



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



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

Caractérisation chimique des particules

Décembre 2008

Programme 2008

G. AYZOZ





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'École 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, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par le Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de la Mer 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 aux AASQA.

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



Caractérisation chimique des particules

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Métrologie des particules PM₁₀ et PM_{2.5}

Programme financé par le
Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de la Mer
(MEEDDM)

2008

G. AYMOZ, F. GODEFROY

Ce document comporte 34 pages (hors couverture et annexes)

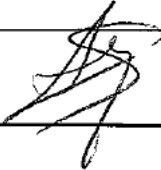

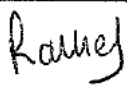
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	G. AYMOZ	D. GOMBERT	M. RAMEL
Qualité	Ingénieur Direction des Risques Chroniques	Responsable unité CIME (par intérim) Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION	9
2. QUELQUES NOTIONS SUR LE BILAN DE MASSE DES PM	10
2.1 Composés majoritaires mesurés.....	10
2.2 Bilan de masse des PM.....	13
2.3 Espèces mesurées dans le cadre de CARA	13
3. MISE EN ŒUVRE TECHNIQUE DU DISPOSITIF.....	15
3.1 Sites et périodes de prélèvements	15
3.2 Préparation des filtres, prélèvement, stockage et transport des échantillons	15
3.2.1 Choix des méthodes.....	15
3.2.2 Homogénéité par rapport aux préconisations EMEP	16
3.2.3 Protocole de prélèvement.....	16
3.2.4 Transport et stockage des échantillons	17
3.2.5 Analyse des espèces inorganiques	17
3.2.6 Analyse de OC et EC.....	17
3.2.7 Analyses complémentaires	18
4. RESULTATS SUR LE PREMIER SEMESTRE 2008	19
4.1 Choix des filtres.....	19
4.2 Résultats des analyses	21
4.2.1 Remarques générales sur la composition moyenne mesurée sur les différents sites et le bilan de masse des PM ₁₀	21
4.2.2 Episodes de l'hiver 2007-2008.....	23
4.2.3 Estimation de la contribution des sources naturelles	25
4.2.4 Relation entre la fraction volatile des PM ₁₀ et le nitrate d'ammonium	28
5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	30
6. BIBLIOGRAPHIE	32
7. LISTE DES ANNEXES	34

RESUME

Les épisodes de pollution par les PM₁₀ observés en France au printemps 2007 ont montré que le besoin de compréhension et d'information sur l'origine de ces pics était très fort. Ce besoin a conduit le LCSQA à déclencher une étude, basée sur une approche couplée entre la caractérisation chimique des particules (spéciation) et la modélisation (rapport LCSQA de juillet 2007¹). Cette étude a permis de faire des hypothèses sérieuses sur les sources de PM₁₀ lors de ces épisodes de pollution importants.

Afin d'anticiper d'éventuels futurs épisodes de ce type, et d'apporter des éléments sur les niveaux moyens de concentrations, le LCSQA a mis en œuvre, depuis le début de l'année 2008, un dispositif de caractérisation chimique des PM, appelé **CARA**. Ce dispositif consiste, en pratique, à effectuer des prélèvements de particules sur quelques sites en France, en vue de réaliser une spéciation chimique des particules sur une sélection de ces échantillons (épisodes de forte pollution ou situations de fond d'intérêt), et de diffuser les résultats. Un objectif important est que la méthodologie permette d'obtenir des résultats comparables avec les mesures qui seront réalisées dans le cadre de la nouvelle directive européenne sur la qualité de l'air ambiant. Les étapes de validation de la méthode sont donc fondamentales.

L'objectif de ce rapport est de faire un bilan, sur l'année 2008, de la mise en place du dispositif et de proposer une exploiter des premiers résultats. Il est divisé en trois parties :

- Un rappel sur le bilan de masse des PM et le choix des espèces chimiques recherchées est tout d'abord proposé. On notera en particulier qu'un bilan de masse des PM₁₀ reste systématiquement incomplet. En effet, certaines composantes minoritaires des PM ne sont pas mesurées ici. De plus, toutes les composantes des particules ne sont pas mesurables directement. Enfin, il apparaît clairement que l'interprétation des résultats de mesure de composition chimique en terme de sources de PM reste un exercice de type recherche.
- Un bilan de la mise en œuvre technique du dispositif est ensuite proposé. En particulier, un travail important sur la métrologie des espèces carbonée OC et EC a été réalisé, et sera valorisé lors des futurs travaux du CEN (débutant en 2009). De manière générale, une métrologie fiable de la composition chimique des PM nécessite encore des travaux, que ce soit sur le volet de l'échantillonnage (et du contrôle des pertes de composés volatils) ou celui des analyses, pour maîtriser correctement la chaîne de mesure et établir (à plus long terme) les incertitudes de mesure.

¹ Téléchargeable sur : <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/les-episodes-de-pm10-en-france-durant-le-printemps-2007>

- La dernière partie est consacrée à l'analyse des résultats disponibles à ce jour, et correspondant aux échantillons prélevés durant le premier semestre 2008. Ces premiers résultats montrent que de manière générale, le nitrate et la matière organique sont les principales composantes des PM_{10} . La fraction non déterminée des PM_{10} est de l'ordre de 20%. Les fortes concentrations en matière organique, ainsi que de lévoglucosan, indiquent que les épisodes de fortes concentrations observés durant l'hiver 2008 (dépassant les $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ de PM_{10} sur plusieurs sites) sont fortement liés aux émissions par les combustions de biomasse. On observe donc une différence avec les épisodes du printemps 2007, plus largement liés à de fortes concentrations en nitrate d'ammonium. Sur les échantillons analysés, les sources naturelles pourraient influencer les niveaux de PM_{10} à hauteur de $4 \mu\text{g.m}^{-3}$ environ, et 20% des dépassements du seuil journalier de $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ pourraient être imputables à ces sources (au sens de la directive). Ces valeurs ne sont toutefois pas représentatives d'une moyenne annuelle sur l'ensemble de la France. L'influence de ces sources naturelles pourra être étudiée plus précisément quand l'ensemble des résultats de l'année 2008 seront disponibles. Enfin, les concentrations en nitrate d'ammonium pourraient expliquer, en moyenne, environ 75% de l'écart entre les mesures de PM_{10} et de PM_{10} non volatiles.

Les résultats obtenus dans le cadre du dispositif CARA ont été présentés en Mai 2008 au groupe de travail "Pollution par les particules dans l'air ambiant" de l'AFFSET, dans le cadre de la saisine intitulée « Pollution par les particules dans l'air ambiant » signée le 2 août 2007 par la DPPR et la DGS. Cette saisine fait suite aux épisodes de pollution particulaire qui ont eu lieu au printemps 2007 ainsi qu'à l'absence de seuils européens d'information et de recommandation pour les particules. Il était notamment demandé au LCSQA d'apporter des éléments sur des éléments sur l'analyse chimique des particules lors de ces épisodes.

Les pistes d'exploitation des résultats et conclusions préliminaires présentées ici seront complétées en 2009 par une analyse complète des résultats de l'année 2008. Ces interprétations seront largement renforcées par la confrontation avec les résultats de modélisation.

1. INTRODUCTION

Les épisodes de pollution par les PM₁₀ observés en France au printemps 2007 ont montré que le besoin de compréhension et d'information sur l'origine de ces pics était très fort. Ce besoin a conduit le LCSQA à déclencher une étude, basée sur une approche couplée entre la caractérisation chimique des particules (spéciation) et la modélisation (rapport LCSQA de juillet 2007²). Cette étude a permis de faire des hypothèses sérieuses sur les sources de PM₁₀ lors de ces épisodes de pollution importants.

Afin d'anticiper d'éventuels futurs épisodes de ce type, et d'apporter des éléments sur les niveaux moyens de concentrations, le LCSQA a mis en œuvre, depuis le début de l'année 2008, un dispositif de caractérisation chimique des PM, appelé **CARA**. Ce dispositif consiste, en pratique, à effectuer des prélèvements de particules sur quelques sites en France, en vue de réaliser une spéciation chimique des particules sur une sélection de ces échantillons (épisodes de forte pollution ou situations de fond d'intérêt), et de diffuser les résultats.

La mise en place du dispositif a nécessité de mobiliser rapidement un certain nombre de moyens de prélèvement, et de donner un cadre afin de respecter les contraintes suivantes :

- développer des mesures de composition chimique des PM permettant d'avoir des informations sur les sources principales des PM mesurées selon les méthodes équivalentes aux normes en vigueur, et notamment sur la fraction volatile des PM,
- respecter une cohérence avec les besoins de la nouvelle directive européenne en terme de mesure de composition chimique des PM_{2.5} sur des sites ruraux,
- permettre de générer des données homogènes sur l'ensemble du territoire,
- ne pas engendrer de surcoût important.

Une note a été communiquée aux membres de la Commission de Suivi "Surveillance des particules en suspension" en juillet 2008. Cette note avait pour objet de faire un bilan à mi-parcours de l'année 2008, de la mise en place du dispositif. Le présent rapport reprend et complète les éléments de cette note :

- rappel sur le bilan de masse des PM et le choix des espèces chimiques recherchées,
- bilan de la mise en œuvre technique du dispositif,
- première analyse des résultats disponibles à ce jour (et correspondant au premier semestre 2008). Ces interprétations devront être complétées en début 2009 par une analyse complète des résultats de l'année 2008 et renforcer par une exploitation couplée avec les résultats de modélisation.
- une description et une série de tests de la technique d'analyse de la matière carbonée est proposée (en annexe).

² Téléchargeable sur : <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/les-episodes-de-pm10-en-france-durant-le-printemps-2007>

2. QUELQUES NOTIONS SUR LE BILAN DE MASSE DES PM

Bien que la composition chimique des PM soit très hétérogène dans l'espace et dans le temps, il existe des composés dit "majoritaires" qui forment la majorité de la masse des PM. Ces composés majoritaires peuvent être reliés à des familles de sources telles que, par exemple, les combustions, et permettent d'estimer l'impact de ces sources sur la masse totale de PM.

Les composés chimiques formant les PM peuvent avoir plusieurs sources. La classification utilisée dans la plupart des études actuelles sur le bilan de masse (telle que celle présentée dans l'article de synthèse de Putaud et al. en 2004, voir figure 1), est un compromis entre les sources de PM recherchées et le savoir faire actuel en matière analytique. Ces composés sont décrits dans le paragraphe 2.1, et le bilan de masse que l'on peut réaliser est décrit dans le paragraphe 2.2. Un point sur les espèces mesurées dans CARA est proposé en paragraphe 2.3.

Une étude plus fine des sources, en vue d'identifier la contribution de chacune d'entre elles, nécessite un travail beaucoup plus précis basé généralement sur l'étude statistique très fine des profils chimiques à la fois des PM sur le site étudié, et de chaque source (voir par exemple Schauer et al., 1996, 2002, Hopke et al., 2006, Viana et al. sous presse). Il existe encore de grandes incertitudes sur les résultats de ces approches ; des travaux de recherche sont encore indispensables sur ce sujet.

2.1 COMPOSES MAJORITAIRES MESURES

Les composés majoritaires des PM facilement mesurables se décomposent généralement en matière carbonée, inorganique et poussières minérales.

a) La matière carbonée : EC et OM

EC (pour elemental carbon) désigne le carbone suie. C'est un composé purement primaire, apparenté à du graphite pur. Il est uniquement émis lors des processus de combustion. EC est mesuré par méthode thermique ou thermo-optique, par opposition à BC (Black Carbon) qui désigne le carbone suie mesuré par méthode optique. Les deux techniques de mesure donnent généralement des résultats comparables, bien que la mesure de BC puisse être perturbée par la présence d'autres composés et nécessite un calibrage à partir de mesure de EC (Bae et al., 2007). Le terme BC utilisé sur la figure 1 est un abus de langage et fait en réalité indifféremment référence à EC et BC. Les progrès techniques permettent aujourd'hui de mesurer de manière fiable le carbone suie (noté EC) récolté sur un filtre, et analysé par méthode thermo-optique.

OM (pour Organic Matter), désigne la matière organique contenue dans les PM. Elle est composée d'une multitude de molécules différentes. Les sources de OM sont multiples, anthropiques (émissions directes par les combustions, oxydation dans l'atmosphère de composés organiques volatils émis par l'activité humaine..) et naturelles (remise en suspension de débris végétaux, oxydation dans l'atmosphère de composés organiques volatils émis par la végétation...).

Les techniques actuellement disponibles ne permettent de mesurer que la masse d'atomes de carbone contenus dans la matière organique. Cette masse est appelée carbone organique (OC). Or, la matière organique est constituée du

carbone organique et de nombreux autres atomes (H, O, N...). L'estimation du rapport massique OC/OM est une thématique scientifique en soi. Les principaux résultats montrent que ce rapport est très lié à la source et au vieillissement de OC. Ce rapport varie selon les molécules, entre des valeurs inférieures à 1,1 pour certains alcènes et HAP à plus de 4,8 pour certaines amines (Turpin et Lim, 2001; Russel, 2003). Turpin et Lim (2001) ont fait une synthèse des connaissances sur la détermination de ce facteur de conversion entre OC et OM. Les auteurs montrent que l'état d'oxydation (lié au vieillissement) de l'aérosol a tendance à augmenter la masse des molécules par masse de carbone de la matière organique. Ils recommandent ainsi l'utilisation d'un facteur de $1,6 \pm 0,2$ pour un aérosol de type urbain, et de $2,1 \pm 0,2$ pour un aérosol âgé ou de type non-urbain. Ils précisent de plus qu'un aérosol fortement influencé par des combustions de bois peut voir ce ratio augmenter jusqu'à $2,4 \pm 0,2$. Russel et al. (2003) considèrent que l'incertitude sur les résultats précédents est supérieure à 50%. Un facteur de 1,4 est généralement utilisé dans les études en Europe ou aux USA. Des études plus récentes tendent à montrer que ce facteur est probablement une limite basse pour des sites urbains (Zhang et al., 2005; Bae et al., 2006; Chen et Yu, 2007).

Dans la suite de ce rapport, OM sera donc estimée en utilisant un ratio de 1,4. Ce ratio permet *a priori* et par défaut de ne pas surestimer cette masse; il est important toutefois de garder à l'esprit qu'il ne s'agit que d'une estimation.

b) Les espèces inorganiques secondaires

Sur la figure 1, NH_4 , NO_3 et nssSO_4^3 correspondent par abus de langage aux espèces secondaires inorganiques mesurées sous forme ionique (NH_4^+ , NO_3^- et nssSO_4^{2-}). Ces espèces se retrouvent principalement dans les PM sous forme de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) et de sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), formées dans l'atmosphère à partir de précurseurs gazeux que sont l'ammoniac (NH_3), l'acide nitrique (HNO_3) et le dioxyde de soufre (SO_2).

Les sources de NH_3 sont très principalement liées à l'agriculture. HNO_3 est quant à lui formé dans l'atmosphère à partir de l'oxydation des NO_x , eux-mêmes principalement émis lors des processus de combustion, mais aussi à partir des sols fertilisés. Enfin, les espèces soufrées sont principalement émises par l'activité humaine (combustions et industrie) et les océans. Ces espèces sont généralement oxydées en SO_2 , puis H_2SO_4 , gaz très hydrosoluble pouvant être rapidement lessivé ou se retrouver sous forme particulaire (Delmas et al., 2005).

Du fait de son caractère semi-volatil, le nitrate d'ammonium sous forme particulaire reste une espèce difficile à quantifier (Shaap et al., 2004). Des estimations récentes (Putaud et al., 2004) montrent que le nitrate d'ammonium représenterait de l'ordre de 10 à 20 % de la masse des PM_{10} en moyenne sur

³ Dans l'étude de Putaud et al., (2004), à laquelle on fait référence, la fraction d'origine marine du sulfate a été estimée et retranchée au sulfate total à partir de la quantité moyenne de sulfate présente dans l'eau de mer et des mesures de Na^+ prises comme traceur de cette source (voir paragraphe 2.1 partie c). Dans la suite de notre étude, seul le sulfate total sera considéré.

différents sites en Europe, et devient souvent le composant majoritaire des PM₁₀ lorsque leur concentration est supérieure à 50 µg.m⁻³.

