



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



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

Evaluation de la contribution des embruns marins aux dépassements des valeurs limites fixées pour les PM_{10} à Saint-Pierre de La Réunion

Rapport LCSQA
Programme 2012

O. FAVEZ (LCSQA), C. BHUGWANT (ORA)





PREAMBULE

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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Energie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie. 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 Ministère chargé de l'environnement 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.

Evaluation de la contribution des embruns marins aux dépassements des valeurs limites fixées pour les PM₁₀ à Saint-Pierre de La Réunion

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Métrologie des particules PM₁₀ et PM_{2.5}

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

2012

O. FAVEZ, S. VERLHAC, R. AUJAY, A. PAPIN, V. MINGUET (LCSQA/INERIS)

C. BHUGWANT, C. GUADAGNO, B. SIEJA (ORA)

Ce document comporte 18 pages (hors couverture et annexes)

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

RESUME

La présente étude a été menée conjointement par l'INERIS et l'Observatoire Réunionnais de l'Air (ORA) dans le cadre du programme CARA du LCSQA (cf. Annexe A).

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 PM₁₀ de type TEOM-FDMS en cours d'année 2007. Depuis cette date, l'ORA observe des dépassements systématiques des valeurs limites de PM₁₀ fixées 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 météorologiques 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.

Le présent rapport rend compte des résultats de spéciation chimique réalisée sur des échantillons journaliers de PM₁₀ prélevés sur filtres en 2011 et 2012. Les dépassements du seuil journalier de 50µg/m³ en PM₁₀ ayant pu être étudiés entre fin juillet 2011 et début juin 2012 sur la station BON (soit 32 dépassements sur 45 durant cette période) sont attribuables, sans ambiguïté, aux embruns marins.

Par ailleurs, les résultats obtenus mettent en évidence une bonne homogénéité des niveaux de particules d'origine anthropique entre les stations BON et LUT, ainsi que le rôle majeur joué par les sels de mer sur la différence des concentrations de PM₁₀ 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 d'une contribution minimale de la source marine lors des dépassements du seuil journalier.

TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION.....	7
2. METHODOLOGIE.....	8
3. RESULTATS ET DISCUSSION	
3.1 Contribution des sels de mer aux PM ₁₀	10
3.2 Comparaison entre les deux stations	12
3.3 Influence de l'eau sur les concentrations de PM ₁₀	13
3.4 « Retro-estimation » des concentrations en sels de mer à BON.....	15
4. CONCLUSION	17
5. LISTE DES ANNEXES	18

1. INTRODUCTION

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 PM₁₀ de type TEOM-FDMS en cours d'année 2007. Depuis 2008, première année de mesure complète sur ces deux sites, la station BON présente des dépassements systématiques des valeurs limites de PM₁₀ fixées par la Directive européenne 2008/50/CE, tant du point de vue de la moyenne annuelle (40 µg/m³) que du nombre de dépassements journaliers du seuil de 50µg/m³ (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. A l'inverse, la station LUT ne présente aucun dépassement de valeur limite sur la même période, alors que ces deux stations de fond urbain ne sont distantes que d'environ 1km.

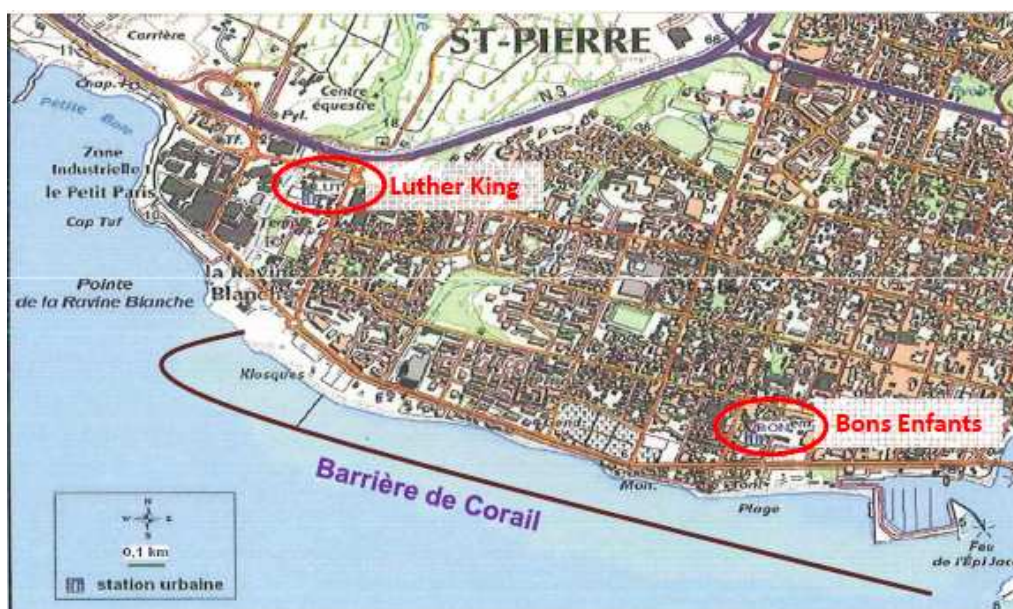


Figure 1 : Localisation des stations Bons Enfants et Luther King (d'après carte ©IGN - @autorisation N°9876)

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 la station LUT ;
- La présence d'une barrière de corail en aval de la station BON. Dans le cas de masses d'air provenant du sud, cet obstacle peut amplifier l'influence des embruns marins sur les niveaux de PM₁₀ 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 préliminaires de la composition chimique de filtres de collection de l'analyseur automatique de PM₁₀ (TEOM-FDMS), et de corrélation entre les cycles journaliers de la houle et celui des concentrations de PM₁₀ (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.¹ 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 Ministère en charge de l'environnement 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 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 pour comparaison, pendant une période de 6 à 12 mois (à compter de juillet 2011) afin de couvrir d'une part, les périodes de forte houle et d'autre part, les conditions météorologiques extrêmes (vents, pluies ...). Les résultats présentés ci-dessous sont basés sur l'analyse chimique de ces échantillons journaliers de PM₁₀. Ils mettent en évidence le rôle majeur joué par les embruns marins sur les dépassements de valeurs limites à BON, lors de la présente étude et, par extrapolation, depuis 2008.

