

## Note technique

*Travaux financés par le ministère chargé de l'environnement*

### EPISODE DE POLLUTION PARTICULAIRE DE MI-FEVRIER 2018

Éléments de compréhension à partir de mesures automatiques lors des premiers jours de l'épisode (21 au 23 février 2018)

**Olivier Favez - Tanguy Amodéo (INERIS)**

**Véronique Riffault - Laurent Alleman - Esperanza Perdrix (IMT LD)**

#### SYNTHESE

Un épisode de pollution particulaire a touché toute la moitié nord de l'Europe autour du 21 février 2018. En France, il a d'abord été observé sur la pointe septentrionale, de la Normandie à la Champagne en passant par l'Île de France et les Hauts de France, avant de s'étendre également aux régions Grand-Est, Pays-de-la-Loire, Centre-Val-de-Loire et Nouvelle-Aquitaine.

Cet épisode est relativement semblable à ceux typiquement observés en fin d'hiver - début de printemps ces dernières années, dominés par les particules fines et avec une forte influence du nitrate d'ammonium. Ce composé semi-volatile est issu de la combinaison entre l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ , venant majoritairement des activités agricoles) et les produits d'oxydation des oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ , issus principalement du transport routier).

Ces résultats sont à considérer comme préliminaires. Ils pourront éventuellement être consolidés à l'aide de résultats issus de l'analyse différée de prélèvements sur filtres. Concernant les origines géographiques, elles ne peuvent être quantifiées à l'aide de ce type de mesures en temps réel. Un examen approfondi de cette problématique pourra être conduit, notamment sur la base de résultats de modélisation.

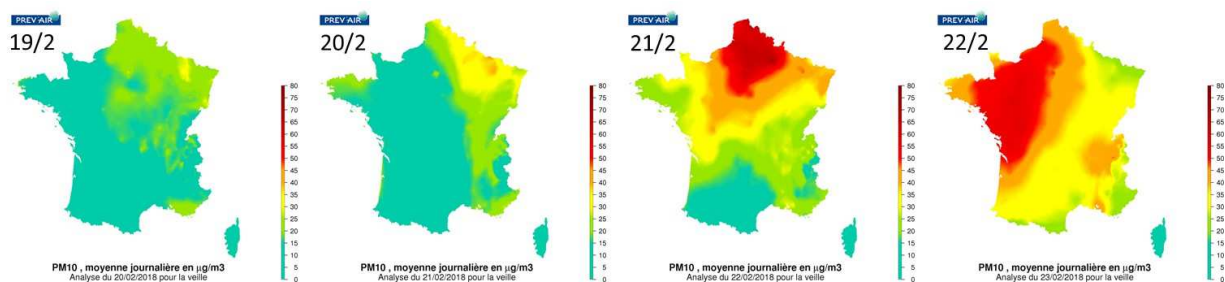
A noter enfin qu'une augmentation significative des niveaux de  $\text{PM}_{10}$  a également touché le quart sud-est du territoire à partir des 22 et 23 février, sous l'effet de phénomènes plus régionalisés et non abordés dans la présente note.

## 1. INTRODUCTION

De fortes concentrations de PM<sub>10</sub>, pouvant entraîner des dépassements de la valeur limite journalière, sont régulièrement observées entre mi-novembre et mi-avril du fait de la conjonction entre les activités anthropiques (chauffage, transport, agriculture) et l'occurrence de conditions météorologiques favorables à l'accumulation et/ou à la transformation des polluants atmosphériques. Les événements de fin d'hiver - début de printemps se développent lors de situations météorologiques propices à la formation et/ou au transport d'aérosols secondaires semi-volatils.<sup>1, 2</sup>

Le dispositif national de surveillance de la qualité de l'air (MTES, LCSQA et AASQA) s'est doté depuis 2008 d'un programme d'amélioration des connaissances de la composition chimique et des sources de particules (« programme CARA »). Reposant initialement sur l'analyse différée de prélèvements sur filtres, ce programme s'enrichit aujourd'hui de mesures en temps réel en collaboration avec les AASQA et des équipes de recherche.<sup>1</sup>

Comme illustré par la Figure 1, de fortes concentrations de PM<sub>10</sub> ont été enregistrées sur la pointe nord de la France le 21 février puis se sont étendues à un large quart Nord-Ouest lors de la journée du 22 février.



