

## NOTE DU LCSQA

### EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES EMBRUNS MARINS AUX DEPASSEMENTS DES VALEURS LIMITES FIXEES POUR LES PM<sub>10</sub> SUR LA STATION *BONS ENFANTS* DE L'ILE DE LA REUNION.

O. FAVEZ (LCSQA/INERIS), C. BHUGWANT (ORA Réunion)

#### SYNTHESE

Dans la ville de Saint Pierre, l'observatoire réunionnais de l'air (ORA) dispose de deux stations urbaines de surveillance de la qualité de l'air situées respectivement dans l'enceinte de la crèche de « *Bons Enfants* » (désignée BON ci-après) et de l'école élémentaire « *Luther King* » (désignée LUT ci-après). Chacune de ces stations a été équipée d'un analyseur automatique de PM<sub>10</sub> de type TEOM-FDMS en cours d'année 2007. Depuis cette date, l'ORA observe des dépassements systématiques des valeurs limites de PM<sub>10</sub> fixée par la Directive européenne 2008/50/CE sur la station BON, à l'inverse de la station LUT (alors que ces deux stations de fond urbain ne sont distantes que d'environ 1km).

Après avoir vérifié les aspects métrologiques en fin d'année 2007, l'ORA a recherché les facteurs environnementaux susceptibles d'influencer de manière distincte ces deux stations. Il s'avère que la station BON est située plus près du littoral que la station LUT, et en aval d'une barrière de corail. Sur la base d'observations *in situ* et d'analyses chimiques ponctuelles, l'ORA a mis en avant dès 2008 le rôle probablement majeur joué par les embruns marins dans la survenue des dépassements de valeurs limites à BON. Ces arguments ont été fournis à la Commission Européenne, mais cette dernière les a jugés insuffisants. C'est dans ce contexte que le ministère en charge de l'environnement a sollicité le LCSQA/INERIS en 2011.

La présente note rend compte des premiers résultats de spéciation chimique réalisée sur des échantillons journaliers de PM<sub>10</sub> prélevés sur filtres au deuxième semestre 2011. Les dépassements du seuil journalier de 50µg/m<sup>3</sup> en PM<sub>10</sub> ayant pu être étudiés entre septembre et novembre 2011 sur la station BON (soit 19 dépassements sur 41 durant l'année civile 2011) sont attribuables, sans aucune ambiguïté, aux embruns marins.

Par ailleurs, les résultats obtenus mettent en évidence une bonne homogénéité des niveaux de particules d'origine anthropique entre les stations BON et LUT, ainsi que le rôle majeur joué par les sels de mer sur la différence des concentrations de PM<sub>10</sub> enregistrés sur ces deux stations. Sur cette base, une méthode empirique simple de « rétro-estimation » de la contribution des embruns marins à BON a pu être proposée. L'application de cette méthodologie à l'ensemble de la période 2008-2011 suggère la conformité de la station BON vis-à-vis des valeurs limites 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 doit encore être validée, notamment à l'aide des prélèvements et mesures à réaliser au cours du premier semestre 2012.

## OBJET

La présente note a pour objectif principal de rendre compte des premiers résultats de spéciation chimique réalisée sur des échantillons journaliers de  $PM_{10}$  prélevés sur filtres depuis août 2011 par l'ORA sur les stations *Bons Enfants* (ci-après nommée BON) et *Luther King* (ci-après nommée LUT) situées dans la ville de Saint Pierre. Ces résultats mettent en évidence le rôle majeur joué par les embruns marins lors des dépassements de valeurs limites sur la première station (BON). Ils permettent également de proposer une méthodologie de soustraction de la contribution des sels de mer sur les niveaux de  $PM_{10}$  y étant enregistrés. Les analyses chimiques et interprétations scientifiques associées ont été réalisées dans le cadre du programme CARA du LCSQA (cf. Annexe A).

## CONTEXTE

La présente étude, menée conjointement par le LCSQA/INERIS et l'ORA de la Réunion, s'inscrit dans le cadre du programme CARA et du contexte réglementaire (respect des valeurs limites notamment) et sanitaire.

Depuis 2008, première année de mesure complète sur ce site, la station urbaine de fond BON de l'ORA présente des dépassements systématiques des valeurs limites de  $PM_{10}$  fixée par la Directive européenne 2008/50/CE, tant du point de vue de la moyenne annuelle ( $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) que du nombre de dépassements journaliers du seuil de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (cf. Annexe B). Elle est, à ce titre, visée par l'actuelle procédure de contentieux lancée par la Commission européenne à l'encontre de la France, pour le non-respect de valeurs limites dans une quinzaine de zones du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air.

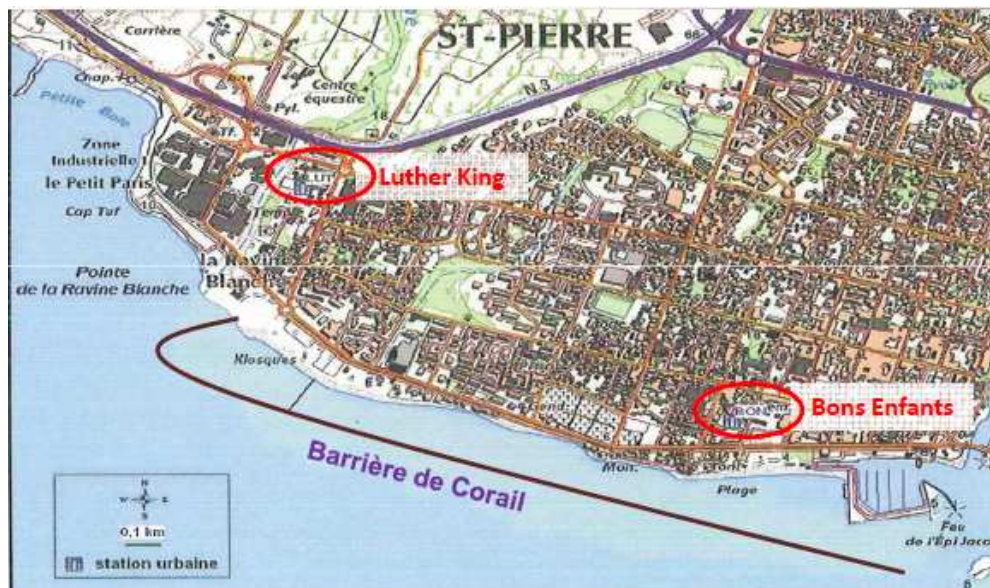


Figure 1 : Localisation des stations *Bons Enfants* et *Luther King* (d'après carte ©IGN -®autorisation N° 9876)