2. METHODOLOGIE

L'échantillonnage des PM₁₀ a été réalisé en continu et simultanément sur les deux sites par l'ORA à l'aide de préleveurs de type *Partisol 2025*² fournis par le LCSQA, par séquences de 2 semaines. 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 étaient stockés à une température inférieure à 20°C, y compris pendant leur transport (en glacière). Les analyses chimiques des filtres échantillonnés ont été réalisées par le LCSQA/INERIS en respectant les critères proposés par les rapports techniques CEN/TR 16269 et 16243 respectivement pour l'analyse des anions/cations (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ et Ca²⁺) par chromatographie ionique et pour les fractions carbonées (carbone élémentaire : EC et carbone organique : OC) par méthode thermo-optique. Les concentrations de matière organique particulaire (OM) sont obtenues à l'aide d'un facteur de conversion OC→OM de 1,6 (tel que réalisé en règle générale dans le cadre du programme CARA)³.

La fraction PM₁₀ est mesurée sur chacun des sites à l'aide d'un TEOM-FDMS (TEOM 1400ab + FDMS 8500c). La Figure 2 présente les concentrations journalières en PM₁₀ enregistrées sur les stations BON et LUT lors de la campagne (de fin juillet 2011 à début juin 2012). Durant cette période, l'ORA a enregistré 45 dépassements de valeur limite journalière à BON, et aucun à LUT. Il a été possible d'analyser la composition chimique de 32 de ces 45 dépassements. Comme illustré par la Figure 2, une trentaine de journées ne présentant pas de dépassements de valeur limite ont également été étudiés.

¹ ORA, 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 ».

² 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).

³ 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>

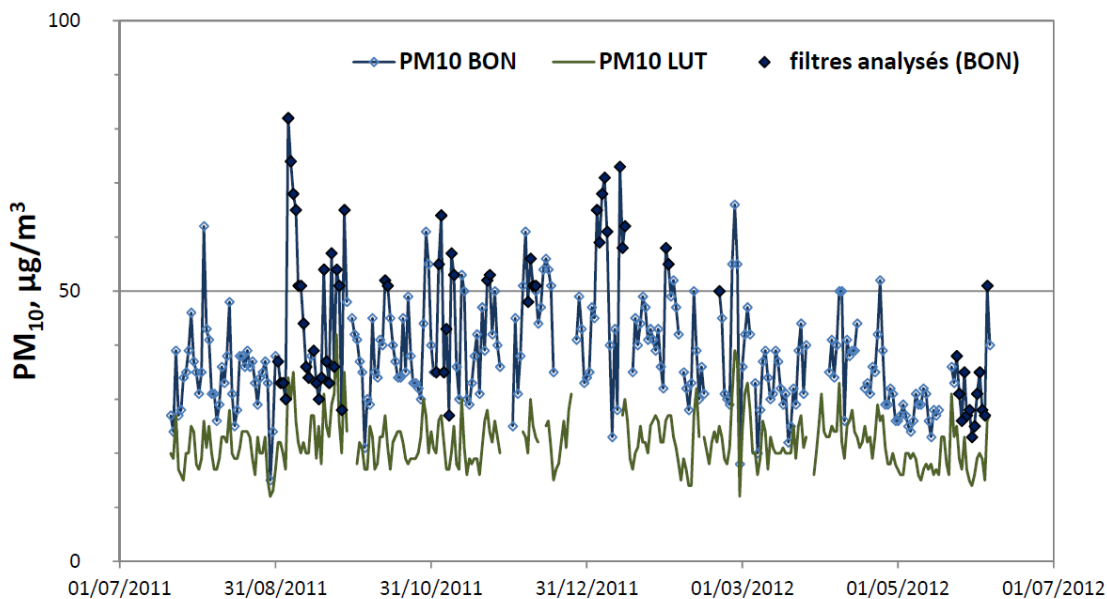


Figure 2 : Concentrations journalières en PM_{10} sur les stations BON et LUT

Les concentrations de sels de mer ont été déterminées pour un nombre total de 122 filtres prélevés à Bon et LUT suivant les recommandations du guide européen d'estimation des contributions de sources naturelles⁴, comme suit :

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

et après vérification de la bonne corrélation et du respect des rapports caractéristiques de l'eau de mer entre ces deux dernières espèces (cf. Figure 3). La contribution des embruns marins aux concentrations de sulfate (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 (nssSO_4^{2-}).

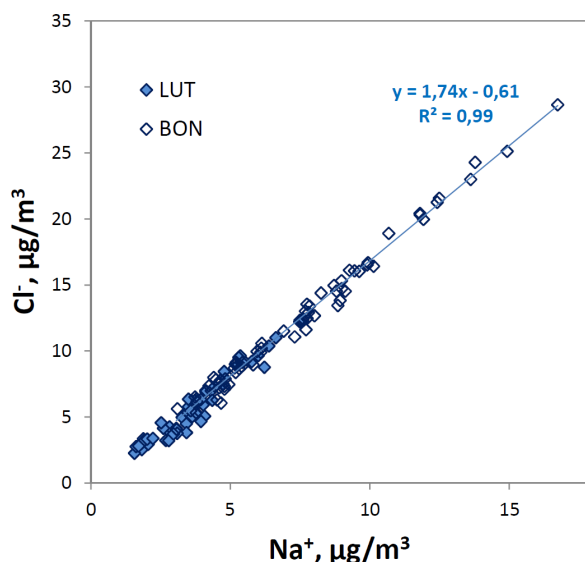


Figure 3 : Corrélation entre Na^+ et Cl^- pour l'ensemble des filtres analysés au cours de la présente étude

⁴ 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".

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Contribution des sels de mer aux PM₁₀

La Figure 4 présente le rapport de concentrations entre sels de mer (déterminées selon l'équation 1 ci-dessus) et PM₁₀ pour chacun des filtres analysés dans le cadre de la présente étude. Ce rapport est compris entre 29% et 74% (pour une moyenne de 50%) à BON, et entre 23% et 68% (pour une moyenne de 47%) à LUT.

