NH₄NO₃), ce dernier étant également impliqué dans la neutralisation du sulfate (sous forme NH₄HSO₄ ou (NH₄)₂SO₄). En considérant que l'ensemble du nitrate mesuré sur les échantillons journaliers de Rouen est présent sous forme NH₄NO₃, et en retranchant les concentrations de nitrate d'ammonium ainsi obtenues aux concentrations totales de PM₁₀, il apparaît qu'un seul de ces 19 dépassements correspond à une concentration de « PM₁₀ hors nitrate d'ammonium » supérieure à 50µg/m³. D'une manière générale, ce composé apparaît aujourd'hui en France comme un contributeur majeur des niveaux de PM₁₀ (et PM_{2.5}) lors des épisodes de dépassement du seuil journalier de 50µg/m³ en fin d'hiver / début de printemps.

Le nitrate d'ammonium est une espèce secondaire semi-volatile issue de l'oxydation (photo-) chimique de précurseurs gazeux, principalement l'ammoniac (NH₃) et les oxydes d'azote/acide nitrique (NO_x/HNO₃), en équilibre entre la phase gazeuse et la phase particulaire en fonction de la température et de l'hygrométrie ambiantes. Sa concentration en air ambiant est donc fonction de la disponibilité de ses précurseurs gazeux ainsi que des conditions météorologiques. En particulier en fin d'hiver / début de printemps, la conjonction de la reprise des épandages agricoles et d'épisodes anticycloniques froids et humides le matin et globalement ensoleillés, favorisent la condensation d'importantes quantités de nitrate d'ammonium en phase particulaire.

4. Des origines à préciser

En raison de la très grande hétérogénéité des particules atmosphériques et de la complexité de leurs processus de (trans-)formation physicochimique, l'identification des leviers permettant une bonne maîtrise des niveaux de PM_{10} ne peut se limiter à l'examen des inventaires d'émissions. En outre, le respect de la Directive 2008/50/CE, imposant une analyse détaillée des causes de dépassements de valeur limite, nécessite également l'utilisation d'outils numériques adaptés (modèles déterministes ou statistiques). Par exemple, les modèles récepteurs de type « Positive Matrix Factorization », largement utilisés par l'Agence de Protection de l'Environnement Américaine notamment (US-EPA), permettent d'estimer la contribution des principales sources de PM en un point donné à l'aide d'un pool de mesures chimiques (espèces majeures et traces) suffisamment large pour permettre une analyse statistique robuste, sans connaissances des sources *a priori* (se référer par exemple à l'article de Jaffrezo et al. de ce numéro spécial). Etant donné le coût analytique nécessaire à l'obtention de ce type de jeu de données, il n'est pas concevable économiquement de viser la multiplication de cette catégorie d'études sur l'ensemble des sites en dépassements de valeurs limites, ni de chercher à l'appliquer sur des jeux de données exhaustifs en termes de couverture temporelle. En revanche, la réalisation de ce type d'étude en quelques points bien choisis du territoire et en limitant l'analyse chimique détaillée à une série discontinue mais régulière de prélèvements journaliers (par exemple 1 jour / 3) pourrait permettre d'améliorer à court terme notre connaissance des principales origines des dépassements du seuil journalier de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$.

L'utilisation d'un outil statistique de ce type (US-EPA PMF 3.0 ici) à la série discontinue d'analyses chimiques détaillées (1 jour / 3) des prélèvements PM_{10} journaliers à Petit-Quevilly entre octobre 2010 et octobre 2011 permet d'estimer la contribution des principaux facteurs pouvant être incriminés dans la survenue de 10 dépassements (répartis de façon aléatoire sur l'ensemble des dépassements hivernaux) du seuil journalier de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ enregistrés sur ce site entre mi-novembre et mi-avril 2011.