La Figure 1 présente la localisation de la station BON, mettant en évidence :

- Son positionnement, à environ 200m de la côte sud de l'île de la Réunion ;
- Sa proximité (environ 1km) avec une autre station urbaine LUT, ne présentant aucun dépassement de valeur limite depuis 2008.
- La présence d'une barrière de corail en aval de la station BON. Dans le cas de masses d'air provenant du sud, pouvant être à l'origine d'une amplification de l'influence des embruns marins sur les niveaux de  $PM_{10}$  y étant enregistrés.

Sur la base de ce constat, d'observations *in situ* (tels que d'importants dépôts de cristaux de sels de mer à l'intérieur des têtes de prélèvements, cf. Annexe C), d'analyses parcellaires de la

composition chimique de filtres de collection de l'analyseur automatique de PM<sub>10</sub> (TEOM-FDMS), et de corrélation entre les cycles journaliers de la houle et celui des concentrations de PM<sub>10</sub> (cf. Annexe D), l'ORA a mis en avant dès 2008 le rôle probablement majeur joué par les sels de mer dans la survenue des dépassements de valeurs limites.<sup>1</sup> Ces arguments ont été fournis à la Commission Européenne en vue de justifier ces dépassements, mais cette dernière les a jugés insuffisants.

C'est dans ce contexte que le MEDDTL 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 PM<sub>10</sub> au niveau de la station BON. 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 BON (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 LUT pendant une période de 6 à 12 mois (à compter de juillet 2011). En effet, cela permettait aussi de couvrir d'une part, les périodes de forte houle et d'autre part, les conditions météorologiques (vents, pluies ...) extrêmes.

Il est à souligner par ailleurs qu'un nombre croissant de publications scientifiques indiquent un faible impact sanitaire des embruns marins.<sup>2</sup>

## METHODOLOGIE

L'échantillonnage des PM<sub>10</sub> est réalisé en continu et simultanément sur les deux sites par l'ORA à l'aide de préleveurs de type *Partisol 2025*<sup>3</sup> fournis par le LCSQA, par séquences de 2 semaines entrecoupées d'une journée de carence. Les filtres utilisés sont de type *Tissuquartz Qat-Up 2500* (47mm de diamètre) de marque *Pall*, choisis pour leur faible teneur en sodium et toute autre espèce minérale (hors silice). Après échantillonnage, les filtres sont stockés à une température inférieure à 20°C, y compris pendant leur transport (en glacière). Les analyses chimiques des filtres échantillonnés sont réalisées par le LCSQA/INERIS en accord avec les rapports techniques CEN/TR 16269 et 16243 respectivement pour l'analyse des anions/cations (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup>) par chromatographie ionique et pour les fractions carbonées (carbone élémentaire : EC et carbone organique : OC) par méthode thermo-optique.

Les concentrations de sels de mer sont déterminées suivant les recommandations du guide européen d'estimation des contributions de sources naturelles<sup>4</sup>, comme suit :

$$[\text{Sels de mer}] = ([\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-]) \times 1,168$$

et après vérification de la bonne corrélation et du respect des rapports caractéristiques de l'eau de mer<sup>4</sup> entre ces deux dernières espèces, ainsi qu'entre Na<sup>+</sup> et Mg<sup>2+</sup>, le magnésium étant également un bon traceur des sels de mer.

---

<sup>1</sup> ORA Réunion, rapport de stage de V. Grondin, Juin 2008 « Etude de l'impact des embruns marins sur la qualité de l'air en milieu urbain à la Réunion ».

<sup>2</sup> Mills et al., 2008, "Exposure to concentrated ambient particles does not affect vascular function in patients with coronary heart disease." *Environ.Health Perspect.*, 116:709-715.

<sup>3</sup> Le *Partisol 2025* a été démontré comme étant équivalent à la méthode de référence EN 12341 (cf. e.g. "UK Equivalence Programme for Monitoring of Particulate Matter. Final Report for: Department for the Environment, Food and Rural Affairs; Welsh Assembly Government, Scottish Executive, Department of Environment for Northern Ireland" Ref: BV/AQ/AD202209/DH/2396. 2006).

<sup>4</sup> Guide de la Commission Européenne, 2011, "establishing guidelines for demonstration and subtraction of exceedances attributable to natural sources under the Directive 2008/50/EC on ambient air quality and cleaner air for Europe".

La contribution des embruns marins aux concentrations de sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) est déterminée à l'aide du rapport  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  de l'eau de mer ( $\sim 0,25$ ), permettant ensuite de déterminer les concentrations du sulfate non-marin ( $\text{nssSO}_4^{2-}$ ). Enfin, les concentrations de matière organique particulaire (OM) sont obtenues à l'aide d'un facteur de conversion  $\text{OC} \rightarrow \text{OM}$  de 1,6 (tel que réalisé en règle générale dans le cadre du programme CARA)<sup>5</sup>.

La Figure 2 présente les concentrations journalières en  $\text{PM}_{10}$  enregistrées sur les stations BON et LUT entre début août et mi-décembre 2011, période pour laquelle des filtres étaient disponibles pour analyse chimique, au moment de la rédaction de la présente note.

