

NOTE DU LCSQA - Métrologie des particules

Synthèse des travaux 2011 du programme CARA

O. FAVEZ (LCSQA/INERIS)

Préambule

La présente note vise à recenser les travaux réalisés en 2011 par le LCSQA dans le cadre du programme CARA. Après une description du contexte de cette étude, les différentes actions du cahier des charges du programme CARA 2011 (cf. Annexe 1) sont reprises une à une. Cette note de synthèse fait suite à la rédaction de différents rapports et notes relatives aux différentes actions du programme 2011. Ces rapports et notes sont disponibles sur le site web du LCSQA (www.lcsqa.org/rapports), et sont identifiés ici par le biais de leur titre, rédacteur(s) et « numéro de référence INERIS ». Seules les thématiques n'ayant pu faire l'objet de rapports ou notes, en raison d'impondérables techniques ou de réaffectation en cours d'année des moyens initialement envisagés à de travaux non prévus mais jugés prioritaires par le ministère, sont détaillées ci-dessous.

Contexte

Le programme CARA, « caractérisation chimique des particules » a été mis en place depuis le début de l'année 2008, en réponse au besoin de compréhension et d'information sur l'origine des épisodes de pollution particulaire mis en évidence par les pics de PM_{10} du printemps 2007. Créé et géré par le LCSQA, ce dispositif aujourd'hui pérenne, fonctionne en étroite collaboration avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) mais également ponctuellement avec des laboratoires universitaires (LSCE, LGGE, LCME, LCP-IRA...). Notamment basé sur la spéciation chimique d'échantillons de particules atmosphériques prélevées sur filtre en plusieurs points du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air, il a comme objectifs de :

- Déterminer les principales sources de PM, afin d'aider à l'élaboration de plans d'actions adaptés,
- Optimiser le système PREV'AIR via des exercices de comparaison des mesures aux sorties de modèles, afin de permettre une meilleure anticipation des épisodes de fort dépassement des valeurs limites en PM_{10} (et $PM_{2,5}$),
- Apporter un appui technique et scientifique aux AASQA dans la mise en œuvre de campagnes de spéciation chimique des PM,
- Réaliser un retour d'expérience et assurer une veille scientifique sur les méthodologies et projets nationaux permettant une meilleure connaissance des propriétés physico-chimiques des PM, de leurs sources et mécanismes de formation.

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



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

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

- des prélèvements réalisés en continu sur une station urbaine, simultanément en PM_{10} et $PM_{2.5}$ afin de répondre aux besoins de la modélisation concernant la fraction grossière ($PM_{10-2.5}$) des particules réglementées. En 2011, comme en 2010, seul Air Normand s'était porté volontaire pour la réalisation de ces prélèvements en continu (sur le site de « Petit Quevilly » de l'agglomération de Rouen).
- des prélèvements PM_{10} en mode « pseudo-continu » (les filtres sont prélevés en alternance avec les filtres pour la surveillance des HAP et certains sont sélectionnés pour analyse) sur 5 sites urbains et 2 sites ruraux.
- un fonctionnement ponctuel basé sur des prélèvements (PM_{10} et/ou $PM_{2.5}$) réalisés de façon exceptionnelle, en fonction de l'observation et de la prévision de pics de PM par PREV'AIR ou de la sollicitation d'AASQA ayant observé des phénomènes particuliers.
- des prélèvements $PM_{2.5}$ régulier sur les sites ruraux nationaux permettant de répondre aux exigences de la Directive 2008/50/CE concernant la spéciation chimique sur ce type de site.

Les trois premières années de mise en œuvre du programme CARA ont démontré son intérêt pour l'amélioration des connaissances des épisodes de dépassement d'un point de vue global, au niveau national et l'identification des limites et problèmes des modèles¹.

En outre, dans le cadre de la situation exceptionnelle générée par l'éruption du volcan Eyjafjallajökull au cours du mois d'avril 2010, le dispositif a démontré sa capacité à jouer son rôle d'outil de gestion des épisodes de pollution en apportant rapidement des éléments de compréhension et permettant d'évaluer l'impact des émissions volcaniques sur la qualité de l'air². Soulignons toutefois que le besoin grandissant d'une détermination en temps quasi-réel de la composition chimique des PM ne peut raisonnablement être basée sur l'utilisation exclusive de prélèvements sur filtres et l'analyse différée. Ainsi la nécessité d'optimiser l'adéquation entre les objectifs et les stratégies du programme CARA implique la mise en œuvre à court terme d'analyseurs automatiques.

Compréhension des niveaux de PM observés.

Les mesures réalisées depuis 2008 ont permis de déterminer le profil chimique des dépassements du seuil de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ caractérisés par une contribution forte de la matière carbonée (1/3 des PM_{10}) et des espèces inorganiques (nitrate, sulfate et ammonium)³. Ce profil est assez similaire aux profils annuels moyens de la littérature, et indique que, dans leur globalité, les dépassements ne sont pas liés à une montée en puissance d'une source spécifique, mais plutôt à des conditions météorologiques favorisant l'accumulation de l'ensemble des polluants atmosphériques et/ou la formation d'aérosols secondaires.

Ces conclusions ont pu être vérifiées lors de l'étude de différents épisodes de pollution particulaire survenus au début de l'année 2011⁴. Les résultats obtenus lors cette dernière étude ont également permis de mettre en évidence l'importance de la fraction carbonée (provenant notamment de la combustion de biomasse) lors des épisodes locaux de pollution particulaire, ainsi que l'importance des espèces inorganiques secondaires (en particulier nitrate et sulfate d'ammonium) lors des épisodes hivernaux de plus grande échelle.

L'identification et la quantification des différentes sources primaires de PM nécessitent l'utilisation de traceurs spécifiques (mesurés par exemple à l'aide de l'analyse élémentaire, la spéciation de l'aérosol organique, la spectrométrie de masse ou la mesure des propriétés optiques des particules). L'identification de certaines de ces sources s'avère relativement aisée du fait de l'uniformité de leur composition chimique d'un point à l'autre du territoire et du faible degré de complexité de leur traceur spécifique. C'est le cas notamment des embruns marins à proximité du littoral. En 2011, une place importante a été faite à l'étude de l'influence de cette source sur les niveaux de PM_{10} . Cette dernière étude s'inscrit dans le cadre d'une nouvelle mission du programme CARA visant la mise en œuvre de méthodologies de quantification de l'impact des sources naturelles de PM sur les dépassements de valeurs limites, dans le cadre notamment du contentieux avec la Commission Européenne pour le non respect de ces valeurs limites sur une quinzaine de zones du territoire national.

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

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

³ Caractérisation chimique des particules: bilan des campagnes de janvier 2008 à janvier 2009 (G. Aymoz, S. Verlhac, B. Bessagnet, L. Chiappini), ref. INERIS : DRC-09-103337-10781A.

⁴ Eléments de compréhension d'épisodes de pollution particulaire hivernaux (L. Chiappini, O. Favez, F. Meleux), ref. INERIS : DRC-11-118202-04218A.

C'est dans ce contexte que le MEDDE a sollicité le LCSQA/INERIS début 2011 pour réaliser une estimation de la contribution des sels de mer sur les dépassements de valeurs limites de PM₁₀ au niveau de la station *Bons Enfants* de l'Observatoire Réunionnais de l'Air (ORA). Une première approche a été de tenter de modéliser cette contribution via un modèle de type chimie-transport. Cependant, ce dernier n'étant pas adapté à la modélisation de proximité nécessaire dans le cas d'un microenvironnement aussi complexe que celui de la station *Bons Enfants* (notamment en raison de la présence de la barrière de corail à proximité immédiate de la côte et du relief marqué de la zone), il a été décidé de procéder à l'analyse chimique de filtres prélevés sur cette station ainsi que sur la station voisine *Luther King*, située plus en retrait par rapport au littoral et ne présentant pas de dépassements de valeurs limites en PM₁₀, pendant une période d'environ un an (à compter de juillet 2011).

