



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



### **Modélisation - Traitements numériques**

Bilan des mesures de  $PM_{10}$  et  $PM_{2.5}$  ajustées et évaluation des outils de modélisation

Décembre 2010

Programme 2010

B. BESSAGNET, E. DEBRY, L. MALHERBE







## 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, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Energie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du Logement. Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au MEDDTL et aux AASQA.**

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





## Bilan des mesures de PM<sub>10</sub> et PM<sub>2.5</sub> ajustées et évaluation des outils de modélisation

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air




**Thème : Modélisation - Traitements numériques**

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

2010

**B. BESSAGNET, E. DEBRY, L. MALHERBE, O. FAVEZ**

Ce document comporte 47 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	B. Bessagnet L. Malherbe E. Debry	L. Rouïl	M. Ramel
Qualité	Responsable de l'unité MOCA Ingénieurs Direction des Risques Chroniques	Responsable du pôle DECI Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			PO 



# TABLE DES MATIÈRES

<b>RESUME</b> .....	<b>7</b>
<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>10</b>
1.1 Rappel du contexte .....	10
1.1.1 Evolution de la mesure des PM <sub>10</sub> et des PM <sub>2.5</sub> .....	10
1.1.2 Contexte réglementaire .....	12
1.2 Objectif.....	12
<b>2. NOMENCLATURE</b> .....	<b>14</b>
<b>3. IMPACT DE LA PRISE EN COMPTE DE LA FRACTION VOLATILE DES PARTICULES SUR LES DEPASSEMENTS DE SEUILS EN 2009</b> .....	<b>16</b>
3.1 Stations de mesure et données utilisées.....	16
3.1.1 Remarque préliminaire .....	16
3.1.2 Sélection des données .....	16
3.1.3 Limites .....	17
3.2 Comparaison entre les fractions volatile et non volatile des PM <sub>10</sub> .....	18
3.2.1 Ratio fraction volatile / fraction non volatile.....	18
3.2.2 Distribution fréquentielle de la fraction volatile.....	19
3.3 Bilan des dépassements à l'échelle de la France .....	22
3.3.1 PM <sub>10</sub> .....	22
3.3.2 PM <sub>2.5</sub> .....	25
3.4 Relation entre le nombre de dépassements du seuil journalier de 50 µg.m <sup>-3</sup> et la moyenne annuelle (PM <sub>10</sub> ).....	25
<b>4. COHERENCE SPATIALE DE L'AJUSTEMENT</b> .....	<b>27</b>
4.1 Distribution spatiale annuelle et saisonnière des deltas .....	27
4.2 Etude de corrélation des deltas entre les stations de référence.....	30
4.2.1 Méthode.....	30
4.2.2 Résultats.....	30
<b>5. UTILISATION DU MODELE CHIMERE</b> .....	<b>32</b>
5.1 Mise à jour de la méthode de correction .....	32
5.2 Application.....	33
5.2.1 Détermination des coefficients $\alpha$ sur la période 2007-2009.....	33
5.2.2 Application de la correction sur les années 2000 à 2006.....	35
5.3 Mise en relief des deltas (FDMS – TEOM ou Jauge Bêta) par rapport à la composition des particules .....	37
<b>6. RECHERCHE DE CONTRIBUTIONS DE SOURCES PAR MODELISATION DETERMINISTE. SYNTHÈSE.</b> .....	<b>40</b>

<b>7. CONCLUSION .....</b>	<b>42</b>
<b>8. REFERENCES.....</b>	<b>45</b>
<b>9. LISTE DES ANNEXES .....</b>	<b>47</b>



## **RESUME**

Jusqu'au 1<sup>er</sup> janvier 2007, la surveillance opérationnelle des PM<sub>10</sub> était réalisée en France par des systèmes de mesure automatique de type TEOM ou jauge Bêta. Or, comparés à la méthode de référence EN 12341, ces systèmes sous-estiment les concentrations de PM<sub>10</sub>. Il s'agit un artefact connu, lié à la perte de composés volatils.

Depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2007, conformément à la législation européenne, la surveillance opérationnelle des PM<sub>10</sub> est réalisée de manière à assurer l'équivalence avec la méthode de référence. Deux techniques de mesure sont utilisées en France :

- le TEOM-FDMS de Thermo R&P ou la jauge radiométrique MP101M-RST d'Environnement SA pour la mesure des PM<sub>10</sub>,
- le TEOM-FDMS de Thermo R&P pour la mesure des PM<sub>10</sub> et des PM<sub>2.5</sub>.

Toutes les stations de mesure de particules ne pouvant être immédiatement pourvues de tels appareils, une stratégie nationale transitoire, fondée sur le concept de site de référence, a été élaborée. Les sites de référence, équipés à la fois de l'ancien et du nouveau système de mesure, délivrent simultanément des données de PM<sub>10</sub> non volatiles et de PM<sub>10</sub>. L'écart entre les deux variables est appelé « delta ». Sur les autres stations, la concentration de PM<sub>10</sub> est déterminée en ajoutant à la concentration de PM<sub>10</sub> non volatiles le delta d'un site de référence adéquatement choisi. On parle alors de mesure « ajustée ». Pour les années antérieures à 2007, aucune mesure ne permet de réaliser un tel ajustement. Une méthode de correction qui utilise la fraction volatile (nitrate d'ammonium) modélisée par le code de chimie-transport CHIMERE est en conséquence proposée.

La nouveauté de ces approches implique que l'on en fasse un suivi régulier. Le présent bilan porte sur les données de particules recueillies en 2009. Il met à jour les bilans des années 2007 et 2008, dont il confirme les principales observations.

Pour l'année 2009, 35 sites de référence disposant de données sur au moins 75% de l'année sont recensés. En moyenne par saison, la fraction volatile des PM<sub>10</sub> représente, en masse, entre 26% (juillet-septembre) et 58% (janvier-mars) de la fraction non volatile, soit une moyenne de 40% sur l'année. Rapportée à la masse de PM<sub>10</sub> totales, cette fraction volatile varie entre 21% (juillet-septembre) et 37% (janvier-mars), soit une moyenne de 29% sur l'année. La proportion de particules volatiles en hiver et au printemps est supérieure à celle des années précédentes. Elle peut être liée à des conditions météorologiques très propices à la condensation de nitrate d'ammonium et d'espèces organiques semi-volatiles en phase particulaire (hiver froid notamment). En moyenne sur les sites de référence, la prise en compte de cette fraction volatile augmente la concentration moyenne annuelle de PM<sub>10</sub> d'environ 7 µg.m<sup>-3</sup>. L'effet sur les dépassements de valeurs limites est également sensible. Il est plus particulièrement manifeste lorsque les

statistiques sont calculées sur l'ensemble des stations de mesure de PM<sub>10</sub><sup>1</sup>. Le nombre de sites pour lesquels le seuil journalier de 50 µg.m<sup>-3</sup> est dépassé plus de 35 fois dans l'année passe ainsi de 3 à 36. L'étude des PM<sub>2.5</sub> est limitée par le petit nombre de stations mesurant à la fois des données de PM<sub>2.5</sub> non volatiles et des données de PM<sub>2.5</sub>. Elle montre cependant la contribution significative de la fraction volatile aux dépassements des seuils réglementaires annuels.

En ce qui concerne la cohérence spatiale des deltas utilisés dans l'ajustement des concentrations, cette étude met en évidence :

- un ensemble relativement homogène, qui s'étend sur les régions Picardie, Ile-de-France, Normandie, Bretagne, Pays de Loire, Centre ;
- une zone très hétérogène : le pourtour méditerranéen ;

Le reste de la France se laisse moins aisément caractériser, avec des similarités entre stations et des différences plus ou moins prononcées entre d'autres.

Si les données suggèrent une influence possible de la typologie sur la fraction volatile, le petit nombre de stations de référence autres qu'urbaines (une station rurale et une station de trafic) ne permet pas de l'établir de façon certaine.

Pour ce qui est des données antérieures au 1<sup>er</sup> janvier 2007, la méthode de correction conçue à l'aide du modèle CHIMERE consiste à ajouter deux termes à la concentration non volatile mesurée : le premier est le nitrate d'ammonium simulé par CHIMERE, le second est une fonction linéaire de la concentration non volatile. Les prélèvements et analyses chimiques effectués à l'occasion du programme CARA et la comparaison de CHIMERE avec ces données expérimentales ont en effet montré que le nitrate d'ammonium modélisé ne représentait pas nécessairement l'intégralité de la composante volatile. La méthode a été évaluée lors des travaux LCSQA de 2009. Les coefficients régionaux utilisés dans le second terme correctif sont ici mis à jour, afin de tenir compte de l'ensemble des données de delta disponibles sur les sites de référence (années 2007 à 2009).

Outre les développements destinés à un meilleur suivi des concentrations de particules, les méthodes de recherche de contributions de sources suscitent un intérêt croissant dans l'étude de la pollution particulaire. Elles ont pour objet d'identifier la part représentée par chaque type de source dans les concentrations observées. Elles favorisent une meilleure compréhension des phénomènes de pollution et peuvent être utiles à l'élaboration de plans d'action. Les approches sont variées. L'état des lieux proposé en seconde partie du rapport est consacré aux méthodes fondées sur la modélisation. Parmi celles-ci, on distingue les méthodes qui développent une approche mécanistique, plus complètes mais coûteuses, de celles qui procèdent par analyse de sensibilité, plus simples à mettre en oeuvre mais plus restreintes dans leur application. Comme aucune méthode ne prévaut actuellement, les études consistent souvent en la comparaison des résultats de plusieurs d'entre elles, et certaines s'accompagnent

---

<sup>1</sup> Stations pour lesquelles des données concomitantes de PM<sub>10</sub> non volatiles et de PM<sub>10</sub> sont disponibles sur au moins 75% de l'année. Les nombres de sites indiqués sont susceptibles de différer des statistiques officielles de la BDQA.

d'une analyse d'incertitude. L'INERIS s'engage de plus en plus dans cette problématique, à l'occasion d'études d'impact, comme l'analyse de la contribution transfrontalière aux dépassements de seuils, et par le développement d'une version du modèle CHIMERE orientée sur la recherche de sources (approche mécanistique).

# 1. INTRODUCTION

## 1.1 RAPPEL DU CONTEXTE

### 1.1.1 EVOLUTION DE LA MESURE DES $PM_{10}$ ET DES $PM_{2.5}$

Dans le cadre de l'évaluation de la qualité de l'air ambiant définie par la directive 2008/50/CE, la méthode de référence pour la mesure fixe des  $PM_{10}$  est celle qui est décrite dans la norme NF EN 12341. La directive précise qu'un Etat membre peut utiliser toute autre méthode dont il est capable de démontrer qu'elle est équivalente à la méthode de référence. La méthode de référence, dite "gravimétrique", n'est pas adaptée à la surveillance opérationnelle en continu de ce polluant. Les associations de surveillance françaises (AASQA), tout comme un grand nombre de réseaux européens, se sont donc équipées de systèmes de mesurage automatique de type TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance, noté par la suite TEOM), qui est la méthode de référence aux Etats-Unis, ou de jauges Bêta.

A partir de l'année 2000, des études scientifiques ont mis en évidence une sous-estimation, dans certaines conditions, des résultats fournis par les appareils automatiques par rapport à la méthode de référence. De nombreux travaux, notamment au sein du LCSQA, ont montré que ces systèmes automatiques ne produisaient pas une mesure équivalente à la méthode de référence. En effet, ces systèmes de mesure de  $PM_{10}$  qui chauffent l'échantillon prélevé évaporent une partie des  $PM_{10}$  : cette fraction perdue est désignée par le terme de fraction volatile. Cet artefact entraîne la sous-estimation de la masse qui aurait été mesurée par la méthode de référence EN12341 d'un facteur moyen compris entre 1.1 et 1.5 en moyenne annuelle, mais pouvant atteindre 2.5 sur des valeurs journalières.

Depuis le 1<sup>er</sup> Janvier 2007, les réseaux de surveillance de la qualité de l'air fournissent des données de  $PM_{10}$  qui tiennent compte de la fraction volatile des aérosols. Un module complémentaire permet de réaliser une mesure de  $PM_{10}$  équivalente à la méthode de référence. Il s'agit du module FDMS pour les TEOM, qui représentent 90% des instruments installés en France, et du module RST pour les jauges Bêta, pour les 10 % restants du parc instrumental français.

Un équipement complet et massif en FDMS et RST sur l'ensemble du territoire étant impossible à très court terme, le concept de **site de référence** a été développé. Un site de référence est équipé d'un couple d'appareils, l'un mesurant les  $PM_{10}$  (TEOM-FDMS ou jauge Bêta-RST), l'autre les  $PM_{10}$  non volatiles (TEOM ou jauge Bêta). Cela permet d'obtenir une valeur d'ajustement appelée *delta* (calculée comme l'écart entre les résultats de mesure des deux appareils), qui est ajoutée aux résultats des autres sites de mesure de  $PM_{10}$  non volatiles présents sur une même zone géographique (au sens où son comportement est comparable

à celui de la station de référence). Cette méthode d'ajustement est fondée sur l'hypothèse que la fraction volatile est relativement homogène dans l'espace.

En pratique, une quarantaine de sites de référence se répartissent sur tout le territoire national, ce qui permet de produire des mesures ajustées de  $PM_{10}$  partout en France et d'étaler l'investissement en modules FDMS et RST sur plusieurs années.

S'agissant des  $PM_{2.5}$ , il n'existe pas de mesure spécifique du *delta*. La fraction volatile des particules est supposée commune aux  $PM_{10}$  et  $PM_{2.5}$ . Depuis 2007, le *delta* déterminé pour les  $PM_{10}$  sert à ajuster de la même façon les concentrations de  $PM_{2.5}$  non volatiles. Lors des réunions du 11 mars 2008 et du 10 juin 2009, la commission de suivi « Surveillance des particules en suspension » a émis les recommandations suivantes<sup>2</sup> :

- *A partir du 1<sup>er</sup> janvier 2007, les données de  $PM_{2.5}$  sont ajustées avec les deltas  $PM_{10}$ .*
- *Pour 2009, toutes les mesures fixes de  $PM_{2.5}$  répondant à un besoin réglementaire sont réalisées directement par TEOM-FDMS.*

Un premier rapport émis en cours d'année 2007 (Aymoz et Bessagnet, 2007) a confirmé sur quelques exemples que la méthode d'ajustement choisie par la France favorisait une approche beaucoup plus riche et réaliste des phénomènes de pollution dus aux particules que la correction par un facteur constant.

Un bilan des deux premières années d'application de la méthode (Bessagnet et al., 2008 ; Bessagnet et Malherbe, 2009) a permis d'affiner cette analyse. L'effet de l'ajustement sur les statistiques de dépassements et la cohérence spatiale de l'ajustement ont été notamment examinés. Le bilan a également porté sur la modélisation déterministe et en particulier, sur le rôle que celle-ci pouvait jouer dans l'étude de la fraction volatile des particules. Ce travail, fondé sur une comparaison préalable des résultats de CHIMERE (domaine France,  $0,15^\circ \times 0,10^\circ$ ) avec la mesure, a conduit à l'élaboration d'une méthode originale destinée à corriger, grâce à l'information apportée par CHIMERE, les données de mesure de  $PM_{10}$  antérieures à 2007.

---

<sup>2</sup> Cf. comptes-rendus <http://www.lcsqa.org/reunion/2008/assurance-qualite/commission-suivi-110308>; <http://www.lcsqa.org/reunion/2009/assurance-qualite/commission-suivi-100609>

### 1.1.2 CONTEXTE REGLEMENTAIRE

Lorsqu'il y a dépassement des valeurs limites ou des valeurs cibles sur un territoire, la législation requiert que l'Etat Membre identifie et décrive les sources de pollution en cause et qu'il communique une information sur la contribution de ces sources aux dépassements constatés (Directive 2008/50/CE<sup>3</sup>; Code de l'environnement<sup>4</sup>). La Commission Européenne, considérant les dossiers de demande de report de la date de déclaration des dépassements<sup>5</sup>, a jugé que les plans d'action présentés par la France étaient insuffisants, et qu'ils ne contenaient pas toutes les informations requises en vertu de l'annexe XV de la directive<sup>6</sup>. Une meilleure maîtrise des méthodes de recherche de contributions de sources (« source apportement ») et un usage plus systématique de ces techniques pourront permettre d'élaborer des plans d'actions mieux argumentés et conformes aux attentes de la Commission.

Pour les besoins du programme CARA consacré à la caractérisation chimique des particules, le LCSQA a réalisé un premier état des lieux sur les méthodologies existantes (Chiappini, 2009). Cet inventaire a été principalement orienté sur les méthodes statistiques (modèles récepteurs) fondées sur l'exploitation de nombreuses données de mesure. En matière de planification, les méthodes reposant sur les inventaires d'émissions et la modélisation déterministe ont ceci d'intéressant qu'elles permettent d'évaluer l'impact de stratégies de réduction d'émissions sur les concentrations de particules. Elles soulèvent cependant de nombreuses difficultés techniques, nécessitant en particulier le développement de modèles capables de suivre au cours du temps le mélange de particules de différentes sources. L'INERIS a entrepris le développement d'un tel modèle dans ses programmes de recherche propres, qu'il propose de valoriser pour les travaux du LCSQA.

## 1.2 OBJECTIF

Cette étude s'organise en quatre parties. Les trois premières constituent une mise à jour pour l'année 2009 du bilan précédemment établi :

- Le chapitre 3 cherche à quantifier l'impact de la fraction volatile sur les dépassements de valeurs limites observés en 2009. Les statistiques de dépassement sont calculées à partir des données de PM<sub>10</sub> non volatiles d'une part, et des données de référence ou données ajustées d'autre part. Ces calculs sont étendus aux PM<sub>2.5</sub> en moyenne annuelle.
- Le chapitre 4 examine la répartition spatiale des valeurs de *delta*. L'idée est de hiérarchiser des zones géographiques selon l'homogénéité spatiale de l'ajustement. A cette fin, une étude est réalisée sur la relation entre les

---

<sup>3</sup> Annexe XV, Informations devant figurer dans les plans relatifs à la qualité de l'air locaux, régionaux ou nationaux destinés à améliorer la qualité de l'air ambiant. Section A. Informations à communiquer au titre de l'article 23 (plans)

<sup>4</sup> Partie réglementaire, livre II, titre II, chapitre II, section 2

<sup>5</sup> Dossiers constitués au titre de l'article 22 de la Directive 2008/50/CE

<sup>6</sup> Cf. décision de la Commission consultable à l'adresse suivante :

[http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/FR3\\_FR\\_ACT.pdf](http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/FR3_FR_ACT.pdf)

valeurs d'ajustement mesurées sur les sites de référence en fonction de la distance qui sépare ces sites.

- Le chapitre 5 présente la version révisée de la méthode de correction par modélisation et son application aux années 2000 à 2006. L'aptitude de CHIMERE à reproduire la fraction volatile des particules est évaluée de manière plus détaillée sur un ensemble de stations qui ont eu, entre 2007 et 2009, un taux de fonctionnement élevé.

La dernière partie peut se lire indépendamment des précédentes. Elle propose une synthèse bibliographique sur les méthodes d'étude de sources par modélisation déterministe en s'attachant aux principes, aux limites et aux possibilités de chaque approche. Un résumé en est donné dans le corps du texte.

## 2. NOMENCLATURE

Dans ce document, la nomenclature utilisée pour les PM est celle qui a été adoptée le 11 mars 2008 par la Commission de Suivi "Surveillance des particules en suspension", à savoir :

- Pour les PM mesurées par TEOM ou jauge Bêta, il s'agit de "PM<sub>10</sub> non volatiles" ou de "PM<sub>2.5</sub> non volatiles".
- Pour les PM mesurées par TEOM FDMS, jauge Bêta RST ou ajustées par application de deltas, il s'agit de "PM<sub>10</sub>" ou de "PM<sub>2.5</sub>".

Pour les sites de référence, l'écart journalier entre les PM<sub>10</sub> et les PM<sub>10</sub> non volatiles est appelé "delta" :

$$\text{pour un couple TEOM-FDMS/TEOM : } \mathit{delta}_j = C_j^{TEOM-FDMS} - C_j^{TEOM}$$

$$\text{pour un couple Bêta-RST/Bêta : } \mathit{delta}_j = C_j^{Beta-RST} - C_j^{Beta}$$



**Première partie :**

**Bilan de l'ajustement des mesures de PM<sub>10</sub> et de  
PM<sub>2.5</sub> par mesure et modélisation**

### **3. IMPACT DE LA PRISE EN COMPTE DE LA FRACTION VOLATILE DES PARTICULES SUR LES DEPASSEMENTS DE SEUILS EN 2009**

#### **3.1 STATIONS DE MESURE ET DONNEES UTILISEES**

##### **3.1.1 REMARQUE PRELIMINAIRE**

Ce travail s'appuie sur la liste des sites de référence établie par l'ADEME. Notons qu'entre 2007 et 2009, cette liste a évolué, soit parce que certaines stations ont perdu leur fonction de site de référence (maintien de la mesure de PM<sub>10</sub> mais arrêt de la mesure de PM<sub>10</sub> non volatiles), soit parce que des stations supplémentaires ont acquis ce statut (ajout d'un module FDMS ou RST). En 2009, huit stations correspondent au premier cas de figure et six au second (ces changements pouvant avoir lieu en début ou en cours d'année). En outre, pour l'année 2009, une trentaine de stations supplémentaires initialement classées comme sites de référence, se sont révélées ne pas en être : si des données de PM<sub>10</sub> non volatiles et de PM<sub>10</sub> ont bien été enregistrées par ces stations en 2009, ces deux types de mesures n'ont en réalité coexisté que sur une période très brève voire nulle, la mesure par TEOM-FDMS ou jauge Bêta-RST venant se substituer à la mesure par TEOM ou jauge Bêta en début d'année.

##### **3.1.2 SELECTION DES DONNEES**

L'ensemble des calculs a été réalisé à partir des **valeurs journalières de concentrations** en PM<sub>10</sub>, PM<sub>10</sub> non volatiles, PM<sub>2.5</sub> et PM<sub>2.5</sub> non volatiles disponibles dans la BDQA. Pour l'année 2009, les données de la BDQA datées du 26 décembre 2010 ont été exploitées. Les statistiques des années 2007 et 2008, reprises dans le présent rapport à titre de comparaison, sont extraites du rapport de 2009 (Malherbe et Bessagnet, 2009).

Le calcul des statistiques annuelles a pour objet de quantifier l'impact de la prise en compte de la fraction volatile des particules sur les dépassements de valeurs limites. Il convient de dissocier cet effet de celui des données manquantes : **pour chaque station, les séries de données ont été restreintes aux jours pour lesquels les mesures de PM<sub>10</sub> et de PM<sub>10</sub> non volatiles (ou de PM<sub>2.5</sub> et de PM<sub>2.5</sub> non volatiles) étaient simultanément disponibles.**

En outre, **seules les stations pour lesquelles ce nombre de jours représente plus de 75% de l'année ont été considérées** (Tableau 1).

Du fait de la suppression de certains jours de mesure, ceux pour lesquels soit la valeur de concentration de PM<sub>10</sub>, soit la valeur de concentration de PM<sub>10</sub> non volatiles était absente, **les moyennes et nombres de dépassements calculés sont susceptibles de différer des statistiques rapportées au niveau réglementaire.** Cette remarque vaut aussi pour les PM<sub>2.5</sub>.

Tableau 1 : Nombre de sites de mesure **pour lesquels le pourcentage de données concomitantes PM<sub>10</sub> / PM<sub>10</sub> non volatiles - ou PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>2.5</sub> non volatiles - est supérieur à 75% de l'année**

<i>Typologie</i>	<b>PM<sub>10</sub> - 2009</b>		<b>PM<sub>2.5</sub> - 2009</b>
	<b>Sites de référence</b>	<b>Tous sites confondus</b>	<b>Tous sites confondus</b>
<i>rurale</i>	1	9	1
<i>périurbaine</i>	2	29	-
<i>urbaine</i>	31	129	6
<i>trafic</i>	1	40	7
<i>industrielle</i>	-	22	1
<i>observation spécifique</i>	-	1	-
<b>Total 2009</b>	35*	230	15
<b>Total 2007</b>	39	292	PM <sub>2.5</sub> non étudiées en 2007 et 2008
<b>Total 2008</b>	41	282	

dont 34 sites équipés de TEOM/TEOM-FDMS et 1 site équipé de jauges Bêta/Bêta-RST.

**NB** : les nombres indiqués dans le Tableau 1 concernent les stations dont les caractéristiques (types de données fournies et nombres de données valides) répondent aux besoins de notre travail. Ils ne représentent pas la totalité des stations de mesure des PM<sub>10</sub> et PM<sub>2.5</sub> opérationnelles en 2007, 2008, et 2009.

### 3.1.3 LIMITES

- En ce qui concerne les PM<sub>10</sub>, les effectifs de l'année 2009 pris en compte dans les calculs sont inférieurs à ceux des années précédentes (Tableau 1). Cette diminution s'explique par l'abandon progressif de la mesure par TEOM ou jauge Bêta au profit de la mesure par TEOM-FDMS ou jauge Bêta-RST. Ainsi, un certain nombre de stations qui, en 2007 et 2008, fournissaient simultanément des données de PM<sub>10</sub> non volatiles et de PM<sub>10</sub> (mesure de référence ou mesure ajustée) ne délivrent plus, à partir de 2009, que des données de PM<sub>10</sub> (mesure de référence, cf. §3.1.1). Ces stations ne sont donc pas incluses dans la présente étude qui porte précisément sur les différences entre concentrations non volatiles et concentrations totales.
- De la même façon, par suite de l'évolution de la surveillance (cf. 1.1.1), les sites de mesure recensés dans la BDQA pour lesquels coexistent, sur au moins 75% de l'année 2009, des données de PM<sub>2.5</sub> non volatiles et de PM<sub>2.5</sub>, sont en petit nombre (une quinzaine). Cette faiblesse restreint la portée des résultats qui seront obtenus pour les PM<sub>2.5</sub>.

## 3.2 COMPARAISON ENTRE LES FRACTIONS VOLATILE ET NON VOLATILE DES PM<sub>10</sub>

Cette comparaison se limite aux PM<sub>10</sub>, la fraction volatile des PM<sub>2.5</sub> n'étant pas spécifiquement mesurée.

### 3.2.1 RATIO FRACTION VOLATILE / FRACTION NON VOLATILE

La fraction volatile contribue significativement à la concentration totale. En moyenne sur les sites de référence considérés (stations du Tableau 1), le rapport moyen annuel *fraction volatile/fraction non volatile* s'élève à 40% en 2009 (soit une proportion de particules volatiles égale à 29% des particules totales). Les rapports moyens saisonniers présentent en outre un profil annuel marqué : la part relative des particules volatiles, maximale en hiver, diminue au cours du printemps, atteint son minimum en été et remonte en automne (Tableau 2).

Tableau 2 : Moyenne sur les sites de référence des rapports moyens annuels ou saisonniers calculés par station **entre fraction volatile et fraction non volatile (delta/ PM<sub>10</sub> non volatiles)**. En italique, entre parenthèses : les rapports moyens *PM<sub>10</sub>/delta* et *PM<sub>10</sub>/PM<sub>10</sub> non volatiles* correspondants.

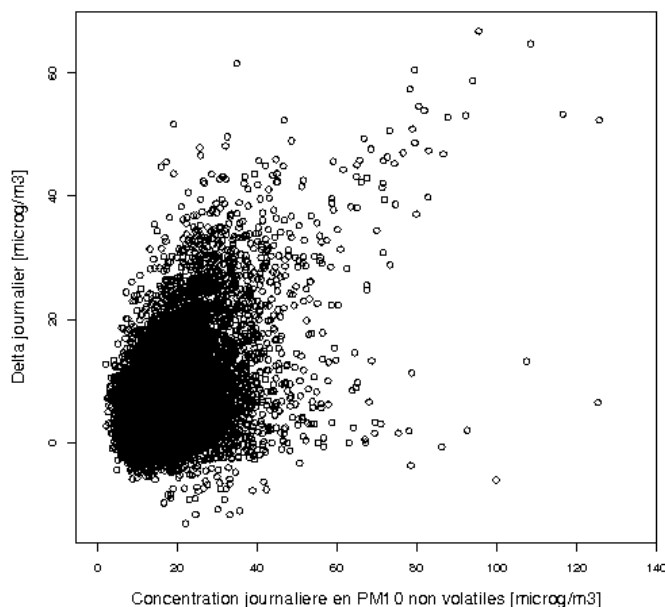
	Année	Jan.-fév.-mars	Avr.-mai-juin	Juil.-août-sept.	Oct.-nov.déc.
2007	0,31 <i>(4,23; 1,31)</i>	0,31 <i>(4,23; 1,31)</i>	0,25 <i>(5,00 1,25)</i>	0,17 <i>(6,88; 1,17)</i>	0,45 <i>(3,22; 1,45)</i>
2008	0,36 <i>(3,78; 1,36)</i>	0,42 <i>(3,38; 1,42)</i>	0,30 <i>(4,33; 1,30)</i>	0,27 <i>(4,70; 1,27)</i>	0,44 <i>(3,27; 1,44)</i>
2009	0,40 <i>(3,50; 1,40)</i>	0,58 <i>(2,72; 1,58)</i>	0,38 <i>(3,63; 1,38)</i>	0,27 <i>(4,70; 1,27)</i>	0,36 <i>(3,78; 1,36)</i>

Les variations saisonnières sur l'année 2009 s'accordent avec les tendances observées les années précédentes. Toutefois, les statistiques de 2009 diffèrent sensiblement des valeurs obtenues en 2007 et 2008 : en hiver et au printemps, la proportion de particules volatiles est plus élevée qu'en 2007 et 2008, en automne elle est plus faible. Cette proportion élevée de particules volatiles ne semble pas liée à une brève période mais se vérifie pour chaque mois de janvier à avril, avec un pic en janvier-février et une nette diminution à partir de mai. Elle n'est pas non plus le fait de quelques stations spécifiques qui influenceraient la moyenne, puisque les quantiles de tous ordres révèlent le même phénomène.

Les valeurs printanières peuvent être imputées aux épisodes de nitrate d'ammonium survenus en mars-avril 2009. Les valeurs hivernales sont probablement dues aux températures froides relevées cette année-là, situation propice à une condensation accrue de nitrate d'ammonium et d'espèces organiques semi-volatiles (émises par exemple par le chauffage au bois) en phase particulaire. D'après les données de mesure du programme CARA, les espèces organiques ont contribué de manière significative aux concentrations de PM<sub>10</sub> lors des épisodes de janvier 2009 (Bessagnet, 2009).

### 3.2.2 DISTRIBUTION FREQUENTIELLE DE LA FRACTION VOLATILE

La variable *delta* n'est pas liée linéairement à la fraction non volatile des PM<sub>10</sub> (Figure 1).



*Figure 1 : Représentation du delta en fonction de la concentration de PM<sub>10</sub> non volatiles. Année 2009. Tous sites de référence et toutes journées confondues.*

La Figure 2 représente, pour l'année 2009, le diagramme des fréquences de la variable delta, pour différentes gammes de concentrations de PM<sub>10</sub> non volatiles.

Dans la gamme 0-30  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , les deltas compris entre 3 et 7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  sont les plus nombreux, la valeur du mode augmentant avec la concentration de PM<sub>10</sub> non volatiles.

Au-delà de 30  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , le nombre d'occurrences d'une valeur de delta ne présente pas de maximum marqué. Il se révèle peu dépendant de delta, oscillant entre des valeurs faibles et d'autres très élevées, supérieures à 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

On observe des deltas négatifs, compris entre 0 et -10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , en nombre d'autant plus faible que leur valeur absolue est plus grande. Ces deltas négatifs s'expliquent principalement par:

- le biais du TEOM (fonction de calibration intégrée dans le logiciel du TEOM utilisé sans FDMS),

- l'incertitude de mesure, surtout pour les faibles concentrations. Cette incertitude peut être calculée pour les particules selon le guide pratique rédigé à cet effet (Macé et al. 2009), ou au moyen d'exercices d'intercomparaison (Marlière, 2009). Dans l'attente de règles de validation harmonisées, chaque association fixe actuellement sa propre règle. Des suggestions de traitement des mesures négatives sont indiquées dans le guide LCSQA 2010 d'utilisation du TEOM-FDMS (Favez et Ustache, 2010).