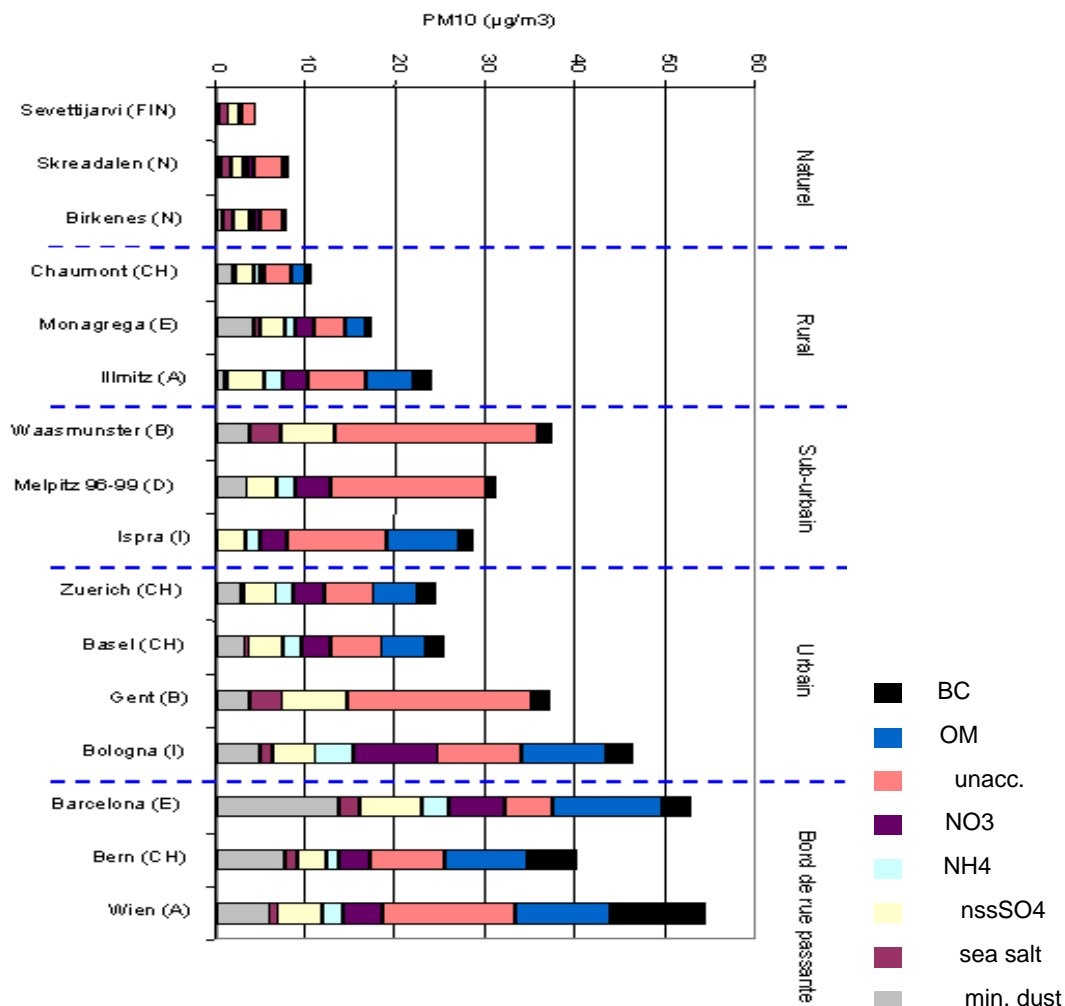


figure 1: Bilan de masse des PM₁₀ réalisées sur plusieurs sites européens (Putaud et al., 2004). BC = Black Carbon, OM = Organic Matter, unacc. = non déterminé, nssSO₄ = non sea-salt SO₄, min. dust = poussières minérales).

c) Les poussières minérales et sels marins

Les poussières minérales, notée "min. dust" sur la figure 1, peuvent être d'origine naturelle, notamment d'origine sahariennes ou autres (Bessagnet et al., 2008), ou considérées comme d'origine anthropiques si elles sont liées à la remobilisation par l'activité anthropique de poussières naturelles. Ces poussières, dites crustales, sont issues de l'érosion ou l'exploitation des sols, et principalement formées d'aluminium, silicium, fer et calcium. Cette masse est estimée par Putaud et al. (2004) en multipliant la masse de calcium soluble par un facteur 4.5. Notons que les poussières remises en suspension par la circulation des véhicules peuvent aussi contenir de la matière carbonée, issue de l'usure des pneus.

La masse de sels marins est estimée à partir des mesures de Na^+ et Cl^- , avec Na^+ comme traceur spécifique pour cette source.

2.2 BILAN DE MASSE DES PM

La somme des espèces citées ci-dessus, comparée à la masse totale de PM permet de réaliser un bilan de masse, c'est à dire de reconstruire la composition chimique des PM. Ce bilan de masse est une étape essentielle pour mieux connaître les sources de PM.

Cet exercice fait systématiquement apparaître une masse notée "unacc." sur la figure 1. Cette quantité représente la différence entre la masse totale de PM et la somme des masses des différentes composantes chimiques prises en compte ou reconstituées. Dans l'exemple donné, la masse totale de PM a été mesurée le plus souvent soit par gravimétrie, soit par TEOM 50°C (la publication fait état des mesures réalisées entre 1993 et 2001).

Dans la suite de ce rapport, cette masse (notée "nd" pour "non déterminée") est obtenue en faisant la différence entre la masse mesurée par TEOM-FDMS et la somme des composants mesurés sur le même site sur la durée du prélèvement. Cette masse a essentiellement trois origines :

La masse d'eau : bien que mesurée dans des conditions d'humidité relative connues et relativement faibles, une masse d'eau résiduelle est présente dans les PM. Cette quantité, difficile à mesurer, est probablement généralement de l'ordre de 10% et peut atteindre 30% à 50% d'humidité relative.

Les espèces non mesurées ou estimées : la masse de chacune des espèces n'est pas toujours mesurée. Elle peut être mesurée partiellement ou estimée, comme par exemple la masse de matière organique (utilisation d'un facteur multiplicatif de la masse de OC, voir paragraphe 2.1), la masse d'éléments d'origine crustale ou encore la fraction remise en suspension par la circulation.

Les incertitudes de mesure : Les incertitudes de mesure sont encore très peu connues. Cette lacune est en partie liée au fait que certaines composantes ne peuvent être qu'estimées, et que les méthodes de mesure utilisées sont encore très disparates.

En conclusion, la réalisation du bilan de masse des PM est une étape essentielle vers une meilleure connaissance des sources de PM. Toutefois, Putaud et al. (2004) ont clairement montré qu'une des principales limites actuelles est le manque de comparabilité des méthodes mises en œuvre en Europe pour la spéciation chimique des PM.

2.3 ESPECES MESUREES DANS LE CADRE DE CARA

Les composants chimiques des $\text{PM}_{2.5}$ devant être mesurés dans le cadre de la directive européenne sur la qualité de l'air d'avril 2008 sont :

- Des espèces inorganiques, sous forme d'ions : NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ,
- Le carbone organique (noté OC) et le carbone élémentaire (noté EC).

Ces composés sont en pratique relativement facilement mesurables à partir d'un seul prélèvement sur filtre quartz et permettent d'accéder à des informations fondamentales sur la contribution de l'activité anthropique à la masse de PM. En effet, les composants majeurs d'origine anthropique que sont EC, OC, NO_3^- , SO_4^{2-} et NH_4^+ sont bien mesurés. De plus, les autres anions et cations mentionnés Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} sont dosés lors de l'analyse de NO_3^- , SO_4^{2-} et NH_4^+ , et permettent donc d'accéder à des informations supplémentaires sans augmenter le nombre d'analyse ou de prélèvement nécessaire.

Il a donc été choisi de mesurer ces mêmes espèces dans le cadre de CARA. Ceci permet d'atteindre plusieurs objectifs :

1/ Apporter des éléments de compréhension fondamentaux sur les sources de PM lors des épisodes de pic et en situation de fond, et en particulier concernant les impacts des activités anthropiques,

2/ Participer à la mise au point de méthodes de mesure homogènes avec ce qui sera réalisé en zone rurale en France dans le cadre de l'application de la directive européenne.

3. MISE EN ŒUVRE TECHNIQUE DU DISPOSITIF

Le paragraphe 3.1 présente un bilan sur l'ensemble de l'année 2008 sur les sites et périodes d'échantillonnage, par rapport à ce qui était prévu initialement. Dans le point 3.2 sont détaillés les choix de méthodes de prélèvement, de transport et d'analyses.

3.1 SITES ET PERIODES DE PRELEVEMENTS

La mise en œuvre des prélèvements sur les différents sites pour 2008 (voir tableau 1) a été pratiquement conforme à la feuille de route décrite dans la fiche programme acceptée en CPT (Comité de Pilotage Technique) du LCSQA. Seul le site proposé par AirBrezh n'a finalement pas pu être équipé d'un préleveur au 1^{er} septembre 2008 : afin de maintenir la densité de prélèvements sur la zone allant de la Bretagne au Nord – Pas-de-Calais, zone très touchée lors des épisodes du printemps 2007, les prélèvements ont pu être continués sur le site d'Atmo Nord – Pas-de-Calais pour le dernier trimestre 2008.

tableau 1 : Périodes et sites de prélèvement pour le dispositif CARA en 2008

AASQA	Site	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
AirAQ	Talence (Agglo Bordeaux)												
AirNormand	PQV (Agglo Rouen)												
Airfobep		Prélèvements ponctuels adaptés à la problématique locale											
ASPA	Mulhouse Nord												
Atmo Nord – Pas-de-Calais	Lens "Services Techniques"												
Atmo Auvergne	Montferrand												
Atmo PACA	Marseille 5 avenues	Prélèvements lors de la campagne estivale du programme FORMES (Juillet 2008)											
Atmo Rhône-Alpes	Lyon centre												

A ce jour, les analyses sont finalisées pour les échantillons collectés jusqu'au 1^{er} juin 2008. Les résultats présentés dans la partie 4 concernent donc les deux premiers trimestres pour les sites proposés par AIRAQ, Air Normand, AIRFOBEP, l'ASPA, Atmo NPdC et Atmo Rhône-Alpes. L'analyse des échantillons prélevés lors de l'été 2008 est en cours de finalisation, et les échantillons du dernier trimestre 2008 seront rapatriés tout début 2009.

3.2 PREPARATION DES FILTRES, PRELEVEMENT, STOCKAGE ET TRANSPORT DES ECHANTILLONS

3.2.1 CHOIX DES METHODES

Les matériels choisis pour cette étude (préleveur, type de filtre) seront utilisés pour réaliser la spéciation chimique des PM_{2,5} en sites ruraux demandée par la nouvelle

directive. Un objectif est donc de tester et valider ces matériels. D'éventuelles améliorations pourraient ainsi être proposées.

Dans un premier temps, il était nécessaire de retenir un type de préleveur unique, afin d'assurer l'homogénéité des mesures réalisées sur l'ensemble du territoire. Le préleveur haut-volume DA-80 a été choisi car il présente plusieurs avantages :

- Prélèvement conforme à la norme EN 12341,
- Bonne disponibilité dans les AASQA car utilisé à temps partiel (1 jour sur 3 ou sur 6) pour les mesures de HAP,
- Permet de collecter une quantité de matière suffisante pour réaliser l'ensemble des analyses nécessaires.

Ensuite, le choix du type de filtre est lié à la nécessité d'utiliser des filtres en quartz pour les analyses de EC et OC. Ce type de filtre n'est pas recommandé par EMEP pour l'analyse des anions et cations. Les étapes d'extraction et d'analyse sont toutefois possibles, et l'un des objectifs de ce travail est d'estimer dans quelle mesure le résultat est satisfaisant, notamment au regard des blancs. Une autre solution consiste à réaliser un prélèvement supplémentaire sur filtre Téflon, ce qui aurait été très difficilement réalisable par les AASQA.

3.2.2 HOMOGENEITE PAR RAPPORT AUX PRECONISATIONS EMEP

Les prélèvements habituellement réalisés selon les préconisations EMEP ont notamment pour objectif de tenir compte des artefacts de prélèvements sur filtre dus au caractère semi-volatile d'une partie des composés recherchés. Notons que les prélèvements selon les normes EN 12341 et EN 14907 sont soumis à ces artefacts. Ils visent donc à mesurer la somme des espèces présentes en phase gazeuse et particulaire, c'est à dire les concentrations atmosphériques en ions sulfates, nitrate et ammonium présents de la somme des phases gazeuses et particulaire.

Les méthodes de prélèvement utilisées permettent de collecter l'ensemble des phases gaz et particulaires par des systèmes de filtres imprégnés (filter-pack) et/ou de dénudeurs. Ces systèmes s'éloignent assez largement des normes EN12341 et EN 14907, sauf pour les filter-pack dont le premier filtre est utilisé dans des conditions semblables à un prélèvement selon les normes citées.

3.2.3 PROTOCOLE DE PRELEVEMENT

Une condition essentielle est de conserver les échantillons à une température la plus proche possible de 20°C lors des prélèvements. Les préleveurs doivent donc être placés en station climatisée. Les filtres doivent ensuite être stockés et transportés à des températures plus basses et si possible négatives, jusqu'à analyse.

Un protocole de prélèvement commun tenant compte de ces contraintes (voir annexe IV) a été établi. Les AASQA participantes ont pu mettre en œuvre ce protocole. Une réunion a eu lieu dans les locaux d'Atmo Rhône-Alpes le 5 mars 2008 afin de réaliser un premier bilan sur la mise en œuvre du dispositif. Les principales difficultés sont d'une part, l'augmentation de la température à l'intérieur de la station où est placé le préleveur, et d'autre part de bien définir le volume prélevé à utiliser pour les calculs de concentrations.

Concernant le premier point, une solution est de rejeter le débit sortant du préleveur directement à l'extérieur de la station. Des solutions commerciales (voir directement avec le distributeur) ou artisanales semblent satisfaisantes. L'expérience des AASQA montre toutefois que la température dans les stations de mesure est généralement maintenue proche de 20°C, mais peut aller jusqu'à 25°C dans certains cas. L'influence de cette température sur la composition chimique des PM, et notamment sur la conservation de la fraction volatile, pourra être testée en 2009.

Pour le second point, le volume à utiliser est, comme pour les mesures de HAP, le volume mesuré dans les conditions ambiantes de température et pression, le débit étant fixé à 30 m³/h pour un prélèvement de 24h. Une note d'Atmo Rhône-Alpes sur l'expression des résultats des mesures de HAP est annexée au rapport de recommandations pour le prélèvement et l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'air ambiant⁴. Cette note sera réactualisée afin de tenir compte des évolutions technologiques apportées au préleveur.

3.2.4 TRANSPORT ET STOKAGE DES ECHANTILLONS

Le transport des échantillons prélevés fin 2007 et début 2008 a été effectué en glacière branchée sur allume-cigare, par un transporteur spécialement affrété. Ce système est lourd et très coûteux, et un équipement en glacière normale (type Isotainer) a été testé pour les rapatriements des filtres suivants. De même que pour l'échantillonnage, cette étape étant critique pour la bonne conservation des filtres, son influence sur les échantillons pourra être contrôlée en 2009.

3.2.5 ANALYSE DES ESPECES INORGANQUES

L'analyse des espèces inorganiques sur des échantillons d'aérosol est très courante et bien maîtrisée. L'étape d'extraction est facilitée du fait que le type de filtre utilisé, en quartz, est très hydrophile, contrairement à des filtres en Téflon, par exemple.

L'analyse des anions et cations a été réalisée par extraction dans l'eau ultra-pure de poinçons circulaires de 47mm de diamètre des filtres. Les extraits ont été filtrés et analysés par chromatographie ionique selon les normes NF EN ISO 10304 (anions) et NF EN ISO 14911 (cations).