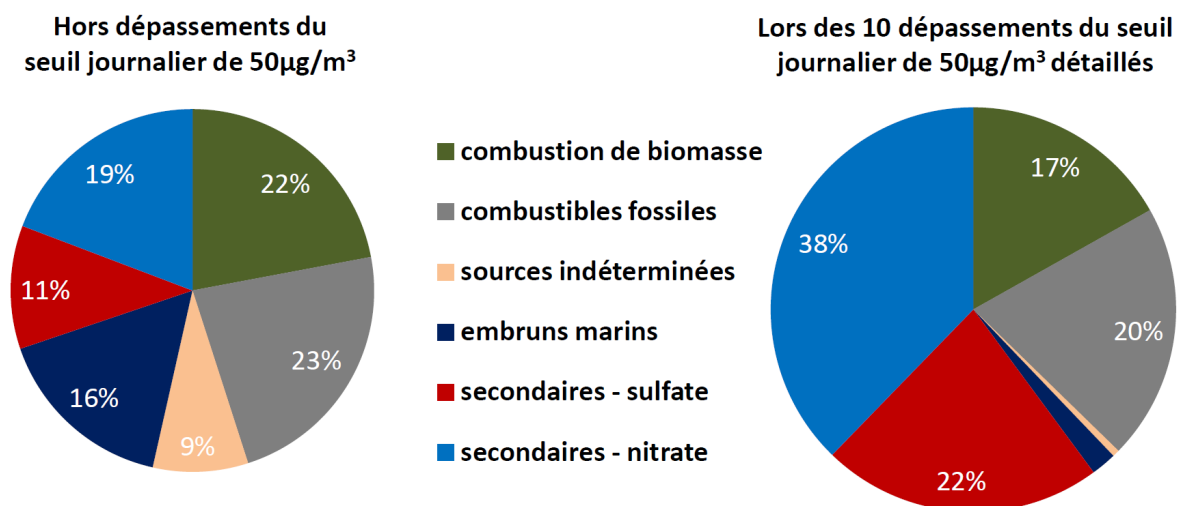


Figure 13 : Analyse par PMF de la composition chimique détaillée des PM_{10} (1 jour sur 3) entre mi-novembre 2010 et mi-avril 2011 sur le site urbain de fond de Petit-Quevilly (Rouen, Air Normand).

Comme illustré par la figure 13, ces dépassements sont majoritairement influencés par les particules secondaires : environ 40% pour les espèces secondaires semi-volatiles dominées par le nitrate d'ammonium, et 20% pour les espèces secondaires moins volatiles contenant majoritairement du sulfate d'ammonium. Ces contributions relatives sont deux fois plus élevées que celles estimées hors dépassements du seuil journalier. A l'inverse, les secteurs d'émission de particules par combustion présentent une contribution relative légèrement moins importante lors des dépassements du seuil journalier (autour de 20% pour la combustion de biomasse ainsi que pour celle de combustibles fossiles). Ainsi, en moyenne lors des épisodes de pollution hivernaux, les concentrations liées aux émissions directes augmentent sous l'effet des conditions météorologiques, ces dernières favorisant également, et de façon plus marquée, les phénomènes de (trans-)formation des particules secondaires. Ces résultats, obtenus pour une période donnée en un point du territoire, permettent d'illustrer la diversité des paramètres à prendre en compte pour l'élaboration de plans d'action adaptés. Une description plus spécifique de certains de ces paramètres, jugés prioritaires à l'échelle nationale, est proposée dans ce chapitre.

4.1. Carbone suie et proximité automobile

L'ensemble des espèces majeures décrites ci-dessus ne se trouvent pas isolées les unes des autres dans l'air ambiant, mais peuvent être observées en mélange interne (c'est-à-dire regroupées au sein d'une seule et même particule). Ainsi, la condensation d'espèces semi-volatiles (e.g. nitrate d'ammonium et/ou composés organiques semi-volatils) en phase particulaire peut être favorisée par la présence de particules (ultra-) fines directement émises par les activités anthropiques (e.g. transport routier et chauffage). Ces dernières se caractérisent notamment par leur relative abondances en carbone suie, terme utilisé ici de façon générique pour désigner les mesures de carbone élémentaire (réfractaire jusqu'à environ 600°C) et de « black carbon » (absorbant le rayonnement infrarouge). Très majoritairement de petite taille, les particules de carbone suie représentent peu de masse (typiquement $1-2\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur site de fond urbain en France métropolitaine) mais constituent une composante majeure des particules ultrafines ($\text{PM}_{0.1}$) en milieu urbain. Cette composante est la première visée par les politiques de « Low Emission Zones » mises en place dans une centaine d'agglomérations européennes visant une réduction des impacts sanitaires et environnementaux de la pollution particulaire (e.g. Invernizzi et al., 2011 ; Wiedensholer et al., 2012).

Par ailleurs, le transport routier est particulièrement visé par les plans d'actions car les sites de proximité automobile sont les premiers concernés par le non-respect des valeurs limites de PM_{10} (ainsi que des seuils fixés pour les $\text{PM}_{2.5}$ et le NO_2). Ce phénomène est illustré par la figure 14, présentant, pour un jeu de 48 couples de stations et pour l'année 2010, une évaluation des écarts de concentrations journalières en PM_{10} entre une station de proximité automobile du dispositif national et la station de fond la plus proche (cf. LCSQA, 2011). Cette étude confirme que les écarts de concentrations entre les sites de proximité et les sites de fond peuvent engendrer des différences significatives sur le nombre de dépassements de la valeur limite journalière. En effet, pour un couple donné de stations, les dépassements constatés sur le site de fond le sont généralement aussi sur le site de proximité: les jours de dépassement communs aux deux stations représentent une très large part des dépassements de fond. En revanche, un nombre important de

dépassements peut être constaté sur le site de proximité mais non sur le site de fond.