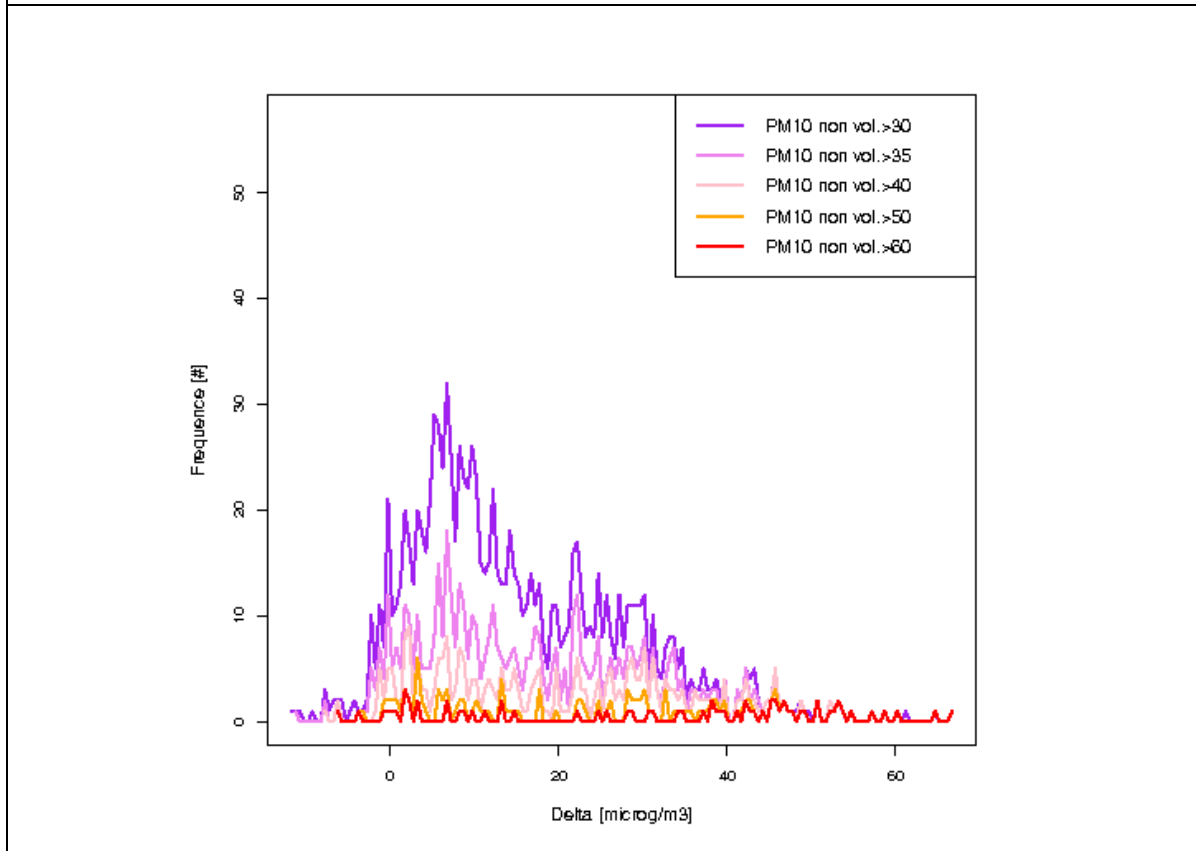
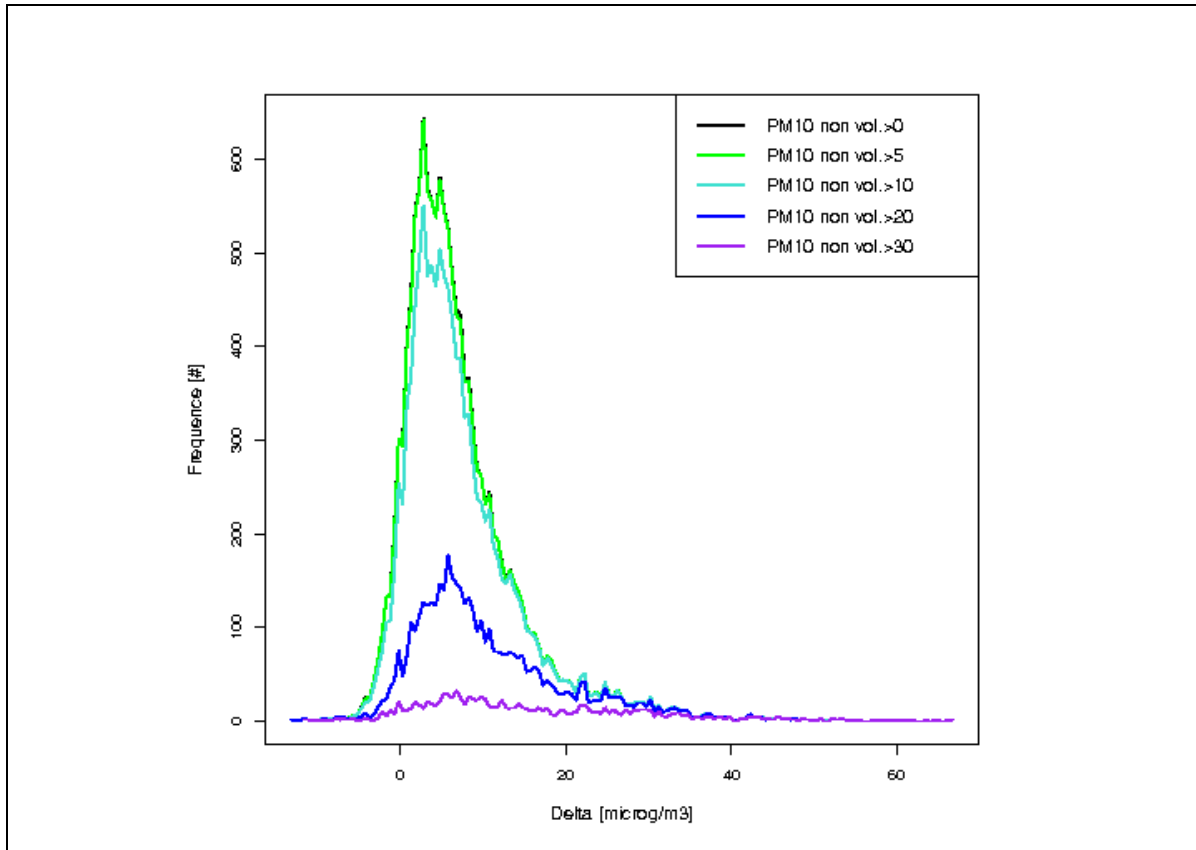


Figure 2 : Répartition des deltas pour différentes gammes de concentration de PM<sub>10</sub> non volatiles. Année 2009.

### **3.3 BILAN DES DEPASSEMENTS A L'ECHELLE DE LA FRANCE**

#### **3.3.1 PM<sub>10</sub>**

Les statistiques relatives aux moyennes annuelles et aux dépassements de valeurs limites sont indiquées dans le Tableau 3 (sites de référence) et le Tableau 4 (ensemble des sites). Le Tableau 5 fournit ces mêmes statistiques par typologie de station.

En moyenne sur les sites de référence, la prise en compte de la fraction volatile des particules augmente la concentration moyenne annuelle d'environ 7 µg/m<sup>3</sup>. Cette augmentation est légèrement supérieure à celle des années précédentes, qui était d'environ 6 µg/m<sup>3</sup>. Le nombre de dépassements du seuil journalier de 50 µg/m<sup>3</sup> croît lui aussi sensiblement, même s'il reste inférieur à 35 pour la plupart des sites de référence.

En moyenne sur l'ensemble des stations, l'ajustement par ajout d'un delta accroît la moyenne annuelle d'environ 8 µg/m<sup>3</sup>. Ce résultat ne semble pas dépendre de la typologie des stations, ce qui est cohérent avec la pratique : la plupart des sites de référence sont des sites de fond ; en général, ils servent à ajuster les données des stations environnantes, quelle que soit la typologie de ces dernières. Comme pour les sites de référence, les statistiques portant sur les dépassements du seuil journalier se révèlent très sensibles à l'ajustement. Plus d'une trentaine de stations voient ainsi leur statut défavorablement modifié (la valeur limite n'y est plus respectée : le nombre annuel de dépassements du seuil de 50 µg/m<sup>3</sup> devient supérieur à 35).



*Tableau 3 : Statistiques relatives aux moyennes annuelles et aux dépassements de valeurs limites pour les PM<sub>10</sub> en France, sur l'année 2009. Valeurs calculées sur 35 stations de référence. Toutes typologies confondues.*

<b>2009</b>	<b>PM<sub>10</sub> non volatiles</b>	<b>PM<sub>10</sub></b>
Moyenne des concentrations moyennes annuelles (µg.m <sup>-3</sup> )	18.4	25.5
Médiane des concentrations moyennes annuelles (µg.m <sup>-3</sup> )	18.1	26.0
Nombre de stations dont la moyenne annuelle (après arrondi) est strictement supérieure à 40 µg.m <sup>-3</sup>	0	0
Médiane des nombres de dépassements du seuil journalier de 50 µg.m <sup>-3</sup>	2	14
Maximum des nombres de dépassements du seuil journalier de 50 µg.m <sup>-3</sup>	28	51
Nombre de stations présentant plus de 35 dépassements du seuil journalier de 50 µg.m <sup>-3</sup>	0	4

*Tableau 4 : Statistiques relatives aux moyennes annuelles et aux dépassements de valeurs limites pour les PM<sub>10</sub> en France, sur l'année 2009. Valeurs calculées sur 230 stations. Toutes typologies confondues.*

<b>2009</b>	<b>PM<sub>10</sub> non volatiles</b>	<b>PM<sub>10</sub></b>
Moyenne des concentrations moyennes annuelles (µg.m <sup>-3</sup> )	19.2	27.2
Médiane des concentrations moyennes annuelles (µg.m <sup>-3</sup> )	17.9	26.7
Nombre de stations dont la moyenne annuelle (après arrondi) est strictement supérieure à 40 µg.m <sup>-3</sup>	2	7
Médiane des nombres de dépassements du seuil journalier de 50 µg.m <sup>-3</sup>	2	19
Maximum des nombres de dépassements du seuil journalier de 50 µg.m <sup>-3*</sup>	153	222
Nombre de stations présentant plus de 35 dépassements du seuil journalier de 50 µg.m <sup>-3</sup>	3	36

\* site de trafic AIRPARIF (A1 – Saint-Denis)

Le Tableau 5 présente les statistiques de dépassements pour les catégories de sites suivantes :

- Stations rurales : rurales régionales et nationales
- Stations urbaines : urbaines et périurbaines
- Stations de trafic
- Stations de proximité industrielle : industrielles et observations spécifiques

Afin de disposer d'un effectif de données suffisant dans chaque catégorie, ce bilan est établi avec l'ensemble des stations, soient les 230 stations retenues pour l'année 2009.

*Tableau 5 : Détail par typologie des statistiques relatives aux moyennes annuelles et aux dépassements de valeurs limites pour les PM<sub>10</sub> en France. Valeurs calculées avec les données des 230 stations sélectionnées pour 2009.*

2009	Effectif par typologie	PM <sub>10</sub> non volatiles	PM <sub>10</sub>
<b>Moyenne des concentrations moyennes annuelles (µg.m<sup>-3</sup>)</b>			
Stations rurales	9	14,7	22,9
Stations urbaines	158	17,9	26,1
Stations de trafic	40	25,0	32,6
Stations industrielles et stations d'observation spécifique	23	19,4	27,0
<b>Nombre de stations dont la moyenne annuelle est supérieure à 40 µg.m<sup>-3</sup></b>			
Stations rurales	9	0	0
Stations urbaines	158	0	0
Stations de trafic	40	2	7
Stations industrielles et stations d'observation spécifique	23	0	0
<b>Nombre de stations présentant plus de 35 dépassements du seuil journalier de 50 µg.m<sup>-3</sup></b>			
Stations rurales	9	0	0
Stations urbaines	158	0	15
Stations de trafic	40	3	17
Stations industrielles et stations d'observation spécifique	23	0	4

### 3.3.2 PM<sub>2.5</sub>

L'influence de la fraction volatile sur les concentrations moyennes est similaire à l'effet constaté pour les PM<sub>10</sub>. Elle entraîne en outre un non respect de la valeur maximale admissible en matière d'exposition (20 µg/m<sup>3</sup>, Décret du 21 octobre 2010) pour 7 stations supplémentaires (de diverses typologies) et un franchissement de la valeur limite annuelle (25 µg.m<sup>-3</sup>) pour deux stations de trafic.

*Tableau 6 : Statistiques relatives aux moyennes annuelles et aux dépassements de valeurs limites pour les PM<sub>2.5</sub> en France, sur l'année 2009. Valeurs calculées sur 15 stations. Toutes typologies.*

2009	PM <sub>2.5</sub> non volatiles	PM <sub>2.5</sub>
Moyenne des concentrations moyennes annuelles (µg.m <sup>-3</sup> )	13.2	21.3
Médiane des concentrations moyennes annuelles (µg.m <sup>-3</sup> )	12.4	21.5
Nombre de stations dont la moyenne annuelle (après arrondi) est strictement supérieure à 29 µg.m <sup>-3</sup> (VL avec marge de dépassement pour 2010)	0	1 <sup>a</sup>
Nombre de stations dont la moyenne annuelle (après arrondi) est strictement supérieure à 25 µg.m <sup>-3</sup> (VL)	0	2 <sup>a</sup>
Nombre de stations dont la moyenne annuelle (après arrondi) est strictement supérieure à 20 µg.m <sup>-3</sup> (VC)	1 <sup>a</sup>	8 <sup>b</sup>

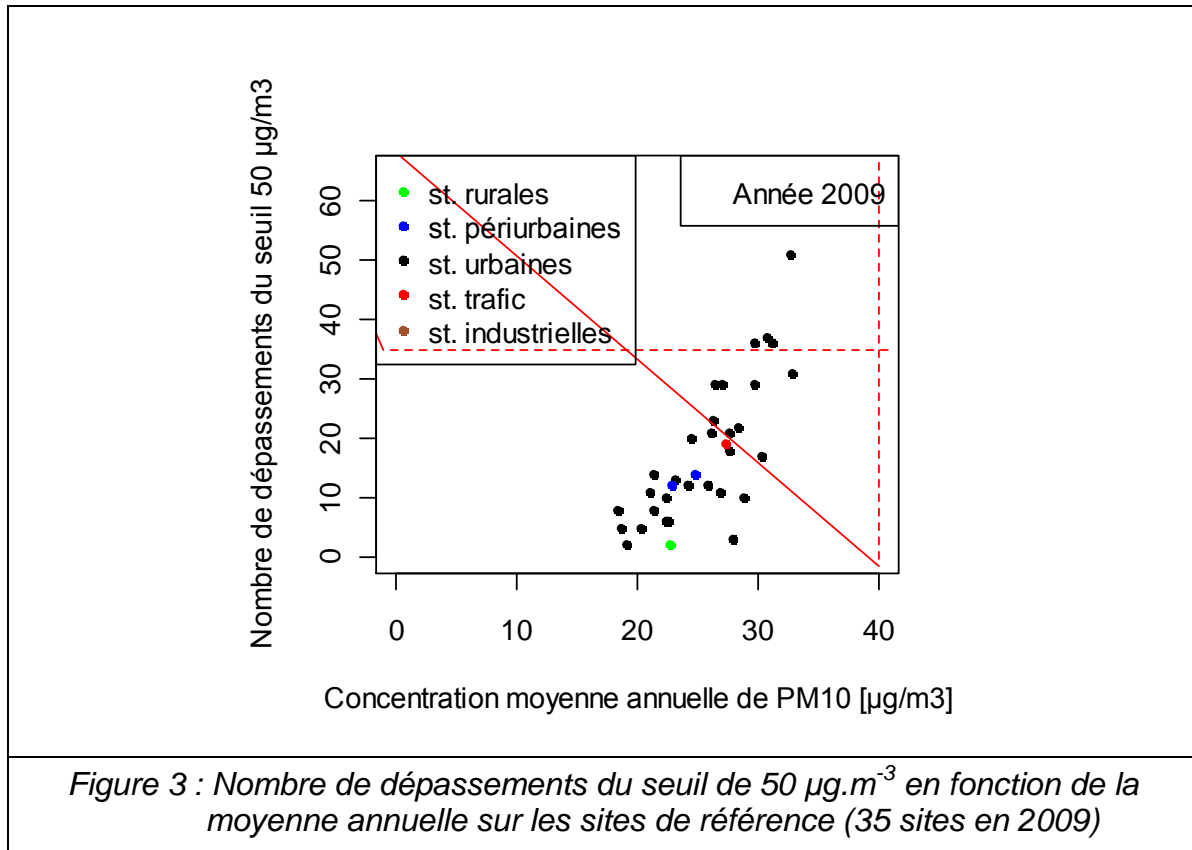
<sup>a</sup> stations de trafic

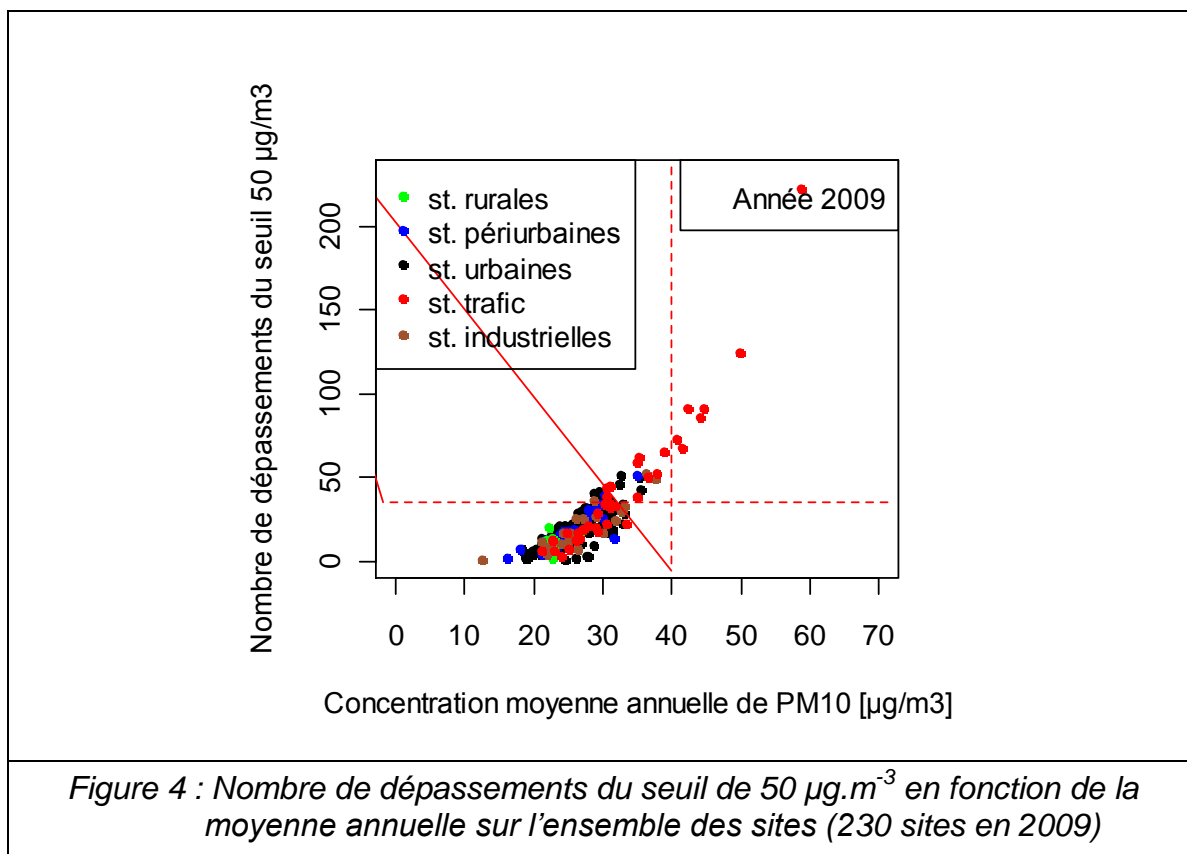
<sup>b</sup> 5 stations de trafic (dont les 2 ci-dessus), 2 stations urbaines, 1 station industrielle

### 3.4 RELATION ENTRE LE NOMBRE DE DEPASSEMENTS DU SEUIL JOURNALIER DE 50 µg.m<sup>-3</sup> ET LA MOYENNE ANNUELLE (PM<sub>10</sub>)

Les graphiques suivants (Figure 3, Figure 4) représentent, pour les sites de référence puis pour l'ensemble des sites, le nombre de dépassements du seuil journalier de 50 µg/m<sup>3</sup> en fonction de la concentration moyenne annuelle. Les points sont assez dispersés. Ils suivent une relation croissante mais non linéaire.

Tous les sites pour lesquels la concentration moyenne annuelle est supérieure à la valeur limite de  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ont également enregistré plus de 35 dépassements du seuil journalier (de 68 à 222 dépassements). Il s'agit de sites de proximité routière. La réciproque est fautive : sur les sites qui totalisent plus de 35 dépassements du seuil journalier, la moyenne annuelle varie entre 28 et  $59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Ces résultats concordent avec ceux des années précédentes. La valeur limite portant sur les concentrations journalières apparaît la plus contraignante.





#### 4. COHERENCE SPATIALE DE L'AJUSTEMENT

En complément du Tableau 1, le tableau de l'annexe 2 fournit la liste détaillée des sites de référence recensés pour l'année 2009.

##### 4.1 DISTRIBUTION SPATIALE ANNUELLE ET SAISONNIERE DES DELTAS

La figure suivante (Figure 5) représente les deltas moyens annuels mesurés en 2009. Les cartes par trimestre sont jointes en annexe III. **Les sites dont la proportion de deltas valides sur la période considérée est inférieure à 75% ne sont pas pris en compte dans les statistiques.**

Les figures établies en 2007 et 2008 sont également présentées pour rappel et comparaison.

Delta, moyenne sur la periode : annee 2009

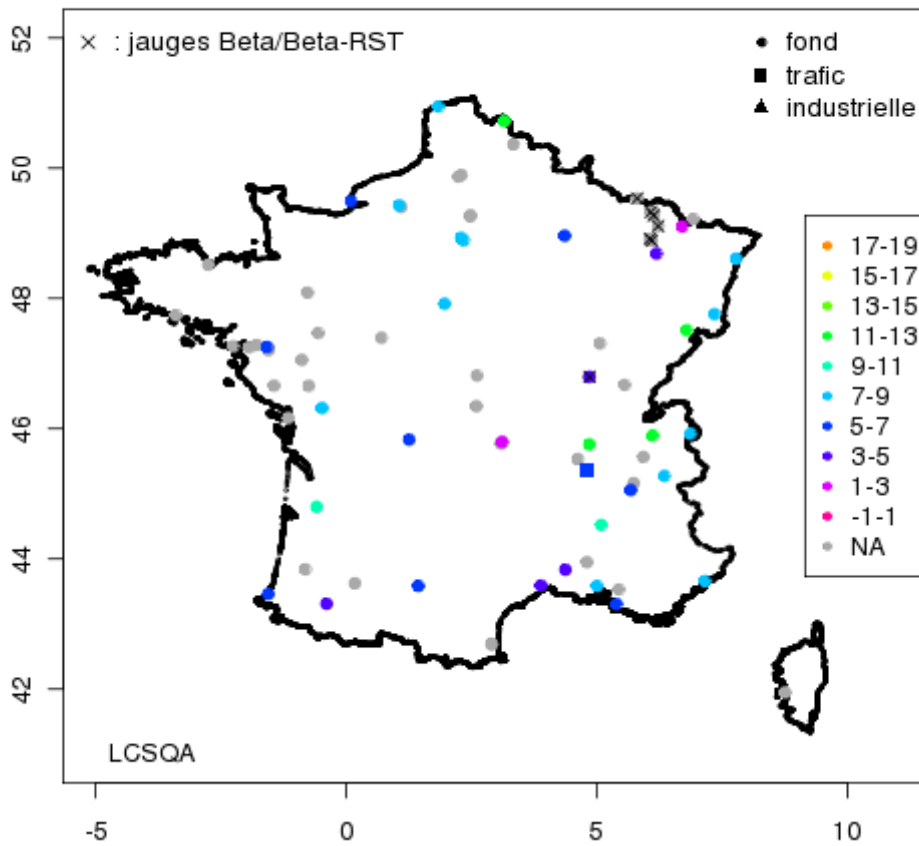


Figure 5: Deltas moyens annuels sur les sites de référence. Année 2009.

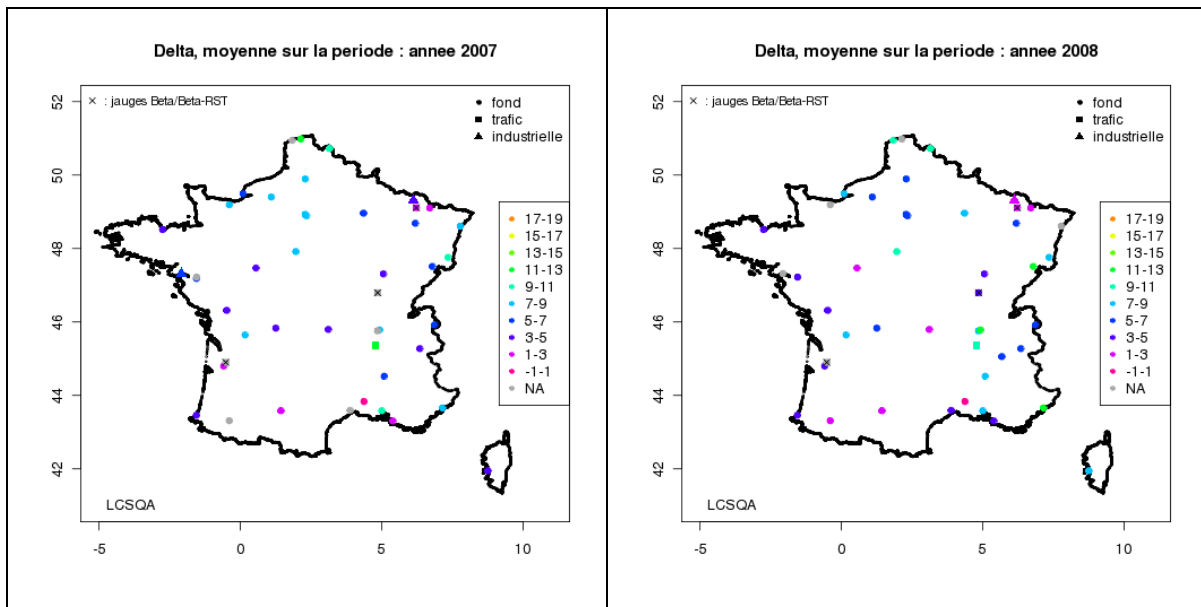


Figure 6: Deltas moyens annuels sur les sites de référence. Années 2007 et 2008.

NA : stations figurant dans la liste des sites de référence mais pour lesquelles la proportion de deltas valides sur la période considérée est inférieure à 75%

Comme les années précédentes, les cartes moyennes par année et par saison montrent une relative homogénéité du delta dans le quart nord-nord-ouest de la France. L'Est de la France, de la Lorraine à la région PACA, se distingue par une plus grande variabilité du delta moyen. Celle-ci pourrait notamment s'expliquer par l'influence du relief à laquelle s'ajoutent, en région PACA, les effets côtiers.

D'un point de vue spatial, les valeurs les plus élevées du delta moyen annuel sont mesurées dans le Nord, en Franche-Comté et en Rhône-Alpes (Tableau 7). Ces résultats sont cohérents avec ceux des années passées. La répartition du delta sur la France montre cependant quelques différences par rapport à 2007 et 2008. On note ainsi une atténuation du gradient entre le nord-nord-ouest et le quart sud-ouest de la France où l'on observe une hausse relative du delta. Des conditions météorologiques favorables à la condensation d'espèces semi-volatiles (notamment un hiver froid), comme il est mentionné au paragraphe 3.2.1, pourraient en être la cause.

D'un point de vue temporel, les deltas moyens saisonniers (cf. annexe III) atteignent leur maximum au premier trimestre, période marquée en 2009 par des épisodes de particules, et leur minimum en été. En 2007 et 2008, les maximums et minimums sur la plupart des stations étaient respectivement atteints en automne et en été.

Ces différences inter-saisonniers et interannuelles indiquent que les deltas mesurés ont des origines diverses et résultent de contributions variables dans le temps. Elles ne permettent pas de tirer de règle générale sur l'impact de l'ajustement selon la saison. S'agissant de l'été, il est toutefois possible de conclure à un impact moindre (hors situation exceptionnelle). La faiblesse des deltas estivaux est certainement liée à la hausse saisonnière des températures qui, favorisant la volatilisation du nitrate d'ammonium, rendent ce composé moins abondant en phase particulaire.

*Tableau 7 : Les cinq deltas moyens annuels les plus élevés. Année 2009.*

<b>Code</b>	<b>AASQA</b>	<b>Typologie</b>	<b>Moyenne annuelle</b>
11027	ATMO NPdeC	urbaine	12.8
13007	ATMO FC	urbaine	12.6
33201	AIR APS	urbaine	12.0
20062	ATMO Rh-A	urbaine	12.0
36005	ATMO Rh-A	rurale régionale	10.4

## 4.2 ETUDE DE CORRELATION DES DELTAS ENTRE LES STATIONS DE REFERENCE

Cette partie a pour objet de hiérarchiser la cohérence spatiale du delta selon des zones géographiques.

### 4.2.1 METHODE

L'objectif n'est pas d'analyser précisément la variabilité spatiale du delta mais de la caractériser de manière relative. La méthodologie utilisée en 2008 et 2009 est mise en œuvre à cette fin.

Deux critères, choisis pour leur efficacité et leur facilité d'interprétation, sont considérés : la corrélation et l'écart moyen\* entre les valeurs journalières de delta mesurées par les différents sites de référence. Le premier critère sert à évaluer si deux séries de deltas varient de façon concordante ; le second, si ces séries sont proches en valeur.

Pour chaque station de référence, corrélation et écart moyen sont calculés avec chacun des autres sites et représentés en fonction de la distance.

$$* \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\Delta_i^{Site1} - \Delta_i^{Site2}| \text{ avec } i=1 \dots 365 \text{ ou } 366.$$

La hiérarchisation repose également sur l'examen des séries temporelles de deltas.

Pour cette partie, le critère de sélection des stations a été assoupli : ont été prises en compte les **stations disposant simultanément de données valides de PM<sub>10</sub> non volatiles et de PM<sub>10</sub> sur au moins un tiers de l'année.**

### 4.2.2 RESULTATS

Si elle ne permet pas d'en affiner les conclusions, à cause du nombre décroissant de stations de référence, cette étude confirme l'analyse réalisée en 2008 et 2009 (Bessagnet et al., 2008 ; Malherbe et Bessagnet , 2009).

Elle met en évidence :

- un ensemble homogène comprenant la Normandie, la Picardie et l'Île-de-France (Figure 7). En 2009, cet ensemble peut être également étendu à la région Centre et aux régions de l'Ouest (Bretagne, Pays de Loire).
- l'hétérogénéité marquée du delta sur le Sud-Est de la France (Languedoc-Roussillon, PACA) (Figure 8).



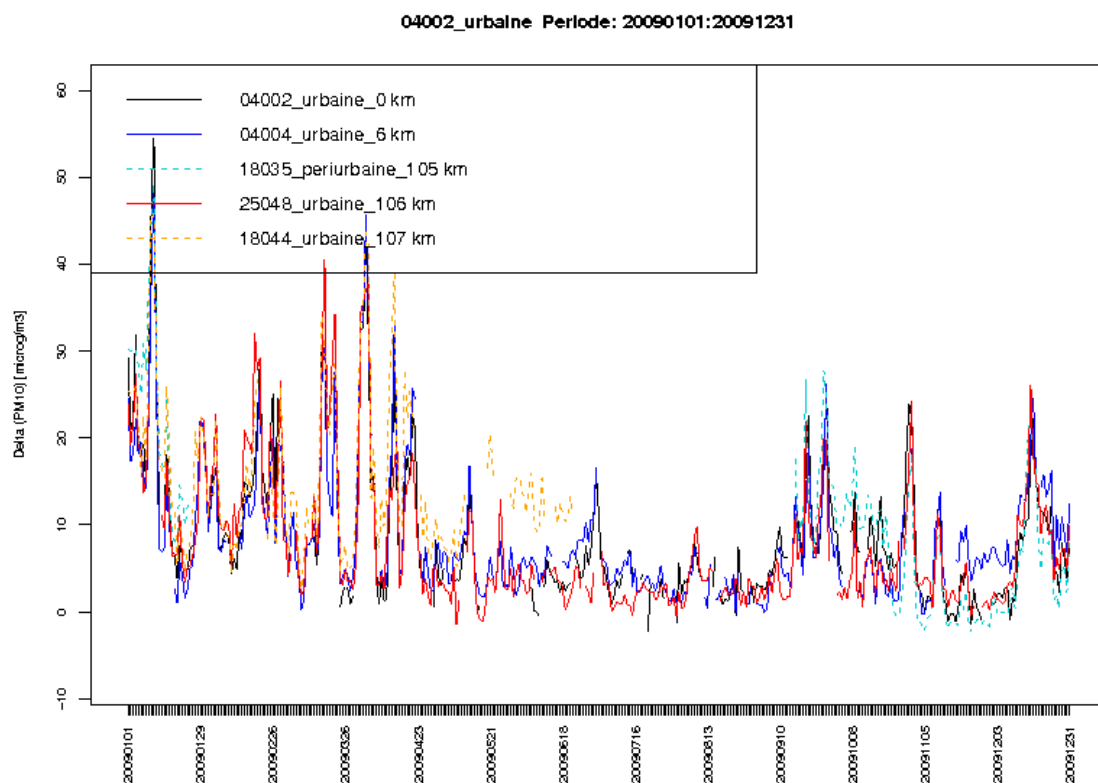


Figure 7 : Delta mesuré sur l'année 2009 par la station urbaine 04002 (Ile-de-France) et par les quatre stations les plus proches.

