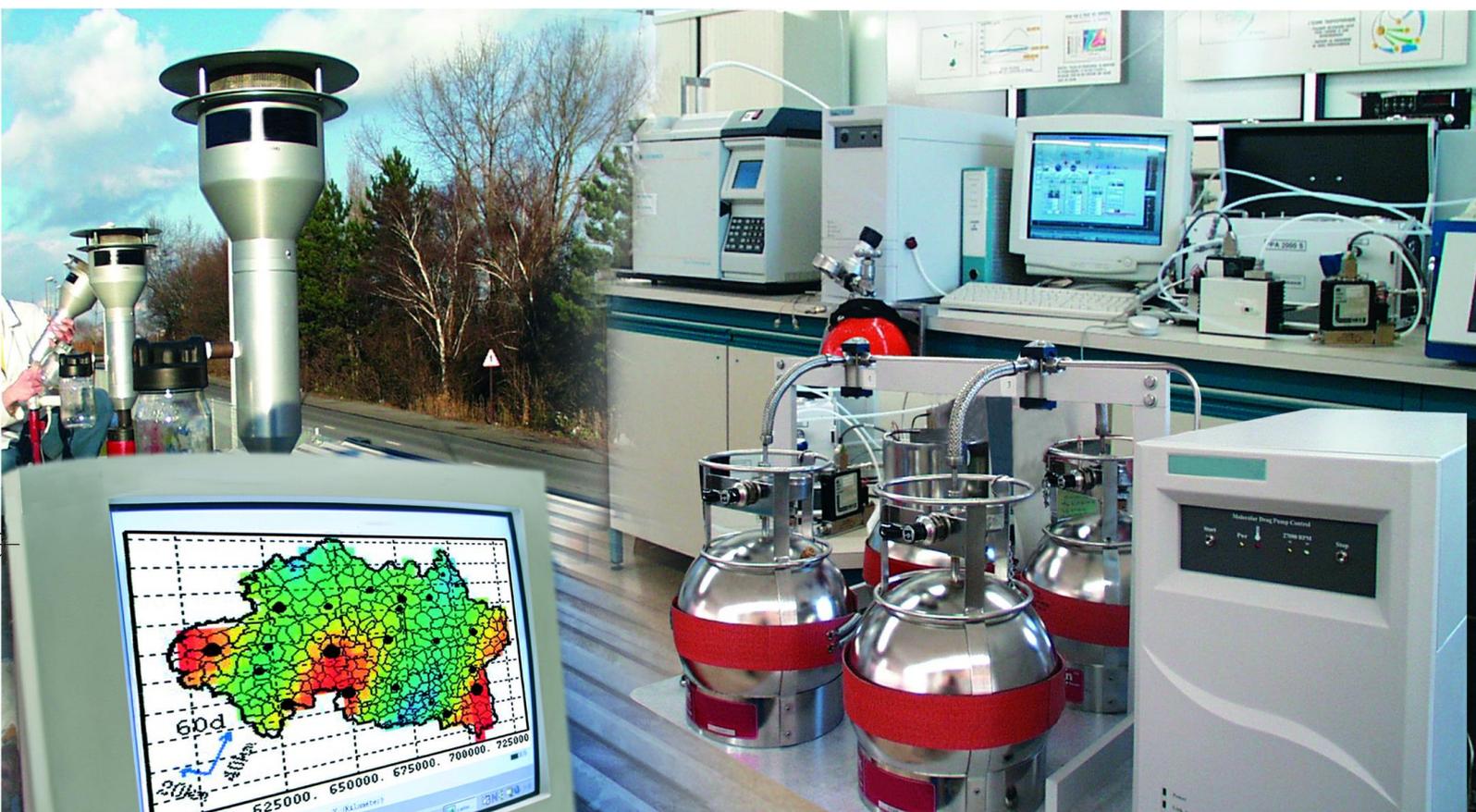




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



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

Caractérisation chimique des particules

Bilan des campagnes de janvier 2008 à janvier 2009

Juin 2009

Programme 2009

G. AYMOZ / L. CHIAPPINI





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 Générale de l'Energie et du Climat du Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de la Mer 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.



Caractérisation chimique des particules

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

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

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

Juin 2009

G. AYMOZ, S. VERLHAC, B. BESSAGNET, L. CHIAPPINI

Ce document comporte 33 pages (hors couverture et annexes)

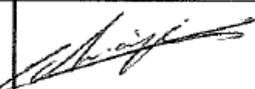
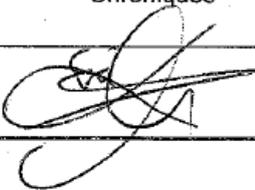
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Laura CHIAPPINI	Eva LEOZ GARZIANDIA	M.RAMEL
Qualité	Ingénieur unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION	9
2. QUELQUES NOTIONS SUR LE BILAN DE MASSE DES PM	10
2.1 Composés majoritaires mesurés.....	10
2.2 Bilan de masse des PM.....	13
2.3 Espèces mesurées dans le cadre de CARA	14
3. MISE EN ŒUVRE TECHNIQUE DU DISPOSITIF.....	15
3.1 Prélèvements et analyses	15
3.1.1 Choix des méthodes de prélèvements.....	15
3.1.2 Homogénéité par rapport aux préconisations EMEP	15
3.1.3 Protocole de prélèvement.....	15
3.1.4 Transport et stockage des échantillons	16
3.1.5 Analyse des espèces inorganiques	16
3.1.6 Analyse de OC et EC.....	16
3.1.7 Analyses complémentaires	17
3.2 Sites et périodes de prélèvements	17
3.3 Valeurs des blancs et limites de détection	19
4. INTERPRETATION DES RESULTATS.....	21
4.1 Analyses globale des résultats.....	21
4.1.1 Contributions moyenne des sources naturelles	22
4.1.2 Bilan de masse des PM ₁₀ pour les échantillons analysés.....	23
4.1.3 Relation entre la fraction volatile des PM ₁₀ et le nitrate d'ammonium	25
4.1.4 Comparaison avec les résultats de modélisation.....	27
4.2 Analyse par épisodes	28
4.2.1 Etude des sources de PM lors de l'épisode de janvier 2009.....	28
4.2.2 Comparaison mesures / modélisation sur des épisodes spécifiques.....	28
5. CONCLUSION - REFLEXION SUR LE POTENTIEL ET LES LIMITES DU DISPOSITIF CARA.....	30
6. BIBLIOGRAPHIE	31
7. LISTE DES ANNEXES	33

RESUME

Les épisodes de pollution par les PM₁₀ observés en France au printemps 2007 ont montré que le besoin de compréhension et d'information sur l'origine de ces pics était très fort. Ce besoin a conduit le LCSQA à déclencher une étude, basée sur une approche couplée entre la caractérisation chimique des particules (spéciation) et la modélisation (rapport LCSQA de juillet 2007¹). Cette étude a permis de faire des hypothèses sérieuses sur les sources de PM₁₀ lors de ces épisodes de pollution importants.

Afin d'anticiper d'éventuels futurs épisodes de ce type, et d'apporter des éléments sur les niveaux moyens de concentrations mesurés, le LCSQA a mis en œuvre, depuis le début de l'année 2008, un dispositif de caractérisation chimique des PM, appelé **CARA**. Ce dispositif consiste, en pratique, à effectuer des prélèvements de particules sur quelques sites en France, en vue de réaliser une spéciation chimique des particules sur une sélection de ces échantillons (épisodes de forte pollution ou situations de fond d'intérêt). Par ailleurs, la réalisation de cette spéciation chimique participe à la mise au point de méthodes de mesure de la composition chimique des PM_{2.5}, homogènes avec ce qu'il est prévu de mettre en place dans les zones rurales en France, dans le cadre de l'application de la directive européenne (Directive 2008/50/CE 2008).