Les résultats obtenus pour le deuxième semestre 2011 mettent en évidence une bonne homogénéité des niveaux de particules d'origine anthropique entre ces deux stations, ainsi que le rôle majeur joué par les sels de mer sur la différence des concentrations de PM₁₀ y étant mesurés⁵. La quantification de l'influence de cette dernière source indique que les dépassements du seuil journalier de 50µg/m³ en PM₁₀ ayant pu être étudiés entre septembre et novembre 2011 sur la station *Bons Enfants* (soit 19 dépassements sur 41 durant l'année civile 2011) sont attribuables, sans aucune ambiguïté, aux embruns marins. Par ailleurs, une méthode empirique simple de « rétro-estimation » de la contribution des embruns marins à *Bons Enfants* a pu être proposée. L'application de cette méthodologie à l'ensemble de la période 2008-2011 suggère la conformité de la station *Bons Enfants* vis-à-vis des valeurs limites définies par la Directive 2008/50/CE au cours de ces quatre dernières années, après retranchement de la contribution de la source marine lors des dépassements du seuil journalier. Cette analyse a été par la suite été validée à l'aide des prélèvements et mesures à réaliser au cours du premier semestre 2012.

Par ailleurs, l'étude initiée en 2010 sur la station *Petit Quevilly* en partenariat avec Air Normand et le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) a été poursuivie en 2011 (et 2012), avec pour principal objectif l'élaboration d'une base de données détaillée permettant la réalisation d'exercices de comparaisons mesures/modèles sur le long terme au niveau d'un site de fond urbain du territoire national. Cette étude est basée sur la caractérisation chimique systématique d'échantillons journaliers de PM_{2.5} et PM₁₀. Un premier rapport d'étape, relatif aux résultats obtenus pour la période comprise entre avril et septembre 2010, indiquait notamment une surestimation de la fraction grossière par le modèle.⁶ Cette première analyse doit être complétée à l'aide des résultats obtenus sur une période plus longue, incluant en particulier l'étude d'épisodes de pollution hivernaux et printaniers.

Néanmoins, en raison du coût et du caractère chronophage de l'analyse différée systématique de filtres journaliers ainsi que de la survenue de problèmes techniques sur les chaînes analytiques au dernier trimestre 2011 et premier trimestre 2012, seuls les filtres prélevés jusqu'au mois octobre 2011 ont pu être analysés à ce jour. La base de données correspondante n'ayant pu être validée qu'au cours de l'été 2012, la réalisation d'exercices de comparaisons mesures/modèles supplémentaires ne peut être envisagée avant fin 2012 - début 2013.

⁵ Evaluation de la contribution des embruns marins aux dépassements des valeurs limites fixées pour les PM10 sur la station Bons Enfants de l'île de la Réunion (O. Favez, C. Bhugwant), ref. INERIS : DRC-118202-13894A.

⁶ Caractérisation chimique des particules: comparaison modèle/mesure (B. Bessagnet, F. Meleux, O. Favez, L. Chiappini). Ref. INERIS: DRC-10-111579-01718A.

En revanche, l'analyse de quelques traceurs organiques et métalliques non-prévus initialement a d'ores et déjà permis d'appliquer un modèle statistique (de type PMF, pour « Positive Matrix Factorization ») visant à identifier et quantifier les principales sources responsables des niveaux de concentrations de PM₁₀ enregistrés entre octobre 2010 et octobre 2011.⁷ Cette analyse indique notamment une prédominance de la source « combustion de biomasse » lors des (quelques) dépassements observés en fin d'automne - début d'hiver, et une prédominance des aérosols secondaires inorganiques, et en particulier du nitrate d'ammonium, en fin d'hiver - début de printemps.

Si les différentes contributions des sources anthropiques de particules primaires restent aujourd'hui difficiles à quantifier, l'étude des origines des précurseurs gazeux à l'origine des épisodes de nitrate d'ammonium s'avère encore plus complexe. En effet, il n'est pas possible de renseigner l'origine du nitrate d'ammonium prélevé *in situ* à partir de sa simple composition chimique. Encore peu explorée à ce jour en air ambiant, l'étude des rapports isotopiques de l'azote et de l'oxygène pourrait néanmoins permettre d'identifier, par la mesure, les principaux émetteurs des précurseurs gazeux du nitrate d'ammonium ainsi que ses mécanismes de formation. Des travaux préliminaires ont pu être réalisés en ce sens, en collaboration avec le Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (LGGE), sur quelques uns des filtres PM_{2,5} collectés à *Petit Quevilly* au cours des mois de février et mars 2011 (cf. figure 2).

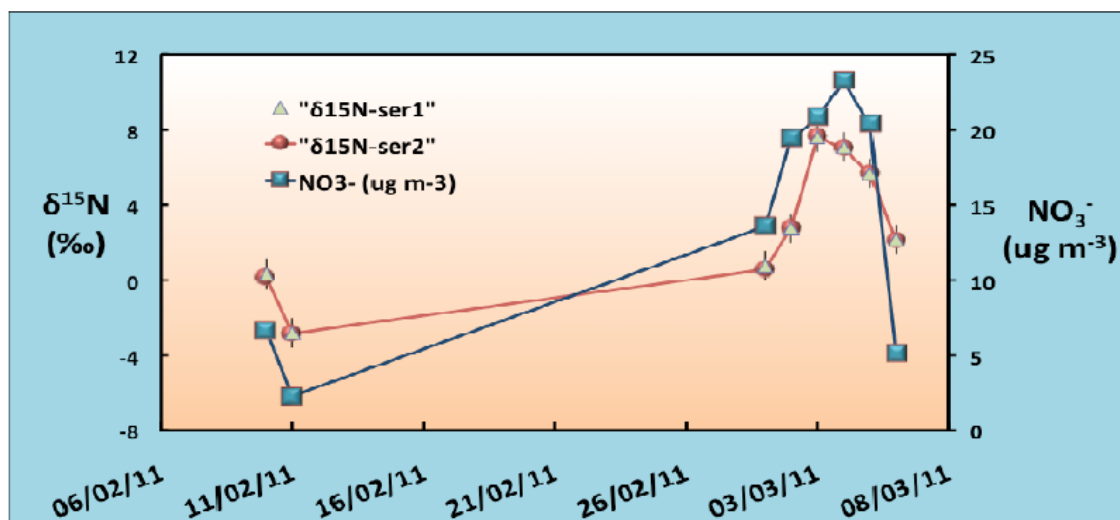


Figure 2 : Comparaison entre $\delta^{15}\text{N}$ et concentration en nitrate sur quelques filtres PM_{2,5} prélevés sur la station Petit Quevilly en fin d'hiver 2011

La première observation est la très bonne reproductibilité de la méthode d'analyse utilisée, bien inférieure aux variabilités atmosphériques observées. L'incertitude analytique, de l'ordre de $\pm 0,8$ ‰, est de même bien inférieure aux variations naturelles. On observe par ailleurs une nette augmentation du rapport $\delta^{15}\text{N}$ autour du 5 mars 2011, période correspondant à un pic de pollution aux particules, avec une bonne corrélation entre le $\delta^{15}\text{N}$ et les concentrations de nitrate. Les valeurs à +6 mille sont inhabituelles mais pas exceptionnelles, et font état d'un événement particulier.

⁷ Suivi de la composition chimique journalière des PM_{2,5} et PM₁₀ sur la station *Petit Quevilly* (agglomération de Rouen) d'Air Normand entre octobre 2010 et octobre 2011 (O. Favez, S. Lemeur, J.E. Petit), ref. INERIS : DRC-118202-13893A.

Au stade de connaissance actuelle (quelques résultats d'études précédentes sur des mesures à la source), on peut mettre en doute l'origine "combustion haute température" de cet azote, Le scénario d'une émission directe de NH_4NO_3 est également à écarter, alors que l'émission de NO par les sols est une possibilité crédible. Cette dernière hypothèse n'écarte pas les engrais comme source primaire potentiellement majoritaire de NH_3 , mais également de NO_x . Par ailleurs, les valeurs de $\Delta 17\text{O}$ (non présentés ici) indiquent une contribution équivalente par des mécanismes chimiques nocturnes et diurnes. L'ensemble de ces résultats (« novateurs ») semblent indiquer que l'étude des isotopes stables de l'azote et de l'oxygène pourrait permettre à moyen terme d'affiner l'estimation des responsabilités des différentes activités anthropiques dans la survenue d'épisodes de pollution associés à de fortes concentrations de nitrate d'ammonium. Il a été décidé de poursuivre ce type d'étude dans le cadre du programme INACS (APR CORTEA 2012)., en association avec le LGGE et l'INRA (AgroParisTech) et en valorisant la « banque de filtres » collectés par le dispositif CARA,

En 2011, les travaux de ce programme ont également permis de compléter l'étude de la représentativité spatiale des dépassements enregistrés sur les stations de proximité automobile, en particulier lors de la campagne de mesure réalisée en collaboration avec Atmo Franche Comté au niveau de l'Aire Urbaine Belfort-Montbéliard en février 2011⁸. Le recours à des prélèvements sur filtre, selon la méthode de référence (norme NF EN 12341), lors de cette campagne a permis une meilleure interprétation des résultats via l'analyse de traceurs chimiques de sources.