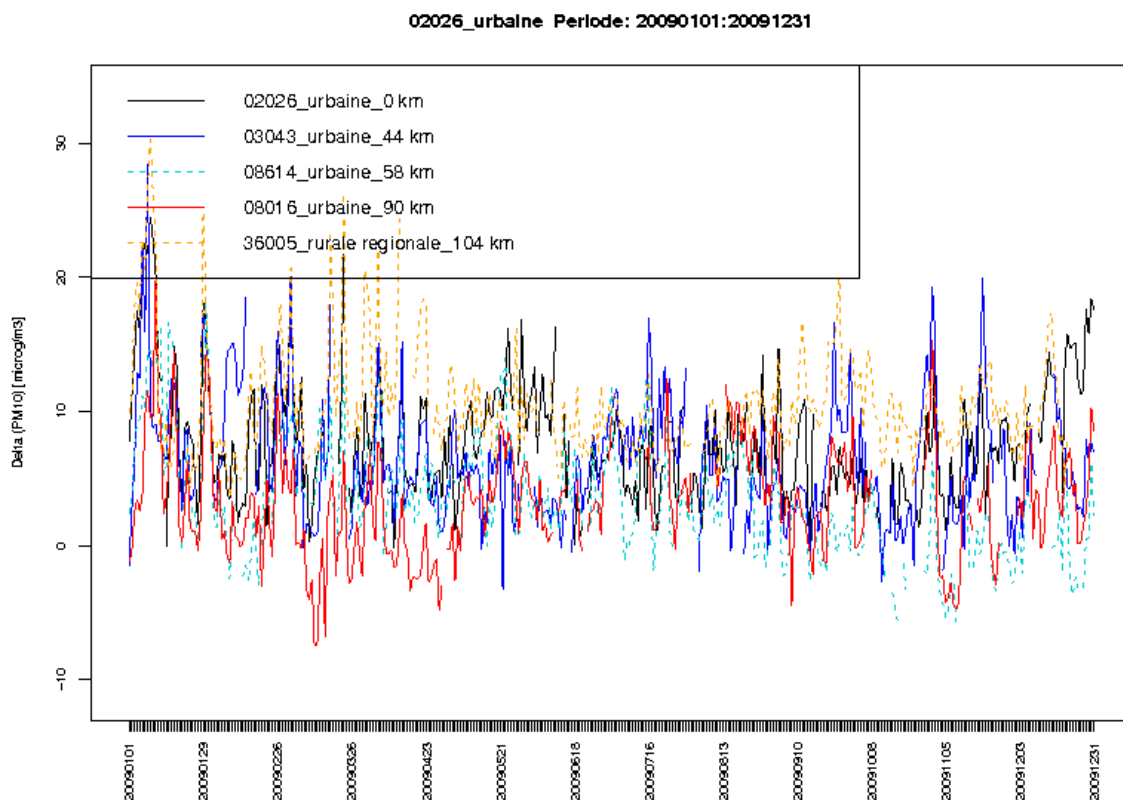


Figure 8 : Delta mesuré sur l'année 2009 par la station urbaine 02026 (PACA) et par les quatre stations les plus proches. Année 2009.

Les autres régions s'ordonnent moins aisément. Toutes montrent des hétérogénéités, avec des différences sensibles entre certaines stations et des similarités plus ou moins prononcées entre d'autres. Par exemple, confirmant les observations des années précédentes, le delta mesuré à Montbéliard (station urbaine 13007) se révèle relativement bien corrélé aux deltas mesurés à Strasbourg et Mulhouse (stations urbaines 16029 et 16057) mais il leur est systématiquement supérieur. Dans certaines zones, notamment le Sud-Ouest, la faible densité de stations de référence ne permet pas de préciser si les hétérogénéités constatées persistent à plus petite échelle.

Ces résultats sont illustrés par des figures complémentaires fournies en annexe (Annexe IV, Figure 14 à Figure 39)

## Remarques

### **Influence du type de mesure : TEOM-TEOM FDMS / Jauge Bêta-Bêta RST**

Les calculs effectués sur les années 2007 et 2008 ont montré des disparités entre les sites équipés de jauges Bêta (01012 en Lorraine, 32014 en Bourgogne) et les sites équipés de TEOM. Les deltas mesurés avec un couple Bêta/Bêta-RST apparaissent, dans l'ensemble, moins variables que les deltas des stations voisines et plus faibles en cas de pic. Ces différences persistent en 2009 (sites 01012 et 32014, Annexe IV, Figure 40 à Figure 43). Leur origine et le rôle joué ou non par le type d'équipement pourront faire l'objet d'une analyse complémentaire, notamment à la lumière des résultats du programme QAP-PM10 du JRC-AQUILA (campagne européenne d'assurance et de contrôle qualité sur la mesure des particules, rapport à paraître), qui indiquent une possible sous-estimation de la fraction semi-volatile par mesure MP101M-RST.

## **5. UTILISATION DU MODELE CHIMERE**

### **5.1 MISE A JOUR DE LA METHODE DE CORRECTION**

La méthode consiste à ajouter aux mesures réalisées par TEOM ou jauge Bêta la composante *nitrate d'ammonium* ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) déterminée par le modèle CHIMERE et de combler le biais restant par une composante résiduelle, proportionnelle à la concentration en espèces non volatiles.

Il se révèle en effet que la fraction volatile des particules n'est pas toujours le seul fait du nitrate d'ammonium. Des mesures sur filtres ont montré récemment que d'autres composés, comme les espèces organiques (primaires et secondaires), pouvaient être également évaporés lors de la mesure de  $\text{PM}_{10}$  par TEOM (Bessagnet, 2009 ; Favez et al., 2007).

La méthodologie contient ainsi deux types de correction par rapport à la concentration dite « non volatile »  $C_{nv}$  :

- Ajout de la composante *nitrate d'ammonium* donnée par le modèle ;
- Correction complémentaire par rapport à la concentration *non volatile*, censée représenter les autres composés volatilisés lors de la mesure.

A une station donnée, la concentration non volatile  $C_{nv}$  est définie comme la concentration mesurée par jauge Bêta ou par TEOM. La méthode est ici sensiblement différente de celle qui a été présentée dans le rapport précédent (2009) et qui traitait différemment les concentrations issues des TEOM et des jauges Bêta.

La valeur de concentration de  $PM_{10}$  corrigée, notée  $C_{ajustée}$ , s'écrit donc :

$$C_{ajustée} = C_{nv} + C_v$$

avec,

$$C_v = [NH_4NO_3]_{modèle} + [résidu]$$

$C_v$  représentant la concentration en  $PM_{10}$  volatile.

L'hypothèse est que le résidu volatil est une fonction linéaire de  $C_{nv}$  :

$$[résidu] = \beta \cdot C_{nv}$$

Finalement, il vient :

$$C_{ajustée} = [NH_4NO_3]_{modèle} + \frac{\alpha}{(1 + \beta)} \cdot C_{nv}$$

Le coefficient  $\alpha$  est déterminé sur une période de référence, par AASQA, de telle sorte qu'il annule le biais systématique résiduel sur la période, après application de la correction « nitrate d'ammonium du modèle » à la concentration non volatile.

Un coefficient  $\alpha$  strictement inférieur à 1 (soit  $\beta < 0$ ) signifie que la correction apportée par la composante *nitrate d'ammonium* du modèle est trop élevée, autrement dit que les concentrations de nitrate d'ammonium simulées CHIMERE sont supérieures aux deltas mesurés.

## 5.2 APPLICATION

Une base de données de modélisation produite avec la même version de CHIMERE [2008b] est disponible sur la période 2000-2009. Le modèle CHIMERE est décrit dans le rapport LCSQA de 2009 (Bessagnet et Malherbe, 2009).

### 5.2.1 DETERMINATION DES COEFFICIENTS $\alpha$ SUR LA PERIODE 2007-2009

Le coefficient  $\alpha$  est déterminé pour chaque AASQA, ou plus précisément pour chaque réseau de mesure (identifié par son code BDQA), grâce aux données de  $PM_{10}$  et de  $PM_{10}$  non volatiles fournies par les sites de référence sur 2007-2009 (Tableau 8 et Figure 9).

Tableau 8 : Tableau des coefficients  $\alpha$  par région

AASQA	Alpha	Nombre de données
1	0,823	856
2	1,262	773
3	1,115	785
4	1,061	1375
5	1,051	668
6	1,086	0
7	1,053	435
8	1,082	1163
9	1,203	766
10	1,172	661
11	1,151	772
12	1,036	589
13	1,315	574
14	1,044	632
15	1,295	335
16	1,157	1133
17	1,066	0
18	1,086	771
19	1,129	319
20	1,221	1094
21	1,089	218
22	0,838	533
23	1,018	1205
24	1,355	823
25	1,050	717
26	1,066	328
27	1,259	754
28	1,086	0
29	1,221	0
30	1,042	456
31	1,084	1841
32	0,985	432
33	1,294	1474
34	1,165	524
35	1,162	575
36	1,408	287
37	1,000	0
38	1,000	0
39	1,000	0
40	1,000	0
41	1,250	689
42	1,000	0

**NB :** Lorsqu'aucune donnée n'était disponible dans une région, le coefficient de la région voisine la plus proche a été choisi.

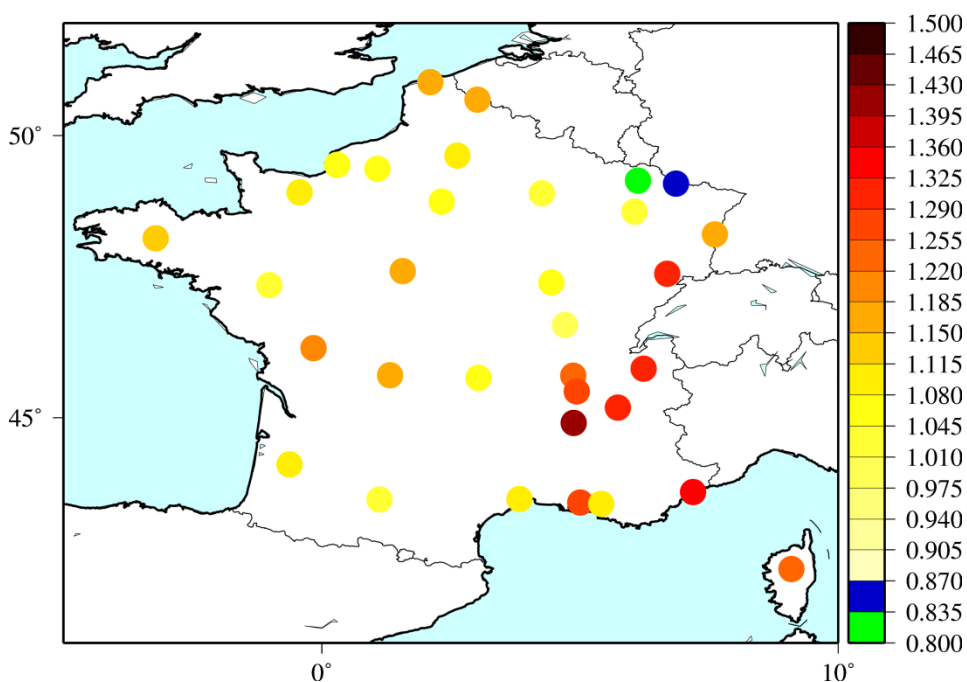


Figure 9 : Cartographie des coefficients  $\alpha$

La région Rhône-Alpes présente les coefficients de correction résiduels les plus élevés, ce qui suggère une contribution significative d'espèces organiques à la fraction volatile (chauffage au bois). Les coefficients les plus faibles (<0.9) se situent dans la partie nord de la Lorraine, indiquant, en moyenne sur cette région et sur la période de calage (2007-2009), une surestimation par CHIMERE des concentrations en nitrate d'ammonium ou une éventuelle sous-estimation du delta par la mesure<sup>7</sup>.

### 5.2.2 APPLICATION DE LA CORRECTION SUR LES ANNEES 2000 A 2006

Les coefficients de correction établis sur 2007-2009 ont été appliqués aux années 2000 à 2006 afin de corriger les données de TEOM et de jauges Bêta.

Les nombres annuels de dépassements du seuil journalier de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  ont été calculés pour chaque station et chaque année, avant et après correction (Tableau 9). Les résultats détaillés par année sont fournis en annexe de ce rapport.

<sup>7</sup> Sites équipés de couples Bêta/Bêta-RST (Metz-Thionville, point vert sur la carte) ou TEOM/TEOM-FDMS (Saint-Avold, point bleu).

Tableau 9 :  $PM_{10}$ . Impact de la correction sur les dépassements du seuil journalier de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Nombre de stations en dépassement, i.e. pour lesquelles le seuil de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  a été dépassé plus de 35 fois par an.

Année	Dépassements observés avant correction [Nombre de stations]	Dépassements prédits après correction [Nombre de stations]	Nombre total de stations	Ratio [Dépassements après correction] / [Nombre de stations]
2000	4	36	228	0,16
2001	3	37	239	0,15
2002	9	77	298	0,26
2003	19	142	323	0,44
2004	10	66	353	0,19
2005	14	62	376	0,16
2006	13	96	382	0,25

Comme on peut le noter dans le Tableau 9, le nombre de stations présentant plus de 35 dépassements par an du seuil journalier de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  augmente régulièrement avec le nombre total de stations. Toutefois, l'année 2003 se singularise par le nombre de sites en dépassement. Cette situation est le résultat de fréquents épisodes de particules survenus aussi bien en hiver (Bessagnet et al., 2005) qu'en été. Les températures exceptionnellement élevées de l'été 2003 ont probablement accru les concentrations atmosphériques d'acide nitrique et d'ammoniac, précurseurs gazeux du nitrate d'ammonium, et occasionné des épisodes inhabituels de nitrate d'ammonium. Les conséquences d'une augmentation marquée de la température sur les concentrations d'acide nitrique ont été spécifiquement constatées sur les données d'un site de fond proche de la France (une station suisse du réseau EMEP, Tableau 10). En 2003, ces données montrent un net accroissement des concentrations de nitrates totaux ( $\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$ ). En ce qui concerne l'ammoniac, certains phénomènes favorables à sa présence dans l'atmosphère, comme une évaporation du fumier par temps chaud, sont bien connus.

En outre, 2003 se distingue des autres années par de nombreux dépassements liés aux particules non volatiles (19 stations présentent plus de 35 dépassements du seuil journalier avant « correction »). Des conditions météorologiques plus stables, défavorables à la dispersion des polluants, ainsi qu'un temps plus sec, susceptible d'amplifier les phénomènes d'érosion éolienne, en sont de possibles raisons. La correction des données, dont l'un des termes consiste à multiplier la fraction non volatile par un coefficient  $\alpha$  presque partout supérieur à 1, se trouve ainsi amplifiée. On notera que le modèle de correction construit sur les années 2007 à 2009 n'est peut-être pas adapté aux situations exceptionnelles telles que l'année 2003.

Tableau 10 : Evolution des concentrations moyennes de nitrates totaux à la station de Rigi en Suisse (47° 04' 03" N, 8° 27' 50" E, Altitude : 1031 m)

Année	2000	2001	2002	<b>2003</b>	2004	2005	2006
HNO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	2,90	3,28	3,44	<b>4,07</b>	3,50	3,76	3,64

### 5.3 MISE EN RELIEF DES DELTAS (FDMS – TEOM OU JAUGE BETA) PAR RAPPORT A LA COMPOSITION DES PARTICULES

Un ensemble de stations ayant enregistré un nombre suffisant de données sur les années 2007 à 2009 a été sélectionné. Nous avons tracé pour ces stations les profils annuels simulés par CHIMERE des concentrations de nitrate d'ammonium, d'organiques secondaires et de composés primaires, que nous avons alors comparés au profil du delta observé.

Le delta observé sur les régions du Nord de la France s'explique en grande partie par les concentrations en nitrate d'ammonium avec lesquelles il est très bien corrélé (Figure 10). Notons que les valeurs de fond dans des pays limitrophes comme les Pays-Bas montrent des concentrations en nitrate d'ammonium proches de 5 à 6 µg.m<sup>-3</sup> [données d'observation EMEP]; il est donc possible que le modèle surestime les concentrations en nitrate d'ammonium, les niveaux prédits ici étant d'environ 8 à 9 µg.m<sup>-3</sup>. En été, une partie du delta pourrait être due aux organiques secondaires qui représentent moins de 2 µg m<sup>-3</sup> dans ces régions.

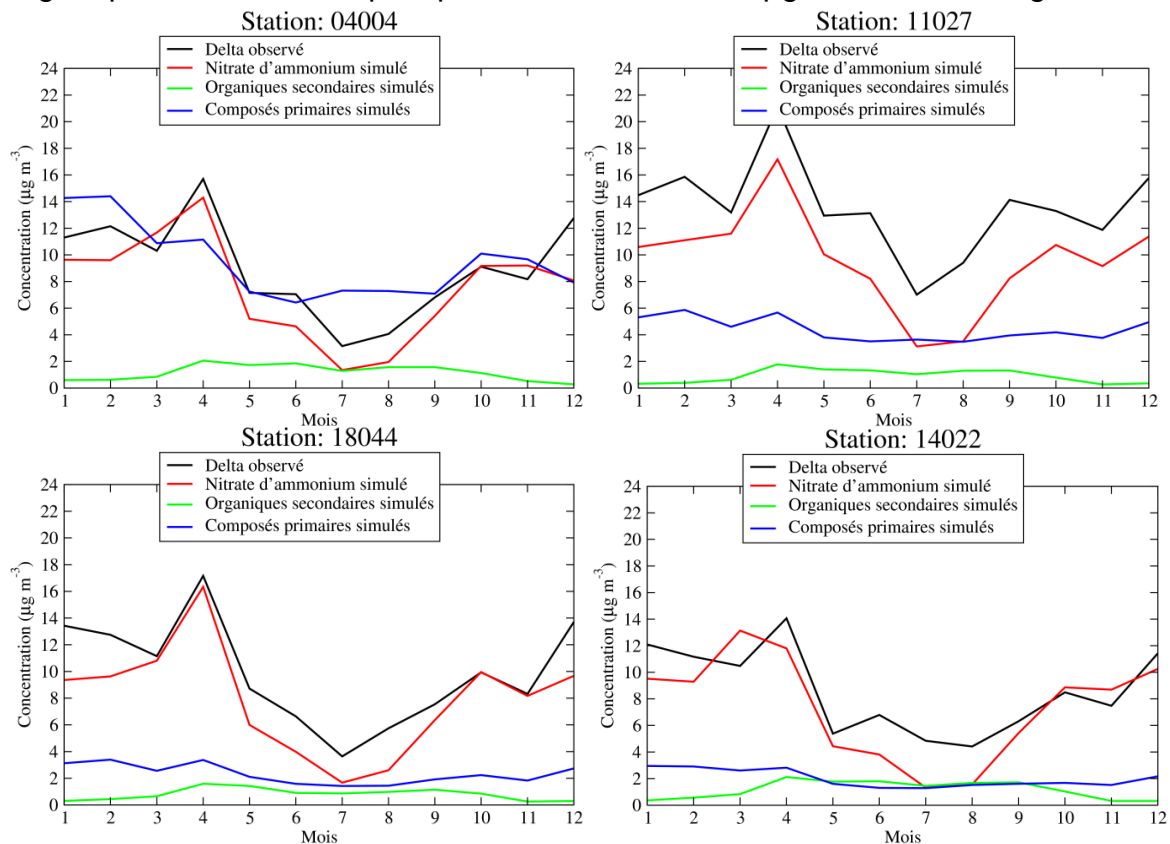


Figure 10 : Evolution annuelle des concentrations en nitrate d'ammonium, d'organiques secondaires et de composés primaires par rapport au delta observé pour les sites 04004 (Ile-de-France), 11027 (Nord), 18044 (Picardie) et 14022 (Champagne-Ardenne).

Sur les régions du Nord-Est et Est de la France, le delta observé est souvent bien corrélé avec le nitrate d'ammonium simulé, cependant en hiver, ce delta ne peut être entièrement expliqué par le nitrate d'ammonium (Figure 11). Une partie des espèces organiques primaires et secondaires pourrait également expliquer ce delta mais dans le modèle, cette composante est parfois insuffisante, nous renvoyant notamment à un problème d'inventaire d'émissions déficient en hiver (feux domestiques) ou à une mauvaise représentation de la météorologie dans ces régions.

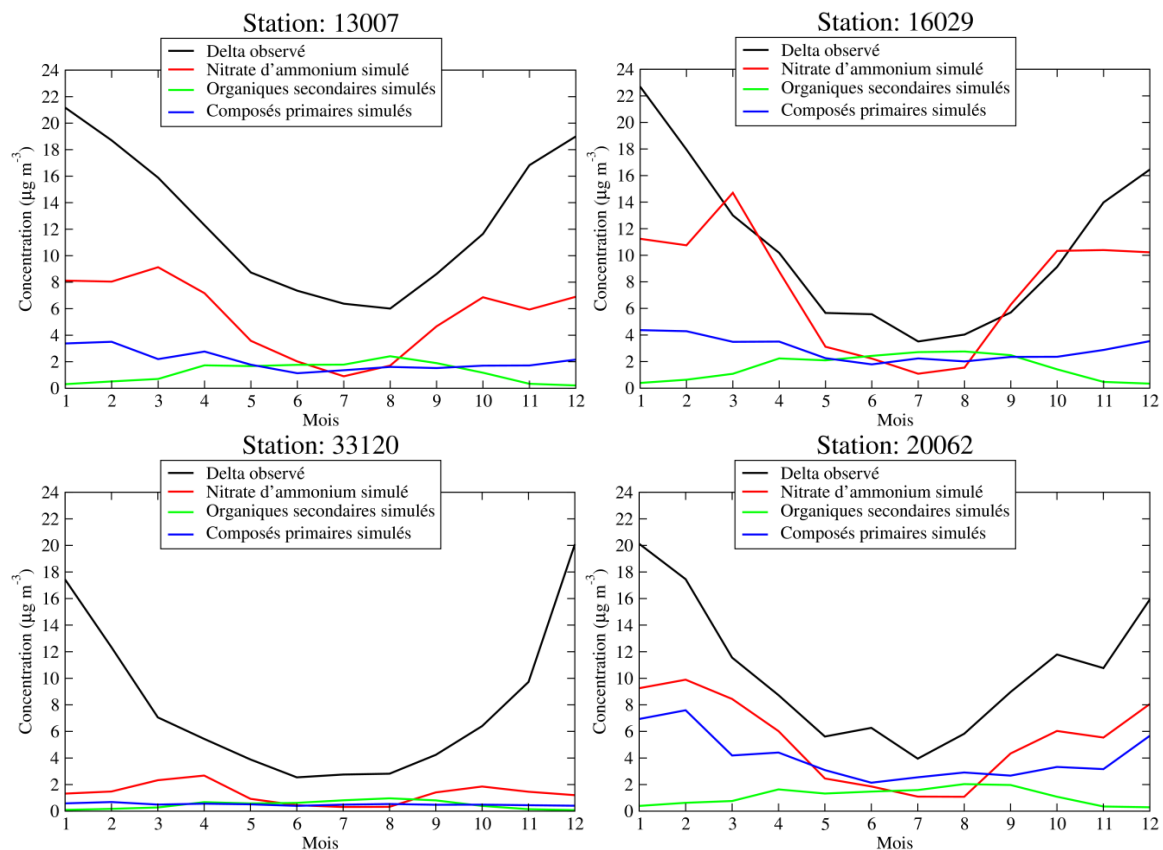


Figure 11 : Evolution annuelle des concentrations en nitrate d'ammonium, d'organiques secondaires et de composés primaires par rapport au delta observé pour les sites 13007 (Franche-Comté), 16029 (Alsace), 33120 (Rhône-Alpes) et 20062 (Rhône-Alpes).



Dans le Sud-Est de la France, les concentrations en nitrate d'ammonium expliquent difficilement le delta observé (Figure 12). La station de Corse révèle l'incapacité du modèle à recréer des niveaux suffisants de concentrations en composés primaires et secondaires qui pourraient expliquer le delta observé qui oscille entre 6 et 10  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  sur l'année.

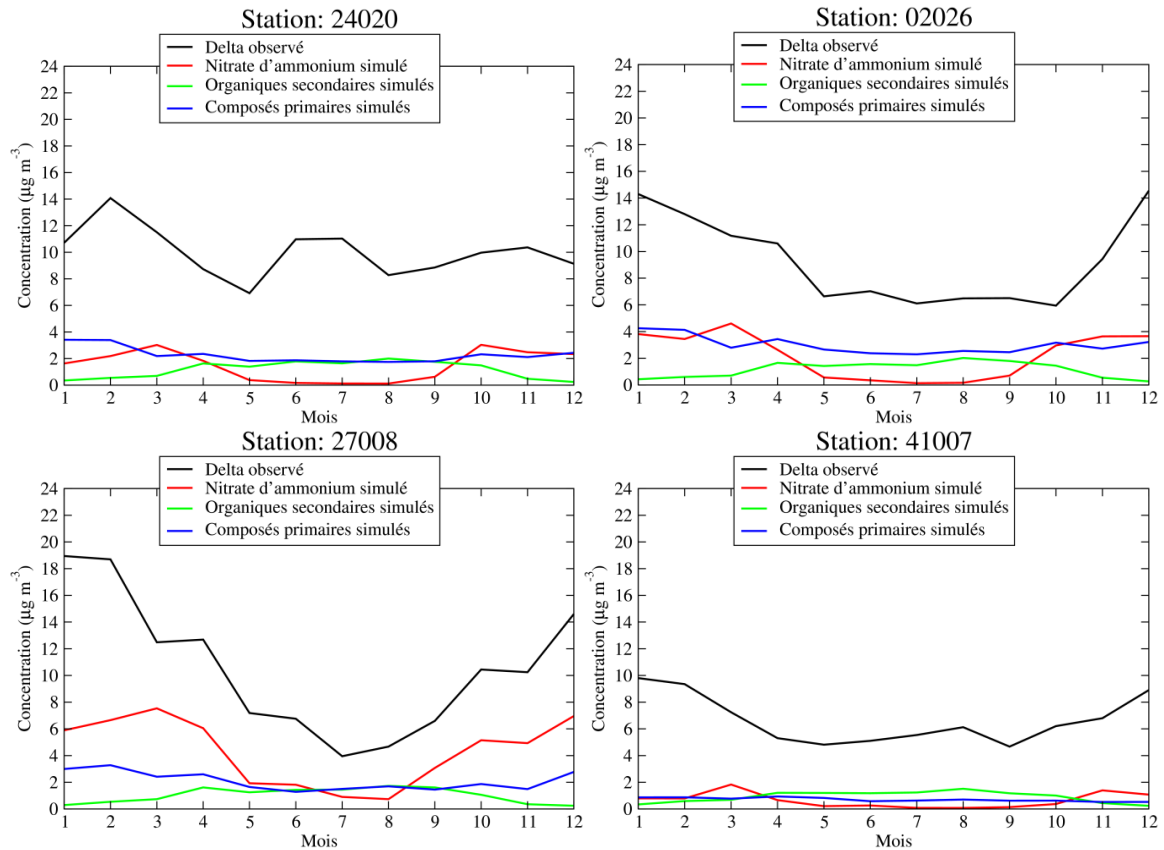


Figure 12 : Evolution annuelle des concentrations en nitrate d'ammonium, d'organiques secondaires et de composés primaires par rapport au delta observé pour les sites 24020 (PACA), 02026 (PACA), 27008 (Rhône-Alpes) et 41007 (Corse).

## **6. RECHERCHE DE CONTRIBUTIONS DE SOURCES PAR MODELISATION DETERMINISTE. SYNTHESE.**

Cette partie a pour objet de faire un point sur les différentes méthodes de recherche de contributions de sources développées et/ou opérationnelles jusqu'à aujourd'hui.

L'intégralité de ce travail est présenté en annexe VI ; en sont repris ci-après les principaux éléments.

La recherche de contributions de sources rencontre actuellement un intérêt croissant. Il suffit de faire une recherche sur [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com) avec « source apportement », « source contribution », ou bien encore « source oriented » comme mot clé, pour s'en convaincre : le nombre d'études et d'articles publiés sur le sujet depuis 2001 dépasse le millier.

Les études de sources constituent un point clé dans les politiques de réduction des émissions. L'amélioration des modèles mécanistiques de prévision de la pollution atmosphérique, comme CHIMERE, passe en outre par une meilleure compréhension de l'apport des différentes sources pour chaque polluant.

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la contribution d'une source, chacune ayant ses avantages et inconvénients. Un premier état des lieux sur les approches existantes et les projets de recherche dans ce domaine a été établi par le LCSQA en 2009 (Chiappini, 2009). Ce rapport s'est principalement attaché aux techniques statistiques telles que les analyses multivariées (analyse en composantes principales, factorisation matricielle positive...) ou les méthodes fondées sur la conservation de la masse (« chemical mass balance »). Les premières consistent à exploiter les données d'un grand nombre d'échantillons sans qu'elles requièrent une connaissance préalable des sources, les secondes peuvent se contenter d'un nombre réduit d'échantillons mais nécessitent une caractérisation détaillée des sources. Ces méthodes peuvent être combinées entre elles ou associées à des mesures spécifiques comme des mesures isotopiques ou des mesures de traceurs. En 2010, ce travail de veille s'est poursuivi (Chiappini, 2010). Il a permis d'établir un panorama des projets régionaux, nationaux et européens relatifs aux études des sources.

Le bilan annexé au présent rapport concerne exclusivement les méthodes par modélisation déterministe. Parmi ces méthodes, on distingue celles qui développent une approche mécanistique de celles qui se fondent sur l'étude d'impact, l'étude de sensibilité. Les premières sont plus complètes mais coûteuses, les secondes, plus simples à mettre en œuvre mais restreintes dans leur application du fait des hypothèses consenties.

Les études de contributions de sources portent avant tout sur des polluants primaires comme les particules de suie, mais s'étendent de plus en plus aux polluants secondaires comme l'ozone et les particules organiques secondaires. Elles cherchent souvent à distinguer l'apport de différentes sources anthropiques (trafic routier, chauffage, ), et également l'apport des conditions initiales et des conditions aux limites de la zone géographique étudiée. Comme aucune méthode ne prévaut actuellement, les études consistent souvent en la comparaison des résultats de plusieurs méthodes, et certaines s'accompagnent d'une analyse d'incertitude.

L'INERIS s'engage de plus en plus dans cette problématique, à l'occasion d'études d'impact, telles que l'étude de la contribution transfrontalière aux dépassements de seuils, et par le développement d'une version du modèle CHIMERE orientée sur la recherche de sources.

## 7. CONCLUSION

Cette étude repose sur l'exploitation des données de particules issues de la BDQA. Ont été prises en compte les variables suivantes :

- Concentrations de PM<sub>10</sub> non volatiles mesurées par TEOM ou jauge Bêta ;
- Concentrations de PM<sub>10</sub> mesurées par TEOM -FDMS ou jauge Bêta RST, ou ajustées selon la procédure nationale ;
- Concentrations de PM<sub>2,5</sub> non volatiles mesurées par TEOM ;
- Concentrations de PM<sub>2,5</sub> mesurées par TEOM-FDMS ou ajustées conformément aux recommandations de la *Commission de Suivi Surveillance des particules en suspension dans l'atmosphère*.

Depuis 2007, la surveillance des particules en France tient compte de la fraction volatile de ces dernières. Cette composante est soit intégrée dans la mesure (TEOM-FDMS ou jauge Bêta RST), soit déterminée isolément sur un site de référence plus ou moins proche de la station considérée, et ajoutée à la fraction non volatile. Un bilan est établi régulièrement (travaux LCSQA 2008 et 2009) afin de contrôler le bien-fondé de cette approche et se faire une idée plus précise des caractéristiques et de l'impact de l'ajustement.

La présente étude fournit un tel bilan pour l'année 2009. Malgré quelques différences, celui-ci confirme les principales conclusions obtenues pour les années 2007 et 2008, comme il est détaillé ci-après. Notons qu'à cause du nombre décroissant de sites de référence, conséquence de l'installation progressive de TEOM-FDMS ou jauges Bêta RST sur l'ensemble des stations françaises, il n'a pas été possible d'aller plus avant dans l'étude du delta (delta = PM<sub>10</sub> - PM<sub>10</sub> non volatiles).

Dans le premier chapitre, la fraction volatile est quantifiée de manière relative, par comparaison avec la composante non volatile des particules. Comme les années passées, elle décroît de l'hiver à l'été pour augmenter en automne. Toutefois, à la différence de 2007 et 2008, son importance relative se révèle plus particulièrement élevée au cours du premier trimestre (rapport moyen PM<sub>10</sub> non volatiles/PM<sub>10</sub> volatiles = 0,58). Ce résultat peut être lié aux épisodes de particules qui ont eu lieu pendant cette période et aux conditions météorologiques (hiver froid) favorables à une condensation du nitrate d'ammonium et potentiellement aussi d'espèces organiques.

Dans le deuxième chapitre, l'influence de la composante volatile sur les statistiques annuelles et les dépassements de valeurs limites réglementaires est examinée. Afin de dissocier cet effet de celui des données manquantes, seules les périodes pour lesquelles les mesures de PM<sub>10</sub> et de PM<sub>10</sub> non volatiles sont simultanément disponibles sont prises en compte dans le calcul des statistiques.

La moyenne des deltas sur les 35 sites de référence est proche de 7 µg/m<sup>3</sup>. En moyenne sur les 230 sites français considérés, l'ajustement par application d'un

delta accroît d'environ  $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  la concentration moyenne annuelle de  $\text{PM}_{10}$ . L'impact sur les nombres de dépassements de valeurs limites est également significatif. Sur les 230 stations étudiées, le nombre de celles qui présentent un dépassement de la valeur limite annuelle de  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  passe de 2 à 7 (stations de trafic) ; le nombre de celles qui présentent plus de 35 jours de dépassement du seuil journalier de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  passe de 3 à 36 (stations de trafic, stations urbaines et industrielles).