3.2.6 ANALYSE DE OC ET EC

L'analyse de EC et OC est nettement plus délicate dans la mesure où la définition même de ces deux composantes est liée à la technique d'analyse. Il n'existe pas à l'heure actuelle de méthode de référence. Toutefois, un programme européen en cours (EUSAAR⁵) a notamment pour objet de définir une méthode commune d'analyse de EC et OC utilisable dans le cadre de l'EMEP. Le type d'analyse (TOT, pour Thermal-Optical Transmittance), ainsi que le programme de température ont été fixés, et les analyses réalisées selon ce protocole (publication de la méthode en cours). Conformément à cette méthode, l'analyse a été réalisée sur un poinçon rectangulaire de 1,5 cm² de filtre.

⁴ Téléchargeable sur: http://www.lcsqa.org/system/files/HAP_recommandations_2006_vf_Rap2.pdf

⁵ EUSAAR : European Supersites for Atmospheric Aerosol Research (www.eusaar.net)

Les premières analyses ont été réalisées au Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE, Grenoble), qui disposait de l'appareil nécessaire. Cet outil est désormais disponible à l'INERIS. Une description détaillée de ce type d'analyse est présentée en annexe III. Une prise en main de l'outil a été nécessaire, et a montré qu'une modification du logiciel d'exploitation initial des données était indispensable. Des essais de linéarité et de répétabilité des mesures ont été réalisés et sont présentés dans cette annexe. Enfin, une intercomparaison avec la méthode normalisée NF EN 14530 a été réalisée. Les résultats, présentés en annexe III, montrent à quel point les résultats de mesures de EC et OC sont liés à la méthode utilisée. Il est donc fondamental d'utiliser, au niveau européen, une méthode commune tenant compte des artefacts d'analyse. Ces résultats seront mis en valeur au sein du groupe du CEN visant à établir une nouvelle méthode normalisée pour la mesure de EC et OC dans le cadre de la nouvelle directive européenne (première réunion prévue début 2009).

3.2.7 ANALYSES COMPLEMENTAIRES

Les deux poinçons réalisés laissent une partie importante du filtre disponible pour d'éventuelles autres analyses. Des analyses complémentaires de traceurs de feux de biomasse (en particulier le lévoglucosan) ont donc pu être réalisées dans le cadre des travaux du LCSQA sur les HAP. Ces mesures permettent de mieux documenter les sources de PM et de renseigner les niveaux de ces traceurs en France. Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME, Le Bourget du Lac).

4. RESULTATS SUR LE PREMIER SEMESTRE 2008

Il est nécessaire de garder à l'esprit que cette première série d'analyse constitue une étape importante de test et de validation de la méthode mise en place, en particulier pour l'analyse de EC et OC. Cette étape fondamentale a montré que la prise en main de l'analyseur et de la méthode d'analyse de EC et OC nécessitait une approche très rigoureuse avant la validation des premiers résultats de mesure.

L'interprétation réelle de l'ensemble des résultats obtenus sur 2008, et notamment en lien avec la modélisation, nécessite tout d'abord de disposer de l'ensemble des résultats d'analyse, et constitue un véritable travail scientifique. Ce travail sera donc réalisé en 2009, dans le cadre de la suite du dispositif. Nous proposons cependant ici une description des premiers résultats, et proposons quelques pistes d'interprétation de ces résultats en termes d'origine des particules.

4.1 CHOIX DES FILTRES

Ce choix est opéré par le LCSQA sur les filtres non utilisés par l'AASQA pour ses propres besoins d'analyses de HAP. Les situations privilégiées pour effectuer les analyses sont :

- En priorité les épisodes de pointes de pollution (compte tenu de l'hétérogénéité des amplitudes et durées des épisodes, il n'est pas possible de définir un seuil de concentration à partir duquel les analyses seraient systématiques)
- D'autres épisodes d'intérêt (situations où les résultats de la modélisation ne sont pas en accord avec les valeurs mesurées et autres situations où des questions peuvent se poser sur les sources).

Pour le premier semestre 2008 (résultats présenté ici), le choix s'est en pratique orienté sur :

- Tous les filtres disponibles lors de journées où le seuil de $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ de PM_{10} a été dépassé,
- Des situations intéressantes sur le plan de la nature de l'épisode, avec des analyses de prélèvements simultanées sur plusieurs sites.

A titre d'exemple, le choix des filtres analysés provenant du site de Rouen est indiqué sur la figure 2. Toutes les journées où le seuil de $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ de PM_{10} a été dépassé, et pour lesquelles un filtre était disponible, ont été choisies. Dans l'optique de l'interprétation couplée à la modélisation, l'échantillon pour la journée précédent l'épisode étudié a aussi été analysé.

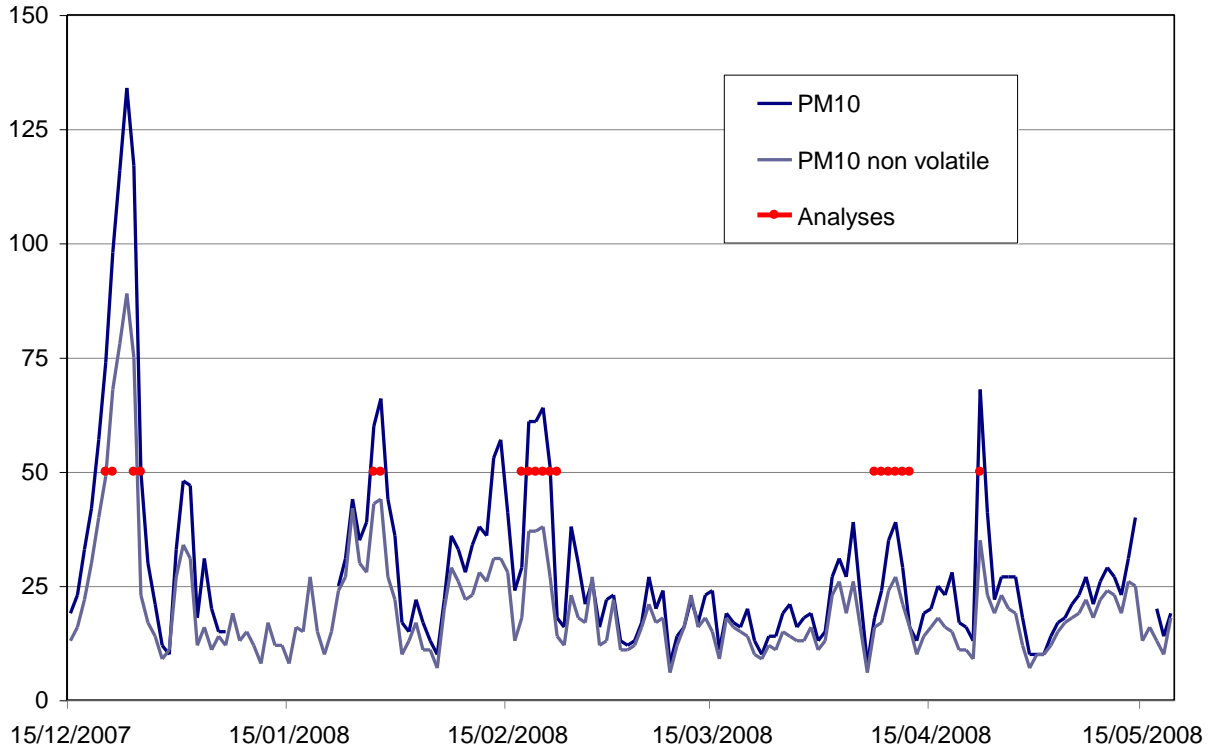


figure 2 : Evolution des PM_{10} et PM_{10} non volatiles sur le site de Rouen pendant le premier semestre 2008 – Les points rouges correspondent aux filtres analysés

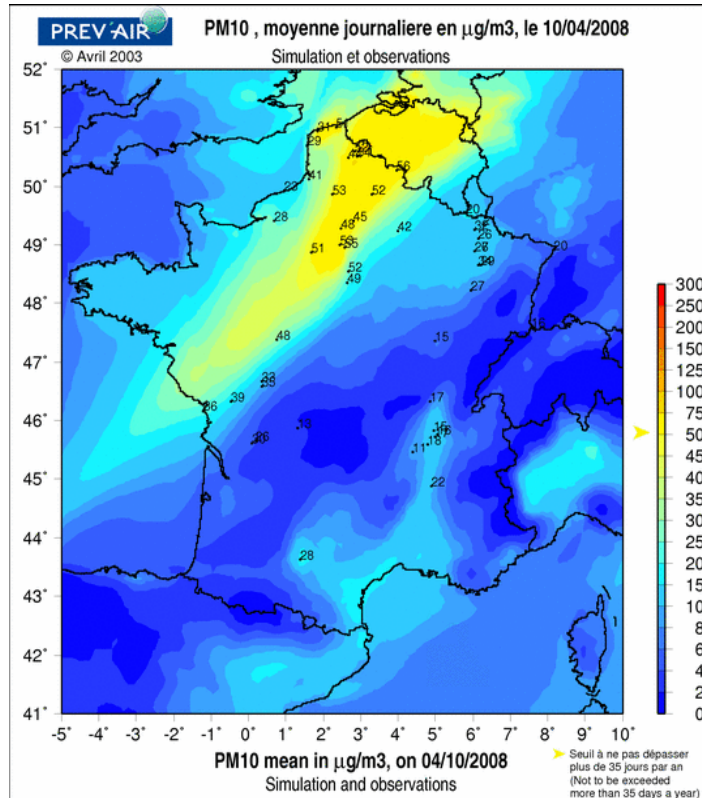


figure 3 : illustration de l'épisode de PM_{10} ayant touché la France début avril 2008
 Dans ce cas, un autre épisode début avril a aussi été analysé malgré des niveaux

relativement faibles : ces analyses seront utilisées, ainsi que celles réalisées sur les échantillons disponibles pour cette période et provenant de Lens et Mulhouse, pour mieux comprendre l'épisode ayant touché la France (voir figure 3). Plusieurs autres épisodes de ce type sont en cours d'analyse, notamment pour l'été 2008, et seront choisis pour l'étude du dernier trimestre 2008.

4.2 RESULTATS DES ANALYSES

Les résultats de l'ensemble des analyses (y compris les blancs), sont présentés en annexe II. Quelques premières interprétations sont proposées ici pour les résultats du premier semestre 2008, selon 4 directions :

- Remarques générales sur la composition moyenne mesurée sur les différents sites et le bilan de masse des PM₁₀,
- Remarques sur les épisodes observés fin décembre et début février, en relation avec quelques analyses supplémentaires de lévoglucosan,
- Estimation de la contribution des sources naturelles,
- Relation entre la fraction volatile de PM₁₀ et les nitrates d'ammonium.

4.2.1 REMARQUES GENERALES SUR LA COMPOSITION MOYENNE MESUREE SUR LES DIFFERENTS SITES ET LE BILAN DE MASSE DES PM₁₀

Le tableau 2 présente quelques statistiques générales sur les échantillons analysés. Le niveau moyen de PM₁₀ est de 52 µg.m⁻³, avec un écart moyen de 18,5 µg.m⁻³. Ce niveau moyen est à comparer par exemple avec le niveau moyen des PM₁₀ en 2007 pour l'ensemble de la France, qui était de 26,9 µg.m⁻³ pour un écart moyen de 6,7 µg.m⁻³. Il est donc important de noter que le choix des échantillons fortement chargés implique que des statistiques moyennes sur la composition chimique des particules n'est pas représentatif des niveaux annuels moyens. Les résultats d'analyse présentés ici ne sont donc représentatifs que des fortes concentrations en PM₁₀.

Au-delà de cette remarque essentielle, on observe que sur les échantillons analysés, la matière organique et les nitrates sont les composantes les plus importantes des PM₁₀, et peuvent atteindre des valeurs maximales très importantes. Ces valeurs maximales, observées durant l'hiver 2007-2008 sont discutées plus en détail dans la partie 4.2.2 suivante. La relation entre les nitrates d'ammonium et l'écart est présentée dans la partie 4.2.4. Les sulfates, l'ammonium et le carbone suie présentent des statistiques relativement similaires, avec des concentrations moyennes de l'ordre de 3 µg.m⁻³, et atteindre des maxima de l'ordre de 10 µg.m⁻³.

Le chlore, le sodium et le calcium peuvent être utilisés comme indicateur de la contribution des poussières naturelles d'origine marine et crustale. Une première estimation de ces contributions est proposée dans la partie 4.2.3.

Enfin, la fraction non déterminée, notée nd, est la différence entre la valeur de PM_{10} mesurée par TEOM-FDMS et la somme des concentrations des espèces mesurées (voir paragraphe 2.2). Elle est ici en moyenne de $17 \mu\text{g.m}^{-3}$, soit environ un tiers de la masse moyenne des PM_{10} .

tableau 2 : Statistiques générales sur les niveaux de PM_{10} et leur composition chimique sur les échantillons analysés ($n = 61$, tout en $\mu\text{g.m}^{-3}$). "nd", pour non déterminée, est la différence entre la valeur de PM_{10} mesurée par TEOM-FDMS et la somme des concentrations des espèces mesurées.

	Moyenne	Valeur minimale	Valeur maximale
PM_{10}	52,2	16	128
PM_{10} non ajustée	33,5	12	82
Ecart	18,5	-4	48
Cl-	0,9	0,1	7,2
NO₃-	9,8	0,4	29,4
SO₄²⁻	3,7	0,8	9,0
Na+	0,6	0,1	4,2
NH₄⁺	3,9	0,1	10,6
K+	0,3	0,0	0,9
Mg²⁺	0,1	0,0	0,4
Ca²⁺	0,5	0,1	2,2
OM	12,8	1,4	55,7
EC	2,8	0,2	7,6
nd	17,2	-0,4	51,6

4.2.2 EPISODES DE L'HIVER 2007-2008

Les échantillons prélevés à Lyon et Rouen permettent d'étudier l'origine des concentrations en PM_{10} très élevées observées durant l'hiver 2007-2008 (figure 4). Sur ces échantillons, les mesures réalisées permettent de reconstruire entre 72 et 91% de la masse des PM. La matière organique, le nitrate, l'ammonium et le sulfate sont dans cet ordre les espèces majoritaires présentes dans l'aérosol. Par rapport aux épisodes du printemps 2007, la contribution du nitrate d'ammonium à la masse totale de PM_{10} est plus faible.

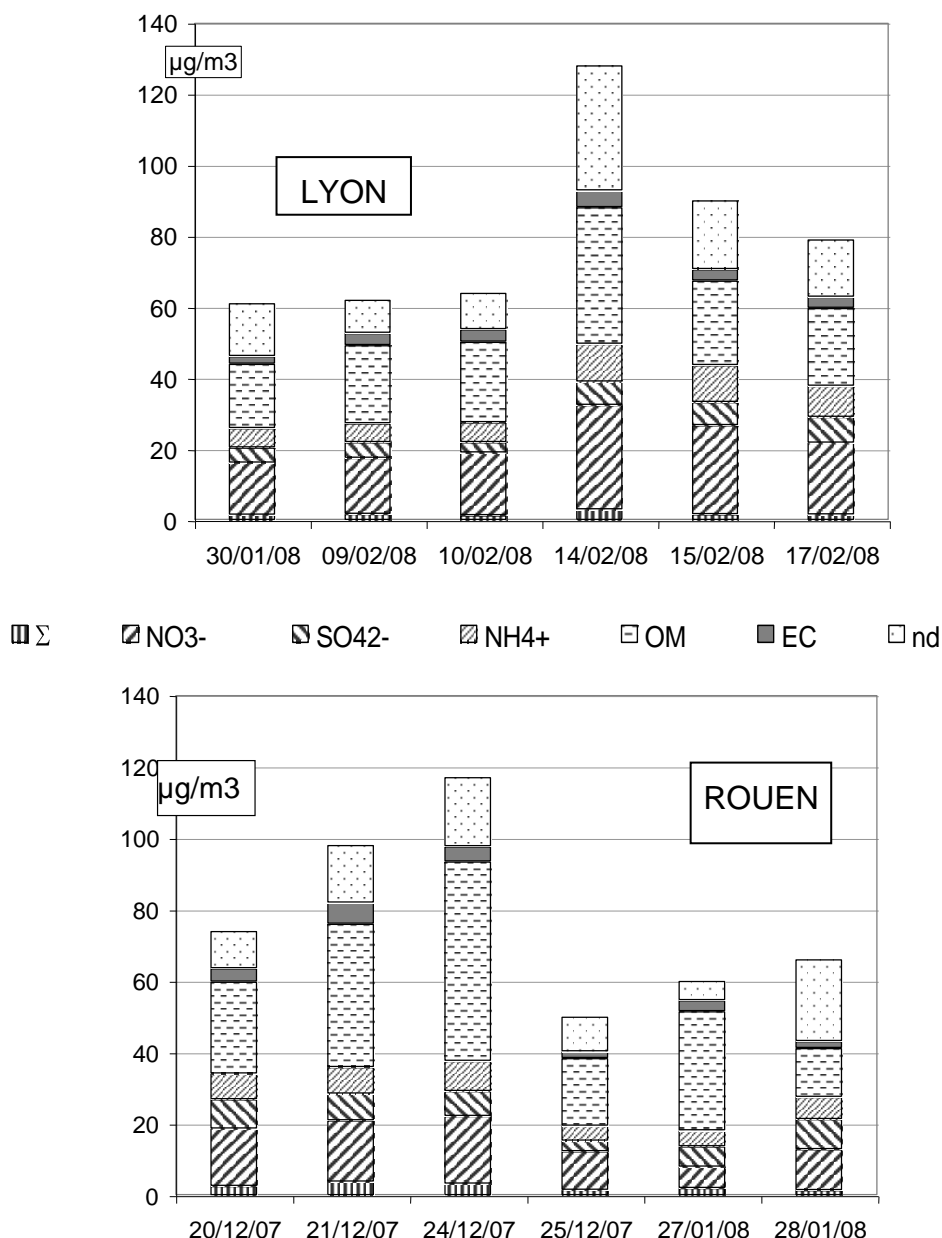


figure 4 : Bilan de masse des PM_{10} pour les échantillons analysés à Lyon et Rouen. Σ est la somme des masses de Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} . nd, pour non déterminée, est la différence entre la valeur de PM_{10} mesurée par TEOM-FDMS et la somme des concentrations des espèces mesurées. Les valeurs numériques sont disponibles en annexe II.