**Figure 1: Cartes PREVAIR analysées des moyennes journalières PM<sub>10</sub> du 19 au 22 février 2018**  
(simulations Chimère dans lesquelles les données d'observation sont assimilées)

La présente note permet de réaliser une première analyse de cet épisode de pollution à partir de mesures automatiques de composition chimique disponibles les 22 et 23 février 2018 (sur la base de données nationale Geod'Air ou transmises directement par les opérateurs de stations). Les mesures présentées ici ont été sélectionnées de façon à être représentatives des zones géographiques les plus impactées, et compte-tenu des contraintes imposées par ce type de diffusion d'information en temps quasi-réel.

Le LCSQA remercie l'ensemble des AASQA participant au programme CARA, et tout particulièrement celles dont les données sont utilisées ici (Atmo Hauts de France, Atmo Grand-Est, Atmo Nouvelle Aquitaine et Atmo Auvergne-Rhône-Alpes).

## 2. REPARTITION DES PARTICULES PAR CLASSES DE TAILLE

### PM<sub>10</sub> : granulométrie, origines, et compositions chimiques

Les PM<sub>10</sub> représentent la concentration massique des particules atmosphériques de diamètre aérodynamique inférieur à 10 µm. Elles sont essentiellement constituées de deux modes : le mode fin et le mode grossier, dont la frontière granulométrique se situe vers 2,5 µm. Ces deux modes ont des origines et donc des compositions chimiques différentes<sup>3,4</sup>.

Le mode fin est principalement constitué des émissions anthropiques ainsi que d'aérosols secondaires provenant de l'oxydation et/ou de la condensation de précurseurs gazeux (COVs, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, ...) en phase particulaire. Il contient très majoritairement :

- du carbone suie (ou *Black Carbon*), issu de la combustion incomplète d'énergies fossiles ou de biomasse, et constitué quasi-exclusivement d'atomes de carbone,
- de la matière organique (contenant des atomes de carbone, mais également de l'oxygène, hydrogène, azote, ...) primaire, i.e., émis directement dans l'atmosphère (en particulier par les mêmes processus de combustion que pour le carbone suie) ou secondaire, i.e. provenant de l'oxydation de COVs émis par les activités humaines et par la végétation,
- et des espèces inorganiques secondaires (en particulier le nitrate d'ammonium et le sulfate d'ammonium).

Le mode grossier est principalement constitué de particules d'origines naturelles : sels de mer, poussières terrigènes, débris végétaux, etc. Il contient également des espèces secondaires (dont nitrate, sulfate et composés organiques, provenant de réactions acido-basiques entre espèces gazeuses et particules minérales).

En milieu urbain, le mode fin constitue la part majeure (50-95%) des PM<sub>10</sub>.

Comme illustré par la Figure 2 pour quelques stations de fond (péri-)urbain, on constate de faibles écarts entre les niveaux de PM<sub>10</sub> et de PM<sub>2,5</sub>, excluant une influence majeure des particules naturelles, telles que les poussières désertiques ou volcaniques (ces dernières se trouvant principalement dans le mode grossier, cf. ci-dessus).

