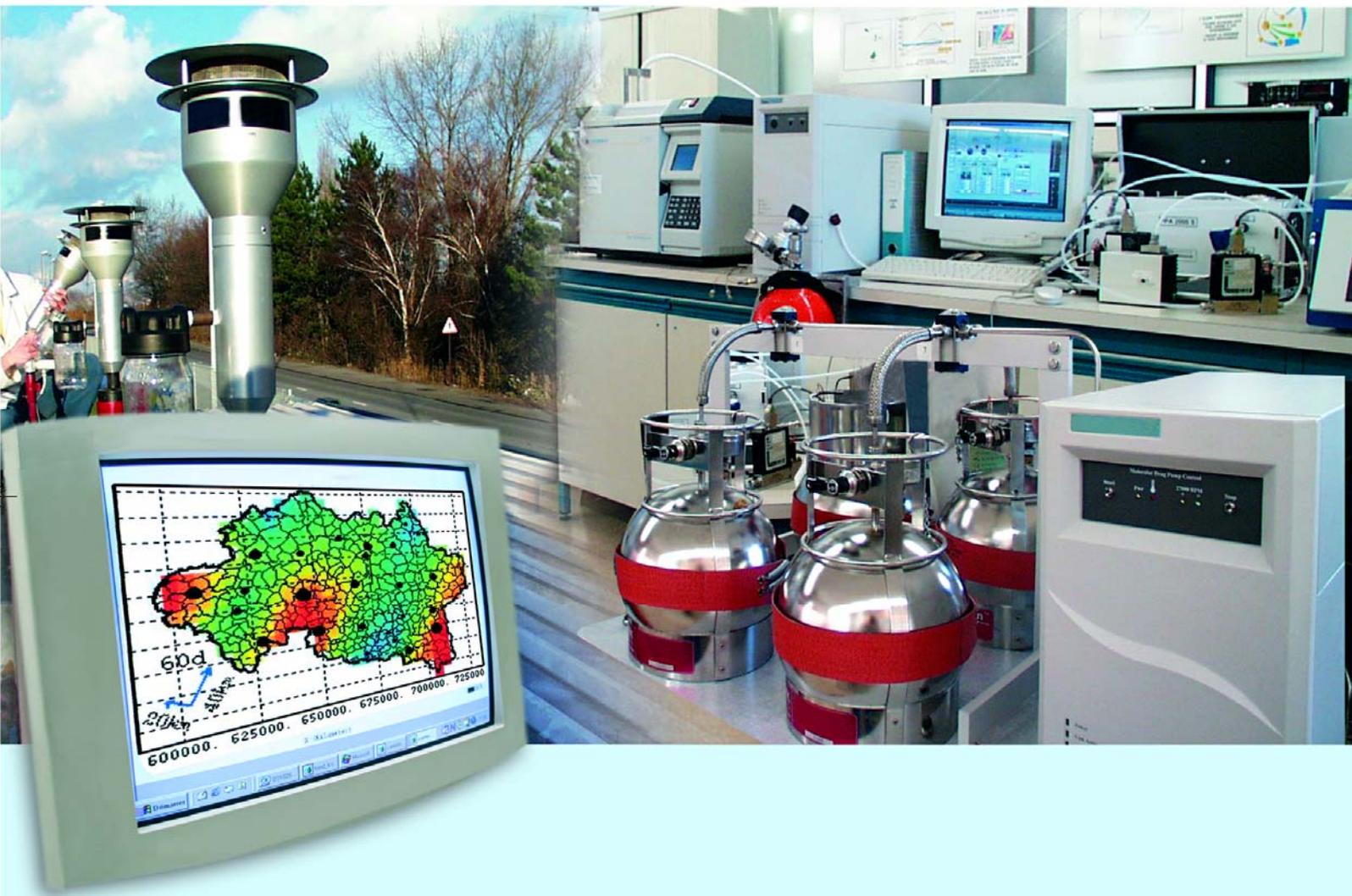




## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



### Les épisodes de PM10 en France durant le printemps 2007

Juillet 2007

Programme 2007

G. AYMOZ et B. BESSAGNET





## 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, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement durables 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 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.**



# Les épisodes de PM10 en France durant le printemps 2007

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air

## Surveillance des particules

Programme financé par la  
Direction des Préventions des Pollutions et des Risques (DPPR)

Juillet 2007

**G. AYMOZ (INERIS), B. BESSAGNET (INERIS), P. CODDEVILLE (EMD), O. LE BIHAN (INERIS), L. ROUÏL (INERIS)**

Ce document comporte 33 pages (hors couverture).

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	G. AYMOZ et B. BESSAGNET	J. POULLEAU	M. RAMEL
<b>Qualité</b>	Ingénieurs Direction des Risques Chroniques	Responsable Unité Qualité de l'air Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
<b>Visa</b>			



**ECOLE DES MINES DE DOUAI**

**DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT**

**Les épisodes de PM10 en France  
durant le printemps 2007**

**Convention : 000653**

**G. AYMOZ (INERIS), B. BESSAGNET (INERIS),  
P. CODDEVILLE (EMD), O. LE BIHAN (INERIS), L. ROUIL (INERIS)**

**Novembre 2007**



# TABLE DES MATIERES

<b>RÉSUMÉ</b> .....	<b>2</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>4</b>
<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>5</b>
<b>2. DESCRIPTION DES OBSERVATIONS EN FRANCE</b> .....	<b>6</b>
2.1 Evolution générale des PM <sub>10</sub> entre le 1 <sup>er</sup> janvier et le 31 mai 2007 .....	6
2.2 Bilan des analyses Chimiques .....	10
2.2.1 Résultats des analyses ponctuelles.....	11
2.2.2 Résultats obtenus dans le cadre de MERA .....	14
2.2.3 Exemple de cohérence spatiale et temporelle de l'ajustement .....	17
2.3 Etude des épisodes au cas par cas .....	17
2.4 Concentrations et origines du nitrate d'ammonium en Europe : généralités	21
<b>3. MODÉLISATION DES ÉPISODES DE PARTICULES</b> .....	<b>22</b>
3.1 Comportement de CHIMERE lors des épisodes patriculaires .....	22
3.2 Modélisation des épisodes de particules avec CHIMERE.....	22
3.2.1 Performances connues du modèle CHIMERE.....	22
3.2.2 Comportement du modèle CHIMERE par rapports aux autres modèles .	24
3.3 Les émissions de composés azotés.....	24
3.4 Etude de sensibilité du modèle CHIMERE .....	28
3.4.1 Sensibilité du modèle CHIMERE aux émissions azotées .....	28
3.4.2 Sensibilité du modèle CHIMERE à la résolution spatiale.....	29
<b>4. CONCLUSION</b> .....	<b>30</b>
<b>5. RÉFÉRENCES</b> .....	<b>32</b>

## **RESUME**

Depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2007, le dispositif de surveillance des PM<sub>10</sub> en France a évolué, de façon à prendre en compte la fraction volatile des particules. Un bilan préliminaire et partiel, sur les premiers mois de surveillance des PM<sub>10</sub> dans cette nouvelle configuration, montre de faibles concentrations sur les mois d'hiver, suivies de très importants pics de particules au printemps.

Plus précisément, la période janvier-février 2007 a été marquée par des concentrations en PM<sub>10</sub> peu élevées pour la saison. La fraction volatile est également faible. Les conditions météorologiques, relativement douces pour cette période, sont probablement à l'origine de ces observations vraisemblablement inhabituelles.

La période mars-avril 2007, en revanche, a été marquée par de très importants pics de PM<sub>10</sub>. Une vaste région allant de la Bretagne au Nord, le Centre, ainsi qu'une zone s'étirant du Lyonnais au Bordelais ont été soumis à des épisodes intenses. Cette période est caractérisée par une situation météorologique stable et ensoleillée. Les concentrations observées, plus élevées que la normale à cette période de l'année, ont suscité une forte demande de compréhension, à la fois du dispositif de surveillance de la qualité de l'air, mais aussi du public. Un travail spécifique de l'ensemble des acteurs a donc été immédiatement engagé, à la fois sur le plan expérimental et sur celui de la modélisation.

Les résultats expérimentaux montrent que, pour la plupart des pics étudiés, la fraction volatile est généralement supérieure à la fraction non-volatile, et représente dans un cas extrême 70 µg.m<sup>-3</sup> sur 110 µg.m<sup>-3</sup> de PM<sub>10</sub> à Gravelines le 29 mars 2007. Ces épisodes auraient donc été très largement sous-estimés avec les techniques de mesure utilisées jusqu'à fin 2006, et par l'utilisation d'un facteur (même fixé à 1.5), comme préconisé par la directive de 1999 et mis en œuvre dans plusieurs pays d'Europe. Des analyses chimiques ont permis de mettre en évidence la présence prépondérante du nitrate d'ammonium dans la plupart des cas, expliquant ponctuellement les larges fractions volatiles mesurées. Toutefois, ces mesures chimiques ont été réalisées sur un nombre limité d'échantillons, et les analyses montrent que l'un des épisodes est probablement lié à un vent de sable d'origine Saharienne. Ceci met en évidence la complexité et la variabilité dans le temps des origines des pics de pollution particulaire, et qu'elles ne peuvent être déduites de la seule mesure de concentration massique de PM<sub>10</sub>.

Un autre résultat important concerne l'hypothèse de cohérence régionale de l'ajustement utilisé sur les mesures par TEOM 50°C. Ce bilan préliminaire montre que cette hypothèse est confirmée non seulement en situation normale, mais aussi en situation de fortes concentrations et d'ajustement élevé. La tendance observée ici sur quelques exemples devra toutefois être analysée dans un bilan complet en fin d'année.

Sur le plan de la modélisation, le modèle CHIMERE utilisé dans le système Prév'Air a sous-estimé ces fortes concentrations, et en particulier les concentrations en nitrate d'ammonium. Les émissions d'espèces azotées lors des épandages massifs d'engrais à cette période de l'année, mal prises en compte, pourraient en grande partie expliquer les résultats. La nécessité de reconsidérer dans le modèle la dépendance de ces émissions aux conditions météorologiques (notamment les températures élevées qui favorisent l'évaporation) a été mise en évidence. De plus, les études de sensibilité réalisées ont montré que l'augmentation de la résolution de CHIMERE (10 km depuis le 1<sup>er</sup> Juin 2007, au lieu de 50 km) permettra aussi d'améliorer ses performances.

## **REMERCIEMENTS**

Le LCSQA remercie Atmo Rhône-Alpes, Air Normand, Atmo Nord-Pas-de-Calais et Atmo Champagne Ardenne pour avoir effectué et fourni les prélèvements et les données utilisées dans ce document. Atmo Champagne Ardenne remercie le laboratoire municipal et régional de la ville de Reims.

# 1. INTRODUCTION

## ***Contexte général de la surveillance des PM<sub>10</sub>***

Les modalités de surveillance des concentrations atmosphériques de particules PM<sub>10</sub> sont fixées par la directive 1999/30/CE du 22 avril 1999. Cette directive stipule que la mesure doit être réalisée en utilisant la méthode de référence décrite dans la norme NF EN 12341. Cette méthode, dite "gravimétrique", n'est cependant pas adaptée à la surveillance opérationnelle en continu de ce polluant et ne permet pas de répondre aux obligations d'information imposées par la directive. Les réseaux de surveillance français (AASQA), tout comme un grand nombre de réseaux européens, se sont donc équipés de systèmes de mesurage automatique de type TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance, noté par la suite TEOM 50°C), ou jauge radiométrique Bêta, qui sont des méthodes de référence aux USA.

A partir de l'année 2000, des études scientifiques ont mis en évidence une sous-estimation, dans certaines conditions, des résultats fournis par les appareils automatiques par rapport à la méthode de référence. De nombreux travaux, notamment au sein du LCSQA, ont montré que ces systèmes automatiques ne produisent pas une mesure équivalente à la méthode de référence. En effet, ces systèmes de mesure de PM<sub>10</sub> évaporent la quasi-totalité de la partie volatile des PM<sub>10</sub>. Cet artefact entraîne la sous-estimation de la masse qui aurait été mesurée par la méthode de référence EN12341 d'un facteur moyen compris entre 1.1 et 1.5 en moyenne annuelle, mais pouvant atteindre 2.5 sur des valeurs journalières (Blanchard, 2002 et 2003; Le Bihan, 2006, 2007).

Il a été montré, notamment au sein du LCSQA (Blanchard, 2002 et 2003) qu'une grande partie de la fraction volatile est constituée de nitrate d'ammonium. Cette espèce est formée à partir d'ammoniac et d'acide nitrique en phase gazeuse ( $NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$ ). L'humidité et la température sont des facteurs déterminants dans sa formation (ainsi que la présence ou non de SO<sub>2</sub>). Le nitrate d'ammonium peut être observé jusqu'à 30°C. Par ailleurs, des espèces organiques primaires et secondaires sont certainement évaporées mais cela n'a pas été clairement quantifié.

