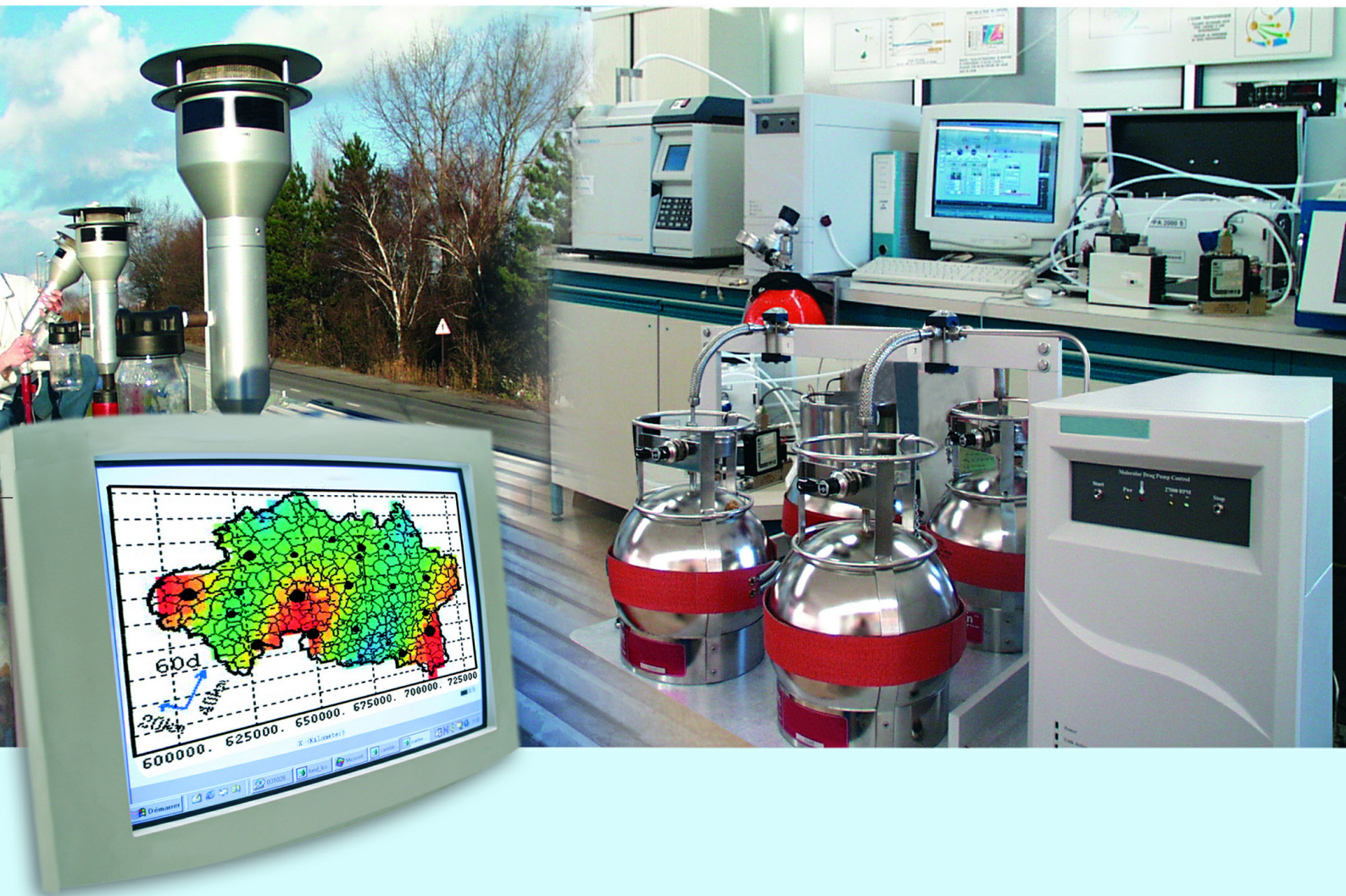




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Métrologie – Particules PM_{10} et $PM_{2.5}$

Mise en œuvre d'un « modèle récepteur » de type PMF (« Positive Matrix Factorization ») pour l'identification et la quantification des principales sources de PM_{10} sur le site urbain de fond de Lens (Atmo Nord Pas de Calais)

Rapport LCSQA

Programme 2012

O. FAVEZ, L. ALLEMAN, A. WAKED (LGGE), B. GOLLY (LCME)





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 (MEDDE). 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 MEDDE 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.



Mise en œuvre d'un « modèle récepteur » de type PMF (« Positive Matrix Factorization ») pour l'identification et la quantification des principales sources de PM₁₀ sur le site urbain de fond de Lens

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Métrologie – Particules PM₁₀ et PM_{2.5}

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

2012

Olivier FAVEZ, Robin AUJAY, Stéphane VERLHAC (LCSQA/INERIS),
Laurent ALLEMAN (LCSQA/EMD)

Jean-Yves SAISON, Tiphaine DELAUNAY (Atmo Nord Pas de Calais)

Antoine WAKED, Christine PIOT, Jean-Luc JAFFREZO (LGGE)

Benjamin GOLLY, Jean-Luc BESOMBES (LCME)

Ce document comporte 21 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			

TABLE DES MATIÈRES

RESUME.....	7
1. INTRODUCTION	8
2. METHODOLOGIE	10
3. RESULTATS DE L'ETUDE PMF « CLASSIQUE ».....	12
4. APPORT DE L'UTILISATION DE TRACEURS ORGANIQUES SUPPLEMENTAIRES.....	16
5. CONCLUSIONS	19
LISTE DES ANNEXES	21

RESUME

Depuis 2011, le LCSQA s'est attaché à la mise en œuvre d'outils statistiques, de type *Positive Matrix Factorization*, pour l'étude des principales sources de PM. La présente étude, réalisée en collaboration avec Atmo-Nord-Pas-de-Calais, le LCSQA/INERIS, le LCSQA/EMD, le LGGE et le LCME, revêt un double objectif.

Le premier est d'apporter une description aussi fine que possible des principales origines (par secteur d'activité, par secteur géographique, primaire vs. secondaire) des PM₁₀ sur un site urbain de fond situé au cœur de la région Nord-Pas-de-Calais, soumise chaque année à des cas de dépassements du seuil journalier en PM₁₀. Ce premier travail a donné lieu à la rédaction d'un article scientifique disponible en ligne. Une interprétation complémentaire, permettant de focaliser sur les épisodes de pollution, est proposée dans le présent rapport.

Le deuxième objectif est d'ordre méthodologique. Il vise à déterminer les avantages et inconvénients d'une stratégie différente, constituant à densifier le nombre de traceurs organiques (notamment HAP, alcanes et hopanes) sur une série de filtres moins dense (1 jour sur 6 pendant 1 an), pour un coût constant (environ 35k€ en ne comptant que les frais de consommables et d'analyses).