L'objectif de ce rapport est de réaliser un bilan focalisé sur l'interprétation des données 2008 (interprétation directe et couplée à la modélisation), et sur les informations apportées ou non par le dispositif dans sa configuration actuelle. L'objectif est de donner les éléments de base à chacun pour définir l'orientation à donner à ce dispositif à partir de 2010.

Parmi les résultats obtenus en 2008, on notera notamment que les profils chimiques mesurés par analyse des 87 échantillons correspondants à des dépassements du seuil de 50 µg.m⁻³ montre une contribution forte de la matière carbonée (1/3 des PM₁₀) et des espèces inorganiques secondaires (nitrate, sulfate et ammonium). Ce profil est comparable aux profils annuels moyens rencontrés dans la littérature, et indique que les dépassements ne sont pas liés (en première approximation) à une montée en puissance d'une source spécifique, mais bien à des conditions de dispersion favorisant l'accumulation d'un ensemble de sources. Enfin, l'évolution saisonnière de ce profil est relativement faible.

Concernant la confrontation avec les résultats de la modélisation, on notera que la matière carbonée est très largement sous-estimée par la modélisation. La sous-estimation des émissions de particules par les combustions de biomasse est soupçonnée de contribuer largement à cette lacune. Le nitrate d'ammonium, qui représente plus de la moitié de l'écart entre TEOM-FDMS et TEOM, est bien modélisé, ce qui renforce la validité du modèle proposé pour la correction des données du passé.

¹ Téléchargeable sur : <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/les-episodes-de-pm10-en-france-durant-le-printemps-2007>

L'étude ultérieure de plusieurs épisodes d'intérêt, sur la base du travail réalisé pour les épisodes du printemps 2007, devrait permettre au cas par cas des interprétations diverses : mise en évidence d'une lacune dans les cadastres des émissions, étude d'une source (par exemple naturelle) ou de l'impact du transport longue distance...

Par ailleurs, on notera que 28 des 87 dépassements de seuil de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ étudiés peuvent être attribués aux sources naturelles, au sens de la directive². Un travail spécifique sur la robustesse de ce résultat pourra être envisagé et faire partie des objectifs visés en cas d'évolution du format du dispositif.

Enfin, le potentiel des études de sources sur la base d'une approche par profil de source type CMB, montrée dans ce rapport, permet d'envisager des études de sources précises, avec une valeur ajoutée importante sur l'origine des éléments toxiques des PM_{10} que sont les HAP. La commission européenne a évoqué son intérêt pour ce type de résultats (basé sur une méthodologie objective, et pouvant à terme faire l'objet de guides techniques voir de norme) couplé à une approche par modélisation pour mieux qualifier les différentes contributions lors des situations de pics (naturelles / anthropiques, locales / transfrontières) a été évoqué, notamment dans le cadre de la future révision de la directive en 2013.

² Articles 20 et 21, chapitre III de la directive 2008/50/CE concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe

1. INTRODUCTION

Les épisodes de pollution par les PM₁₀ observés en France au printemps 2007 ont montré que le besoin de compréhension et d'information sur l'origine de ces pics était très fort. Ce besoin a conduit le LCSQA à déclencher une étude, basée sur une approche couplée entre la caractérisation chimique des particules (spéciation) et la modélisation (rapport LCSQA de juillet 2007³). Cette étude a permis de faire des hypothèses sérieuses sur les sources de PM₁₀ lors de ces épisodes de pollution importants.

Afin d'anticiper d'éventuels futurs épisodes de ce type, et d'apporter des éléments sur les niveaux moyens de concentrations mesurés, le LCSQA a mis en œuvre, depuis le début de l'année 2008, un dispositif de caractérisation chimique des PM, appelé **CARA**. Ce dispositif consiste, en pratique, à effectuer des prélèvements de particules sur quelques sites en France, en vue de réaliser une spéciation chimique des particules sur une sélection de ces échantillons (épisodes de forte pollution ou situations de fond d'intérêt).

L'étude d'un certain nombre d'espèces apporte ainsi des informations sur l'origine des PM mais n'est pas suffisante pour une étude quantitative des sources de particules.

Une étude plus fine des sources, en vue d'identifier leur contribution, nécessite un travail beaucoup plus précis basé généralement sur l'étude statistique des profils chimiques à la fois des PM sur le site étudié, et de chaque source par le biais d'outils tels le CMB (Chemical Mass balance) ou PMF, Positive Matrix Factorization (voir par exemple Schauer et al. 1996; Schauer et al. 2002, Hopke et al. 2006; Viana et al. 2008). Dans ce contexte, le LCSQA propose d'assurer le lien avec des projets de recherche dont la partie expérimentale est située sur des sites multi instrumentés et dont l'objectif est entre autre d'améliorer la connaissance des sources de PM. Ainsi, le LCSQA s'est rapproché du projet FORMES (Fraction Organique de l'aérosol urbain : Méthodologie d'Estimation des Sources), financé par PRIMEQUAL 2 et débutant en 2008. Ce projet a pour but de mettre au point une méthodologie simple et opérationnelle pour des études de source de PM en sites urbains.

La méthodologie mis au point dans le cadre de FORMES a été appliquée à l'analyse de filtres prélevés dans le cadre de CARA au cours des épisodes de PM du début du mois de janvier 2009, épisode d'une rare intensité (les concentrations en PM₁₀ ont atteint 170 µg m⁻³). Les premiers résultats de l'analyse de ces filtres sont présentés en annexe III de ce rapport.

Dans un premier rapport rédigé en 2008 (Caractérisation chimique des particules) une synthèse des éléments de base sur le bilan de masse des PM et le choix des espèces chimiques recherchées, un bilan de la mise en œuvre technique du dispositif, et une première analyse des résultats alors disponibles (correspondant au premier semestre 2008) avaient été présentés.

³ Téléchargeable sur : <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/les-episodes-de-pm10-en-france-durant-le-printemps-2007>

L'objectif du présent rapport est de compléter le précédent avec une analyse de l'ensemble des résultats de l'année 2008, renforcée par une exploitation couplée avec les résultats de modélisation, et d'établir un premier bilan du dispositif, et de ces limites. Ces éléments alimenteront le débat sur l'évolution de ce dispositif par rapport aux attentes de chacun (MEEDDAT, ADEME, AASQA...). Il est à noter qu'un autre rapport, en fin d'exercice 2009, sera rédigé afin de répondre aux autres objectifs définis dans le cadre de la caractérisation chimique des particules du programme de travail du LCSQA en 2009. Ainsi, toujours dans une optique d'identification des sources de PM, une veille sur les traceurs de sources, est proposée pour d'une part renforcer les interactions avec l'étude traceur de combustion de biomasse et d'autre part réaliser une bibliographie sur les études de source basées sur des mesures de ^{14}C . La fiche descriptive des travaux proposés pour 2009 est donnée en annexe I.

2. QUELQUES NOTIONS SUR LE BILAN DE MASSE DES PM

En effet, bien que la composition chimique des PM soit très hétérogène dans l'espace et dans le temps, il existe des composés dit "majoritaires" qui forment une grande part de la masse des PM. Ces composés majoritaires peuvent être reliés à des familles de sources telles que, par exemple, les combustions, et permettent d'estimer l'impact de ces sources sur la masse totale de PM.

Les composés chimiques formant les PM peuvent avoir plusieurs sources. La classification utilisée dans la plupart des études actuelles sur le bilan de masse (telle que celle présentée dans l'article de synthèse de Putaud et al. 2004 (Figure 1) est un compromis entre les sources de PM recherchées et le savoir faire actuel en matière analytique. Ces composés sont décrits dans le paragraphe 2.1, et le bilan de masse que l'on peut réaliser est décrit dans le paragraphe 2.2. Un point sur les espèces mesurées dans CARA est proposé en paragraphe 2.3.