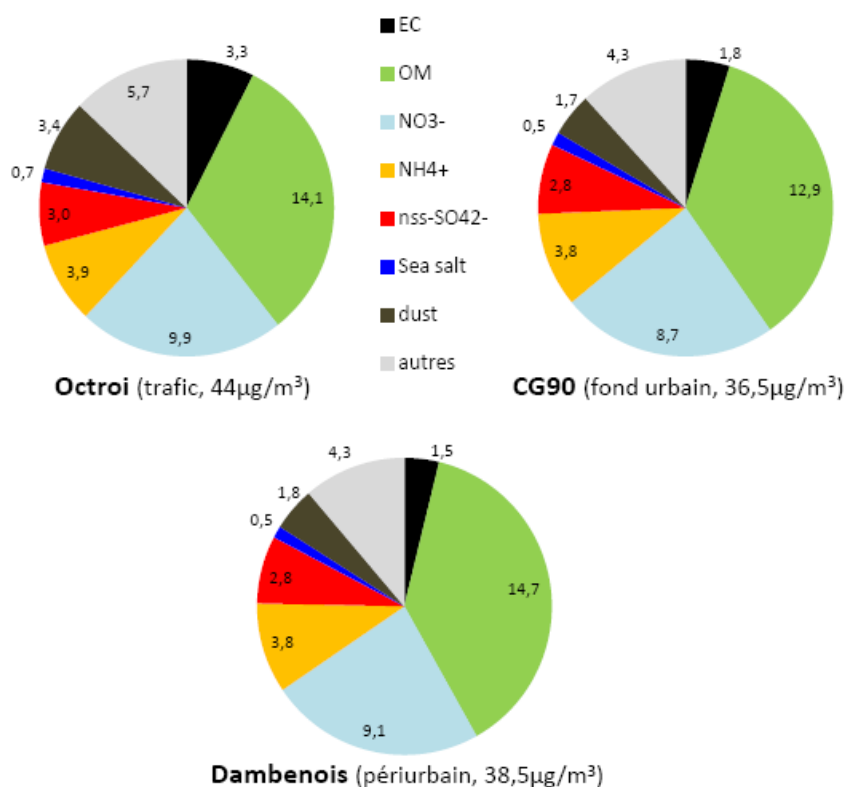


Figure 3 : Compositions chimiques moyennes des PM_{10} du 4 au 24 février 2011 sur les sites de Belfort Octroi, CG90 et Dambenois. Les valeurs numériques indiquent la concentration massique par espèce en moyenne sur les périodes considérées.

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

Il a, par exemple, été possible de déterminer, dans le surplus de concentration observé en site trafic, la part des émissions directes (à l'échappement) et la part des émissions dues aux phénomènes de remise en suspension. Sur la base de cette méthodologie, les parts moyennes des émissions automobiles directes et indirectes ont été estimées respectivement à environ 45% et 55% du surplus de PM₁₀ en site trafic lors de la campagne de Belfort, avec une contribution maximum des émissions directes (>80%) les jours de pluie ou de fortes humidité relative ambiante, défavorisant les phénomènes de remise en suspension. Ces résultats semblent donc indiquer qu'un lavage optimum des chaussées pourrait permettre de réduire jusqu'à près de la moitié du surplus de PM₁₀ observé en site trafic.

Concernant l'étude des émissions à l'échappement, l'analyse du carbone élémentaire semble particulièrement intéressante ici dans la mesure où ce dernier est majoritairement émis par le trafic, qu'il présente un rapport de concentrations élevé entre les sites de proximité automobile et les sites de fond urbain, et qu'il s'apparente, au premier ordre, au « Black Carbon » récemment décrit comme un meilleur traceur que les PM₁₀ ou PM_{2.5} pour l'évaluation de l'impact sanitaire des particules.

Cette campagne de février 2011 à proximité de Belfort a par ailleurs permis d'illustrer une prédominance de l'aérosol de fond sur les émissions locales: comme illustré par la figure 3, la grande similitude des compositions chimiques moyennes obtenues sur les sites de proximité automobile, de fond urbain et de fond périurbain met en effet en lumière l'influence des émissions régionales sur les niveaux de pollution des sites urbains étudiés lors de cette campagne.

Les travaux prévus sur l'étude de faisabilité de la mesure en routine des couples ammoniac/ammonium et acide nitrique/nitrate n'ont pu être réalisés en 2011, faute de temps et de mise à disposition du système MARGA par la société *Metrohm/Applikon* (contrairement à ce qui avait été annoncé initialement par son distributeur français). Suite à des discussions ultérieures avec ces derniers, l'évaluation des performances de cet analyseur automatique d'ammoniac est cependant prévue dans le cadre des travaux 2013 du programme CARA en collaboration avec Air Normand et Air Rhône-Alpes.

Enfin, les exercices de confrontation des sorties de modèles aux mesures *in situ* et traitements de données associés indiquent globalement (i) la nécessité de mieux appréhender les sources de poussières minérales ainsi que leurs mécanismes de remise en suspension, (ii) une prise en compte relativement satisfaisante de la fraction inorganique secondaire, avec toutefois une légère tendance à la surestimation, et (iii) une sous-estimation de la fraction organique en raison notamment d'une connaissance encore limitée des émissions par combustion de biomasse et des mécanismes d'oxydation des espèces organiques semi-volatiles.⁹

Evaluation de l'impact des actions de réduction des sources de PM et des HAP sur les niveaux mesurés

L'objectif de cette action est d'appréhender l'effet de la mise en place des politiques de réduction des émissions liées au chauffage domestique au bois, en établissant un suivi pérenne de l'évolution de traceurs de la combustion de biomasse comme le lévoglucosan, ainsi que d'EC et OC, en milieu urbain en parallèle des HAP. Initiée fin 2007, cette action a été poursuivie en 2011 en collaboration avec Air Rhône Alpes sur le site urbain de Grenoble « Les Frênes ». Les résultats disponibles à ce jour semblent indiquer une forte baisse des concentrations hivernales de lévoglucosan à partir de l'hiver 2010-2011 (figure 4).

⁹ Modélisation orientée recherche de source de l'épisode de pollution particulaire 2008/2009 en France avec le modèle de dispersion Chimere (E. debry, L. Letinois, L. Chiappini, B. Bessagnet).

Néanmoins, cette tendance n'est pas confirmée par une diminution des autres traceurs de la combustion de biomasse (tels que le potassium et des ratios de HAP spécifiques) ni par l'observation d'un éventuel impact sur les niveaux de matière organique et de PM (figures 4 et 5). Plutôt qu'à une forte modification des émissions par chauffage au bois, la forte diminution des concentrations de lévoglucosan à partir de l'hiver 2010-2011 pourrait ainsi être liée à une déficience analytique (en cours d'identification) sur une partie de la série de données.

Le LCSQA et les laboratoires chargés de la quantification du lévoglucosan (LCME et LGGE) réalisent actuellement des tests permettant d'étudier la validité de ce jeu de données. Les résultats relatifs aux autres espèces chimiques ne sont pas remis en cause. Ils illustrent notamment le rôle prépondérant joué par les aérosols carbonés sur les niveaux de PM₁₀ (~50%) aussi bien en moyenne annuelle (figure 6) que lors des épisodes de pollution particulaire, confirmant la nécessité d'une meilleure maîtrise des émissions anthropiques (dont combustion de biomasse) en vallée Alpine.