Les tests de sensibilité effectués sur ce deuxième jeu de données ne se sont pas révélés satisfaisants, la faiblesse de la série temporelle (60 jours) ne permettant pas d'obtenir une bonne stabilité des résultats.

En revanche, l'intégration de ces traceurs organiques pour l'ensemble de la série temporelle permet de consolider et d'affiner les résultats obtenus avec l'approche « PMF classique ». Les épisodes de pollution particulaire sont dominés par le nitrate d'ammonium (en fin d'hiver - début de printemps), ainsi que le sulfate d'ammonium et la combustion de biomasse (principalement entre Novembre et Février pour ces deux derniers facteurs). Si les émissions primaires du trafic automobile semblent représenter au maximum 10% des concentrations moyennes annuelles, l'influence de ce secteur sur la formation de nitrate d'ammonium est mise en exergue par la présence de traceurs métalliques caractéristiques des émissions véhiculaires au sein du facteur secondaire semi-volatile. L'impact direct du transport maritime et des activités côtières est difficilement quantifiable en raison du mélange de ses émissions avec des embruns marins, mais il peut également être estimé à 5-10% des PM₁₀ en moyenne annuelle. L'influence de ses sources sur les niveaux relativement élevés de sulfate (en association avec l'ammonium ou avec les sels marins) reste à affiner. L'utilisation de traceurs organiques spécifiques (dont HAP soufrés), sur toute la série temporelle, permet l'identification d'une source de combustion de charbon (non identifiée avec les uniques traceurs métalliques). Cette dernière joue néanmoins un rôle mineur sur les niveaux de PM₁₀, par comparaison aux émissions de combustion de biomasse.

Une originalité de cette étude repose sur l'estimation de la contribution des particules biogéniques (débris végétaux, mousses, lichens, ...). Cette famille de sources semble contribuer à hauteur de 25% des PM₁₀, en été. Néanmoins, la contribution de l'ensemble des particules naturelles (dont sels de mer et poussières terrigènes également) est avant tout significative pour les concentrations en PM₁₀ les plus faibles.

1. INTRODUCTION

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 Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), mais également ponctuellement avec des laboratoires universitaires (LGGE, LCME et LSCE, notamment).

Principalement basé sur la spéciation chimique d'échantillons de particules atmosphériques prélevées sur filtres 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 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.

Ces objectifs rejoignent ceux des laboratoires de recherche LGGE et LCME, qui développent une réflexion de fond sur les méthodologies de détermination des contributions des sources, associant recherche de nouveaux traceurs chimiques, développements métrologiques adaptés, et utilisation de ces données dans des méthodes de quantification robustes. Ainsi, l'apport des laboratoires de recherche permet de réaliser un transfert très rapide de méthodes « recherche » vers l'opérationnel, tel que démontré dans ce rapport avec les résultats concernant les traceurs organiques.

Les cinq premières années de mise en œuvre du programme CARA ont démontré son intérêt pour l'amélioration des connaissances des épisodes de dépassement aux échelles régionale et nationale, ainsi que pour la recherche de voies d'amélioration des modèles de prévision. Ce type d'étude reste aujourd'hui nécessaire dans le cadre de l'application de la Directive 2008/50/CE et du protocole d'échange d'informations des Etats Membres vers la Commission Européenne. En particulier, dans le cas de dépassements des valeurs limites, le rapportage des données au niveau Européen devra s'accompagner, à partir de 2014, d'une description détaillée des origines de ces dépassements.

En parallèle, un nombre croissant d'études épidémiologiques (e.g. APHEKOM) soulignent l'importance de s'intéresser également aux situations de fond afin de mieux maîtriser les risques sanitaires chroniques liés à la pollution atmosphériques. Ainsi, l'identification des principales sources locales/régionales est indispensable à la mise en place de politiques publiques adaptées tant en termes de gestion des épisodes de pollution les plus sévères que d'abaissement des niveaux de fond.

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, i.e. CMB (pour « Chemical Mass Balance »), nécessitant la connaissance préalable des principales sources, a déjà été utilisé à plusieurs reprises au sein du dispositif national de surveillance¹. D'autres types d'outils statistiques (e.g. PMF : « Positive Matrix Factorization ») peuvent s'avérer plus adaptés à certaines situations, en particulier pour l'estimation des contributions moyennes annuelles et/ou lorsque les principales sources locales et régionales ne peuvent être facilement identifiées et caractérisées chimiquement.

Depuis 2011, le LCSQA s'est attaché à la mise en œuvre et à l'évaluation de ce dernier type d'outils statistiques, en particulier celui développé par l'Agence de Protection de l'Environnement Américaine et disponible en accès libre (US-EPA PMF3)². La présente étude, réalisée en collaboration avec Atmo Nord Pas de Calais, le LCSQA/INERIS, le LCSQA/EMD, le LGGE et le LCME, revêt un double objectif. Le premier est d'apporter une description aussi fine que possible des principales origines (par secteur d'activité, par secteur géographique, primaire vs. secondaire) des PM₁₀ sur un site urbain de fond situé au cœur de la région Nord Pas-de-Calais, soumise chaque année à des cas de dépassements de valeur limite. Le deuxième objectif est d'ordre méthodologique. Il vise à déterminer les avantages et inconvénients de deux types de stratégies de mise en œuvre d'un modèle récepteur de type PMF pour une somme fixe, et déjà conséquente : environ 35k€ en ne comptant que les frais de consommables et d'analyses.

Les deux stratégies testées concernent la nature de la base de données à utiliser, et son aptitude à bien décrire les principales sources de PM selon qu'elle est constituée :

- d'un nombre relativement limité de composés et traceurs chimiques (i.e. : ceux couramment utilisés dans ce genre d'étude) sur une série assez dense de filtres (1 jour sur 3 pendant 1 an).
- d'un nombre plus important de traceurs organiques (notamment HAP, alcanes et hopanes) sur une série moins dense de filtres (1 jour sur 6 pendant 1 an).

¹ Caractérisation chimique des particules : Veille sur les études de caractérisation des PM, Rapport LCSQA 2011 (L. Chiappini) : <http://www.lcsqa.org/rapport/2011/ineris/caracterisation-chimique-particules-veille-etudes-caracterisation-pm>

² <http://www.epa.gov/heads/research/pmf.html>

Un article scientifique décrivant ces premiers résultats a été rédigé en collaboration avec l'ensemble des partenaires impliqués dans cette étude. Ce projet d'article est disponible en ligne sur le site du journal *Atmospheric Chemistry and Physics*.³ Il contient notamment une description détaillée des étapes successives et des différents tests réalisés pour cette étude.

Le présent rapport vise à illustrer les résultats obtenus sur les sites de Lens, ainsi que de statuer sur l'utilité d'augmenter le nombre d'espèces chimiques étudiées (en particulier, en réduisant le nombre d'échantillons afin de maintenir constant le coût de l'étude).

2. METHODOLOGIE

Le principe de fonctionnement des différents modèles récepteurs sont abondamment décrits dans la littérature scientifique⁴ ainsi que dans de précédents rapports du LCSQA^{5,6}.