2.1 COMPOSES MAJORITAIRES MESURES

Les composés majoritaires des PM facilement mesurables se décomposent généralement en matière carbonée, inorganique et poussières minérales.

a) La matière carbonée : EC et OM

EC (pour elemental carbon) désigne le carbone suie. C'est un composé purement primaire, apparenté à du graphite pur. Il est uniquement émis lors des processus de combustion. EC est mesuré par méthode thermique ou thermo-optique, par opposition à BC (Black Carbon) qui désigne le carbone suie mesuré par méthode optique. Les deux techniques de mesure donnent généralement des résultats comparables, bien que la mesure de BC puisse être perturbée par la présence d'autres composés et nécessite un calibrage à partir de mesure de EC (Bae et al. 2007). Le terme BC utilisé sur la Figure 1 est un abus de langage et fait en réalité indifféremment référence à EC et BC. Les progrès techniques permettent aujourd'hui de mesurer de manière fiable le carbone suie (noté EC) récolté sur un filtre, et analysé par méthode thermo-optique.

OM (pour Organic Matter), désigne la matière organique contenue dans les PM. Elle est composée d'une multitude de molécules différentes. Les sources de OM sont multiples : anthropiques (émissions directes par les combustions, oxydation dans

l'atmosphère de composés organiques volatils émis par l'activité humaine..) et naturelles (remise en suspension de débris végétaux, oxydation dans l'atmosphère de composés organiques volatils émis par la végétation...).

Les techniques actuellement disponibles ne permettent de mesurer que la masse d'atomes de carbone contenus dans la matière organique. Cette masse est appelée carbone organique (OC). Or, la matière organique est constituée du carbone organique et de nombreux autres atomes (H, O, N...). L'estimation du rapport massique OC/OM est une thématique scientifique en soi. Les principaux résultats montrent que ce rapport est très lié à la source et au vieillissement de OC. Ce rapport varie selon les molécules, entre des valeurs inférieures à 1,1 pour certains alcènes et HAP à plus de 4,8 pour certaines amines (Turpin et al. 2001; Russell 2003). Turpin et Lim 2001 ont fait une synthèse des connaissances sur la détermination de ce facteur de conversion entre OC et OM. Les auteurs montrent que l'état d'oxydation (lié au vieillissement) de l'aérosol a tendance à augmenter la masse des molécules par masse de carbone de la matière organique. Ils recommandent ainsi l'utilisation d'un facteur de $1,6 \pm 0,2$ pour un aérosol de type urbain, et de $2,1 \pm 0,2$ pour un aérosol âgé ou de type non-urbain. Ils précisent de plus qu'un aérosol fortement influencé par des combustions de bois peut voir ce ratio augmenter jusqu'à $2,4 \pm 0,2$. Russell 2003 considère que l'incertitude sur les résultats précédents est supérieure à 50%. Un facteur de 1,4 est généralement utilisé dans les études en Europe ou aux USA. Des études plus récentes tendent à montrer que ce facteur est probablement une limite basse pour des sites urbains (Zhang et al. 2005; Bae et al. 2006; Chen et al. 2007). Par ailleurs, un ratio de 1,6 est généralement utilisé dans les études de modélisation.

Dans la suite de ce rapport, OM sera donc estimée en utilisant un ratio de 1,6, afin d'assurer une cohérence par rapport aux résultats de modélisation. Il est important toutefois de garder à l'esprit qu'il ne s'agit que d'une estimation.

b) Les espèces inorganiques secondaires

Sur la Figure 1, NH_4 , NO_3 et nssSO_4^4 (non sea salt SO_4) correspondent par abus de langage aux espèces secondaires inorganiques mesurées sous forme ionique (NH_4^+ , NO_3^- et nssSO_4^{2-}). Ces espèces se retrouvent principalement dans les PM sous forme de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) et de sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), formées dans l'atmosphère à partir de précurseurs gazeux que sont l'ammoniac (NH_3), l'acide nitrique (HNO_3) et le dioxyde de soufre (SO_2).

Les sources de NH_3 sont très principalement liées à l'agriculture. HNO_3 est quant à lui formé dans l'atmosphère à partir de l'oxydation des NO_x , eux-mêmes principalement émis lors des processus de combustion, mais aussi à partir des sols fertilisés. Enfin, les espèces soufrées sont principalement émises par l'activité humaine (combustions et industrie) et les océans. Ces espèces sont généralement oxydées en SO_2 , puis H_2SO_4 , gaz très hydrosoluble pouvant être rapidement lessivé ou se retrouver sous forme particulaire (Delmas et al., 2005).

⁴ Dans l'étude de Putaud et al., (2004), à laquelle on fait référence, la fraction d'origine marine du sulfate a été estimée et retranchée au sulfate total à partir de la quantité moyenne de sulfate présente dans l'eau de mer et des mesures de Na^+ prises comme traceur de cette source (voir paragraphe 2.1 partie c). Dans la suite de notre étude, seul le sulfate total sera considéré.

Du fait de son caractère semi-volatil, le nitrate d'ammonium sous forme particulaire reste une espèce difficile à quantifier (Schaap 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 PM₁₀ en moyenne sur différents sites en Europe, et devient souvent le composant majoritaire des PM₁₀ lorsque leur concentration est supérieure à 50 µg m⁻³.

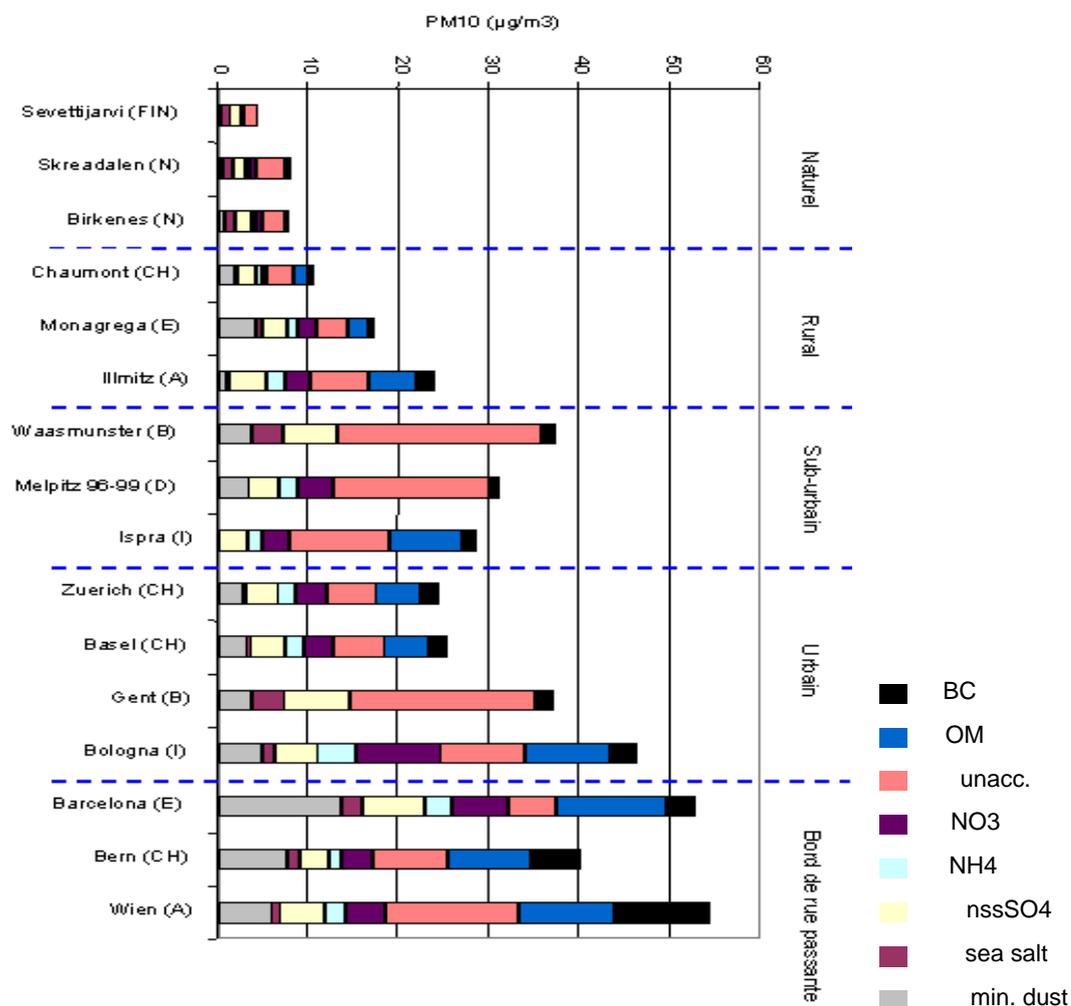


Figure 1 : Bilans de masse des PM₁₀ réalisés sur plusieurs sites européens (Putaud et al., 2004).
 BC = Black Carbon, OM = Organic Matter, unacc. = non déterminé, nssSO4 = non sea-salt SO4, min. dust = poussières minérales).