En ce qui concerne les  $\text{PM}_{2.5}$ , la Commission de Suivi *Mesure des particules en suspension dans l'atmosphère* avait recommandé qu'à partir de l'année 2009, la mesure soit réalisée par TEOM-FDMS. En 2009, le nombre de sites fournissant à la fois des données de  $\text{PM}_{2.5}$  non volatiles et des données de  $\text{PM}_{2.5}$  (TEOM-FDMS ou mesure ajustée) se révèle ainsi limitée. Il est néanmoins suffisant pour se rendre compte de l'influence de la fraction volatile sur la moyenne annuelle : lorsque cette fraction est incluse dans la mesure, la valeur limite et la valeur maximale admissible en matière d'exposition sont dépassées sur plusieurs sites.

La méthode d'ajustement des données repose sur l'hypothèse que la fraction volatile des particules mesurée en un site de référence est homogène sur une certaine portion de territoire. La pertinence de l'ajustement dépendra donc de la bonne adéquation entre la variabilité spatiale du delta et la répartition spatiale des sites de références. La question de l'homogénéité du delta fait l'objet du troisième chapitre. Les données journalières d'ajustement mesurées en chaque site de référence sont comparées entre elles, en valeur moyenne et du point de vue de la variabilité temporelle (étude de la corrélation entre stations). Comme en 2007 et 2008, elles permettent d'identifier une zone homogène qui s'étend sur une large partie du quart nord-ouest (Picardie, Ile-de-France, Normandie, Bretagne, Pays de Loire, Centre) ; de plus, la diminution de concentration observée entre le Nord-Ouest et le Sud-Ouest apparaît atténuée par rapport aux années précédentes. Dans le quart sud-est, et notamment en Languedoc-Roussillon et en PACA, l'hétérogénéité du delta est confirmée, justifiant le resserrement des sites de référence sur cette zone. Dans le reste de la France, les résultats sont plus flous.

Si l'évolution du mode de surveillance (équipement progressif des stations en TEOM-FDMS et modules RST) rend l'étude de la distribution spatiale du delta moins cruciale, il est important, pour garantir une continuité de l'historique et permettre, le cas échéant, la réalisation d'études spécifiques, de préserver un nombre minimal de sites de référence. Une réflexion sur ce sujet sera engagée en 2011.

Avant l'année 2007, aucun ajustement des données de particules n'est possible par la mesure. Après une évaluation préalable du modèle CHIMERE, et en particulier de sa capacité de simuler correctement la fraction volatile des particules, une méthode de correction par la modélisation a été mise au point en 2008. Le quatrième chapitre présente une mise à jour de cette méthode et son application aux données des années 2000 à 2006. La correction inclut deux termes : la concentration de nitrate d'ammonium simulée par CHIMERE et un terme additif, fonction de la concentration de  $\text{PM}_{10}$  non volatiles. Ce terme permet de représenter les espèces volatiles autres que le nitrate d'ammonium (espèces organiques) ou de compenser les éventuelles surestimations par CHIMERE du

nitrate d'ammonium. Il dépend d'un coefficient  $\alpha$ , calculé région par région à l'aide des données de 2007, 2008, et 2009.

Enfin, outre le développement de techniques et de méthodologies orientées sur la surveillance des particules, les études de contributions de sources sont en pleine expansion. Les méthodes sont variées. Il s'agit le plus souvent de techniques statistiques, fondées sur l'exploitation de données expérimentales. Malgré leur plus grande complexité, les méthodes fondées sur la modélisation déterministe, soit par analyse de sensibilité, soit selon une approche mécanistique, se développent aussi, comme l'atteste la bibliographie. L'INERIS s'est engagé dans cette voie dans le cadre de ses programmes de recherche. De premières applications seront présentées en 2011.

## 8. REFERENCES

Bessagnet B., 2009. Modélisation des épisodes de pollution 2008 – 2009 dans le cadre du dispositif CARA – Caractérisation chimique des particules. Rapport LCSQA DRC-10-103334-00705A, [www.lcsqa.org](http://www.lcsqa.org).

Bessagnet B., Malherbe L., Aymoz G., 2008. Bilan de la première année de mesure des PM10 ajustées en France et évaluation des outils de modélisation. Rapport LCSQA n°DRC-08\_94306\_15151A, [www.lcsqa.org](http://www.lcsqa.org).

Bessagnet B., A. Hodzic, O. Blanchard, M. Lattuati, O. Le Bihan, H. Marfaing, L. Rouïl, 2005. Origin of particulate matter pollution episodes in wintertime over the Paris Basin, Atmospheric Environment, Volume 39, Issue 33, 6159-6174.

Chiappini L., 2010. Caractérisation Chimique des Particules. Veille sur les études de sources. Rapport LCSQA n°DRC-10- 111579-13360A, [www.lcsqa.org](http://www.lcsqa.org).

Chiappini L., 2009. Caractérisation Chimique des Particules. Veille sur les études de sources. Rapport LCSQA n°DRC-09-103334-14645A, [www.lcsqa.org](http://www.lcsqa.org).

Code de l'environnement, texte intégral (partie législative, partie réglementaire et annexes) consultable à l'adresse [www.legifrance.gouv.fr](http://www.legifrance.gouv.fr).

Décret n° 2010-1250 du 21 octobre 2010 relatif à la qualité de l'air (Décret portant transposition de la Directive 2008/50/CE).

Directive 2008/50/CE du Parlement européen et du Conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe.

Favez O., Ustache A., 2010. Suivi et optimisation de l'utilisation des TEOM-FDMS: Guide pour l'utilisation du TEOM-FDMS (version 2010). Rapport LCSQA n° DRC-10-111577-13359A, [www.lcsqa.org](http://www.lcsqa.org).

Favez O., Cachier H., Sciare J., Le Moullec Y., 2007. Characterization and contribution to PM<sub>2.5</sub> of semi-volatile aerosols in Paris (France). Atmospheric Environment, Volume 41, 7969-7976.

Macé T., Raventos C., Mathé F., 2009. Estimation des incertitudes sur les concentrations massiques de particules mesurées en automatique. Rapport LCSQA (LNE/INERIS/EMD), [www.lcsqa.org](http://www.lcsqa.org).

Malherbe L., Bessagnet B., 2009. Bilan des deux premières années de mesure des PM10 ajustées en France et évaluation des outils de modélisation. Rapport LCSQA n°DRC-08\_94306\_15151A, [www.lcsqa.org](http://www.lcsqa.org).

Marlière F., 2009. Intercomparaisons des stations de mesures : Première intercomparaison européenne PM<sub>10</sub>. Rapport LCSQA n°DRC-09-103324-15655A, [www.lcsqa.org](http://www.lcsqa.org).

Putaud, J., Raesa, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hueglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., Wiedensohler, A., 2004. A European aerosol phenomenology - 2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment*, 38, 2579–2595.



## 9. LISTE DES ANNEXES

<b>Référence</b>	<b>Désignation</b>	<b>Nombre de pages</b>
Annexe I	Fiche LCSQA de l'étude	2
Annexe II	Liste des sites de référence	2
Annexe III	Carte des deltas moyens saisonniers	1
Annexe IV	Etude de l'homogénéité du delta	15
Annexe V	Correction des données passées par utilisation du modèle CHIMERE. Etat des stations avant et après correction	13
Annexe VI	Recherche des contributions de sources par modélisation déterministe. Appendice : partitionnement en sources	15



# Annexe I

## Fiche descriptive de l'étude

### THEME 6 : Modélisation – traitements numériques

#### **Etude n° 6/4 : BILAN DES MESURES DE PM10 AJUSTEES EN FRANCE ET EVALUATION DES OUTILS DE MODELISATION**

*Responsable de l'étude : INERIS*

#### Contexte et objectif

Depuis le 1er Janvier 2007, les réseaux de surveillance de la qualité de l'air fournissent des données PM<sub>10</sub> tenant compte de la fraction volatile des aérosols. Les données de PM<sub>10</sub> et PM<sub>2.5</sub> sont désormais produites soit directement par méthode de référence, soit ajustées pour tenir compte de la fraction volatile des aérosols. Dans ce cas, la fraction volatile est mesurée sur un site de référence et utilisée pour ajuster les mesures des sites alentours.

Cette stratégie a été développée afin d'étaler dans le temps l'équipement nécessaire pour transformer le parc de mesure PM selon les besoins de la directive européenne.

En 2008, Le LCSQA a réalisé un bilan de la première année de ce mode de mesure, en terme de :

- étude de la cohérence régionale de l'ajustement : évaluation de zones prioritaires pour un équipement en FDMS
- étude de l'impact de la prise en compte de la fraction volatile sur les niveaux observés et sur les dépassements de seuil
- positionnement par rapport à la modélisation déterministe.

Il est proposé en 2009 d'assurer la continuité de ce travail.

#### Travaux proposés pour 2009

##### *Etude de la cohérence régionale de l'ajustement*

L'hypothèse principale sur laquelle réside la validité de l'ajustement est la cohérence régionale de la valeur d'ajustement.

Une étude de la relation entre les valeurs d'ajustement mesurées sur les sites de référence en fonction de la distance entre ces sites a permis de hiérarchiser, en première approche, les grandes zones géographiques sur lesquelles un **équipement en méthode de référence était prioritaire**.

Pour 2009, il est proposé d'améliorer la robustesse des résultats par la prise en compte des données 2008 sur les sites de référence.

### ***Etude de l'impact de la prise en compte de la fraction volatile sur les dépassements de seuil***

Un bilan de l'impact de la prise en compte de la fraction volatile sur les niveaux observés et sur les dépassements de seuil, a été réalisé pour l'année 2007. Il est proposé une mise à jour ce bilan pour l'année 2008.

### ***Positionnement par rapport à la modélisation déterministe***

Suite aux travaux de modélisation réalisés en 2008 à partir des données de l'année 2007, de nombreuses questions émergent quant à la composition de la fraction volatile des PM10, notamment sur la part d'organiques secondaires présente dans cette fraction.

Les données de l'année 2008 seront utilisées pour évaluer à nouveau le modèle par rapport aux observations TEOM-FDMS. A partir de la version actuelle du modèle CHIMERE remise récemment à jour pour une meilleure prise en compte de la fraction des organiques secondaires, nous effectuerons une analyse exploratoire de l'impact des composantes organiques primaire et secondaire sur la partie volatile des PM10. Au vu du grand nombre de mesures disponibles, les comparaisons et validations seront réalisées par région et par typologie de station.

## Annexe II

### Liste des sites de référence

*Tableau 11 : Liste des sites recensés comme sites de référence dans la BDQA et pour lesquels le pourcentage de données concomitantes PM<sub>10</sub> non volatiles – PM<sub>10</sub> n'est pas nul.*

Code	AASQA	Typo	Taux annuel de deltas valides (i.e. de données concomitantes valides PM <sub>10</sub> non volatiles – PM <sub>10</sub> )
01006	ATMO Lorraine Nord	industrielle	3.8
01012	ATMO Lorraine Nord	urbaine	43.3
02026	AIRFOBEP	urbaine	91.8
03043	ATMO PACA	urbaine	91.2
04002	AIRPARIF	urbaine	81.1
04004	AIRPARIF	urbaine	92.3
05074	AIR Normand	urbaine	96.7
07004	ATMO Auvergne	urbaine	97.0
07010	ATMO Auvergne	trafic	20.5
08016	AIR Languedoc-Roussillon	urbaine	86.6
08614	AIR Languedoc-Roussillon	urbaine	94.5
08714	AIR Languedoc-Roussillon	urbaine	1.1
09020	ATMO Poitou-Charentes	périurbaine	97.3
10016	ATMO Nord-Pas-de-Calais	urbaine	88.5
11027	ATMO Nord-Pas-de-Calais	urbaine	96.4
12030	ORAMIP	urbaine	98.4
13007	ATMO Franche-Comté	urbaine	81.6
14022	ATMO Champagne-Ardenne	urbaine	90.4
15045	ATMO Rhône-Alpes	périurbaine	97.8
16029	ASPA	urbaine	97.5
16057	ASPA	urbaine	89.9
17016	ATMO Franche-Comté	urbaine	1.9
18019	ATMO Picardie	périurbaine	17.3
18035	ATMO Picardie	périurbaine	36.2
18043	ATMO Picardie	urbaine	8.2

<b>Code</b>	<b>AASQA</b>	<b>Typo</b>	<b>Taux annuel de deltas valides (i.e. de données concomitantes valides PM<sub>10</sub> non volatiles – PM<sub>10</sub>)</b>
18044	ATMO Picardie	urbaine	43.3
19032	AIR Breizh	urbaine	13.7
19061	AIR Breizh	urbaine	40.0
20062	ATMO Rhône-Alpes	urbaine	91.5
22016	ATMO Lorraine Nord	urbaine	91.5
23107	AIR Pays-de-Loire	urbaine	86.6
23120	AIR Pays-de-Loire	urbaine	1.6
23188	AIR Pays-de-Loire	urbaine	1.4
24020	ATMO PACA	urbaine	98.6
25043	AIR Normand	urbaine	19.2
25048	AIR Normand	urbaine	94.2
26005	ATMOSF'Air Bourgogne	urbaine	55.1
27008	ATMO Rhône-Alpes	trafic	99.5
30034	AIRLOR	urbaine	95.6
31002	AIRAQ	urbaine	94.8
31013	AIRAQ	urbaine	87.7
31018	AIRAQ	urbaine	76.2
32014	ATMOSF'Air Bourgogne	urbaine	97.5
33111	AIR APS	urbaine	96.4
33120	AIR APS	urbaine	97.8
33201	AIR APS	urbaine	95.3
34014	LIG'AIR	urbaine	98.6
35003	LIMAIR	urbaine	96.2
36005	ATMO Rhône-Alpes	rurale régionale	92.6
39008	MADININAIR	urbaine	91.2
41007	QUALITAR Corse	périurbaine	66.6

## Annexe III

### Cartes des deltas moyens saisonniers

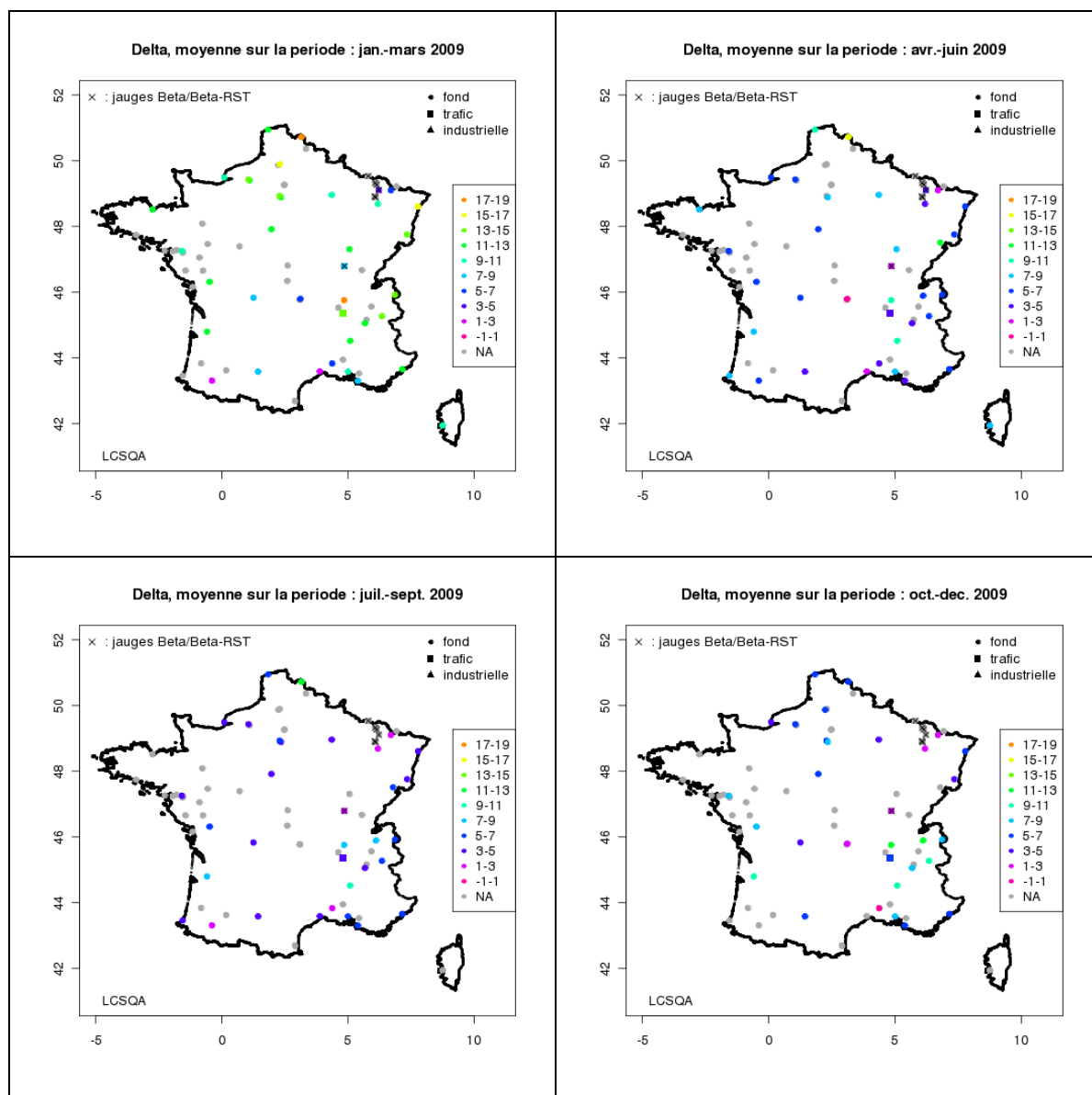


Figure 13 : Deltas moyens par trimestre sur les sites de référence – Année 2007.

Les deltas moyens sont indiqués comme invalides (points gris) pour un assez grand nombre de sites. Comme il a été expliqué en introduction, cela correspond soit à l'abandon en cours d'année de la mesure non volatile (la station ne permet plus la mesure du delta), soit au fait que le site n'était pas réellement site de référence (passage, sans recouvrement dans le temps, d'une mesure par TEOM ou jauge Bêta à une mesure par TEOM-FDMS ou jauge Bêta RST).





## Annexe IV

### Etude de l'homogénéité du delta

Les graphiques suivants ont été réalisés pour l'ensemble des stations de référence, pour l'année 2009. Nous en présentons ici quelques exemples afin d'illustrer les résultats du paragraphe 4.2.2.

Dans les graphiques des écarts, sont représentées les statistiques suivantes :

- moyenne sur l'année des différences entre les deltas journaliers mesurés par la station  $i$  et les deltas journaliers mesurés par la station

$$\text{considérée } i_0 : \frac{1}{365} \cdot \sum_{j=1}^{365} (\delta_j^i - \delta_j^{i_0})$$

- moyenne sur l'année des différences en valeur absolue entre les deltas journaliers mesurés par la station  $i$  et les deltas journaliers mesurés par la station

$$\text{considérée } i_0 : \frac{1}{365} \cdot \sum_{j=1}^{365} |\delta_j^i - \delta_j^{i_0}|$$

- écart-type annuel des différences entre les deltas journaliers mesurés par la station  $i$  et les deltas journaliers mesurés par la station considérée  $i_0$  :

$$\frac{1}{364} \cdot \sqrt{\sum_{j=1}^{365} (\delta_j^i - \delta_j^{i_0})^2 - \frac{(\sum_{j=1}^{365} (\delta_j^i - \delta_j^{i_0}))^2}{365}}$$

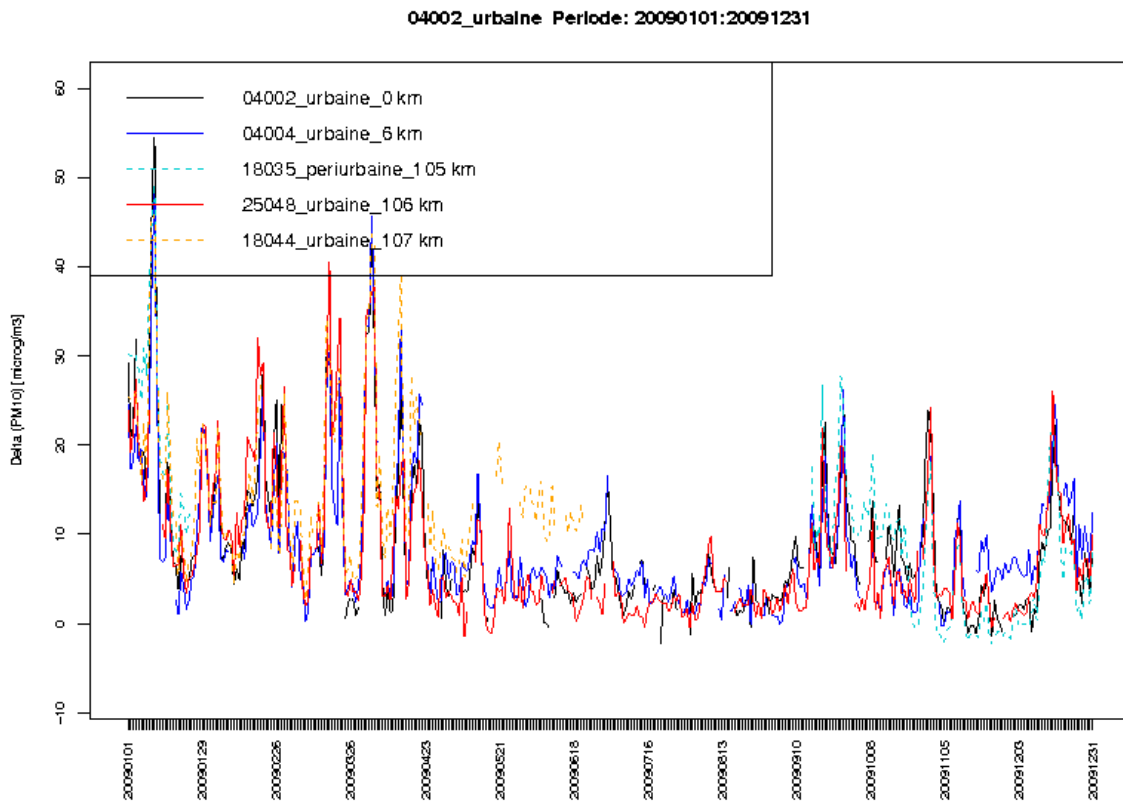


Figure 14 – Séries temporelles du delta mesuré en 2009 par la station urbaine 04002 (Ile de France) et par les 4 stations les plus proches : 04004 (Ile-de-France), 18035 (Picardie), 25048 (Haute-Normandie), 18044 (Picardie).

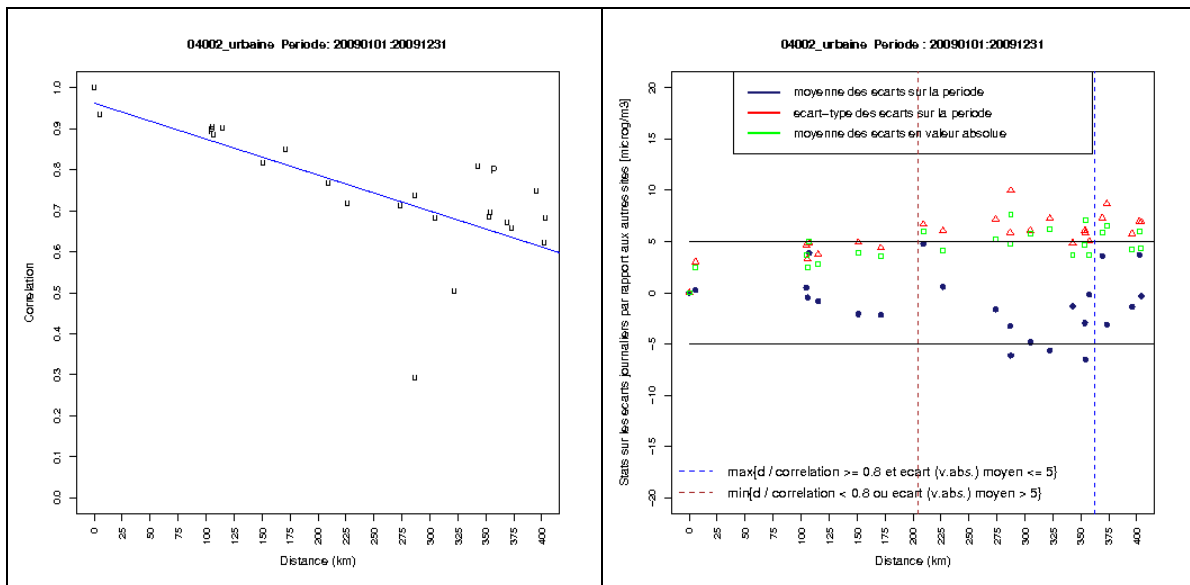


Figure 15 – Corrélation et statistiques sur les écarts journaliers entre le delta mesuré par la station urbaine 04002 (Ile-de-France) et le delta mesuré par les autres stations. En abscisse : la distance entre stations. Dans le graphe de gauche, les lettres désignent la typologie (u : urbaine ; p : périurbaine ; r : rurale ; t : trafic ; i : industrielle). Année 2009.

25048\_urbaine Periode: 20090101:20091231

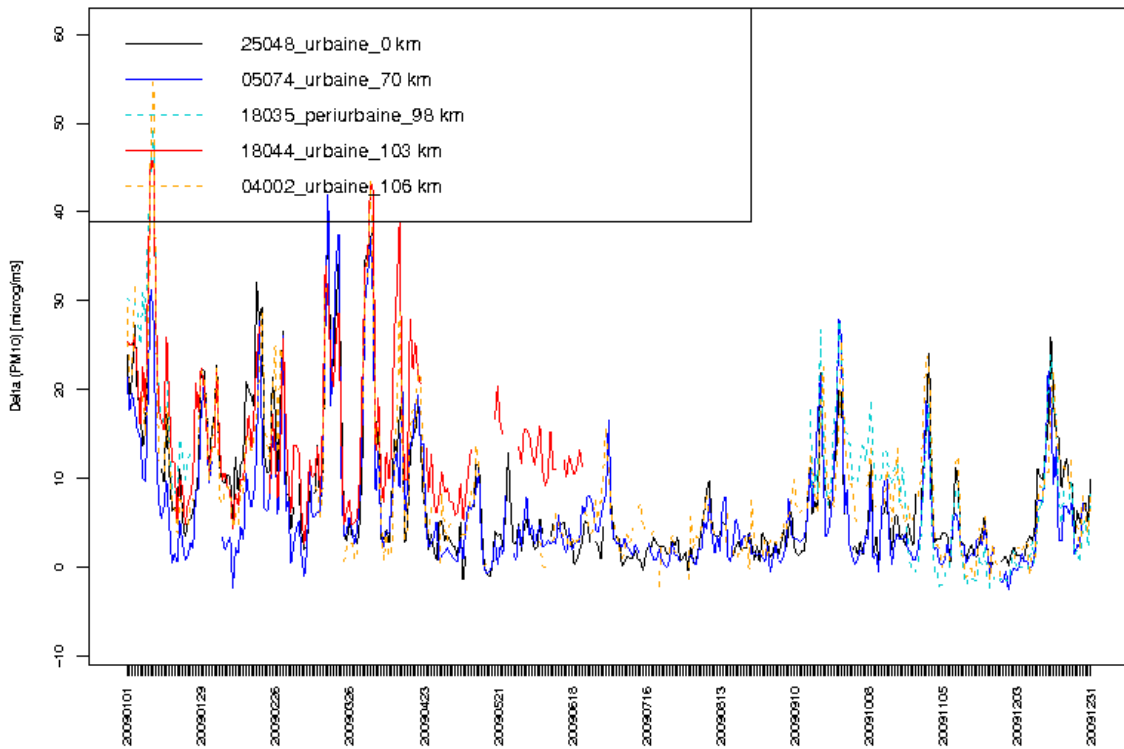


Figure 16 – Séries temporelles du delta mesuré en 2009 par la station urbaine 25048 (Haute-Normandie) et par les 4 stations les plus proches : 05074 (Haute-Normandie), 18035 (Picardie), 18044 (Picardie), 18043 (Picardie).

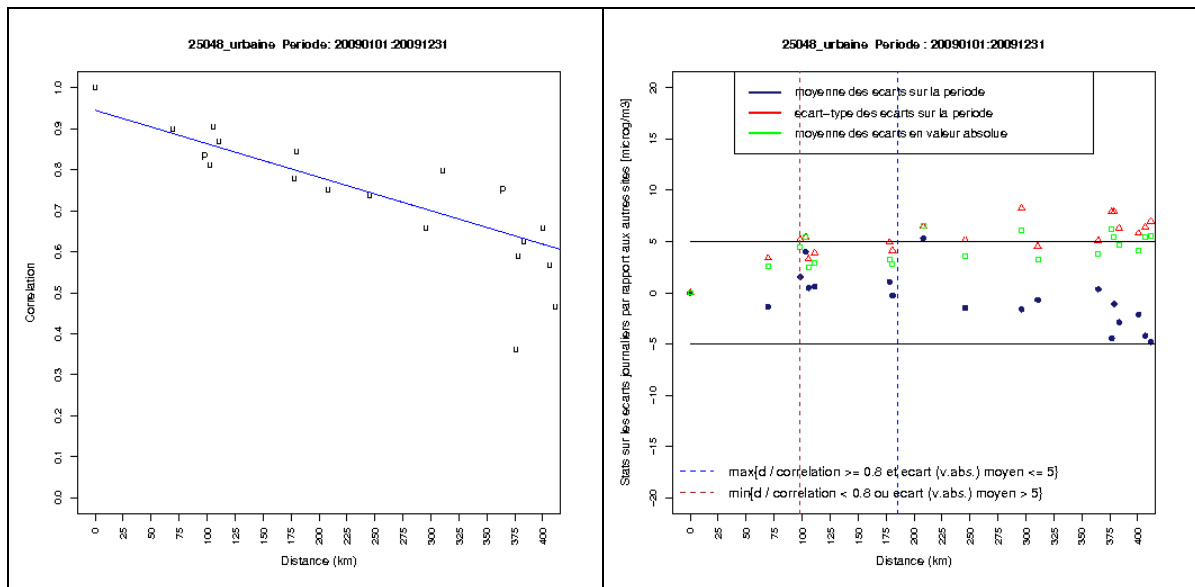


Figure 17 – Corrélation et statistiques sur les écarts journaliers entre le delta mesuré par la station urbaine 25048 (Haute-Normandie) et le delta mesuré par les autres stations. En abscisse : la distance entre stations. Dans le graphe de gauche, les lettres désignent la typologie (u : urbaine ; p : périurbaine ; r : rurale ; t : trafic ; i : industrielle). Année 2009.

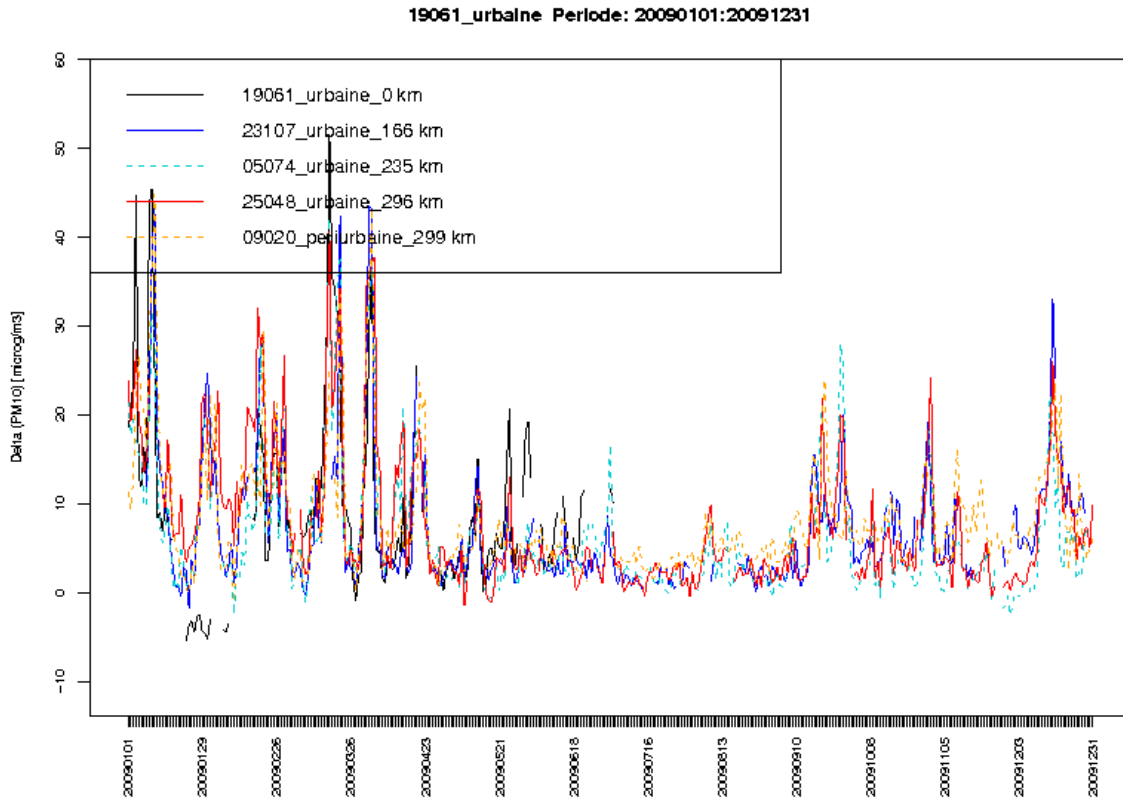


Figure 18 – Séries temporelles du delta mesuré en 2009 par la station urbaine 19061 (Bretagne) et par les 4 stations les plus proches en fonctionnement sur la période : 23107 (Pays-de-Loire), 05074 (Haute-Normandie), 25048 (Haute-Normandie), 09020 (Poitou-Charentes).