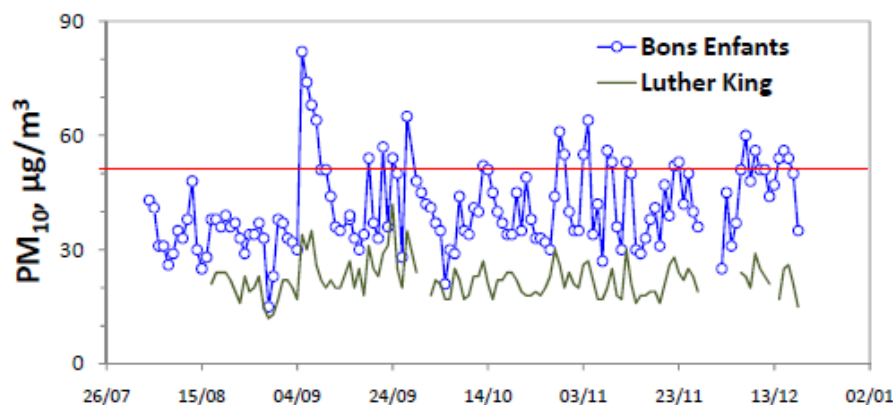


Figure 2 : Concentrations journalières en  $\text{PM}_{10}$  sur les stations BON et LUT entre début août et mi-décembre 2011

Nous nous intéressons ci-après plus particulièrement aux résultats du mois de septembre 2011, présentant un épisode marqué de dépassements du seuil journalier (entre les 5 et 10/09) puis une succession de dépassements ponctuels de ce seuil, au niveau de BON uniquement. On relève que durant cette période, LUT ne présente aucun dépassement du seuil journalier.

## RESULTATS ET DISCUSSION

### Contribution des embruns marins aux concentrations de $\text{PM}_{10}$ en septembre 2011

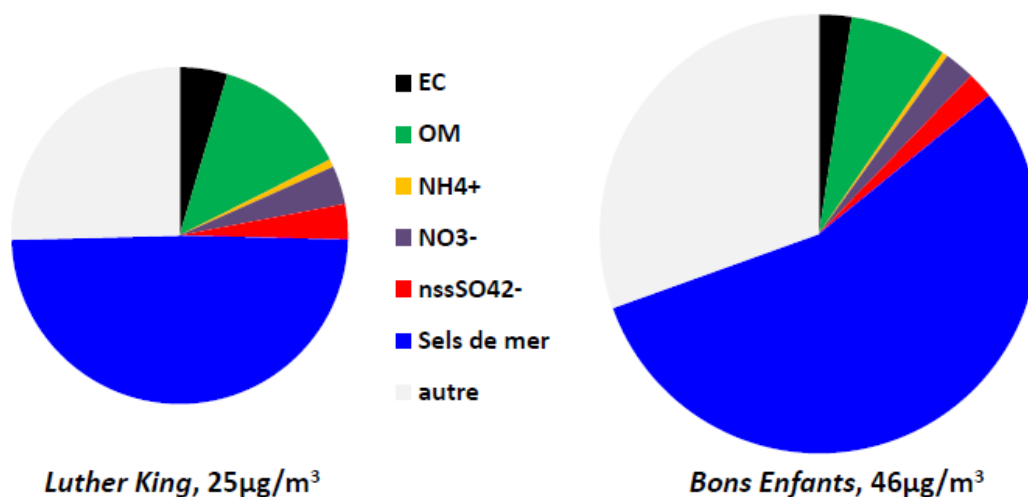


Figure 3 : Composition chimique moyenne des  $\text{PM}_{10}$  échantillonnés à LUT et BON en septembre 2011

<sup>5</sup> e.g. rapport LCSQA (B. Bessagnet, F. Meleux, O. Favez, L. Chiappini), 2010, « caractérisation chimique des particules : comparaison modèle/mesure », disponible à l'adresse suivante :

<http://www.lcsqa.org/rapport/2010/ineris/caracterisation-chimique-particules-comparaison-modelemesure>



La Figure 3 présente la composition chimique moyenne obtenue pour le mois de septembre 2011 (du 1 au 13 et du 15 au 27/09) pour les stations LUT et BON. Les sels de mer y apparaissent clairement comme la fraction majeure des  $PM_{10}$  échantillonnés sur chacun de ces sites (environ 50% à LUT et 55% à BON).

On note également la part importante des espèces chimiques autres que les anions/cations et les espèces carbonées, ne pouvant que très partiellement être expliquée par les métaux lourds (résultats non présentés ici, car de peu d'intérêt pour l'interprétation des dépassements observés). Cette part peut raisonnablement être attribuée, au premier ordre, à la présence d'eau liquide sur les aérosols marins. En effet, les sels de mer sont très hydrophiles et sont, en réalité, présents dans l'atmosphère sous forme de solutions salines en suspension. La validité de cette hypothèse semble être confirmée par la bonne corrélation observée entre la concentration en sels de mer et la part des espèces chimiques autres que les anions/cations et les espèces carbonées (cf. Figure 4a), ainsi que par la très bonne corrélation entre la concentration en sels de mer et la somme  $\{EC + OM + NH_4^+ + NO_3^- + nssSO_4^{2-}\}$  (cf. Figure 4b). La valeur des pentes obtenues pour ces corrélations suggère que la contribution des embruns marins aux niveaux de  $PM_{10}$  enregistrés sur les stations LUT et BON est en réalité environ 1,34 fois plus importante que ne laisse penser la seule estimation des concentrations de sels de mer sous forme solide non-hydratée.