c) Les poussières minérales et sels marins

Les poussières minérales, notée "min. dust" sur la Figure 1, peuvent être d'origine naturelle, notamment d'origine sahariennes ou autres (Bessagnet et al. 2008), ou considérées comme d'origine anthropique si elles sont liées à la remobilisation par l'activité humaine de poussières naturelles. Ces poussières, dites crustales, sont issues de l'érosion ou l'exploitation des sols, et principalement formées d'aluminium, silicium, fer et calcium. Cette masse est estimée par Putaud et al. 2004 en multipliant la masse de calcium soluble par un facteur 4,5. Notons que les poussières remises en suspension par la circulation des véhicules peuvent aussi contenir de la matière carbonée, issue de l'usure des pneus.

La masse de sels marins est estimée à partir des mesures de Na^+ et Cl^- , avec Na^+ comme traceur spécifique de cette source.

2.2 BILAN DE MASSE DES PM

La somme des espèces citées ci-dessus, comparée à la masse totale de PM permet de réaliser un bilan de masse, c'est à dire de reconstruire la composition chimique des PM. Ce bilan de masse est une étape essentielle pour mieux en connaître les sources. Cet exercice fait systématiquement apparaître une masse notée "unacc." sur la Figure 1. Cette quantité représente la différence entre la masse totale de PM et la somme des masses des différentes composantes chimiques prises en compte ou reconstituées. Dans l'exemple donné, la masse totale de PM a été mesurée le plus souvent soit par gravimétrie, soit par TEOM 50°C (la publication fait état des mesures réalisées entre 1993 et 2001).

Dans la suite de ce rapport, cette masse (notée "nd" pour "non déterminée") est obtenue en faisant la différence entre la masse mesurée par TEOM-FDMS et la somme des composants mesurés sur le même site sur la durée du prélèvement. Cette masse a essentiellement trois origines :

La masse d'eau : bien que mesurée dans des conditions d'humidité relative connues et relativement faibles, une masse d'eau résiduelle est présente dans les PM. Cette quantité, difficile à mesurer, est probablement généralement de l'ordre de 10% et peut atteindre 30% à 50% d'humidité relative.

Les espèces non mesurées ou estimées : la masse de chacune des espèces n'est pas toujours mesurée. Elle peut être mesurée partiellement ou estimée, comme par exemple la masse de matière organique (utilisation d'un facteur multiplicatif de la masse de OC, voir paragraphe 2.1), la masse d'éléments d'origine crustale ou encore la fraction remise en suspension par la circulation.

Les incertitudes de mesure : Les incertitudes de mesure sont encore très peu connues. Cette lacune est en partie liée au fait que certaines composantes ne peuvent être qu'estimées, et que les méthodes de mesure utilisées sont encore très disparates.

En conclusion, la réalisation du bilan de masse des PM est une étape essentielle vers une meilleure connaissance des sources de PM. Toutefois, Putaud et al. 2004 ont clairement montré qu'une des principales limites actuelles est le manque de

comparabilité des méthodes mises en œuvre en Europe pour leur spéciation chimique.

2.3 ESPECES MESUREES DANS LE CADRE DE CARA

Le directive européenne 2008/50/CE impose la mesure, sur un site rural, des composés suivants dans les $PM_{2.5}$:

- Des espèces inorganiques, sous forme d'ions : NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ,
- Le carbone organique (noté OC) et le carbone élémentaire (noté EC).

Ces composés sont en pratique relativement facilement mesurables à partir d'un seul prélèvement sur filtre quartz et permettent d'accéder à des informations fondamentales sur la contribution de l'activité anthropique à la masse de PM. En effet, les composants majeurs d'origine anthropique que sont EC, OC, NO_3^- , SO_4^{2-} et NH_4^+ sont bien mesurés. De plus, les autres anions et cations mentionnés, Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} sont dosés lors de l'analyse de NO_3^- , SO_4^{2-} et NH_4^+ , et permettent donc d'accéder à des informations supplémentaires sans augmenter le nombre d'analyses ou de prélèvements nécessaires.

Il a donc été choisi de mesurer ces mêmes espèces dans les PM_{10} dans le cadre de CARA. Ceci permet d'atteindre plusieurs objectifs :

- 1/ Apporter des éléments de compréhension fondamentaux sur les sources de PM lors des épisodes de pic et en situation de fond, et en particulier concernant les impacts des activités anthropiques,
- 2/ Participer à la mise au point de méthodes de mesure homogènes avec ce qui sera réalisé en zone rurale en France dans le cadre de l'application de la directive européenne.

3. MISE EN ŒUVRE TECHNIQUE DU DISPOSITIF

3.1 PRELEVEMENTS ET ANALYSES

3.1.1 CHOIX DES METHODES DE PRELEVEMENTS

Afin de favoriser son utilisation pour la spéciation chimique des PM_{2.5} en sites ruraux demandée par la nouvelle directive, l'un des objectifs de ce travail est de tester et valider le matériel choisis pour cette étude (préleveur, type de filtre). D'éventuelles améliorations pourraient ainsi être proposées.

Dans un premier temps, il était nécessaire de retenir un type de préleveur unique, afin d'assurer l'homogénéité des mesures réalisées sur l'ensemble du territoire. Le préleveur haut-volume DA-80 (MEGATEC) a été choisi car il présente plusieurs avantages :

- Prélèvement conforme à la norme NF EN 12341 1999,
- Bonne disponibilité dans les AASQA car utilisé à temps partiel (1 jour sur 3 ou sur 6) pour les mesures de HAP,
- Permet de collecter une quantité de matière suffisante pour réaliser l'ensemble des analyses nécessaires.

Le choix du type de filtre est lié à la nécessité d'utiliser des filtres en quartz pour les analyses de EC et OC. Or, ces derniers ne sont pas recommandés par EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) pour l'analyse des anions et cations. Cependant, les étapes d'extraction et d'analyse sont toutefois possibles. De plus la validation de la méthode en particulier l'évaluation des niveaux de blanc constitue l'un des objectifs de ce travail. Il est intéressant de noter qu'EMEP recommande l'emploi de filtres téflon, emploi qui supposerait la mise en œuvre d'un prélèvement supplémentaire, lourd à mettre en place par les réseaux de surveillance.

3.1.2 HOMOGENEITE PAR RAPPORT AUX PRECONISATIONS EMEP

Les prélèvements habituellement réalisés selon les préconisations EMEP ont notamment pour objectif de tenir compte des artefacts de prélèvement sur filtre dus au caractère semi-volatile d'une partie des composés recherchés. Notons que les prélèvements selon les normes NF EN 12341 1999 et NF EN 14907 2006 sont soumis à ces artefacts. Ils visent donc à mesurer la somme des espèces présentes en phase gazeuse et particulaire, c'est à dire les concentrations atmosphériques en ions sulfates, nitrate et ammonium présents dans les phases gazeuse et particulaire.