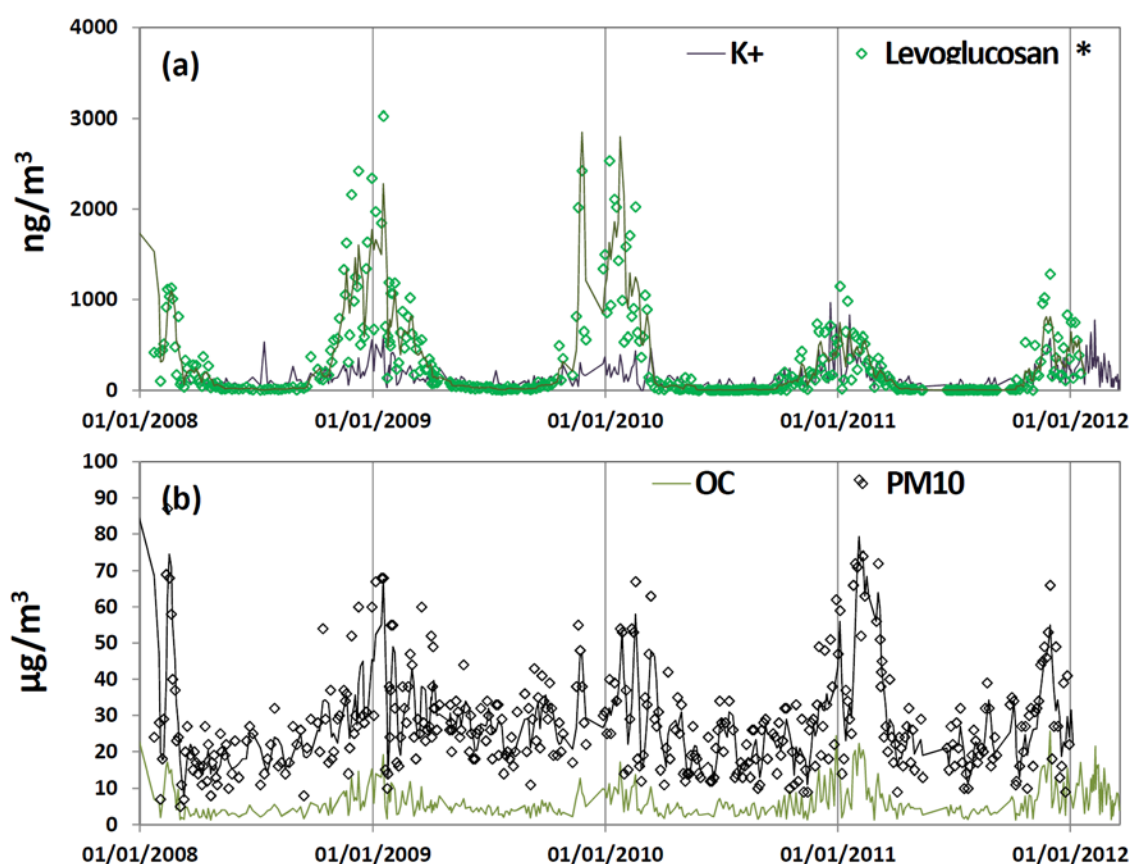


Figure 4 : suivi temporel des PM₁₀, du carbone organique (OC), du potassium (K⁺) et du lévoglucosan sur le site urbain des « Frênes » (Grenoble). * données Lévoglucosan non validées.

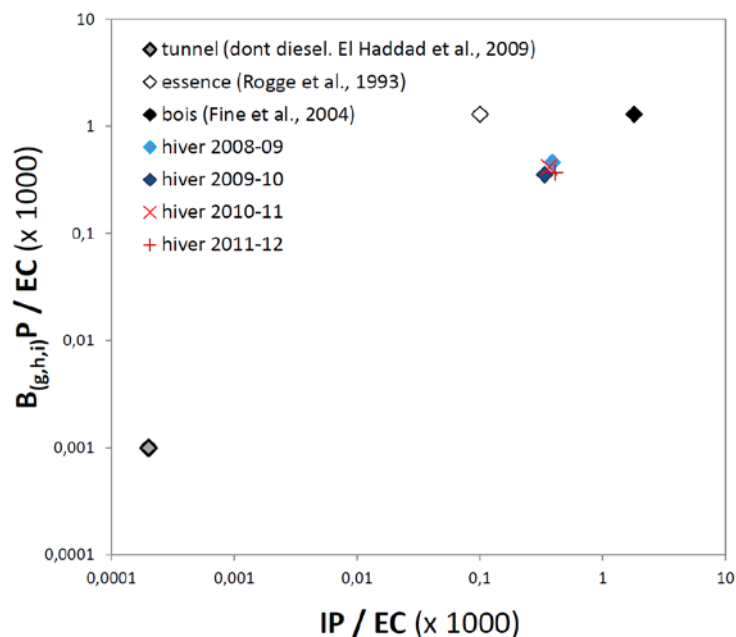


Figure 5 : variation interannuelle du ratio hivernal benzo(g,h,i)pérylène/carbone élémentaire vs. Indéno (1,2,3-cd)pyrène/carbone sur le site urbain des « Frênes ». N.B. : les ratios obtenus lors d'études à la source sont indiqués pour exemples. La relation entre la distance entre les points et la contribution relative de chacune de ces sources n'est pas linéaire. Ces résultats semblent indiquer une influence relativement constante d'un hiver à l'autre de la combustion de bois par rapport au trafic automobile (de l'ordre de 50%).

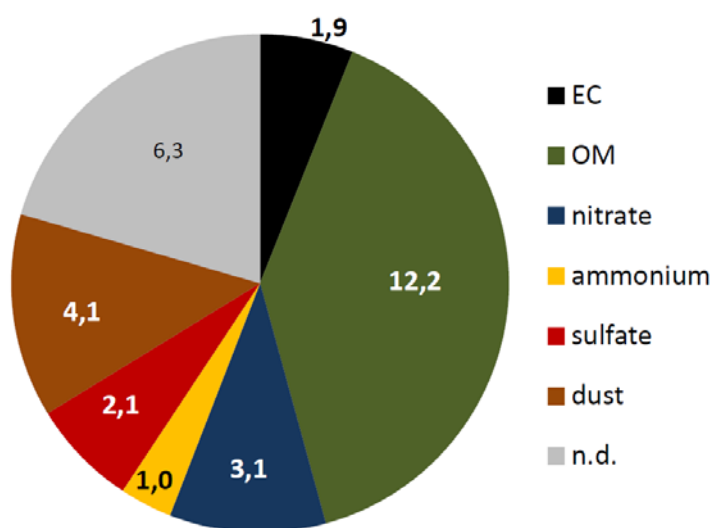


Figure 6 : Composition chimique moyenne (2011) des PM₁₀ sur le site urbain des « Frênes »

Veille bibliographique et technique

Cette étude permet le suivi et la veille des travaux de recherche menés en France sur les PM. Les résultats de ce travail de veille sont exposés sous la forme de rapports annuels. Le rapport 2011 est disponible sur le site du LCSQA¹⁰.

¹⁰ Caractérisation chimique des particules – Veille sur les études de caractérisation des PM (L. Chiappini), ref. INERIS : DRC-11-118202-12132A.

Par ailleurs, devant le besoin croissant d'informations disponibles en temps quasi-réel, et en lien avec les travaux sur les particules submicroniques, une veille a également été réalisée sur les méthodologies d'analyse chimique des PM en temps réel et en routine, certaines d'entre-elles permettant de quantifier l'impact des principales sources anthropiques et des mécanismes secondaires¹¹.

Spéciation chimique des PM_{2.5} sur les sites ruraux nationaux

Cette action « nouvelle » du programme CARA résulte de la mise en œuvre de la Directive 2008/50/CE imposant la détermination des concentrations moyennes annuelles des espèces chimiques majeures (carbone élémentaire et organique, anions/cations : Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) des PM_{2.5} sur six ruraux de fond en France. Elle est également réalisée en lien avec la participation aux groupes de travail 34 (anions et cations) et 35 (EC/OC) du CEN/TC 264 et aux campagnes de validation qui auront lieu dans le cadre de l'élaboration de documents normatifs pour la réalisation de ce type de mesure. Il est à noter que le programme CARA assure, jusqu'à fin 2012, la prise en charge du coût des analyses chimiques, mais que les prélèvements sont sous la responsabilité des AASQA s'étant portées volontaires pour accueillir l'un de ces 6 sites ruraux nationaux (Atmo Champagne-Ardenne : station de Revin, Air Lorraine : station de Jonville, AirBreizh : station de Guipry, Lig'Air : station de Verneuil, ORAMIP : station de Peyrusse-Vieille, Air Rhône-Alpes : station de Dieulefit).