A partir de 2002, des améliorations techniques ont été mises au point par les constructeurs des appareils automatiques de type TEOM et jauge Bêta. Un module adapté sur l'appareil, appelé FDMS pour les appareils de type TEOM et RST pour les appareils à jauge bêta, permet de compenser ces difficultés de mesure. Une série d'études a permis de démontrer l'équivalence des appareils équipés de ces modules avec la méthode de référence lors des deux campagnes d'essais conduites sur le territoire (Le Bihan, 2006 et 2007; Mathé, 2006). La mise en œuvre de ces technologies permet de disposer d'appareils automatiques équivalents à la méthode de référence avec un temps de réponse compatible avec les obligations d'information du public européennes et nationales.

Depuis le 1<sup>er</sup> Janvier 2007, les réseaux de surveillance de la qualité de l'air fournissent des données PM<sub>10</sub> tenant compte de la fraction volatile des aérosols. En pratique, la solution a été de mettre en place sur une cinquantaine de sites de référence judicieusement répartis sur le territoire national, un couple d'appareils, l'un équipé du module de correction et l'autre non. Ces appareils permettent de calculer à chaque heure une valeur d'ajustement qui est ajoutée aux résultats des autres sites de mesure du secteur. Cette valeur, appelée par la suite "écart", est définie comme la différence entre les résultats de mesure des deux appareils.

La stratégie adoptée permet, en plus de répondre à la demande européenne, d'acquérir des informations et connaissances précieuses sur la fraction volatile des PM<sub>10</sub>. En particulier, cette stratégie apporte plus d'information sur les phénomènes à l'origine des pointes de pollution particulaire que l'application de facteurs d'ajustement fixes.

### ***Les épisodes de pollution au printemps 2007***

A plusieurs reprises durant le printemps 2007, des épisodes de pollution de particules importants, et inattendus dans leur amplitude à cette période de l'année, se sont produits en France. Les concentrations mesurées ont fréquemment dépassé 80 µg.m<sup>-3</sup> en moyenne journalière sur des sites ruraux ou urbains, avec une fraction volatile souvent très importante. Devant l'amplitude de ces pics, l'ensemble du dispositif de surveillance de la qualité de l'air s'est mobilisée pour renseigner les phénomènes observés. L'objectif de ce document est de rassembler l'ensemble des informations dont nous disposons, à la fois en terme d'observations et de modélisation, afin de mieux comprendre l'origine des pics observés. Ainsi, les épisodes de pollution sont décrits dans le chapitre 2, sur la base de l'évolution des concentrations sur plusieurs sites en France, et d'analyses chimiques permettant de mieux comprendre l'origine de ces pics. Le comportement du modèle CHIMERE implanté dans Prév'Air, ainsi que les hypothèses mises en avant pour expliquer ce comportement, sont décrits et analysés dans le chapitre 3.

## **2. DESCRIPTION DES OBSERVATIONS EN FRANCE**

Ce chapitre est consacré dans une première partie (paragraphe 2.1) à une description sur quelques sites (donc non exhaustive) des concentrations en PM<sub>10</sub> mesurées en France depuis le début de l'année. Les grandes tendances sont présentées à la fois en terme de concentrations observées, et en terme d'impact de l'évolution de la technique de mesure utilisée sur les premiers mois de l'année 2007. Les pics de pollution du mois d'avril sont interprétés plus précisément sur la base d'analyses de la composition chimique des PM<sub>10</sub> (partie 2.2). Enfin, une description plus précise de trois pics est réalisée dans le paragraphe 2.3.

### **2.1 EVOLUTION GENERALE DES PM<sub>10</sub> ENTRE LE 1<sup>ER</sup> JANVIER ET LE 31 MAI 2007**

Afin de permettre une vue d'ensemble, mais simplifiée, de l'évolution générale des  $PM_{10}$  depuis le début de l'année 2007 et en particulier des épisodes de fortes concentrations de mars et avril, nous nous sommes basés sur l'évolution des valeurs journalières de  $PM_{10}$  pour un nombre restreint de sites correspondant à ceux pour lesquels nous avons obtenu des données de composition chimique.

Ces sites étant systématiquement équipés de TEOM-FDMS et de TEOM 50°C, nous appellerons dans la suite de ce document "concentration en  $PM_{10}$ " la concentration en  $PM_{10}$  mesurée par TEOM-FDMS, "fraction non-volatile" la concentration mesurée par TEOM 50°C, et "fraction volatile" l'écart, c'est à dire la différence entre la concentration en  $PM_{10}$  et la fraction non-volatile.

La Figure 1 montre l'évolution des moyennes journalières en  $PM_{10}$  mesurées par TEOM-FDMS, et des ratios journaliers entre mesures TEOM-FDMS et TEOM 50°C sur 5 sites : Rouen, Le Havre, Châlons-en-Champagnes et Gravelines pour les mois de janvier à mai 2007, et Lyon pour les mois de mars à mai 2007. Les données ont été fournies respectivement par Air Normand, Atmo Champagne Ardenne, Atmo Nord-Pas-de-Calais et Atmo Rhône Alpes.

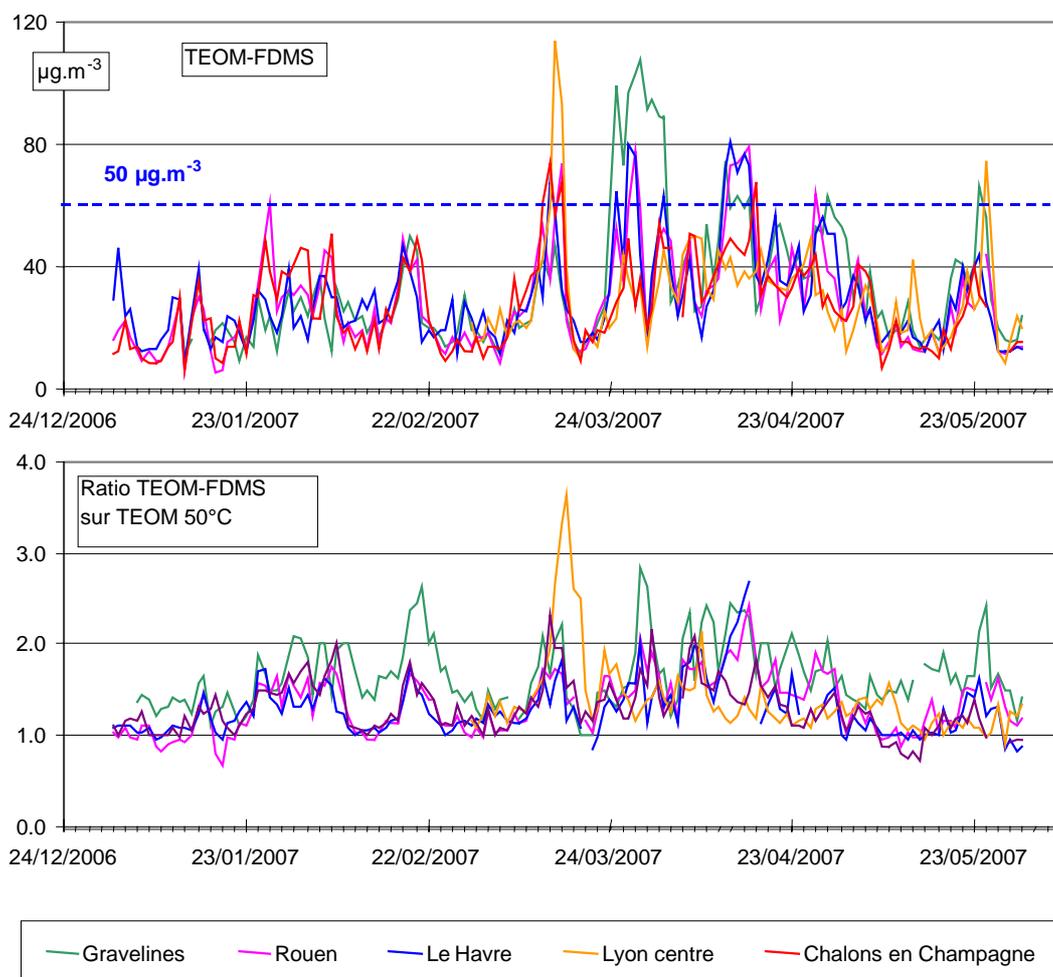


Figure 1 : Concentrations moyennes journalières en  $PM_{10}$  mesurées par FDMS et ratio entre mesures FDMS et TEOM 50°C sur 5 sites en France. Toutes les concentrations sont en  $\mu g \cdot m^{-3}$

Le ratio permet de visualiser l'importance de la fraction volatile sur la mesure par TEOM-FDMS, par rapport à la mesure par TEOM 50°C. Un ratio proche de 1 signifie que la fraction volatile est faible; elle devient majoritaire si le ratio dépasse 2. D'une manière générale, la Figure 1 montre, si besoin était, que le ratio est très variable d'un jour à l'autre, et que l'utilisation d'un ratio fixe de l'ordre de 1,3 pour corriger les données TEOM 50°C aurait conduit à des mesures journalières extrêmement biaisées de PM<sub>10</sub>. De plus, la plupart des pics auraient été très largement sous-estimés.

Du 1er janvier au 15 mars 2007, les concentrations en PM<sub>10</sub> oscillent autour de 20 µg.m<sup>-3</sup>, avec une contribution de la fraction volatile relativement plus faible que la contribution non-volatile mesurée par TEOM 50°C. Les conditions météorologiques peu rigoureuses et instables de ces deux mois d'hiver n'ont pas favorisé l'accumulation de PM<sub>10</sub> au niveau du sol comme souvent observée pendant cette période. Il faut donc préciser que ce type de conditions météorologiques à cette période de l'année n'engendrait généralement pas de niveaux élevés de PM<sub>10</sub> mesurés par TEOM 50°C. L'expérience des mesures de cet hiver, jusqu'au 15 mars, montre que ces conditions ne sont pas non plus favorables à la formation d'une fraction volatile importante. On observe toutefois sur la Figure 1 qu'en règle générale, les pics de PM<sub>10</sub>, même faibles, sont associés à des pics de la valeur du ratio, ce qui tend à montrer que l'impact de la fraction volatile par rapport à la fraction non volatile a tendance à augmenter avec la concentration. En d'autres termes, la mesure par TEOM 50°C était, en relatif, d'autant plus à l'origine d'une sous-estimation que cette valeur était élevée. Rappelons aussi qu'en cas de conditions hivernales anticycloniques plus stables, une fraction volatile importante a été systématiquement observée en site de fond (Blanchard, 2002, 2003 ; Le Bihan 2007).

A partir du 15 avril 2007, on observe une série de pics intenses de PM<sub>10</sub>. La contribution de la fraction volatile peut être très importante et atteindre par exemple 62 µg.m<sup>-3</sup> sur 113 µg.m<sup>-3</sup> de PM<sub>10</sub> (soit un ratio de 2,65) à Lyon (Rhône-Alpes) le 15 mars, ou encore 70 µg.m<sup>-3</sup> sur 110 µg.m<sup>-3</sup> à Gravelines (Nord-Pas-de-Calais) le 29 mars (soit un ratio de 2,84). Il est intéressant de noter qu'à Lyon, le ratio le plus élevé est atteint le 17 mars, avec une valeur de 3,63 correspondant à une concentration en PM<sub>10</sub> de 40 µg.m<sup>-3</sup>. Ceci montre que l'augmentation du ratio avec la concentration totale est une tendance générale, mais pas une règle absolue. On observe une forte corrélation des concentrations en PM<sub>10</sub> sur l'ensemble des 4 sites les plus au nord, même si l'intensité des pics n'est pas ressentie sur tous les sites de manière équivalente.