En bref, les modèles de type PMF s'appuient sur une analyse factorielle des données obtenues par analyse chimique des échantillons, en permettant la résolution d'un système matriciel d'équations de type:

$$x_{i,j} = \sum_p g_{i,p} f_{p,j} + e_{i,j}$$

Pouvant également s'écrire sous la forme :

$$X = G \times F + E$$

où :

- $x_{i,j}$ correspond à la concentration de l'espèce chimique i au temps j (matrice X)
- p représente les différents facteurs, pouvant chacun être associé *in fine* à une famille de sources ou de mécanismes de formation secondaire
- $g_{i,p}$ et $f_{p,j}$ représentent les éléments des matrices G et F , correspondant respectivement aux séries temporelles et aux concentrations chimiques, pour chaque facteur p
- et $e_{i,j}$ représente les éléments de la matrice E , correspondant aux concentrations résiduelles non modélisées correctement.

En raison du grand nombre d'inconnues qu'il contient, le système d'équations présenté ci-dessus possède une infinité de solutions. Le principe de base fondamental des modèles PMF consiste à minimiser les éléments constitutifs de la matrice E , en explorant de manière aussi exhaustive cette infinité de solutions. Le choix final de la solution retenue s'effectue notamment à l'aide de règles statistiques mais également au regard de la plausibilité physique des différentes solutions.

³ <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/13/25325/2013/acpd-13-25325-2013.html>

⁴ Viana et al. (2008): "Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results", Journal of Aerosol Science, 39 (10), 827-849.

⁵ Caractérisation chimique des particules : Veille sur les études de sources, Rapport LCSQA 2010 (L. Chiappini) : <http://www.lcsqa.org/rapport/2010/ineris/caracterisation-chimique-particules-veille-etudes-sources>

⁶ Mise en oeuvre d'une méthodologie d'estimation des sources de HAP par modèle récepteur : application de la Positive Matrix Factorization (PMF), Rapport LCSQA 2013 (A. Albinet).

Ce choix est laissé à la libre appréciation de l'opérateur, et repose ainsi sur une certaine part de subjectivité. Dans la mesure du possible, il convient de le valider par comparaison avec des jeux de données « externes », tels que par exemple, les profils temporels de paramètres météorologiques ou de polluants mesurés de façon indépendante.

Il est également important de noter que, dans sa résolution du système d'équations, les modèles PMF utilisent une autre matrice de données (S). Cette dernière contient les incertitudes individuelles de chaque élément de la matrice X et pondère la matrice E afin d'éviter de forcer le modèle à minimiser les concentrations résiduelles d'espèces chimiques présentant en réalité de fortes incertitudes de mesures. Ainsi, avant toute analyse PMF il est primordial d'appliquer une méthodologie robuste pour le calcul des incertitudes^{7,8}. En particulier, il convient de veiller à ce que les concentrations les plus faibles ne soient pas associées à des incertitudes trop faibles.

Les résultats présentés ici ont été obtenus pour le site urbain de Lens (Atmo Nord Pas de Calais) à partir de filtres collectés respectivement entre mars 2011 et mars 2012 à l'aide de préleveurs haut-débit de type DA80 (*Digitel*). Les travaux de caractérisation chimique détaillée ont été réalisés sur environ 120 échantillons avec une périodicité de 1 jour sur 3. Plusieurs analyses PMF préliminaires ont été réalisées afin de procéder aux choix des variables à prendre en compte. Au final, les espèces chimiques qui ont été choisies en tant que données d'entrée du modèle PMF sont les suivantes :

- Espèces carbonées : EC et OC.
- Espèces ioniques : Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ; NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} .
- Métaux: Al, Fe, Ti; Cu, Zn, Ni, Pb, Rb, Sb, Ba, Mo et Sr.
- Levoglucosan (traceur de la combustion de biomasse)
- Arabitol, sorbitol et mannitol, réunis en une seule espèce Σ polyols . A notre connaissance, il s'agit de la première fois que ces composés sont utilisés dans une étude PMF. Le récent développement de colonnes chromatographiques spécifiques aux monosaccharides (dont levoglucosan et polyols) permet d'envisager une rapide généralisation de ce type d'approche, les polyols pouvant désormais être mesurés en même temps que les traceurs de combustion de biomasse sans frais supplémentaires.
- Une grande diversité de traceurs organiques supplémentaires ont également été analysés. Ces espèces chimiques sont détaillées en Annexe A. Il s'agit notamment d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), hopanes et alcanes Ces traceurs du trafic routier (hopanes), de la combustion des énergies fossiles et non-fossiles (HAP et certains alcanes) et d'aérosols organiques biogéniques (certains alcanes) représentent potentiellement un outil intéressant permettant d'affiner l'analyse PMF.
- Enfin, les données journalières de PM_{10} , permettant de contraindre le modèle PMF en tenant compte des espèces chimiques non analysées, ont été obtenues par une jauge radiométrique de type MP101M-RST.

⁷ Polissar et al. (1998): "Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources" Journal of Geophysical Research, 103(D15), 19045-19057, doi:10.1029/98JD01212.

⁸ Gianini et al. (2012): "Comparative source apportionment of PM_{10} in Switzerland for 2008/2009 and 1998/1999 by Positive Matrix Factorisation", Atmospheric Environment, 54, 149-158.

3. RESULTATS DE L'ETUDE PMF « CLASSIQUE »

L'analyse PMF réalisée à l'aide de la base de données « simplifiée » (EC-OC, anions-cations, métaux, lévoglucosan et polyols) a conduit à la mise en évidence de 9 composantes particulaires principales. Ces composantes sont caractérisées par leurs profils chimiques (Figure 1).