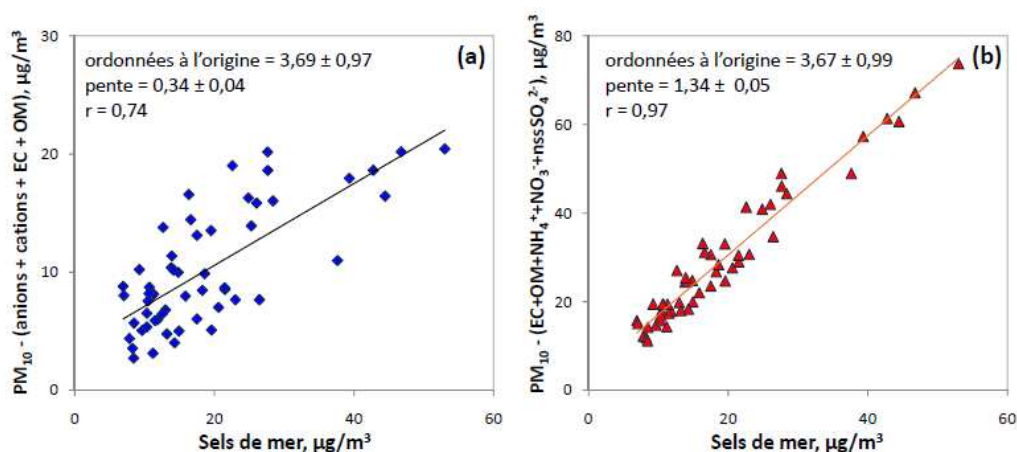


Figure 4 : Mise en évidence d'une relation de proportionnalité entre les concentrations en sels de mer non-hydratés et (4a) la masse résiduelle des espèces analysées (dont  $Na^+$  et  $Cl^-$ ), et (4b) une fraction autre que EC, OM,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$  et  $nssSO_4^{2-}$ . Données relatives aux stations LUT et BON mises en commun.

Cette hypothèse implique qu'une masse d'eau (notée  $ssH_2O$  par la suite) correspondant à un tiers de la masse des sels de mer secs est également mesurée par le TEOM-FDMS. Elle est en bon accord avec les résultats de modélisation des propriétés hygroscopiques de cristaux de NaCl placés à une humidité relative de 10% (correspondant à l'humidité relative en sortie du sécheur des modules FDMS).<sup>6</sup> Précisons également que l'ordonnée à l'origine, d'une valeur de l'ordre de  $3,7\mu\text{g}/\text{m}^3$ , obtenue pour les corrélations présentées sur la Figure 4 est en premier lieu imputable à la présence de particules terrigènes au sein des  $PM_{10}$  ainsi qu'au blanc instrumental des TEOM-FDMS.

Comme illustré par la Figure 5, l'ensemble des résultats présentés ci-dessus permet de réaliser une « fermeture chimique quotidienne » quasi-exhaustive des concentrations en  $PM_{10}$  mesurées sur les deux sites d'étude au cours du mois de septembre 2011. Il apparaît que la contribution des sels de mer est maximale lors des jours correspondant à des dépassements du seuil des  $50\mu\text{g}/\text{m}^3$  à BON, et que ces dépassements peuvent largement être imputés aux embruns marins (cf. Annexe E).

<sup>6</sup> Pour la modélisation des propriétés hygroscopiques des aérosols inorganiques se reporter par exemple au site [www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php](http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php) ainsi qu'à la publication de E. Friese et A. Ebel, 2010, "Temperature dependent thermodynamic model of the system  $H^+ - NH_4^+ - Na^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- - H_2O$ ", Journal of Physical Chemistry A, 114, 11595-11631.

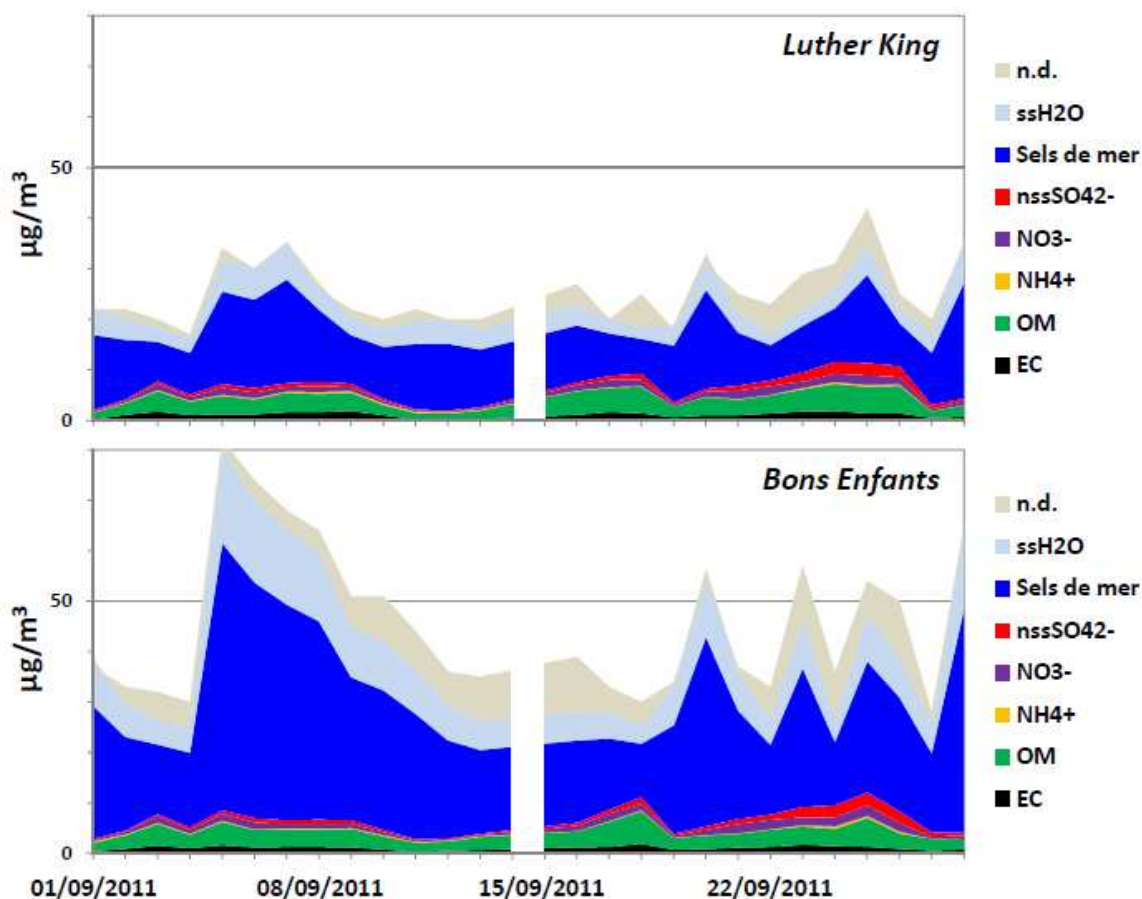


Figure 5 : Concentrations journalières des principales espèces chimiques constituant la fraction PM<sub>10</sub> sur les stations *Luther King* et *Bons Enfants* au cours du mois de septembre 2011