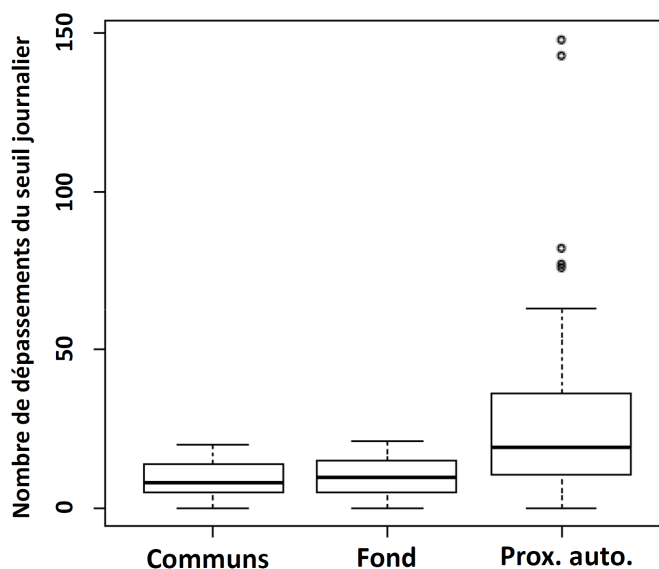


Figure 14 : Répartition du nombre annuel (2010) de dépassements du seuil journalier de 50µg/m³ pour les 48 couples de stations considérés. *Communs* : nombre de dépassements communs aux deux sites ; *Fond* : nombre total de dépassements pour la station de fond ; *Prox. auto.*: nombre total de dépassements pour la station de proximité automobile.

Outre les émissions à l'échappement, le trafic routier engendre la (re)mise en suspension de débris de pneus, de freins, d'asphalte et de dépôts atmosphériques. L'importance de ce type d'émissions sur l'incrément de concentration mesuré en site trafic reste encore assez mal connue, mais peut être significative. Les rares études réalisées à ce jour en Europe semblent indiquer que ces phénomènes de remise en suspension représentent typiquement la moitié des émissions primaires spécifiquement observées en proximité automobile (e.g. Amato et al., 2011 ; LCSQA, 2011). A noter que le salage des routes par temps de gel peut être considéré comme responsable d'une partie des dépassements hivernaux: jusqu'à 50% en montagne (e.g. 7 dépassements sur 14 en février-mars 2012 sur le site trafic des *Bossons*, Air Rhône-Alpes), mais de moindre ampleur sur les grands axes urbains (e.g. 10% des dépassements sur le site trafic du *Rondeau* à Grenoble au cours de la même période). Lors des épisodes de pollution de petite échelle, l'incrément de l'ensemble de ces émissions directes et indirectes explique ainsi les cas fréquents de dépassements de seuil journalier en site de proximité automobile mais pas en site de fond urbain dans une même zone.

4.2. Combustion de biomasse

Bien qu'ayant toujours fait partie des habitudes humaines, l'impact de la combustion de biomasse sur la qualité de l'air n'est réellement pris en compte que depuis une dizaine d'année. En France, premier consommateur européen de bois-énergie, des études datant du milieu des années 2000 ont révélé une contribution des combustions de biomasse de l'ordre de 10 à 40% sur les concentrations de PM₁₀ hivernales dans plusieurs grandes agglomérations (Lille, Paris, Grenoble, Strasbourg par ex.) ainsi qu'en vallée Alpine (LCSQA, 2007 ; Aymoz et al., 2007). L'influence significative de cette source sur la qualité de l'air à l'échelle nationale a été confirmée par l'ensemble des études expérimentales

menées depuis lors en période hivernale (e.g., LCSQA, 2009 ; Favez et al., 2009 ; Favez et al., 2010 ; Piot, 2011). La combustion de biomasse représente en particulier une source majeure de composés organiques volatils, semi-volatils et particulaires, dont certains HAP carcinogènes. La répartition de ces composés entre phases gazeuse et particulaire est influencée par divers mécanismes dépendant de la température ambiante, du taux de dilution du panache et de l'occurrence de réactions photochimiques ; de sorte que les cadastres d'émission actuels ne permettent qu'une estimation imparfaite de la contribution réelle de cette source. Il s'avère également difficile de mesurer directement cet impact dans l'air ambiant. Pour ce faire, il est d'usage de doser les taux de Levoglucosan, résidu de combustion de la cellulose utilisé universellement comme composé traceur. Néanmoins, il n'existe à l'heure actuelle pas de méthode normalisée pour la mesure de ce composé, et son degré de stabilité dans l'atmosphère et, surtout, la variation de sa contribution aux émissions totales en fonction du type de bois et du régime de combustion, font encore l'objet de travaux de recherche. De plus, l'utilisation du traceur levoglucosan pour la combustion de biomasse ne permet pas de distinguer les émissions liées au chauffage au bois de celles liées au brûlage de déchet à l'air libre. Cette dernière source, bien que très émettrice de particules, demeure très complexe à documenter dans les inventaires d'émission. De nombreux travaux de recherche montrent que la contribution des combustions de biomasse aux niveaux de PM peut être estimée en multipliant les concentrations en Levoglucosan par un facteur de conversion proche de 10, mais pouvant globalement varier entre 5 et 15 suivant les cas (Puxbaum et al., 2007). Malgré ces incertitudes, cette source de combustion apparaît comme un contributeur significatif à la pollution de fond en période hivernale, notamment lors des épisodes anticycloniques associant une baisse des températures à l'accumulation au sol des émissions locales (i.e. faible dispersion) L'importance de cette source se manifeste plus spécifiquement la nuit et/ou lors de week-ends et congés, lorsque la combustion de biomasse est utilisée comme mode de chauffage principal mais également comme chauffage d'appoint ou d'agrément, ou lorsque que le brûlage à l'air libre est pratiqué, notamment dans les zones pavillonnaires.