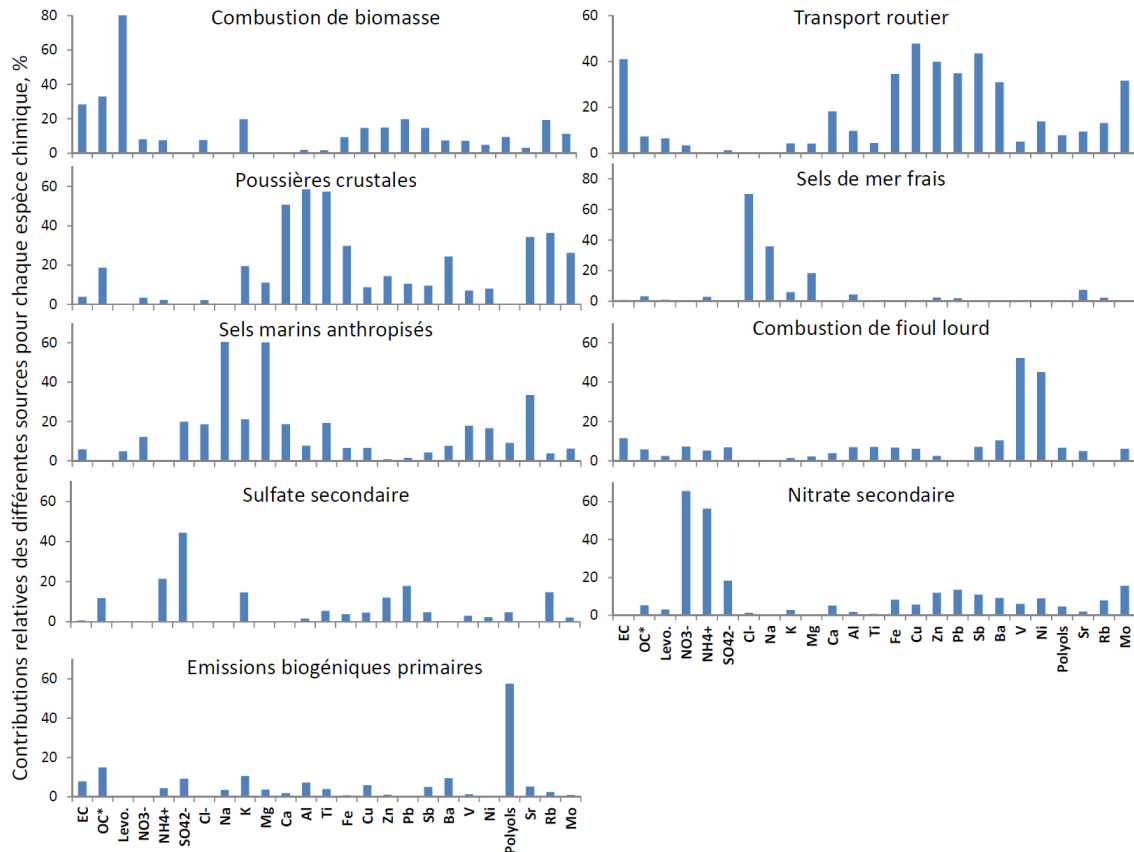


Figure 1 : Contributions relatives des différentes espèces chimiques à chacun des 9 facteurs identifiés par PMF « classique »

L'identification de ces 9 facteurs est réalisée grâce aux composés chimiques les caractérisant :

Emissions véhiculaires directes et indirectes (transport routier): incluant au premier chef EC, mais aussi Ca, Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Sb, V et Zn (débris de freins et pneus notamment);

Combustion de biomasse : facteur bien identifié par le lévoglucosan, mais qui inclut également Rb qui est également un indicateur de ce type d'émissions ; notons que ce facteur comprend une proportion importante d'OC ;

Poussières crustales : facteur bien représenté par Mg, Ca, Al, Fe et Ti ;

Sel de mers frais : bien représenté par Na, Mg, Sr et Cl ;

Sel de mers âgés et anthropisés : bien représenté par Mg, Na et Sr (mais peu de Cl ayant pu se volatiliser lors du transport) et contenant également des traceurs de combustion : EC, Sulfate, V, Ni ;

Résidus de combustion de fioul lourd : facteur bien représenté par V et Ni des marqueurs de la combustion du fioul lourd, ce facteur peut également contenir des résidus d'évaporation d'hydrocarbures ;

Sulfate secondaire : marqué essentiellement par la présence de SO_4^{2-} et NH_4^+ (sulfate d'ammonium), ce facteur est également riche en matière organique (probablement d'origine secondaire);

Nitrate secondaire : dominé par NO_3^- et NH_4^+ (nitrate d'ammonium), caractérisé également par la présence de traceurs des émissions véhiculaires hors échappement (Ba, Cu, Fe, Mn, Sb, V et Zn) ;

Emissions biogéniques primaires : bien représenté par la forte présence de Σ polyols et une proportion importante d'OC ;

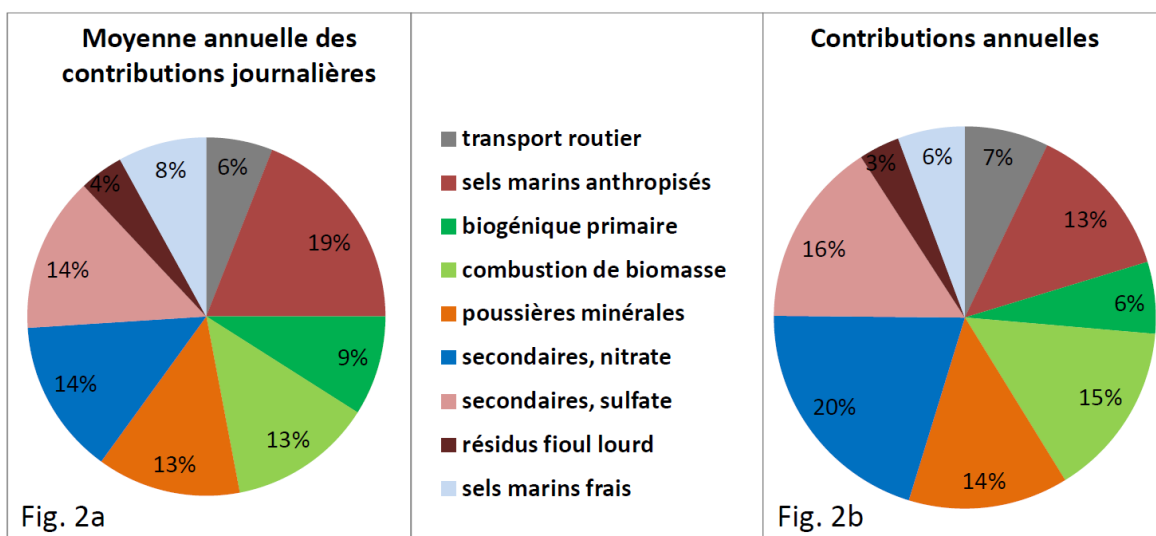


Figure 2 : Deux représentations de l'influence moyenne des différentes sources identifiées à Lens par PMF « classique ».

La figure 2 représente une image de l'aérosol moyen à Lens (moyenne annuelle des contributions relatives journalières de chaque facteur). Cette image met en exergue les émissions naturelles (sels de mer, biogénique primaire et poussières minérales) et/ou les émissions maritimes et côtières (sels marins frais et anthropisés), pouvant s'expliquer par la prédominance de vent d'ouest. Les aérosols secondaires à prédominance inorganique (nitrate et sulfate d'ammonium) y apparaissent comme représentant chacun de l'ordre de 15% de l'aérosol moyen, d'un niveau comparable aux particules issues de la combustion de biomasse. Cette représentation de la contribution moyenne des différents facteurs, ainsi que l'étude de leur origine géographique (par « *Potential Source Contribution Function* »), est discuté dans le manuscrit soumis à ACPD¹.