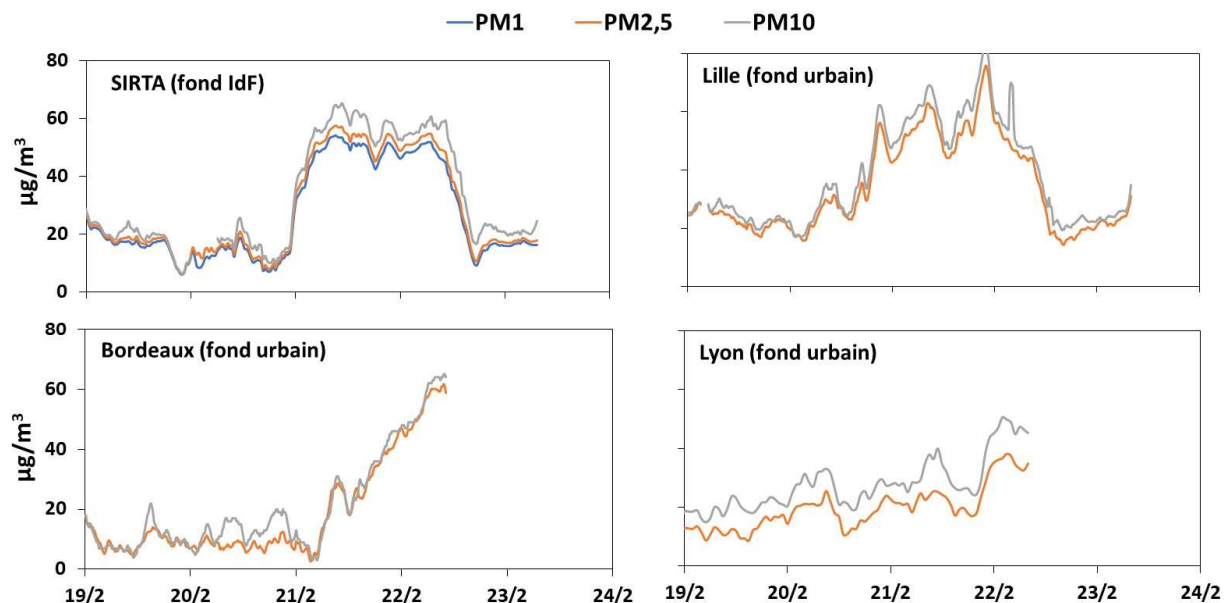


Figure 2 : Exemples d'évolutions des concentrations de PM sur quelques sites français du 19 au 22 février 2018

### 3. MESURES EN TEMPS REEL DES ESPECES CHIMIQUES MAJEURES DES PARTICULES FINES

#### Dispositif de mesure en temps réel

Les instruments de mesure mis en œuvre au cours de ces dernières années au sein du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air permettent le suivi des espèces chimiques majeures de ce mode fin (et donc des principales influences anthropiques). Ils sont de 2 types :

- L'Aethalomètre multi-longueurs d'onde **AE33**, permettant la surveillance du *Black Carbon* (BC) en tant qu'indicateur des émissions primaires de combustion.
- L'*Aerosol Chemical Speciation Monitor* (**ACSM**), basé sur la spectrométrie de masse et la quantification des espèces non-réfractaires (i.e., volatile à 600°C) au sein des PM<sub>1</sub>. Ces espèces chimiques correspondent principalement au nitrate, au sulfate, à l'ammonium et à la matière organique.

Ces mesures sont réalisées par les AASQA volontaires sur des sites de fond urbains ou périurbains, ainsi que par les membres du LCSQA sur des stations de recherche et/ou lors d'études scientifiques ponctuelles. Des mesures en temps réel sont notamment réalisées au SIRTA, situé sur le plateau de Saclay (78), depuis 2011 en collaboration entre le LSCE et l'INERIS. Ce site est représentatif du fond régional urbanisé en Ile de France, mais ne reflète pas totalement les niveaux de concentrations pouvant être atteints au cœur de l'agglomération parisienne. Par ailleurs, la station de Revin, gérée par Atmo Grand-Est et située dans les Ardennes à proximité de la frontière belge, est un site rural national et une station de niveau 2 du programme européen EMEP. A ce titre, il fait partie du programme national MERA, coordonné par IMT-LD, qui y a notamment implanté un ACSM pour une étude spécifique au cours de l'hiver 2017-18.

La Figure 3 présente les données ACSM et AE33 disponibles au 22 et 23 février 2018 pour le plateau de Saclay (SIRTA), Revin, Bordeaux, et Lyon.