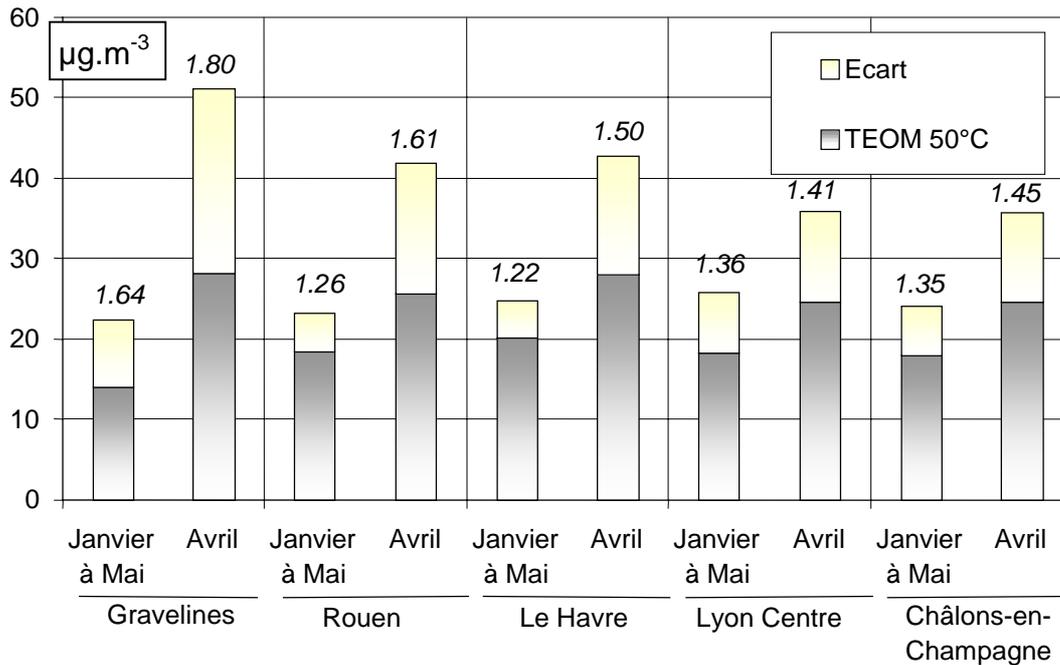


Figure 2: Concentrations moyennes en  $PM_{10}$  mesurées par TEOM-FDMS sur les périodes du 1<sup>er</sup> janvier au 31 mai (sauf à Lyon centre : du 1<sup>er</sup> mars au 31 mai) et du 1<sup>er</sup> avril au 30 avril 2007 sur chacun des 5 sites de référence étudiés. Au dessus des barres, en italique, est indiqué, pour la période considérée, le ratio TEOM-FDMS/TEOM 50°C. Toutes les concentrations en  $\mu\text{g.m}^{-3}$

La Figure 2 montre que les mesures de  $PM_{10}$  par TEOM-FDMS donnent des concentrations plus élevées sur le mois d'avril que sur la période allant de janvier à mai 2007. Cela est dû à des fractions volatiles plus élevées, en particulier à Gravelines, bien que les concentrations en fraction non-volatile, c'est à dire mesurées par TEOM 50°C, soient aussi relativement fortes. Là encore, les ratios indiqués en italique confirment que la fraction volatile a augmenté de manière sensiblement plus forte que la fraction non volatile. On notera aussi que les ratios moyens (pouvant atteindre 1.60 sur 6 mois, et 1.80 sur le mois d'avril), à Gravelines, sont très éloignés des ratios observés par exemple au Havre (resp. 1.22 et 1.50), démontrant ainsi que l'utilisation d'un ratio commun aurait fortement biaisé les résultats.

Les conditions météorologiques "habituelles" pour la période mars-avril, plutôt perturbées et humides, ne favorisent généralement pas les fortes concentrations en  $PM_{10}$  jusque là mesurées par TEOM 50°C. Cette année, les conditions ont été chaudes et sèches. On observe que cela a favorisé l'accumulation de la fraction non-volatile. Cela peut être dû notamment aux impacts relativement faibles du lessivage et du mélange des couches d'air, liés aux conditions météorologiques peu perturbées. Cela a aussi favorisé la présence d'une fraction volatile importante : une hypothèse pouvant être envisagée est une hausse des émissions de précurseurs gazeux liée par évaporation. Cette hypothèse est développée dans le paragraphe suivant, sur la base de la caractérisation chimique des  $PM_{10}$  sur ces épisodes, et sur la base de la modélisation (voir chapitre 3).

Il est intéressant de noter qu'avec la technique TEOM 50°C, la plupart des pics auraient été observés, bien qu'avec une intensité beaucoup plus faible qu'en réalité. En effet, on observe que les écarts importants mesurés entre mars et début mai viennent s'ajouter à des fractions non-volatiles déjà sensiblement au dessus du bruit de fond. Toutefois, il n'y a pas de relation directe entre la fraction volatile et la fraction non-volatile. Ceci implique qu'il n'est pas possible de déduire des seules mesures de particules par TEOM 50°C effectuées les années précédentes si de tels événements ont déjà eu lieu par le passé. De plus, il apparaît aussi, de manière très claire, que l'utilisation d'un facteur maximisé à 1.5, par exemple, pour ajuster les données TEOM 50°C aurait presque systématiquement conduit à une sous-estimation importante des valeurs les plus élevées de  $PM_{10}$ . Ceci confirme l'intérêt de l'utilisation du module FDMS, même si un véritable bilan ne pourra être fait qu'en fin d'année sur la totalité des données.

Ceci a aussi un impact sur le nombre de dépassement journalier du seuil de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , réglementé dans le cadre de la directive européenne. Toutefois, un bilan partiel n'est pas présenté ici, car non extrapolable à l'ensemble de l'année : aucune conclusion robuste ne pourrait donc être tirée. Là encore, seul un bilan réalisé en fin d'année permettra de savoir précisément combien de sites sont au dessus du seuil réglementaire de 35 dépassements des  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Il sera alors intéressant de comprendre quelle part des dépassements sont observés dans quelles conditions (inversion de température hivernales, printemps chaud et secs...).

## **2.2 BILAN DES ANALYSES CHIMIQUES**

Plusieurs types de mesures sont présentées dans cette partie. Les analyses réalisées sur les filtres collectés ponctuellement par les AASQA sont détaillées dans la partie 2.2.1. Les mesures réalisées sur le long terme dans le cadre du dispositif MERA sur les sites de Peyrusse-Vieille (Gers) et Revin (Ardennes) sont détaillées dans la partie 2.2.2.

## 2.2.1 RESULTATS DES ANALYSES PONCTUELLES

### ***Avant propos : méthode et interprétation des résultats***

Au regard des niveaux de concentration mesurés en France, la décision a été prise très rapidement de collecter des prélèvements d'aérosols éventuellement disponibles au niveau des associations de surveillance afin de mieux comprendre l'origine des pics observés. Etant donné le caractère imprévu de cette collecte, les filtres récupérés sont des prélèvements habituellement réservés aux mesures de HAP ou de métaux, mais qui ont pu être, de manière tout à fait exceptionnelle, utilisés à une autre fin. Les prélèvements n'avaient donc pas été conçus pour de ce type d'analyse chimique, et l'interprétation des résultats doit être réalisée en gardant à l'esprit plusieurs points. D'une part, ils ne couvrent pas forcément les périodes et les sites les plus intéressants. Ensuite, les pas de temps des prélèvements ne sont pas toujours adaptés à l'interprétation de moyennes journalières. Enfin, les techniques de prélèvement ne sont pas systématiquement adaptées à la mesure des composés recherchés. En particulier, la recherche des composés chimiques responsables de la fraction volatile des  $PM_{10}$ , tels que le nitrate d'ammonium, nécessite un prélèvement spécifique à température contrôlée, car les pertes lors du prélèvement peuvent atteindre 100% (Shaap et al., 2004). Ce paramètre n'a pas pu être scrupuleusement et systématiquement respecté lors de l'échantillonnage. Il l'a en revanche été lors du stockage et du transport des échantillons jusqu'à l'INERIS, où les analyses chimiques ont été réalisées pour les prélèvements de Gravelines, Rouen, Le Havre et Lyon. Les analyses des filtres de Troyes et Reims ont été réalisées localement par le laboratoire travaillant avec l'AASQA.

Au final, ces aspects méthodologiques s'avèrent cruciaux, et il convient de garder à l'esprit que le prélèvement, le stockage et l'analyse des  $PM_{10}$  nécessitent des précautions importantes. L'expérience acquise sur ces épisodes est précieuse et constitue une base incontournable des contraintes à respecter pour les futures actions de ce type.

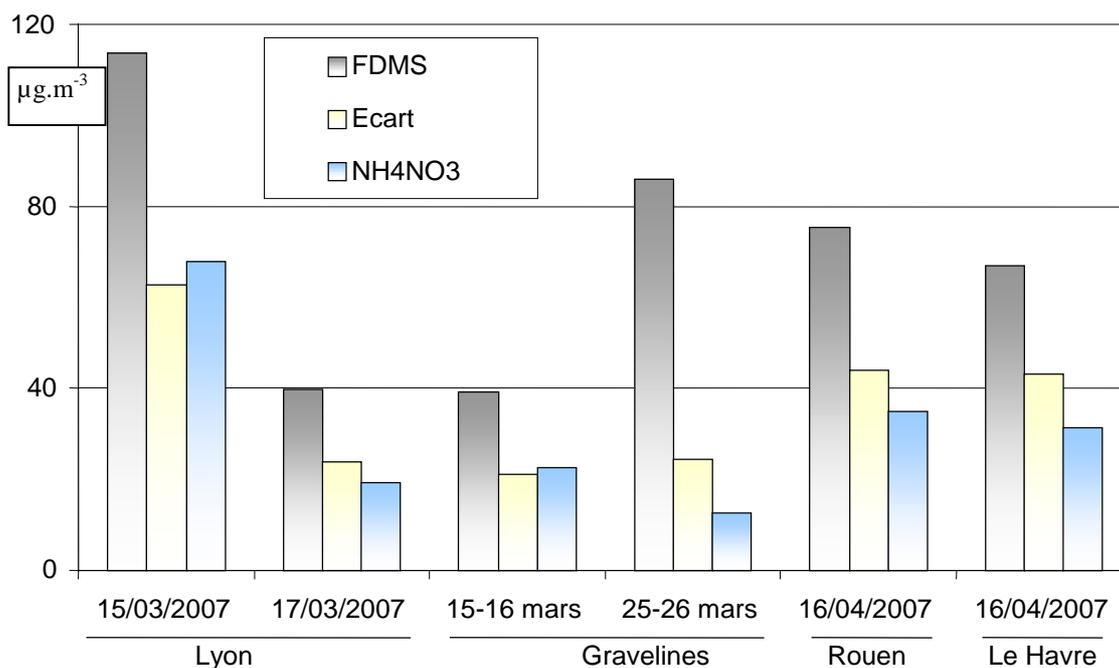
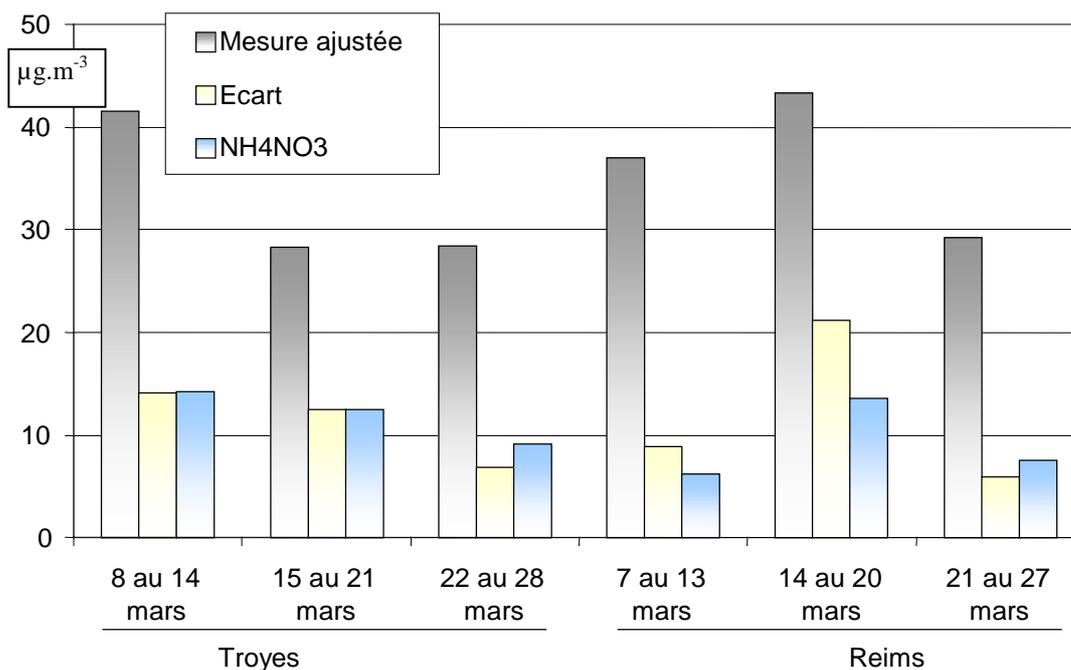


Figure 3 : Bilan des analyses chimiques réalisées sur filtres. FDMS et Ecart sont les moyennes de ces mesures sur le site et sur la période d'échantillonnage. Toutes les concentrations sont en  $\mu\text{g.m}^{-3}$

## Résultats

Les résultats présentés dans la Figure 3 concernent des prélèvements d'aérosols ayant eu lieu sur des sites où une mesure de  $\text{PM}_{10}$  par FDMS était disponible. Sur le plan des observations, une étude plus précise au cas par cas des différents épisodes est proposée dans le paragraphe 2.3. Il est essentiel de noter en premier lieu que les différences observées entre écarts et masses de nitrate d'ammonium sont dans tous les cas explicables et cohérentes avec des pertes lors du prélèvement. Il est toutefois possible que d'autres espèces semi-volatiles, tels que des composés organiques, soient à l'origine des différences positives ou négatives observées. Malgré cela, on note de manière générale, que les masses de nitrate d'ammonium expliquent presque systématiquement une grande partie des écarts observés. Ces observations confirment, certes ponctuellement, mais sur des phénomènes de grande ampleur que la contribution du nitrate d'ammonium à la masse des  $\text{PM}_{10}$  peut être de l'ordre de 50%.