Nous discutons ci-dessous des résultats obtenus en termes de contributions annuelles de chacun des facteurs (Figure 2b). Cette dernière représentation confère plus de poids aux espèces pouvant présenter les niveaux de concentrations les plus élevés. Elle permet ainsi de mieux comprendre l'origine des épisodes de pollution particulaire. Les aérosols secondaires à prédominance inorganique y apparaissent comme prépondérants (respectivement 20% et 16% pour les facteurs nitrate d'ammonium et sulfate d'ammonium). Rappelons ici que ces facteurs, en particulier celui associé au sulfate d'ammonium, contiennent également 20% de l'ensemble de la matière organique (secondaire).

Concernant les sources primaires, on retiendra l'importance de la combustion de biomasse (environ 15%, comme dans le cas de Rouen⁹), ainsi que des activités anthropiques liées à la combustion de fioul lourd. Ces dernières ont pu être distinguées ici des émissions primaires du trafic automobile (à l'échappement) à l'aide de traceurs métalliques tels que le Vanadium et le Nickel. Ces deux espèces se retrouvent majoritairement présentes dans deux familles de sources identifiées par analyse PMF : une famille contenant également des traceurs de poussières minérales et pouvant être associée à des activités terrestres (activités industrielles et travaux de construction), et une deuxième famille semblant également contenir des sels marins « anthropisés » (i.e. ayant réagi avec des espèces gazeuses telles que NO_x et SO₂). Cette deuxième famille est à associer aux émissions anthropiques maritimes (notamment transports par cargo) et côtière (pétrochimie).

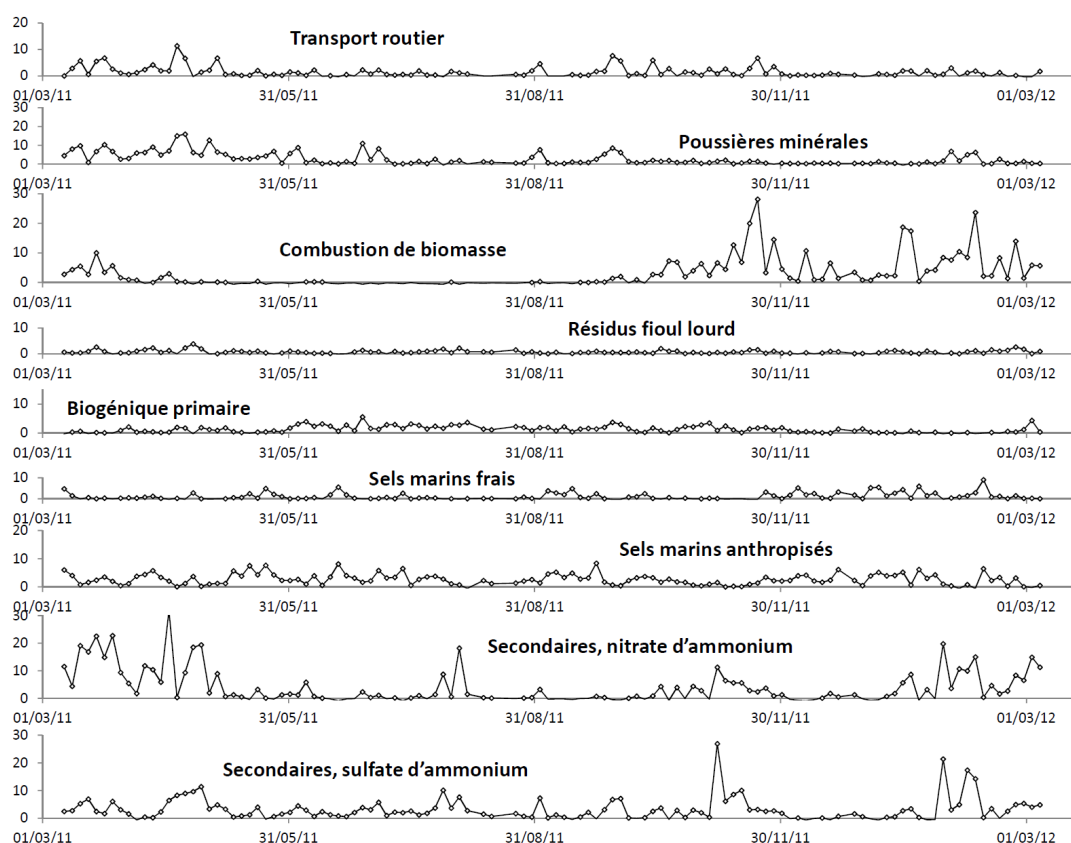


Figure 3 : Suivi temporel de la concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) attribuée à chaque facteur

⁹ Rapport LCSQA 2012: <http://www.lcsqa.org/rapport/2012/ineris/metrologie-particules-pm10-pm25-caracterisation-chimique-particules-synthese-tra>

De leur côté, les émissions primaires du trafic automobile semblent ici représenter une faible part (7% en moyenne annuelle) des PM_{10} . Néanmoins, comme illustré par la figure 3, cette source présente des variations temporelles similaires à celles suivies par le facteur identifié comme poussières minérales. Ainsi, ce dernier (présentant une contribution annuelle de 13%) pourrait être en partie lié aux phénomènes de remise en suspension générés par le transport routier.

Il est également à souligner la présence de traceurs métalliques caractéristiques du transport routier au sein du profil chimique obtenu pour les aérosols secondaires à dominante nitrate d'ammonium (cf. ci-dessus), suggérant l'importance des émissions de NO_x (et NH_3) par le trafic automobile lors de la survenue des épisodes de nitrate d'ammonium.

Ces derniers ont principalement lieu en fin d'hiver - début de printemps, une période au cours de laquelle ils peuvent être considérés comme les principaux responsables de forts niveaux de PM_{10} et de dépassements de seuils journaliers. Comme illustré par la figure 4, les émissions par combustion de biomasse et les aérosols secondaires à faible volatilité (sulfate d'ammonium et une partie des aérosols organiques secondaires) jouent un rôle plus important entre novembre et février, notamment lors d'épisodes d'inversion thermique marquée.