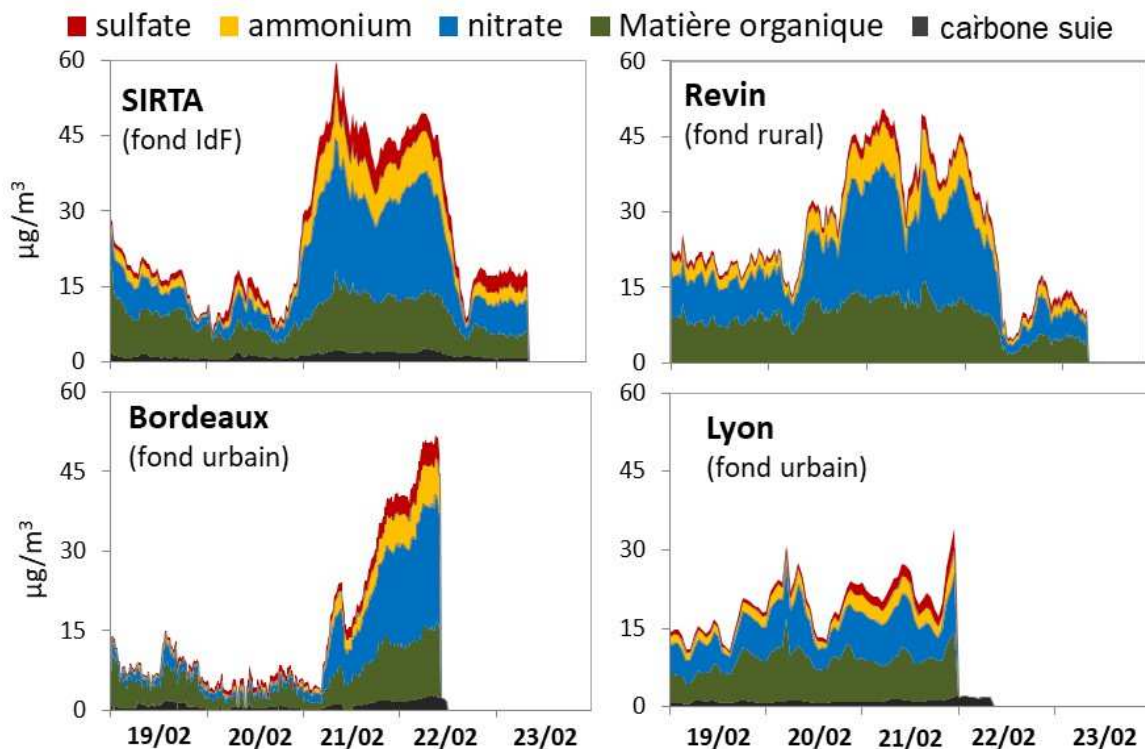


Figure 3: variations temporelles des espèces chimiques majeures des particules fines sur 4 sites de fond. Mesures ACSM et AE33. (Courbes empilées).

On note tout d'abord le rôle prépondérant (de l'ordre de 50%) joué par le nitrate lors des pics de concentration de particules fines observés. En air ambiant, cette espèce chimique est principalement associée à l'ammonium (sous la forme de nitrate d'ammonium :  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), ce dernier étant également impliqué dans la neutralisation du sulfate (sous forme  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  ou  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). A noter que l'ACSM ne permet pas de mesurer directement les concentrations de nitrate d'ammonium ni de sulfate d'ammonium, mais les concentrations de nitrate, sulfate et ammonium séparément. En considérant que tout le nitrate est présent sous forme  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , les résultats obtenus indiquent donc que plus des 2/3 des particules fines sont constitués de nitrate d'ammonium sur les stations les plus touchées par l'épisode de pollution.

Ces observations sont en accord avec une autre série de mesures réalisées sur la station de fond rural de Caillouël-Crépigny, dans l'Aisne, à l'aide d'un *Monitor for Aerosols and Gases in Ambient Air* (MARGA, chromatographie ionique) et d'un *Model-4 Semi-Continuous OC-EC Field Analyzer* (OC-EC online, analyse thermo-optique). Cette station a été installée pour un an en décembre 2017 par Atmo Hauts-de-France en collaboration avec l'IMT Lille Douai. Elle est localisée à environ 100 km au NNE de Paris et 110 km au sud de Lille, et a pour objectif de mieux connaître la qualité de l'air en zone rurale des Hauts-de-France.\*