*Figure 4 : Evolution à Troyes et Reims sur le mois de mars des écarts mesurés à Chalons en Champagne, des concentrations en PM<sub>10</sub> (ajustées à partir d'écarts mesurés à Châlons-en-Champagne), et des concentrations en nitrate d'ammonium à Troyes et Reims. Source : E. Khol-Drab, Atmo Champagne Ardenne*

La Figure 4 présente les mesures de nitrate d'ammonium en région Champagne Ardenne. Le site de référence est Châlons-en-champagne, et les filtres analysés ont été collectés sur une semaine à Troyes et Reims (distant resp. d'environ 80 et 50 km du site de référence). Là encore, et même si les pics sont lissés par le caractère hebdomadaire des prélèvements, les mesures de nitrate d'ammonium à Reims et Troyes sont tout à fait cohérentes avec les écarts mesurés à Châlons-en-Champagne. De plus, et bien que réalisées sur des pas de temps légèrement décalés, les résultats montrent une cohérence remarquable malgré une distance entre les sites de prélèvement de près de 120 km.

### **Conclusion**

Sur 6 sites concernés par les pics de PM10 observés en mars et avril, des échantillons ont pu être "détournés" de leur usage initial, et analysés pour connaître leur composition en nitrate et ammonium. De manière quasi systématique, l'écart mesuré entre TEOM-FDMS et TEOM 50°C peut être expliqué en première approximation par la concentration en nitrate d'ammonium.

## 2.2.2 RESULTATS OBTENUS DANS LE CADRE DE MERA

### *Méthode*

Le dispositif MERA, coordonné et financé par l'ADEME avec l'appui du Laboratoire Chimie Environnement de l'Ecole des Mines de Douai, est constitué de 10 stations rurales éloignées de toute source de pollution locale urbaine ou industrielle. Deux de ces stations, Peyrusse Vieille dans le Gers, et Revin dans les Ardennes, placées sous la gestion locale d'ORAMIP et d'ATMO CHAMPAGNE ARDENNE respectivement, disposent d'un système de collecte sur filtres des espèces soufrées, nitrées et ammoniacuées. Le prélèvement est journalier et réalisé à raison de deux jours par semaine le lundi et le jeudi de 9hTU à 9hTU le lendemain. Le système de prélèvement est un boîtier filterpack constitué de trois filtres : un filtre à particules et deux filtres imprégnés l'un pour les espèces acides et le second pour l'ammoniac. Ce système est spécifiquement utilisé sur les sites français EMEP, et donne accès à la somme des concentrations en ammoniac et ammonium particulaire ( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{p}$ ) ainsi que la somme en acide nitrique et nitrate particulaire ( $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3\text{p}$ ).

De plus, durant la période des épisodes de particules identifiés précédemment, une campagne de mesure était organisée à Revin dans les Ardennes mettant en œuvre 3 appareils déjà cités : un préleveur de particules haut débit DA80 permettant de donner les teneurs en  $\text{PM}_{10}$  par la méthode de référence gravimétrique, un TEOM 50°C et un TEOM-FDMS. Les résultats journaliers validés des mesures réalisées de janvier à mi-avril et des mesures horaires centrées sur les 2 périodes du 15 mars et du 29 mars sont présentés et discutés.

### *Résultats*

L'examen des résultats (figure 6) confirme bien les épisodes particuliers des 15 et 29 mars 2007 notamment à Revin, le pic du 29 mars étant peu décelé au site du sud-ouest. On peut aussi remarquer que ces événements ne sont pas uniques puisque certains pics apparaissent aussi à d'autres dates. Cet épisode particulaire est particulièrement marqué à Revin avec 9,02 et 7,29  $\mu\text{gN}/\text{m}^3$  en composés ammoniacués et nitrés respectivement sachant que les maxima en espèces ammoniacuées enregistrés les années précédentes atteignaient 5,2, 6,3 et 8,6  $\mu\text{gN}/\text{m}^3$  en 2004, 2005 et 2006 respectivement, pour les espèces nitrées ils n'atteignaient que 2,4 et 3,5 pour 2005 et 2006 (pas de mesure en 2004).

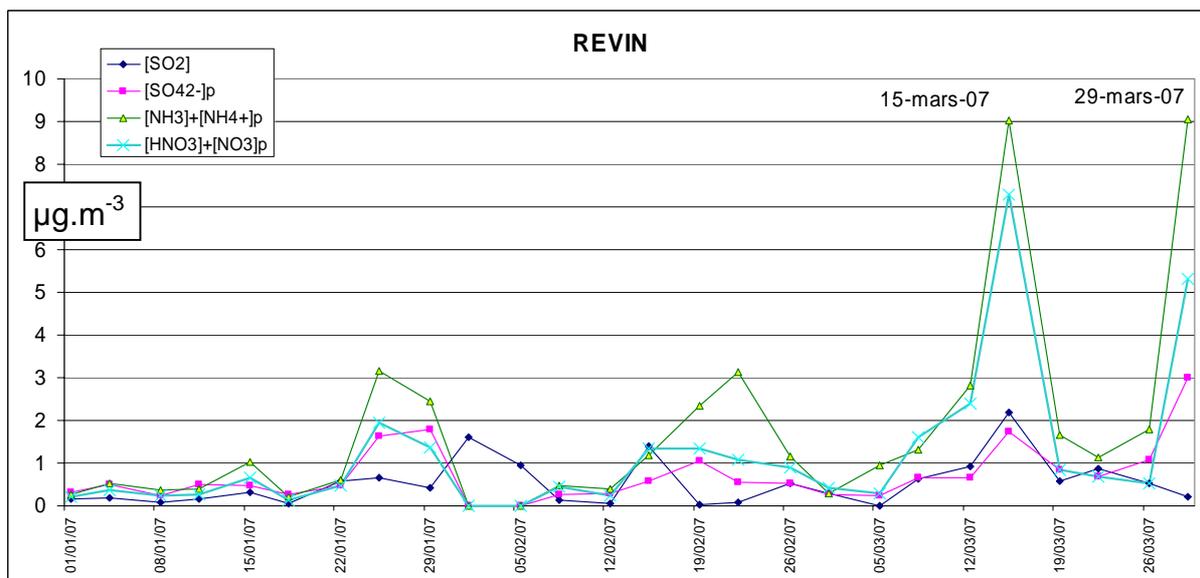
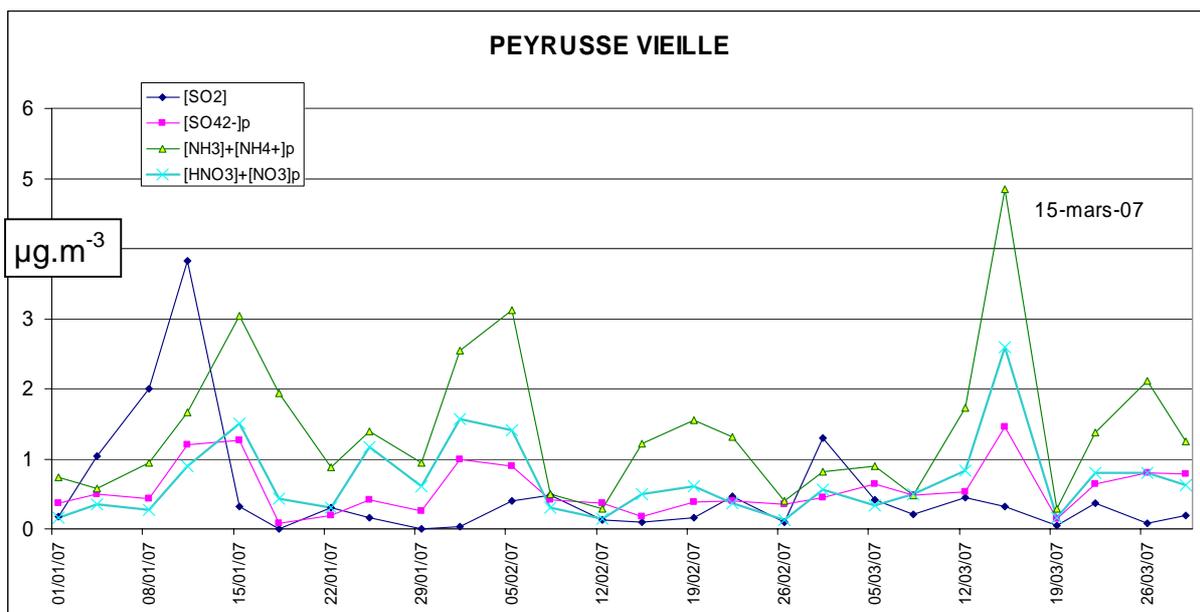


Figure 5 : Concentrations en espèces sulfurées, ammoniaquées et nitrées mesurées par filterpack à Revin (Ardennes) et Peyrusse Vieille de janvier à avril 2007 (P.Coddeville, EMD)

En outre les mesures de PM<sub>10</sub> réalisées à Revin avec les trois équipements montrent clairement les épisodes en PM<sub>10</sub> observés durant le premier trimestre 2007 (Figure 6). Ces épisodes semblent présenter des typologies différentes puisque le 18 février les 3 appareils montrent une pointe, moins marquée avec le TEOM 50°C. Pour les deux épisodes des 15 et 29 mars la différence entre le TEOM 50°C et les deux autres équipements est plus marquée mettant en avant une fraction volatile plus importante et notamment en nitrate d'ammonium comme le confirment les résultats chimiques des mesures par filterpack sur ce même site (Figure 5). Conformément à ce qui a été observé à partir des données fournies par les AASQA, l'examen de l'écart entre TEOM 50°C et TEOM-FDMS montre que la fraction volatile des PM<sub>10</sub> contribue pour une large part aux teneurs élevées sur les épisodes identifiés, notamment le 15 mars 2007.