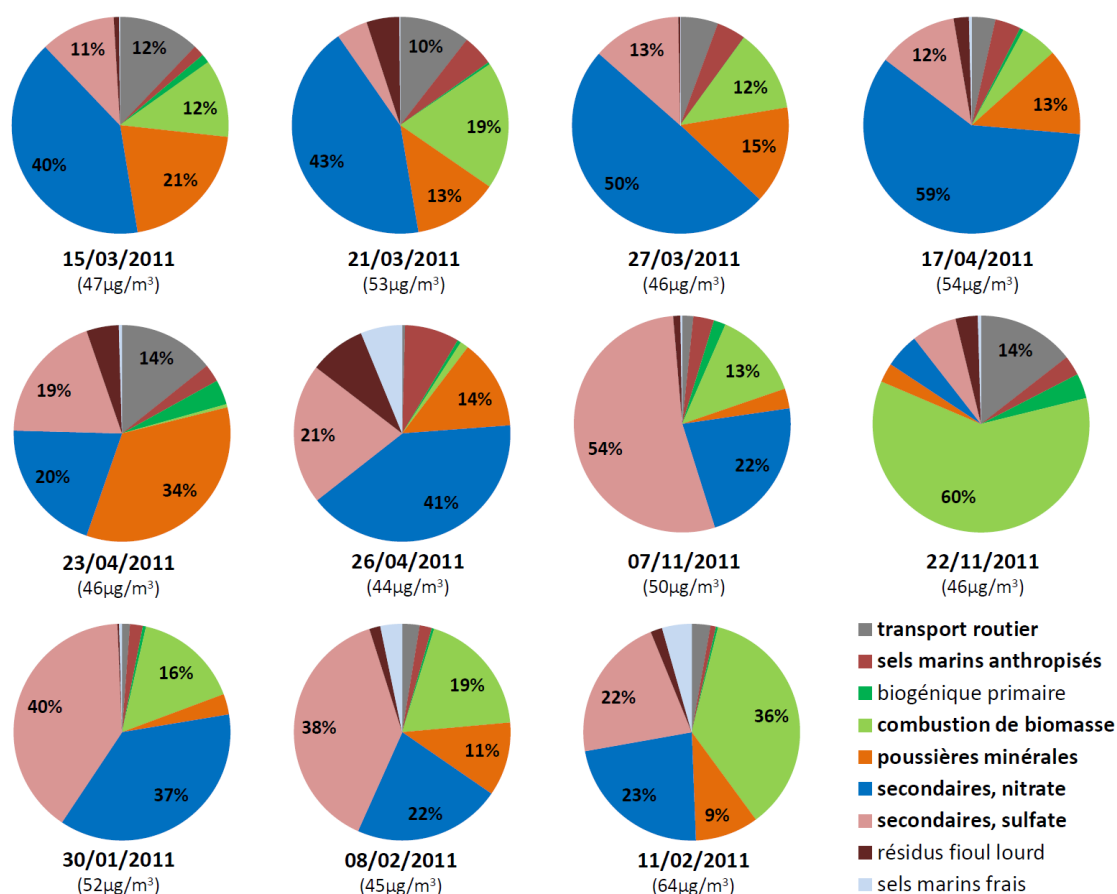


Figure 4 : contributions journalières des différents facteurs pour les concentrations PM_{10} reconstituées par PMF > $45 \mu g/m^3$

Une originalité de cette étude repose également sur l'estimation de la contribution des particules biogéniques (débris végétaux, mousses, lichens, ...). Cette famille de sources semble contribuer à hauteur de 6% des PM₁₀ totales (jusqu'à 25% en été). Dans le cadre du rapportage des dépassements de valeurs limites, la réglementation européenne actuelle ne prévoit pas de pouvoir soustraire cette catégorie de sources naturelles (à l'inverse par exemple des embruns marins ou poussières Sahariennes), faute de méthodologies adaptées. Les travaux réalisés ici pourraient ouvrir la voie à l'utilisation de modèles récepteurs de type PMF dans cette optique.

4. APPORT DE L'UTILISATION DE TRACEURS ORGANIQUES SUPPLEMENTAIRES

Les résultats obtenus lors d'un travail de ré-analyse PMF après ajout de traceurs organiques supplémentaires (listés en Annexe A) sont synthétisés ici. Ils font également l'objet d'une partie de la thèse de doctorat de Benjamin Golly (LCME/Université de Savoie, financement sur bourse Ministère).

Le premier objectif de ce travail était d'évaluer la qualité des sorties PMF réalisées avec ce type de base de données denses sur de courtes séries temporelles (1 jour sur 6). Si l'ajout de composés organiques laisse deviner une possible meilleure identification des sources de combustion, il ne permet pas de contraindre le modèle plus finement avec un jeu de donnée aussi court (60 échantillons). Ainsi, les sorties PMF présentent ici une plus grande instabilité, le modèle ayant notamment des difficultés à « converger ». Au vu de ces tests, il n'apparaît pas bénéfique de densifier la base de données chimiques en raccourcissant de moitié la série temporelle.

Cette conclusion s'applique au cas d'une étude à l'échelle annuelle comme présentée ci-dessus. Il peut toutefois s'avérer utile de mettre en œuvre ce type de stratégie dans le cas d'études bi- ou tri-annuelles (comprenant la collection de 150 à 300 d'échantillons). En effet, pour une série temporelle plus dense (1 jour sur 3, rassemblés sur un an dans le cas présent), l'ajout de traceurs organiques supplémentaires permet d'affiner une partie de l'analyse des sources tout en retrouvant la stabilité des résultats présentés au chapitre 3. En particulier, l'utilisation des hopanes et alcanes semble entraîner un affinage du profil chimique du facteur attribué au transport routier (Figure 5).

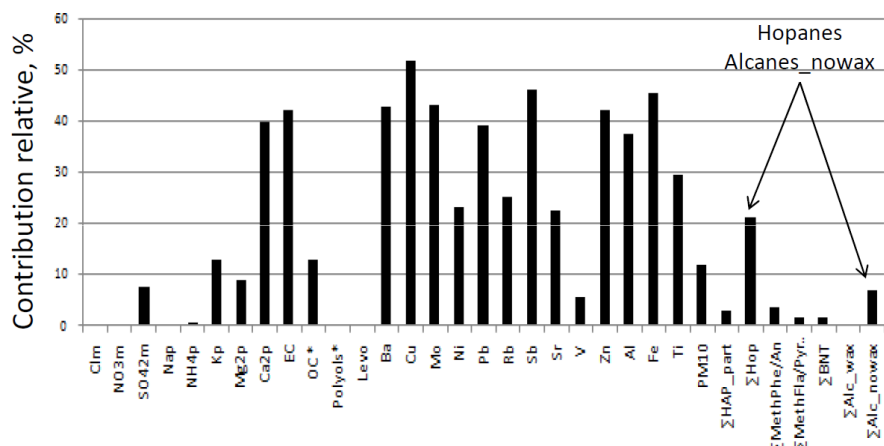


Figure 5 : Contributions relatives des différentes espèces chimiques au facteur transport routier identifié à l'aide de l'ajout de traceurs organiques

Selon cette dernière analyse PMF, le transport routier contribue directement pour 10% de l'aérosol moyen à Lens (Figure 6). Cette augmentation s'accompagne d'une diminution de la contribution moyenne du facteur poussière minérale (10% également), pouvant s'expliquer par une meilleure prise en compte du phénomène de resuspension (notamment Ca, Al, Fe, Ti) par le trafic automobile.