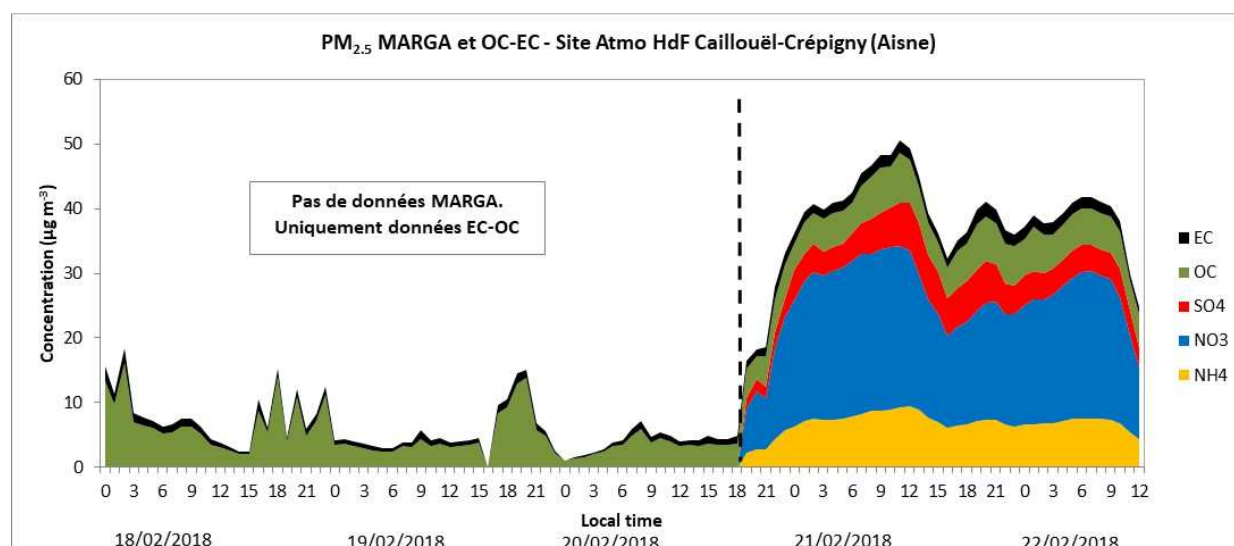


Figure 4 : variations temporelles des espèces chimiques majeures des particules fines sur un site rural des Hauts-de-France. Mesures MARGA et OC-EC online (courbes empilées).

Ce type d'épisode de fin d'hiver - début de printemps a déjà été observé sur la période 2010-2014 (cf. Annexe 1 pour illustration à partir des principaux épisodes de pollution particulaire observés à Rouen sur cette période), ainsi qu'en 2015.<sup>7-8</sup>

\* Elle est notamment dotée d'analyseurs automatiques de spéciation des Composés Organiques Volatils (COV), des aérosols inorganiques et de leurs précurseurs gazeux précurseurs (par chromatographie ionique, MARGA) et des aérosols carbonés (par méthode thermo-optique, OC-EC online). Elle fédère des actions menées dans plusieurs projets, en particulier le projet « l'air en campagne » financé par l'ARS Hauts-de-France<sup>5</sup> et l'action « Etude des déterminants de la variabilité temporelle des concentrations en aérosols dans le nord de la France » du programme CLIMIBIO financé par le CPER Hauts-de-France<sup>6</sup>, qui fait l'objet des travaux de thèse de Pablo Espina (thèse cofinancée par le Conseil Régional Hauts-de-France et IMT Lille Douai).

Le nitrate d'ammonium constitue une espèce secondaire semi-volatile issue de l'oxydation (photo-) chimique de précurseurs gazeux, principalement l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et les oxydes d'azote/acide nitrique ( $\text{NO}_x/\text{HNO}_3$ ), en équilibre entre la phase gazeuse et la phase particulaire en fonction de la température et de l'hygrométrie ambiantes. Sa concentration en air ambiant est donc fonction des conditions météorologiques. En fin d'hiver - début de printemps, la survenue d'épisodes anticycloniques (froids et globalement ensoleillés) favorise la condensation d'importantes quantités de nitrate d'ammonium en phase particulaire.

La formation de nitrate d'ammonium est également fonction des niveaux de concentrations de ces précurseurs gazeux. L'ammoniac est très majoritairement issu des activités agricoles. Cependant, des études récentes mettent en évidence un impact significatif du trafic automobile sur les niveaux de  $\text{NH}_3$  mesurés en zone urbaine.<sup>9-10</sup> En outre, l'utilisation d'urée au sein de pots catalytiques de nouvelle génération pourrait engendrer une augmentation de cette influence du trafic automobile sur les émissions d'ammoniac. Le transport routier est également considéré comme le premier émetteur de  $\text{NO}_x$  à l'échelle nationale. Les mesures visant à abaisser les concentrations de nitrate d'ammonium passent donc par une meilleure régulation des émissions de composés gazeux azotés liées à la fois aux activités agricoles et au transport routier (sans oublier plus localement les émissions industrielles).