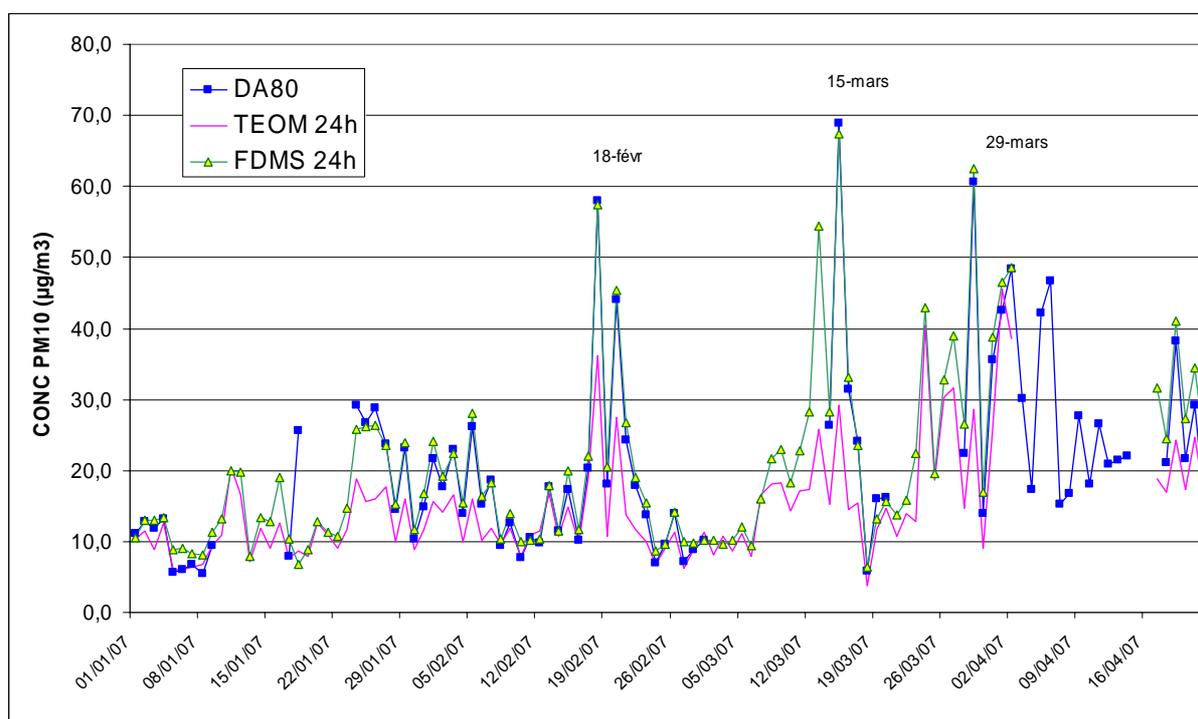


Figure 6 : Concentrations journalières en PM<sub>10</sub> relevées à Revin (Ardennes) par DA80, TEOM et TEOM-FDMS au premier trimestre 2007 (P.Coddeville, EMD)

### 2.2.3 EXEMPLE DE COHERENCE SPATIALE ET TEMPORELLE DE L'AJUSTEMENT

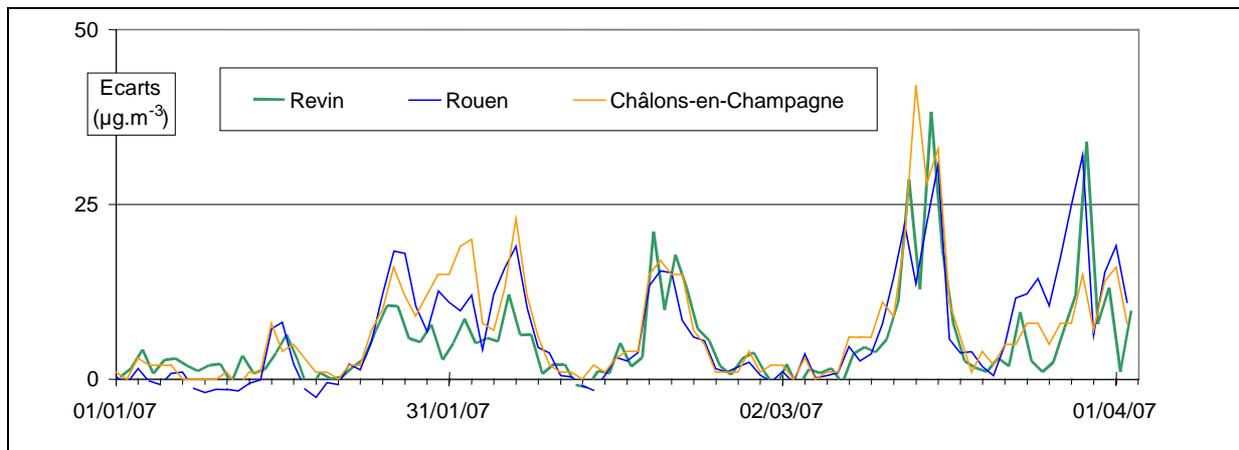


Figure 7 : Evolution des écarts journaliers mesurés à Rouen et Châlons-en-Champagne (soit deux sites urbains) et Revin (site rural) sur la période du 1<sup>er</sup> janvier au 2 avril 2007.

La cohérence temporelle et spatiale de la fraction volatile des PM<sub>10</sub>, qui est l'hypothèse principale sur laquelle repose le système d'ajustement des données PM<sub>10</sub> en France, est testée sur l'exemple ci-dessous. La Figure 7 montre l'évolution des écarts journaliers mesurés sur deux sites urbains, Rouen et Châlons-en-Champagne, et le site rural de Revin. Ces écarts évoluent là encore de manière très corrélée, et cet exemple contribue à confirmer l'hypothèse précédemment évoquée, certes ponctuellement, mais avec un point fort qui est ici la cohérence des écarts entre des sites urbains et un site rural. Là encore, un travail exhaustif et affiné devra être réalisé sur la base d'un bilan annuel, mais cet exemple à valeur de test montre un résultat positif.

### 2.3 ETUDE DES EPISODES AU CAS PAR CAS

Trois "principaux" épisodes ont donc été observés en Mars et Avril 2007 en France, ces épisodes s'étalent sur quelques jours autour des dates mentionnées ci-dessous :

1. Le 15 Mars 2007
2. Du 25 au 29 Mars 2007
3. le 15 Avril 2007

Ces épisodes sont discutés plus en détail ci-après.

### ***Episode du 15 Mars 2007***

De fortes concentrations sont observées sur un axe Bordeaux-Lyon avec des valeurs dépassant  $100 \mu\text{g.m}^{-3}$  sur les stations urbaines de Lyon (Figure 1). Un vaste anticyclone se prolongeant des Açores jusqu'à l'Est de l'Europe engendre un temps très stable sur la France avec des températures particulièrement douces proches de  $20^\circ\text{C}$  à Bordeaux dans l'après-midi. La première quinzaine de Mars montre des températures supérieures aux normales saisonnières. Des écarts de  $15$  à  $20^\circ\text{C}$  sont parfois observés entre le matin et l'après-midi. Les analyses sur un filtre prélevé à Lyon le 15 mars montre une très forte concentration des  $\text{PM}_{10}$  en nitrate d'ammonium (environ  $60 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) expliquant complètement l'écart mesuré entre TEOM-FDMS et TEOM  $50^\circ\text{C}$ , soit  $62.8 \mu\text{g.m}^{-3}$  sur la même période (Figure 3). L'épisode a aussi touché, de manière sensiblement moins marquée, les régions plus au nord de la France, comme le montre les observations sur des sites urbains (Figure 1), et sur le site de Revin (Figure 7). Là aussi, on observe des écarts importants, très cohérents sur le site de Revin avec la contribution du nitrate d'ammonium (voir paragraphe 2.2).

### ***Episode du 25 au 29 Mars 2007***

Le Nord et la Picardie sont soumis à de fortes concentrations de  $\text{PM}_{10}$ , variant de  $60$  à  $120 \mu\text{g/m}^3$ . Une dépression se creuse dans la journée du 29 sur le Nord de la France. Le temps est tout de même stable avec des brouillards persistants et une température maximale proche de  $10^\circ\text{C}$ . Cet épisode très intense peut se décomposer en deux parties bien distinctes : les mesures TEOM-FDMS et Écarts (Figure 1) à Gravelines montrent que le 25 mars, la fraction volatile est minoritaire ( $24 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour  $99 \mu\text{g.m}^{-3}$  de  $\text{PM}_{10}$ ), et devient majoritaire les jours suivants (avec un écart maximum de  $70 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour  $108 \mu\text{g.m}^{-3}$  de  $\text{PM}_{10}$  mesurés le 29 mars). Le faible écart mesuré le 25 mars à Gravelines est en accord avec l'analyse chimique réalisée sur des aérosols prélevés les 25 et 26 mars sur ce site, avec une contribution très faible du nitrate d'ammonium (Figure 3). Ces remarques sont similaires pour les observations réalisées sur le site rural de Revin (voir paragraphe 2.2) : la fraction volatile et la contribution du nitrate d'ammonium le 26 mars sont faibles, et deviennent très élevées le 29.

Le calcul de rétro-trajectoire pour cette journée indique que la masse d'air, en provenance d'Afrique du Nord, a ensuite transité par l'Europe de l'Est. Une forte charge de poussières Sahariennes est donc possible. Toutefois, les éléments minéraux tels que le calcium contenu dans cet aérosol semblent être présents en plus faible proportion que lors d'épisodes déjà observés en France (Aymoz et al., 2004). En revanche, une simulation à plus grande échelle montre la présence d'un panache de poussières désertiques de la Scandinavie au Nord de la France le 24 Mars 2007 (Figure 8). La rétro trajectoire du 29 mars en Figure 9 montre une masse d'air provenant du Sud de l'Angleterre, la Belgique, les Pays-Bas et l'Allemagne avant d'arriver sur le Nord de la France. La masse d'air d'origine saharienne a donc pu se charger en particules lors de son trajet.

Finalement, il semble donc que cet épisode soit relativement complexe, et composé d'une première partie d'origine possiblement Saharienne où la fraction volatile est relativement faible, suivie d'une partie où les PM<sub>10</sub> comportent une fraction volatile forte largement en lien avec le nitrate d'ammonium.

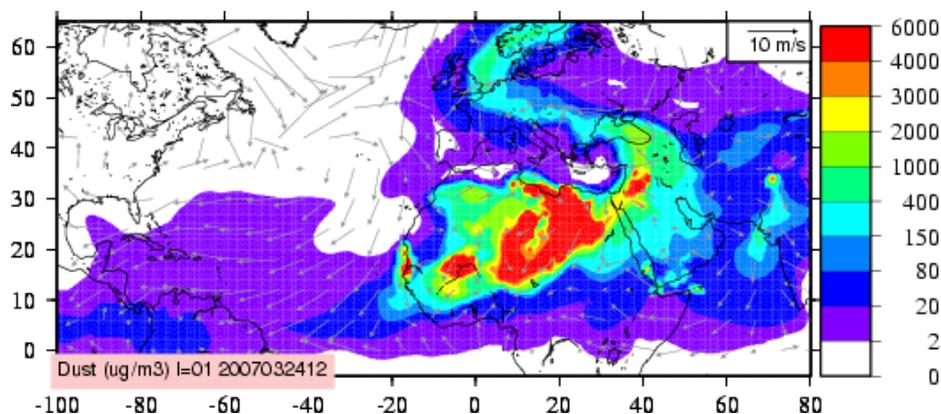


Figure 8 : Concentration en poussières désertiques le 24 Mars 2007 à 12 h UTC – Simulation avec le modèle CHIMERE-dust (L. Menut : LMD/IPSL)

### **Episode du 15 Avril 2007**

Sur un très large quart Nord-Ouest de la France, en Normandie, Centre, Ile-de-France, Picardie et Nord de très fortes concentrations sont observées de l'ordre de 70 à 110 µg.m<sup>-3</sup>. La température approche 27°C à Paris (température min. de 15°C), cette journée conclut une première quinzaine d'Avril exceptionnellement chaude pour la saison sur la France et ses pays voisins, 30°C sont atteints en Belgique. La masse d'air provenant de l'Atlantique passe ensuite au dessus de l'Allemagne avant d'arriver en France (Figure 9). Les analyses chimiques réalisées sur des prélèvements d'aérosols au Havre et à Rouen montrent que le nitrate d'ammonium peut expliquer une large part de la fraction volatile (Figure 3).



## 2.4 CONCENTRATIONS ET ORIGINES DU NITRATE D'AMMONIUM EN EUROPE : GENERALITES

Etant donné que le nitrate d'ammonium semble être à l'origine d'une grande partie des écarts observés entre TEOM-FDMS et TEOM 50°C, ce paragraphe rappelle succinctement quelques généralités sur la connaissance actuelle (et ses limites) du cycle atmosphérique de cette espèce.

Le nitrate d'ammonium présent sous forme particulaire est une espèce secondaire, c'est à dire qu'il n'est jamais émis directement dans l'atmosphère. Il est formé dans l'atmosphère à partir des précurseurs gazeux que sont l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) (Delmas et al., 2005).

Les sources de  $\text{NH}_3$  sont très principalement liées à l'agriculture.  $\text{HNO}_3$  est quant à lui formé dans l'atmosphère à partir de l'oxydation des  $\text{NO}_x$ , eux même principalement émis lors des processus de combustion, mais aussi à partir des sols engraisés. Schématiquement, les  $\text{NO}_x$  sont rapidement convertis en  $\text{HNO}_3$  dans l'atmosphère ; ensuite, ils peuvent être lessivés rapidement en cas d'épisode pluvieux ( $\text{HNO}_3$  est très soluble dans l'eau), soit réagir avec une surface d'aérosol disponible, et former, en présence notamment d'ammoniac, du nitrate particulaire. Le nitrate d'ammonium peut ensuite soit être lessivé avec l'aérosol, soit se ré-évaporer tout ou partie quand la température augmente (Delmas et al., 2005). Un point beaucoup plus précis sur les sources de  $\text{NO}_x$  et de  $\text{NH}_3$  pouvant expliquer les concentrations observées lors des épisodes de mars et avril 2007 est proposé dans le paragraphe 3.3.