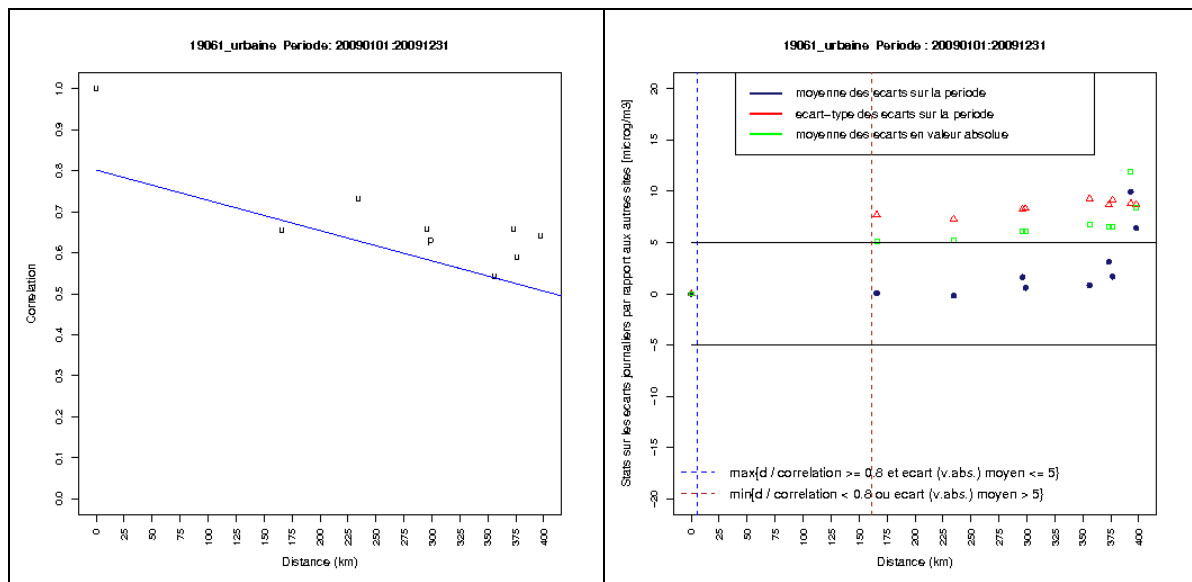


Figure 19 – Corrélation et statistiques sur les écarts journaliers entre la station urbaine 19061 (Bretagne) et les autres stations. En abscisse : la distance entre stations. Dans le graphe de gauche, les lettres désignent la typologie (u : urbaine ; p : périurbaine ; r : rurale ; t : trafic ; i : industrielle). Année 2009.

34014\_urbaine Periode: 20090101:20091231

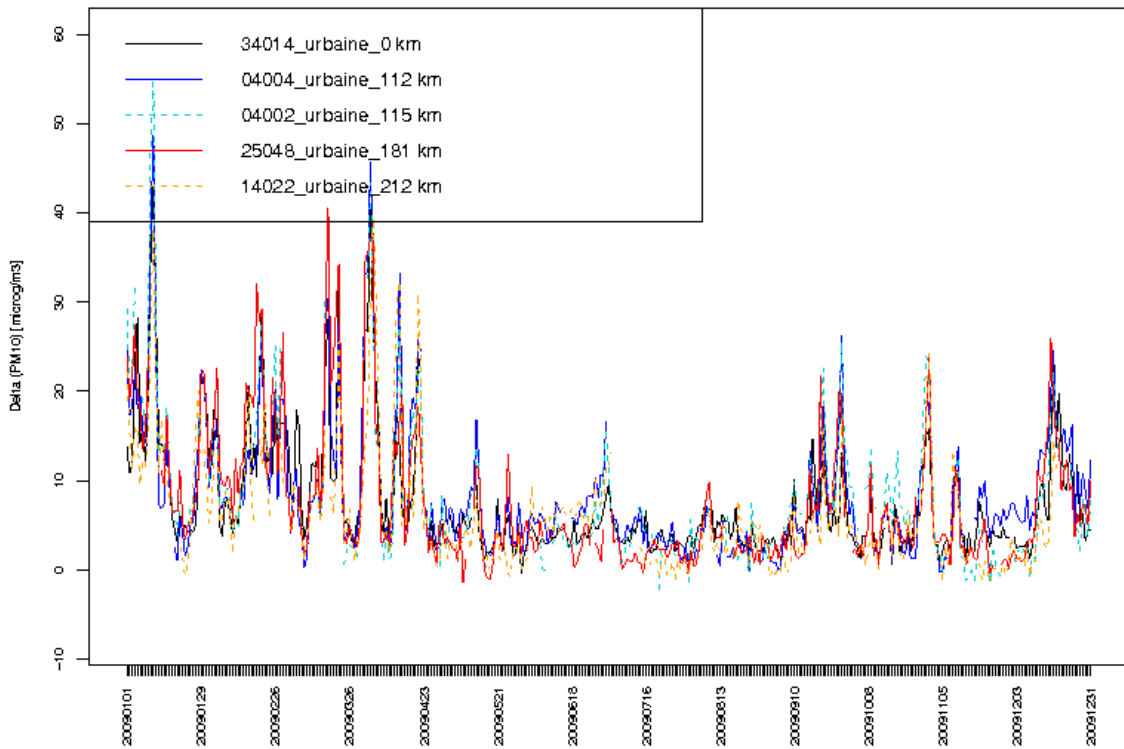


Figure 20 – Séries temporelles du delta mesuré en 2009 par la station urbaine 34014 (Centre) et par les 4 stations les plus proches en fonctionnement sur la période : 04004 (Ile-de-France), 04002 (Ile-de-France), 25048 (Haute-Normandie), 14022 (Champagne-Ardenne).

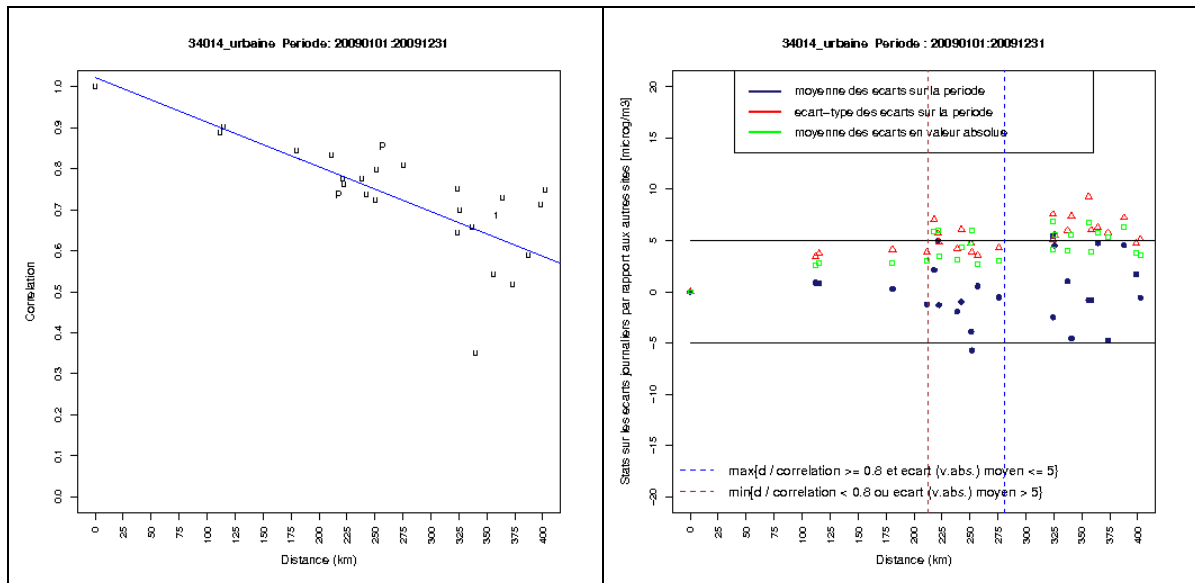


Figure 21 – Corrélation et statistiques sur les écarts journaliers entre la station urbaine 34014 (Centre) et les autres stations. En abscisse : la distance entre stations. Dans le graphe de gauche, les lettres désignent la typologie (u : urbaine ; p : périurbaine ; r : rurale ; t : trafic ; i : industrielle). Année 2009.

02026\_urbaine Periode: 20090101:20091231

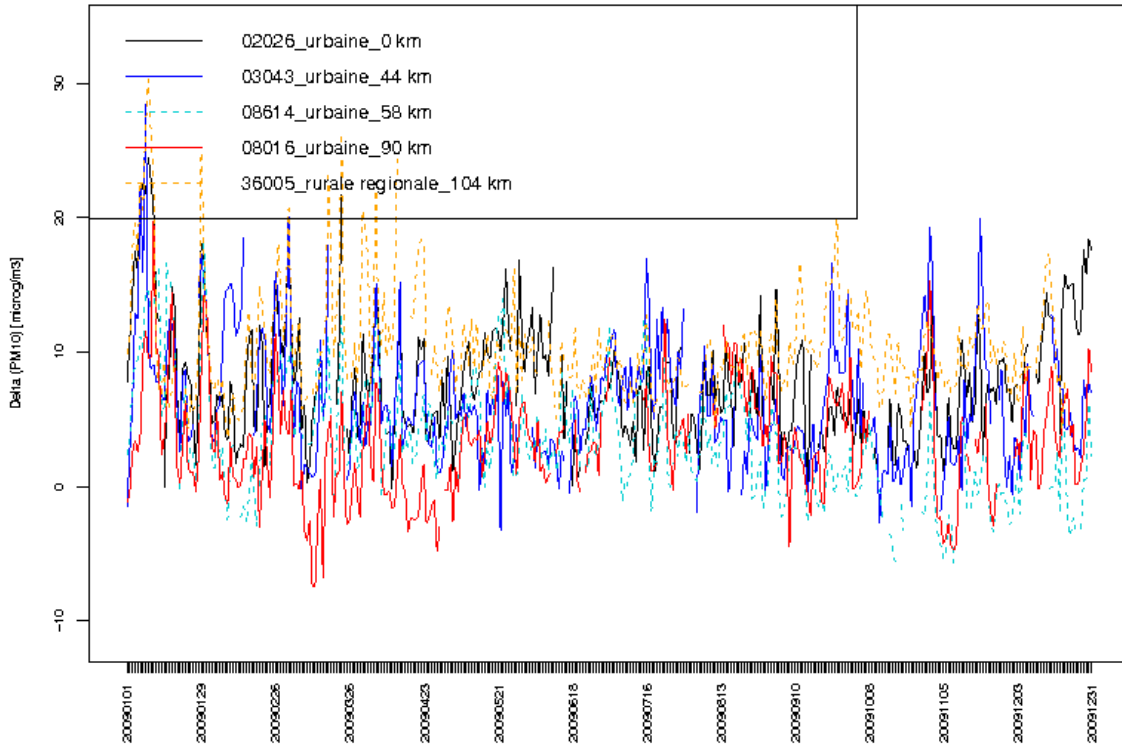


Figure 22 – Séries temporelles du delta mesuré en 2009 par la station urbaine 02026 (PACA) et par les 4 stations les plus proches : 03043 (PACA), 08614 (Languedoc-Roussillon), 08616 (Languedoc-Roussillon), 36005 (Rhône-Alpes).

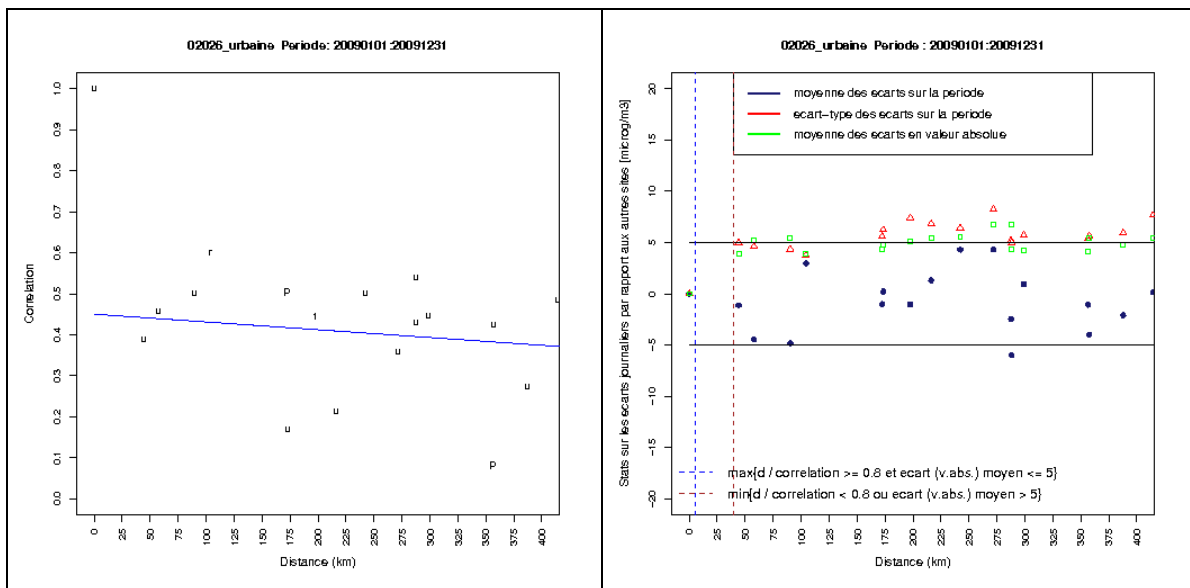


Figure 23 – Corrélation et statistiques sur les écarts journaliers entre la station urbaine 02026 (PACA) et les autres stations. Dans le graphe de gauche, les lettres désignent la typologie (u : urbaine ; p : périurbaine ; r : rurale ; t : trafic ; i : industrielle). Année 2009.

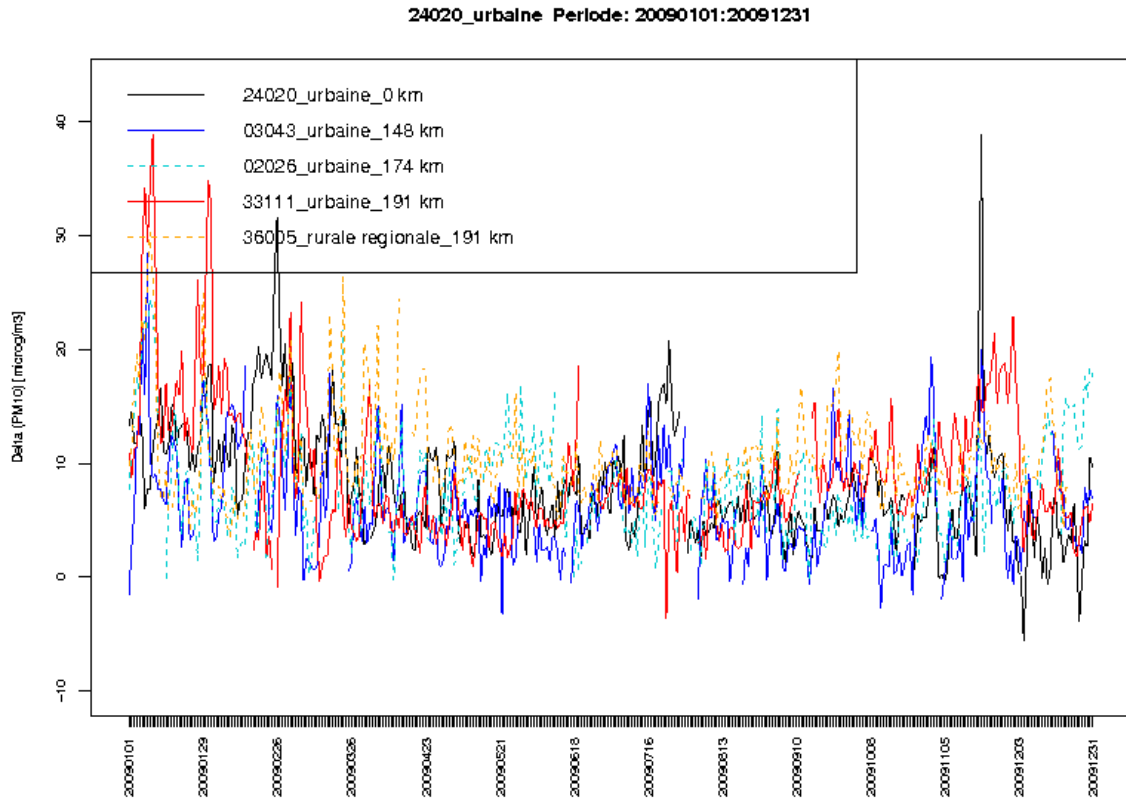


Figure 24 – Séries temporelles du delta mesuré en 2009 par la station urbaine 24020 (PACA) et par les 4 stations les plus proches : 03043 (PACA), 02026 (PACA), 33111 (Rhône-Alpes), 36005 (Rhône-Alpes).

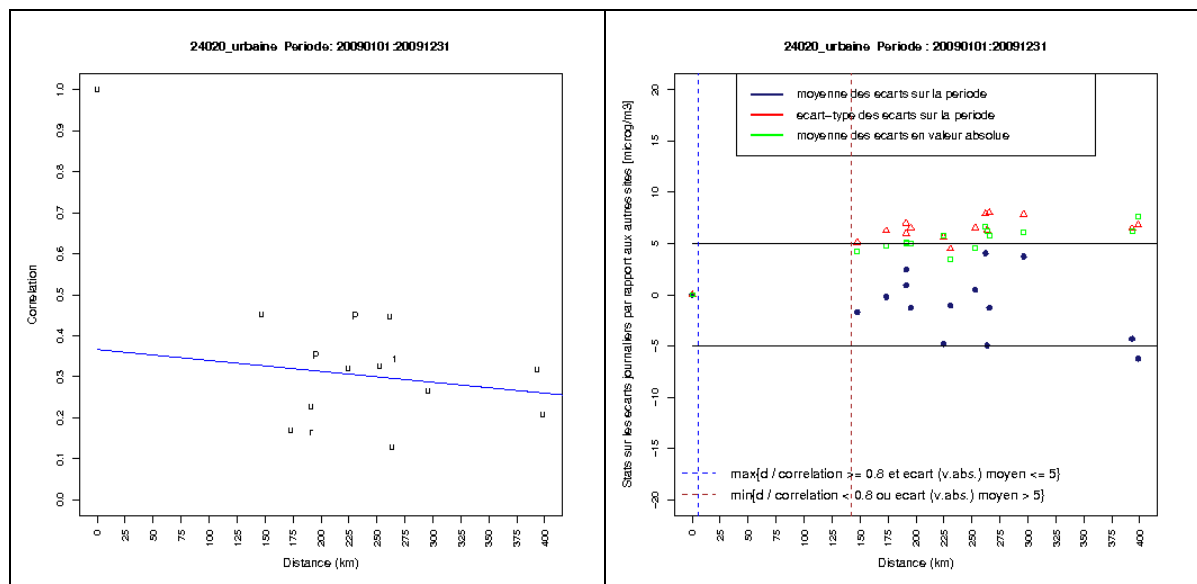


Figure 25 – Corrélation et statistiques sur les écarts journaliers entre la station urbaine 24020 (PACA) et les autres stations. Dans le graphe de gauche, les lettres désignent la typologie (u : urbaine ; p : périurbaine ; r : rurale ; t : trafic ; i : industrielle). Année 2009.

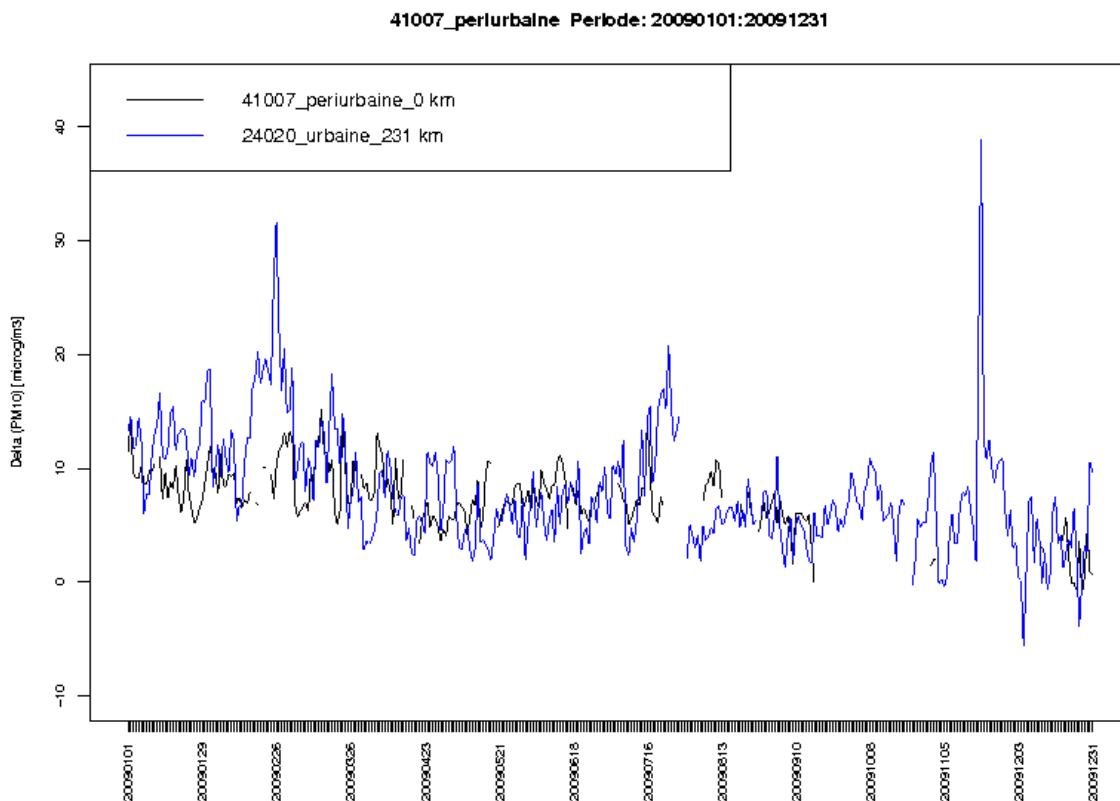


Figure 26 – Séries temporelles du delta mesuré en 2009 par la station périurbaine 41007 (Corse) et par la station la plus proche, à moins de 300 km : 24020 (PACA).

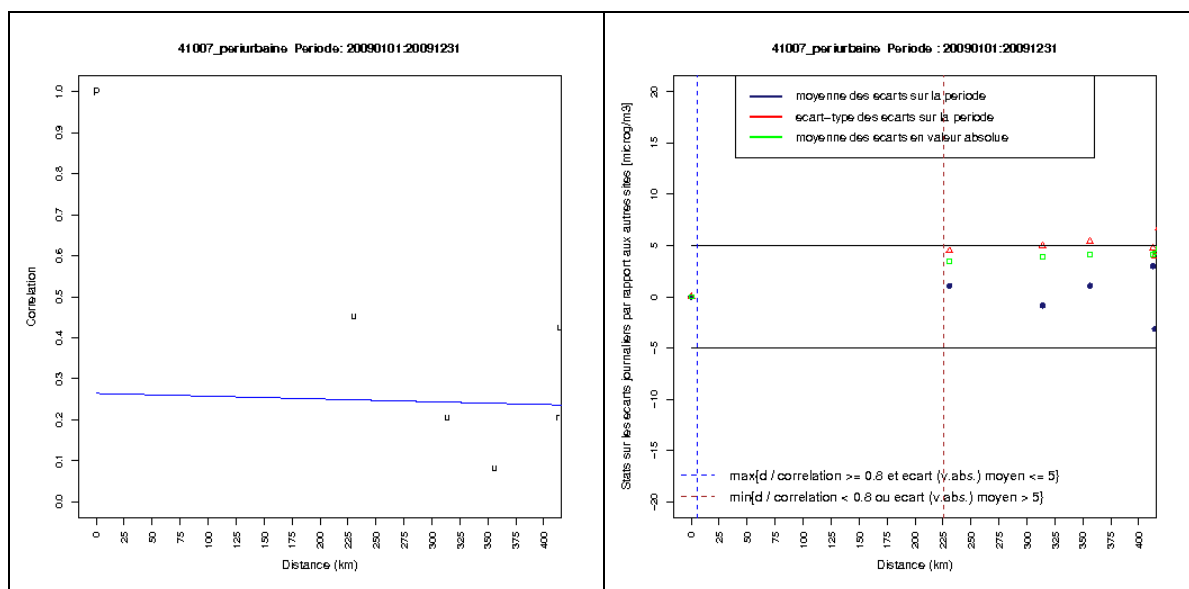


Figure 27 – Corrélation et statistiques sur les écarts journaliers entre la station périurbaine 41007 (Corse) et les autres stations. En abscisse : la distance entre stations. Dans le graphe de gauche, les lettres désignent la typologie (u : urbaine ; p : périurbaine ; r : rurale ; t : trafic ; i : industrielle). Année 2009.



13007\_urbaine Periode: 20090101:20091231

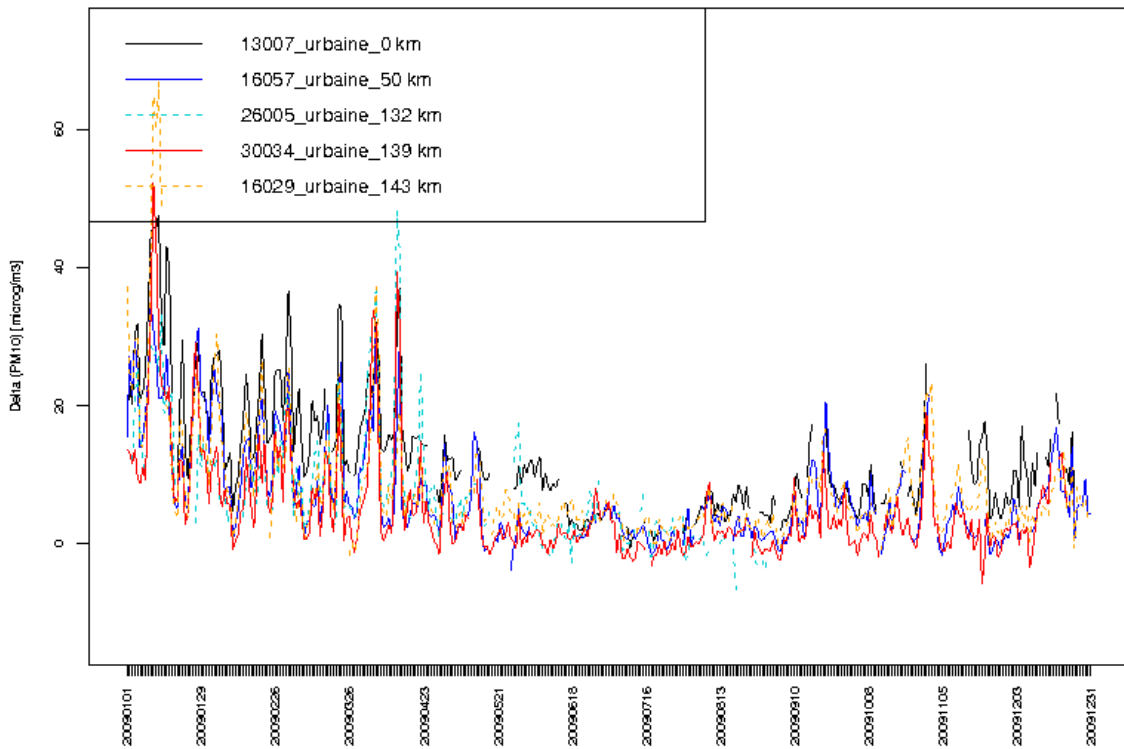


Figure 28 – Séries temporelles du delta mesuré en 2009 par la station urbaine 13007 (Franche-Comté) et par les 4 stations les plus proches : 16057 (Alsace), 26005 (Bourgogne), 30034 (Lorraine), 16029 (Alsace).

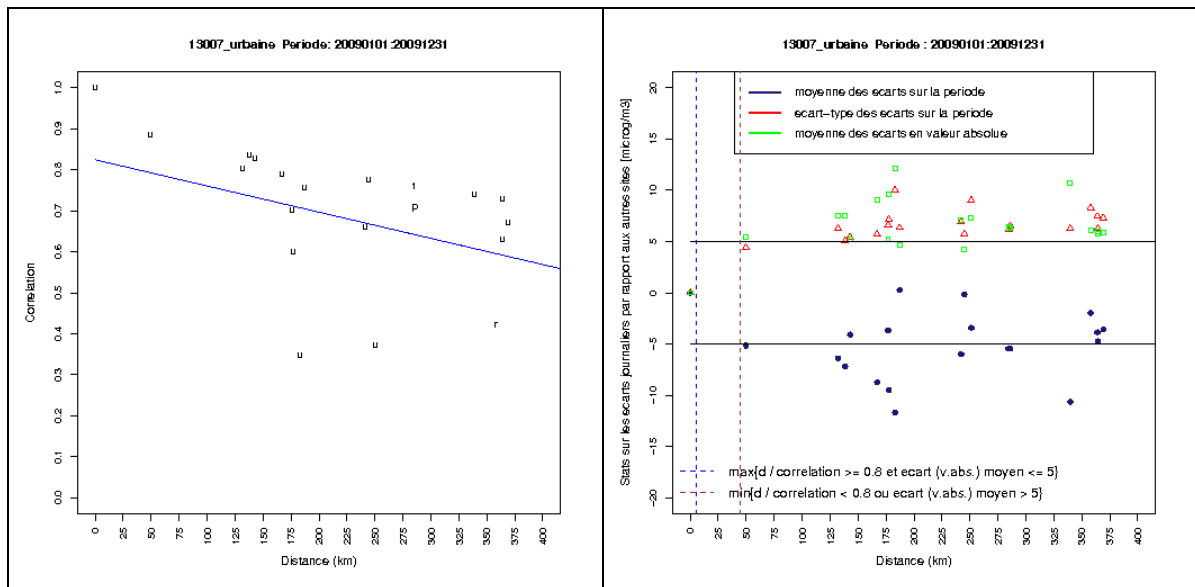


Figure 29 – Corrélation et statistiques sur les écarts journaliers entre la station urbaine 13007 (Franche-Comté) et les autres stations. En abscisse : la distance entre stations. Dans le graphe de gauche, les lettres désignent la typologie (u : urbaine ; p : périurbaine ; r : rurale ; t : trafic ; i : industrielle). Année 2009.

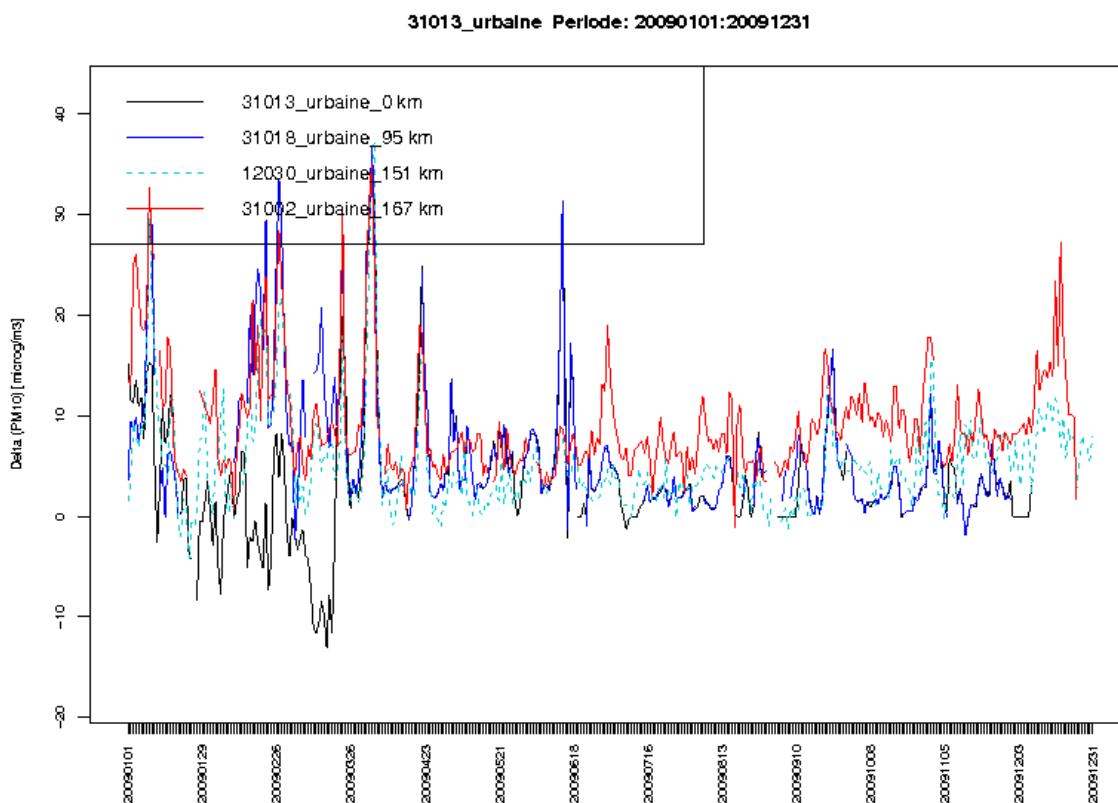


Figure 30 – Séries temporelles du delta mesuré en 2009 par la station urbaine 31013 (Aquitaine) et par les 3 stations les plus proches : 31018 (Aquitaine), 12030 (Midi-Pyrénées), 31002 (Aquitaine). (Aucun autre site de référence à moins de 300 km, avec suffisamment de données de delta valides)

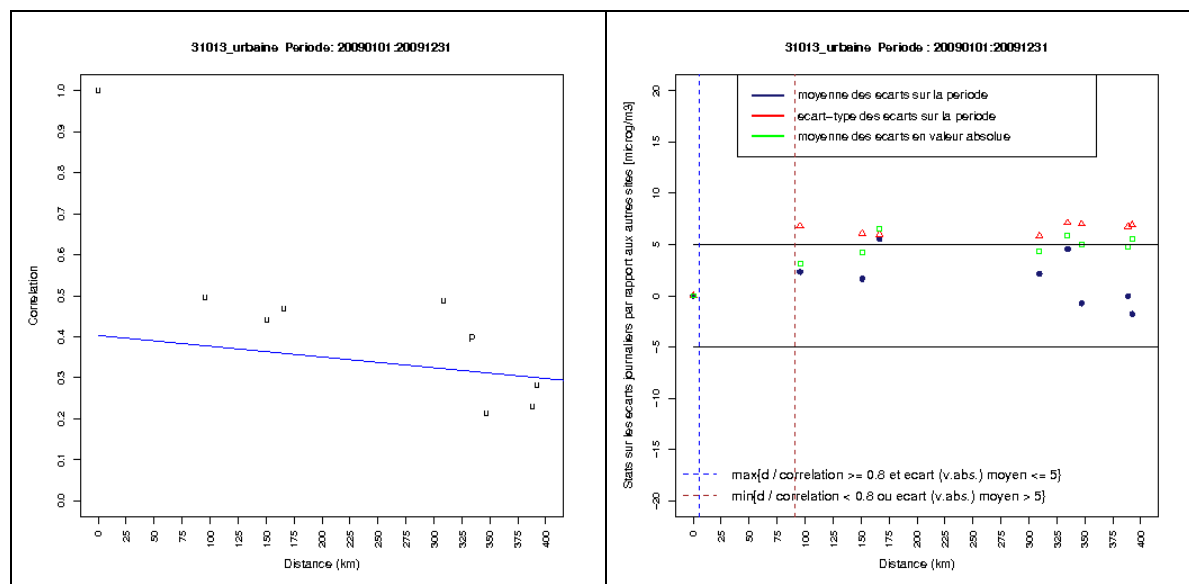


Figure 31 – Corrélation et statistiques sur les écarts journaliers entre la station urbaine 31013 (Aquitaine) et les autres stations. En abscisse : la distance entre stations. Dans le graphe de gauche, les lettres désignent la typologie (u : urbaine ; p : périurbaine ; r : rurale ; t : trafic ; i : industrielle). Année 2009.