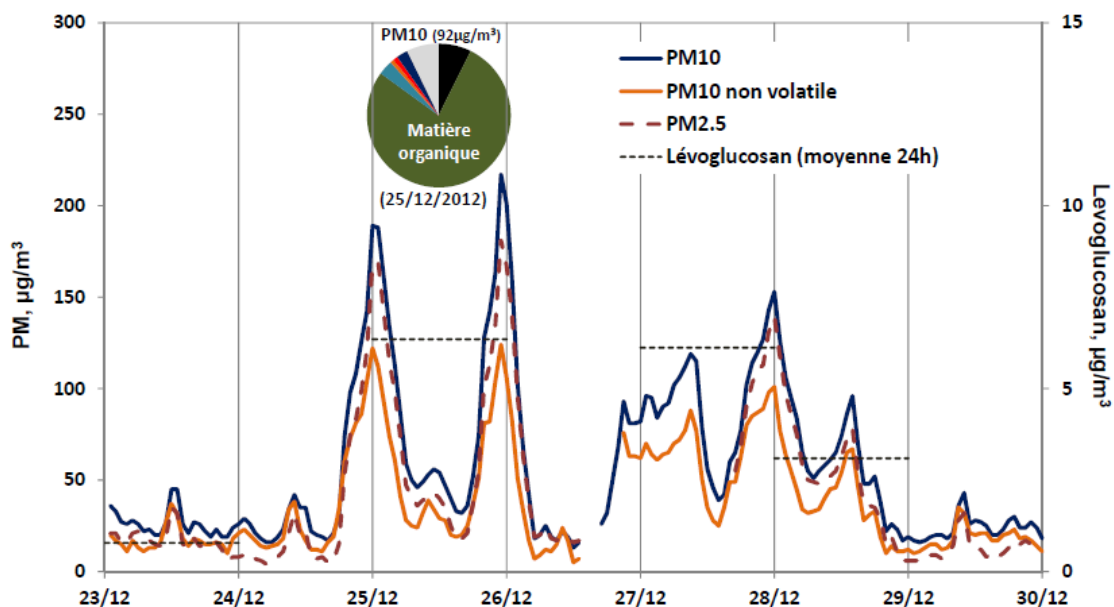


Figure 15: Exemple d'épisode de pollution particulaire fortement influencé par le chauffage au bois (site de fond urbain de Talence, fin Décembre 2011).

Ce phénomène est illustré par la figure 13 indiquant de fortes augmentations des concentrations nocturnes de PM en fond périurbain (Talence) entre Noël 2011 et nouvel an 2012. Ces augmentations correspondent à des niveaux élevés de matière organique (représentant jusqu'à $70\mu\text{g}/\text{m}^3$, soit plus de 75% des PM_{10} , en moyenne journalière) et de Levoglucosan ($> 6\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne journalière lors des dépassements de seuil journaliers des 25 et 27 décembre 2011). Cet exemple permet également d'illustrer la prédominance de la fraction $\text{PM}_{2.5}$ (dont les concentrations sont quasiment équivalentes aux PM_{10}) ainsi que l'importance des concentrations de matière semi-volatile (pouvant être estimées par différence entre mesures TEOM-FDMS et TEOM seul) lors de ces épisodes fortement influencés par le chauffage au bois.

4.3. Nitrate d'ammonium

Si les différentes contributions des sources anthropiques de particules primaires restent aujourd'hui difficiles à quantifier à l'aide des cadastres d'émission (à affiner) et du suivi de traceurs spécifiques, le degré de vieillissement de ces émissions primaires et la formation d'espèces secondaires à partir de précurseurs gazeux est encore plus complexe. En particulier pour le nitrate d'ammonium, l'importance relative des différentes sources d'émission des précurseurs gazeux est encore à préciser. L'ammoniac, par exemple, est généralement considéré comme issu exclusivement des activités agricoles (97% selon l'inventaire national du CITEPA datant de 2006). Cependant des études récentes mettent en évidence un impact significatif du trafic automobile (et du stockage des déchets) sur les niveaux de NH_3 mesurés en zone urbaine (e.g. Pandolfi et al., 2012). En outre, l'utilisation d'urée au sein de pots catalytiques de nouvelle génération pourrait engendrer une augmentation de cette influence du trafic automobile sur les émissions d'ammoniac.