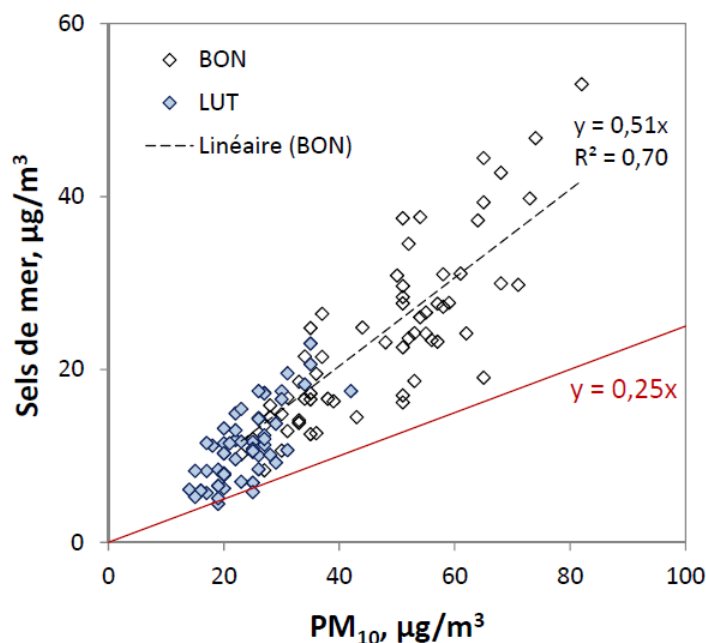


Figure 4 : Comparaison des concentrations en sels de mer et en PM₁₀ pour l'ensemble des filtres ayant pu être analysés.

Le Tableau 1 répertorie plus particulièrement l'ensemble des dépassements du seuil journalier de 50µg/m³ enregistré par l'ORA entre le 1^{er} janvier 2011 et le 6 juin 2012 à BON ainsi que les concentrations en sels de mer ayant pu être déterminées pour 32 de ces dépassements.

date	Julian date	PM10 (µg/m ³)	Sea salt (µg/m ³)	Sea salt / PM10	non sea salt PM10 (µg/m ³)
05/02/2011	40579	52	n.d.	n.d.	n.d.
06/02/2011	40580	51	n.d.	n.d.	n.d.
20/02/2011	40594	60	n.d.	n.d.	n.d.
26/02/2011	40600	55	n.d.	n.d.	n.d.
15/03/2011	40617	54	n.d.	n.d.	n.d.
18/03/2011	40620	54	n.d.	n.d.	n.d.
19/03/2011	40621	51	n.d.	n.d.	n.d.
05/06/2011	40699	51	n.d.	n.d.	n.d.
09/07/2011	40733	51	n.d.	n.d.	n.d.
10/07/2011	40734	64	n.d.	n.d.	n.d.
03/08/2011	40758	62	n.d.	n.d.	n.d.
05/09/2011	40791	82	53	65%	29
06/09/2011	40792	74	47	63%	27

07/09/2011	40793	68	43	63%	25
08/09/2011	40794	65	39	61%	26
09/09/2011	40795	51	28	56%	23
10/09/2011	40796	51	28	54%	23
19/09/2011	40805	54	38	70%	16
22/09/2011	40808	57	28	48%	29
24/09/2011	40810	54	26	48%	28
25/09/2011	40811	51	23	44%	28
27/09/2011	40813	65	44	68%	21
13/10/2011	40829	52	35	66%	17
14/10/2011	40830	51	30	58%	21
29/10/2011	40845	61	n.d.	n.d.	n.d.
30/10/2011	40846	55	n.d.	n.d.	n.d.
03/11/2011	40850	55	27	48%	28
04/11/2011	40851	64	37	58%	27
08/11/2011	40855	57	23	41%	34
09/11/2011	40856	53	24	46%	29
12/11/2011	40859	53	n.d.	n.d.	n.d.
22/11/2011	40869	52	24	45%	28
23/11/2011	40870	53	19	35%	34
06/12/2011	40883	51	n.d.	n.d.	n.d.
07/12/2011	40884	61	n.d.	n.d.	n.d.
09/12/2011	40886	56	23	42%	33
10/12/2011	40887	51	17	33%	34
14/12/2011	40891	54	n.d.	n.d.	n.d.
15/12/2011	40892	56	n.d.	n.d.	n.d.
16/12/2011	40893	54	n.d.	n.d.	n.d.
17/12/2011	40894	51	n.d.	n.d.	n.d.
04/01/2012	40912	65	19	29%	46
05/01/2012	40913	59	28	47%	31
06/01/2012	40914	68	30	44%	38
07/01/2012	40915	71	30	42%	41
08/01/2012	40916	61	31	51%	30
13/01/2012	40921	73	40	55%	33
14/01/2012	40922	58	27	47%	31
15/01/2012	40923	62	24	39%	38
31/01/2012	40939	58	31	53%	27
01/02/2012	40940	55	24	44%	31
03/02/2012	40942	52	n.d.	n.d.	n.d.
26/02/2012	40965	55	n.d.	n.d.	n.d.
27/02/2012	40966	66	n.d.	n.d.	n.d.
28/02/2012	40967	55	n.d.	n.d.	n.d.
24/04/2012	41023	52	n.d.	n.d.	n.d.
05/06/2012	41065	51	38	74%	13

Tableau 1: liste des dépassements du seuil journalier et concentrations en sels de mer associées à BON entre le 1^{er} janvier 2011 et le 6 juin 2012

Sur l'ensemble des dépassements ayant pu être étudiés, les sels de mer représentent en moyenne une concentration de $31\mu\text{g}/\text{m}^3$ et plus de 50% des concentrations totales en PM_{10} à BON. Ainsi, en retirant la part directement attribuable aux sels de mer, aucune concentration de PM_{10} non marin ne dépasse le seuil journalier de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ à BON pour les 32 cas étudiés en 2011 et 2012.

3.2 Comparaison entre les deux stations

La Figure 5 présente la co-variation des concentrations en sels de mer mesurées pour l'ensemble des filtres analysés sur chacun de deux sites d'étude. Globalement, les concentrations en sels de mer mesurées à BON sont environ deux fois plus importantes que celles mesurées à LUT. Malgré une corrélation significative, on note une dispersion du jeu de donnée pouvant s'expliquer notamment par une variation de l'influence de la barrière de corail sur les niveaux de sels de mer atteignant BON.