Du fait de son caractère semi-volatil, le nitrate d'ammonium sous forme particulaire reste une espèce difficile à quantifier (Shaap et al., 2004). Des estimations récentes (Putaud et al., 2004) montrent que le nitrate d'ammonium représenterait de l'ordre de 10 à 20 % de la masse des  $\text{PM}_{10}$  en moyenne sur différents sites en Europe, et devient souvent le composant majoritaire des  $\text{PM}_{10}$  en cas de concentration en  $\text{PM}_{10}$  supérieure à  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Les auteurs de cette étude d'envergure en Europe soulignent en conclusion que le manque de données concernant la composition chimique des  $\text{PM}_{10}$  est encore extrêmement important, tant au niveau des variations saisonnières que des variations temporelles.

### 3. MODELISATION DES EPISODES DE PARTICULES

Dans ce chapitre, le comportement du modèle CHIMERE (intégré dans le système Prév'Air) quant aux 3 épisodes décrits dans le paragraphe 2.3 est analysé. Les concentrations en nitrate d'ammonium modélisées montrent une sous-estimation par rapport aux mesures. Aussi, un bilan est proposé pour expliquer le comportement général du modèle, et des hypothèses sont testées pour interpréter ces sous-estimations.

#### 3.1 COMPORTEMENT DE CHIMERE LORS DES EPISODES PARTICULAIRES

L'analyse des cartes de prévisions PREV'AIR à J+0 montre clairement une sous-estimation des concentrations de PM<sub>10</sub> observées, d'un facteur 2 au moins (Figure 10). Les structures sont néanmoins bien reproduites pour les journées du 29/03 et du 15/04. L'épisode du 15/03 qui a touché les régions du Bordelais au Lyonnais n'a pas été prévu. Le modèle CHIMERE utilisé dans le cadre de PREV'AIR fonctionne à une résolution horizontale de 0.5° (≅ 50 km).

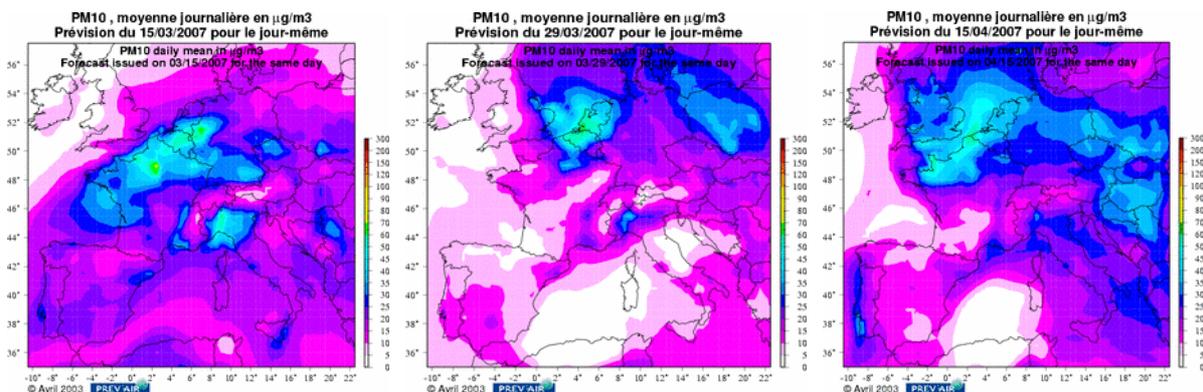


Figure 10 : Concentrations en PM<sub>10</sub> les 15/03, 29/03 et 15/04 prévues par le système PREV'AIR

Dans la suite de cette note, seuls les épisodes montrant des fractions volatiles très élevées (de 40 à 70 µg.m<sup>-3</sup> en moyenne journalière) seront discutés. La discussion portera sur la compréhension de la genèse de ces épisodes, et sur l'enseignement que l'on peut en tirer grâce aux outils de modélisation.

#### 3.2 MODELISATION DES EPISODES DE PARTICULES AVEC CHIMERE

##### 3.2.1 PERFORMANCES CONNUES DU MODELE CHIMERE

Il est connu que l'ensemble des modèles de qualité de l'air sous-estime les concentrations massiques en PM<sub>10</sub>. D'une part, certaines sources sont manquantes, notamment les particules primaires et secondaires biogéniques, d'autre part, certaines réactions chimiques et processus physiques ne sont pas pris en compte. Néanmoins, pour les trois principaux composés inorganiques secondaires (sulfate, ammonium et nitrate), les modèles sont bien validés par les observations disponibles.

	Corrélation [0 – 1]	Concentration modélisée ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Concentration observée ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Biais ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Nombre d'obs.
<b>NH4</b>	0.56	2.26	2.14	0.12	468
<b>NO3</b>	0.59	2.18	2.95	-0.77	1281

Tableau 1 : Comparaison de CHIMERE avec les observations EMEP. Statistiques du modèle pour la période du 1<sup>er</sup> Janvier au 1<sup>er</sup> Mai 2003.

Le Tableau 1 montre les performances du modèle de qualité de l'air CHIMERE. Le biais représente la différence entre les concentrations moyennes observées sur des stations EMEP (le plus généralement des sites de fond ruraux) et modélisées par CHIMERE sur la période du 1<sup>er</sup> au 31 mai 2007. Un très léger biais positif pour l'ammonium est observé et un biais négatif pour les nitrates qui s'explique par le fait que certaines réactions de formation de nitrate sous formes de nitrate de calcium, nitrate de sodium et nitrate de magnésium, ne sont pas prises en compte par le modèle. CHIMERE ne sous estime donc pas systématiquement le nitrate d'ammonium.

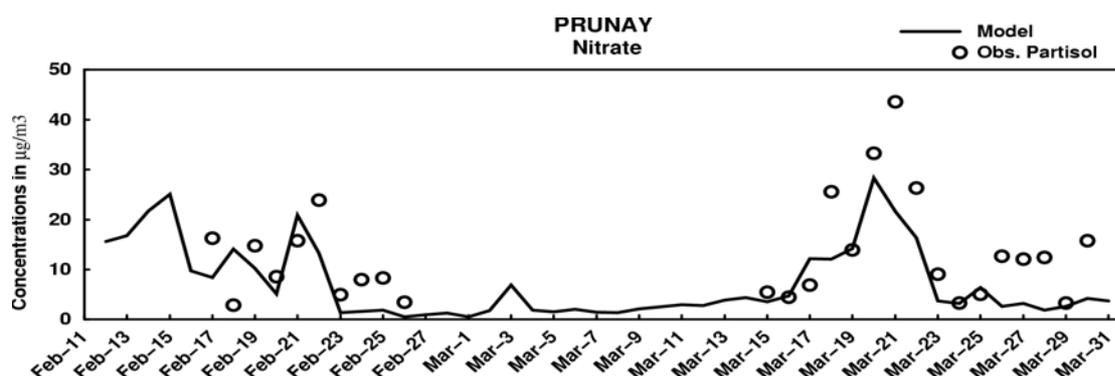


Figure 11 : Concentrations de nitrate durant les épisodes de Mars et Avril 2003 – Simulations par CHIMERE et observations à Prunay (Ile-de-France).

Cependant, il avait été déjà noté (Bessagnet et al., 2005) une sous-estimation des concentrations en nitrate durant deux épisodes de PM<sub>10</sub> en Mars et Avril 2003 sur un site en Ile-de-France (Figure 11). Il est donc à ce stade possible que le modèle sous-estime ponctuellement les pics de concentrations en nitrate d'ammonium sans que cela n'influence notablement les statistiques d'erreur habituellement présentées.

### 3.2.2 COMPORTEMENT DU MODELE CHIMERE PAR RAPPORTS AUX AUTRES MODELES

Le modèle CHIMERE a été très souvent comparé à d'autres modèles Européens lors d'études menées dans le cadre de EMEP ([www.emep.int](http://www.emep.int)). Les exercices EURODELTA et CITYDELTA ont fait une large place à la validation des modèles avec les observations et à l'intercomparaison des modèles participants entre eux.

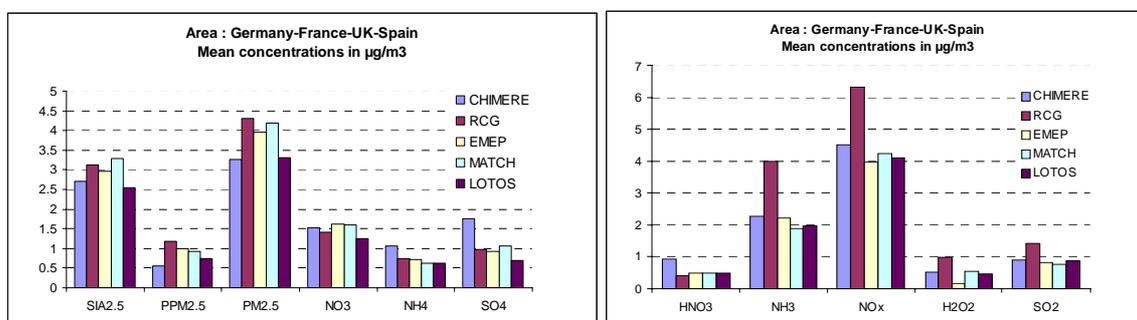


Figure 12 : Comparaison de CHIMERE avec d'autres modèles Européens pour l'année 1999<sup>1</sup> - Moyenne annuelle sur une aire couvrant la France, l'Allemagne, le Royaume Uni et l'Espagne.

Il est à noter en Figure 12 que CHIMERE donne des résultats très proches des autres modèles excepté pour les concentrations de sulfates et de particules primaires. Les concentrations en nitrates sont en moyenne très proches de celles données par les autres modèles Européens. CHIMERE affiche des concentrations d'acide nitrique supérieures aux autres puisque les réactions de formation de nitrates de calcium et de sodium ne sont pas prises en compte. Cette forme de nitrate est très stable et ne fait pas partie de la fraction volatile comme le nitrate d'ammonium.

### 3.3 LES EMISSIONS DE COMPOSES AZOTES

<sup>1</sup> SIA représente les espèces inorganiques secondaires, PPM sont les espèces primaires.

Même si les modèles semblent indiquer un bon accord général des concentrations de nitrate et d'ammonium avec les mesures disponibles, les statistiques présentées précédemment peuvent masquer une sous estimation des pics pris individuellement. Une hypothèse serait que les émissions des précurseurs lors des épisodes étudiés sont très largement sous-estimées et/ou mal réparties dans le temps.

Les deux principaux composés azotés émis sont les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) et l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). Les oxydes d'azote sont principalement émis par le trafic routier, les industries et par tous les procédés de combustion. Il existe cependant une source d'origine agricole de  $\text{NO}_x$ . En effet, la dégradation par les bactéries des engrais est une source bien connue et quantifiable (Bouwman et al. 2002). La méthode utilisée dans CHIMERE est celle développée par Stohl et al. (1996), celle-ci tend à sous-estimer les émissions au printemps. Un des paramètres clé de ces émissions est la température du sol et les pratiques d'épandage.

L'ammoniac est essentiellement émis par le secteur agricole, 96% selon les données fournies par EMEP en 2004. La France, l'Allemagne, la Belgique, l'Italie et les Pays-Bas sont les principaux pays émetteurs de  $\text{NH}_3$  (Figure 13).

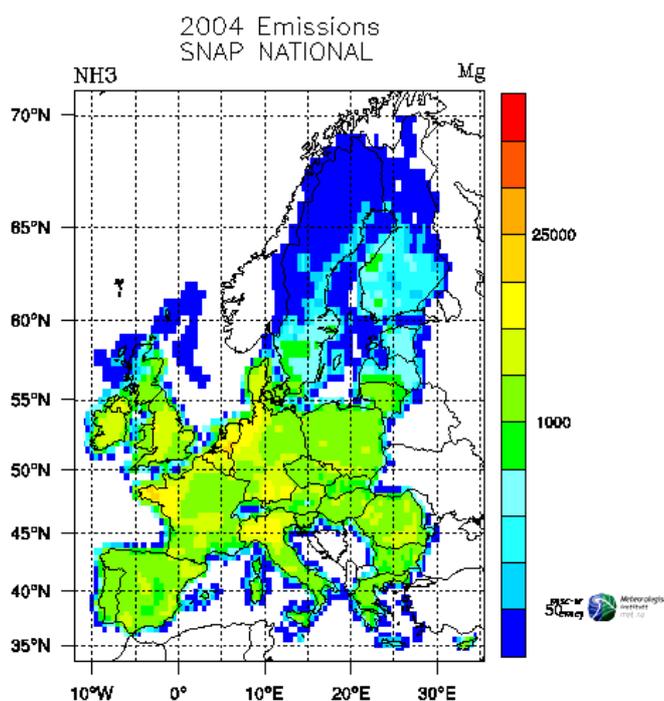


Figure 13 : Carte des émissions de  $\text{NH}_3$  en Europe ( $\text{kT/an}$ ) en 2004 ( [www.emep.int](http://www.emep.int) )

L'élevage, les épandages d'engrais organiques, minéraux et organo-minéraux constituent les principales sources agricoles d'ammoniac. Parmi les engrais les plus utilisés, notons l'urée  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , le sulfate d'ammoniac  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , l'ammonitrate  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , les superphosphates et le chlorure de potassium. Nombre de ces engrais sont à base d'ammoniac, absorbé par les sols après leur application. Cette absorption est favorisée par une légère pluie, si elle n'est pas trop importante pour éviter le lessivage des sols. L'ammonium  $(\text{NH}_4^+)$  ainsi présent dans les sols est en équilibre avec l'ammoniac, et peut se volatiliser très rapidement sous l'effet de la température ou d'un pH élevé du sol. Le cycle de l'azote dans le cas de l'urée est présenté en Figure 14 (Jones et al, 2007).