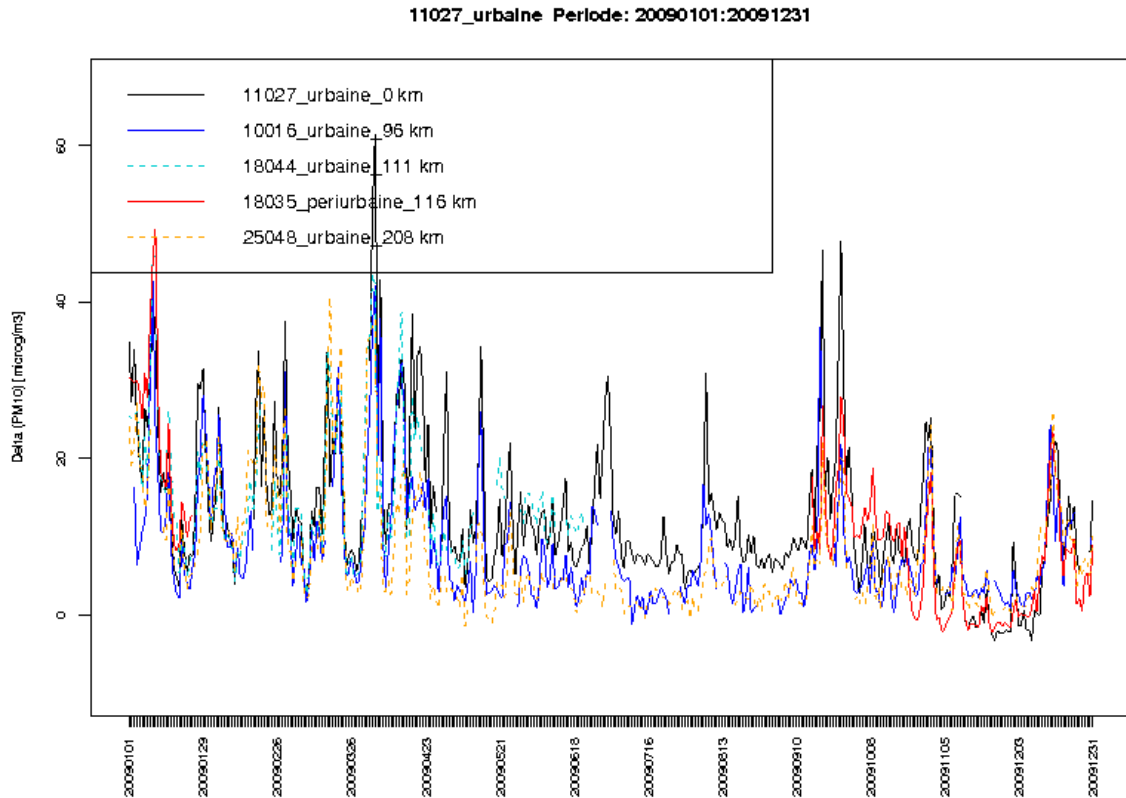


Figure 32 – Séries temporelles du delta mesuré en 2009 par la station urbaine 11027 (Nord-Pas-de-Calais) et par les 4 stations les plus proches : 10016 (Nord-Pas-de-Calais), 18044 (Picardie), 18035 (Picardie), 25048 (Haute-Normandie).

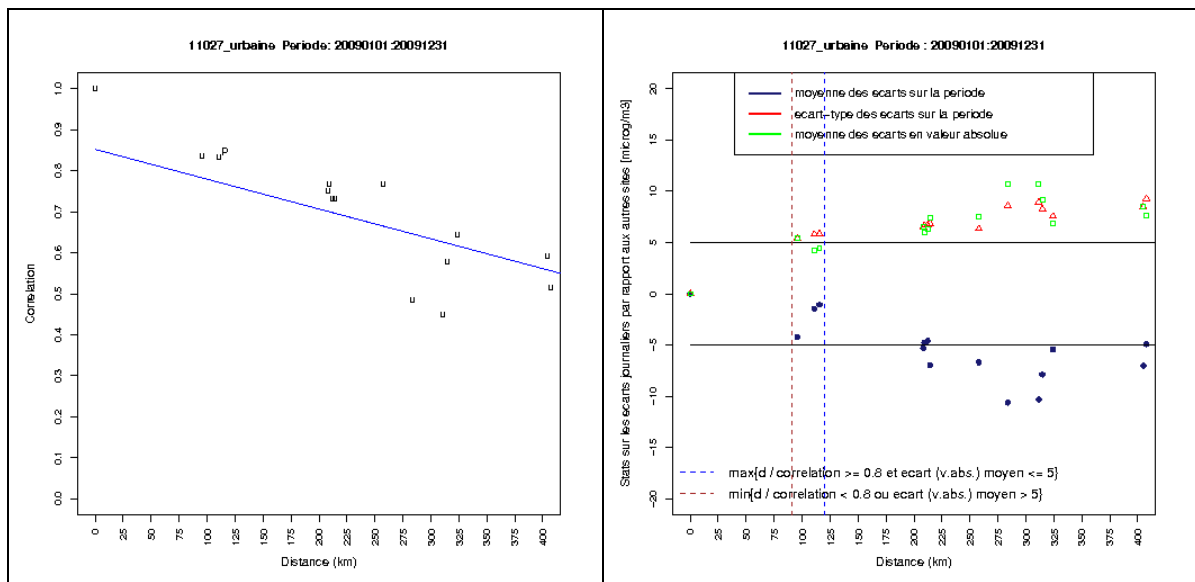


Figure 33 – Corrélation et statistiques sur les écarts journaliers entre la station urbaine 11027 (Aquitaine) et les autres stations. En abscisse : la distance entre stations. Dans le graphe de gauche, les lettres désignent la typologie (u : urbaine ; p : périurbaine ; r : rurale ; t : trafic ; i : industrielle). Année 2009.

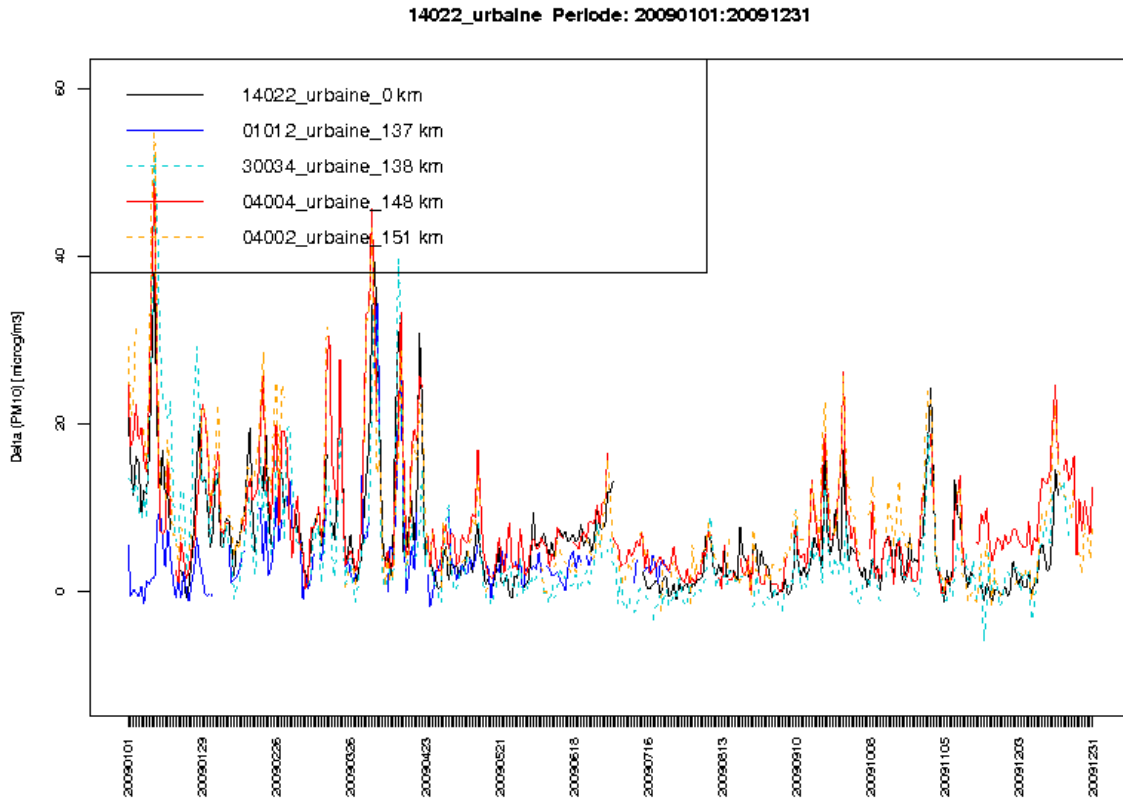


Figure 34 – Séries temporelles du delta mesuré en 2009 par la station urbaine 14022 (Champagne-Ardenne) et par les 4 stations les plus proches : 01012 (Lorraine), 30034 (Lorraine), 04004 (Ile-de-France), 04002 (Ile-de-France).

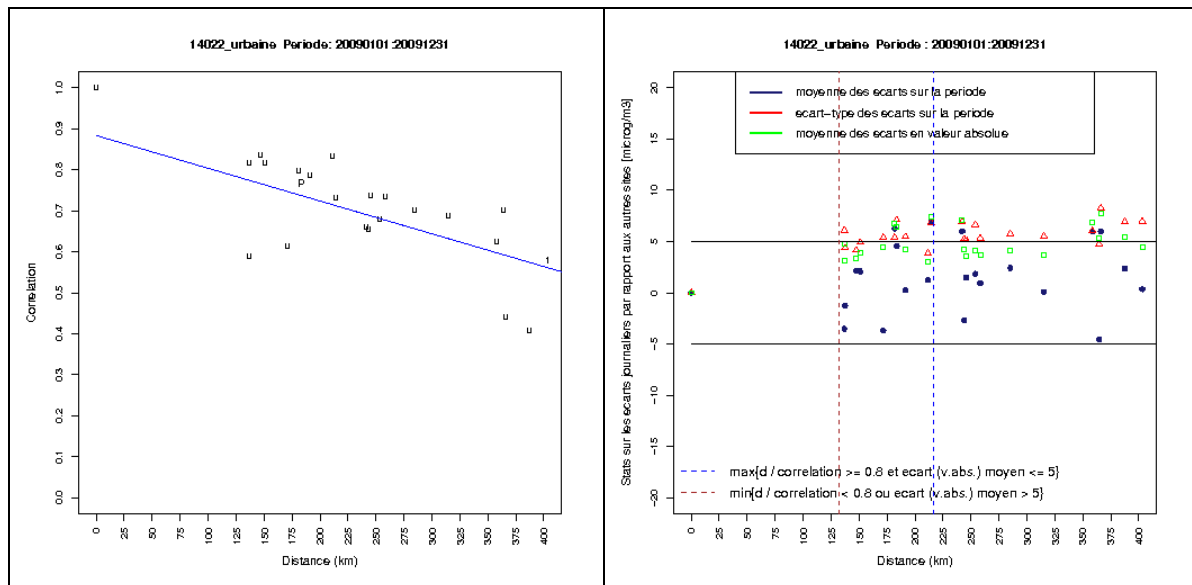


Figure 35 – Corrélation et statistiques sur les écarts journaliers entre la station urbaine 14022 (Champagne-Ardenne) et les autres stations. En abscisse : la distance entre stations. Dans le graphe de gauche, les lettres désignent la typologie (u : urbaine ; p : périurbaine ; r : rurale ; t : trafic ; i : industrielle). Année 2009.

33111\_urbaine Periode: 20090101:20091231

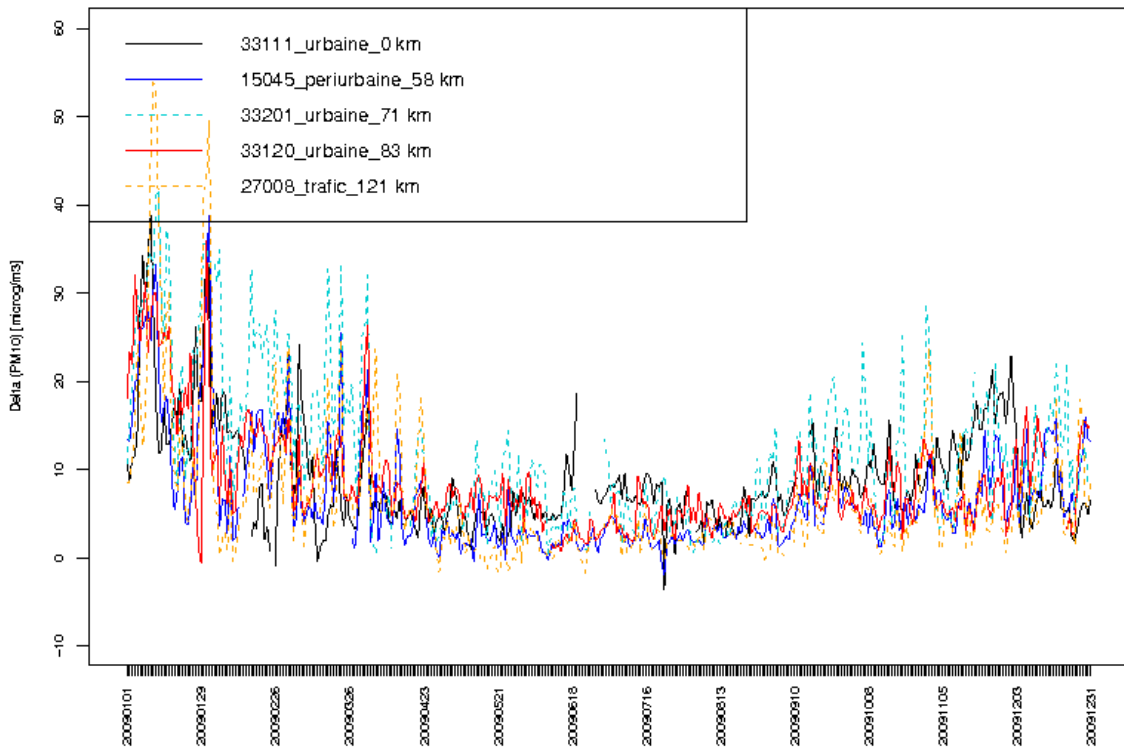


Figure 36 – Séries temporelles du delta mesuré en 2009 par la station urbaine 33111 (Rhône-Alpes) et par les 4 stations les plus proches : 15045 (Rhône-Alpes), 33201 (Rhône-Alpes), 33120 (Rhône-Alpes), 27008 (Rhône-Alpes).

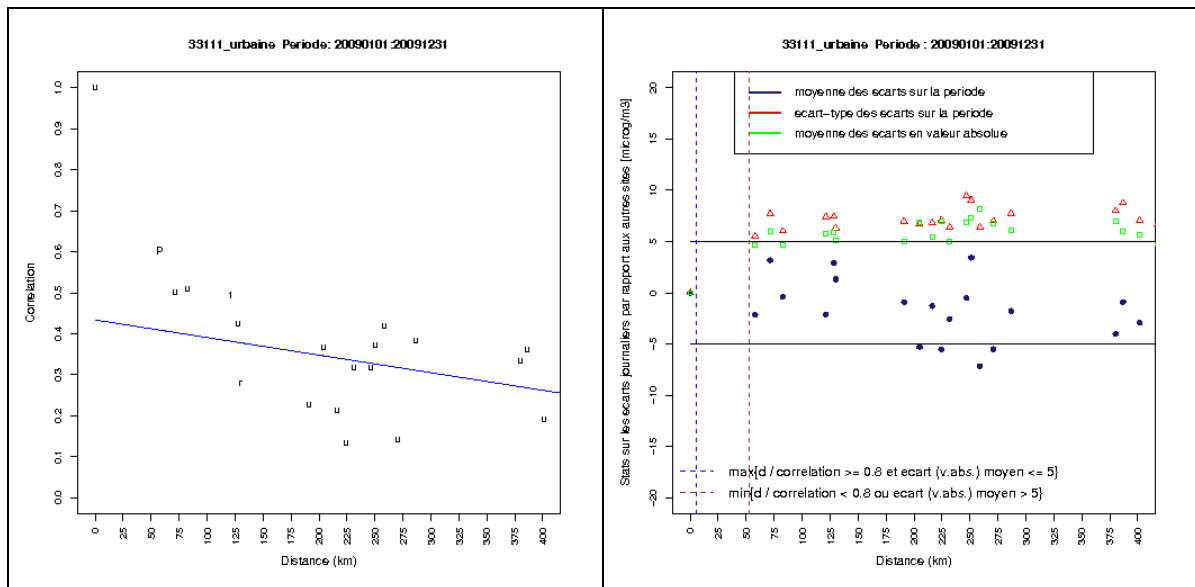


Figure 37 – Corrélation et statistiques sur les écarts journaliers entre la station urbaine 33111 (Rhône-Alpes) et les autres stations. En abscisse : la distance entre stations. Dans le graphe de gauche, les lettres désignent la typologie (u : urbaine ; p : périurbaine ; r : rurale ; t : trafic ; i : industrielle). Année 2009.

36005\_rurale regionale Periode: 20090101:20091231

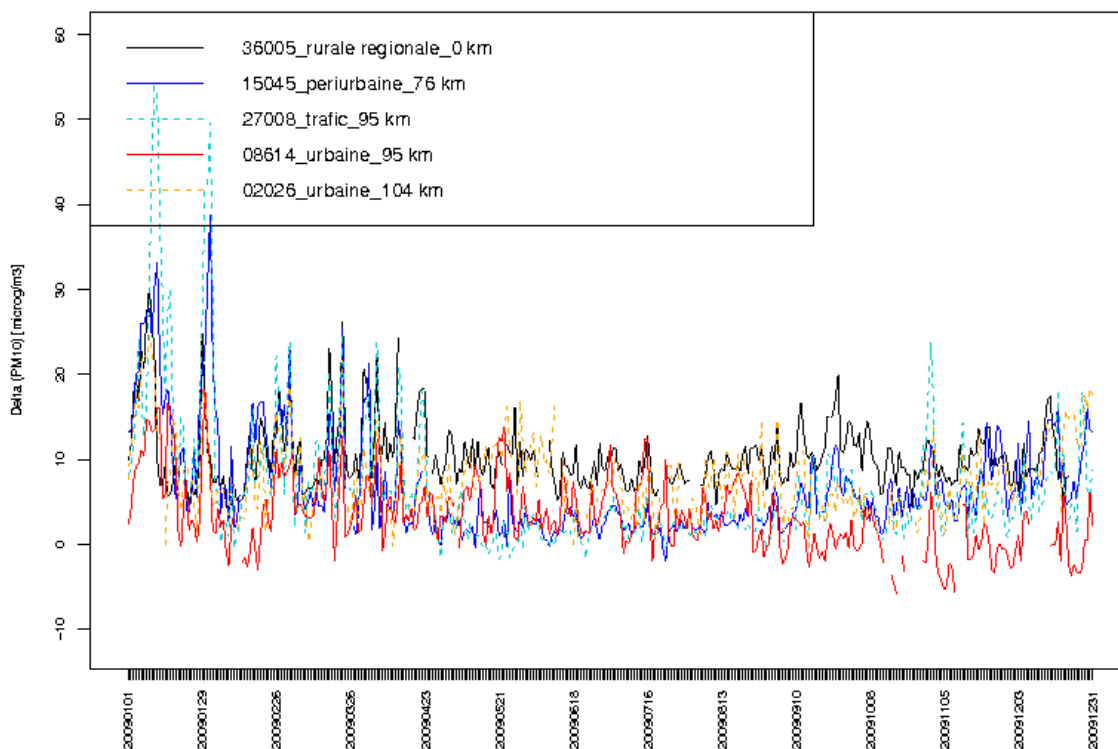


Figure 38 – Séries temporelles du delta mesuré en 2009 par la station rurale 36005 (Rhône-Alpes) et par les 4 stations les plus proches : 15045 (Rhône-Alpes), 27008 (Rhône-Alpes), 08614 (Languedoc-Roussillon), 02026 (PACA).

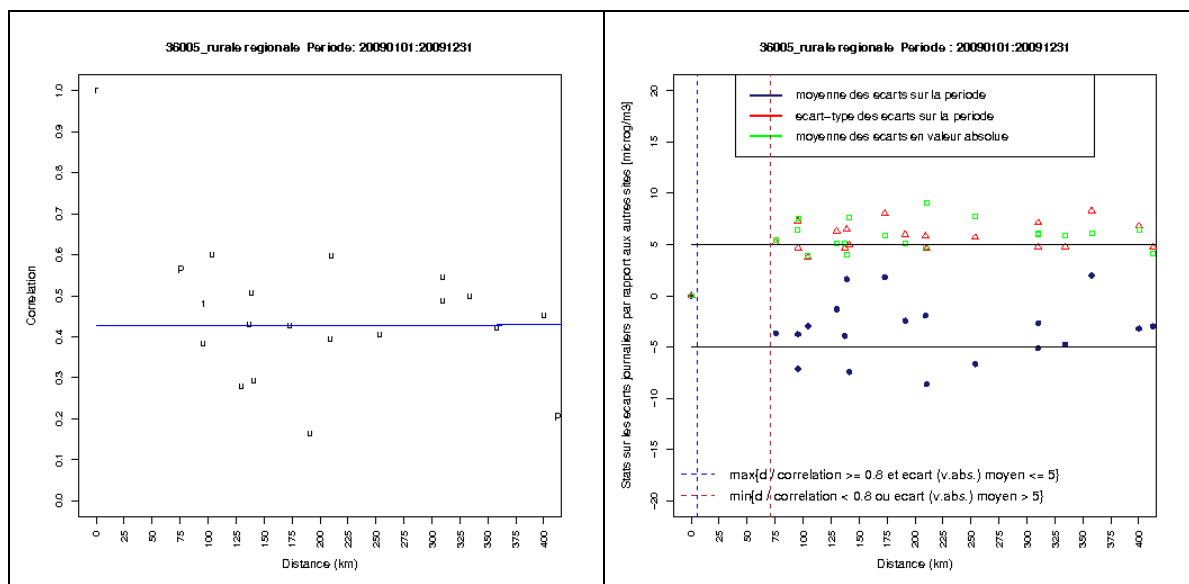


Figure 39 – Corrélation et statistiques sur les écarts journaliers entre la station rurale 36005 (Rhône-Alpes) et les autres stations. En abscisse : la distance entre stations. Dans le graphe de gauche, les lettres désignent la typologie (u : urbaine ; p : périurbaine ; r : rurale ; t : trafic ; i : industrielle). Année 2009.

01012\_urbaine Periode: 20090101:20091231

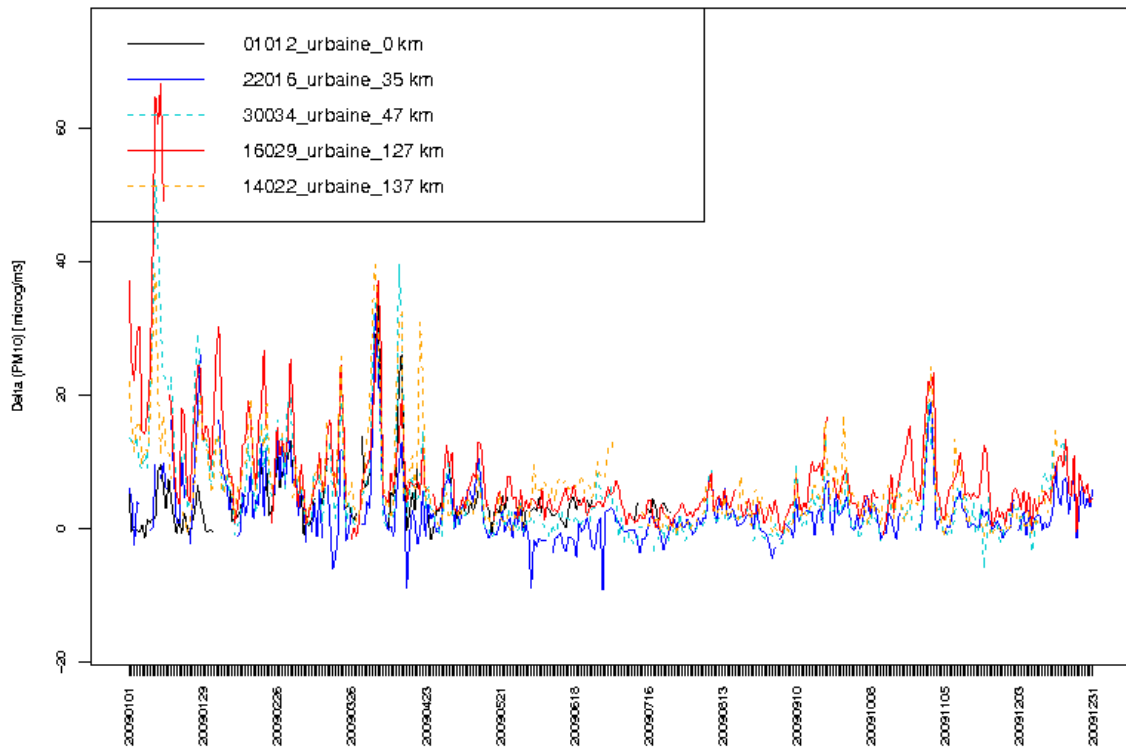


Figure 40 – Séries temporelles du delta mesuré en 2009 par la station urbaine 01012 (Lorraine), équipée de jauges Bêta et Bêta-RST, et par les 4 stations les plus proches, équipées de TEOM et TEOM-FDMS : 22016 (Lorraine), 30034 (Lorraine), 16029 (Alsace), 14022 (Champagne-Ardenne).

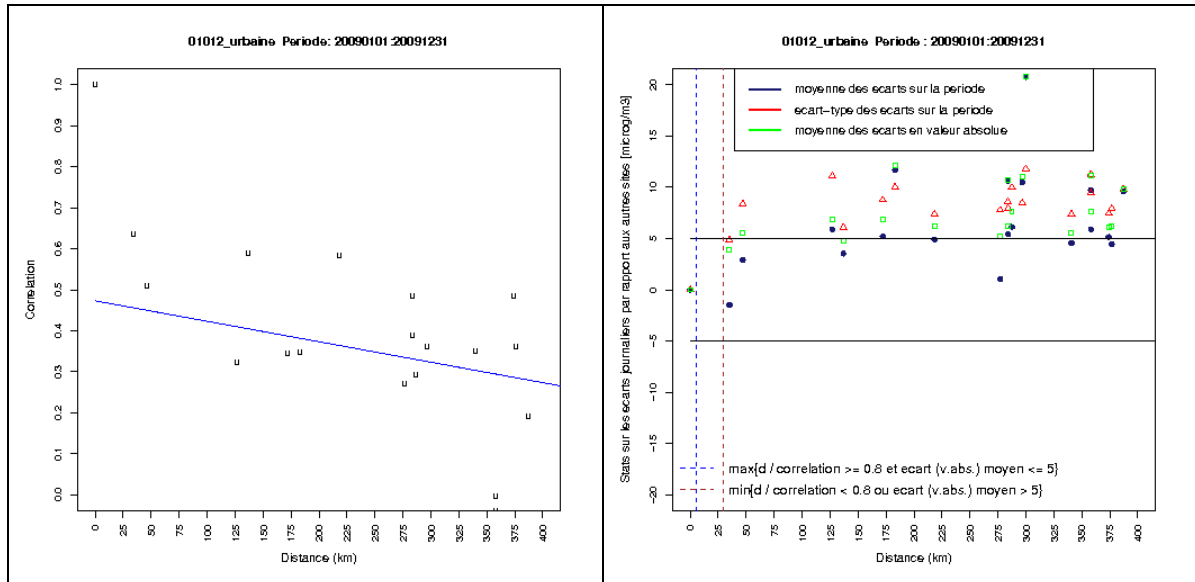


Figure 41 – Corrélation et statistiques sur les écarts journaliers entre la station urbaine 01012 (Lorraine), équipée de jauges Bêta et Bêta-RST et les autres stations. En abscisse : la distance entre stations. Dans le graphe de gauche, les lettres désignent la typologie (u : urbaine ; p : périurbaine ; r : rurale ; t : trafic ; i : industrielle). Année 2009.

32014\_urbaine Periode: 20090101:20091231

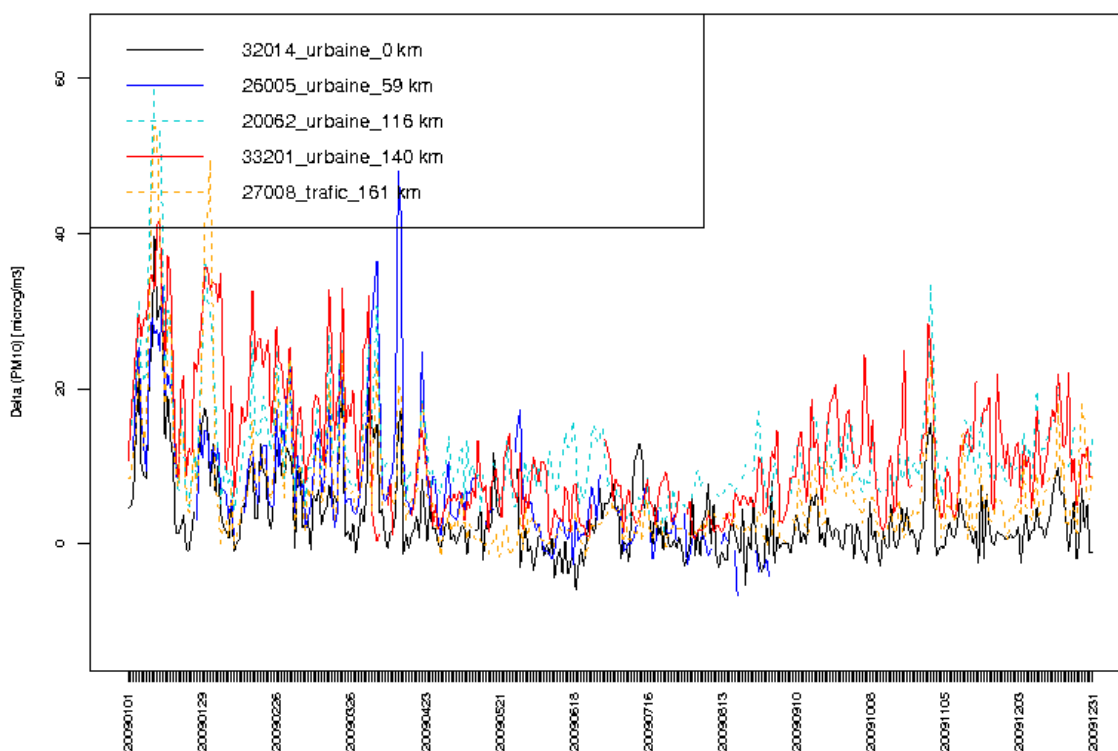


Figure 42 – Séries temporelles du delta mesuré en 2009 par la station urbaine 32014 (Bourgogne), équipée de jauges Bêta et Bêta-RST, et par les 4 stations les plus proches, équipées de TEOM et TEOM-FDMS : 26005 (Rhône-Alpes), 20062 (Rhône-Alpes), 33201 (Rhône-Alpes), 27008 (Rhône-Alpes).