Cette dernière source est par ailleurs considérée comme le premier émetteur de NO_x à l'échelle nationale (même si la contribution des activités agricoles sur les concentrations de ces oxydes d'azote est probablement sous-estimée). Les mesures visant à abaisser les concentrations de nitrate d'ammonium semblent donc passer par une meilleure régulation des émissions de composés gazeux azotés liées à la fois aux activités agricoles (dont fabrication et épandage d'engrais) et au transport routier (sans oublier plus localement les émissions industrielles).

La mise en place de plans d'actions pertinents nécessite également une bonne prise en compte de la complexité des mécanismes de formation secondaires du nitrate d'ammonium. En effet, les concentrations de nitrate et d'ammonium en phase particulaire ne sont pas directement proportionnelles à celles de leurs précurseurs gazeux respectifs. Outre l'influence des conditions météorologiques, il est nécessaire de considérer en particulier le rapport de concentrations en phase gazeuse entre acide nitrique et ammoniac. Ce dernier étant probablement en excès par rapport au premier sur la majeure partie du territoire, les concentrations de nitrate d'ammonium sont probablement plus influencées actuellement par les niveaux d'acide nitrique que par ceux d'ammoniac (Hamaoui et al., 2012). Ces résultats suggèrent ainsi que l'efficacité des mesures de réduction des émissions d'ammoniac dépend de leur déclinaison territoriale.

Concernant les précurseurs gazeux du nitrate, l'impact d'une réduction de leurs concentrations sur celles de nitrate d'ammonium semble également conditionné en milieu pollué par l'ampleur des mesures d'abattement mises en place. En effet, de

récents travaux de modélisation (Girault et al., 2012) indiquent par exemple qu'une réduction limitée (15%) des émissions de NO_x en région parisienne se traduit, paradoxalement, par une augmentation des concentrations de nitrate d'ammonium (et d'aérosols organiques secondaires) en raison de la rétroaction positive induite sur les niveaux d'oxydants (radicaux hydroxyl et ozone). Ainsi les éventuelles politiques de réduction de concentrations de nitrate d'ammonium se doivent d'être particulièrement ambitieuses, sous peine de survenue d'effets contre-productifs.

Il est enfin à souligner qu'à l'inverse des particules primaires et/ou organiques, il n'est pas possible de renseigner l'origine du nitrate d'ammonium prélevé *in situ* à partir de sa simple composition chimique. Encore peu explorée à ce jour en air ambiant, l'étude des rapports isotopiques de l'azote et de l'oxygène pourrait permettre d'identifier par la mesure, les principaux émetteurs des précurseurs gazeux du nitrate d'ammonium ainsi que ses mécanismes de formation. Ainsi, les travaux réalisés actuellement en ce sens dans le cadre de l'appel à projets de recherche CORTEA pourrait permettre à moyen terme d'affiner l'estimation des responsabilités des différentes activités anthropiques dans la survenue d'épisode de nitrate d'ammonium.

4.4. Origines géographiques

Il est couramment considéré que le rôle prépondérant joué par les espèces secondaires lors des dépassements de seuils journaliers témoigne de la plus grande importance des mécanismes de transformation physico-chimique lors du transport des masses d'air sur de grandes distances par rapport aux émissions primaires (locales). Ce raisonnement, utilisé notamment dans le cadre de l'application de la méthode dite « de Lenschow », est conforté par l'observation de niveaux de concentrations relativement similaires sur les sites ruraux et les sites urbains de fond lors de certains épisodes de dépassements de 50µg/m³, en particulier dans la moitié nord de la France (LCSQA, 2010c). Cependant, il s'affranchit partiellement de la rapidité de ces processus physico-chimiques (en particulier des influences opposées des phénomènes de dilution et d'oxydation) vis-à-vis de la dynamique atmosphérique, de sorte qu'il s'avère relativement hasardeux de tenter une distinction entre épisodes de transport longue distance et épisodes régionaux de grande ampleur sur la base de comparaisons entre un nombre limité de stations.

De même, en raison des propriétés semi-volatiles du nitrate d'ammonium et du mode de formation secondaire de cette espèce majeure des PM₁₀ en conditions hivernales, la survenue d'épisodes de pollution à caractère semi-volatile marqué est fréquemment mise en relation avec l'import de masses d'air polluées (Bessagnet et al., 2005). Ainsi, les mesures réalisées par TEOM-FDMS (et les différences observées entre TEOM-FDMS et TEOM seul), permettant une estimation semi-quantitative en temps réel de la contribution des espèces semi-volatiles au sein des PM₁₀, pourrait constituer un moyen de distinction entre imports et origines locales. Néanmoins, un nombre croissant d'études suggèrent l'existence de mécanismes de formation rapide du nitrate d'ammonium en milieu urbain (Bessagnet et al., 2005 ; Zhang et Tao, 2010 ; Dall'Osto, 2009 ; Dall'Osto, 2012). Par ailleurs, comme nous l'avons vu ci-dessus, les épisodes de dépassements hivernaux fortement influencés par le chauffage résidentiel au bois peuvent avoir un caractère semi-volatile prononcé et des origines plus locales. Enfin, de par l'importance des émissions de dioxyde de soufre (SO₂, émis notamment par la combustion de fioul lourd) en amont des masses d'air anticycloniques et la relative lenteur de formation du

sulfate d'ammonium, une forte augmentation de la contribution relative de ce composé non-volatile est généralement associée à un épisode d'import. Pour ces raisons, il est actuellement difficile de savoir quelle proportion de la fraction semi-volatile de l'aérosol provient en réalité du transport de masses d'air polluées ou, à l'inverse, de processus de plus petite échelle spatiale.