Les épisodes de fin décembre sont très chargés en matière organique, en particulier sur le site de Rouen. Le 25 décembre, cette masse explique pratiquement 50% des 117 $\mu\text{g.m}^{-3}$ de PM_{10} , incriminant directement les sources de combustion. Les mesures de lévoglucosan (voir tableau 3) réalisées sur le même filtre indiquent une concentration de 2.7 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Cette concentration est très élevée et confirme a minima cette contribution (voir le rapport LCSQA 2007 sur la Surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques⁶). Cette remarque est valable pour l'ensemble des prélèvements réalisés à Rouen et Lyon, et pour lesquels le rapport [lévoglucosan]/[OC] est relativement élevé.

tableau 3 : Concentrations en OC, lévoglucosan (en $\mu\text{g.m}^{-3}$) et pourcentage de lévoglucosan dans OC (en %) sur les échantillons analysés

Site	Date	OC	Lévoglucosan	Lévoglucosan/OC (%)
Rouen	20/12/2007	18.4	1.04	5.62
	21/12/2007	28.7	1.74	6.07
	24/12/2007	40.0	2.70	6.75
	25/12/2007	13.7	1.04	7.59
	27/01/2008	24.0	1.83	7.62
	28/01/2008	9.9	0.49	4.96
Lyon	30/01/2008	13.0	0.60	4.57
	09/02/2008	15.9	0.71	4.49
	10/02/2008	16.3	1.00	6.14
	14/02/2008	27.6	1.38	5.01
	15/02/2008	17.1	0.82	4.80
	17/02/2008	15.7	1.06	6.71

En conclusion, il apparaît clairement que l'origine des pics de PM observés pendant l'hiver 2007-2008 et au printemps 2007 est différente. Ces pics ne sont pas liés à la présence d'une seule et même espèce chimique. Toutefois, et sur ces deux types d'épisodes, un composé est largement dominant : le nitrate d'ammonium au printemps 2007 et la matière carbonée pour l'hiver 2007-2008.

Pour les épisodes hivernaux, l'écart entre TEOM 50°C et TEOM-FDMS est plus faible en relatif que pour les épisodes du printemps 2007. De plus, cet écart pourrait être en partie lié à la présence de composés organiques semi-volatils.

Ces analyses, couplées à un travail de modélisation, ont permis, pour les premiers épisodes cités, de remonter aux émissions d'espèces azotées par les sols fertilisés, et à des améliorations possibles des cadastres d'émission de ces composés. Pour cet hiver, les sources de combustion sont très probablement responsables des niveaux observés, avec une implication non négligeable des

⁶ téléchargeable sur : <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/surveillance-des-hap-2>

combustions de biomasse. Une exploitation plus précise des données, couplée à la modélisation des épisodes observés, permettra en 2009 d'affiner cette conclusion.

Enfin, on notera aussi qu'un épisode très spécifique a été observé du 23 au 25 mars 2007 en Europe. Les fortes concentrations en PM₁₀ observées notamment dans la partie nord de la France, et caractérisées par un écart très faible, ont permis de croire dans un premier temps qu'il s'agissait d'un épisode saharien. Un travail couplant observation de terrain, observations par satellites et modélisation a montré qu'il s'agissait en fait d'un épisode extrêmement rare de poussières d'origine ukrainienne (Bessagnet et al., 2008).

4.2.3 ESTIMATION DE LA CONTRIBUTION DES SOURCES NATURELLES

Le chlore, le sodium et le calcium peuvent être utilisés comme indicateur de la contribution des poussières naturelles d'origine marine et crustale. Une estimation de ces contributions est proposée ici.

Plusieurs méthodes existent pour estimer ces contributions. Il est proposé ici d'appliquer les méthodes basées sur les données de composition chimique, selon le guide diffusé par le JRC en 2007⁷.

Pour la contribution des poussières crustales, notée [dust], il est proposé d'utiliser le calcium soluble non marin, noté [nssCa²⁺]. La fraction de calcium marin est calculée en utilisant la composition chimique du sel de mer et le sodium soluble comme traceur (le rapport massique marin Na⁺/Ca²⁺ vaut 26). L'évaluation de la composante crustale des PM₁₀ (notée ici [dust]) peut ensuite être calculée en appliquant une équation du type :

$$[\text{dust}] = [\text{nssCa}^{2+}] \times 5.6$$

Cette évaluation est relativement approximative, dans la mesure où du calcium en quantité non négligeable peut également être émis lors des processus de combustion, ou remis en suspension par la circulation automobile.

Pour la contribution marine aux PM₁₀, notée [Sea salt], le traceur classiquement utilisé est le sodium. Le sel marin est très principalement composé de chlorure de sodium. Comme traceur de cette source, le sodium est toutefois préféré au chlore car durant le transport, un dégazage du chlore, sous forme de HCl peut se produire. Il peut, de plus, exister d'autres sources de chlore particulaire, industrielles notamment. Notons aussi que le sel de salage des routes (traité sensiblement différemment que les sources naturelles dans la directive 2008/50/CE, article 21 du chapitre 3) peut contribuer à la concentration en sels marins. Il conviendra donc de vérifier si possible, notamment pour les sites éloignés de la mer, cette hypothèse.

⁷ L. Marelli, 2007. Contribution of natural sources to air pollution levels in the EU - a technical basis for the development of guidance for the Member States. JRC, Rapport EUR 22779 EN.

Les deux méthodes les plus fiables pour estimer la contribution des sels marins sont alors :

$$[\text{Sea salt}]_1 = 2.54 \times [\text{Na}^+]$$

$$[\text{Sea salt}]_2 = ([\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-]) \times 1.176$$

On constate sur le tableau 4 que les deux méthodes donnent des résultats relativement proches. Ceci pourrait s'expliquer par des dégazages de chlore relativement faibles durant le transport des particules. Par souci de simplicité, seuls les résultats donnés par la première méthode sont exploités pour la suite.

tableau 4 : Estimation des contributions moyennes des sources naturelles marine et crustale ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

Source naturelle	Equation utilisée	Contributions en $\mu\text{g.m}^{-3}$
[Sea salt]₁	$2.54 \times [\text{Na}^+]$	1,6
[Sea salt]₂	$([\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-]) \times 1.176$	2,0
[dust]	$[\text{nssCa}^{2+}] \times 5.6$	2,9

L'estimation des contributions moyennes des sources naturelles de particules aux niveaux de PM_{10} sur les échantillons analysés est présentée dans le tableau 4. Pour les échantillons analysés, la somme des contributions est de l'ordre de $4 \mu\text{g.m}^{-3}$. L'influence de ces contributions sur les moyennes annuelles pourra être estimée un peu plus finement quand des échantillons couvrant l'ensemble de l'année 2008 auront été analysés. Toutefois, il conviendra d'être prudent, car, comme expliqué au paragraphe 4.2.1, les échantillons analysés ne sont pas représentatifs de la moyenne annuelle. Au contraire, un biais est très probable, en particulier pour la composante d'origine marine : les situations choisies pour déclencher des analyses sont préférentiellement des situations de fortes concentrations en PM_{10} , qui correspondent soit à des situations anticycloniques stables, soit à des flux continentaux. Il est donc très probable que l'influence moyenne de la source océanique soit donc, par exemple, forcément sous-estimée.

En revanche, l'influence des sources naturelles sur les dépassements du seuil journalier de $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ est directement quantifiable pour l'ensemble des échantillons analysés dépassant ce seuil. Le tableau 5 montre cette influence. On observe que sur les 34 échantillons analysés à ce jour correspondant à des dépassements du seuil journalier de $50 \mu\text{g.m}^{-3}$, 8 dépassements (représentant 20% des dépassements) pourraient être imputables aux contributions des sources naturelles, au sens de la directive⁸. Là encore, un bilan sur l'ensemble de l'année 2009 sera réalisé, afin de quantifier plus précisément cette influence.

⁸ Articles 20 et 21, chapitre III de la directive 2008/50/CE concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe

tableau 5 : Influence des contributions des sources naturelles sur chaque valeur de PM_{10} lors des dépassements de seuil de 50 (en $\mu g.m^{-3}$) et sur le nombre total de dépassement

Filtre CARA (date et AASQA)		PM_{10}	$PM_{10} - [Sea\ salt]_1 - [dust]$
14/02/2008	COPARLY	128	120
24/12/2007	AIR NORMAND	117	116
19/02/2008	NPDC	114	100
20/02/2008	NPDC	109	101
21/12/2007	AIR NORMAND	98	92
15/02/2008	COPARLY	90	87
16/02/2008	AIRFOBEP	87	80
16/02/2008	AIRAQ	87	84
17/02/2008	COPARLY	79	76
20/12/2007	AIR NORMAND	74	69
22/04/2008	AIR NORMAND	68	64
13/02/2008	AIRFOBEP	67	58
28/01/2008	AIR NORMAND	66	65
20/02/2008	AIR NORMAND	64	61
10/02/2008	COPARLY	64	62
09/02/2008	COPARLY	62	59
21/02/2008	AIRAQ	62	58
21/02/2008	NPDC	62	59
18/02/2008	AIR NORMAND	61	58
19/02/2008	AIR NORMAND	61	55
30/01/2008	COPARLY	61	58
15/02/2008	AIRFOBEP	61	55
09/04/2008	NPDC	61	56
27/01/2008	AIR NORMAND	60	59
15/02/2008	AIRAQ	59	57
17/02/2008	AIRFOBEP	56	51
22/02/2008	COPARLY	55	49
10/04/2008	NPDC	55	48
11/04/2008	NPDC	55	44
29/02/2008	COPARLY	52	46
21/02/2008	AIR NORMAND	51	49
14/02/2008	AIRAQ	51	48
25/12/2007	AIR NORMAND	50	49
17/02/2008	NPDC	50	45
N > 50 $\mu g.m^{-3}$		34	26

4.2.4 RELATION ENTRE LA FRACTION VOLATILE DES PM_{10} ET LE NITRATE D'AMMONIUM

Une comparaison entre la concentration maximale en nitrate d'ammonium pouvant être reconstruite pour chaque échantillon, et l'écart entre les mesures TEOM 50°C et TEOM-FDMS est présentée sur la figure 5.

La concentration maximale en nitrate d'ammonium pouvant être reconstruite est calculée, pour chaque échantillon, à partir des concentrations mesurées en nitrate et ammonium. Notons que le nitrate peut être combiné à d'autres cations (principalement le calcium), de même que l'ammonium peut être combiné au sulfate, formant dans chaque cas des espèces non volatiles à 50°C. La quantité de nitrate d'ammonium reconstruite ici est donc bien une estimation du maximum de nitrate d'ammonium présent dans les PM_{10} . Toutefois, les concentrations en calcium et sulfates sont toutefois faibles par rapport aux concentrations en nitrates et ammonium lors des épisodes où l'écart est important. Les concentrations en nitrate d'ammonium reconstruites ici sont donc probablement surestimées pour les faibles valeurs, et plus réalistes sur les plus fortes valeurs. Ceci explique la position relative du nuage de points sur la figure 5, situés de part et d'autre de l'axe 1:1 aux faibles valeurs, puis systématiquement en dessous de cet axe pour les plus fortes valeurs.

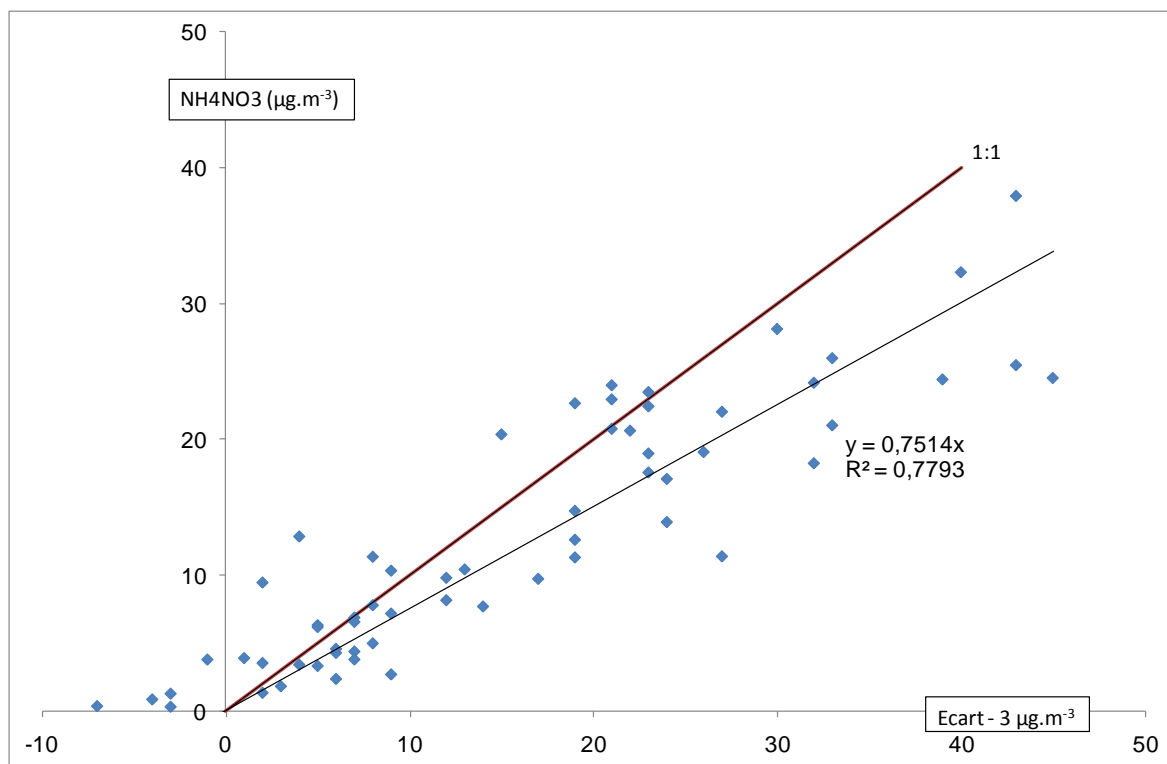


figure 5 : Concentration en nitrate d'ammonium en fonction de l'écart entre TEOM 50°C et TEOM-FDMS (afin de tenir compte de l'offset de $3 \mu g.m^{-3}$ sur les TEOM, l'écart représenté ici est la valeur $TEOM-FDMS - TEOM - 3 \mu g.m^{-3}$).