Comme détaillé en Annexe B, il s'est avéré très délicat de respecter le taux de fonctionnement minimum de 14% requis pour la mesure simultanée de la concentration en PM_{2.5} et de la concentration des espèces chimiques majeures de cette fraction, en raison notamment de disfonctionnements temporaires de certains analyseurs automatiques de PM_{2.5} (TEOM-FDMS) et d'une stratégie nationale de prélèvements pour spéciation chimique trop minimaliste (1 jour sur 7, ne laissant quasiment aucune marge de manœuvre pour le respect du critère de 14% de couverture temporel).

Ce problème devra être résolu en 2012 en collaboration avec l'ensemble des partenaires (dont l'EMD mandaté par l'ADEME pour la supervision des sites de Revin et de Peyrusse-Vieille dans le cadre du dispositif MERA/EMEP), certains d'entre eux n'étant cependant pas clairement favorables à une augmentation de la fréquence de prélèvements (e.g. 1 jour sur 6) pour des raisons organisationnelles ou de complémentarité avec d'autres programmes en cours.

Liste des annexes

	Désignation	Nbre de pages
Annexe A	Fiche descriptive de l'étude LCSQA associée (2011).	4
Annexe B	Bilan 2011 de la spéciation chimique des PM _{2.5} sur les sites ruraux nationaux (présenté lors de la réunion du GT « sites ruraux nationaux » du 21 juin 2012).	7

¹¹ Méthodologies de détermination de la composition chimique des particules submicroniques en temps réel (O. Favez), ref. INERIS : DRC-11-118212-13898A.

Annexe A

Fiche descriptive de l'étude LCSQA associée (2011)

THEME 3 : Métrologie - Particules PM_{10} et $PM_{2.5}$

Etude : caractérisation chimique des particules

Responsable de l'étude INERIS

Contexte et objectif

Le dispositif CARA, « caractérisation chimique des particules » a été mis en place depuis le début de l'année 2008, en réponse au besoin de compréhension et d'information sur l'origine des épisodes de pollution particulaire mis en évidence par les pics de PM_{10} du printemps 2007. Créé et géré par le LCSQA, ce dispositif aujourd'hui pérenne, fonctionne en étroite collaboration avec les AASQA mais également ponctuellement avec des laboratoires universitaires (LGGE, LCME, LCP-IRA...).

Il est basé sur la spéciation chimique d'échantillons de particules atmosphériques prélevées sur filtre en plusieurs points du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air. Il a comme objectif de :

- Déterminer les principales sources de PM tant en « situation normale » que lors des épisodes de pollution,
- Améliorer le modèle CHIMERE en comparant les mesures aux sorties de modèles, permettant une meilleure anticipation des épisodes de fort dépassement des valeurs limites en PM_{10} (et $PM_{2.5}$).

En fonctionnement depuis maintenant 3 ans, il a montré sa capacité à apporter des éléments de réponse à la problématique des origines de PM et à la compréhension des pics de particules survenant en France en particulier en cas d'épisodes exceptionnels tel l'épisode « volcan » d'avril 2010.

Depuis 2010, les travaux effectués sur le lévoglucosan ont également été intégrés dans cette fiche. En effet ces travaux s'intègrent bien dans les objectifs globaux de cette fiche puisqu'ils visent à évaluer la contribution du chauffage au bois sur les concentrations des HAP mesurées dans les grandes agglomérations françaises par l'utilisation d'un traceur spécifique de cette source (le lévoglucosan). De plus, un suivi sur le long terme est également réalisé afin d'évaluer les résultats des politiques de réduction des émissions mise en place concernant cette source.

Travaux antérieurs

Les mesures réalisées depuis 2008 ont permis de déterminer le profil chimique des dépassements du seuil de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ caractérisés par une contribution forte de la matière carbonée (1/3 des PM_{10}) et des espèces inorganiques secondaires (nitrate, sulfate et ammonium). Ce profil est assez similaire aux profils annuels moyens de la littérature, et indique que, dans leur globalité, les dépassements ne sont pas liés à une montée en puissance d'une source spécifique, mais bien à des conditions météorologiques favorisant l'accumulation de l'ensemble des polluants atmosphériques.

Enfin, l'évolution saisonnière de ce profil est globalement relativement faible mais indique par exemple des variations des concentrations en nitrates (concentrations plus faibles en été), de la matière carbonée (maximale en hiver, minimale au printemps), des sources de matière organique, très différentes en hiver et en été.

L'ensemble des exercices de confrontation des mesures avec les résultats de la modélisation depuis la mise en place du dispositif a montré que :

- Les concentrations en sulfate d'ammonium sont globalement sous-estimées par le modèle CHIMERE, en particulier durant l'été en raison d'une simulation trop faible des produits de réactions photo-chimiques.
- Les concentrations en nitrate d'ammonium sont relativement bien simulées mais semblent parfois surestimées.
- Les concentrations en matière organique sont nettement sous-estimées essentiellement l'hiver. La sous-estimation des émissions de particules par les combustions de biomasse est soupçonnée de contribuer largement à cet écart.
- Les concentrations en carbone élémentaire sont légèrement sous-estimées.
- Les « autres » espèces sont largement sous-estimées par le modèle. Elles pourraient être mal représentées dans les inventaires utilisés, il s'agirait de particules primaires non carbonées émises par les activités humaines (comme la remise en suspension par le trafic, par exemple).

En 2010, certains des épisodes de 2009 ont été réexaminés en considérant les aspects météorologie et émissions : optimisation des simulations des conditions météorologiques, ajustement des émissions liées à la combustion de bois et suivi de la part de ces émissions dans le bilan des particules prélevées et analysées.

Regroupant initialement six sites urbains sur lesquels étaient réalisés des prélèvements de PM_{10} , le dispositif a évolué en début d'année 2010 pour répondre aux besoins d'amélioration du modèle CHIMERE identifiés sur la base des confrontations « modèle-mesure » des deux années précédentes (*Rapport LCSQA 2009*). Il regroupe aujourd'hui treize sites de typologies différentes et basés sur des modes de fonctionnement différents :

- 1- Des analyses des prélèvements réalisées en continu sur une station urbaine, de façon à couvrir environ la moitié de l'année (une semaine sur deux par exemple). Ces prélèvements sont réalisés en PM_{10} et $\text{PM}_{2,5}$ en simultané afin de répondre aux questionnements de la modélisation concernant la matière non déterminée de la masse des PM_{10} , susceptible de provenir de grosses particules anthropiques qui ne seraient pas prélevées sur du $\text{PM}_{2,5}$.

- 2- un fonctionnement en pseudo continu (les filtres sont prélevés en alternance avec les filtres pour la surveillance des HAP et certains sont choisis pour analyse) sur cinq sites urbains et 2 sites ruraux spécifiques avec analyse des filtres en période de pics ou lors des événements particuliers choisis avec les modélisateurs,
- 3- un fonctionnement ponctuel basé sur des prélèvements réalisés de façon exceptionnelle, en fonction de l'observation et de la prévision de pics de PM par PREV'AIR ou de la sollicitation d'AASQA qui auraient observé en régions des phénomènes particuliers. L'analyse de traceurs supplémentaires tels les métaux ou le lévoglucosan pourrait alors être envisagée en fonction des sites et des épisodes.

Deux sites ruraux ont été intégrés au dispositif afin d'améliorer l'évaluation de l'apport des sources naturelles et transfrontières : deux sites ont été choisis, l'un en Corse (Balagne), l'autre sur le site MERA d'ATMO Champagne-Ardenne.

Les trois années de mise en œuvre du dispositif ont démontré son intérêt pour l'amélioration des connaissances des épisodes de dépassement d'un point de vue global, au niveau national et l'identification des limites et problèmes des modèles. En outre, dans le cadre de la situation exceptionnelle générée par l'éruption du volcan Eyjafjallajökull au cours du mois d'avril 2010, le dispositif a démontré sa capacité à jouer son rôle d'outil de gestion des épisodes de pollution en apportant rapidement des éléments de compréhension et permettant d'évaluer l'impact des émissions volcaniques sur la qualité de l'air.