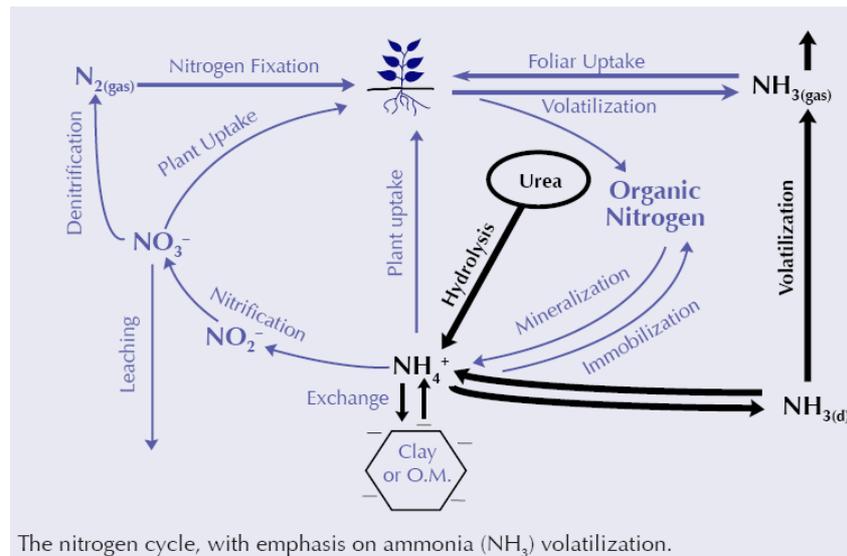


Figure 14 : Le cycle de l'azote pour l'urée

Un schéma de réaction de l'urée dans le sol est proposé en Figure 15. L'urée est dans un premier temps dissociée en ammonium et carbonates en consommant des protons, le milieu tend à devenir temporairement plus basique (Eqn. 1). L'ammonium est converti en ammoniac aqueux (Eqn. 2) en libérant à nouveau un proton et peut se volatiliser si les conditions thermodynamique sont favorables (Eqn. 3). Le calcium permet d'abaisser le pH des sols mais aussi de « stocker » l'ammonium permettant de réduire son potentiel de volatilisation.

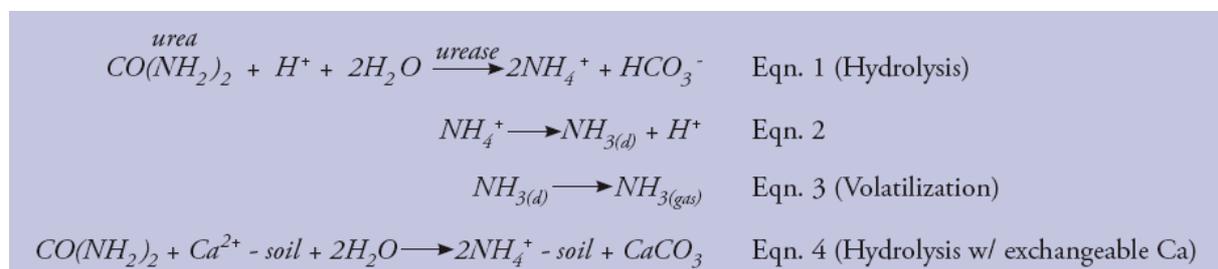


Figure 15 : Schéma simplifié de réaction de l'urée dans le sol

Les effets combinés de la température et du pH du sol sont illustrés en Figure 16. L'effet du pH est très marqué à partir d'un pH 8. La température augmente sensiblement la concentration d'ammoniaque dissout dans le sol, qui peut alors se volatiliser. Des travaux récents (Liu et al., 2006) ont montré que la volatilisation de l'ammoniaque était très fortement accrue lorsque la température était élevée lors de l'épandage.

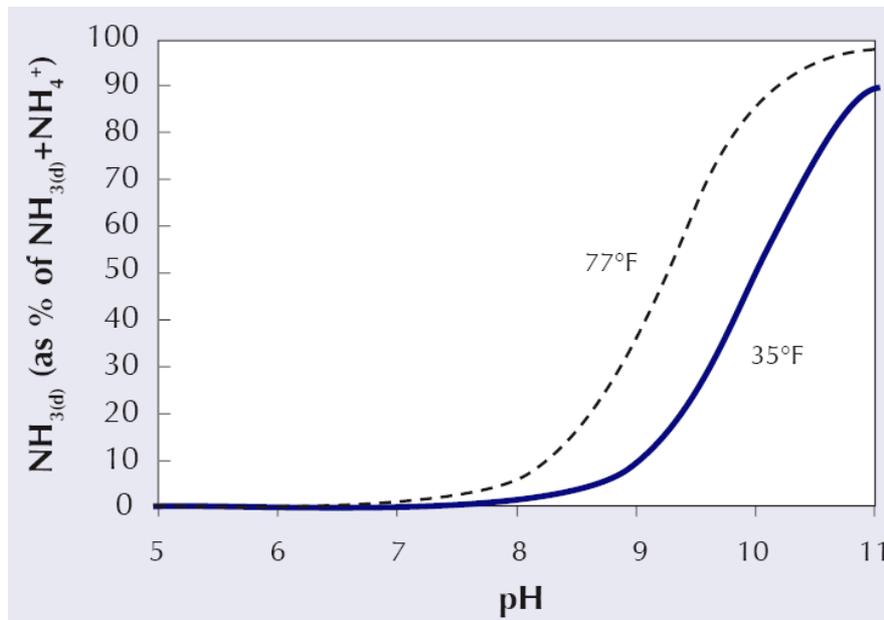


Figure 16 : Effet du pH et de la température sur le ratio  $(NH_3)_{dissout} / ((NH_3)_{dissout} + NH_4^+)$

Les émissions d'ammoniac dans l'atmosphère dépendent donc fortement de différents paramètres :

- la météorologie : température et humidité de l'air et du sol, vitesse du vent
- la nature des engrais
- la nature des sols, qui conditionne le pH
- les pratiques agricoles

Dans les inventaires d'émissions utilisés par les modèles de qualité de l'air, le flux d'ammoniac émis est généralement donné en « masse émise par an ». Cette valeur est ensuite ramenée à une quantité émise par heure grâce à des clés de répartition temporelle mensuelles et horaires. Ces profils prennent en compte les paramètres précédents mais ne représentent que des profils moyens, ils ne peuvent représenter convenablement les émissions « instantanées » lorsque les paramètres dont dépendent les émissions s'écartent fortement de leur valeur moyenne. Il existe de nombreux modèles d'émission d'ammoniac rapportés par EPA (2004), néanmoins ils ne sont généralement pas couplés directement avec les modèles de qualité de l'air. La Figure 17 montre clairement le maximum d'émission en Mars, Avril et Mai lors de l'épandage d'engrais chimique dans le profil d'émission utilisé par le modèle CMAQ aux Etats-Unis (Gilliland et al., 2006).

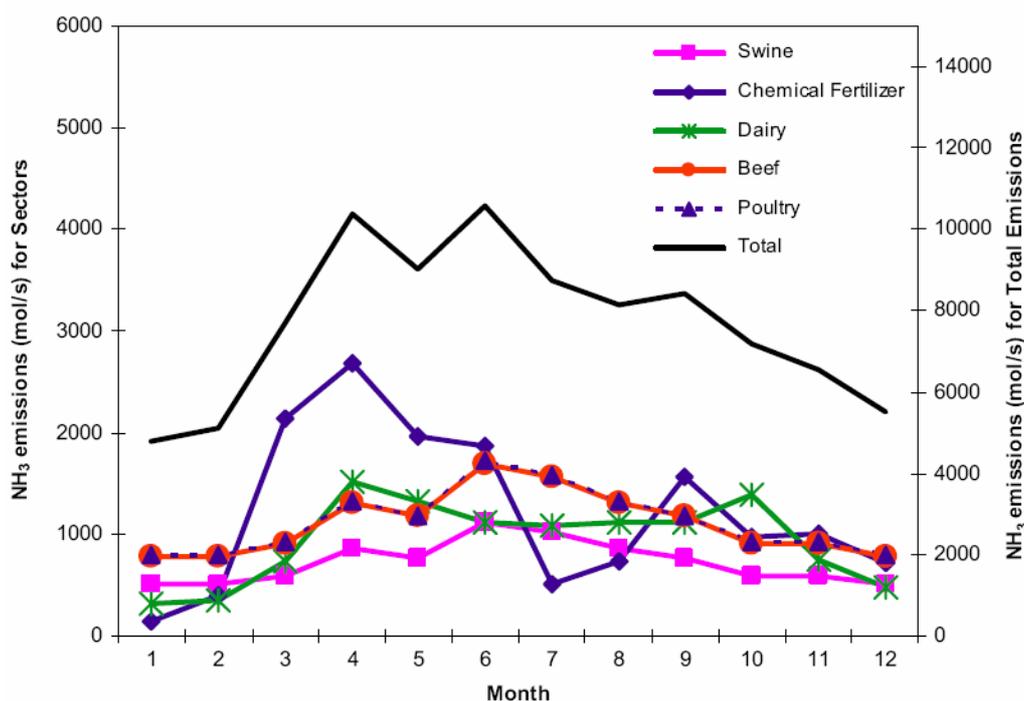


Figure 17 : Emissions de NH<sub>3</sub> utilisé par le modèle CMAQ (US/EPA) par typologie d'émission

Ces considérations pourraient expliquer un écart important entre les concentrations simulées avec les émissions prises en compte par le modèle CHIMERE (qui n'ont vraisemblablement pas les bons profils temporels) et les observations, notamment lors des épisodes de PM<sub>10</sub> au printemps 2007 lorsque la température a été particulièrement élevée en France ou dans les pays voisins.

### 3.4 ETUDE DE SENSIBILITE DU MODELE CHIMERE

#### 3.4.1 SENSIBILITE DU MODELE CHIMERE AUX EMISSIONS AZOTEES

La crédibilité de l'hypothèse d'une sous estimation des émissions azotées en entrée du modèle CHIMERE doit s'appuyer sur une sensibilité du modèle à ces émissions. Afin de tester ce paramètre, les émissions d'ammoniac seules ont été multipliées par 10. Le résultat n'a pas montré une grande sensibilité du modèle, l'acide nitrique devenant rapidement en défaut pour former du nitrate d'ammonium. La source d'acide nitrique étant l'oxydation des oxydes d'azote (NO+NO<sub>2</sub>), les émissions de NO issues de l'agriculture ont été aussi multipliées par 10. Dans la Figure 18, nous constatons que CHIMERE est sensible à cette augmentation des émissions, les concentrations en PM<sub>10</sub> sont multipliées par 2 à 3, ceci étant dû à une forte augmentation du nitrate d'ammonium.