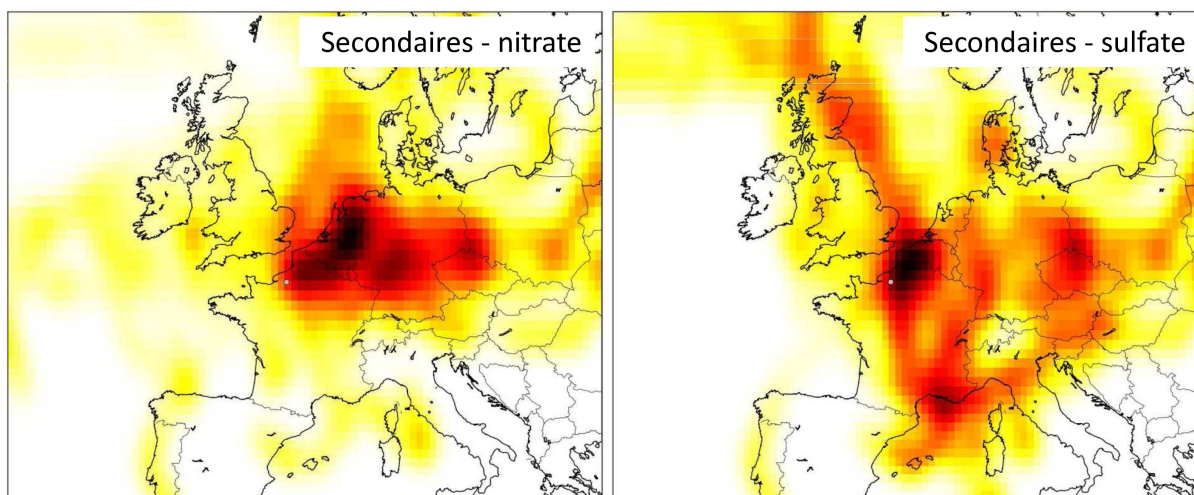


Figure 16: Analyse par PSCF (« potential source contribution function ») de l'origine géographique des facteurs secondaires associés au nitrate et au sulfate déterminés par PMF pour la période oct. 2010 à oct. 2011 à Rouen (cf. figure 13).

En revanche, il existe des outils statistiques, de type PSCF (« potential source contribution function ») par exemple, permettant de relier les mesures physico-chimiques réalisées en un point aux caractéristiques des masses d'air impactant ce point de mesure (origine et vitesse des masses d'air notamment), et ainsi de renseigner sur une probabilité d'origine géographique du polluant considéré. En appliquant ce type d'outil aux facteurs secondaires déterminés par analyse PMF pour le site de Petit Quevilly (cf. figure 13), on constate que la composante majeure des dépassements hivernaux de PM_{10} (i.e. secondaires - nitrate) semble avoir pour origine géographique principale une zone s'étendant du nord-est de la France aux Pays Bas en passant par la Belgique (figure 16). Comme souligné précédemment, la réussite des plans d'actions visant une réduction des concentrations de nitrate d'ammonium semble donc conditionnée à leur intégration à l'échelle interrégionale et subcontinentale. Il en va de même pour la fraction secondaire riche en sulfate d'ammonium, présentant globalement les mêmes origines géographiques (nord-est) auxquelles s'ajoutent une zone centrée autour de la mer du Nord, la vallée du Rhône et une zone centrée autour de Fos-Berre (principales zones d'émission nationales de SO_2).

5. Perspectives

Une estimation détaillée de la contribution des apports transrégionaux et transfrontaliers passe par l'utilisation de modèles de chimie-transport robuste, en « éteignant » les émissions locales à l'image des études citées précédemment (e.g. Bessagnet et al., 2005, Girault et al., 2012), ou des travaux réalisés par les AASQA dans le cadre des travaux d'élaboration des PPA grâce aux plateformes interrégionales de modélisation. Par ailleurs,

certaines modèles de chimie transport sont dotés de modules (dits de « source apportement ») permettant de connaître la contribution de chaque source (typologie et géographie). Si ces modèles fournissent une information intéressante pour identifier des secteurs d'émission clés, les résultats issus de tests prédictifs doivent être analysés avec prudence car de nombreux processus non-linéaires ne permettent pas une mise en relation directe entre émissions et concentrations en air ambiant. Ainsi, dans le cadre de l'élaboration d'un plan d'action, la simulation de scénarios avec les modèles de chimie transport classiques reste une méthode fiable d'évaluation d'une action de réduction d'émissions des polluants. Enfin, dans le cadre de l'application de mesures d'urgence, une autre perspective de développement prometteuse pour l'aide à la décision réside dans la mise en œuvre de techniques de mesures de la composition chimique et de méthodologies d'estimation des sources en temps réel, aujourd'hui disponibles pour des activités d'observations sur le long-terme (e.g. Ng et al., 2011 ; Petit et al., 2012).