Travaux proposés pour 2011

Les travaux proposés en 2011 s'inscrivent dans la continuité des travaux initiés en 2010 avec l'évolution du dispositif :

I. Améliorer la compréhension des niveaux de PM observés. Cette étude réalisée depuis 2008 permet d'apporter des informations sur l'origine des PM, en situation de fortes concentrations ou d'autres situations d'intérêts. Le dispositif tel que redéfini en 2010 sera poursuivi en 2011, et pourra, notamment, être déclenché lors d'éventuels événements de pollution exceptionnels, en collaboration avec les AASQA participant au programme CARA mais également avec d'autres faisant face à des problématiques de dépassement (ex : compréhension des dépassements de valeurs limites journalières dans le cadre du contentieux avec la Commission Européenne) ou de pollutions de fond particulières. Ainsi, ponctuellement, le dispositif CARA pourra intervenir en dimensionnant des campagnes de prélèvement et d'analyse afin de comprendre et documenter ces situations spécifiques.

Des travaux préliminaires sur la faisabilité de mesurer en continu les couples ammoniac/ammonium et acide nitrique/nitrate seront également menés (contacts avec constructeur, test des appareils de mesure, ...).

II. Contribuer à évaluer l'impact des actions de réduction des sources de PM et des HAP sur les niveaux mesurés : l'objectif de cette action est d'appréhender l'effet de la mise en place des politiques de réduction des émissions liées au chauffage domestique de bois, en établissant un suivi pérenne de l'évolution de traceurs de la combustion de biomasse comme le lévoglucosan, ainsi que d'EC et OC, en milieu urbain en parallèle des HAP. En 2011 cette action se poursuivra avec ATMO Rhône Alpes sur un de leurs sites à Grenoble. En fin d'année, un bilan sera effectué et une réflexion menée quant à l'intérêt d'intégrer d'autres villes à ce dispositif.

III. Poursuivre les travaux de veille bibliographie et technique. Il est proposé de maintenir le suivi et la veille des études de sources menées en France et éventuellement de les coupler au dispositif CARA afin de disposer de données plus précises en particulier en ce qui concerne la spéciation chimique, l'identification de traceurs et la mise en œuvre de méthodes statistiques robustes telle l'approche CMB présentée dans le rapport CARA 2009.

Par ailleurs, un travail de veille sur les méthodes de détermination plus quantitatives des sources de PM et d'optimisation de la méthodologie est envisagé. Dans ce contexte, et suite à une demande exprimée en CPT, nous répondrons également aux sollicitations des AASQA sur ce type d'études.

IV. Contribuer à la réflexion nationale sur la mise en place de la spéciation chimique des PM_{2.5} sur les sites ruraux en lien avec la participation aux groupes de travail 34 (anions et cations) et 35 (EC/OC) du CEN et aux campagnes de validation de ces méthodes qui auront lieu dans ce cadre. Prise en charge du coût des analyses des anions/cations et d'EC/OC, des six sites ruraux nationaux pour 2011.

Renseignements synthétiques 2011

Titre de l'étude	Caractérisation chimique des particules		
Personne responsable de l'étude	O. Favez, L. Chiappini, B. Bessagnet		
Travaux	pérennes		
Durée des travaux pluriannuels			
Collaboration AASQA	Oui		
Heures d'ingénieur	EMD : -	INERIS : 1020	LNE : -
Heures de technicien	EMD : -	INERIS : 1510	LNE : -
Document de sortie attendu	Rapport annuel		
Lien avec le tableau de suivi CPT	Thème 2 : Métrologie / Particules		
Lien avec un groupe de travail	Commission de suivi "particules"		
Matériel acquis pour l'étude	consommable DA80		

Annexe B

Bilan 2011 de la spéciation chimique des PM_{2.5} sur les sites ruraux nationaux (présentation *powerpoint* disponible en accès restreint sur www.lcsqa.org : agenda / 21 juin 2012 / GT « sites ruraux »)

Contexte (Directive 2008/50/CE)

L 152/20

FR

Journal officiel de l'Union européenne

11.6.2008

ANNEXE IV

MESURES EFFECTUÉES DANS DES LIEUX CARACTÉRISTIQUES DE LA POLLUTION DE FOND RURALE INDÉPENDAMMENT DE LA CONCENTRATION

A. Objectifs

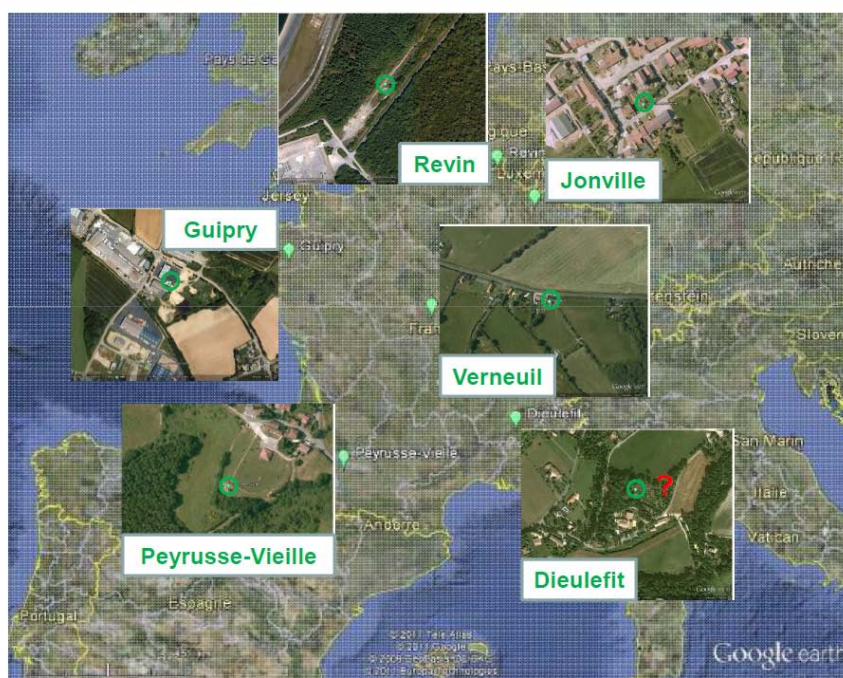
Ces mesures sont essentiellement destinées à assurer la mise à disposition d'informations adéquates concernant les niveaux de pollution de fond. Ces informations sont fondamentales pour estimer les niveaux de pollution dans les zones plus polluées (telles que les lieux marqués par la pollution de fond urbaine, la pollution due aux activités industrielles, la pollution due à la circulation), estimer la contribution éventuelle du transport à longue distance des polluants atmosphériques, étayer l'analyse de la répartition entre les sources de pollution et pour comprendre des polluants spécifiques tels que les particules. Ces informations sur la pollution de fond sont également fondamentales pour l'utilisation accrue de la modélisation dans les zones urbaines.

B. Substances

La mesure des PM_{2.5} doit au moins comprendre la concentration totale en masse et les concentrations des composés adéquats pour en caractériser la composition chimique. Il convient d'inclure au moins la liste des espèces chimiques ci-dessous

SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Carbone élémentaire (CE)
NO ₃ ⁻	K ⁺	Cl ⁻	Mg ²⁺	Carbone organique (CO)

Implantations



Taux de fonctionnement 2011

Stratégie de prélèvement: 1j/7 (du lundi matin au mardi matin)

= **non conforme à la Directive 2008/50/CE** car

- selon l' Annexe I (objectifs de qualité des données): supérieur à **14%** selon « **une mesure aléatoire par semaine, répartie uniformément sur l'année, ou huit semaines réparties uniformément sur l'année** »,

- Et:

	Début mesures	Taux filtres 2011	Taux filtres + PM2.5 2011
Dieulefit	Janvier 2012 (1 filtre) puis février 2012	0%	0%
Guipry	Fin janvier 2011	10%	< 10%
Jonville	Début février 2010	13,7%	13,2%
Peyrusse - Vieille	16 Août 2010	14,2%	13,2%
Revin	2010	14,0%	12,9%
Verneuil / Cher	19 Juillet 2010	13,7%	12,9%

Mais OK pour taux de fonctionnement si on tient compte de la marge de 10% tolérée