Les résultats présentés ci-dessus suggèrent non seulement que les dépassements de seuils journaliers enregistrés sur la station BON sont essentiellement imputables aux embruns marins mais également que l'ensemble des autres espèces chimiques étudiées présente des concentrations relativement homogènes sur BON et LUT. Ce dernier résultat est illustré par la Figure 6a indiquant une très bonne corrélation entre la somme  $\{EC + OM + NH_4^+ + NO_3^- + nssSO_4^{2-}\}$  relative à chacun des deux stations pour le mois de septembre 2011. Il est également à noter que la différence des concentrations de PM<sub>10</sub> entre ces deux stations peut très largement être imputée à la différence des concentrations en sels de mer hydratés (Figure 6b).

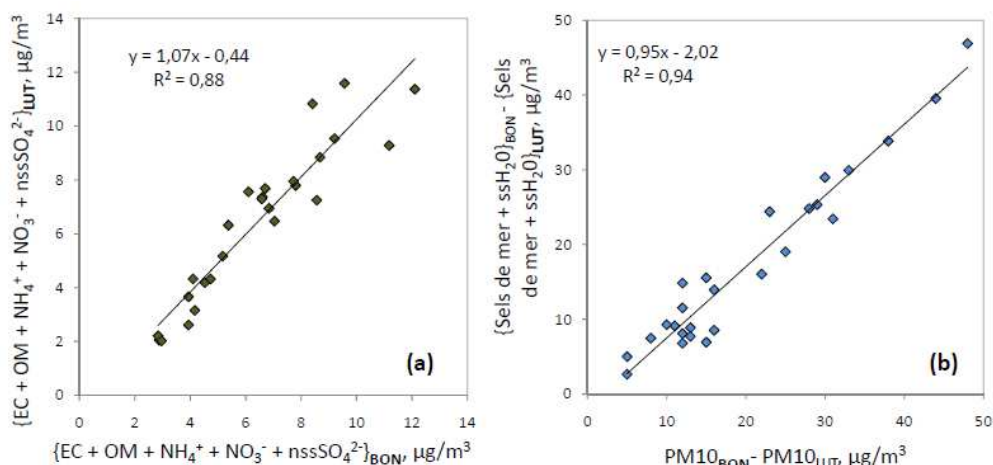


Figure 6 : Homogénéité des concentrations en particules à dominante anthropiques à BON et LUT (a) et rôle majeur joué par les sels de mer sur la différence de concentrations en PM<sub>10</sub> mesurées sur les deux stations (b).

Il est donc raisonnable de considérer qu'il existe une relation quasi linéaire entre la différence des concentrations de PM<sub>10</sub> au niveau des deux stations et la concentration de sels de mer au niveau de la station BON. Cette relation est explicitée par la Figure 7, suggérant une équation de type :

$$[\text{Sels de mer}]_{\text{BON}} \approx 0,9 \times (\text{PM}_{10\text{BON}} - \text{PM}_{10\text{LUT}}) + 7 \quad (\text{Equation 1})$$

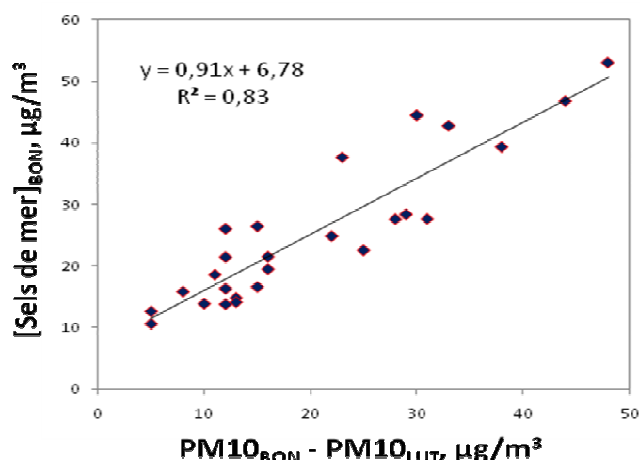


Figure 7 : Corrélation entre les concentrations en sels de mer mesurées à BON et la différence de concentration en PM<sub>10</sub> enregistrée entre les stations BON et LUT

Comme mentionné précédemment, l'ordonnée à l'origine de cette équation est partiellement liée à la présence de particules terrigènes et aux valeurs de blancs instrumentaux des analyseurs de PM<sub>10</sub> utilisés. Néanmoins, sa variabilité temporelle et l'incertitude d'estimation qu'elle induit (éventuel risque de surestimation) peuvent être considérés comme compensés, dans le cas de dépassements du seuil journalier liés aux embruns marins, par la non-prise en compte de l'eau liquide (ssH<sub>2</sub>O) au sein de l'équation proposée ci-dessus.