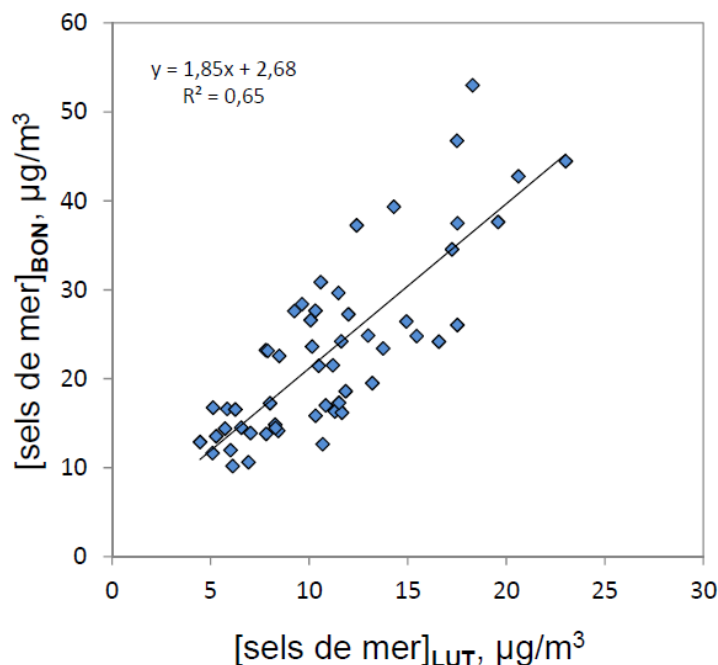


Figure 5 : Comparaison des concentrations en sels de mer mesurées simultanément sur les deux stations

L'analyse de la fraction carbonée (EC-OC) des filtres prélevés au cours du premier semestre 2012 n'a pas été réalisée à ce jour. Néanmoins, pour l'exemple, nous nous intéressons ici 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. La Figure 6 présente la composition chimique moyenne obtenue pour ce mois de septembre 2011 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 pendant et hors périodes de dépassements (environ 50% à LUT et 55% à BON).

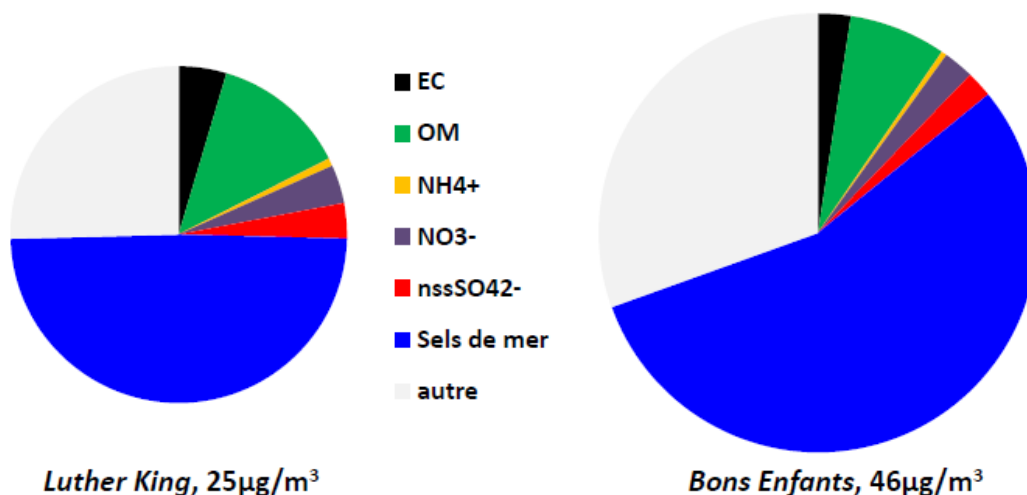


Figure 6 : Composition chimique moyenne des PM_{10} échantillonnés à LUT et BON en septembre 2011

Ainsi, les résultats de spéciation chimique suggèrent non seulement que les dépassements du seuil journalier 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 7 indiquant une très bonne corrélation entre la somme $\{EC + OM + NH_4^+ + NO_3^- + nssSO_4^{2-}\}$ relative à chacune des deux stations pour le mois de septembre 2011.

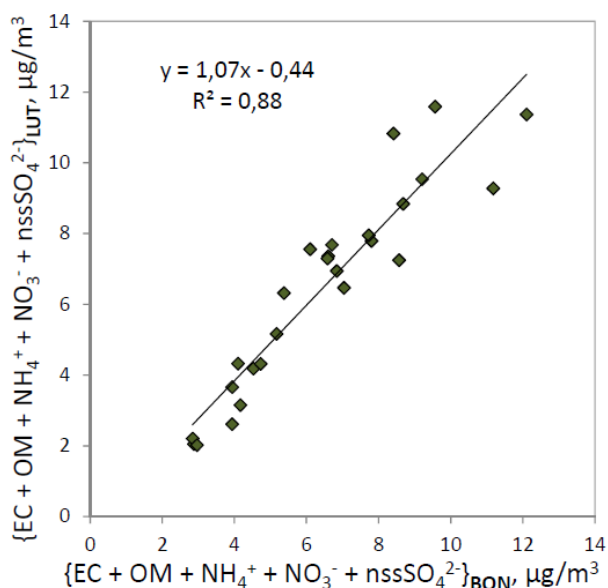


Figure 7 : Homogénéité des concentrations en particules à dominante anthropique à BON et LUT en septembre 2011

3.3 Influence de l'eau sur les concentrations de PM_{10}

Sur la Figure 6, on constate 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 somme $\{EC + OM + NH_4^+ + NO_3^- + nssSO_4^{2-}\}$ (cf. Figure 8). La valeur de la pente obtenue pour cette corrélation 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.

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).⁵

Précisons également que l'ordonnée à l'origine, d'une valeur de l'ordre de $3,7\mu g/m^3$, obtenue pour la corrélation présentée sur la Figure 8 est en premier lieu imputable à la présence de particules terrigènes au sein des PM_{10} ainsi qu'au blanc instrumental des TEOM-FDMS.