Les méthodes de prélèvement utilisées permettent de collecter l'ensemble des phases gaz et particulaires par des systèmes de filtres imprégnés (filter-pack) et/ou de dénudeurs. Ces systèmes s'éloignent assez largement des normes NF EN 12341 1999 et NF EN 14907 2006, sauf pour les filter-pack dont le premier filtre est utilisé dans des conditions semblables à un prélèvement selon les normes citées.

3.1.3 PROTOCOLE DE PRELEVEMENT

Une condition essentielle est de conserver les échantillons à une température la plus proche possible de 20°C lors des prélèvements. Les préleveurs doivent donc être placés en station climatisée. Les filtres doivent ensuite être stockés et transportés à des températures plus basses et si possible négatives, jusqu'à analyse.

Un protocole de prélèvement commun tenant compte de ces contraintes a été établi et mis en œuvre par les AASQA participantes. Une réunion a eu lieu dans les locaux d'Atmo Rhône-Alpes le 5 mars 2008 afin de réaliser un premier bilan sur la mise en œuvre du dispositif. Les principales difficultés sont d'une part, l'augmentation de la température à l'intérieur de la station où est placé le préleveur, et d'autre part de bien définir le volume prélevé à utiliser pour les calculs de concentrations.

Concernant le premier point, une solution est de rejeter le débit sortant du préleveur directement à l'extérieur de la station. Des solutions commerciales (voir directement avec le distributeur) ou artisanales semblent satisfaisantes. L'expérience des AASQA montre toutefois que la température dans les stations de mesure est généralement maintenue proche de 20°C, mais peut aller jusqu'à 25°C dans certains cas. L'influence de cette température sur la composition chimique des PM, et notamment sur la conservation de la fraction volatile fait l'objet d'une étude en 2009.

Pour le second point, le volume à utiliser est, comme pour les mesures de HAP, le volume mesuré dans les conditions ambiantes de température et pression, le débit étant fixé à 30 m³ h⁻¹ pour un prélèvement de 24h. Une note d'Atmo Rhône-Alpes sur l'expression des résultats des mesures de HAP est annexée au rapport de recommandations pour le prélèvement et l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'air ambiant⁵. Cette note sera réactualisée afin de tenir compte des évolutions technologiques apportées au préleveur.

3.1.4 TRANSPORT ET STOKAGE DES ECHANTILLONS

Le transport des échantillons prélevés fin 2007 et début 2008 a été effectué en glacière branchée sur allume-cigare, par un transporteur spécialement affrété. Ce système est lourd et très coûteux, et un équipement en glacière normale (type Isotainer) a été testé pour les rapatriements des filtres suivants. De même que pour l'échantillonnage, cette étape étant critique pour la bonne conservation des filtres, son influence sur les échantillons pourrait être contrôlée dans de futurs programmes.

3.1.5 ANALYSE DES ESPECES INORGANIQUES

L'analyse des espèces inorganiques sur des échantillons d'aérosol est très courante et bien maîtrisée. L'étape d'extraction est facilitée du fait que le type de filtre utilisé, en quartz, est très hydrophile, contrairement à des filtres en Téflon, par exemple.

L'analyse des anions et cations a été réalisée par extraction dans l'eau ultra-pure de poinçons circulaires de 47 mm de diamètre des filtres. Les extraits ont été filtrés et analysés par chromatographie ionique selon les normes NF EN ISO 10304-1 2009 (anions) et NF EN ISO 14911 1999 (cations).

3.1.6 ANALYSE DE OC ET EC

L'analyse de EC et OC est nettement plus délicate dans la mesure où la définition même de ces deux composantes est liée à la technique d'analyse. Il n'existe pas à l'heure actuelle de méthode de référence. Toutefois, un programme européen en cours (EUSAAR⁶) a notamment pour objet de définir une méthode commune d'analyse de EC et OC utilisable dans le cadre de l'EMEP. Le type d'analyse (TOT, pour Thermal-Optical Transmittance), ainsi que le programme de température ont été

⁵ Téléchargeable sur: http://www.lcsqa.org/system/files/HAP_recommandations_2006_vf_Rap2.pdf

⁶ EUSAAR : European Supersites for Atmospheric Aerosol Research (www.eusaar.net)

fixés, et les analyses réalisées selon ce protocole (publication de la méthode en cours). Conformément à cette méthode, l'analyse a été réalisée sur un poinçon rectangulaire de 1,5 cm² de filtre.

Les premières analyses ont été réalisées au Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE, Grenoble), disposant de l'appareil nécessaire. Cet outil est désormais disponible à l'INERIS. Une description détaillée de ce type d'analyse est présentée en annexe II. Une prise en main de l'outil a été nécessaire et a montré qu'une modification du logiciel d'exploitation initial des données était indispensable. Des essais de linéarité et de répétabilité des mesures ont été réalisés et sont présentés dans cette annexe. Enfin, une intercomparaison avec la méthode normalisée NF EN 14530 2004⁷ a été réalisée. Les résultats, présentés en annexe II, montrent à quel point les résultats de mesures de EC et OC sont liés à la méthode utilisée. Il est donc fondamental d'utiliser, au niveau européen, une méthode commune tenant compte des artefacts d'analyse. Ces résultats seront mis en valeur au sein du groupe du CEN visant à établir une nouvelle méthode normalisée pour la mesure de EC et OC dans le cadre de la nouvelle directive européenne. La première réunion a eu lieu début 2009.

3.1.7 ANALYSES COMPLEMENTAIRES

Les deux poinçons réalisés laissent une partie importante du filtre disponible pour d'éventuelles analyses complémentaires. Des analyses complémentaires de traceurs de feux de biomasse (en particulier le lévoglucosan) ont donc pu être réalisées dans le cadre des travaux du LCSQA sur les HAP. Ces mesures permettent de mieux documenter les sources de PM et de renseigner les niveaux de ces traceurs en France. Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME, Le Bourget du Lac).

3.2 SITES ET PERIODES DE PRELEVEMENTS

Les prélèvements de particules ont eu lieu au cours de l'année 2008 sur sept stations urbaines décrites dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1: Caractéristiques des sites d'échantillonnage du dispositif CARA en 2008

Villes	AASQA	Code	Longitude	Latitude	Station	Type	Dpt
Martigues	Airfobep	02005	5.05	43.40	Lavera	urbaine	13
Montferrand	Atmo Auvergne	07004	3.10	45.79	Montferrand	urbaine	63
Mulhouse	Aspa	16057	7.34	47.75	Mulhouse Nord	urbaine	68
Lyon	Atmo Rhône-alpes	20062	4.85	45.86	LYON Centre	urbaine	69
Rouen	Air Normand	25043	1.09	49.40	Centre Hospitalier	urbaine	76
Lens	Atmo NPdC	28002	2.83	50.43	Lens	urbaine	62
Talence	Airaq	31002	-0.58	44.80	Talence	urbaine	33

⁷ Norme NF EN 14530 : Air des lieux de travail, dosage des matières particulaires émises par les moteurs diesel

La mise en œuvre des prélèvements sur les différents sites de 2008 (voir Tableau 2) a été pratiquement conforme à la feuille de route décrite dans la fiche programme acceptée en CPT (Comité de Programmation Technique) du LCSQA. Seul le site proposé par AirBrezh n'a finalement pas pu être équipé d'un préleveur au 1^{er} septembre 2008 : afin de maintenir la densité de prélèvements sur la zone allant de la Bretagne au Nord – Pas-de-Calais, zone très touchée lors des épisodes du printemps 2007, les prélèvements ont pu être poursuivis sur le site d'Atmo Nord – Pas-de-Calais pour le dernier trimestre 2008.