### Résultats préliminaires pour les mois d'octobre et novembre 2011

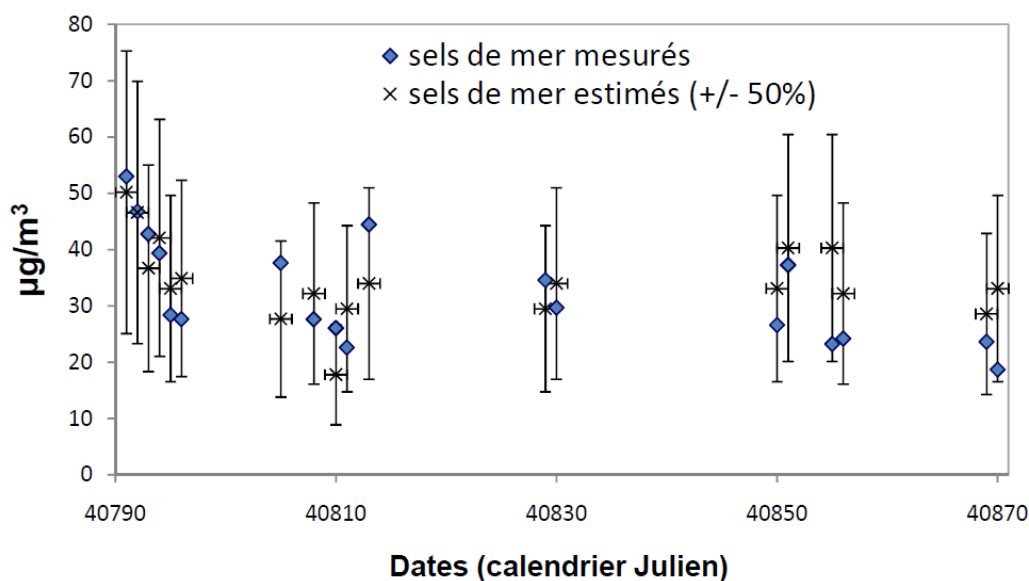
En raison notamment de problèmes techniques (liés au dysfonctionnement des préleveurs sous l'effet des fortes humidités relatives ambiantes), il n'est pas envisageable de documenter de façon aussi détaillée l'ensemble des dépassements du seuil journalier enregistrés au dernier trimestre 2011. Néanmoins, il est d'ores et déjà possible de préciser que la totalité des dépassements des mois d'octobre et novembre 2011 analysables peut être attribuée aux embruns marins (cf. Annexe E).

### Proposition d'une méthodologie de « retro-estimation » de la contribution des embruns marins aux concentrations de PM<sub>10</sub> enregistrés à la station BON

L'équation 1 proposée ci-avant a été appliquée à l'ensemble du jeu de données exploitable à ce jour afin de « re-calculer » les concentrations en sels de mer sur la station BON à partir des différences de concentrations en PM<sub>10</sub> entre BON et LUT lors des jours de dépassements du seuil journalier à BON (sur la période septembre - novembre 2011).

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 8. On constate un bon accord relatif entre les concentrations en sels de mer mesurées à BON et celles estimées à partir des différences de concentrations en PM<sub>10</sub> entre les deux stations. Ces résultats suggèrent une incertitude globale inférieure à 50% pour cette méthodologie empirique. Soulignons à nouveau que cette dernière ne tient pas compte de l'influence de la quantité d'eau liée à la présence des sels de mer sur les concentrations totales en PM<sub>10</sub>. Ainsi, une éventuelle surestimation liée à l'application de cette

méthodologie est, au moins partiellement, compensée par la non-prise en compte des concentrations en eau.



**Figure 8 : Comparaison entre concentrations en sels de mer mesurées et « re-calculées » pour BON lors des dépassements du seuil journalier pouvant être étudiés sur la période septembre - novembre 2011**

A titre d'exercice, cette méthodologie a été appliquée à l'ensemble des dépassements du seuil de  $50\mu\text{g}/\text{m}^3$  enregistrés au niveau de la station BON sur la période 2008-2011 et pouvant être mis en correspondance avec les données disponibles au niveau de la station LUT. Il en résulte que, sous réserve de la validité de l'équation 1 sur l'ensemble de la période 2008-2011, la station BON ne semble pas présenter de dépassements de la valeur limite du nombre de jours au-delà du seuil de  $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ , une fois retranchée la contribution des embruns marins (cf. Annexe B). Précisons que ce résultat reste toujours valable même si l'on ne retranche que la moitié des concentrations en sels de mer calculées selon l'équation 1.

Par ailleurs, il est possible d'utiliser les résultats obtenus lors de cet exercice afin de calculer des moyennes annuelles en  $\text{PM}_{10}$  après retranchement de la contribution des embruns marins estimée pour les jours présentant un dépassement du seuil de  $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Cette dernière méthodologie ne tenant pas compte de la contribution des embruns marins lors des journées ne présentant pas de dépassements de seuil ni de la concentration d'eau liée aux embruns marins les jours présentant des dépassements de seuil, elle peut raisonnablement être considérée comme indicative des concentrations annuelles maximales en  $\text{PM}_{10}$  d'origine non naturelle. Comme reporté en Annexe B, ces moyennes annuelles maximales en  $\text{PM}_{10}$  recalculées sont inférieures à  $40\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour chacune des années comprises entre 2008 et 2011.

Le travail d'interprétation scientifique présenté ci-dessus, et en particulier la validité de l'équation 1 sur l'ensemble de l'année, nécessite cependant d'être confirmé et/ou affiné à l'aide des analyses chimiques encore à réaliser sur les filtres prélevés au cours du premier semestre 2012

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les résultats présentés ci-dessus indiquent que les dépassements du seuil journalier de  $50\mu\text{g}/\text{m}^3$  en  $\text{PM}_{10}$  sur la station BON ayant pu être étudiés entre septembre et novembre 2011 (soit 19 dépassements sur 41 durant l'année civile 2011) sont attribuables, sans aucune ambiguïté, aux embruns marins. Ces dépassements peuvent ainsi être « déclassés » lors du rapportage européen, concernant l'année 2011, comme autorisé par la Directive 2008/50/CE.



Par ailleurs, même si la station LUT ne présente pas de dépassement de valeurs limites, il est à souligner que cette station est également très influencée par la contribution des embruns marins, responsables d'au moins 50% des niveaux de PM<sub>10</sub> mesurés sur ce site selon les données disponibles à ce jour. Compte-tenu des conditions météorologiques particulières (micro-climats, influence des vents locaux, ...) et du relief accidenté de l'île, il n'est pas possible de généraliser sur l'ensemble du territoire de la Réunion l'approche adoptée pour BON (et LUT). Il n'est toutefois pas déraisonnable de penser que les concentrations de PM<sub>10</sub> de l'île de la Réunion peuvent être, dans une proportion variable, influencées par les sels de marins, l'influence des embruns marins décroissant suivant l'éloignement par rapport à la côte.