Afin de comparer la différence réelle de masse entre les mesures par TEOM et les mesures par TEOM-FDMS, l'écart présenté ici tient compte de l'offset de $3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ sur les mesures par TEOM. Cet écart est de $15,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, pour une quantité moyenne maximale de nitrate d'ammonium pouvant être reconstruite de $12,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. On observe en moyenne qu'au maximum, environ 75% de cet écart peut être expliqué par le nitrate d'ammonium. Si l'on ne prend que les points pour lesquels l'écart est supérieur à $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, la contribution moyenne maximale de nitrate d'ammonium est de 80%.

La différence entre l'écart et la concentration en nitrate d'ammonium pour les fortes concentrations peut être expliquée soit par la volatilisation d'autres composés chimiques sur les épisodes considérés, soit par des pertes de nitrate d'ammonium sur les filtres collectés. Il conviendra donc notamment de vérifier que les méthodologies mises en place permettent une bonne conservation des espèces volatiles sur le filtre.

5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les épisodes de pollution par les PM₁₀ observés en France au printemps 2007 ont montré que le besoin de compréhension et d'information sur l'origine de ces pics était très fort. Ce besoin a conduit le LCSQA à déclencher une étude, basée sur une approche couplée entre la caractérisation chimique des particules (spéciation) et la modélisation (rapport LCSQA de juillet 2007⁹). Cette étude a permis de faire des hypothèses sérieuses sur les sources de PM₁₀ lors de ces épisodes de pollution importants.

Afin d'anticiper d'éventuels futurs épisodes de ce type, et d'apporter des éléments sur les niveaux moyens de concentrations, le LCSQA a mis en œuvre, depuis le début de l'année 2008, un dispositif de caractérisation chimique des PM, appelé **CARA**. Ce dispositif consiste, en pratique, à effectuer des prélèvements de particules sur quelques sites en France, en vue de réaliser une spéciation chimique des particules sur une sélection de ces échantillons (épisodes de forte pollution ou situations de fond d'intérêt), et de diffuser les résultats. Un objectif important est que la méthodologie permette d'obtenir des résultats comparables avec les mesures qui seront réalisées dans le cadre de la nouvelle directive européenne sur la qualité de l'air ambiant. Les étapes de validation de la méthode sont donc fondamentales.

L'objectif de ce rapport est de faire un bilan, sur l'année 2008, de la mise en place du dispositif et de proposer une exploiter des premiers résultats. Il est divisé en trois parties :

- Un rappel sur le bilan de masse des PM et le choix des espèces chimiques recherchées est tout d'abord proposé. On notera en particulier qu'un bilan de masse des PM₁₀ reste systématiquement incomplet. En effet, certaines composantes minoritaires des PM ne sont pas mesurées ici. De plus, toutes les composantes des particules ne sont pas mesurables directement. Enfin, il apparaît clairement que l'interprétation des résultats de mesure de composition chimique en terme de sources de PM reste un exercice de type recherche.
- Un bilan de la mise en œuvre technique du dispositif est ensuite proposé. En particulier, un travail important sur la métrologie des espèces carbonée OC et EC a été réalisé, et sera valorisé lors des futurs travaux du CEN (débutant en 2009). De manière générale, une métrologie fiable de la composition chimique des PM nécessite encore des travaux, que ce soit sur le volet de l'échantillonnage (et du contrôle des pertes de composés volatils) ou celui des analyses, pour maîtriser correctement la chaîne de mesure et établir (à plus long terme) les incertitudes de mesure.

⁹ Téléchargeable sur : <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/les-episodes-de-pm10-en-france-durant-le-printemps-2007>

- La dernière partie est consacrée à l'analyse des résultats disponibles à ce jour, et correspondant aux échantillons prélevés durant le premier semestre 2008. Ces premiers résultats montrent que de manière générale, le nitrate et la matière organique sont les principales composantes des PM₁₀. La fraction non déterminée des PM₁₀ est de l'ordre de 20%. Les fortes concentrations en matière organique, ainsi que de lévoglucosan, indiquent que les épisodes de fortes concentrations observés durant l'hiver 2008 (dépassant les 100 µg.m⁻³ de PM₁₀ sur plusieurs sites) sont fortement liés aux émissions par les combustions de biomasse. On observe donc une différence avec les épisodes du printemps 2007, plus largement liés à de fortes concentrations en nitrate d'ammonium. Sur les échantillons analysés, les sources naturelles pourraient influencer les niveaux de PM₁₀ à hauteur de 4 µg.m⁻³ environ, et 20% des dépassements du seuil journalier de 50 µg.m⁻³ pourraient être imputables à ces sources. Ces valeurs ne sont toutefois pas représentatives d'une moyenne annuelle sur l'ensemble de la France. L'influence de ces sources naturelles pourra être étudiée plus précisément quand l'ensemble des résultats de l'année 2008 seront disponibles. Enfin, les concentrations en nitrate d'ammonium pourraient expliquer, en moyenne, environ 75% de l'écart entre les mesures de PM₁₀ et de PM₁₀ non volatiles.

Les résultats obtenus dans le cadre du dispositif CARA ont été présentés en Mai 2008 au groupe de travail "Pollution par les particules dans l'air ambiant" de l'AFFSET, dans le cadre de la saisine intitulée « Pollution par les particules dans l'air ambiant » signée le 2 août 2007 par la DPPR et la DGS. Cette saisine fait suite aux épisodes de pollution particulaire qui ont eu lieu au printemps 2007 ainsi qu'à l'absence de seuils européens d'information et de recommandation pour les particules. Il était notamment demandé au LCSQA d'apporter des éléments sur des éléments sur l'analyse chimique des particules lors de ces épisodes.

Les pistes d'exploitation des résultats et conclusions préliminaires présentées ici seront complétées en 2009 par une analyse complète des résultats de l'année 2008. Ces interprétations seront largement renforcées par la confrontation avec les résultats de modélisation.

6. BIBLIOGRAPHIE

Bae M.-S., Demerjian K. L., Schwab J. J., Seasonal estimation of organic mass to organic carbon in PM_{2.5} at rural and urban locations in New York state, *Atmospheric Environment* Volume 40, Issue 39, , December 2006, Pages 7467-7479.

Bae M.-S., Hong C.-S., Kim Y. J., Han J.-S., Moon K.-J., Kondo Y., Komazaki Y., Miyazaki Y., Intercomparison of two different thermal-optical elemental carbons and optical black carbon during ABC-EAREX2005, *Atmospheric Environment* Volume 41, Issue 13, , April 2007, Pages 2791-2803.

Bessagnet, B., L. Menut, G. Aymoz, H. Chepfer, and R. Vautard (2008), Modeling dust emissions and transport within Europe: The Ukraine March 2007 event, *J. Geophys. Res.*, 113, D15202, doi:10.1029/2007JD009541.

Chen X., Yu J.Z. : Measurement of organic mass to organic carbon ratio in ambient aerosol samples using a gravimetric technique in combination with chemical analysis, *Atmospheric Environment* Volume 41, Issue 39, , December 2007, Pages 8857-8864.

Delmas R., Mégie G., Peuch V.-H., "Physique et chimie de l'atmosphère". Eds Belin, 2005.

Hopke P.K., Ito K., Mar T., Christensen W.F., Eatough D.J., Henry R.C., Kim E., Laden F., Lall R., Larson T.V., Liu H., Neas L., Pinto J., Stölzel M., Suh H., Paatero P. and Thurston G.D. (2006) PM source apportionment and health effects: 1. Intercomparison of source apportionment results. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* 16, 275–286.

Putaud JP., Raes F., Van Dingenen R., Brüggemann E., Facchini MC., Decesari S., Fuzzi S., Gehrige R., Hüglin C., Laj P. et al., : A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe", *Atmos. Environ.*, 38, 2004, 2579-2595.

Russell L.M., 2003. Aerosol organic-mass-to-organic-carbon ratio measurements. *Environ. Sci Technol.*, 37, 2982-2987.

Schaap M., Spindler G., Schulz M., Acker K., Maenhaut W., Berner A., Wieprecht W., Streit N., Muller K., Brüggemann E., Chi X., Putaud J.-P., Hitzemberger R., Puxbaum H., Baltensperger U. and H. ten Brink, "Artefacts in the sampling of nitrate studied in the "INTERCOMP" campaigns of EUROTRAC-AEROSOL", *Atmos. Environ.*, 38, 6487-6496, 2004.

Schauer, J.J., W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek and G.R. Cass. (1996). Source apportionment of airborne particulate matter using organics compounds as tracers. *Atmospheric Environment* 30, 22: pp. 3837-3855.

Schauer JJ, and 19 others (2003) ACE-Asia intercomparison of a thermo-optical method of the determination of particle-phase organic and elemental carbon. *Envir. Sci. Technol.*, 37, 993-1001.

Schauer, J.J., M.P. Fraser, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit. (2002). Source reconciliation of atmospheric Gas-Phase and Particulate-Phase pollutants during a severe photochemical smog episode. *Environ. Sci. and Technol.* 36, 3806-3814.

Schmid H, and 21 others (2001) Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I. *Atmos. Envir.*, 35, 2111-2121.

Turpin, B.J., and H.J. Lim. 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology* 35, 1: pp. 602-610.

Viana M., T.A.J. Kuhlbusch, X. Querol, A. Alastuey, R.M. Harrison, P.K. Hopke, W. Winiwarter, M. Vallius, S. Szidat, A.S.H. Prevot, C. Hueglin, H. Bloemen, P. Wahlin, R. Vecchi, A.I. Miranda, A. Kasper-Giebl, W. Maenhaut, R. Hitzenberger, Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results, *Journal of Aerosol Science* In Press, Accepted Manuscript, , Available online 10 June 2008.

Zhang, Q., Worsnop, D. R., Canagaratna, M. R., and Jimenez, J. L.: Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 3289-3311, 2005.

7. LISTE DES ANNEXES

Référence	Désignation	Nombre de pages
Annexe I	Fiche LCSQA descriptive de l'étude	4
Annexe II	Résultats d'analyse validés au 19 décembre 2008	6
Annexe III	Eléments techniques sur les analyses de carbone	9
Annexe IV	Protocole de prélèvement dans le cadre du dispositif CARA	6

ANNEXES

Annexe I : Fiche descriptive de l'étude

THEME 3 : METROLOGIE DES PARTICULES PM₁₀ et PM_{2.5}

Etude 15 : Dispositif CARA : caractérisation chimique des particules

Responsable de l'étude : INERIS

1. CONTEXTE ET OBJECTIF

Les pics de PM₁₀ observés en France au printemps 2007 ont montré que le besoin de compréhension et de communication sur l'origine de ces pics était très fort. Ce besoin a conduit le LCSQA à déclencher une étude, basée sur une approche couplée entre la caractérisation chimique des particules (spéciation) et la modélisation (rapport LCSQA de juillet 2007). Cette étude a permis de faire des hypothèses sérieuses sur les sources de PM₁₀ lors des pics de pollution importants observés.

Afin d'anticiper une telle action lors d'éventuels futurs pics, mais aussi d'apporter des éléments sur les niveaux moyens de concentrations, le LCSQA est chargé d'organiser un dispositif de caractérisation chimique des PM, désormais appelé **CARA**.

L'objectif est de mettre en œuvre des prélèvements de particules sur quelques sites en France métropolitaine, en vue de réaliser une spéciation chimique des particules sur une sélection de ces échantillons (épisodes de forte pollution ou situations de fond d'intérêt), et de diffuser les résultats.

Toutefois, si la spéciation chimique telle que réalisée ici apportera des éléments très importants quant à la compréhension de l'origine des PM, une approche quantitative des contributions des différentes sources est plus complexe. Les futurs enjeux de la surveillance de la qualité de l'air, en particulier les possibles objectifs de réduction de l'Indice d'exposition moyenne au PM_{2,5}, nécessiteront pourtant probablement ce type d'approche.

L'étude LCSQA menée en 2006 sur les sites multi-instrumentés a montré l'intérêt de poursuivre la réflexion sur ce thème. A ce titre, **il est donc proposé, en complément du dispositif CARA, de suivre les projets de recherche visant à définir l'origine des particules, notamment en milieu urbain**, qui doivent démarrer dans les prochaines années en France. Un avis critique pourra ainsi être émis sur le lien entre ces études et les réels besoins des pouvoirs publics. Le cas échéant, une participation est envisagée.

Travaux antérieurs

En cours d'année 2007, la commission de suivi "particules" a demandé à ce qu'une action soit engagée pour permettre l'étude des épisodes de concentrations importantes de particules. Ceci suppose :

- l'existence d'un dispositif de prélèvement de PM₁₀ sur filtres,
- la collecte et l'analyse de ces filtres (composants majeurs des aérosols),
- l'exploitation de ces résultats, notamment par le biais de la modélisation.

Sur cette base, un certain nombre d'actions ont donc été entreprises en 2007 pour :

- définir une méthode de prélèvement commune,
- recenser les AASQA désirant participer à l'étude,
- définir un plan d'échantillonnage,
- organiser l'envoi de filtres et leur récupération,
- définir les méthodes d'analyses chimiques,

L'ensemble de ces actions devrait être finalisé à la fin de l'année 2007, et le dispositif en fonction au 1^{er} janvier 2008.

Travaux proposés pour 2008

La mise en place du dispositif et son fonctionnement en routine impliqueront :

- le choix des sites, de la stratégie et des méthodes de prélèvements (en fonction de l'état de fonctionnement du dispositif au 1^{er} janvier 2008)
- la gestion des prélèvements et du rapatriement des échantillons,
- la sélection des échantillons à analyser,
- la réalisation des analyses chimiques,
- l'interprétation et la diffusion des résultats.

Concernant le protocole d'analyse des espèces carbonées, quelques développements seront peut-être nécessaires pour tendre vers une méthodologie harmonisée au plan européen. Un bilan de la mise en œuvre de l'ensemble des protocoles de prélèvement et d'analyses (espèces inorganiques et espèces carbonées) sera réalisé à l'issue de l'année 2008. Les protocoles seront validés ou revus en conséquence.

Le choix des sites a été validé à la suite de réunions de la Commission de Suivi Particules (17 octobre 2007), du Comité de Programmation Technique (4 décembre 2007) et de discussions entre les représentants des AASQA au CPT, le MEDAD, l'ADEME et le LCSQA. L'organisation retenue pour 2008 est la suivante :

- **3 sites « continus » : Lyon, Mulhouse, Rouen**, sur lesquels des prélèvements seront réalisés tout au long de l'année 2008. Le LCSQA mettra à disposition les filtres nécessaires et prendra en charge le rapatriement et l'analyse des échantillons, dans les conditions prévues ci-dessous.

Concernant la sélection des échantillons à analyser, le choix sera opéré par le LCSQA sur les filtres non utilisés par l'AASQA pour ses propres besoins d'analyses de HAP. Il sera présenté a posteriori en Commission de Suivi Particules. Les situations privilégiées pour effectuer les analyses seront :

- en priorité les épisodes de pointes de pollution (compte tenu de l'hétérogénéité des amplitudes et durées des épisodes, il n'est pas possible de définir un seuil de concentration à partir duquel les analyses seraient systématiques)
- les autres épisodes d'intérêt (situations où les résultats de la modélisation ne sont pas en accord avec les valeurs mesurées et autres situations où des questions peuvent se poser sur les sources).

Il est à noter que les échantillons seront rapatriés tous les 3 mois, ce qui exclut des analyses rapides systématiques en cas d'événement.

- **6 sites « non continus » : Bordeaux, Lens, Rennes, Marseille, Clermont-Ferrand, La Mède** sur lesquels des prélèvements seront réalisés selon les possibilités et besoins des AASQA. Le LCSQA mettra à disposition si nécessaire une quantité plus limitée de filtres et prendra en charge le rapatriement et l'analyse des échantillons, dans les conditions prévues ci-dessous.