Tableau 2 : Périodes et sites de prélèvement pour le dispositif CARA en 2008

AASQA	Site	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
AirAQ	Talence (Agglo Bordeaux)												
AirNormand	PQV (Agglo Rouen)												
Airfobep		Prélèvements ponctuels adaptés à la problématique locale											
ASPA	Mulhouse Nord												
Atmo Nord – Pas-de-Calais	Lens "Services Techniques"												
Atmo Auvergne	Montferrand												
Atmo PACA	Marseille 5 avenues	Prélèvements lors de la campagne estivale du programme FORMES											
Atmo Rhône-Alpes	Lyon centre												

Les périodes d'échantillonnage pour chaque site sont données dans le Tableau 3. Ces périodes ont été définies selon les disponibilités des préleveurs dans chacune des AASQA. On notera aussi que les périodes d'échantillonnage vont jusqu'au 15 janvier 2009 afin de prendre en compte les épisodes du début de l'année. Le nombre total d'échantillons dont le résultat est exploité dans ce rapport est donc de 201, auxquels il faut ajouter 20 blancs de terrain.

Tableau 3: Périodes d'échantillonnage pour chaque site en 2008

Site	Période d'échantillonnage	Nombre d'échantillons disponibles	Nombre d'échantillons analysés
Martigues	Ponctuelle	7	7
Montferrand	01/09/08 au 31/12/08	55	11
Mulhouse	04/01/08 au 15/01/09	251	44
Lyon	26/12/07 au 15/01/09	185	40
Rouen	15/12/07 au 15/01/09	361	52
Lens	01/02/08 au 19/05/08 07/10/08 au 15/01/09	147	35
Talence	08/02/08 au 30/04/08	39	12

Le choix des échantillons analysés a été réalisé de la manière suivante :

- les échantillons correspondant à un dépassement du seuil réglementaire journalier de $50 \mu\text{g m}^{-3}$. L'ensemble de ces filtres (87 au total) a été sélectionné et analysé (voir paragraphe 4.1).
- des épisodes d'intérêt, en particulier du point de vue de la modélisation. Les échantillons ont été choisis pour construire des séries de données les plus continues possibles dans le temps et dans l'espace, autour de l'épisode d'intérêt (Figure 6, paragraphe 4.2).

Ainsi, dans la partie 4 de ce rapport, les résultats d'analyse de ces échantillons sont présentés.

3.3 VALEURS DES BLANCS ET LIMITES DE DETECTION

Les méthodes de prélèvement et d'analyse sont décrites au paragraphe 3.1 de ce rapport. Les résultats des travaux engagés en 2009 sur ce point seront présentés dans le rapport final 2009. Seuls sont présentés ici les résultats des analyses des 20 blancs de terrain utilisés pour le calcul des limites de détection. La valeur moyenne de blanc a été soustraite aux mesures, et la limite de détection définie comme étant deux fois les valeurs de l'écart type sur les blancs. Pour plus de lisibilité, ces valeurs ont été converties en $\mu\text{g m}^{-3}$ en utilisant un volume théorique moyen de 720 m^3 d'air.

Tableau 4: Statistiques sur les blancs pour les espèces ioniques – tout en $\mu\text{g m}^{-3}$, en prenant un volume idéal de 720 m^3)

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Blancs moyens	0,05	0,03	0,05	0,6	0,01	0,02	0,02	0,06
Ecart type	0,04	0,03	0,04	0,7	0,03	0,02	0,01	0,05
LD	0,08	0,06	0,07	1,5	0,07	0,03	0,03	0,09
LQ Analyse	0,001	0,006	0,006	0,006	0,002	0,006	0,002	0,006
Valeur moyenne mesurée	0,9	8,3	4,4	1,9	3,3	0,4	0,1	0,4

Pour les anions et cations (Tableau 4), les limites de détection sont généralement faibles devant les valeurs moyennes mesurées sur l'ensemble des échantillons, sauf pour le sodium, ce qui est dû à une contamination importante des filtres.

Il est important de noter qu'une AASQA en particulier participe à cette valeur élevée qui peut s'expliquer par la façon dont le blanc a été exposé sur le terrain (exposition trop longue par rapport aux filtres échantillon). Le tableau ci-dessous présente ces mêmes valeurs de blanc moyennes sans considérer cette « valeur anormale ».

Tableau 5: Statistiques sur les blancs pour les espèces ioniques – tout en $\mu\text{g m}^{-3}$, en prenant un volume idéal de 720 m^3) sans les valeurs de l'AASQA X

		Cl- $\mu\text{g m}^{-3}$	NO3- $\mu\text{g m}^{-3}$	SO42- $\mu\text{g m}^{-3}$	Na+ $\mu\text{g m}^{-3}$	NH4+ $\mu\text{g m}^{-3}$	K+ $\mu\text{g m}^{-3}$	Mg2+ $\mu\text{g m}^{-3}$	Ca2+ $\mu\text{g m}^{-3}$
Blancs moyens		0.05	0.03	0.05	0.60	0.01	0.02	0.02	0.06
Ecart type		0.04	0.03	0.04	0.73	0.03	0.02	0.01	0.05
LD		0.08	0.06	0.07	1.45	0.07	0.03	0.03	0.09
Blancs moyens	sans valeur anormale	0.05	0.03	0.04	0.24	0.01	0.01	0.01	0.04
Ecart type	sans valeur anormale	0.04	0.03	0.01	0.40	0.01	0.01	0.01	0.04
LD	sans valeur anormale	0.08	0.06	0.02	0.80	0.01	0.02	0.02	0.09

Sans la valeur anormalement élevée, les valeurs de blancs et les limites de détection sont améliorées. De manière générale, ces valeurs n'en demeurent pas moins assez élevées, ces niveaux de blancs pouvant être imputés aux filtres utilisés (choix principalement guidés par l'analyse de EC et OC). L'emploi de filtres quartz n'est en effet pas recommandé pour des analyse ioniques en raison de niveaux de blancs élevés mais est incontournable pour les analyses EC/OC. En effet, pour ces dernières (voir Tableau 6), les blancs moyens, ainsi que la limite de détection est très inférieures aux valeurs moyennes mesurées.

Tableau 6: Statistiques sur les blancs pour EC et OC en $\mu\text{g m}^{-3}$.

	OC	EC
Blancs moyens	0,18	0,001
Ecart type	0,23	0,003
Limite de détection	0,46	0,01
Valeur moyenne mesurée	8,9	2,8

Il semble difficilement envisageable de mener deux prélèvements en parallèle, l'un pour les analyses ioniques, l'autre pour les analyses de carbone, trop lourds à mettre en œuvre pour les AASQA. **Des travaux visant à améliorer les niveaux de blancs des ions sur les filtres en quartz en modifiant le mode de conditionnement par exemple et en harmonisant les protocoles de manipulation des filtres sur l'ensemble des stations, pourraient être proposés à l'avenir.** Dans l'attente de ces travaux, le filtre à fibre de Quartz a été retenu pour le dispositif CARA.

4. INTERPRETATION DES RESULTATS

L'interprétation est proposée en deux parties :

- la première est dédiée à l'analyse des résultats dans leur ensemble (partie 4.1),
- la seconde (partie 4.2) est une brève description des épisodes d'intérêts choisis pour confronter les mesures aux résultats de modélisation. La confrontation des résultats de mesures à ceux de la modélisation fera l'objet d'un rapport en novembre 2009.

4.1 ANALYSES GLOBALE DES RESULTATS

La composition moyenne des PM₁₀ lors des dépassements du seuil de 50 µg.m⁻³ est donnée sur le Tableau 7. Pour plus de lisibilité, les contributions des sources naturelles sont calculées ci-dessous (paragraphe 4.1.1), et le bilan de masse présenté et discuté par la suite sous une forme cohérente avec les travaux de Putaud et al. 2004 sur la figures 2 (paragraphe 2.1) et la figure 3 (paragraphe 4.1.1).