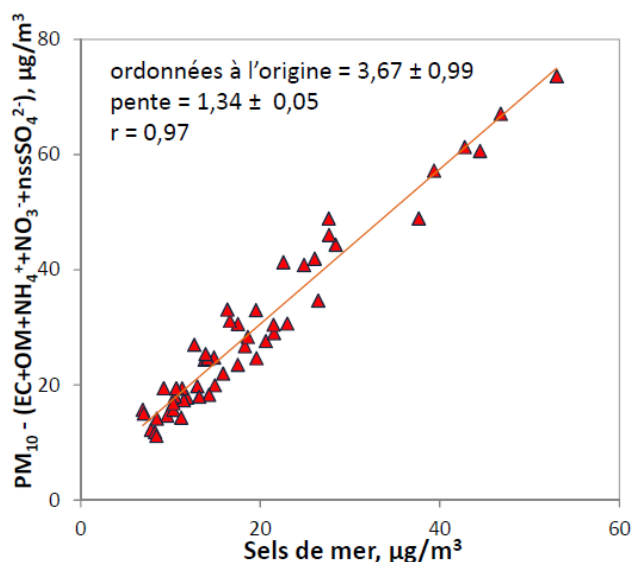


Figure 8: relation de proportionnalité entre les concentrations en sels de mer et une fraction autre que EC, OM, NH_4^+ , NO_3^- et $nssSO_4^{2-}$. Données relatives aux stations LUT et BON de septembre 2011 mises en commun.

⁵ Pour la modélisation des propriétés hygroscopiques des aérosols inorganiques se reporter par exemple au site 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.

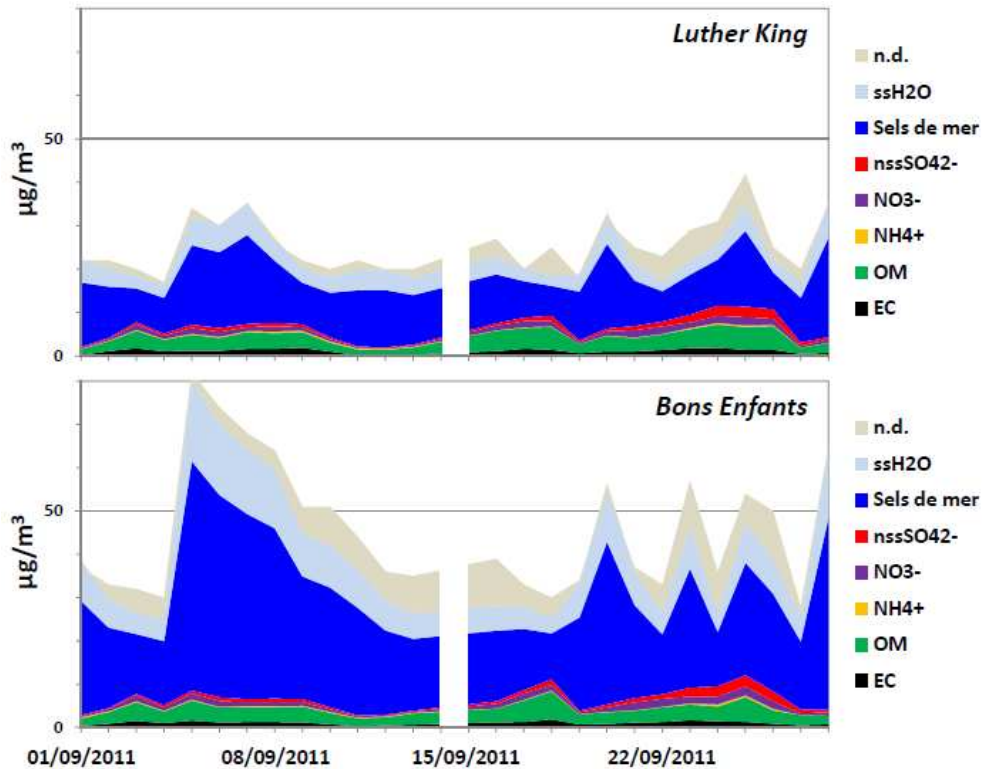


Figure 9: Concentrations journalières des principales espèces chimiques constituant la fraction PM_{10} (dont l'eau pouvant être associée aux sels de mer) sur les stations Luther King et Bons Enfants au cours du mois de septembre 2011

Comme illustré par la Figure 9, 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 notamment que la contribution des sels de mer est maximale lors des jours correspondant à des dépassements du seuil de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ à BON.

3.4 « Retro-estimation » des concentrations en sels de mer à BON

Les résultats présentés ci-dessus suggèrent qu'il existe une relation de quasi-linéarité entre les concentrations en sels de mer à BON et LUT, et que les concentrations des autres espèces particulières sont homogènes sur ces deux stations. Il apparaît donc raisonnable de considérer qu'il existe une relation de quasi-proportionnalité entre la concentration de sels de mer au niveau de la station BON et la différence des concentrations de PM_{10} au niveau des deux stations. De fait, comme illustré par la Figure 10, on constate une co-variation de ces deux paramètres, avec un rapport moyen proche de 1. Néanmoins le faible niveau de corrélation ($r^2 = 0,54$) obtenu pour l'ensemble de la série de données disponible ne permet pas d'appliquer un facteur de conversion constant entre la concentration de sels de mer à BON et l'écart de PM_{10} entre les deux stations. Cette dispersion peut notamment s'expliquer par une variation de l'influence de la barrière de corail sur les niveaux de sels de mer atteignant BON, en fonction de l'importance de la houle et des vents dominants.

Il est toutefois à noter que, pour l'ensemble des filtres analysés, la concentration en sels de mer n'excède pas la moitié de la différence de concentrations en PM_{10} des deux stations. Ainsi, il semble possible d'estimer une contribution minimale de la concentration en sels de mer à BON à partir de l'écart de concentration en PM_{10} entre BON et LUT.