Bibliographie

Allen G., Sioutas C., Koutrakis P., Reiss R., Lurmann F.W. et Roberts P.T.: Evaluation of the TEOM method for measurement of ambient particulate mass in urban areas, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 47, 682-687, 1997

Amato F., Pandolfi M., Moreno T., Furger M., Pey J., Alastuey A., Bukowiecki N., Prevot A.S.H., Baltensperger U. et Querol X.: Sources and variability of inhalable particles in three European cities, *Atmos. Environ.*, 45, 6777-6787, 2011

Aymoz G., Jaffrezo J.L., Chapuis D., Cozic J., et Maenhaut, W.: Seasonal variation of PM₁₀ main constituents in two valleys of the French Alps. 1: EC/OC fractions, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 661-675, 2007

Bessagnet B., Hodzic A., Blanchard O., Lattuati M., Le Bihan O., Marfaing H. et Rouil L.: Origine of particulate matter pollution episodes in wintertime over the Paris basin, *Atmos. Environ.*, 39, 6159-6174, 2005.

Bessagnet B., Menut, L., G. Curci G., Hodzic A, Guillaume B., Liousse C., Moukhtar S., Pun B., Seigneur C. et Schulz M.: Regional modeling of carbonaceous aerosols over Europe - Focus on Secondary Organic Aerosols, *J. Atmos. Chem.*, 61, 175-202, 2009.

Dall'Osto M., Harrison R.M., Coe H., Williams P.I. et Allan J.D.: Real time chemical characterization of local and regional nitrate aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3709-3720, 2009

Dall'Osto M., Querol X., Alastuey A., et al.: Presenting SAPUSS: solving aerosol problem by using synergistic at Barcelona, Spain, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, 18741-18815, 2012

Favez O., Cachier H., Sciare J. et Le Moullec Y.: Characterization and contribution to PM_{2.5} of semi-volatile aerosols in Paris (France), *Atmos. Environ.*, 41, 7969-7976, 2007

Favez O., Cachier H., Sciare J. Sarda-Estève R., et Martinon L.: Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM_{2.5} during the winter season in Paris, France, *Atmos., Environ.*, 43, 3640-3644, 2009.

Favez O., El Haddad I., Piot C., Boréave A., Abidi E., Marchand N., Jaffrezo J.-L., Besombes J.-L., Personnaz M.-B., Sciare J., Wortham H., George C., et D'Anna, B.: Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France), *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5295-5314, 2010.

Girault L., Roustan Y. et Seigneur C. : Air quality modelling : effects of emission reductions on concentrations of particulate matter, poster présenté à l'European Geophysical Union general assembly, 22-27 avril 2012

Hamaoui L., Meleux F., Beekmann M., Bessagnet B., Générumont S., Cellier P. et Létinois L. : Improving ammonia emissions in air quality modelling for France, Atmos. Environ., Available online 14 August 2012, ISSN 1352-2310, 10.1016/j.atmosenv.2012.08.002.

Invernizzi G., Ruprecht A., Mazza R., De Marco C., Mocnick G., Sioutas C. et Westerdahl D.: Measurement of black carbon concentration as an indicator of air quality benefits of traffic restriction policies within the ecopass zone in Milan, Italy, Atmos. Environ., 45, 3522-3527, 2011

LCSQA et AIRPARIF (Blanchard O., Marfaing H.): Etude comparative entre le TEOM 1400 et différents préleveurs manuels sur filtre, Rapport INERIS, 2001 (www.lcsqa.org/thematique/traitements-numeriques/modelisation/etude-comparative-entre-le-teom-1400-et-differents-pr)

LCSQA et AIRPARIF (Le Bihan O. et Marfaing H.) : Procédure d'équivalence : TEOM/FDMS PM₁₀ et PM_{2.5} - campagne de Bobigny, Rapport LCSQA, 2005 (www.lcsqa.org/system/files/Etude5_2005-PM-BOBIGNY-rapport-v3a.pdf)

LCSQA (Le Bihan O.) et ATMOPACA : Procédure d'équivalence : TEOM/FDMS PM₁₀ et PM_{2.5} - campagne de Marseille, Rapport LCSQA, 2006a (www.lcsqa.org/system/files/TEOM_FDMS_PM10_PM2.5_Campagne_Marseille_vf.pdf)