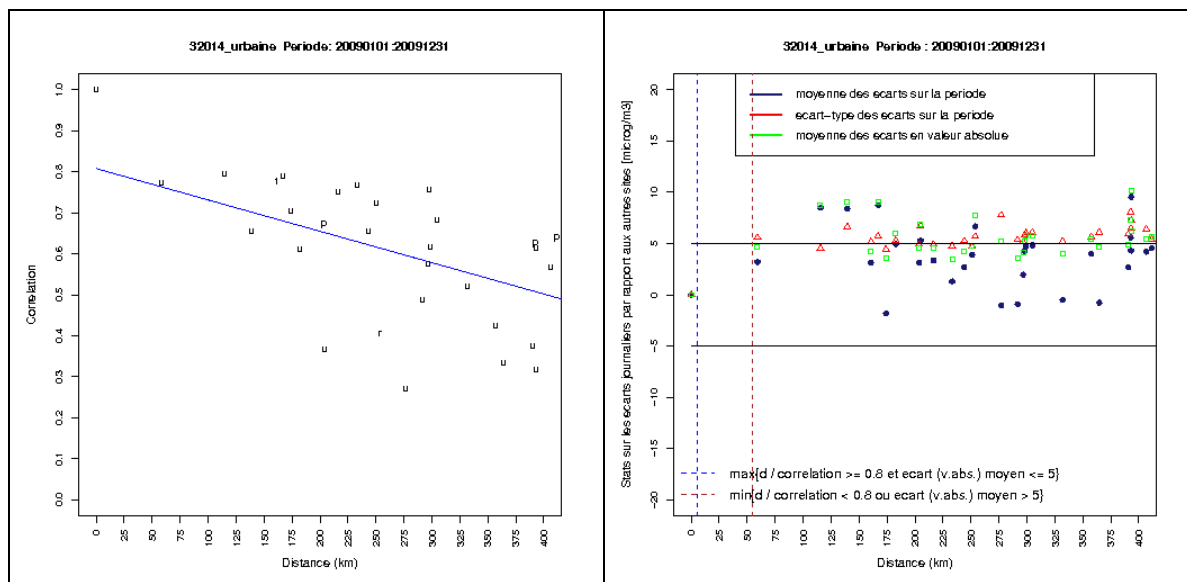


Figure 43 – Corrélation et statistiques sur les écarts journaliers entre la station urbaine 32014 (Bourgogne), équipée de jauges Bêta et Bêta-RST et les autres stations. En abscisse : la distance entre stations. Dans le graphe de gauche, les lettres désignent la typologie (u : urbaine ; p : périurbaine ; r : rurale ; t : trafic ; i : industrielle). Année 2009.



## **Annexe V**

### **Correction des données passées (années 2000 à 2006) par utilisation du modèle CHIMERE**

#### **Etat des stations avant et après correction**

Dans les tableaux suivants, les colonnes OBS et MOD indiquent l'état des stations respectivement avant et après correction.

L'état d'une station vaut :

- 0, si le nombre annuel de dépassements du seuil de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  est inférieur ou égal à 35.
- 1, si le nombre annuel de dépassements du seuil de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  est strictement supérieur à 35.

## Dépassements observés avant (OBS) et après correction (MOD) pour l'année 2000

Code station	Nom	Type	OBS	MOD
02008	Port-de-Bouc-Leque	urbaine	0	1
03002	MARSEILLE TIMONE	trafic	0	1
03014	MARSEILLE SAINTLOUIS	urbaine	0	1
03065	LA-SEYNE-SUR-MER	urbaine	0	1
04053	Bd-Periph-Auteuil	trafic	1	1
06001	Valenciennes-Acacia	urbaine	0	1
06003	Douai-Theuriet	urbaine	0	1
06006	Valenciennes-Wallon	trafic	0	1
08250	GARNOR01	industrielle	0	1
11024	Lille-Faidherbe	urbaine	0	1
11027	Tourcoing-Centre	urbaine	0	1
11029	Lomme-Hugo	urbaine	0	1
11031	LA-BASSEE/CENTRE	trafic	0	1
13004	SOCHAUX-Ateliers	urbaine	0	1
13005	AUDINCOURT-Place	trafic	0	1
15038	St-Martin-d'Herès	urbaine	0	1
15039	Le-Rondeau	trafic	0	1
16034	STG-Clemenceau	trafic	0	1
20002	BERTHELOT	trafic	0	1
20003	GARIBALDI	trafic	0	1
20013	A7-SUD-LYONNAIS	trafic	1	1
20016	ETATS-UNIS	trafic	0	1
20020	CROIX-LUIZET	urbaine	0	1
20037	TERNAY	periurbaine	0	1
22001	Batiment-ELF-ATO(1)	industrielle	1	1
24002	CONTES	urbaine	0	1
24006	ANTIBES-GUYNEMER	trafic	0	1
30031	Nancy-Poincaré	urbaine	0	1
31003	BORDEAUX-BASTIDE	trafic	0	1
31005	BORDEAUX-GAMBETTA	trafic	0	1
31017	ANGLET	trafic	1	1
33101	PASTEUR	urbaine	0	1
33120	CHAMONIX	urbaine	0	1
33201	LOVERCHY	urbaine	0	1
33211	ANNEMASSE	urbaine	0	1
36001	Valence-Periurb.-Sud	periurbaine	0	1
Total			4	36

## Dépassements observées avant (OBS) et après correction (MOD) pour l'année 2001

Code station	Nom	Type	OBS	MOD
02008	Port-de-Bouc-Leque	urbaine	0	1
02020	Rognac-les-Brets	industrielle	0	1
02022	Arles	urbaine	0	1
02029	Chateauneuf-La-Mede	industrielle	0	1
03002	MARSEILLE TIMONE	trafic	0	1
03014	MARSEILLE SAINTLOUIS	urbaine	0	1
03065	LA-SEYNE-SUR-MER	urbaine	0	1
04002	GENNEVILLIERS	urbaine	0	1
04012	Place-Victor-Basch	trafic	0	1
04053	Bd-Periph-Auteuil	trafic	1	1
05065	CENTRE-ROULIER-PAH	industrielle	0	1
05077	LeHavre-Republique	trafic	0	1
06001	Valenciennes-Acacia	urbaine	0	1
06003	Douai-Theuriet	urbaine	0	1
06006	Valenciennes-Wallon	trafic	0	1
06016	Douai-Esquerchin	trafic	0	1
07010	Montlucon-Centre	trafic	0	1
08251	GARNOR02	industrielle	0	1
13004	SOCHAUX-Ateliers	urbaine	0	1
13005	AUDINCOURT-Place	trafic	0	1
15038	St-Martin-d'Herès	urbaine	0	1
15039	Le-Rondeau	trafic	0	1
15043	Grenoble-Les-Frenes	urbaine	0	1
15639	Foch-chaussee	trafic	1	1
16012	STG-Illkirch	trafic	0	1
16034	STG-Clemenceau	trafic	0	1
18025	CCI-Amiens-P	trafic	0	1
20013	A7-SUD-LYONNAIS	trafic	1	1
20016	ETATS-UNIS	trafic	0	1
21019	IFS-Caen-sud	urbaine	0	1
24002	CONTES	urbaine	0	1
24006	ANTIBES-GUYNEMER	trafic	0	1
25037	Rouen-Le-Conquerant	trafic	0	1
33111	SAINT-JEAN	urbaine	0	1
33120	CHAMONIX	urbaine	0	1
33121	Albertville	urbaine	0	1
33211	ANNEMASSE	urbaine	0	1
Total			3	37

## Dépassements observés avant (OBS) et après correction (MOD) pour l'année 2002

Code station	Nom	Type	OBS	MOD
01001	Longlaville-Ecole	periurbaine	1	1
01004	Distroff	ruraleregionale	1	0
01005	Hayange	industrielle	1	1
01009	Gandrange	industrielle	1	1
02008	Port-de-Bouc-Leque	urbaine	0	1
02020	Rognac-les-Brets	industrielle	0	1
02022	Arles	urbaine	0	1
02029	Chateauneuf-La-Mede	industrielle	0	1
02035	Carry-le-Rouet	industrielle	0	1
03002	MARSEILLE TIMONE	trafic	0	1
03014	MARSEILLE SAINTLOUIS	urbaine	0	1
03062	TOULON CHALUCET	urbaine	0	1
03065	LA-SEYNE-SUR-MER	urbaine	0	1
03066	TOULON LAFAYETTE	urbaine	0	1
03080	AVIGNON MAIRIE	urbaine	0	1
04012	Place-Victor-Basch	trafic	1	1
04053	Bd-Periph-Auteuil	trafic	1	1
04150	LA-DEFENSE	urbaine	0	1
05054	Le-Havre-Les-Neiges	industrielle	0	1
05077	LeHavre-Republique	trafic	0	1
06001	Valenciennes-Acacia	urbaine	0	1
06003	Douai-Theuriet	urbaine	0	1
06006	Valenciennes-Wallon	trafic	0	1
06007	Maubeuge-Joyeuse	urbaine	0	1
06016	Douai-Esquerchin	trafic	0	1
08616	Planas	trafic	0	1
10002	Dunkerque-Centre	trafic	0	1
10005	Fort-Mardyck	industrielle	0	1
10007	St-Pol/mer-Nord	urbaine	0	1
10009	Petite-Synthe	periurbaine	0	1
10011	Grande-Synthe	urbaine	0	1
10012	Mardyck	industrielle	1	1
10014	Gravelines-PC	periurbaine	0	1
10021	Calais-Chateaub	industrielle	0	1
10025	Sangatte	periurbaine	0	1
10031	Boulogne-Centre	trafic	0	1
11016	Marcq-CTM	urbaine	0	1
11024	Lille-Faidherbe	urbaine	0	1
11025	Lille-Fives	urbaine	0	1
11027	Tourcoing-Centre	urbaine	0	1
11029	Lomme-Hugo	urbaine	0	1
11031	LA-BASSEE/CENTRE	trafic	0	1
13004	SOCHAUX-Ateliers	urbaine	0	1
13005	AUDINCOURT-Place	trafic	0	1
13007	MONTBELIARD-Centre	urbaine	0	1
15038	St-Martin-d'Heres	urbaine	0	1
15039	Le-Rondeau	trafic	0	1
15043	Grenoble-Les-Frenes	urbaine	0	1
15639	Foch-chaussee	trafic	1	1
16012	STG-Illkirch	trafic	0	1
16027	STG-Centre	urbaine	0	1

Code station	Nom	Type	OBS	MOD
16029	STG-Nord	urbaine	0	1
16034	STG-Clemenceau	trafic	0	1
16038	STG-Est	urbaine	0	1
16053	Colmar-Est	urbaine	0	1
18025	CCI-Amiens-P	trafic	0	1
20002	BERTHELOT	trafic	0	1
20003	GARIBALDI	trafic	0	1
20013	A7-SUD-LYONNAIS	trafic	1	1
20016	ETATS-UNIS	trafic	0	1
20020	CROIX-LUIZET	urbaine	0	1
20037	TERNAY	periurbaine	0	1
20045	GENAS	periurbaine	0	1
22001	Batiment-ELF-ATO(1)	industrielle	0	1
22009	Ecole-de-Carling(9)	industrielle	0	1
24002	CONTES	urbaine	0	1
24006	ANTIBES-GUYNEMER	trafic	0	1
24023	Contes2	industrielle	0	1
27002	ROUSSILLON	urbaine	0	1
30030	Neuves-Maisons	industrielle	0	1
30031	Nancy-Poincare	urbaine	0	1
33120	CHAMONIX	urbaine	0	1
33121	Albertville	urbaine	0	1
33201	LOVERCHY	urbaine	0	1
33211	ANNEMASSE	urbaine	0	1
33212	GAILLARD	urbaine	0	1
34013	Gambeta	trafic	0	1
36003	Valence-Trafic	trafic	0	1
Total			9	77

## Dépassements observés avant (OBS) et après correction (MOD) pour l'année 2003

Code station	Nom	Type	OBS	MOD
01004	Distroff	ruraleregionale	1	1
01005	Hayange	industrielle	1	1
01009	Gandrang	industrielle	1	1
01014	Pont--Mousson	periurbaine	0	1
02005	Martigues-l'Ile	urbaine	0	1
02008	Port-de-Bouc-Leque	urbaine	0	1
02013	Fos-Les-Carabins	urbaine	1	1
02020	Rognac-les-Brets	industrielle	0	1
02022	Arles	urbaine	0	1
02029	Chateauneuf-La-Mede	industrielle	0	1
02035	Carry-le-Rouet	industrielle	0	1
03002	MARSEILLE TIMONE	trafic	1	1
03014	MARSEILLE SAINTLOUIS	urbaine	0	1
03029	AIX ECOLE-ART	urbaine	0	1
03036	AIX OUEST-BOUFFAN	urbaine	0	1
03047	MARSEILLE THIERS	urbaine	0	1
03062	TOULON CHALUCET	urbaine	0	1
03065	LA-SEYNE-SUR-MER	urbaine	1	1
03066	TOULON LAFAYETTE	urbaine	0	1
03080	AVIGNON MAIRIE	urbaine	0	1
03084	LE-PONTET	periurbaine	1	1
04001	ISSY-LES-MOULINEAUX	urbaine	0	1
04002	GENNEVILLIERS	urbaine	0	1
04004	PARIS-18eme	urbaine	0	1
04012	Place-Victor-Basch	trafic	1	1
04014	PARIS-12eme	urbaine	0	1
04034	VITRY-SUR-SEINE	urbaine	0	1
04053	Bd-Periph-Auteuil	trafic	1	1
04055	PARIS-1er-Les-Halles	urbaine	0	1
04150	LA-DEFENSE	urbaine	0	1
04156	BOBIGNY	urbaine	0	1
04319	TREMBLAY-EN-FRANCE	periurbaine	0	1
05054	Le-Havre-Les-Neiges	industrielle	0	1
05064	Le-Havre-Mare-Rouge	urbaine	0	1
05074	Le-Havre-Ec.-Herriot	urbaine	0	1
05077	LeHavre-Republique	trafic	0	1
06001	Valenciennes-Acacia	urbaine	0	1
06002	ECOLE-DES-BEAUMONTS	periurbaine	0	1
06003	Douai-Theuriet	urbaine	0	1
06005	MALRAUX-a-LAMBRES	urbaine	0	1
06006	Valenciennes-Wallon	trafic	1	1
06007	Maubeuge-Joyeuse	urbaine	0	1
06009	Cambrai-Gambetta	urbaine	0	1
06011	Denain-Villars	urbaine	0	1
06012	Haumont-Ronsard	periurbaine	0	1
06013	Roost-W.-Bachelet	industrielle	0	1
06014	Boussois-Delcourt	industrielle	0	1
06016	Douai-Esquerchin	trafic	0	1
06018	AulnoyV-Brassens	urbaine	0	1
08616	Planas	trafic	0	1
10002	Dunkerque-Centre	trafic	0	1

Code station	Nom	Type	OBS	MOD
10005	Fort-Mardyck	industrielle	0	1
10007	St-Pol/mer-Nord	urbaine	0	1
10009	Petite-Synthe	periurbaine	0	1
10011	Grande-Synthe	urbaine	0	1
10012	Mardyck	industrielle	1	1
10014	Gravelines-PC	periurbaine	0	1
10021	Calais-Chateaub	industrielle	0	1
10025	Sangatte	periurbaine	0	1
10031	Boulogne-Centre	trafic	0	1
10032	Outreau	periurbaine	0	1
11016	Marcq-CTM	urbaine	0	1
11024	Lille-Faidherbe	urbaine	0	1
11025	Lille-Fives	urbaine	0	1
11027	Tourcoing-Centre	urbaine	0	1
11029	Lomme-Hugo	urbaine	0	1
11031	LA-BASSEE/CENTRE	trafic	0	1
13004	SOCHAUX-Ateliers	urbaine	0	1
13005	AUDINCOURT-Place	trafic	0	1
13007	MONTBELIARD-Centre	urbaine	0	1
13009	BELFORT-Octroi	trafic	0	1
13014	VESOUL-Pres-CAILLET	urbaine	0	1
15017	Fontaine-Les-Balmes	urbaine	0	1
15038	St-Martin-d'Herès	urbaine	0	1
15039	Le-Rondeau	trafic	1	1
15043	Grenoble-Les-Frenes	urbaine	0	1
15639	Foch-chaussee	trafic	1	1
16012	STG-Ilkirch	trafic	0	1
16027	STG-Centre	urbaine	0	1
16029	STG-Nord	urbaine	0	1
16034	STG-Clemenceau	trafic	0	1
16038	STG-Est	urbaine	0	1
16053	Colmar-Est	urbaine	0	1
16060	C.C.3-Frontires	periurbaine	0	1
16066	Mulhouse-Sud-2	urbaine	0	1
17002	PALENTE	urbaine	0	1
18008	P.-Bert-St-Quentin	periurbaine	0	1
18019	Nogent-sur-Oise	periurbaine	0	1
18025	CCI-Amiens-P	trafic	0	1
18034	CAMON	periurbaine	0	1
18035	Salouel	periurbaine	0	1
20002	BERTHELOT	trafic	0	1
20003	GARIBALDI	trafic	0	1
20013	A7-SUD-LYONNAIS	trafic	1	1
20016	ETATS-UNIS	trafic	0	1
20020	CROIX-LUIZET	urbaine	0	1
20037	TERNAY	periurbaine	0	1
20038	GIVORS	industrielle	0	1
20045	GENAS	periurbaine	0	1
21001	Chemin-Vert-CAEN	urbaine	0	1
21007	TOUR-LEROY	urbaine	0	1
21019	IFS-Caen-sud	urbaine	0	1
22001	Batiment-ELF-ATO(1)	industrielle	0	1

Code station	Nom	Type	OBS	MOD
24002	CONTES	urbaine	1	1
24021	Peillon	industrielle	0	1
24023	Contes2	industrielle	1	1
25037	Rouen-Le-Conquerant	trafic	0	1
26001	Station-PASTEUR	urbaine	0	1
27002	ROUSSILLON	urbaine	0	1
27102	Vienne-Estressin	periurbaine	0	1
28002	Lens-Service-Tec	urbaine	1	1
28006	Lievin-Piscine	urbaine	0	1
28010	Harnes-Serres	periurbaine	0	1
28014	Bruay-Ecole	urbaine	0	1
28018	Arras-Jaures	urbaine	0	1
28019	Oignies-S.Sports	periurbaine	0	1
28020	Noeux-S.-Sports	periurbaine	0	1
28025	Bethune-r.-Lille	trafic	0	1
29428	ST-ETIENNE-ROND-PT	trafic	0	1
30020	Bar-Le-Duc	urbaine	0	1
30027	Frolois	industrielle	0	1
30030	Neuves-Maisons	industrielle	1	1
30031	Nancy-Poincare	urbaine	0	1
31003	BORDEAUX-BASTIDE	trafic	0	1
31005	BORDEAUX-GAMBETTA	trafic	0	1
31007	BASSENS	urbaine	0	1
31014	HAMEAU	urbaine	0	1
31015	SAMONZET	trafic	0	1
31017	ANGLET	trafic	1	1
31018	BIARRITZ	urbaine	0	1
33101	PASTEUR	urbaine	0	1
33120	CHAMONIX	urbaine	0	1
33121	Albertville	urbaine	0	1
33201	LOVERCHY	urbaine	0	1
33202	NOVEL	urbaine	0	1
33211	ANNEMASSE	urbaine	0	1
33212	GAILLARD	urbaine	0	1
34011	Prefecture	urbaine	0	1
34013	Gambeta	trafic	0	1
34023	Jardin-Botanique	urbaine	0	1
36001	Valence-Periurb.-Sud	periurbaine	0	1
36003	Valence-Trafic	trafic	0	1
Total			19	142



## Dépassements observés avant (OBS) et après correction (MOD) pour l'année 2004

Code station	Nom	Type	OBS	MOD
01005	Hayange	industrielle	1	1
01009	Gandrang	industrielle	1	1
02005	Martigues-l'Île	urbaine	0	1
02008	Port-de-Bouc-Leque	urbaine	0	1
02013	Fos-Les-Carabins	urbaine	0	1
02020	Rognac-les-Brets	industrielle	0	1
02022	Arles	urbaine	0	1
02029	Chateauneuf-La-Mede	industrielle	0	1
02035	Carry-le-Rouet	industrielle	0	1
03002	MARSEILLE TIMONE	trafic	1	1
03014	MARSEILLE SAINTLOUIS	urbaine	0	1
03029	AIX ECOLE-ART	urbaine	0	1
03036	AIX OUEST-BOUFFAN	urbaine	0	1
03047	MARSEILLE THIERS	urbaine	0	1
03062	TOULON CHALUCET	urbaine	0	1
03065	LA-SEYNE-SUR-MER	urbaine	0	1
03068	TOULON FOCH	trafic	1	1
03080	AVIGNON MAIRIE	urbaine	0	1
03084	LE-PONTET	periurbaine	0	1
04012	Place-Victor-Basch	trafic	1	1
04053	Bd-Periph-Auteuil	trafic	1	1
05077	LeHavre-Republique	trafic	0	1
06001	Valenciennes-Acacia	urbaine	0	1
06006	Valenciennes-Wallon	trafic	0	1
06011	Denain-Villars	urbaine	0	1
06016	Douai-Esquerchin	trafic	0	1
10002	Dunkerque-Centre	trafic	0	1
10005	Fort-Mardyck	industrielle	0	1
10007	St-Pol/mer-Nord	urbaine	0	1
10009	Petite-Synthe	periurbaine	0	1
10011	Grande-Synthe	urbaine	0	1
10012	Mardyck	industrielle	0	1
10014	Gravelines-PC	periurbaine	0	1
10031	Boulogne-Centre	trafic	0	1
11016	Marcq-CTM	urbaine	0	1
11024	Lille-Faidherbe	urbaine	0	1
11025	Lille-Fives	urbaine	0	1
11027	Tourcoing-Centre	urbaine	0	1
11029	Lomme-Hugo	urbaine	0	1
11031	LA-BASSEE/CENTRE	trafic	0	1
13007	MONTBELIARD-Centre	urbaine	0	1
13009	BELFORT-Octroi	trafic	0	1
15014	Vizille	industrielle	0	1
15038	St-Martin-d'Heres	urbaine	0	1
15039	Le-Rondeau	trafic	0	1
15043	Grenoble-Les-Frenes	urbaine	0	1
15639	Foch-chaussee	trafic	0	1
16012	STG-Illkirch	trafic	0	1
16027	STG-Centre	urbaine	0	1
16034	STG-Clemenceau	trafic	0	1
16038	STG-Est	urbaine	0	1

Code station	Nom	Type	OBS	MOD
19014	Brest-Desmoulins	trafic	1	1
20002	BERTHELOT	trafic	0	1
20013	A7-SUD-LYONNAIS	trafic	1	1
20016	ETATS-UNIS	trafic	0	1
20019	GRANDCLEMENT	trafic	0	1
24021	Peillon	industrielle	1	1
24023	Contes2	industrielle	0	1
27004	Vienne-Centre	urbaine	0	1
28002	Lens-Service-Tec	urbaine	0	1
30030	Neuves-Maisons	industrielle	0	1
31003	BORDEAUX-BASTIDE	trafic	0	1
31017	ANGLET	trafic	1	1
31018	BIARRITZ	urbaine	0	1
33120	CHAMONIX	urbaine	0	1
36003	Valence-Trafic	trafic	0	1
<b>Total</b>			<b>10</b>	<b>66</b>

## Dépassements observées avant (OBS) et après correction (MOD) pour l'année 2005

Code station	Nom	Type	OBS	MOD
01005	Hayange	industrielle	1	1
02005	Martigues-l'Ile	urbaine	0	1
02008	Port-de-Bouc-Leque	urbaine	0	1
02013	Fos-Les-Carabins	urbaine	0	1
02020	Rognac-les-Brets	industrielle	0	1
02022	Arles	urbaine	0	1
02029	Chateauneuf-La-Mede	industrielle	0	1
03002	MARSEILLE TIMONE	trafic	1	1
03014	MARSEILLE SAINTLOUIS	urbaine	0	1
03062	TOULON CHALUCET	urbaine	0	1
03068	TOULON FOCH	trafic	1	1
04012	Place-Victor-Basch	trafic	1	1
04031	Av-Champs-Elysees	trafic	1	1
04053	Bd-Periph-Auteuil	trafic	1	1
05077	LeHavre-Republique	trafic	0	1
06006	Valenciennes-Wallon	trafic	1	1
07028	Les-Ancizes	industrielle	1	1
10002	Dunkerque-Centre	trafic	0	1
10005	Fort-Mardyck	industrielle	0	1
10007	St-Pol/mer-Nord	urbaine	0	1
10009	Petite-Synthe	periurbaine	0	1
10011	Grande-Synthe	urbaine	0	1
10012	Mardyck	industrielle	0	1
10014	Gravelines-PC	periurbaine	0	1
11016	Marcq-CTM	urbaine	0	1
11025	Lille-Fives	urbaine	0	1
11027	Tourcoing-Centre	urbaine	0	1
11029	Lomme-Hugo	urbaine	0	1
11031	LA-BASSEE/CENTRE	trafic	0	1
13005	AUDINCOURT-Place	trafic	0	1
13009	BELFORT-Octroi	trafic	0	1
15038	St-Martin-d'Herès	urbaine	0	1
15039	Le-Rondeau	trafic	1	1
15043	Grenoble-Les-Frenes	urbaine	0	1
16027	STG-Centre	urbaine	0	1
16034	STG-Clemenceau	trafic	0	1
16038	STG-Est	urbaine	0	1
16057	Mulhouse-Nord	urbaine	0	1
20002	BERTHELOT	trafic	0	1
20013	A7-SUD-LYONNAIS	trafic	1	1
20016	ETATS-UNIS	trafic	0	1
20019	GRANDCLEMENT	trafic	1	1
20029	FEYZIN-STADE	industrielle	0	1
20037	TERNAY	periurbaine	0	1
20045	GENAS	periurbaine	0	1
20046	VAULX-EN-VELIN	periurbaine	0	1
24007	ANTIBES-JEAN-MOULIN	periurbaine	0	1
24020	Cagnes-Ladoumegue	urbaine	0	1
24021	Peillon	industrielle	1	1
24023	Contes2	industrielle	1	1
25037	Rouen-Le-Conquerant	trafic	0	1

Code station	Nom	Type	OBS	MOD
26014	Station-TREMOUILLE	trafic	1	1
27004	Vienne-Centre	urbaine	0	1
28002	Lens-Service-Tec	urbaine	0	1
30030	Neuves-Maisons	industrielle	0	1
31013	BILLERE	urbaine	0	1
31017	ANGLET	trafic	0	1
31018	BIARRITZ	urbaine	0	1
31036	DAX	urbaine	0	1
33120	CHAMONIX	urbaine	0	1
33232	BOSSONS	trafic	0	1
36003	Valence-Trafic	trafic	0	1
Total			14	62

## Dépassements observés avant (OBS) et après correction (MOD) pour l'année 2006

Code station	Nom	Type	OBS	MOD
01005	Hayange	industrielle	1	1
02005	Martigues-l'Ile	urbaine	0	1
02008	Port-de-Bouc-Leque	urbaine	0	1
02009			0	1
02013	Fos-Les-Carabins	urbaine	0	1
02020	Rognac-les-Brets	industrielle	0	1
02022	Arles	urbaine	0	1
02029	Chateauneuf-La-Mede	industrielle	0	1
02031	Marignane-Ville	urbaine	0	1
03002	MARSEILLE TIMONE	trafic	0	1
03014	MARSEILLE SAINTLOUIS	urbaine	0	1
03021	AIX ROY-RENE	trafic	0	1
03036	AIX OUEST-BOUFFAN	urbaine	0	1
03062	TOULON CHALUCET	urbaine	0	1
03068	TOULON FOCH	trafic	0	1
03080	AVIGNON MAIRIE	urbaine	0	1
03084	LE-PONTET	periurbaine	0	1
04012	Place-Victor-Basch	trafic	1	1
04031	Av-Champs-Elysees	trafic	1	1
04053	Bd-Periph-Auteuil	trafic	1	1
04058	Auto-A1-Saint-Denis	trafic	1	1
05077	LeHavre-Republique	trafic	0	1
06001	Valenciennes-Acacia	urbaine	0	1
06006	Valenciennes-Wallon	trafic	0	1
06011	Denain-Villars	urbaine	0	1
06016	Douai-Esquerchin	trafic	0	1
07028	Les-Ancizes	industrielle	0	1
08616	Planas	trafic	0	1
10002	Dunkerque-Centre	trafic	0	1
10005	Fort-Mardyck	industrielle	0	1
10007	St-Pol/mer-Nord	urbaine	0	1
10009	Petite-Synthe	periurbaine	0	1
10011	Grande-Synthe	urbaine	0	1
10012	Mardyck	industrielle	0	1
10014	Gravelines-PC	periurbaine	0	1
10031	Boulogne-Centre	trafic	0	1
11016	Marcq-CTM	urbaine	0	1
11024	Lille-Faidherbe	urbaine	0	1
11025	Lille-Fives	urbaine	0	1
11029	Lomme-Hugo	urbaine	0	1
13004	SOCHAUX-Ateliers	urbaine	0	1
13005	AUDINCOURT-Place	trafic	0	1
13007	MONTBELIARD-Centre	urbaine	0	1
13009	BELFORT-Octroi	trafic	0	1
15017	Fontaine-Les-Balmes	urbaine	0	1
15038	St-Martin-d'Herès	urbaine	0	1
15039	Le-Rondeau	trafic	1	1
15043	Grenoble-Les-Frenes	urbaine	0	1
16027	STG-Centre	urbaine	0	1
16029	STG-Nord	urbaine	0	1
16034	STG-Clemenceau	trafic	0	1

Code station	Nom	Type	OBS	MOD
16038	STG-Est	urbaine	0	1
16053	Colmar-Est	urbaine	0	1
16057	Mulhouse-Nord	urbaine	0	1
19032	Lorient-B.-Bissonnet	urbaine	1	1
20002	BERTHELOT	trafic	0	1
20003	GARIBALDI	trafic	0	1
20013	A7-SUD-LYONNAIS	trafic	1	1
20016	ETATS-UNIS	trafic	0	1
20019	GRANDCLEMENT	trafic	1	1
20029	FEYZIN-STADE	industrielle	0	1
20031	ST-FONS-CENTRE	industrielle	0	1
20037	TERNAY	periurbaine	0	1
20045	GENAS	periurbaine	0	1
20046	VAULX-EN-VELIN	periurbaine	0	1
24007	ANTIBES-JEAN-MOULIN	periurbaine	0	1
24021	Peillon	industrielle	1	1
24023	Contes2	industrielle	1	1
24030	aeroportNice	observationspecifique	0	1
26001	Station-PASTEUR	urbaine	0	1
26014	Station-TREMOUILLE	trafic	1	1
27002	ROUSSILLON	urbaine	0	1
27004	Vienne-Centre	urbaine	0	1
27007	Bourgoin-Jallieu	urbaine	0	1
27008	A7-Nord-Isre	trafic	0	1
28002	Lens-Service-Tec	urbaine	0	1
28025	Bethune-r.-Lille	trafic	0	1
30030	Neuves-Maisons	industrielle	0	1
31005	BORDEAUX-GAMBETTA	trafic	0	1
31006	MERIGNAC	trafic	0	1
31015	SAMONZET	trafic	0	1
31017	ANGLET	trafic	0	1
31036	DAX	urbaine	0	1
32001	Chalon-Centre-Ville	trafic	0	1
32006	Macon-Paul-Bert	urbaine	0	1
33101	PASTEUR	urbaine	0	1
33102	CHAMBERY-LE-HAUT	urbaine	0	1
33112	St-Julien-Montdenis	trafic	1	1
33121	Albertville	urbaine	0	1
33201	LOVERCHY	urbaine	0	1
33202	NOVEL	urbaine	0	1
33212	GAILLARD	urbaine	0	1
33232	BOSSONS	trafic	0	1
36001	Valence-Periurb.-Sud	periurbaine	0	1
36003	Valence-Trafic	trafic	0	1
36004	Annonay-Urb-centre	urbaine	0	1
Total			13	96

## **Annexe VI**

### **Partie 2.**

#### **Recherche des contributions de sources par modélisation déterministe.**

#### **Etat des lieux**

##### **Mots clés**

**source apportement, source oriented mechanistic air quality model, analyse de sensibilité, effets non linéaires, linéarité, particules primaires, particules secondaires, modèle adjoint, decoupled direct method, brute-force method (zero-out), Positive Matrix Factorization, Chemical Mass Balance, traceur, inventaire d'émission**

## 1. INTRODUCTION

Les méthodes de recherche de contributions de sources se révèlent particulièrement utiles dans l'élaboration de stratégies de contrôle des émissions. Elles renseignent en effet sur les sources prépondérantes et sur l'apport de chacune dans les concentrations observées, ce qui permet d'identifier des leviers efficaces et d'élaborer des scénarios de réduction d'émissions appropriés, selon que l'on s'intéresse aux effets de la pollution sur la santé, la visibilité, ou le changement climatique.

Ces méthodes ont également un intérêt notable pour le modélisateur qui peut s'en servir pour analyser les performances des modèles de prévision de la qualité de l'air et apporter à ces modèles les améliorations qui conviennent. Un modèle peut être performant, mais encore faut-il qu'il le soit pour de bonnes raisons. L'information sur les contributions des différentes sources, comparées à des données d'observation, peut être ainsi utilisée pour corriger les émissions et améliorer la formulation du modèle.