Tableau 7: Composition Chimique moyenne des PM10 (en µg m⁻³) des différentes espèces mesurées pour l'ensemble des échantillons recueillis lors des dépassements du seuil de 50 µg m⁻³ (n=87)

	Moyenne	Ecart type
PM ₁₀	72,1	25,5
OM	21,5	13,5
NO ₃ ⁻	13,1	5,9
SO ₄ ²⁻	6,1	2,8
NH ₄ ⁺	5,3	2,3
EC	3,9	2,2
Na ⁺	1,7	0,3
Cl ⁻	0,9	0,7
K ⁺	0,6	0,4
Ca ²⁺	0,5	0,4
Mg ²⁺	0,0	0,0
Nd	18,5	12,2

La fraction volatile lors des dépassements du seuil de 50 µg m⁻³ peut être calculée sur 82 des échantillons (quelques données TEOM n'étant pas disponibles lors des dépassements). On observe (Tableau 8) que cette fraction volatile est d'environ 26 µg m⁻³ pour une moyenne de 68,5 µg m⁻³ mesurée par TEOM-FDMS. Ceci correspond à un facteur moyen de 1,61 entre les PM₁₀ non volatile et les PM₁₀, soit un facteur plus important que le facteur moyen de 1,3 calculé sur l'ensemble de l'année 2007⁸.

⁸ Voir le rapport LCSQA 2008 : "Bilan de la 1ère année de mesure des PM10 ajustées en France & évaluation des outils de modélisation" -

Tableau 8: Concentrations moyennes des PM10 et des fractions volatiles et non volatiles (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) mesurées lors des dépassements du seuil de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ (n=82)

	PM ₁₀	PM ₁₀ non volatiles	PM ₁₀ volatiles
Moyenne	68,5	42,6	25,9

4.1.1 CONTRIBUTIONS MOYENNE DES SOURCES NATURELLES

L'impact de ces sources est évalué selon la méthode décrite dans le guide diffusé par le JRC en 2007⁹ et déjà appliquée dans le rapport LCSQA de 2008. Cette méthode est basée sur l'utilisation de traceurs : Na⁺ pour les sels marins, et le Ca²⁺ non marin (noté [nssCa²⁺], pour "non sea-salt") pour les poussières crustales.

$$\begin{aligned} [\text{Sels marins}] &= [\text{Na}^+] \times 2,54 \\ [\text{Poussières crustales}] &= [\text{nssCa}^{2+}] \times 5,6 \end{aligned}$$

La part de Ca²⁺ non marin est calculée en utilisant le rapport massique [Na⁺] / [Ca²⁺] de l'eau de mer égal à 26. De ce fait :

$$[\text{nssCa}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{Na}^+] / 26$$

Cette évaluation est relativement approximative, dans la mesure où du calcium en quantité non négligeable peut également être émis lors des processus de combustion, ou remis en suspension par la circulation automobile.

Tableau 9 : Estimation des contributions moyennes des sources naturelles marine et crustale ($\mu\text{g m}^{-3}$)

Source naturelle	Contributions en $\mu\text{g m}^{-3}$
[Sels marins]	4,4
[Poussières crustales]	3,0

L'estimation des contributions moyennes des sources naturelles de PM aux niveaux de PM₁₀ sur les échantillons analysés est présentée dans le Tableau 9. Pour les échantillons analysés, la somme des contributions est de l'ordre de $7 \mu\text{g m}^{-3}$, soit environ 10% des niveaux moyens de PM₁₀ lors des dépassements.

Le Tableau 10 montre l'influence des sources naturelles sur les 87 dépassements du seuil journalier de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ pour lesquels les échantillons ont été analysés. On observe que 28 dépassements (soit environ 30% des dépassements) sont

⁹ L. Marelli, 2007. Contribution of natural sources to air pollution levels in the EU - a technical basis for the development of guidance for the Member States. JRC, Rapport EUR 22779 EN.

imputables aux contributions des sources naturelles, au sens de la directive¹⁰. Notons qu'en 2008, il semble qu'aucun épisode important de transport de poussières sahariennes n'ait influencé ce résultat.

Tableau 10: Impact des sources naturelles sur les dépassements du seuil de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les échantillons analysés

	PM ₁₀	PM ₁₀ non volatiles	PM ₁₀ - Sources naturelles
Nombre de dépassements du seuil de $50 \mu\text{g m}^{-3}$	87	17	59

Il est également intéressant de noter que la mesure de la fraction non volatile des PM permet l'observation de 17 dépassements.

L'influence de ces contributions sur les moyennes annuelles de PM₁₀ ne peut toutefois pas être déduite de ces valeurs, étant donné que les échantillons analysés ne sont pas représentatifs de la moyenne annuelle. L'amélioration de la robustesse de ce résultat (tant en termes de méthodologie d'estimation que de robustesse statistique) pourrait constituer un objectif d'intérêt dans la perspective de l'évolution du format du dispositif CARA.

4.1.2 BILAN DE MASSE DES PM₁₀ POUR LES ECHANTILLONS ANALYSES

Le bilan de masse moyen pour l'ensemble des échantillons prélevés lors des dépassements de seuil de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ est présenté sur la Figure 2. La matière carbonée (OM, calculé ici comme $1,6 \cdot \text{OC}$, et EC représentent respectivement 30% et 5,4% des PM₁₀) et la somme des espèces ioniques inorganiques (NO_3^- , SO_4^{2-} et NH_4^+) forment chacun environ un tiers des PM₁₀. La comparaison directe de ces données avec les résultats présentés par Putaud et al. 2004 est toutefois délicate, pour plusieurs raisons :

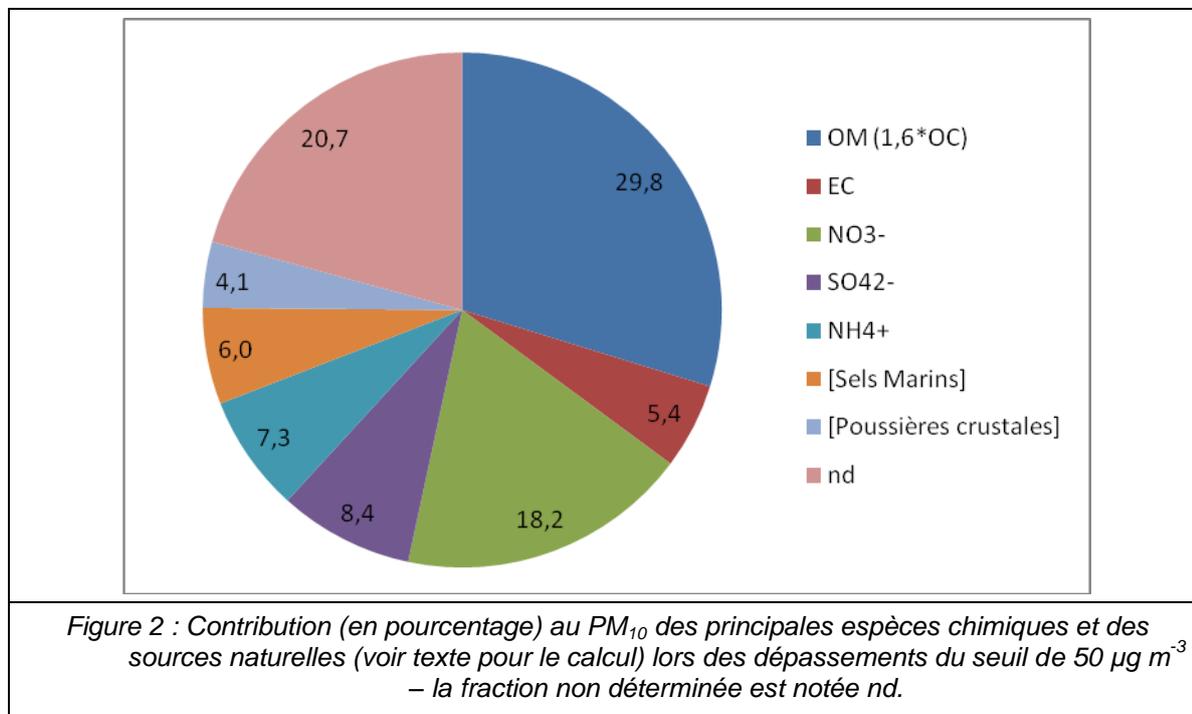
- en ce qui concerne la matière carbonée, les méthodes de mesure utilisées dans les études rassemblées dans l'article de Putaud et al. 2004 sont variables (thermo-optiques et/ou optiques) et ne sont pas cohérentes entre elles.
- en ce qui concerne le nitrate d'ammonium et les espèces organiques semi-volatiles, le respect de températures de prélèvement et de stockage des échantillons n'est pas uniforme dans les résultats d'étude rapportés, et l'influence d'éventuels artefacts, bien que probable, n'est pas quantifiable.
- la fraction indéterminée n'est pas comparable dans la mesure où les concentrations en PM₁₀ n'ont pas été systématiquement mesurées avec la méthode de référence ou une méthode équivalente.