LCSQA (Mathe F. et Herbin B.): Démonstration de l'équivalence de la jauge radiométrique MP101M-RST d'Environnement SA, 2006b (www.lcsqa.org/system/files/RequivaPM102006+v2.pdf)

LCSQA (Aymoz G. et Bessagnet B.): Les épisodes de PM₁₀ en France durant le printemps 2007, 2007 (www.lcsqa.org/rapport/2007/ineris-emd/episodes-pm10-france-durant-printemps-2007)

LCSQA (Aymoz G.): Caractérisation chimique des particules, 2008 (www.lcsqa.org/rapport/2008/ineris/caracterisation-chimique-particules)

LCSQA (Aymoz G. et Chiappini L.): caractérisation chimique des particules : Bilan des campagnes de janvier 2008 à janvier 2009, 2009 (www.lcsqa.org/rapport/2009/ineris/caracterisation-chimique-particules-bilan-campagnes-janvier-2008-janvier-2009)

LCSQA (Favez O., Colette A. et Chiappini L.): Evaluation de l'impact sur la qualité de l'air des émissions particulières du volcan Eyjafjallajokull au cours du mois d'Avril 2010, 2010a (www.lcsqa.org/rapport/2010/ineris/evaluation-impact-qualite-air-emissions-particulaires-volcan-eyjafjallajokull-co)

LCSQA (Bessagnet B., Meleux F., Favez O. et Chiappini L.): Caractérisation chimique des particules - comparaison modèle/mesure, 2010b (www.lcsqa.org/rapport/2010/ineris/caracterisation-chimique-particules-comparaison-modelemesure)

LCSQA (Bessagnet B., Debry E., Malherbe L. et Favez O.): Bilan des mesures PM₁₀ et PM_{2.5} ajustées et évaluation des outils de modélisation, 2010c (www.lcsqa.org/rapport/2010/ineris/bilan-mesures-pm10-pm25-ajustees-evaluation-outils-modelisation)

LCSQA (Beauchamp M., Favez O. et Malherbe L.): Variabilité spatiale des concentrations de PM₁₀ autour des sites de proximité automobile : mise en œuvre et exploitation des campagnes de mesure, 2011 (www.lcsqa.org/rapport/2011/ineris/variabilite-spatiale-concentrations-pm10-autour-sites-proximite-automobile-mise-)

LCSQA (Favez O. et Bhugwant C.): Evaluation de la contribution des embruns marins aux dépassements des valeurs limites fixées pour les PM₁₀ à Saint-Pierre de La Réunion, 2012 (www.lcsqa.org)

Ng N.L., Herndon, S.C., Trimborn S.C., et al.: An Aerosol Chemical Speciation Monitor for the monitoring of the composition and mass concentrations of ambient aerosols, Aerosol Sci. Technol., 45, 7, 780-794, 2011

Pandolfi M., Amato F., Reche C., Alastuey A., Otjes R.J., Blom M.J. et Querol X.: Summer ammonia measurements in a densely populated Mediterranean city, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 7557-7575, 2012

Petit J.E., et al.: Long-term observation of PM₁ aerosol chemical composition in the region of Paris, poster présenté à l'European Aerosol Conference, Grenade (Espagne), 2-7 sept. 2012

Piot C.: Polluants atmosphériques organiques particuliers en Rhône Alpes : caractérisation chimique et sources d'émission ». Thèse de l'université de Savoie, soutenue le 28/09/2011 (http://tel.archivesouvertes.fr/docs/00/66/12/84/PDF/35623_PIOT_2011_archivage.pdf)

Puxbaum H., Caseiro A., Sánchez-Ochoa A., Kasper-Giebl A., Claeys M., Gelencsér A., Legrand M., Preunkert S., et Pio C.: Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the aerosol European background, *J. Geophys. Res.*, 112, D23S05, doi: 10.1029/2006JD008114, 2007

Rouïl L., Honore C., Vautard R., Beekmann M., Bessagnet B., Malherbe L., Meleux F., Dufour A., Elichegaray C., Flaud J-M., Menut L., Martin D., Peuch A., Peuch V-H., Poisson N.: PREV'AIR : an operational forecasting and mapping system for air quality in Europe,,BAMS, DOI: 10.1175/2008BAMS2390.1, 2009

Wiedensohler A., Birmili W., Rasch F., Weinhold K., Merkel M., Sonntag A., Löschau G. et Hausmann A.: Effects of the low emission zone on black carbon and ultrafine particles in Leipzig, présentation donnée à l'European Aerosol Conference, Grenade (Espagne), 2-7 sept. 2012.

Wilson W.E., Grover B.D., Long R.W., Eatough N.L. et Eatough D.J. : The measurement of fine particulate semivolatile material in urban aerosols, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 56, 207-215, 2006

Zhang B. et Tao F.-M.: Direct homogeneous nucleation of NO₂, H₂O and NH₃ for the production of ammonium nitrate particles and HONO gas, *Chem. Phys. Lett.*, 489, 143-147, 2010.