Les notions importantes attachées à la recherche de contributions de sources sont les notions de polluants primaires/secondaires et de modèles linéaires/non linéaires.

Pour un polluant primaire et passif, une diminution d'une source d'émission entraîne, aux points de réception, une diminution de la concentration de même importance relative. La réponse du modèle de dispersion est dans ce cas dite linéaire.

En revanche, lorsque le polluant est réactif, comme l'ozone et les composés inorganiques, il est susceptible de se former ou d'être détruit par des réactions chimiques qui sont des mécanismes non linéaires, c'est-à-dire qu'une diminution d'une source d'émission peut entraîner, aux points de réception, une diminution de moindre importance relative, voire une augmentation de la concentration d'autres polluants ([13]).

La recherche de contributions de sources reste donc un défi dans le cas des polluants réactifs, car les processus physico-chimiques ont pour effet de coupler les sources entre elles, ce qui est difficile à restituer dans un modèle de dispersion.

Il existe différents types de modèles de dispersion. Les modèles gaussiens, les modèles lagrangiens (ou de trajectoire) et les modèles eulériens. Dans les deux premiers types, les sources sont explicitement représentées, ce qui revient à déterminer des contributions de sources. Les premières études ([11, 10]) ont ainsi utilisé des modèles de trajectoire. Néanmoins, le principal inconvénient de ce type de modèle est que les sources et les masses d'air y sont découplées ([9]).

Les modèles eulériens apparaissent de ce fait comme plus adaptés à la recherche de contributions de sources car ils prennent en compte, par leur formulation, le couplage entre les différentes sources d'émissions et les différents polluants.



Cependant les sources d'émissions ne sont pas explicitement traitées, c'est-à-dire que le dioxyde d'azote émis par le trafic routier s'ajoute à la concentration en dioxyde d'azote émis par d'autres sources, ainsi qu'à celle déjà présente dans l'atmosphère, la part relative de chaque source dans la concentration finale est alors perdue.

Cette difficulté a donné lieu au développement de différentes méthodes qui empruntent soit une approche d'analyse de sensibilité, soit une approche mécanistique.

## **2. METHODES DE RECHERCHE DE CONTRIBUTIONS DE SOURCES**

### **2.1 APPROCHES PAR ANALYSE DE SENSIBILITE**

L'analyse de sensibilité consiste à modifier un ou plusieurs paramètres du modèle et à en mesurer l'effet sur les concentrations de sortie par rapport à un cas de référence. Mais pourquoi parler de sensibilité aux paramètres lorsque l'on s'intéresse à la contribution de source ?

Parce que celle-ci peut se déduire de la sensibilité aux émissions ([16]) lorsque la réponse du modèle est linéaire. Si une diminution de 5% des émissions du trafic routier provoque une diminution de 2% de la concentration en suie, alors une diminution de 100% des émissions du trafic induira une diminution de  $2 \times \frac{100}{5} = 40\%$  de la concentration en suie. Ce qui revient à dire que le trafic routier contribue à hauteur de 40% à la concentration en suie<sup>8</sup>.

Cependant, le passage d'une variation de 5 à 100% implique la linéarité du modèle. Celui-ci se comporte toujours de manière linéaire pour de petites perturbations du paramètre, mais est en général non linéaire lorsque les perturbations sont du même ordre de grandeur que le paramètre, sauf si l'on peut montrer que le paramètre a un effet linéaire, comme dans le cas des émissions en certaines particules primaires.

[3] donne un cadre général qui permet de comprendre plus précisément cette différence.

On note  $c_i(t)$  la  $i^{\text{ème}}$  concentration de sortie d'un modèle à l'instant  $t$ . Supposons que l'on applique une perturbation relative  $\lambda$  à chaque paramètre d'entrée du modèle. Si un paramètre n'est pas perturbé, son  $\lambda$  vaut 0, s'il est perturbé de 100% son  $\lambda$  vaut 1. La concentration du modèle  $c_i(t, \lambda)$ , perturbée par l'ensemble  $\lambda$  des variations relatives, se déduit d'un développement en série :

---

<sup>8</sup>A un point de réception donné.

$$c_i(t, \lambda) = c_i(t) + \sum_j \underbrace{\frac{\partial c_i}{\partial \lambda_j}}_{S_i^j} \lambda_j + \sum_{j_1} \sum_{j_2} \underbrace{\frac{\partial^2 c_i}{\partial \lambda_{j_1} \partial \lambda_{j_2}}}_{S_i^{j_1 j_2}} \lambda_{j_1} \lambda_{j_2} + \dots \quad (1)$$

où  $S_i^j$  est un coefficient de sensibilité d'ordre 1,  $S_i^{j_1 j_2}$  un coefficient de sensibilité d'ordre 2, et ainsi de suite.

Lorsque le modèle est linéaire, les coefficients de sensibilité d'ordre 2 et plus sont nuls, par exemple la variation de la pression atmosphérique n'a pas d'effet sur la variation elle-même des émissions du trafic routier<sup>9</sup>.

Le développement en série (1) se réduit alors à une relation linéaire

$$c_i(t, \lambda) = c_i(t) + \sum_j S_i^j \lambda_j \quad (2)$$

Revenons au cas de la suie, et faisons varier les émissions du trafic de  $-100\%$  ( $\lambda = -1$ ) en gardant tous les autres paramètres inchangés. Il ne reste alors dans la relation (2) que la concentration perturbée,  $c_i(t, -1)$ , sans les émissions du trafic, et  $S_i$ , le coefficient de sensibilité aux émissions du trafic.

$$c_i(t) = c_i(t, -1) + S_i \quad (3)$$

Ce dernier coefficient donne directement la part de la  $i^{\text{ème}}$  concentration du modèle dû aux émissions du trafic.

Lorsque la réponse du modèle n'est pas linéaire, étudier la contribution de sources par une analyse de sensibilité nécessite le calcul des coefficients de sensibilité d'ordre supérieur 2 et plus ([7, 1]). C'est le cas des polluants secondaires, comme les composés organiques volatiles.

L'analyse de sensibilité a inspiré dans la littérature deux méthodes :

- **La méthode directe (brute-force)**

consiste à calculer les coefficients de sensibilité d'ordre 1 en appliquant une petite variation à chaque paramètre un à un.

- **La méthode "tout ou rien" (zero-out)**

s'applique plus particulièrement aux sources d'émissions. Elle consiste à éteindre complètement une à une chaque source d'émission.

L'inconvénient majeur de ces deux méthodes est le nombre important de simulations requises, et l'impossibilité d'en déduire la contribution de sources lorsque des non-linéarités se présentent.

La **méthode découplée directe** ([3]) est une approche plus complexe qui consiste à développer une équation d'évolution des coefficients de sensibilité d'ordre 1. Plus précisément, si  $\frac{\partial c}{\partial t} = f(c, t)$  est l'équation d'évolution du modèle, on cherche à développer une fonction  $g$  telle que les coefficients de sensibilité  $S$  vérifient

$$\frac{\partial S}{\partial t} = g(S, t), S = \frac{\partial c}{\partial \lambda} \quad (4)$$

<sup>9</sup>Car la pression atmosphérique n'influe pas sur les facteurs d'émissions.

L'avantage est, outre la réduction du temps de calcul par rapport aux deux premières méthodes, la possibilité de connaître les coefficients de sensibilité à tout instant et en tout point du domaine. Mais seuls ceux du premier ordre sont calculés.

Cette façon de faire est à rapprocher des **méthodes d'assimilation** souvent utilisées pour étudier la sensibilité aux paramètres ([5, 8]). Même si l'objectif premier des méthodes d'assimilation de données n'est pas la recherche de contributions de sources, mais l'intégration des données d'observations dans un modèle, afin d'obtenir la meilleure estimation possible d'un champ de concentration, elles peuvent y apporter une réponse. Par exemple, lorsque l'on dispose à la fois d'émissions et d'observations pour un même polluant, il est possible de calculer les meilleurs taux d'émissions possibles ([6]) pour ce polluant.

Les méthodes d'assimilation, ou d'adjoints, posent le problème sous la forme d'un problème d'optimisation. Elles sont aussi plus puissantes, par leur formulation mathématique, pour calculer les coefficients de sensibilité ([12]) : une seule simulation suffit à les calculer tous. Leur inconvénient est encore de reposer sur une hypothèse de linéarité.

D'une manière générale, l'analyse de sensibilité ne conduit pas à la contribution de sources pour les polluants secondaires comme l'ozone et les composés organiques secondaires, car ceux-ci sont le fait de processus non-linéaires, dont notamment la chimie gazeuse atmosphérique et la répartition entre phases gaz et particulaire.

Seulement pour les traceurs passifs, l'analyse de sensibilité peut-elle prendre le sens de contribution de sources. Mais là encore, perturber les émissions de suie du trafic revient à également perturber le diamètre des particules, or le processus de dépôt sec est une fonction non-linéaire de la taille des particules.

Pour être efficace, une analyse de sensibilité devrait mesurer la sensibilité non-linéaire, qui se retrouve dans les coefficients de sensibilité du second ordre et plus ([7]).

La sensibilité non-linéaire peut également être mesurée par la méthode de Monte Carlo ([2]). Souvent utilisée pour analyser les incertitudes des modèles, elle consiste à propager dans un modèle des perturbations choisies aléatoirement suivant une loi de probabilité. L'avantage est que les perturbations sont non-linéaires, ce qui permet, par une régression multi-linéaire, de calculer des coefficients de sensibilité plus réalistes. Mais le coût d'une telle méthode reste prohibitif.

## 2.2 APPROCHES MECANISTIQUES

On peut remarquer que les développements d'approches mécanistiques sont, pour la plupart, postérieurs aux études de sensibilité. Ce qui suggère que ces dernières viennent apporter une réponse plus satisfaisante à la recherche de contribution de sources que les premières. Les approches mécanistiques sont aussi plus difficiles à mettre en œuvre.

Les études de contributions de sources s'intéressent particulièrement à l'ozone, le nitrate ( $NO_2$ ,  $NO$ ,  $HNO_3$ ), l'ammonium, les sulfates ( $SO_2$ ,  $H_2SO_4$ ) et les particules, et visent à déterminer au moins la part relative des émissions, de celles des conditions initiales et aux limites. Parmi les émissions, les études distinguent très souvent celles du trafic, de celles du chauffage domestique, et de l'agriculture [18, 17].

L'approche mécanistique est celle de la plupart des modèles de prévision de la qualité de l'air, dont CHIMERE, qui consiste à décrire sous une forme mathématique le transport et la physique/chimie des polluants dans l'atmosphère. Par opposition, un modèle statistique, qui prévoit une concentration de polluant en se basant sur des données d'observations passées, n'est pas une approche mécanistique.

L'idée vient alors d'étendre cette approche à la description des sources. Si l'on souhaite par exemple distinguer le carbone provenant du chauffage au bois de celui provenant du trafic routier, pourquoi ne pas séparer le "carbone trafic" du "carbone chauffage bois", comme s'il s'agissait de deux espèces différentes.

Plus précisément, si  $c(t)$  est la concentration en carbone à un instant  $t$ , celle-ci évolue dans le temps suivant une certaine fonction représentant l'advection, la diffusion et les réactions chimiques dans l'air :

$$\frac{dc}{dt} = f(c, c_o, t) + S(t) \quad (5)$$

où  $S(t)$  est un terme d'émission qui tient compte de toutes les activités anthropiques, et  $c_o$  l'ensemble de toutes les autres concentrations.

Les concentrations en "carbone trafic" et "carbone chauffage bois" sont respectivement représentées par  $c_r$  et  $c_w$ , et évoluent suivant la même loi :

$$\frac{dc_r}{dt} = f(c_r, c_o, t) + S_r(t), \quad \frac{dc_w}{dt} = f(c_w, c_o, t) + S_w(t) \quad (6)$$

où  $S_w$  et  $S_r$  sont une partition du précédent terme d'émission  $S$  de l'équation (5).

Néanmoins, pour que la nouvelle formulation (6) soit valable, c'est-à-dire équivalente à la précédente (5), la fonction  $f$  doit vérifier la condition :

$$f(c, c_o, t) = f(c_r, c_o, t) + f(c_w, c_o, t) \quad (7)$$

qui est réalisée uniquement si la fonction  $f$  est linéaire suivant la concentration  $c$  en carbone, c'est-à-dire si l'on peut la mettre sous la forme :

$$f(c, c_o, t) = k \times c \quad (8)$$

C'est le cas pour les polluants primaires comme le carbone. Cela reste le cas même si la constante  $k$  dépend non linéairement de la somme des concentrations:

$$k = k_0 (\sum_i c_i)^\alpha \quad (9)$$

Par exemple, pour le dépôt sec des particules,  $\alpha$  vaut  $\frac{1}{3}$ .

Par contre, ce n'est plus vrai si la fonction  $f$  est non-linéaire, et d'une manière générale si le polluant est secondaire. Pour ces derniers, on peut imaginer une fonction  $f$  est de la forme :

$$f(c, c_o, t) = k \times c^2 \quad (10)$$

et pour que l'égalité (7) soit réalisée, il faut définir d'autres fonctions d'évolutions pour  $c_r$  et  $c_w$  :

$$f_r(c_r, c_w, c_o, t) = k \times (c_r)^2 + k_{c_r c_w} f_w(c_w, c_r, c_o, t) = k \times (c_w)^2 + k_{c_r c_w} \quad (11)$$

où le second terme  $k_{c_r c_w}$  représente l'interaction entre les deux sources, après quoi on retrouve bien  $f = f_r + f_w$ . La difficulté est ici de modifier la fonction  $f$ , qui, en pratique, se révèle plus complexe que ce simple cas d'école.

Comment procéder alors ? Lorsque l'on sait que la fonction  $f$  d'un modèle de dispersion se compose d'une part liée au transport (advection et diffusion), d'une part liée à la chimie gazeuse, au transfert de masse entre phase gaz et particules :

$$f = f_{adv} + f_{diff} + f_{gaz} + f_{part} \quad (12)$$

on peut s'inspirer de la façon dont les processus sont résolus dans les modèles : un par un<sup>10</sup>.

Les traceurs  $c_r$  et  $c_w$  de deux sources différentes d'un même polluant secondaire sont explicitement suivis dans le modèle tant que le processus est linéaire.

Les processus non linéaires, comme certaines réactions chimiques en phase gazeuse et particulaire, ont pour effet de coupler les sources entre elles, et sont traités à part. Une approximation souvent faite consiste à ne résoudre l'équation d'évolution que sur la masse totale  $c = c_r + c_w$ , et à en déduire les concentrations en traceurs par "une règle de 3", c'est-à-dire que la concentration totale est redistribuée sur chaque source suivant le poids initial de celle-ci.

Cette redistribution est exacte pour les processus linéaires comme la transformation simple d'un composé gazeux,  $A(g) \rightarrow B(g)$ , ou le partitionnement entre phases gazeuse et particulaire d'un composé semi-volatile,  $A(g) \rightarrow B(p)$ . Mais elle introduit une erreur pour les réactions plus complexes de la forme  $A(g) + B(g) \rightarrow C + \dots$  (cf. annexe 4). Erreur dont il faut tenir compte dans l'interprétation des résultats. Les différents cas qui se posent sont détaillés dans l'annexe VI (§4).

Une autre complication surgit aussi, s'agissant de la dernière réaction, lorsque le composé  $A_i$  issu d'une source  $i$  réagit avec le composé  $B_j$  issu d'une autre source  $j$  : où placer le produit  $C$  de la réaction ?

D'une manière générale, les modèles de chimie gazeuse (formation d'ozone), aqueuse (gouttes de nuages) et de thermodynamique des aérosols abondent de réactions non linéaires, souvent couplées entre elles, dont la résolution numérique reste complexe même sans recherche de sources. Et dans ces situations, la règle de partitionnement appliquée résulte d'un choix, c'est en ce sens qu'il est souvent affirmé "qu'il n'y a pas de partition en sources unique" ([16]).

<sup>10</sup>C'est ce que l'on appelle le *splitting* des processus, mais tous les modèles ne suivent pas cette technique.

La non unicité du partitionnement en sources peut également se concevoir avec la méthode ``zéro out" décrite dans la section 2.1. Le partitionnement obtenu pour l'ozone avec cette méthode, qui consiste à éteindre chaque source successivement, n'a aucune raison d'être le même suivant l'ordre d'extinction des sources ([4]).

Le choix des règles de partitionnement est souvent dicté par le souci de ne pas modifier la concentration totale calculée par le modèle sans partitionnement de sources. En outre, elles doivent refléter le fait que la réactivité d'un polluant ne dépend pas de sa source ([14]).

En résumé, l'approche mécanistique est envisageable pour les polluants primaires et passifs car il suffit, au fond, de rajouter des polluants, mais demande un conséquent effort de développement pour être étendu aux polluants secondaires.

### **3. CONCLUSION**

Les méthodes de recherche de contributions de sources se développent à mesure que les politiques de réduction d'émissions se font de plus en plus pressantes. A l'heure de l'ouverture du marché du carbone, il deviendra peut-être indispensable de tracer les différentes sources dans le suivi des concentrations, le lieu d'émission n'étant pas forcément celui où les polluants émis ont le plus de conséquences, tel un certain volcan.

Ce rapport s'est concentré sur la question que la recherche de contributions de sources pose aux modèles de dispersion, et comment ceux-ci tentent d'y répondre. On a vu deux façons de procéder, soit en s'appuyant sur des techniques extérieures aux modèles, faisant appel à des notions mathématiques de modèles adjoints, de calcul de coefficients de sensibilité, soit en introduisant une notion de traceurs, implémentée directement dans le modèle.

Dans les deux cas, le développement est significatif, mais toujours rentable, car chaque approche permet en définitive d'améliorer le modèle, que ce soit par la connaissance de sa sensibilité aux émissions et à d'autres variables, ou par la connaissance directe des concentrations en traceurs.

Le problème posé est cependant très différent suivant la cible visée, s'il s'agit d'un polluant primaire ou secondaire. Pour les premiers, tout est pour ainsi dire plus facile, pour les seconds, la sensibilité du premier ordre ne suffit pas, et les approximations faites dans le calcul des traceurs doivent amener à interpréter les résultats avec une certaine prudence.

L'INERIS s'est engagé dans la voie de la recherche de contribution de sources à travers différents projets, dont notamment le développement d'une approche mécanistique pour CHIMERE. L'approche suivie est semblable à [9]. L'objectif est de suivre différentes sources de carbone élémentaire et organique, composés primaires, et de déterminer également comment ces traceurs se mélangent progressivement à la concentration ambiante et mesurée aux points récepteurs.

On ne pourrait pas tout à fait conclure sans parler des émissions elles-mêmes et des observations. Les unes sont essentielles au fonctionnement des modèles de dispersion, les autres à leur validation. Et la recherche de contributions de sources ne pose pas que des questions aux modèles, il faut aussi avoir un cadastre d'émissions distinguant les sources que l'on veut tracer, et une mesure résolue en sources (cf.ci-après) pour valider des tels modèles.

La résolution en type d'activité des inventaires d'émissions est variable, l'inventaire d'EMEP ne distingue que 11 classes d'activité<sup>11</sup>, l'INS<sup>12</sup> dispose d'une résolution beaucoup plus précise, basée sur au moins trois niveaux d'activité, et autorise un grand champ d'investigation.

Un simple étude descriptive des résultats d'analyses chimiques ne permet pas une identification directe de l'origine des espèces majeures, à moins qu'une espèce chimique particulière, et détectable (!), ne soit caractéristique d'une source. C'est le cas du levoglucosan, marqueur du chauffage au bois. Pour revenir à la source, les expérimentateurs ont recours à des techniques statistiques de régression linéaire, les deux plus connues étant la Positive Matrix Factorization (PMF) et la Chemical Mass Balance (CMB). Le résultat constitue une précieuse information, notamment pour la validation des sorties de modèles. Cependant, certaines de ces méthodes, par définition, ne s'intéressent qu'aux composés primaires et ne s'appliquent donc que de manière très limitée aux composés secondaires ([18, 15]).

Ce fractionnement en traceurs ne va pas également sans introduire une certaine part d'incertitude. Plus on découpe, plus on se retrouve avec de petites quantités, qui risquent de se confondre avec le bruit numérique des modèles eux-mêmes ([16]). Aussi les études s'accompagnent-elles d'une analyse d'incertitude ([17]) ou au moins d'une comparaison à une méthode plus directe ([15]).

#### **4. BIBLIOGRAPHIE**

[1] Cohan, D.S. and Hakami, A. and Hu, Y. and Russel, A.G. Nonlinear Response of Ozone to Emissions : Source Apportionment and Sensitivity analysis. *Environmental Science and Technology*, 39:6739-6748, 2005.

[2] Debry, E. and Malherbe L. and Mallet, V. and Bessagnet, B. and Rouïl, L. BCRD Incertitudes : Intégration probabiliste pour l'assimilation de données d'observation dans les modèles de qualité de l'air. Technical report, INERIS, 2010.

[3] Dunker, A.M. and Yarwood, G. and Ortmann, J. and Wilson, G.M. The Decoupled Direct Method for Sensitivity Analysis in a Three-Dimensional Air Quality Model - Implementation, Accuracy and Efficiency. *Environmental Science and Technology*, 36:2965-2976, 2002.

---

<sup>11</sup>Du moins dans ce qui directement disponible, la classification NFR09 apporte plus de précisions.

<sup>12</sup>Inventaire national spatialisé

[4] Dunker, A.M. and Yarwood, G. and Ortmann, J.P. and Wilson, G.M. Comparison of Source Apportionment and Source Sensitivity of Ozone in a Three-Dimensional Air Quality Model. *Environmental Science and Technology*, 36:2953-2964, 2002.

[5] Elbern, H. and Schmidt, H. and Ebel, A. Variational data assimilation for tropospheric chemistry modeling. *Journal of geophysical research*, 102(D13):15967-15985, 1997.

[6] Elbern, H. and Schmidt, H. and Talagrand, O. and Ebel, A. 4D-variational data assimilation with an adjoint air quality model for emission analysis. *Environmental Modelling and Software*, 15:539-548, 2000.

[7] Hakami, A. and Odman, M.T. and Russel, A.G. High-Order, Direct Sensitivity Analysis of Multidimensional Air Quality Models. *Environmental Science and Technology*, 37:2442-2452, 2003.

[8] Hakami, A. and Seinfeld, J.H. and Chai, T. and Tang, Y. and Carmichael, G.R. and Sandu, A. Adjoint Sensitivity Analysis of Ozone Nonattainment over the Continental United States. *Environmental Science and Technology*, 40:3855-3864, 2006.

[9] Kleeman, M.J. and Cass, G.R. A 3D Eulerian Source-Oriented Model for an Externally Mixed Aerosol. *Environmental Science and Technology*, 35(24):4834-4848, 2001.

[10] Kleeman, M.J. and Cass, G.R. Identifying the effect of individual emissions sources on particulate air quality within a photochemical aerosol processes trajectory model. *Atmospheric environment*, 33:4597-4613, 1999.

[11] Kleeman, M.J. and Cass, G.R. Modeling the airborne particle complex as a source-oriented mixture. *Journal of geophysical Research*, 102(D17):21355-21372, 1997.

[12] Menut, L. and Vautard, R. and Beekmann, M. and Honoré, C. Sensitivity of photochemical pollution using the adjoint of a simplified chemistry-transport model. *Journal of Geophysical Research*, 105(D12):15379-15402, 2000.

[13] Mysliwiec, M.J. and Kleeman, M.J. Source Apportionment of Secondary Airborne Particulate Matter in a Polluted Atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 36:5376-5384, 2002.

[14] Wagstrom, K.M. and Pandis, S.N. and Yarwood, G. and Wilson, G.M. and Morris, R.E. Development and application of a computationally efficient particulate matter apportionment algorithm in a three-dimensional chemical transport model. *Atmospheric Environment*, 42:5650-5659, 2008.



[15] Wang, Z.S. and Chien, C-J and Tonnesen, G.S. Development of a tagged species source apportionment algorithm to characterize three-dimensional transport and transformation of precursors and secondary pollutants. *Journal of Geophysical Research*, 114(D21206), 2009.

[16] Yarwood, G. and Wilson, G. and Morris, R. Particulate matter source apportionment technology (PSAT) in the CAMx model photochemical grid model. Technical report, ENVIRON, 2005.

[17] Ying, Q. and Kleeman, M.J. Source contributions to the regional distribution of secondary particulate matter in California. *Atmospheric Environment*, 40:736-752, 2006.

[18] Ying, Q. and Mysliwiec, M.J. and Kleeman, M.J. Source Apportionment of Visibility Impairment Using a Three-Dimensional Source-Oriented Air Quality Model. *Environmental Science and Technology*, 38:1089-1101, 2004.

## Appendice : partitionnement en sources

Dans la suite, nous détaillons comment peut s'appliquer le partitionnement en sources à des processus couramment rencontrés dans les modèles. Ces cas simplifiés visent avant tout à souligner les approximations faites lorsque le processus n'est pas linéaire.

On note entre crochet ( $[A]$ ) la concentration d'un composant chimique  $A$  qui peut exister sous forme gazeuse ( $A(g)$ ) ou particulaire ( $A(p)$ ). Le composant chimique  $A$  venant d'une source  $i$  est noté  $A_i$ .

### 1. Réaction chimique $A(g) \rightarrow B(g)$

Les concentrations en  $A$  et  $B$  sous l'effet de cette réaction cinétique vérifient :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A], \frac{d[B]}{dt} = k[A] \quad (13)$$

où  $k$  est la constante de cinétique de la réaction. La résolution donne :

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}, [B]_t = [B]_0 + [A]_0(1 - e^{-kt}) \quad (14)$$

Si l'on distingue à présent plusieurs sources  $i$ , le traceur pour chacune d'elle a la même réactivité :

$$\frac{d[A_i]}{dt} = -k[A_i], \frac{d[B_i]}{dt} = k[A_i], [A] = \sum_i [A_i] \quad (15)$$

et évolue parallèlement à la concentration totale :

$$[A_i]_t = [A_i]_0 e^{-kt}, [B_i]_t = [B_i]_0 + [A_i]_0(1 - e^{-kt}) \quad (16)$$

En faisant le rapport entre les égalités (14) et (16) on obtient

$$[A_i]_t = [A]_t \frac{[A_i]_0}{[A]_0}, [B_i]_t = [B_i]_0 + \frac{[A_i]_0}{[A]_0} ([B]_t - [B]_0) \quad (17)$$

où l'on voit en fait que le partitionnement en source est contrôlé par le rapport initial de la source  $i$  à la concentration totale ( $\frac{[A_i]_0}{[A]_0}$ ). Il n'est pas nécessaire de résoudre l'équation pour chaque source. Cette réaction, en fait linéaire, ne pose pas de problème.

### 2. Equilibre de phase $B(g) \rightleftharpoons B(p)$

Les réactions d'équilibre entre phase sont traitées comme telles dans les modèles de thermodynamique car leur temps caractéristique, temps au bout duquel elles atteignent l'équilibre, est très court devant le pas de temps d'un modèle de dispersion.

Les concentrations à l'équilibre vérifient :

$$K = \frac{[B(p)]}{[B(g)]}, [B(p)] + [B(g)] = [B]_{\text{tot}} \quad (18)$$

où  $K$  est la constante d'équilibre et  $[B]_{\text{tot}}$  la concentration totale en  $B$ , qui se conserve. La résolution de ce système donne :

$$[B(p)]_{\text{eq}} = \frac{K}{1+K} [B]_{\text{tot}}, [B(g)]_{\text{eq}} = \frac{1}{1+K} [B]_{\text{tot}} \quad (19)$$

Plus  $K$  est grand, plus l'équilibre penche du côté de la phase particulaire.

Si l'on distingue plusieurs sources  $i$ , le traceur pour chacune d'elles subit le même équilibre et se partitionne de la même façon :

$$[B_i(p)]_{\text{eq}} = \frac{K}{1+K} [B_i]_{\text{tot}}, [B_i(g)]_{\text{eq}} = \frac{1}{1+K} [B_i]_{\text{tot}} \quad (20)$$

A nouveau, en faisant le rapport entre les égalités (20) et (19) on obtient que le partitionnement est contrôlé par un rapport initial des concentrations :

$$[B_i(p)]_{\text{eq}} = [B(p)]_{\text{eq}} \frac{[B_i]_{\text{tot}}}{[B]_{\text{tot}}}, [B_i(g)]_{\text{eq}} = [B(g)]_{\text{eq}} \frac{[B_i]_{\text{tot}}}{[B]_{\text{tot}}} \quad (21)$$

ce rapport est cette fois-ci celui des concentrations toute phases confondues.

Ici encore, il est légitime de ne calculer que la concentration non partitionnée, et d'en déduire le partitionnement par une ``règle de 3''.

Mais l'équilibre entre phases gazeuse et particulaire est en réalité plus compliqué que cela, les concentrations en phase particulaire s'accompagnent d'un coefficient d'activité non linéaire, ce qui remet en cause la précédente ``règle de 3''.

### 3. Réaction binaire $A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$

C'est le cas de plusieurs réactions essentielles dans la chimie de l'ozone, citons :



Les concentrations en polluants de ces réactions binaires évoluent suivant les équations :

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -k[A][B], \frac{d[C]}{dt} = k[A][B] \quad (23)$$

avec  $k$  la vitesse de réaction. Ce système admet la solution suivante pour le composé  $A$  :

$$[A]_t = [A]_0 \left[ 1 - [B]_0 \frac{e^{k([B]_0 - [A]_0)t} - 1}{[B]_0 e^{k([B]_0 - [A]_0)t} - [A]_0} \right] \quad (24)$$

où l'on a supposé  $[B]_0 > [A]_0$ .

Si l'on distingue plusieurs sources  $i$  pour les composés  $A$  et  $B$ , et que l'on considère uniquement les réactions  $A_i(g) + B_i(g) \rightarrow C_i(g)$ , la concentration en  $A_i$  évolue de manière similaire :

$$[A_i]_t = [A_i]_0 \left[ 1 - [B_i]_0 \frac{e^{k([B_i]_0 - [A_i]_0)t} - 1}{[B_i]_0 e^{k([B_i]_0 - [A_i]_0)t} - [A_i]_0} \right] \quad (25)$$

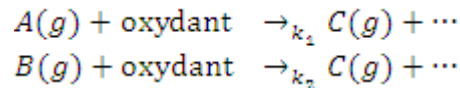
Cette fois-ci on constate que la concentration en traceur  $A_i$  ne peut pas se déduire de la concentration totale en  $A$  et de la fraction initiale liée à la source  $i$  :

$$[A_i]_t \neq [A]_t \frac{[A_i]_0}{[A]_0} \quad (26)$$

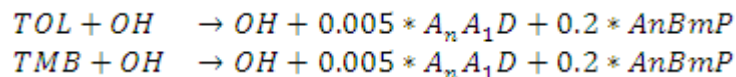
Pour cette réaction non linéaire la "règle de 3" introduit une erreur dont il faut tenir compte dans l'interprétation des résultats.

#### 4. Réactions d'oxydation

Dans l'atmosphère les polluants sont très souvent oxydés par le mécanisme suivant :



L'oxydant est le plus souvent un radical comme  $HO$  ou  $NO$ . Ces réactions sont à la base de la formation des composés organiques secondaires. Citons par exemple :



La concentration en  $C$  évolue suivant l'équation suivante :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1 [\text{oxydant}] [A(g)] + k_2 [\text{oxydant}] [B(g)] \quad (27)$$

L'oxydant est en général consommé très rapidement, son temps de vie est faible au regard du temps caractéristique de la réaction (27), de sorte que l'on peut considérer sa concentration relativement constante,  $[\text{oxydant}]_0$ . La réaction d'oxydation (27) se simplifie en

$$\frac{d[C]}{dt} = k'_1 [A(g)] + k'_2 [B(g)] \quad (28)$$

qui admet comme solution :

$$[C]_t = [A]_0 (1 - e^{-k'_1 t}) + [B]_0 (1 - e^{-k'_2 t}) \quad (29)$$

Si à présent on distingue plusieurs sources  $i$ , le traceur  $C_i$  pour chacune d'elles évolue de manière similaire :

$$[C_i]_t = [A_i]_0 (1 - e^{-k'_1 t}) + [B_i]_0 (1 - e^{-k'_2 t}) \quad (30)$$

On constate en rapprochant les égalités (29) et (30) qu'il n'est pas possible de déduire la concentration du traceur  $C_i$  à partir de la concentration totale  $C$  et de la fraction de  $A$  et  $B$  provenant de la source  $i$  à l'instant initial.

Néanmoins, si on linéarise les équations (29) et (30) en supposant que  $k'_1 t \ll 1$  et  $k'_2 t \ll 1$ , on obtient :

$$[C]_t = [A]_0 k'_1 t + [B]_0 k'_2 t \quad ; \quad [C_i]_t = [A_i]_0 k'_1 t + [B_i]_0 k'_2 t \quad (31)$$

Et à ce moment là, on peut écrire :

$$[C_i]_t = [C]_t \frac{[A]_0 k_1 + [B]_0 k_2}{[A]_0 k_1 + [B]_0 k_2} \quad (32)$$

où l'on a simplifié par la concentration en oxydant. On voit alors que la concentration du traceur  $C_i$  se calcule à partir de la concentration totale  $C$  et de la fraction de  $A$  et  $B$  provenant de la source  $i$  à l'instant initial, pondérée par les vitesses de réaction  $k_1$  et  $k_2$ .

Ce résultat est cependant obtenu au prix d'une linéarisation.