Concernant la sélection des échantillons à analyser, le choix sera opéré par le LCSQA et l'AASQA concernée, sur les filtres non utilisés par l'AASQA pour ses propres besoins d'analyses de HAP. Il sera présenté a posteriori en Commission de Suivi Particules. L'objectif est ici d'effectuer des analyses sur des épisodes d'intérêt, définis par l'AASQA concernée, en accord avec le LCSQA. Ce format a pour but principal de permettre à chaque AASQA volontaire, en fonction de la disponibilité de son matériel, soit d'effectuer des prélèvements relativement continus afin de couvrir systématiquement des épisodes de pic, soit de cibler une période potentiellement intéressante (occurrence de pics, étude spécifique d'influence d'une source ou d'une typologie de site, étude spécifique menée en parallèle...).

Il est à noter que, là encore, les échantillons seront rapatriés tous les 3 mois, ce qui exclut des analyses rapides systématiques en cas d'événement.

Un examen de l'avenir à donner à l'ensemble de ce dispositif est aussi proposé, en fonction notamment des résultats que le dispositif aura apporté et des éventuels besoins engendrés par la directive européenne intégrée. En particulier, une possible évolution vers la connaissance des PM_{2,5} sera examinée.

Concernant les projets de recherche basés sur des sites multi-instrumentés, le projet FORMES (Fraction Organique de l'aérosol urbain : Méthodologie d'Estimation des Sources), financé dans le cadre de Primequal 2 débute en 2008. Ce projet a pour ambition de proposer une méthodologie simplifiée d'étude des sources de PM, opérationnelle pour une large gamme de sites urbains. Une première campagne de terrain aura lieu à Marseille en 2008. Le LCSQA propose d'assurer des liens avec ce projet afin de profiter des synergies entre les différents travaux et de mutualiser les efforts.

Annexe II

Résultats d'analyse validés au 19 décembre 2008

RESULTATS SUR LES BLANCS

10 blancs ont été analysés pour cette première série. Les résultats sont présentés dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** Les résultats sont satisfaisants pour la plupart des blancs réalisés, et sont relativement élevés en OC et Cl⁻ pour le site de Mulhouse.

tableau 6 : Résultats des analyses sur les blancs, moyenne et écart type en µg sur le filtre

Filtre CARA	Cl-	NO3-	SO42-	Na+	NH4+	K+	Mg2+	Ca2+	OC	EC
Moyenne	47,9	26,3	30,2	98,3	5,1	8,3	10,3	40,0	142,6	1,9
Ecart type	28,6	21,9	7,9	11,4	5,9	6,0	3,3	35,3	224,2	3,1
ASPA	65,6	21,8	37,2	112,1	1,3	1,3	6,5	77,6	353,6	4,9
COPARLY	10,1	25,3	40,1	94,8	6,3	1,3	6,5	60,3	7,0	6,7
AIR NORMAND	5,7	11,6	30,1	112,1	3,2	1,3	6,5	86,2	18,3	0,0
AIR NORMAND	4,1	1,3	21,0	112,1	1,3	1,3	6,5	94,8	8,0	7,1
AIR NORMAND	64,7	72,3	33,9	86,2	15,5	12,9	12,9	12,9	47,9	0,0
COPARLY	64,7	20,9	36,1	94,8	1,3	12,9	12,9	12,9	89,0	0,0
AIRFOBEP	64,7	12,1	18,8	87,9	1,3	12,9	12,9	12,9	51,4	0,0
ASPA	70,3	58,0	38,1	105,2	3,5	12,9	12,9	15,9	712,7	0,0
AIRAQ	64,7	21,0	22,8	81,9	1,3	12,9	12,9	12,9	62,7	0,0
NPDC	64,7	18,8	24,1	95,7	16,4	12,9	12,9	12,9	75,7	0,0

RESULTATS D'ANALYSES

tableau 7 : Résultats des analyses sur le premier semestre. Toutes les concertations sont en en $\mu\text{g.m}^{-3}$ - OM pour "Organic Matter"
(OM = 1,4 * OC, voir paragraphe 2.1) - En grisé, les premeirs résultats obtenus pour le site de Mulhouse, et non validés

Dates	AASQA	PM ₁₀	PM ₁₀ non ajustée	Ecart	Cl-	NO ₃ -	SO ₄ 2-	Na+	NH ₄ +	K+	Mg ₂ +	Ca ₂ +	OM	EC
20/12/2007	AIR NORMAND	74	49	25	0,58	15,99	8,19	0,75	7,21	0,55	<dl	0,58	25,54	3,71
21/12/2007	AIR NORMAND	98	68	30	1,32	17,07	7,45	0,90	7,43	0,76	<dl	0,71	39,93	5,89
24/12/2007	AIR NORMAND	117	75	42	1,51	18,91	6,93	0,58	8,36	0,91	<dl	<dl	55,72	4,18
25/12/2007	AIR NORMAND	50	23	27	0,57	10,78	2,94	0,41	4,06	0,32	<dl	<dl	18,91	1,77
27/01/2008	AIR NORMAND	60	43	17	1,06	5,96	5,58	0,23	4,45	0,45	<dl	0,12	33,25	3,09
28/01/2008	AIR NORMAND	66	44	22	0,62	11,42	8,43	0,24	6,13	0,27	<dl	0,14	13,63	1,81
17/02/2008	AIR NORMAND	29	18	11	0,26	8,80	1,45	0,32	3,43	0,31	<dl	0,19	8,68	1,19
18/02/2008	AIR NORMAND	61	37	24	0,46	18,58	4,14	0,36	7,12	0,47	<dl	0,45	16,51	3,21
19/02/2008	AIR NORMAND	61	37	24	0,40	17,78	4,13	0,43	6,29	0,44	<dl	0,88	15,27	3,67
20/02/2008	AIR NORMAND	64	38	26	0,86	13,61	4,39	0,49	5,98	0,39	<dl	0,40	17,62	4,70
21/02/2008	AIR NORMAND	51	27	24	0,56	16,10	6,55	0,46	7,60	0,29	<dl	0,24	7,60	0,97
22/02/2008	AIR NORMAND	18	14	4	0,60	3,02	3,11	0,79	1,42	0,19	0,01	0,11	2,77	0,38
07/04/2008	AIR NORMAND	18	16	2	0,45	2,94	2,42	0,82	1,19	0,14	0,01	<dl	3,29	0,83
08/04/2008	AIR NORMAND	24	17	7	<dl	9,96	3,12	0,51	3,72	0,15	<dl	0,65	4,39	0,94
09/04/2008	AIR NORMAND	35	24	11	<dl	3,86	1,95	0,45	1,39	0,18	<dl	0,20	4,63	1,32
10/04/2008	AIR NORMAND	39	27	12	<dl	8,01	2,80	0,48	3,08	0,36	<dl	0,23	5,67	4,89
11/04/2008	AIR NORMAND	29	21	8	1,56	4,90	2,13	1,49	1,55	0,06	0,09	0,23	3,35	0,91
12/04/2008	AIR NORMAND	16	16	0	2,22	0,99	1,32	1,69	0,39	0,03	0,11	<dl	2,09	0,20
22/04/2008	AIR NORMAND	68	35	33	1,09	21,79	8,58	0,81	9,79	0,56	0,06	0,31	6,85	0,99

Dates	AASQA	PM ₁₀	PM ₁₀ non ajustée	Ecart	Cl-	NO ₃ -	SO ₄ ²⁻	Na+	NH ₄ ⁺	K+	Mg ²⁺	Ca ²⁺	OM	EC
30/01/2008	COPARLY	61	35	26	0,18	14,69	4,21	0,22	5,36	0,41	<dl	0,52	17,99	2,14
09/02/2008	COPARLY	62	44	18	0,42	15,78	4,33	0,27	5,27	0,51	<dl	0,37	21,98	3,30
10/02/2008	COPARLY	64	42	22	0,22	17,56	2,90	0,26	5,53	0,45	<dl	0,32	22,61	3,42
14/02/2008	COPARLY	128	82	46	0,49	29,38	6,51	0,25	10,58	0,73	<dl	1,38	38,40	4,66
15/02/2008	COPARLY	90	47	43	0,32	25,03	6,47	0,20	10,35	0,57	<dl	0,44	23,61	3,16
17/02/2008	COPARLY	79	43	36	0,28	20,13	7,26	0,30	8,69	0,45	<dl	0,44	21,75	3,14
22/02/2008	COPARLY	55	39	16	0,09	8,08	2,46	0,32	2,86	0,35	<dl	0,87	14,31	6,40
23/02/2008	COPARLY	46	31	15	<dl	6,32	2,27	0,30	2,17	0,24	<dl	0,46	12,90	5,01
24/02/2008	COPARLY	31	22	9	<dl	3,55	4,08	0,26	2,54	0,15	<dl	0,42	8,53	2,25
28/02/2008	COPARLY	44	36	8	0,39	4,52	1,46	1,11	0,75	0,20	0,03	0,81	9,31	3,97
29/02/2008	COPARLY	52	40	12	0,13	6,26	1,82	0,53	1,61	0,22	<dl	0,87	13,05	6,35
01/02/2008	ASPA	63			<dl	0,30	0,37	0,18	0,06	<dl	<dl	0,16	2,82	0,78
02/02/2008	ASPA	47			0,32	1,47	0,69	0,64	0,30	0,14	<dl	0,21	6,22	1,78
16/02/2008	ASPA	49			0,46	7,24	1,86	0,51	2,35	0,15	<dl	0,42	7,61	1,56
17/02/2008	ASPA	59			0,55	9,63	1,81	0,42	3,21	0,30	<dl	0,43	14,42	2,98
19/02/2008	ASPA	83	53	30	0,60	12,38	2,30	0,59	3,95	0,82	<dl	1,19	20,89	9,17
20/02/2008	ASPA	58	31	27	0,31	12,27	2,58	0,43	4,15	0,44	<dl	0,74	13,55	3,22
22/02/2008	ASPA	43	20	23	<dl	9,68	2,79	0,22	3,97	0,22	<dl	0,37	7,72	1,53
23/02/2008	ASPA	41	21	20	<dl	6,04	1,73	0,18	2,31	0,18	<dl	0,35	8,90	3,58
10/04/2008	ASPA	20	12	8	<dl	4,79	1,50	0,10	1,97	0,04	<dl	<dl	4,43	2,89
11/04/2008	ASPA	21	16	5	<dl	7,33	2,32	0,12	3,16	0,16	<dl	<dl	5,30	3,05
13/02/2008	AIRFOBEP	67	37	30	0,36	8,82	4,59	0,71	3,29	0,27	0,02	1,33	13,29	2,38
15/02/2008	AIRFOBEP	61	35	26	0,94	18,19	5,01	1,02	7,10	0,48	0,06	0,59	15,81	1,74
16/02/2008	AIRFOBEP	87	52	35	<dl	14,13	3,99	0,24	5,33	0,94	<dl	1,18	19,00	2,93
17/02/2008	AIRFOBEP	56	34	22	0,89	8,76	3,87	1,40	3,40	0,25	0,09	0,37	9,00	0,87
06/03/2008	AIRFOBEP		21		0,11	1,84	0,80	0,43	0,40	0,04	<dl	0,74	4,94	0,60
08/03/2008	AIRFOBEP	24	15	9	<dl	1,83	1,34	0,31	0,65	0,04	<dl	0,32	3,62	0,41
09/03/2008	AIRFOBEP	28	16	12	0,27	2,09	2,41	0,46	1,02	0,10	<dl	0,25	5,41	0,70

Dates	AASQA	PM ₁₀	PM ₁₀ non ajustée	Ecart	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	OM	EC
13/02/2008	AIRAQ	43	34	9	0,10	3,32	2,68	0,40	1,22	0,39	<dl	0,65	19,53	7,49
14/02/2008	AIRAQ	51	41	10	<dl	3,40	4,16	0,29	2,02	0,29	<dl	0,47	12,81	3,81
15/02/2008	AIRAQ	59	33	26	<dl	17,38	4,98	0,17	6,82	0,49	<dl	0,37	10,59	2,06
16/02/2008	AIRAQ	87	51	36	0,21	16,30	4,46	0,26	6,28	0,63	<dl	0,47	23,15	4,77
17/02/2008	AIRAQ	31	21	10	0,13	2,94	3,11	0,85	1,19	0,17	0,04	0,38	7,22	1,34
21/02/2008	AIRAQ	62	52	10	<dl	5,33	3,34	0,20	2,11	0,34	<dl	0,71	15,75	6,17
22/02/2008	AIRAQ	41	30	11	<dl	6,04	1,92	0,18	2,03	0,21	<dl	0,47	9,77	2,87
23/02/2008	AIRAQ	30	23	7	<dl	2,64	2,11	0,13	1,10	0,17	<dl	0,25	9,30	1,76
24/02/2008	AIRAQ	27	22	5	<dl	1,04	2,79	0,32	0,89	0,11	<dl	0,29	6,10	1,30
11/03/2008	AIRAQ	29	33	-4	7,18	0,43	1,50	4,21	0,08	0,12	0,39	0,25	2,96	0,64
12/03/2008	AIRAQ	34	35	-1	0,49	1,38	1,16	0,84	0,19	0,21	0,02	0,17	3,03	1,01
13/03/2008	AIRAQ	18	18	0	1,59	1,13	0,95	1,41	0,07	0,11	0,08	0,11	4,63	1,60
16/02/2008	NPDC	37	22	15	1,50	7,60	1,92	0,74	2,96	0,32	<dl	0,39	6,72	2,42
17/02/2008	NPDC	50	30	20	1,97	7,54	2,38	0,57	3,51	0,56	<dl	0,71	15,55	6,99
19/02/2008	NPDC	114	68	46	3,01	19,73	8,97	0,63	8,72	0,84	0,03	2,24	26,29	7,61
20/02/2008	NPDC	109	61	48	1,16	19,00	7,39	0,46	7,65	0,41	0,01	1,30	14,84	5,18
21/02/2008	NPDC	62	27	35	0,85	18,73	5,76	0,68	7,71	0,38	<dl	0,23	5,71	0,75
22/02/2008	NPDC	20	14	6	1,75	1,41	1,29	1,33	0,45	0,03	0,06	0,19	1,42	0,19
07/04/2008	NPDC	20	15	5	0,51	2,74	1,76	0,87	0,81	0,02	<dl	0,35	2,50	0,61
08/04/2008	NPDC	34	24	10	0,25	5,08	2,51	0,57	2,04	0,04	<dl	0,44	5,65	2,76
09/04/2008	NPDC	61	32	29	0,22	14,77	4,07	0,60	5,68	0,19	<dl	0,59	7,15	2,62
10/04/2008	NPDC	55	28	27	0,23	13,24	3,40	0,43	4,82	0,10	<dl	1,10	8,13	5,07
11/04/2008	NPDC	55	33	22	1,88	9,77	2,52	1,49	2,98	0,15	0,12	1,31	6,04	3,11

Les résultats des analyses sur les échantillons provenant du site de Mulhouse sont présentés sur la figure 6. Les concentrations mesurées sont anormalement basses pour les échantillons jusqu'au 23/02/2008. Le bilan de masse n'est pas un résultat habituel non plus (seul quelques pourcents de la masse sont reconstitués). Les valeurs des blancs (voir tableau 6) sont relativement élevées, en particulier en Cl⁻ et en OC. Tout ceci indique que les premiers résultats ne sont pas exploitables, et une recherche est

en cours pour déterminer la source du problème. Plusieurs contrôles ont été effectués par l'ASPA sur le préleveur utilisé, sans révéler de problème. La recherche des causes de ce problème est en cours, mais il ne semble pas qu'il y ait de lien entre les valeurs de blanc élevées et les premiers résultats d'analyse. Les résultats d'analyse jusqu'au 23/02/2008 ont donc été invalidés.