On observe également un décalage temporel dans l'apparition de fortes concentrations de nitrate d'ammonium d'une station à une autre, la station de Revin (Ardennes) étant par exemple fortement impactée dès le 20 février au soir alors que la station de Bordeaux n'enregistre de fortes concentrations qu'à partir de la nuit du 21 au 22 février. Les rôles joués sur ce phénomène par le transport de masses d'air (sous un flux de Nord/Nord-Est) et/ou par la production de nitrate d'ammonium aux échelles locales/régionales restent à préciser (notamment à l'aide de travaux de modélisation).

Il est également à souligner ici que ces mesures sont représentatives de stations de fond et, par conséquent, ne reflètent pas totalement les maxima de concentrations enregistrés sur les stations à proximité immédiate des sources (dont proximité automobile).

## 4. INFLUENCE DES EMISSIONS PRIMAIRES DE COMBUSTION

### Black Carbon, biomasse et hydrocarbures

L'AE33 permet de distinguer deux fractions du Black Carbon que l'on peut relier à la combustion d'hydrocarbures ( $BC_{ff}$ ) et à la combustion de biomasse ( $BC_{wb}$ ). Ces fractions peuvent ensuite être utilisées pour estimer (à l'aide d'un facteur multiplicatif et avec une précision de l'ordre de  $\pm 50\%$ ) les concentrations de  $PM_{10}$  attribuables aux deux familles de sources (notées respectivement  $PM_{ff}$  et  $PM_{wb}$ ), telles que :

$$PM_{ff} = a \times BC_{ff}$$

$$\text{Et } PM_{wb} = b \times BC_{wb}$$

où  $PM_{ff}$  et  $PM_{wb}$  représentent la concentration massique de particules  $PM_{10}$  issues respectivement de la combustion d'hydrocarbures et de la combustion de biomasse. Outre le BC,  $PM_{ff}$  et  $PM_{wb}$  sont constituées principalement d'aérosols organiques primaires. Les coefficients  $a$  et  $b$  sont issus (i) de la littérature scientifique pour la contribution fossile, et (ii) d'études LCSQA précédentes pour la contribution biomasse.<sup>8</sup>

Les émissions primaires à l'échappement automobile sont comprises au sein de la fraction liée à la combustion d'hydrocarbures ( $PM_{ff}$ ), mais ces estimations n'intègrent pas les émissions hors-échappement, i.e., particules issues de l'abrasion de la chaussée, des pneus, des freins, ... . Ces estimations ne tiennent pas non plus compte de l'influence de l'échappement automobile sur la formation d'aérosols secondaires à partir des émissions de précurseurs gazeux (i.e.,  $NO_x$ , issus à 60% du transport au niveau national), dont l'influence sur les  $PM_{10}$  est impossible à évaluer à partir de mesures en temps réel.

Comme présenté par la Figure 5, l'analyse des données AE33 confirme les mesures ACSM indiquant une faible contribution des émissions primaires de combustion au cours de cet épisode. A noter néanmoins la prédominance des émissions de combustion de biomasse au sein de ces particules primaires.