Fermetures chimiques

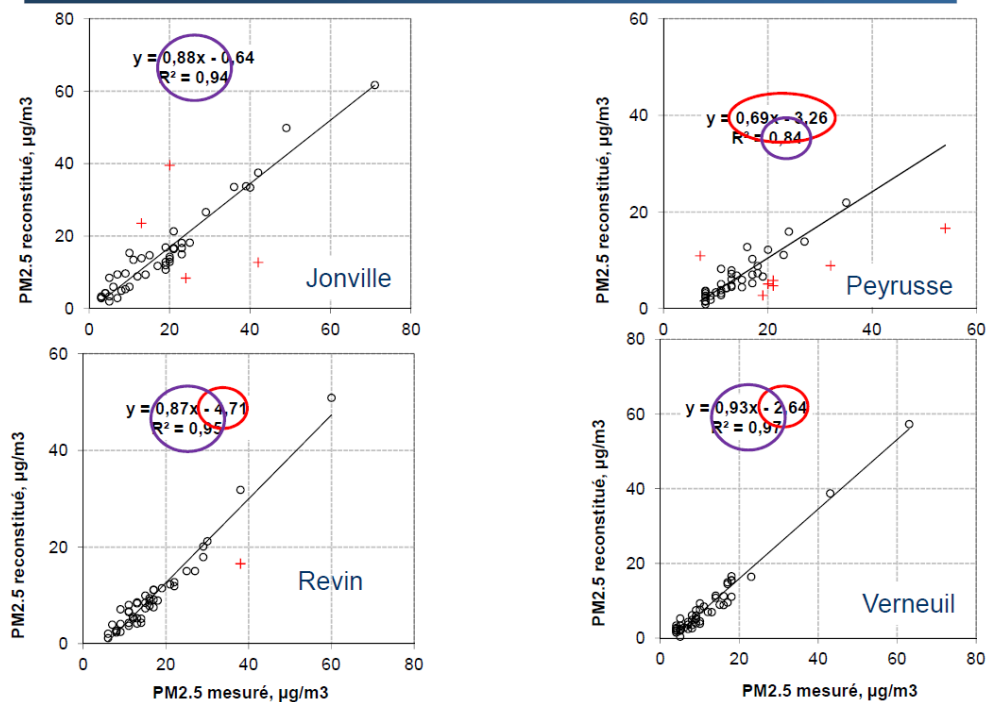
=
bilan de la somme espèces majeures (EC+OM+nitrate+sulfate+amm.)
vs.
TEOM-FDMS

(Très) bonnes corrélations et pentes proches de 1

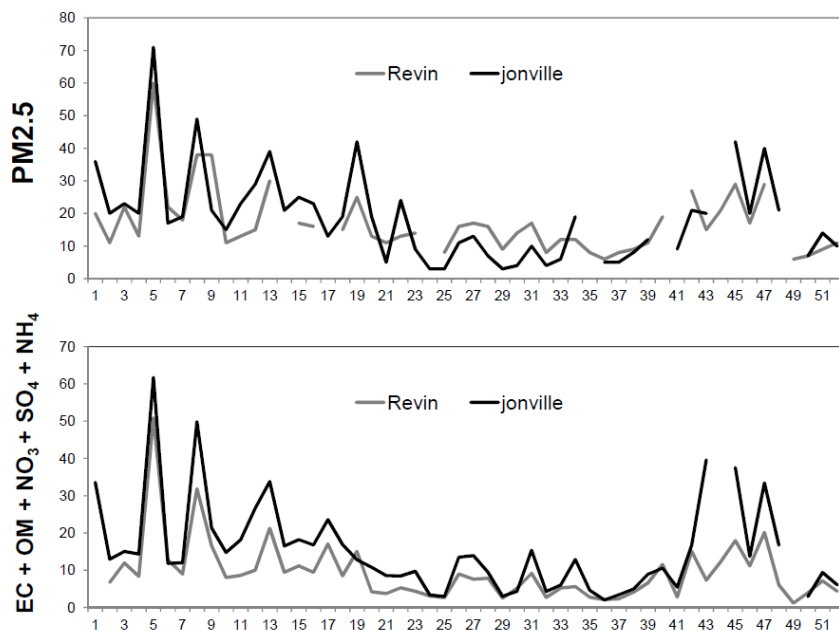
**Ordonnées à l'origine non nulles:
sur-estimation de certaines mesures TEOM-FDMS ?**

Encore quelques points à expliquer/invalidier

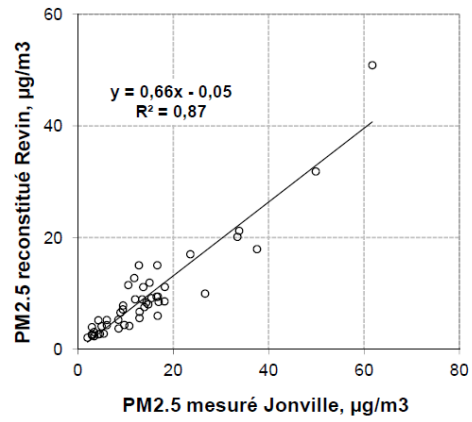
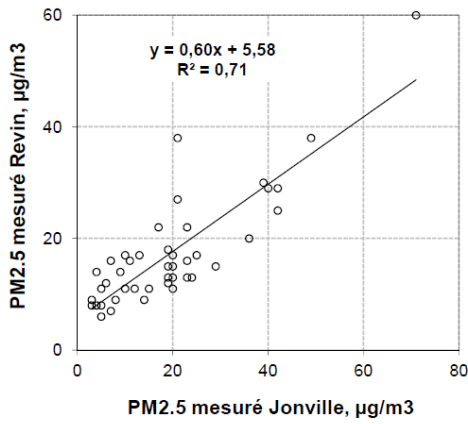
Fermetures chimiques



Suivi temporel



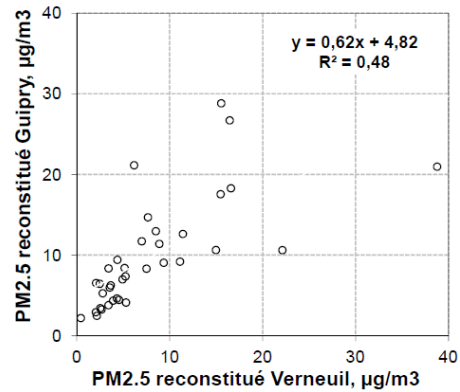
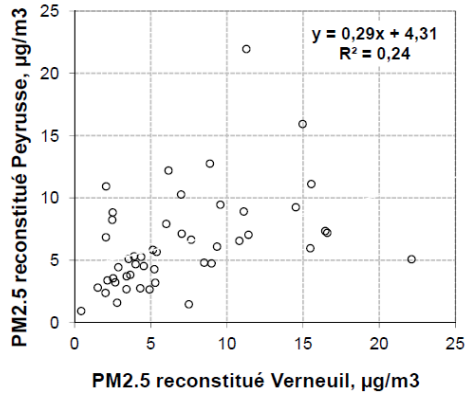
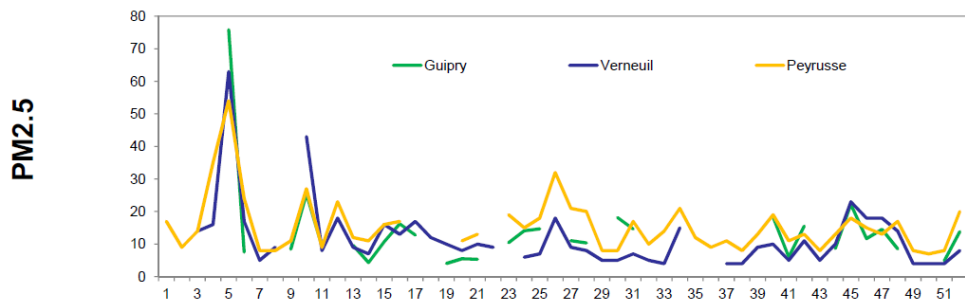
Suivi temporel



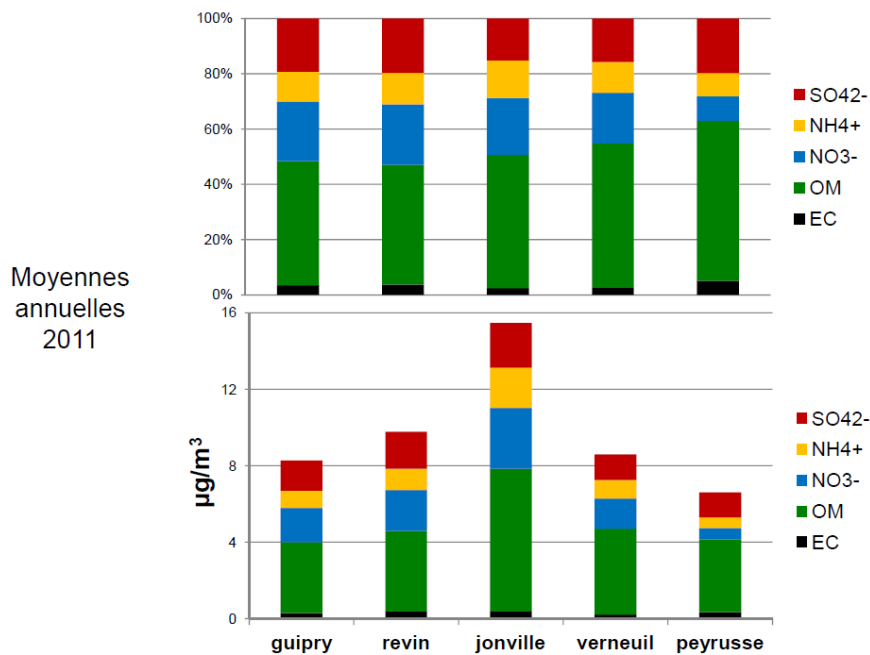
-Offset TEOM-FDMS à Revin ?