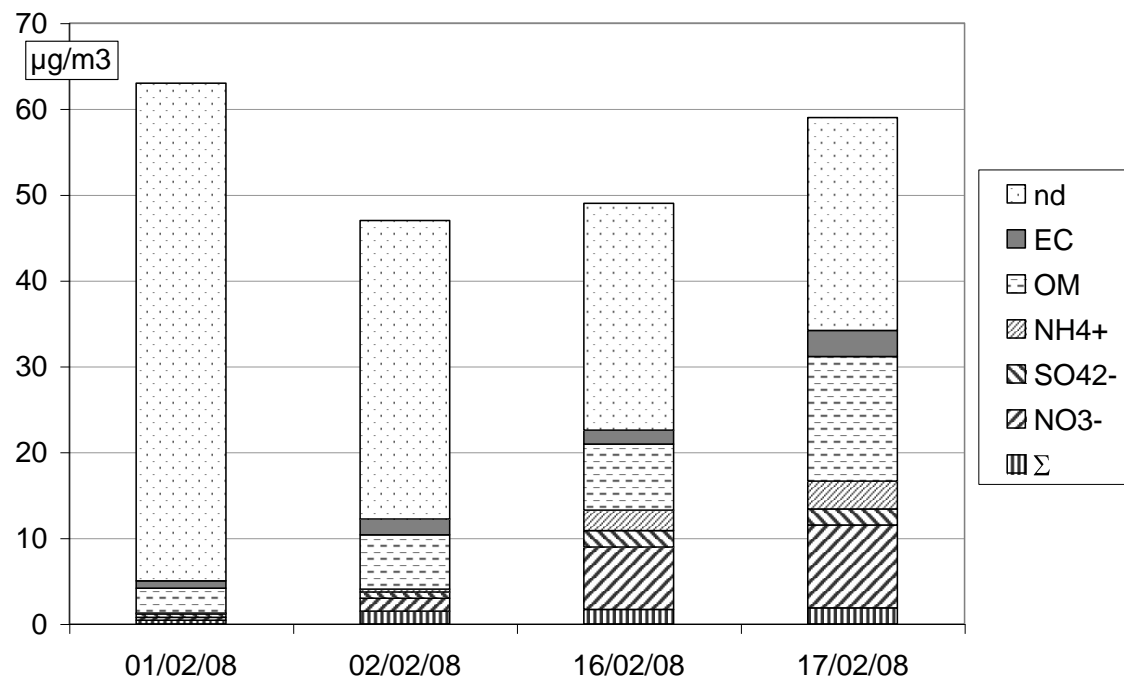


figure 6 : Bilan de masse des PM₁₀ pour les échantillons analysés à Mulhouse. Σ est la somme des masses de Cl⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ et Ca²⁺. Valeurs numériques en annexe III.

Annexe III

Eléments techniques sur les analyses de carbone

La partie A est consacrée à une description technique de l'outil et des réglages initiaux auxquels il faut être attentif.

La partie B regroupe un certain nombre de vérifications réalisées à réception de l'analyseur de carbone Sunset Lab :

- linéarité de la réponse de l'analyseur,
- homogénéité des concentrations sur un filtre de DA-80,
- intercomparaison avec la méthode normalisée NF EN 14530.

A.1. DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE D'ANALYSE DE LA MATIERE CARBONÉE

Les analyses de la matière carbonée particulaire ont été effectuées sur un appareillage Sunset Lab selon une méthode thermo-optique par transmission (figure 7).

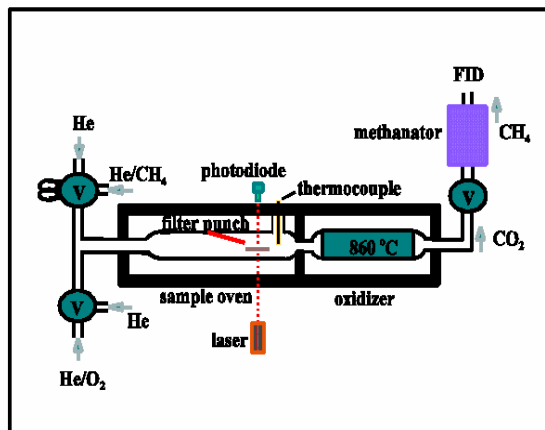


figure 7 : Schéma technique de l'analyseur de carbone.

La méthode permet la détermination des concentrations de carbone sur filtre en distinguant la fraction organique (Organic Carbon, OC) de la fraction élémentaire (Elemental Carbon, EC, ou «carbone suie») à l'aide de paliers de variations thermiques et d'un système de correction de la pyrolyse de OC pendant l'analyse basé sur le suivi de l'opacité du filtre par un Laser He-Ne.

En pratique, la fraction de l'échantillon à analyser est introduite dans un four en quartz, puis soumise à des paliers de température croissante entre la température ambiante et 870 °C sous atmosphère d'hélium pur (figure 8). Cette séquence permet la vaporisation de fractions de carbone organique aux caractéristiques différenciées. La matière carbonée vaporisée est directement oxydée en CO₂ en passant à travers du dioxyde de manganèse (MnO₂) dans un four secondaire, puis réduite dans un troisième four sous forme de méthane (CH₄), à travers une brique imprégnée de nickel. La quantité de méthane produite est mesurée de façon continue avec un détecteur à ionisation de flamme (FID) (figure 8, pic jaune). La détection FID est beaucoup plus sensible qu'une mesure directe du CO₂ par infra-rouge.

Le principe du FID est basé sur l'ionisation des molécules combustibles, dans une flamme constituée d'air et d'hydrogène, et en la mesure du courant résultant. En fait, le courant gazeux sortant de la colonne arrive dans une flamme d'hydrogène et d'air où la plupart des composés organiques sont détruits par combustion et produisent des ions capables de conduire l'électricité à travers la flamme. Une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes : une électrode de polarisation (brûleur) et une électrode conductrice qui collecte le courant ionique. On mesure ainsi la quantité d'atomes de carbone présents dans l'échantillon.

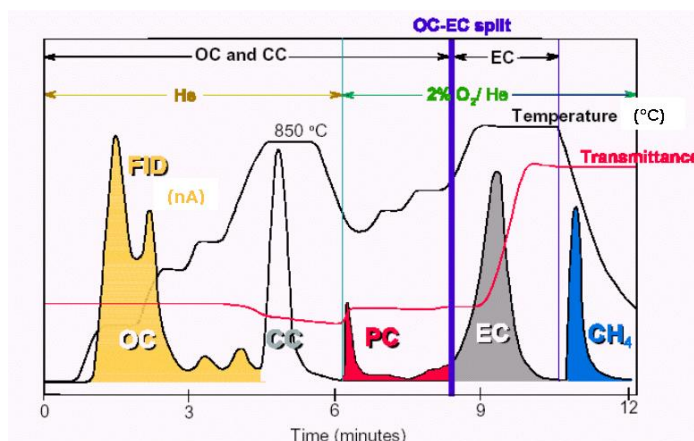


figure 8 : Thermogramme théorique pour une analyse de fraction aérosol carbonée (à noter que les paliers de température ne correspondent pas à ceux utilisés pour notre étude).

Les carbonates inorganiques (par exemple CaCO₃) présents dans l'échantillon sont théoriquement reconnus par le logiciel de traitement du signal, produisant un pic caractéristique (figure 8, pic blanc). Le flux d'hélium pur est ensuite remplacé par un flux d'hélium à 2% d'oxygène, permettant la combustion du carbone élémentaire en fractions successives. De même que pour OC, le CO₂ produit par la combustion en milieu oxygéné est réduit sous forme de méthane, puis il est mesuré par le même détecteur, FID (figure 8, pic gris).

Une calibration automatique par injection d'une quantité de méthane connue dans le four est réalisée en fin de séquence d'analyse (figure 8 pic bleu). Toutefois, le volume de cette boucle est peu fiable. La calibration de l'appareil est donc réalisée en analysant des filtres imprégnés d'une quantité connue de de saccharose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) à 10,7 g/l (soit 67,5 μ g de carbone organique). La linéarité, la reproductibilité sont détaillées dans la partie B suivante.

L'originalité de la technique, par rapport aux méthodes classiques purement thermiques, repose sur la correction optique des artéfacts liés à la pyrolyse du carbone organique lors des montées successives en température. La correction est déterminée par le suivi continu de l'atténuation d'un faisceau laser au travers du filtre échantillon, la transmission diminuant de façon proportionnelle à la quantité de carbone pyrolysé (les variations de la transmission liées à la température du four sont aussi prises en compte). La correction appliquée correspond à la quantité de carbone mesurée sous la forme élémentaire dans la zone He+O₂, jusqu'au retour à la valeur de transmission initiale de l'échantillon (OC-EC split, figure 2). Cette quantité est attribuée à l'OC. Un logiciel fourni avec l'analyseur permet de calculer directement les concentrations en OC et EC en tenant compte de cette correction d'artefact. Un problème de paramétrage de ce logiciel a été détecté et corrigé par le fabricant (voir partie B suivante).

Un paramètre important, outre le programme de température utilisé, est le temps de transit (noté TT) du gaz vecteur entre d'une part le four où se produit la volatilisation de l'échantillon et la mesure par LASER de la transmittance du filtre, et d'autre part la flamme du détecteur où la quantité de carbone évaporée du filtre est mesurée. En effet, la quantité de OC pyrolysé est déterminée par le retour à la valeur initiale du laser, au temps t. Or, la quantité de carbone détectée à cet instant par la FID est celle évaporée au temps t – TT. Il est donc nécessaire de connaître ce temps pour effectuer une correction de pyrolyse dans les conditions voulues. Notons enfin que ce temps de transit peut être réglé a posteriori, et un retraitement des données avec des TT différents est possible.

A.2. DETERMINATION DU "SPLIT POINT"

La valeur de transmission initiale est déterminée automatiquement par le logiciel de traitement des thermogrammes. Cette valeur doit être déterminée avant que l'analyse de l'échantillon n'influence le signal laser. Or, nous avons constaté que cette valeur initiale était fixée trop tard dans le processus d'analyse (voir). La valeur référence est donc biaisée, ce qui influence la position du "split point" utilisé pour la correction d'artefact. Ceci est illustré sur figure 9 qui reprennent chacun le calcul de concentration en EC et OC d'une même analyse, avec le programme initial et le programme corrigé. Il apparaît nettement que la concentration en carbone élémentaire est sous-estimée, et celle de carbone organique sur-estimée (voir tableau 8). Il a donc été nécessaire de revoir le logiciel afin que le calcul de correction de l'artefact soit basé sur la bonne valeur initiale du signal laser.

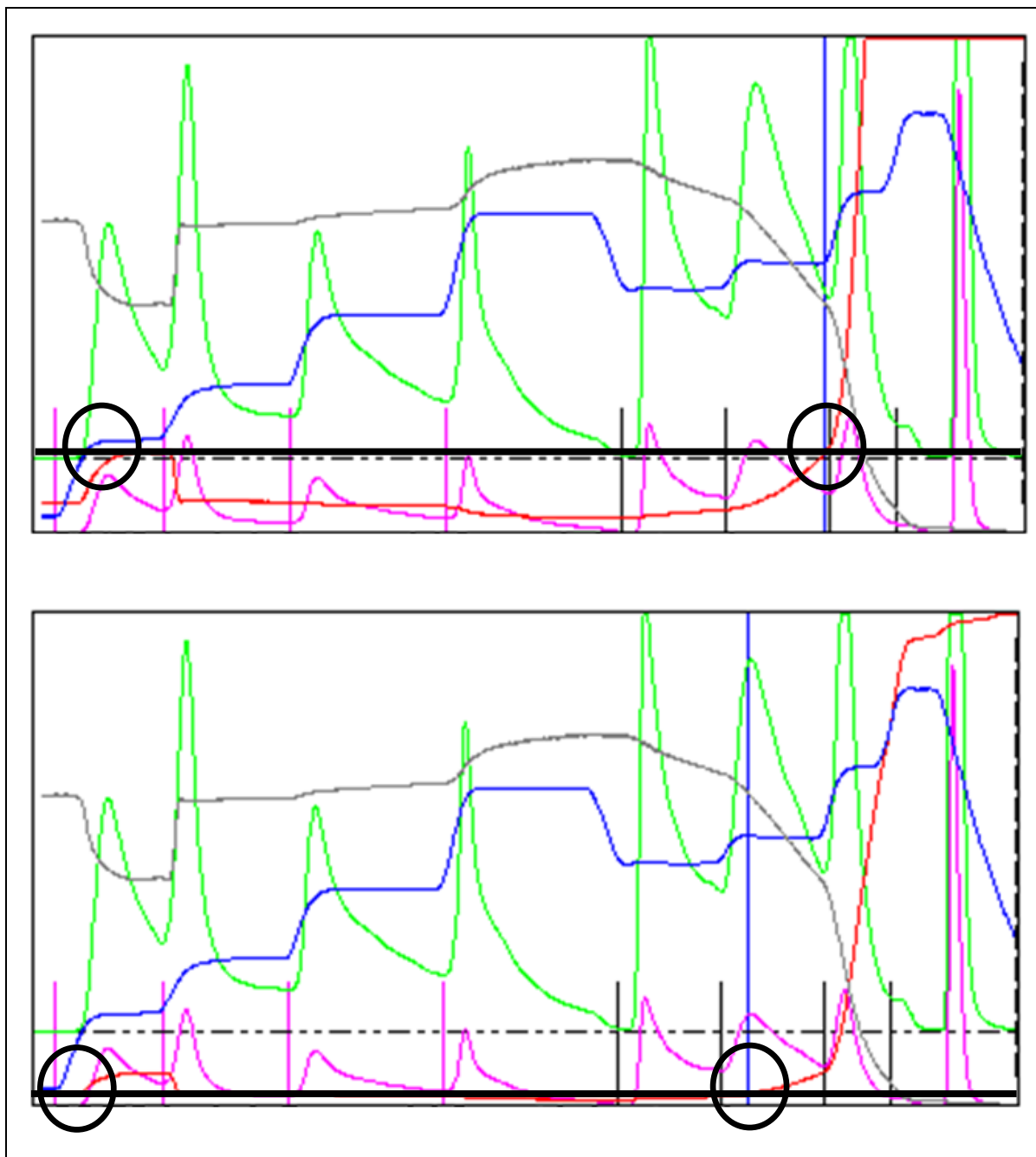


figure 9 : Exemples de thermogramme avant (figure du haut) et après (figure du bas) ajustement du logiciel de traitement des données – La courbe rouge est la valeur de transmittance du Laser, la bleue indique la température au niveau de l'échantillon, la verte indique le signal FID. Le cercle noir de gauche indique l'endroit où la valeur initiale de transmittance est prise, le cercle de gauche indique l'endroit où la transmittance retrouve cette valeur initiale. On observe sur la figure du haut que la transmittance a déjà réagit à l'effet de la température : la valeur initiale de transmittance est erronée, et donc le "split point" déterminant la correction d'artefact est faussée. Sur la figure du bas, la valeur initiale de transmittance est prise avant que la montée en température.

tableau 8 : Exemple de l'influence de l'erreur induite par le logiciel sur l'exploitation des mesures de EC et OC.

	Temps de référence initial du signal Laser	Temps de référence initial du signal laser ajusté
OC en $\mu\text{g}/\text{sq cm}$	88,47	71,25
EC en $\mu\text{g}/\text{sq cm}$	13,86	31,08
TC en $\mu\text{g}/\text{sq cm}$	102,33	102,33

B.1. Linéarité de la réponse de l'analyseur de carbone

La linéarité de l'appareil a été vérifiée en analysant des filtres imprégnés d'une solution de glucose à 10,12 g/l, ce qui correspond à une concentration de 4.05 g/l de carbone. L'exemple présenté sur la figure 10 a été réalisé à partir de filtres imprégnés de 0, 5, 10, 20, 30 et 40 μl de la solution de glucose (40 μl correspondent à l'analyse d'un poinçon d'un filtre de DA-80 qui aurait échantillonné 700 m^3 d'air contenant environ 24 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$). On observe un très bon coefficient de corrélation (99.9%) : la linéarité de l'analyseur de carbone est très satisfaisante.