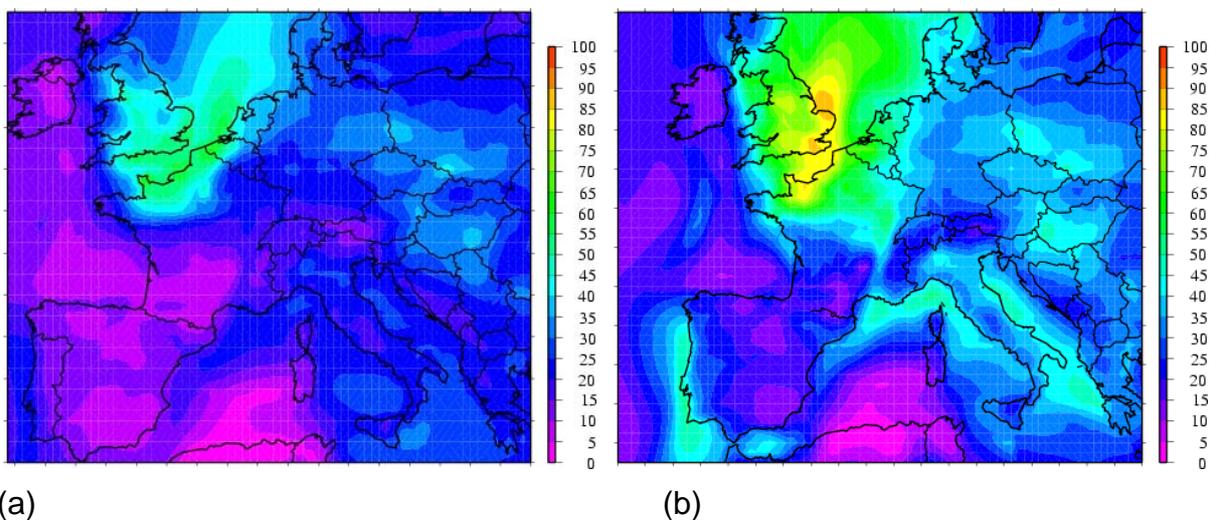


Figure 18 : Concentration de  $PM_{10}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) simulée par CHIMERE le 15 Avril 2003, a) simulation en configuration PREVAIR et b) avec des émissions de NO et  $NH_3$  multipliées par 10.

### 3.4.2 SENSIBILITE DU MODELE CHIMERE A LA RESOLUTION SPATIALE

Un autre test a permis de mettre en évidence l'influence de la résolution spatiale sur le champ de concentrations de  $PM_{10}$  lors du passage de 50 km à 10 km de résolution. On voit nettement sur la Figure 19 l'apparition de structures différentes de fortes concentrations en Bretagne et Normandie où les émissions d'ammoniac sont plus élevées.

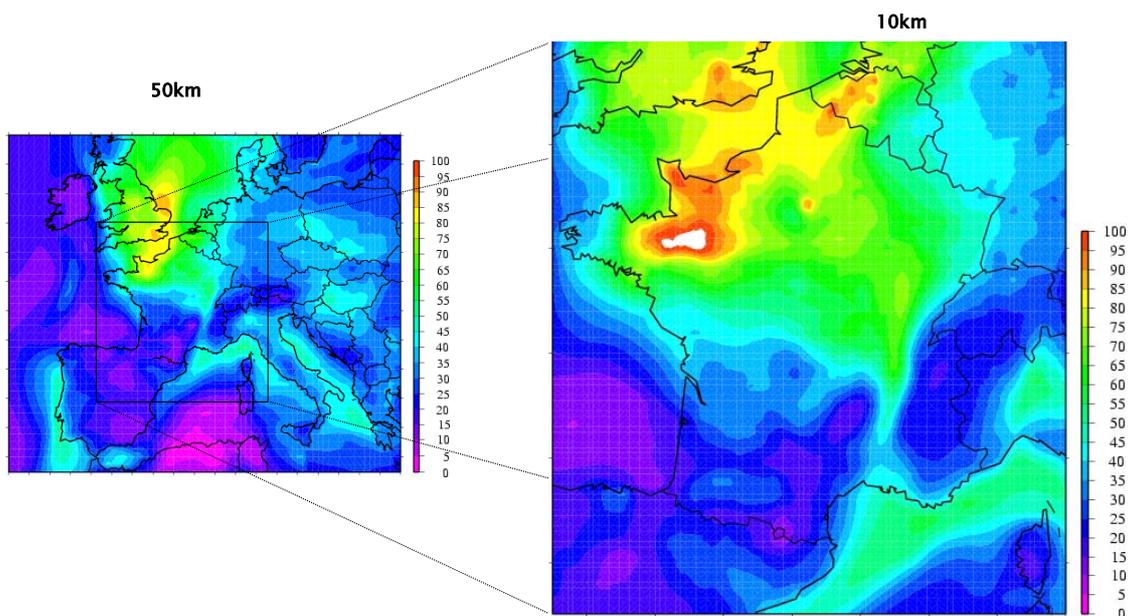


Figure 19 : Influence de la résolution sur le champ de concentration de  $PM_{10}$  : passage de 50 km à 10 km de résolution

## **4. CONCLUSION**

Depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2007, le dispositif de surveillance des PM<sub>10</sub> en France a évolué, de façon à prendre en compte la fraction volatile des particules. Un bilan préliminaire et partiel, sur les premiers mois de surveillance des PM<sub>10</sub> dans cette nouvelle configuration, montre de faibles concentrations sur les mois d'hiver, suivies de très importants pics de particules au printemps.

Plus précisément, la période janvier-février 2007 a été marquée par des concentrations en PM<sub>10</sub> peu élevées pour la saison. La fraction volatile est également faible. Les conditions météorologiques, relativement douces pour cette période, sont probablement à l'origine de ces observations vraisemblablement inhabituelles.

La période mars-avril 2007, en revanche, a été marquée par de très importants pics de PM<sub>10</sub>. Une vaste région allant de la Bretagne au Nord, le Centre, ainsi qu'une zone s'étirant du Lyonnais au Bordelais ont été soumis à des épisodes intenses. Cette période est caractérisée par une situation météorologique stable et ensoleillée. Les concentrations observées, plus élevées que la normale à cette période de l'année, ont suscité une forte demande de compréhension, à la fois du dispositif de surveillance de la qualité de l'air, mais aussi du public. Un travail spécifique de l'ensemble des acteurs a donc été immédiatement engagé, à la fois sur le plan expérimental et sur celui de la modélisation.

Les résultats expérimentaux montrent que, pour la plupart des pics étudiés, la fraction volatile est généralement supérieure à la fraction non-volatile, et représente dans un cas extrême 70  $\mu\text{g.m}^{-3}$  sur 110  $\mu\text{g.m}^{-3}$  de PM<sub>10</sub> à Gravelines le 29 mars 2007. Ces épisodes auraient donc été très largement sous-estimés avec les techniques de mesure utilisées jusqu'à fin 2006, et par l'utilisation d'un facteur (même fixé à 1.5), comme préconisé par la directive de 1999 et mis en œuvre dans plusieurs pays d'Europe. Des analyses chimiques ont permis de mettre en évidence la présence prépondérante du nitrate d'ammonium dans la plupart des cas, expliquant ponctuellement les larges fractions volatiles mesurées. Toutefois, ces mesures chimiques ont été réalisées sur un nombre limité d'échantillons, et les analyses montrent que l'un des épisodes est probablement lié à un vent de sable d'origine Saharienne. Ceci met en évidence la complexité et la variabilité dans le temps des origines des pics de pollution particulaire, et qu'elles ne peuvent être déduites de la seule mesure de concentration massique de PM<sub>10</sub>.

Un autre résultat important concerne l'hypothèse de cohérence régionale de l'ajustement utilisé sur les mesures par TEOM 50°C. Ce bilan préliminaire montre que cette hypothèse est ponctuellement confirmée en situation normale et en situation de fortes concentrations et d'ajustement élevé. La tendance observée ici sur quelques exemples devra toutefois être analysée dans un bilan complet en fin d'année.

Sur le plan de la modélisation, le modèle CHIMERE utilisé dans le système Prév'Air a sous-estimé ces fortes concentrations, et en particulier les concentrations en nitrate d'ammonium. Les émissions d'espèces azotées lors des épandages massifs d'engrais à cette période de l'année, mal prises en compte, pourraient en grande partie expliquer les résultats. La nécessité de reconsidérer dans le modèle la dépendance de ces émissions aux conditions météorologiques (notamment les températures élevées qui favorisent l'évaporation) a été mise en évidence. De plus, les études de sensibilité réalisées ont montré que l'augmentation de la résolution de CHIMERE (10 km depuis le 1<sup>er</sup> Juin 2007, au lieu de 50 km) permettra aussi d'améliorer ses performances.

## 5. RÉFÉRENCES

Aymoz G, Jaffrezo JL, Jacob V, Colomb A, and George C, 2004. Evolution of organic and inorganic components of aerosol during a Saharan dust episode observed in the French Alps. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 3875-3909.

Bessagnet, B., Hodzic, A., Blanchard, O., Lattuati, M., Le Bihan, O., Marfaing, H., Rouïl, L., "Origin of particulate matter pollution episodes in wintertime over the Paris Basin", *Atmos. Environ.*, 39, 6159-6175, 2005.

Blanchard O., "Etude comparative entre le TEOM 1400 et différents préleveurs manuels sur filtre - caractérisation physico-chimique de l'aérosol atmosphérique de Paris". Rapport LCSQA, 52 pp, 2002.

Blanchard O., O. Le Bihan, "Caractérisation de l'aérosol atmosphérique en milieu urbain". Rapport LCSQA, 48 pp, 2003.

Bouwman A. F., Boumans L. J.M., Batjes N. H., Emissions of N<sub>2</sub>O and NO from fertilized fields: Summary of available measurement data. *Global Biogeochemical Cycles*, Vol.16, No. 4, 1058, doi:1029/2001GB001811, 2002.

Delmas R., Mégie G., Peuch V-H., "Physique et chimie de l'atmosphère". Eds Belin, 2005.

EPA, Review of Ammonia Emission Modeling Techniques for Natural Landscapes and Fertilized Soils – Draft. *EPA report*, 2004.

[www.epa.gov/ttn/chief/eiip/techreport/volume03/nh3\\_report\\_0504.pdf](http://www.epa.gov/ttn/chief/eiip/techreport/volume03/nh3_report_0504.pdf)

Gilliland A. B., Appel, K. W., Pinder R. W., Robin, L. D., Seasonal NH<sub>3</sub> emissions for the continental United States : Inverse model estimation and evaluation. *Atmospheric Environment*, 4986-4998, 2006.

Guodong Liu, Yuncong Li, and Ashok Alva, "Differences in the Temperature Quotients of Ammonia Emission on the Fertilized Soils from Florida and Washington". 18th World Congress of Soil Science July 9-15, 2006 - Philadelphia, Pennsylvania, USA.

Jones C. A., Koenig R. T., Ellsworth J. W., Brown B. D., Jackson G. D., "Management of Urea Fertilizer to minimize volatilization". Report of the Montana State University. 2007, <http://www.montana.edu/wwwpb/pubs/EB0173.pdf>.

Le Bihan O., F. Mathé, C. Chambre, P. Bruno, H. Marfaing, "Demonstration of equivalence of PM automated monitoring methods: results of the first measurement campaign on a parisian urban background air quality station", Abstracts of the conference "Particles in Europe", 13-14 june 2006, Antwerp, Belgium, pp. 56-58, 2006.

Le Bihan O., F. Mathé, H. Marfaing, D. Robin, "Practical testing of equivalence demonstration for PM automated monitoring methods : the experience in France », Workshop on Equivalence Methods, JRC Ispra, 2-4th, 2007.

Le Bihan O., Marfaing H., "Utilisation du TEOM/FDMS pour la surveillance des PM - Procédure d'équivalence : TEOM/FDMS PM10 et PM2,5 – Campagne de Bobigny", rapport LCSQA, 27 pp, 2005.

Le Bihan O., Allou G., Aujay R., Fraboulet I., Gilles G., Reynaud M., Robin D., Equivalence d'analyseurs automatiques de particules en suspension dans l'air ambiant - Procédure d'équivalence : TEOM/FDMS PM10 et PM2,5 – Campagne de Marseille", rapport LCSQA, 35 pp, 2006.

Mathé, F., Herbin B., "Equivalence d'analyseurs automatiques de particules en suspension dans l'air ambiant – démonstration de l'équivalence de la jauge radiométrique MP101M-RST d'Environnement SA", rapport LCSQA, 57 pp, 2006.

Putaud JP., Raes F., Van Dingenen R., Brüggemann E., Facchini MC., Decesari S., Fuzzi S., Gehrig R., Hüglin C., Laj P. et al., "A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe", *Atmos. Environ*, 38, 2004, 2579-2595.

Schaap M., Spindler G., Schulz M., Acker K., Maenhaut W., Berner A., Wieprecht W., Streit N., Muller K., Brüggemann E., Chi X., Putaud J.-P., Hitzemberger R., Puxbaum H., Baltensperger U. and H. ten Brink, "Artefacts in the sampling of nitrate studied in the "INTERCOMP" campaigns of EUROTRAC-AEROSOL", *Atmos. Environ.*, 38, 6487-6496, 2004.

Stohl, A., E. Williams, G. Wotawa, and H. Kromp-Kolb, "A European inventory of soil nitric oxide emissions and the effect of these emissions on the photochemical formation of ozone in Europe". *Atmos. Environ.* 30, 3741-3755. 1996.