- Relativement bonne corrélation entre Revin et Jonville

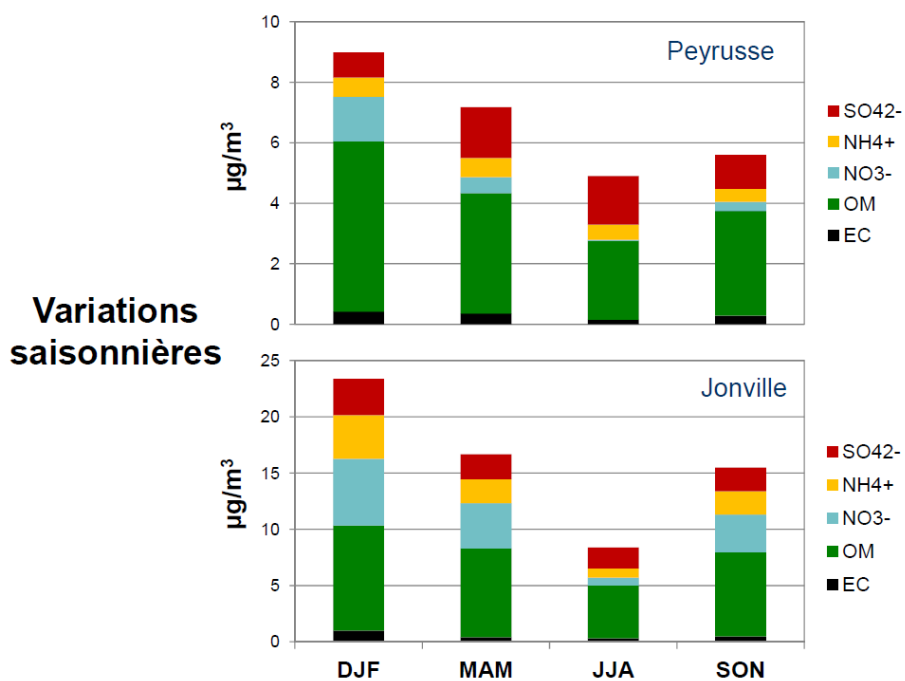
Suivi temporel



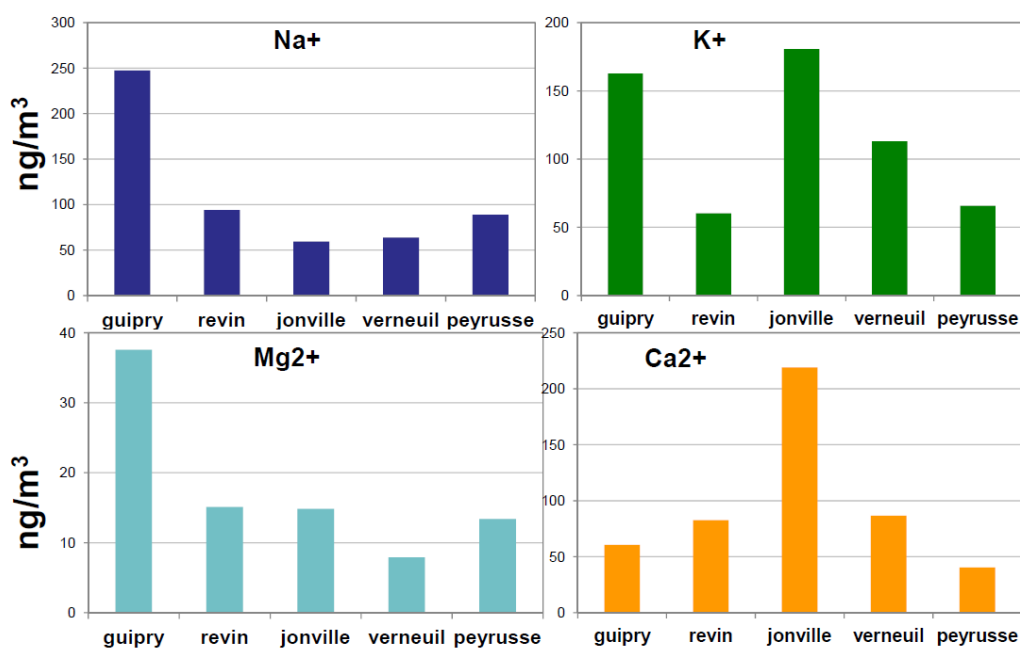
Composition chimique (espèces majeures)



Composition chimique (espèces majeures)



Composition chimique (cations)



Blancs de terrain

Recommandations CEN

Anions / cations:

- à retirer, surtout si utilisation de filtre quartz contenant un liant
- pas d'impact significatif en France car utilisation de filtre 100% quartz (mais s'assurer de leur utilisation effective !)

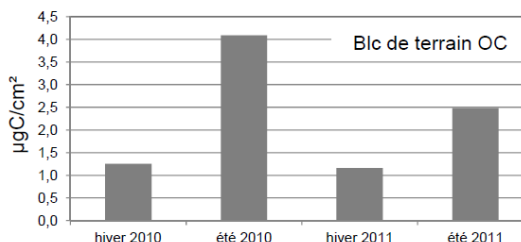
EC/OC:

- à ne pas retirer, car pas forcément représentatif des prélèvements
- impact sur les concentrations ?

Ex: Jonville moy. 2011 pour OC = $4,5 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ sans correction, $4,1 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ avec.

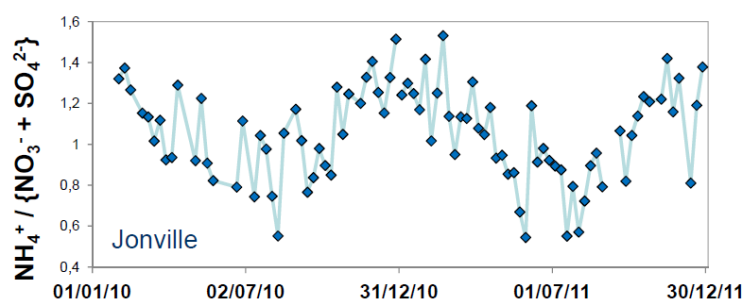
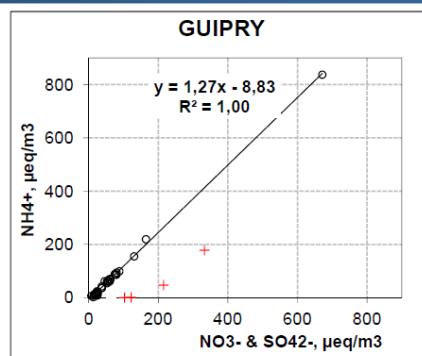
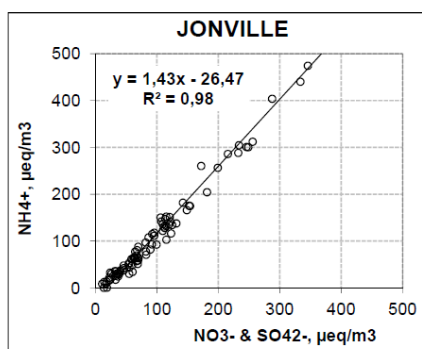
-Variations saisonnières ?

Ex: Jonville =



PENSER A EN FAIRE !!! (1/mois)

Excès d'ammonium (artefact de prélèvement)



EC/OC: Transmittance vs. reflectance