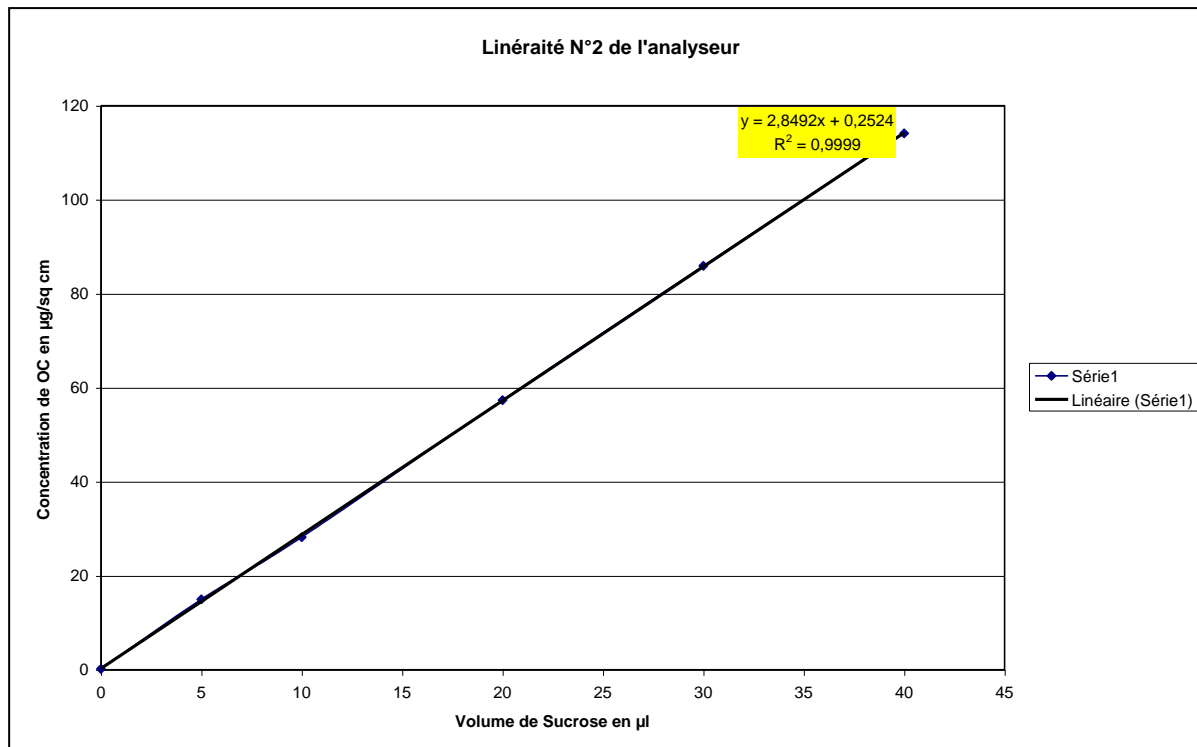


figure 10 : test de linéarité de l'analyseur de carbone

B.2. Répétabilité et calibration de l'analyseur

Le tableau 9 montre que les aires moyennes correspondant peuvent être très différentes d'un jour sur l'autre. Ceci correspond à des réponses différentes de la FID, réactivée à chaque nouvelle journée d'analyse. L'analyseur nécessite d'être calibré à chaque fois que la flamme de la FID est allumée (c'est-à-dire à chaque nouvelle journée d'analyse).

Etant donné la linéarité de la réponse de l'analyseur, nous avons décidé de calibrer l'analyseur chaque journée d'analyse à partir de l'analyse de 4 échantillons sur lesquels sont déposés des quantités similaires de carbone. En l'occurrence, et pour des raisons pratiques, la quantité choisie est de 10µl de solution standard de sucrose déposée sur un filtre de 1,5 cm², ce qui correspond à une concentration de 27,0 µgC.cm⁻².

Cette approche permet de s'affranchir de la principale incertitude sur la préparation des filtres standards, qui est le prélèvement et le dépôt sur un poinçon de filtres des 10µl de solution de glucose nécessaires. A chaque journée d'analyse, la moyenne des 4 aires des thermogrammes déterminées pour ces 4 échantillons est utilisée pour calculer les concentrations en OC et EC des échantillons analysés lors de cette session.

tableau 9 : Moyenne et écart type des aires des 4 échantillons standards obtenus pour 10 journées différentes d'analyses

Moyenne des aires des 4 échantillons standards journaliers (unité arbitraire) pour 10 journées successives d'analyse	Ecart type (%)
422555	0,64
470881	1,07
425679	3,23
426816	1,23
423154	1,25
424762	2,93
463811	3,29
474139	2,25
512012	1,21
548504	1,37
379492	1,53
387427	1,06

On observe pour chaque journée des écarts types compris entre 0,6 et 3,3%. La variabilité de l'écart type comprend à la fois la dérive de la réponse de l'appareil au cours d'une même journée d'analyse, et la variabilité dans la préparation des filtres standards.

B.3 Homogénéité du dépôt sur la surface d'un filtre

Les filtres utilisés dans le cadre du dispositif CARA sont pliés en deux, emballés dans une feuille d'aluminium, mis dans un sachet hermétique et conservés au congélateur jusqu'à analyse. L'objectif est ici de vérifier l'homogénéité des concentrations de carbone sur un échantillon réel stocké de cette manière. 14 poinçons ont donc été réalisés sur un échantillon réel (photo 1) et analysés. L'échantillon correspond à une journée où la concentration en moyenne journalière en PM₁₀ non volatiles était de 34 µg/m³ et en FDMS de 48 µg/m³.



photo 1 : filtre après 14 poinçons – La pliure du filtre est sur l'axe vertical (5 poinçons ont été réalisés sur cette pliure)

Les résultats sont présentés dans le tableau 10. L'écart type sur les moyenne des concentrations en OC, EC et TC sur les 14 poinçons est satisfaisant.

tableau 10 : Résultats des essais sur l'homogénéité du carbone sur plusieurs échantillons (n = 14)

	OC	EC	TC
Moyenne (µg/m³)	16,15	7,17	23,32
Ecart type (%)	1,23	3,11	1,33

Aucune influence de la pliure ou de la distance au centre du filtre n'a été mise en évidence. La concentration en éléments carbonés est donc homogène sur toute la surface du filtre.

B.4 Intercomparaison avec la méthode normalisée NF EN 14530

La norme NF EN 14530 (Air des lieux de travail – Dosage des matières particulaires émises par les moteurs diesels) décrit une méthode permettant l'analyse de la matière carbonée (EC et OC) déposée sur un filtre. Cette méthode est toutefois relativement ancienne, et ne prend pas en compte les artefacts dus à la pyrolyse de OC lors de l'analyse. Les deux méthodes ont été comparées sur la base de l'analyse de 7 échantillons.

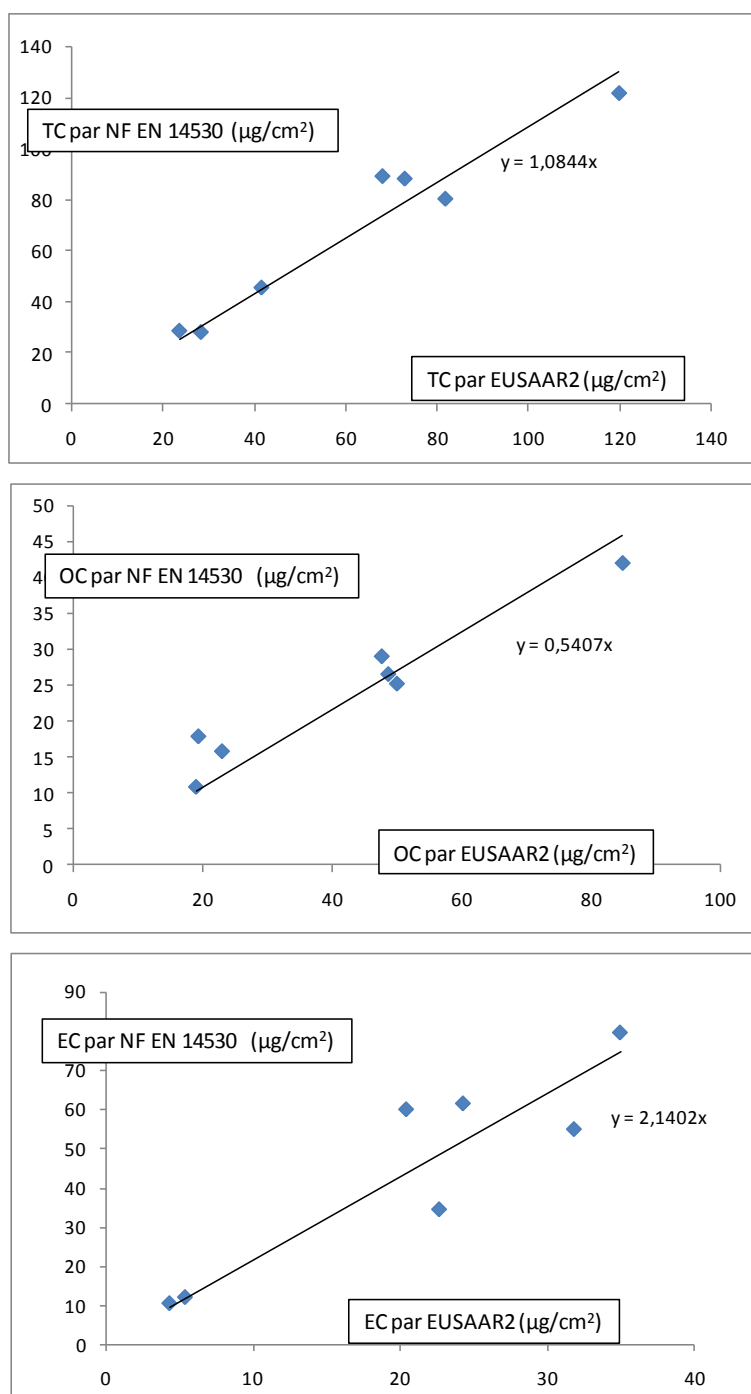


figure 11 : Résultats de l'intercomparaison entre la méthode NF EN 14530 et la méthode EUSAAR 2 pour la mesure de TC, OC et EC

Les résultats sont présentés sur la figure 11. La mesure de TC est en bon accord pour les deux techniques de mesure. En revanche, la mesure de EC est systématiquement plus faible avec la méthode EUSAAR 2 qu'avec la méthode normalisée, ici d'un facteur 2 en moyenne. Au contraire, la quantité de OC mesurée par la méthode EUSAAR 2 est plus importante qu'avec la méthode normalisée. Ceci est la conséquence directe de la prise en compte de l'artefact dû à la pyrolyse de OC durant l'analyse. Ce résultat est en accord avec les résultats habituellement présentés dans la littérature (voir par exemple Schauer et al, 2003 et Schmid et al, 2001). Cela montre à quel point il est important d'utiliser une méthode commune pour l'analyse de EC et OC tenant compte des artefacts dus à la pyrolyse de OC durant l'analyse.

ANNEXE IV



Ref : – n° chrono / DRC-07-85116-12908A GAy

décembre 2007

PROTOCOLE DE PRELEVEMENT DANS LE CADRE DU

DISPOSITIF CARA

(CARACTERISATION CHIMIQUE DES PARTICULES)

Le dispositif CARA a pour objectif de fournir des informations sur la composition chimique des particules sur l'ensemble du territoire français, afin de mieux comprendre leur origine en situation de fond et lors des pics de concentration.

CARA est organisé au plan national par le LCSQA, en collaboration avec les AASQA volontaires. Le dispositif comprend une partie prélèvement et stockage des échantillons, le rapatriement et la centralisation de l'ensemble des échantillons à l'INERIS, le choix des situations d'intérêt, puis l'analyse chimique, et enfin, l'interprétation et la diffusion des résultats.

Le protocole présenté ici concerne le prélèvement et le stockage des échantillons, assuré par les AASQA volontaires. Il est élaboré afin de répondre à plusieurs objectifs :

- apporter des éléments de compréhension sur les concentrations en PM mesurées dans le cadre de la réglementation européenne (c.à.d. par méthode de référence ou équivalente),
- assurer du mieux possible la comparabilité des résultats obtenus sur les différents sites et au gré des conditions environnantes.

Cela se traduit techniquement par :

- permettre un prélèvement de particules dans des conditions les plus proches possibles de la méthode de référence NF EN 12341 pour les PM₁₀,
- établir un protocole applicable par tous, et de manière identique sur chaque site.

Les détails de ce protocole sont décrits ci-dessous.

1. Filtres

Les filtres sont des filtres en fibre de quartz de diamètre 150 mm. Ils sont fournis par le LCSQA. Ils ont subi un conditionnement à 500°C pendant 2 heures.

2. Préleveur

Pour plusieurs raisons pratiques, la décision a été prise d'utiliser les préleveurs haut-débit Digitel DA-80, généralement utilisés à temps partiel pour le prélèvement des HAP.

La température du filtre est un paramètre critique :

Afin de réduire au maximum les pertes de composés volatiles (NH_4NO_3 en particulier) lors du prélèvement, le préleveur doit être placé en station climatisée le plus proche possible de 20°C. Les températures inférieures ne posent pas de problème, les températures supérieures peuvent engendrer des pertes.

3. Durée du prélèvement

Le prélèvement est réalisé sur le même pas de temps que la mesure journalière de PM_{10} dans le cadre de la réglementation européenne, soit de 00h00 UTC à minuit UTC.

4. Fréquence des prélèvements

Un fréquence de 2 à 3 échantillonnages journaliers par semaine, en plus de celui éventuellement réalisé pour les HAP semble suffisant pour répondre aux objectifs du dispositif.

Dans le cas d'un site où le prélèvement est effectué un jour sur 6 pour les HAP, une fréquence de prélèvement continue est préconisée. Au bout de 6 jours, 6 filtres ont ainsi été prélevés,

- 1 répond aux besoins spécifiques de l'AASQA pour la mesure réglementaire des HAP,
- 5 sont stockés pour les besoins du dispositif CARA.

Les filtres du dispositif CARA peuvent être stockés dans le Digitel (avant et après le prélèvement), et donc le travail peut-être organisé uniquement autour des contraintes concernant le filtre HAP.

5. Manipulation des échantillons

Les filtres doivent être manipulés avec une pince propre. L'opérateur doit mettre une paire de gants* neufs à chaque nouvelle intervention: seuls les sachets fermés peuvent être manipulés sans gants. Les manipulations doivent se faire dans une atmosphère éloignée des sources de contamination, comme par exemple la fumée de cigarette.

Après prélèvement, chaque filtre est

- sorti du porte-filtre,
- posé, face non-exposée, sur une feuille d'aluminium*,
- plié en deux afin que la face exposée ne touche pas le papier aluminium,
- emballé dans le papier aluminium,
- placé individuellement dans un sachet* AVEC la feuille descriptive** de l'échantillon (Annexe 1) remplie.
- sur le sachet, le nom de l'AASQA, la date d'échantillonnage (ou la mention "Blanc") sont reportés au marqueur, ainsi que la mention : CARA

* : les gants, sachets et papier d'aluminium sont fournis par le LCSQA

** : voir annexe 1

6. Blancs de terrain

Un blanc de terrain par mois et par site est suffisant.

Les blancs de terrain sont obtenus en réalisant un prélèvement normal mais sur une durée nulle.

7. Conservation

Rapatriement à l'AASQA : Entre le site de prélèvement et l'AASQA, les filtres ne doivent pas être soumis à une température supérieure à 20°C. Un transport en glacière systématique est donc préconisé.

Ensuite, la conservation des échantillons par les AASQA à une température négative (au congélateur de préférence ou au moins au freezer d'un réfrigérateur) est nécessaire.

Le rapatriement (géré par le LCSQA) sera réalisé à raison d'une fois par mois (fréquence minimale) à une fois tous les 3 mois.

Annexe 1
du protocole de prélèvement du dispositif CARA

Fiche Echantillon à compléter et retourner avec chaque échantillon, à l'intérieur du sachet.

Fiche Echantillon - dispositif CARA*		
Nom de l'AASQA :	Opérateur :	
Site :		
Type d'échantillon :	Echantillon journalier	Blanc
<i>(rayer la mention inutile)</i>		
Date (jj/mm/aaaa) :		
Volume prélevé* :	Température dans la station :	
Référence AASQA :		
<i>(référence de l'échantillon selon nomenclature AASQA)</i>		
Référence INERIS :		
<i>(à remplir par l'INERIS)</i>		
Observation :		
<i>(le cas échéant)</i>		

* A glisser dans le sachet avec le filtre

** Le volume pourra être envoyé sous forme de fichier électronique. Comme pour les HAP, le volume est celui correspondant aux conditions ambiantes de température et pression.

Contact : Gilles Aymoz, 03.44.55.65.09, gilles.aymoz@ineris.fr