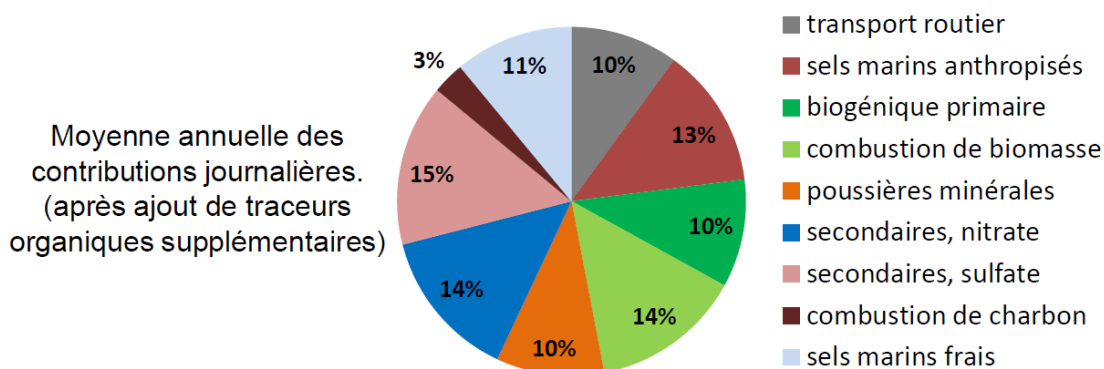


Figure 6 : Image de l'aérosol moyen obtenue par analyse PMF de l'ensemble de la série temporelle après ajout des traceurs organiques supplémentaires

A noter la stabilité de la contribution moyenne des aérosols biogéniques primaires par rapport aux résultats obtenus avec les seuls monosaccharides (dont polyols). Les résultats présentés ici semblent confirmer une contribution non-négligeable (10%) de cette source naturelle, dont le profil chimique s'enrichit de certains alcanes caractéristiques de la végétation couramment appelés « n-alcanes wax »).

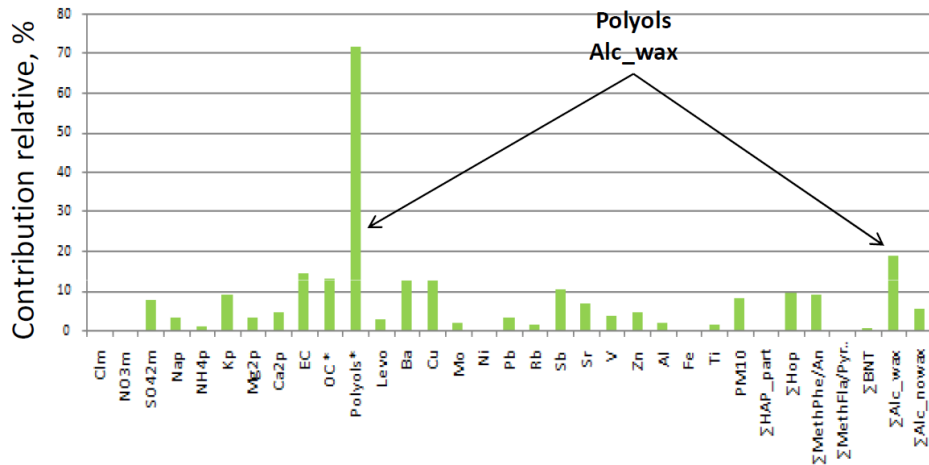


Figure 7 : Contributions relatives des différentes espèces chimiques au facteur biogénique primaire identifié à l'aide de l'ajout de traceurs organiques

L'ajout de traceurs organiques permet également de mettre en évidence la présence d'une source de combustion de charbon (riche en HAP soufrés), comptant pour seulement 3% de l'aérosol moyen mais représentant environ 90% des HAPs particuliers (Figure 8). Ce dernier résultat, exonérant la combustion de biomasse des émissions de HAP, paraît surprenant et demande plus amples investigations.

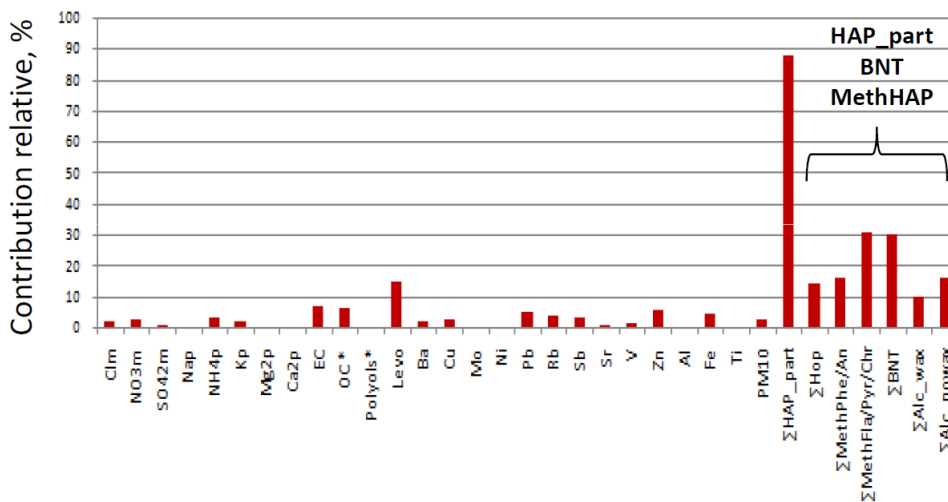


Figure 8 : Contributions relatives des différentes espèces chimiques au facteur combustion de charbon identifié à l'aide de l'ajout de traceurs organiques

Un autre point critique de cette série de résultats concerne l'identification des sources de combustion de fioul lourd. En effet, L'analyse PMF réalisée après ajout de traceurs organiques ne permet pas de séparer un facteur d'origine maritime et côtier d'un facteur d'origine continental de façon aussi stable que dans le cas présenté au chapitre 3. Cela explique que la solution retenue ici contient toujours 9 facteurs malgré la mise en évidence de la source additionnelle par combustion de charbon (cf. Figure 6).

Enfin, une dernière série de tests a pu montrer que l'analyse PMF réalisée sur toute la série temporelle sans les traceurs métalliques (remplacés par les traceurs organiques supplémentaires) conduit à un résultat globalement similaire à celui obtenu avec l'ensemble des espèces chimiques. Néanmoins, il est trop tôt à ce stade pour pouvoir conclure sur la possibilité de transposition d'une telle conclusion à d'autres séries de données.

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Une étude de sources de type *Positive Matrix Factorization* (PMF) a été conduite à Lens (fond urbain représentatif à l'échelle régionale) sur la période mars 2011 - mars 2012 en collaboration entre Atmo-Nord-Pas-de-Calais, LCSQA, LGGE et LCME. Dans un premier temps, cette étude a été réalisée selon un schéma expérimental « classique », i.e. sur une série temporelle relativement large (119 échantillons collectés à une fréquence de 1 jour sur 3) et avec une base de données chimiques relativement limitée (EC-OC, anions-cations, métaux, monosaccharides). La stratégie d'échantillonnage et d'analyses chimiques appliquée ici peut être transposée en AASQA. Cette première étape a fait l'objet du dépôt d'un article scientifique disponible en ligne sur le site de la revue *Atmospheric Chemistry and Physics*. Une originalité de ce travail repose sur l'incorporation de traceurs de particules d'origine biologique, analysés en même temps que les traceurs de combustion de biomasse.