Les résultats présentés ci-dessus indiquent également une bonne homogénéité au niveau des stations BON et LUT des concentrations des polluants particuliers primaires et secondaires majeurs, classiquement issus des activités humaines (carbone suie, matière organique, nitrate et sulfate d'ammonium), et mettent en évidence le rôle majeur joué par les sels de mer sur la différence des concentrations de PM<sub>10</sub> enregistrés sur ces deux stations. Sur cette base, il a pu être proposé une méthode simple de « rétro-estimation » de la contribution de ces embruns marins pour les dépassements de valeurs limites sur la station BON au cours des années antérieures. L'application de cette méthodologie à l'ensemble des données de PM<sub>10</sub> relevés sur la période 2008-2011 suggère la conformité de la station BON vis-à-vis des valeurs limites définies par la Directive 2008/50/CE après retranchement de l'influence marine sur les niveaux de PM<sub>10</sub> mesurées au cours de ces quatre dernières années. Cette analyse doit encore être validée, notamment à l'aide des prélèvements et mesures à réaliser au cours du premier semestre 2012. L'utilisation du jeu de données ainsi obtenu pourra également permettre l'optimisation des modèles chimie-transport dans ce type d'environnement.

## REMERCIEMENTS

Sont remerciés ici l'ensemble des équipes techniques ayant contribué à la réalisation des prélèvements, à la gestion des filtres et du transport de matériel ainsi qu'à la réalisation et la validation des analyses chimiques (en particulier C. Guadagno et G. Peris de l'ORA, ainsi que S. Verlhac, R. Aujay, V. Minguet, N. Chatellier et A. Papin de l'INERIS).

## LISTE DES ANNEXES

	Désignation	Nbre de pages
Annexe A	Fiche descriptive de l'étude LCSQA associée (2011)	4
Annexe B	Conformité des stations <i>Bons Enfants</i> et <i>Luther King</i> vis-à-vis des réglementations européennes et nationales concernant les PM <sub>10</sub> .	1
Annexe C	Observation de la présence de cristaux de sels marins sur la tête de prélèvement et le filtre de collection du TEOM-FDMS de la station BON (extrait du rapport interne de l'ORA D E 029 A de mars 2011).	1
Annexe D	Comparaison des cycles journaliers de hauteur de houle (et de direction de vent) et de concentration en PM <sub>10</sub> mesurée sur la station BON lors d'épisodes de dépassement du seuil journalier en 2010 (extrait du rapport interne de l'ORA D E 029 A de mars 2011).	1
Annexe E	Soustraction de la contribution des sels de mer aux concentrations de PM <sub>10</sub> à BON lors des dépassements de seuil journalier en septembre, octobre et novembre 2011	1

## 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  $PM_{2,5}$  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  $PM_{2,5}$ .
- 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 Eyjafjallajokull au cours du mois d'avril 2010, le dispositif a démontré sa capacité à jouer son rôle d'outil de gestion des épisodes de pollution en apportant rapidement des éléments de compréhension et permettant d'évaluer l'impact des émissions volcaniques sur la qualité de l'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.

**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<sub>2.5</sub>** 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	<b>Caractérisation chimique des particules</b>		
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

### Situation des stations *Bons Enfants* et *Luther King* vis-à-vis de la réglementation européenne concernant les PM<sub>10</sub> entre 2008 et 2011

Particules en suspension (PM<sub>10</sub>)

Conformité aux valeurs limites fixées par la Directive 2008/50/CE

ANNEE	2008	2009	2010	2011
-------	------	------	------	------

Nombre de dépassements du seuil journalier de 50 µg/m<sup>3</sup>

Bons Enfants	82	128	85	41
Luther King	1	8	13	1

Nombre de dépassements du seuil journalier de 50 µg/m<sup>3</sup> sur la station *Bons Enfants* après retranchement de la contribution des embruns marins par estimation objective (méthode empirique non validée définitivement)

Bons Enfants	0	16*	14*	3*
--------------	---	-----	-----	----

\* Les jours ne pouvant être analysés en raison de l'absence de données pour la station Luther King sont également comptabilisés, et constituent la très grande majorité de ces cas de dépassement (88% sur les 3 ans) .

Moyenne annuelle

Bons Enfants	44	48	46	36
Luther King	28	31	30	22

Moyenne annuelle estimée sur la station *Bons Enfants* après retranchement de la contribution des embruns marins lors des dépassements du seuil journalier de 50 µg/m<sup>3</sup> (méthode empirique non validée définitivement)

Bons Enfants	(<) 37	(<) 35	(<) 36	(<) 31
--------------	--------	--------	--------	--------

## Annexe C

**Observation de la présence de cristaux de sels marins sur la tête de prélèvement et le filtre de collection du TEOM-FDMS de la station *Bons Enfants* (extrait de la note D E 029 A de l'ORA de mars 2011).**

Photographies - Impact des embruns marins sur les systèmes de mesures :

Dépôt de cristaux de sel marin à l'intérieur de la tête de prélèvement PM10 :