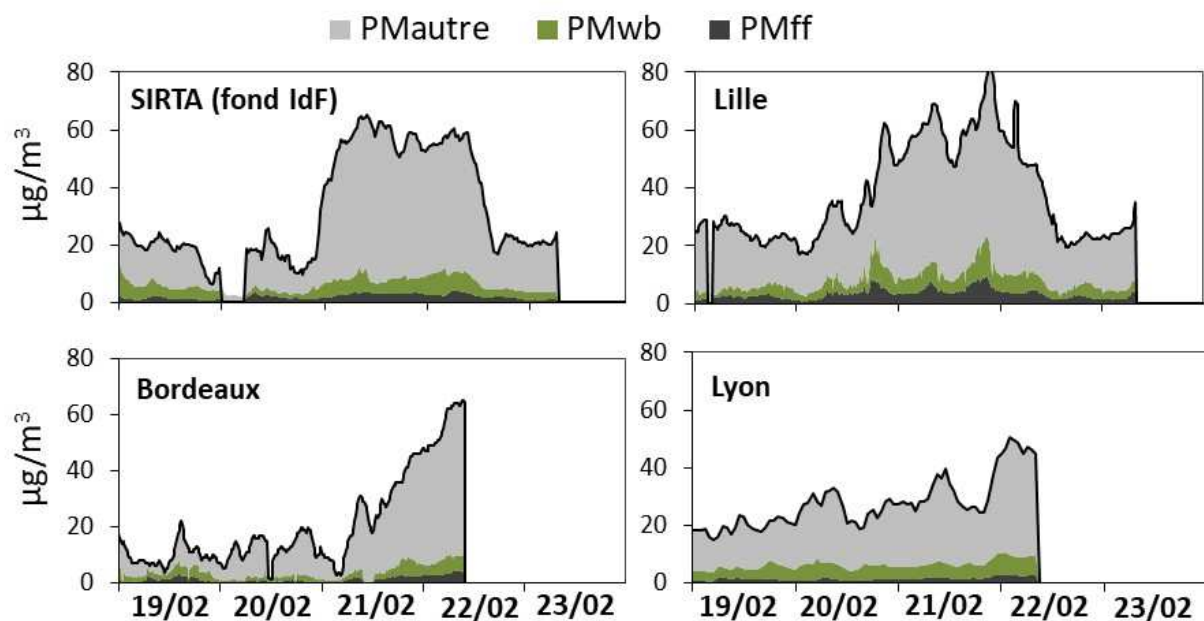


Figure 5 : suivi temporel des concentrations  $PM_{10}$  et estimations des fractions issues des émissions primaires liées à la combustion d'hydrocarbures ( $PM_{ff}$ ) et de biomasse ( $PM_{wb}$ ) sur différents sites de fond (péri-)urbain. (Courbes empilées).

## 5. SYNTHÈSE DES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DES PM<sub>10</sub>

### Règles appliquées pour l'estimation

L'objectif est ici d'estimer la composition des PM<sub>10</sub> en combinant les mesures ACSM et AE33 décrites ci-dessus. On évalue d'abord PM<sub>ff</sub> et PM<sub>wb</sub> à partir des résultats AE33, comme indiqué précédemment. On reconstruit ensuite les concentrations de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium à partir des mesures ACSM de nitrate, de sulfate et d'ammonium et en respectant la stœchiométrie moléculaire. Puis, en considérant que la majeure partie du sulfate d'ammonium, du nitrate d'ammonium et des aérosols organiques secondaires est essentiellement présente au sein de la fraction PM<sub>2.5</sub>, il est possible d'extrapoler les données ACSM (en PM<sub>1</sub>) pour déduire une concentration de ces dernières espèces dans la fraction PM<sub>10</sub>. Pour ce faire, on multiplie les concentrations obtenues par l'ACSM par le ratio PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>1</sub>. Les concentrations de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium dans la fraction PM<sub>10</sub> sont alors considérées comme égales aux concentrations mesurées par l'ACSM corrigées de ce ratio. Les aérosols organiques secondaires (AOS), quant-à-eux, peuvent être estimés par différence entre la matière organique totale issue des données ACSM corrigée par ce même ratio et l'estimation des contributions organiques primaires à partir des mesures AE33.

Les résultats obtenus en appliquant cette méthodologie sur les données relatives au site du plateau de Saclay (SIRTA), seul site utilisé dans le cadre de la présente note disposant de mesures PM<sub>1</sub> et PM<sub>2.5</sub> simultanées, sont présentés sur la Figure 6.