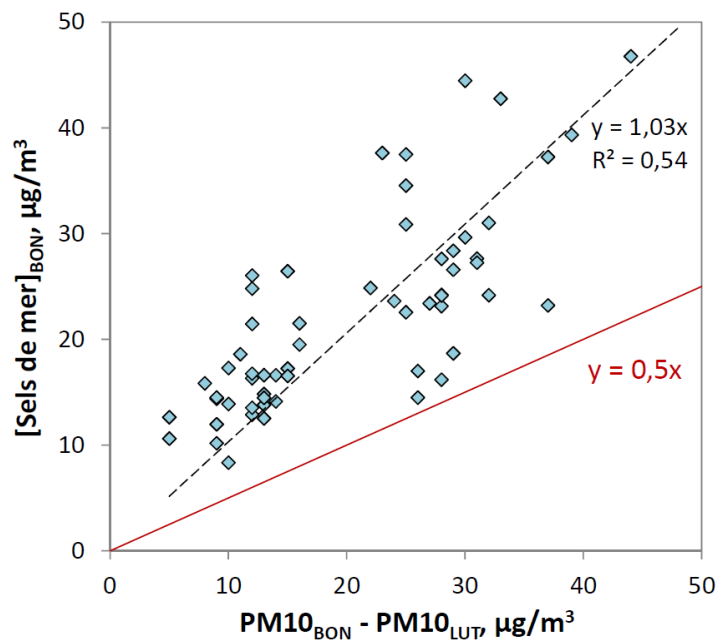


Figure 10: relation entre la concentration de sels de mer à BON et l'écart de concentrations de PM_{10} entre les deux sites

Nous avons vu par ailleurs que cette contribution minimale peut également être considérée comme correspondante à environ 25% des PM_{10} mesurés à BON (cf. paragraphe 3.1).

Afin d'éviter tout risque de surestimation, nous considérerons ici que la contribution minimale en sels de mer correspond à la valeur la plus faible obtenue pour ces deux paramètres :

$$[\text{Sels de mer}]_{\text{BON}} > \text{Min.} (0,5 \times (PM_{10\text{BON}} - PM_{10\text{LUT}}) ; 0,25 \times PM_{10\text{BON}}) \quad (\text{équation 2})$$

Soulignons que cette estimation 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_{10} (cf. paragraphe 3.3), ce qui minimise d'autant plus le risque de surestimation.

A titre d'exercice, l'équation 2 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. Il en résulte qu'une fois cette contribution minimale retranchée, la station BON ne présente plus de dépassements de la valeur limite du nombre de jours au-delà du seuil de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ (cf. Figure 11).

Il est possible d'utiliser la même méthodologie pour estimer les concentrations annuelles maximales obtenues une fois la contribution des sels de mer retranchées. Ces moyennes annuelles maximales en PM_{10} recalculées sont inférieures ou égale à $40\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour chacune des années comprises entre 2008 et 2011 (Figure 11).

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

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

Nombre maximal de dépassements du seuil journalier sur la station BON après retranchement de la contribution minimale des embruns marins par estimation objective

Bons Enfants	≤ 15	≤ 30	≤ 28	≤ 5
--------------	------	------	------	-----

Moyenne annuelle maximale estimée pour la station BON après retranchement de la contribution minimale des embruns marins (µg/m³) par estimation objective

Bons Enfants	≤ 36	≤ 40	≤ 38	≤ 29
--------------	------	------	------	------

Figure 11 : Conformité de la station BON vis-à-vis des valeurs limites une fois la contribution minimale des sels de mer retranchées

4. CONCLUSION

Les résultats présentés ci-dessus indiquent que les dépassements du seuil journalier de 50µg/m³ en PM₁₀ sur la station BON ayant pu être étudiés entre le 27 juillet 2011 et le 6 juin 2012 (soit 32 dépassements sur 45 durant cette période) sont attribuables, sans aucune ambiguïté, aux embruns marins. Ces dépassements peuvent ainsi être « déclassés » lors du rapportage européen, concernant les années 2011 et 2012, 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'environ de 50% des niveaux de PM₁₀ mesurés sur ce site. 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 PM₁₀ 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. Il est à noter ici qu'un nombre croissant de publications scientifiques suggèrent un faible impact sanitaire des embruns marins.⁶

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 PM₁₀ enregistrées sur ces deux stations. Sur cette base, il a pu être proposé une méthode simple de « rétro-estimation » de la contribution minimale des 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 PM₁₀ relevées sur la période 2008-2011 suggère la conformité de la station BON vis-à-vis des valeurs limites définies par la Directive

⁶ 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.

2008/50/CE après retranchement de l'influence marine sur les niveaux de PM₁₀ mesurées au cours de ces quatre dernières années.

5. LISTE DES ANNEXES

	Désignation	Nbre de pages
Annexe A	Fiche descriptive de l'étude LCSQA associée (2012)	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 ₁₀ .	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 ₁₀ 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 A

THEME 3 : Métrologie – Particules PM10 et PM2.5

ETUDE N°3 : CARACTERISATION CHIMIQUE DES PARTICULES

Responsable de l'étude INERIS

Contexte et objectif

Le programme CARA, « caractérisation chimique des particules » a été mis en place depuis le début de l'année 2008, en réponse au besoin de compréhension et d'information sur l'origine des épisodes de pollution particulaire mis en évidence par les pics de PM₁₀ du printemps 2007. 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, LSCE, LCP-IRA, CEREAS, ...).

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 tant en « situation normale » que lors des épisodes de pollution à l'échelle nationale, afin d'aider à l'élaboration de plans d'actions adaptés,
- Optimiser le système PREV'AIR via des exercices de comparaison des mesures aux sorties de modèles, afin de permettre une meilleure anticipation des épisodes de fort dépassement des valeurs limites en PM₁₀ (et PM_{2,5}),
- Apporter un appui technique et scientifique aux AASQA dans la mise en œuvre de campagnes de spéciation chimique des PM,
- Réaliser un retour d'expérience et assurer une veille scientifique sur les méthodologies et projets nationaux permettant une meilleure connaissance des propriétés physico-chimiques des PM, de leurs sources et mécanismes de formation.

Travaux antérieurs

Reposant initialement sur six sites urbains (Rouen, Mulhouse, Lyon, Montferrand, Lens et Talence), le programme CARA regroupe aujourd'hui une quinzaine de sites de typologies différentes (fond urbain, sites ruraux nationaux, proximité automobile), basés sur des modes de fonctionnement différents :

- prélèvements journaliers pour analyses chimiques systématiques,
- prélèvements en alternance avec les filtres pour la surveillance des HAP pour analyses chimiques des épisodes d'intérêt,
- activation de prélèvements et analyses occasionnels en fonction de l'observation et de la prévision de pics de PM à l'échelle nationale, ou sur sollicitation d'AASQA lors d'épisodes plus locaux.

En fonctionnement depuis maintenant 4 ans, ce programme a permis de déterminer le profil chimique lors de dépassements du seuil de 50 µg/m³, caractérisés par une contribution forte de la matière carbonée (> 1/3 des PM₁₀) et des espèces inorganiques secondaires (sulfate et nitrate d'ammonium). Ce profil est assez similaire aux profils annuels moyens, 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 et la formation des particules atmosphériques.