L'ensemble de l'étude présentée ici a également permis d'évaluer la pertinence d'enrichir la base de données chimiques au détriment du nombre d'échantillons pris en compte (pour un coût comparable d'environ 35k€ de consommables, analyses et expéditions). Pour ce faire, une deuxième analyse PMF a été réalisée sur la moitié de la série temporelle disponible (1 jour sur 6), enrichie de traceurs organiques supplémentaires (dont alcanes, hopanes et divers familles de HAP). Ces tests de sensibilité ne se sont pas révélés satisfaisants, la faiblesse du nombre de points de données (60 jours) ne permettant pas d'obtenir une bonne stabilité des résultats.

Un travail ultérieur d'analyse chimique des traceurs organiques (faisant partie de la thèse de doctorat de Benjamin Golly) a permis de compléter l'ensemble de la base de données, et ainsi d'évaluer l'influence sur les sorties PMF de l'ajout de ces traceurs organiques pour l'ensemble de la série temporelle. Un bon accord global a été obtenu entre l'étude PMF « classique » et celle présentant une plus grande densité de traceurs organiques (pour un nombre d'échantillons identiques, 1 jour sur 3). Les principales différences observées entre les deux stratégies s'expliquent notamment par la différence de sensibilité des métaux et des composés organiques aux divers types de sources de combustion. Ainsi, la complémentarité et le bon accord entre les deux approches permet de consolider les résultats obtenus lors de la première étape d'analyse.

Les résultats de cette étude illustre notamment l'importance de la contribution relative des aérosols d'origine naturelle (sels marins, poussières terrigènes et particules biogéniques primaires) en situation de fond urbain dans le Nord-Ouest de l'Europe. Ces derniers représentent ainsi plus de 30% de l'aérosol moyen à Lens. La prédominance des vents d'Ouest explique l'influence des émissions maritimes et littorales (sels marins anthropisés) sur cet « aérosol type ». En revanche, l'impact direct des sources naturelles diminue nettement en situation d'épisodes de pollution. Ces derniers sont dominés par le nitrate d'ammonium (en fin d'hiver - début de printemps) ainsi que le sulfate d'ammonium et la combustion de biomasse (principalement entre Novembre et Février, pour ces deux derniers facteurs).

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus précédemment dans le cadre du programme CARA sur d'autres sites du dispositif national de surveillance⁹. Si les émissions primaires du trafic automobile semblent représenter au maximum 10% des concentrations moyennes annuelles, l'influence de ce secteur sur la formation de nitrate d'ammonium est mise en exergue par la présence de traceurs métalliques caractéristiques des émissions véhiculaires au sein du facteur secondaire semi-volatile. L'impact direct du transport maritime et des activités côtières est difficilement quantifiable en raison du mélange de ses émissions avec des embruns marins, mais il peut également être estimé à 5-10% des PM₁₀ en moyenne annuelle. L'influence de ses sources sur les niveaux relativement élevés de sulfate (en association avec l'ammonium ou avec les sels marins) reste à affiner.

La présente étude confirme, par ailleurs, que la combustion de biomasse, contribuant jusqu'à hauteur de 60% des PM₁₀ journalier en automne-hiver, est à considérer comme un enjeu majeur pour l'amélioration de la qualité de l'air en France⁹. L'utilisation de traceurs organiques spécifiques (dont HAP soufrés) sur toute la série temporelle permet l'identification d'une source de combustion de charbon (non identifiée avec les uniques traceurs métalliques). Cette dernière joue néanmoins un rôle mineur sur les niveaux de PM₁₀, par comparaison aux émissions de combustion de biomasse.

Différentes études de ce type, pour la période 2013-14, sont en cours dans cette partie de l'Europe :

- Projet ECUME (ULCO/Atmo NPdC/INERIS) sur le site du Cap Griz-Nez.
- Thèse Mines Douai/LCSQA-INERIS exploitant les prélèvements réalisés dans le cadre du programme CARA à Lens et Roubaix-Serre (Atmo NPdC), Revin (Atmo Champagne-Ardennes) et Nogent (Atmo Picardie, conjointement avec une étude DREAL).
- Etudes PMF de séries PM_{2.5} à Révin et Houdelaincourt (ANDRA / OPE) dans le cadre des programmes CAMERA (ADEME) et OPE (ANDRA), par LGGE et LCME.
- L'étude de source réalisée sur le site de Petit-Quevilly en partenariat avec Air Normand.
- Le programme CHEMKAR mis en œuvre par le VMM sur 5 villes de taille moyenne en Belgique flamande.

- Le programme Européen JOAQUIN (consortium d'une dizaine d'instituts anglais, belges, hollandais et français, avec Atmo NPdC comme partenaire associé), visant également à étudier les variations spatio-temporelles des ROS (*Reactive Oxygen Species*) pris comme indicateur de l'impact sanitaire des PM sur 5 sites urbains (dont la station Lille-Fives).

La concomitance et la complémentarité de ces études constituent une occasion rare de réaliser une cartographie de l'impact des sources de PM, à l'échelle d'une grande région européenne. Ces études permettront en outre de placer les résultats présentés ci-dessus dans un contexte interrégional mieux défini.

LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe A	Liste des traceurs organiques « supplémentaires »	2

ANNEXE A

Liste des traceurs organiques « supplémentaires »

GC/MS	Alcanes	Hopanes
	C11-C40	17alpha-Trisnorneohopane
	Ketone-compounds	17alpha21beta-Norhopane
	2-pentadecanone 6 10 14 trimethyl	17alpha21beta-Hopane
		17alpha21beta22S-Homohopane
		17alpha21beta22R-Homohopane
		17alpha21beta22S-Bishomohopa
		17alpha21beta22R-Bishomohopa
		17alpha21beta22S-Trishomohopa
		17alpha21beta22R-Trishomohopa
		17alpha-Trisnorneohopane
	Methyl-HAPs	HAPs soufrés
	3-methylphenanthrene	benzo[b]naphtho(2,1-b)thiophene
	2-methylphenanthrene	benzo[b]naphtho(1,2-b)thiophene
	2-methylantracene	benzo[b]naphtho(2,3-b)thiophene
	4/9 methylphenanthrene	dinaphtho (2,1 2',1'-d)thiophene
	1-methylphenanthrene	benzo[b]phenanthro(2,1-d)thiophene
	9,10 dimethylantracene	phenanthro(4,5-bcd)thiophene
	4-methylpyrene	
	1-methylpyrene	
1-methylfluoranthene		
3-methylfluoranthene		

HPLC-Fluo	HAPs
	phenanthrène
	anthracène
	fluoranthène
	pyrène
	retène
	benzo[a]anthracène
	chrysène
	benzo[e]pyrène
	benzo[b]fluoranthène
	benzo[k]fluoranthène
	benzo[a]pyrène
	benzo[ghi]pérylène
	dibenzo[ah]anthracène
	Indeno[1,2,3-cd]pyrène
coronène	