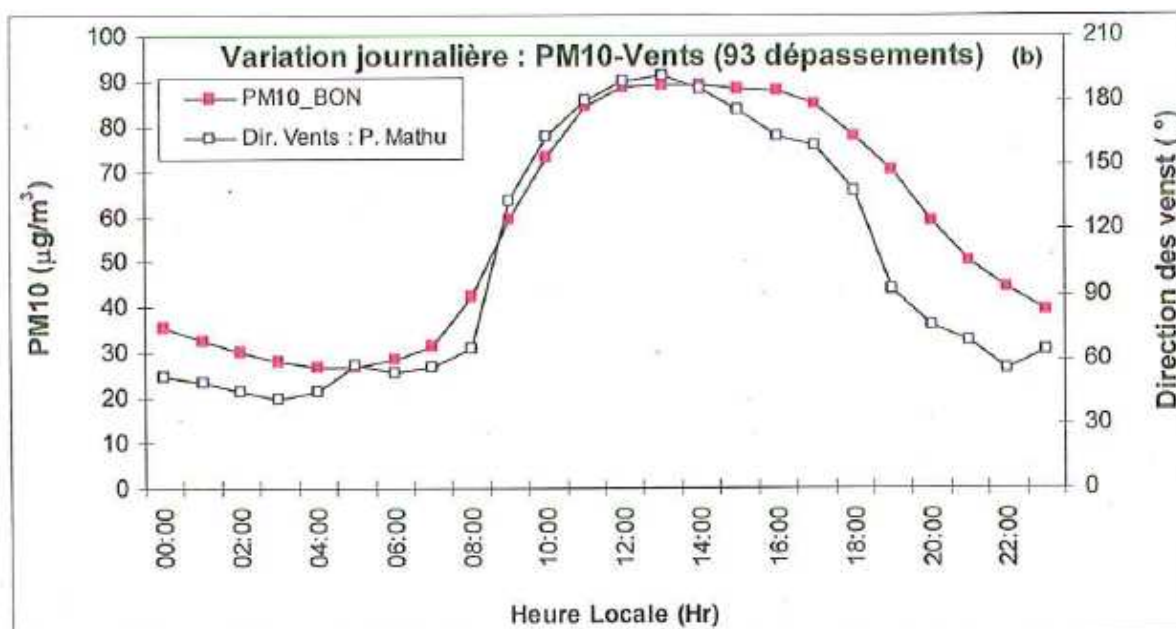
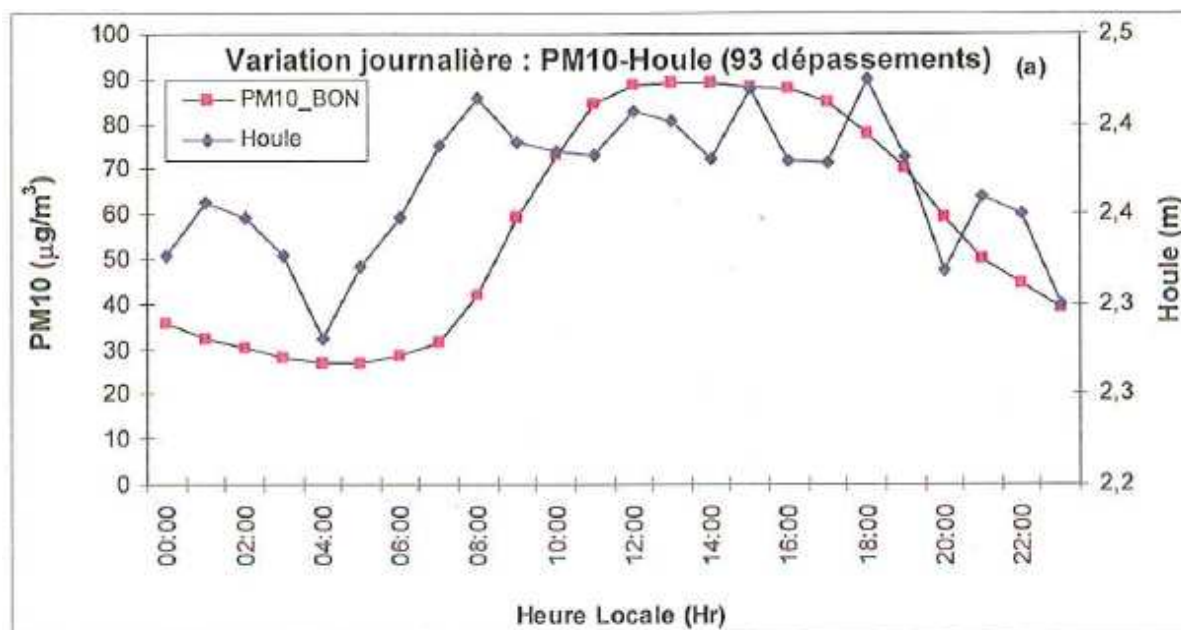
Comparaison du filtre relevé sur une station de surveillance urbaine à Saint-Denis (Lislet Geoffroy : LIS) (filtre de droite) avec celui relevé sur la station BON (filtre de gauche) :



Une comparaison du filtre retiré après le prélèvement de PM10 à Bons Enfants avec celui relevé pendant pratiquement la même période d'exposition sur la station urbaine Lislet Geoffroy à Saint-Denis montre des caractéristiques différentes (celui de Lislet Geoffroy est noir alors que celui de Bons Enfants est gris). Ceci laisse à penser que la composition chimique des deux filtres est différente.

## Annexe D

Comparaison des cycles journaliers moyens de hauteur de houle (puis de direction de vent) et de concentration en  $PM_{10}$  mesurée sur la station BON lors d'épisodes de dépassement du seuil journalier en 2010 (extrait de la note D E 029 A de l'ORA de mars 2011).



## Annexe E

### Soustraction de la contribution des sels de mer aux concentrations de PM10 à BON (FR38012) lors des dépassements de seuil journalier en septembre, octobre et novembre 2011

Date (calendrier Julien)	PM10	Sels de mer	PM10 – sels de mer	Sels de mer hydratés	PM10 - sels de mer hydratés
40791	82	53	29	71	11
40792	74	47	27	63	11
40793	68	43	25	57	11
40794	65	39	26	53	12
40795	51	28	23	38	13
40796	51	28	23	37	14
40805	54	38	16	50	4
40808	57	28	29	37	20
40810	54	26	28	35	19
40811	51	23	28	30	21
40813	65	44	21	60	5
40829	52	35	17	46	6
40830	51	30	21	40	11
40845	61	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
40846	55	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
40850	55	27	28	36	19
40851	64	37	27	50	14
40855	57	23	34	31	26
40856	53	24	29	32	21
40859	53	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
40869	52	24	28	32	20
40870	53	19	34	25	28

n.d. = non déterminé