Les exercices de confrontation des sorties de modèles aux mesures *in situ* et traitements de données associés indiquent globalement (i) 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, (ii) une prise en compte relativement satisfaisante de la fraction inorganique secondaire, avec toutefois une légère tendance à la surestimation, (iii) la nécessité de mieux appréhender les sources de poussières minérales ainsi que leurs mécanismes de remise en suspension.

En étroite collaboration avec les AASQA, le programme CARA a par ailleurs démontré sa capacité à jouer un rôle d'outil de gestion en apportant rapidement des éléments de compréhension, de quantification et/ou de prévision des pics de PM lors de situations exceptionnelles, telles que celle générée par l'éruption du volcan Eyjafjallajökull au cours du mois d'avril 2010 ou lors des épisodes de pollution particulaire de l'hiver 2011.

Il est également à noter qu'une attention croissante est portée depuis 2010 à la détermination et la quantification des principales sources (anthropiques et naturelles) de PM, à l'aide de traceurs spécifiques (métalliques ou organiques) et d'outils statistiques de traitement de données.

Enfin, le travail de veille scientifique et technique sur la chimie des particules et leurs sources, initié en 2009, ainsi que la réalisation d'un exercice de comparaison interlaboratoires sur l'analyse du carbone élémentaire et organique en 2010, ont permis un appui aux pouvoirs publics et aux AASQA pour la mise en place de la surveillance de la qualité de l'air ainsi que de plans d'actions et de réduction des niveaux de PM.

Travaux proposés pour 2012

I. Caractérisation chimique et prévision des niveaux de PM. Ce premier point correspond au dispositif « historique » de cette fiche CARA. Il permet d'apporter des informations sur l'origine des PM, en situation de fortes concentrations ou d'autres situations d'intérêts, à partir d'échantillons collectés par les AASQA volontaires. Le dispositif sera redéfini en 2012 en essayant de densifier les points d'observation sur la moitié ouest de la France, Air Breizh et ORAMIP s'étant d'ores et déjà portés volontaires. Comme depuis 2010, il pourra être déclenché ponctuellement lors d'événements de pollution à l'échelle nationale et/ou exceptionnels, en dimensionnant des campagnes de prélèvement et d'analyse afin de comprendre et documenter ces situations spécifiques. Les résultats obtenus seront comparés aux sorties de PREV'AIR, en mode prévision, afin de chercher à valider/optimiser les modèles de chimie-transport utilisés au sein du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air. En particulier, le travail de comparaison mesures-modèles initié en 2010 sur le site de Petit-Quevilly (Air Normand étant la seule AASQA s'étant portée volontaire pour le prélèvement journalier PM₁₀ et PM_{2.5} en 2010 et 2011) sera finalisé en 2012.

II. Contribution des sources naturelles. La Directive 2008/50/CE autorise le retranchement de certaines contributions naturelles aux concentrations mesurées lors de l'évaluation du respect des seuils réglementaires. Encore mal documentés et modélisés, les embruns marins (DOM et façade ouest notamment) et poussières sahariennes (en particulier Caraïbes et quart sud-est de la métropole) pourraient représenter des sources non-négligeables de PM en certaines zones du territoire national. Pour les embruns marins, l'étude initiée en 2011 avec l'ORA Réunion sera finalisée en 2012. La contribution de cette source marine pourra également être estimée/modélisée sur d'autres sites du programme CARA (e.g. Petit-Quevilly). Concernant la contribution des poussières sahariennes, il est envisagé de mettre en œuvre et tester la méthodologie proposée par Querol et al. (2006) et recommandée par le guide *ad hoc* de la commission européenne, en collaboration avec MADININAIR (sous réserve de possibilité de la mise en œuvre de mesures systématique PM en zone de fond rurale) et d'autres AASQA volontaires.

III. Remise en suspension en site trafic. Le non-respect des valeurs limites de PM_{10} est essentiellement dû aux dépassements en site de proximité automobile. Selon différentes études européennes (e.g. Amato et al., 2011, rapport LCSQA 2011 sur représentativité des mesures en site trafic), le surplus de concentrations mesurées sur ces sites est lié dans des proportions comparables aux émissions directes (à l'échappement) et aux émissions indirectes (remise en suspension). L'amélioration de l'estimation des émissions directes passe en premier lieu par l'optimisation des inventaires d'émission (e.g. I.N.S.) et par le suivi de traceurs tels que le « Black Carbon » et les particules ultrafines (cf. fiche 5/2 : « propriétés physico-chimiques des particules submicroniques »). La modélisation de l'impact de la remise en suspension, plus dépendante des conditions météorologiques et des caractéristiques du site (topologie, nature de la chaussée), nécessite actuellement la réalisation de mesures *in situ* et d'études de cas, permettant en outre d'estimer la part de PM due au salage/sablage sur les prélèvements d'hiver. C'est ce qu'il est proposé ici, en collaboration notamment avec AIRPARIF (en lien avec le projet PREQUALIF-IZNOGOUUD de l'APR Primequal ZAPA 2011), Air Rhône-Alpes (en particulier sur le site du Rondeau à Grenoble en hiver), et ATMO Franche-Comté (station trafic Victor Hugo de Besançon, vraisemblablement impactés par des travaux d'aménagement urbain en 2012).

IV. Etude du nitrate d'ammonium et de ses précurseurs gazeux. Il est désormais largement connu que le nitrate d'ammonium joue un rôle prépondérant dans la survenue d'épisodes de fortes concentrations de PM, de l'automne au printemps. En tant que composé secondaire, sa concentration en phase particulaire dépend des conditions météorologiques et des niveaux de concentrations de ces précurseurs gazeux (notamment NO_x , HNO_3 et NH_3). Afin d'améliorer la compréhension et la prévision des épisodes de fortes concentrations en nitrate d'ammonium, il est proposé ici de focaliser sur l'obtention et l'exploitation de bases de données couplant PM et précurseurs gazeux (en particulier NO_x et NH_3) en zones de fond et, si possible, proche des principales sources anthropiques (en lien avec le projet INACS proposé par le LGGE, l'INRA et l'INERIS sur l'APR CORTEA 2012). Cette étude sera réalisée en collaboration notamment avec Air Normand (maintenant une mesure de NH_3 à Petit-Quevilly depuis de nombreuses années), Air Breizh (ayant manifesté sa volonté de travailler sur le sujet) et Air Lorraine (collaborant déjà avec l'ALPA, association visant à promouvoir le développement d'activités agricoles innovantes moins émettrices).