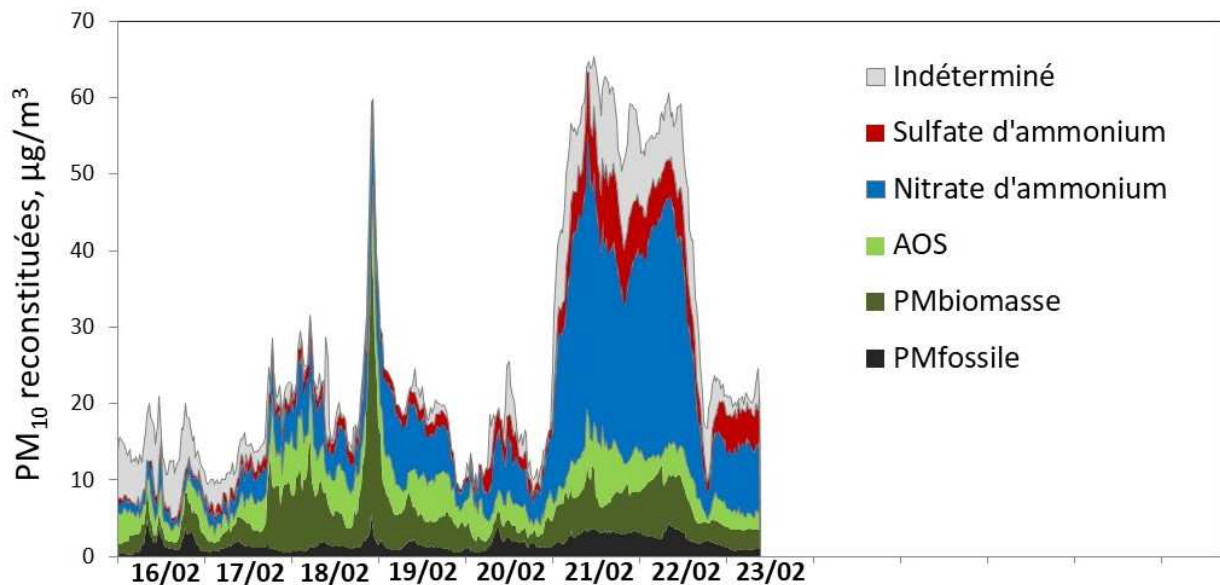


Figure 6 : suivi temporel des concentrations PM<sub>10</sub> et résultats issus de l'estimation des concentrations de PM<sub>ff</sub> (PMfossile), PM<sub>wb</sub> (PMbiomasse), AOS, nitrate d'ammonium et sulfate d'ammonium au SIRT A (courbes empilées)

Cette représentation permet de compléter les interprétations précédentes, en mettant en évidence de faibles influences des aérosols organiques secondaires (AOS) ainsi que des espèces chimiques indéterminées (dont les sels de mer et les poussières terrigènes, qui ne peuvent pas être quantifiées via les instruments de mesure automatique utilisés aujourd'hui au sein du dispositif CARA).



## 6. REFERENCES

---

- <sup>1</sup> Note LCSQA 2014: <http://www.lcsqa.org/rapport/2014/ineris/description-programme-cara-dispositif-national-surveillance-qualite-air>.
- <sup>2</sup> Note LCSQA 2015: <http://www.lcsqa.org/rapport/2015/ineris/elements-comprehension-episodes-pollution-particulaire-fin-decembre-2014-debut-j>
- <sup>3</sup> Rapport LCSQA 2011: <http://www.lcsqa.org/rapport/2011/ineris-air-normand-lsce/note-suivi-composition-chimique-journaliere-pm25-pm10-station-p>
- <sup>4</sup> Note LCSQA 2011 : <http://www.lcsqa.org/rapport/2011/ineris/note-methodologies-determination-composition-chimique-particules-submicroniques->
- <sup>5</sup> <http://www.atmo-hdf.fr/decouvrez-les-dernieres-actualites/444-l-air-en-campagne-pour-un-air-meilleur-en-zone-rurale.html>
- <sup>6</sup> <http://climibio.univ-lille.fr/>
- <sup>7</sup> Petit J.-E., T. Amodeo, F. Meleux, B. Bessagnet, L. Menut, D. Grenier, Y. Pellan, A. Ockler, B. Rocq, V. Gros, J. Sciare, O. Favez (2017): *Characterising an intense PM pollution episode in March 2015 in France from multi-site approach and near real time data: climatology, variabilities, geographical origins and model evaluation*. Atmospheric Environment, 155, 68-84
- <sup>8</sup> Rapport LCSQA 2015 : <http://www.lcsqa.org/rapport/2015/ineris/programme-cara-bilan-travaux-2014-2015>
- <sup>9</sup> Pandolfi M., Amato F., Reche C., Alastuey A., Otjes R.J., Blom M.J., Querol X. (2012): *Summer ammonia measurements in a densely populated Mediterranean city*, Atmospheric Chemistry and Physics, 12, 7557-7575
- <sup>10</sup> Rapport final du projet INACS (ADEME CORTEA) en cours de publication sur le site web de l'ADEME

## 7. ANNEXE 1

Répartition des espèces chimiques majeures mesurées sur filtres lors des 10 plus importants précédents épisodes de pollution aux PM<sub>10</sub> (au moins 5 jours consécutifs présentant une moyenne globale en PM<sub>10</sub>>50µg/m<sup>3</sup>) à Petit-Quevilly (fond urbain, Air Normand) entre 2010 et 2014 :