V. Méthodologie d'estimation des sources - « Modèles récepteurs ». En cas de dépassements de valeur limite, le rapportage des données doit s'accompagner d'une estimation de la contribution des principales sources à l'origine des concentrations mesurées, permettant la mise en place de plans d'actions adaptés. Différentes méthodologies sont aujourd'hui disponibles pour réaliser ce type d'étude. Celles se basant sur l'analyse statistique de paramètres physiques et/ou chimiques mesurés *in situ* (« modèles récepteurs ») sont nécessaires à la validation et l'optimisation des modèles déterministes. L'un de ces modèles récepteurs, la « CMB : « Chemical Mass Balance » nécessitant la présupposition des principales sources a déjà été utilisé à plusieurs reprises au sein du dispositif national de surveillance (cf. rapports CARA). D'autres types d'outils statistiques, ne supposant pas un inventaire *a priori* des sources (e.g. PMF : « Positive Matrix Factorization »), peuvent s'avérer plus adaptés à certaines situations, en particulier pour l'estimation des contributions moyennes annuelles. Il est proposé ici de mettre en œuvre et évaluer ce dernier type de modèle récepteur, après analyses chimiques inclus dans cette étude, sur le site de Lens en Nord Pas de Calais, région soumise à d'importants dépassements de valeurs limite/cible, en collaboration avec ATMO NPdC, le LCSQA/EMD et le LGGE, et en lien avec un projet de plus grande échelle actuellement à l'étude par ATMO NPdC.

Une participation du LCSQA/INERIS au programme européen APICE, dédié à l'étude des sources de polluants particulaires dans plusieurs grands ports méditerranéens, est également envisagée pour 2012 en collaboration avec ATMO PACA, le LGGE et le LCP-IRA (analyse de prélèvements journaliers d'aérosols carbonés, détermination des sources et mécanismes de formation de la fraction organique).

VI. Contribution de l'impact des actions de réduction des sources de HAP (et de PM) 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 sur les niveaux de

PM et en particulier de HAP, 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 2012 cette action se poursuivra sur les sites des Frênes (Grenoble) en collaboration avec Air Rhône-Alpes. En particulier, des outils statistiques de traitement de données (de type CMB et/ou PMF) seront utilisés pour une étude de la variabilité interannuelle de la contribution de chauffage bois aux niveaux de PM et HAPs. En parallèle à cette étude en vallée alpine, il est également envisagé de réaliser une étude préliminaire (analyses de traceurs organiques et EC/OC sur quelques filtres) en vallée pyrénéenne, afin d'y évaluer l'importance de la contribution du chauffage bois, en collaboration avec l'ORAMIP.

VII. Spéciation chimique des PM_{2,5} sur les sites ruraux nationaux. Dans le cadre de la mise en œuvre de la Directive 2008/50/CE, et en lien avec la participation aux groupes européens de normalisation (CEN/TC 264 WG34 pour anions/cations, et WG35 pour EC/OC), le programme CARA assure un appui technique, scientifique et financier (achat et envoi des filtres adaptés, voire maintien du financement des analyses chimiques pour les 4 sites « non-MERA ») aux AASQA en charge de la spéciation des PM_{2,5} sur les sites ruraux nationaux. Notons que les sites de Revin et Peyrusse-Vieille font initialement partie du réseau MERA, et sont à ce titre financés par l'ADEME pour la période 2011-2013. Il a été décidé lors de la réunion du GT « sites ruraux » du 12 janvier 2012 de mettre en place une collaboration INERIS-EMD afin d'harmoniser les protocoles de validation et traitement de données sur l'ensemble des 6 sites ruraux nationaux, de préparer le rapportage européen concernant l'année 2011 (d'ici Mars 2012), et de réaliser des tests sur les éventuels artéfacts liés au stockage des filtres dans le DA80 après prélèvement (d'ici mi-2012). Enfin il est également proposé l'acquisition d'analyseurs automatiques permettant la mesure du Black Carbon et des espèces organiques/inorganiques majeures des PM_{2,5}, afin d'évaluer et d'anticiper la mise en place de ce type d'instrumentation (plus précise, plus dynamique, bien plus riche d'enseignement, et moins onéreuse à long terme que les prélèvements/analyses sur filtres) dans le cadre des prochaines révisions des directives européennes. Pour 2012, le financement des analyses des dépôts pour les HAP et les métaux, ainsi que pour la spéciation des PM_{2,5} sera prise en charge par le LCSQA.

X. Veille bibliographique et technique. Cette action, initiée en 2009, permet le suivi et la veille sur les méthodologies et projets nationaux visant une meilleure connaissance des propriétés physico-chimiques des PM, de leurs sources et mécanismes de formation et de déterminer leur complémentarité avec le programme CARA afin de disposer de données plus précises en particulier en ce qui concerne la spéciation chimique, l'identification de traceurs de sources et la mise en œuvre de méthodes statistiques.

Renseignements synthétiques 2012

Titre de l'étude	Caractérisation chimique des particules		
Personne responsable de l'étude	O. FAVEZ (+ B. BESSAGNET, S. VERLHAC, L. CHIAPPINI, A. ALBINET, L. ALLEMAN et S. SAUVAGE).		
Travaux	pérennes		
Durée des travaux pluriannuels			
Collaboration AASQA	Oui (NPDC)		
Heures d'ingénieur	EMD : 200	INERIS : 1280	LNE : -
Heures de technicien	EMD : 250	INERIS : 1700	LNE : -
Document de sortie attendu	Notes de synthèse et rapports annuels		
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 (dont filtres). Analyses sites ruraux. Analyseur d'ammoniac. Co-financement ACSM ?		

Annexe B

Situation des stations *Bons Enfants* et *Luther King* vis-à-vis de la réglementation européenne concernant les PM₁₀ entre 2008 et 2011

Particules en suspension (PM₁₀)

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

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

Moyenne annuelle

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

Nombre de dépassements du seuil journalier de 50 µg/m³

Bons Enfants	82	128	85	41
Luther King	1	8	13	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 *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).