Malgré ces réserves, on observe globalement un bilan de masse assez proche de ceux observés en zones urbaines. La contribution du nitrate semble plus élevée dans notre étude, sans pouvoir dire si cela provient d'un biais dû à l'étude systématique des pics de PM₁₀ ou d'une meilleure maîtrise des artefacts de prélèvement. Les

¹⁰ Articles 20 et 21, chapitre III de la directive 2008/50/CE concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe

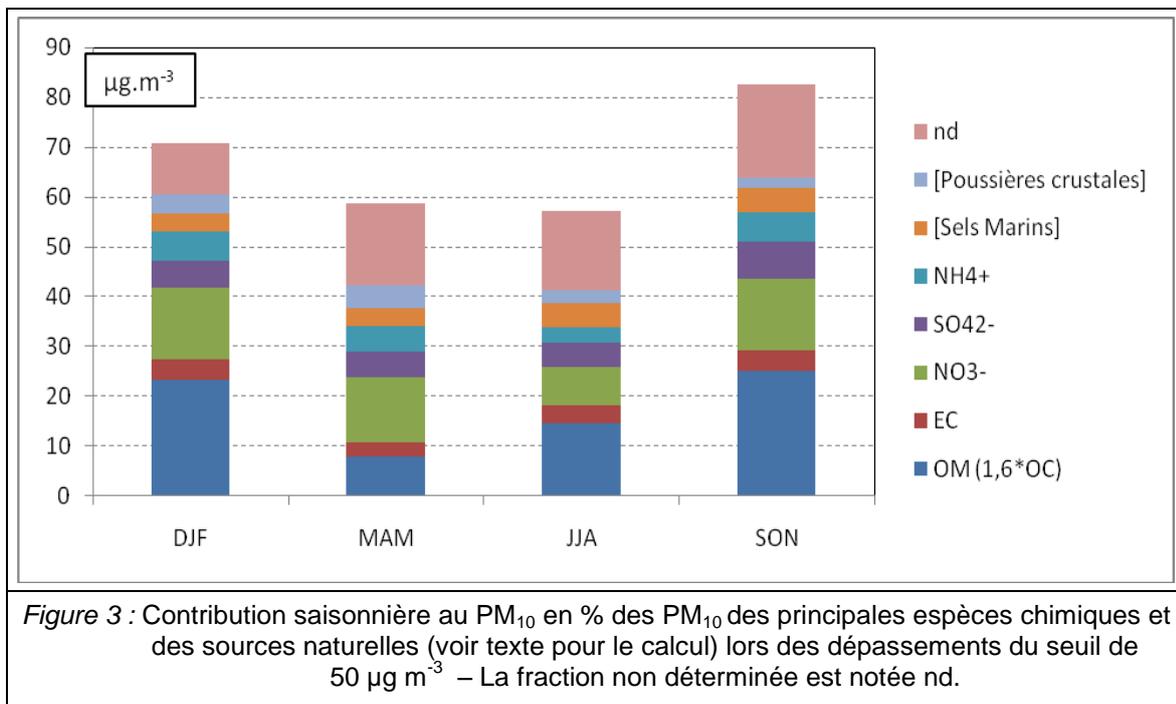
contributions des sources naturelles sont en revanche très cohérentes avec celles mesurées sur les sites urbains.

L'approche choisie pour cette étude confirme de manière plus robuste ce qui avait déjà été observé ponctuellement sur les épisodes du printemps 2007 et de février 2008, c'est-à-dire que les dépassements ne sont pas liés à la domination d'une seule composante chimique, mais bien à des combinaisons de plusieurs espèces.



Le même bilan de masse est décliné par saison sur la Figure 3. On observe globalement que les concentrations en nitrates contribuent de manière assez homogène en hivers, au printemps et en automne, et moins abondamment en été. La contribution de la matière carbonée est maximale en hiver et à l'automne, et minimale au printemps. Toutefois, ces données ne permettent pas d'émettre d'hypothèse sur la variabilité des différentes sources contribuant à la masse totale de matière carbonée. Enfin, la somme des contributions des sources naturelles, ainsi que du sulfate, est relativement constante au fil des saisons.

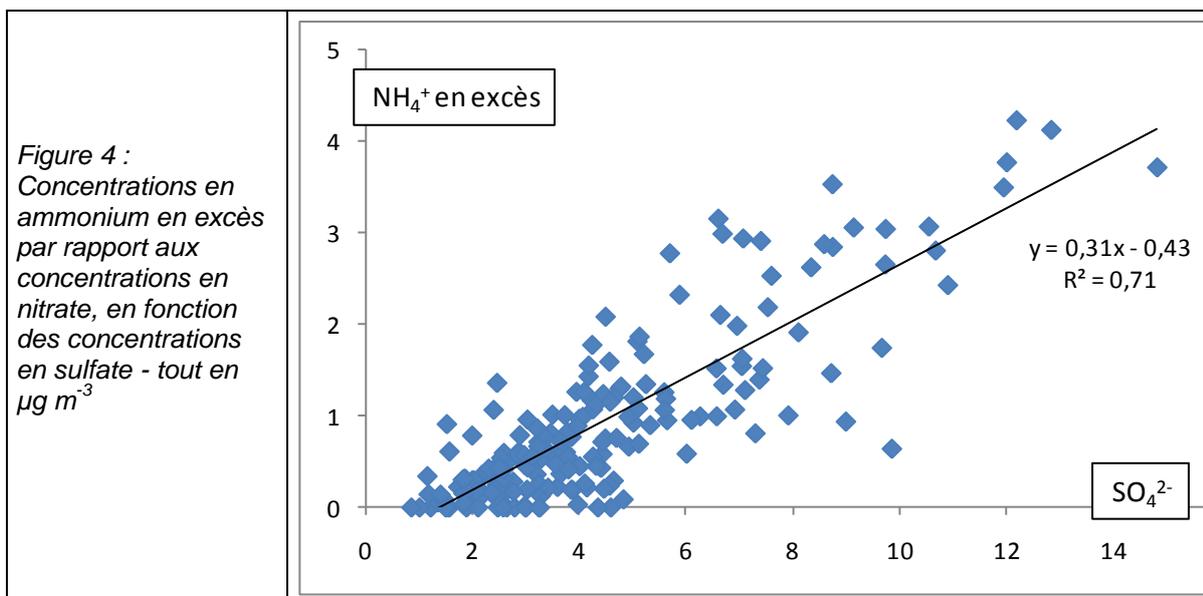
Ces observations sont a priori en accord avec l'hypothèse d'un renforcement des émissions par les combustions (matière carbonée et précurseurs du nitrate) aux saisons les plus froides par rapport aux saisons plus chaudes, combiné à des émissions des précurseurs du nitrate également renforcées au printemps.



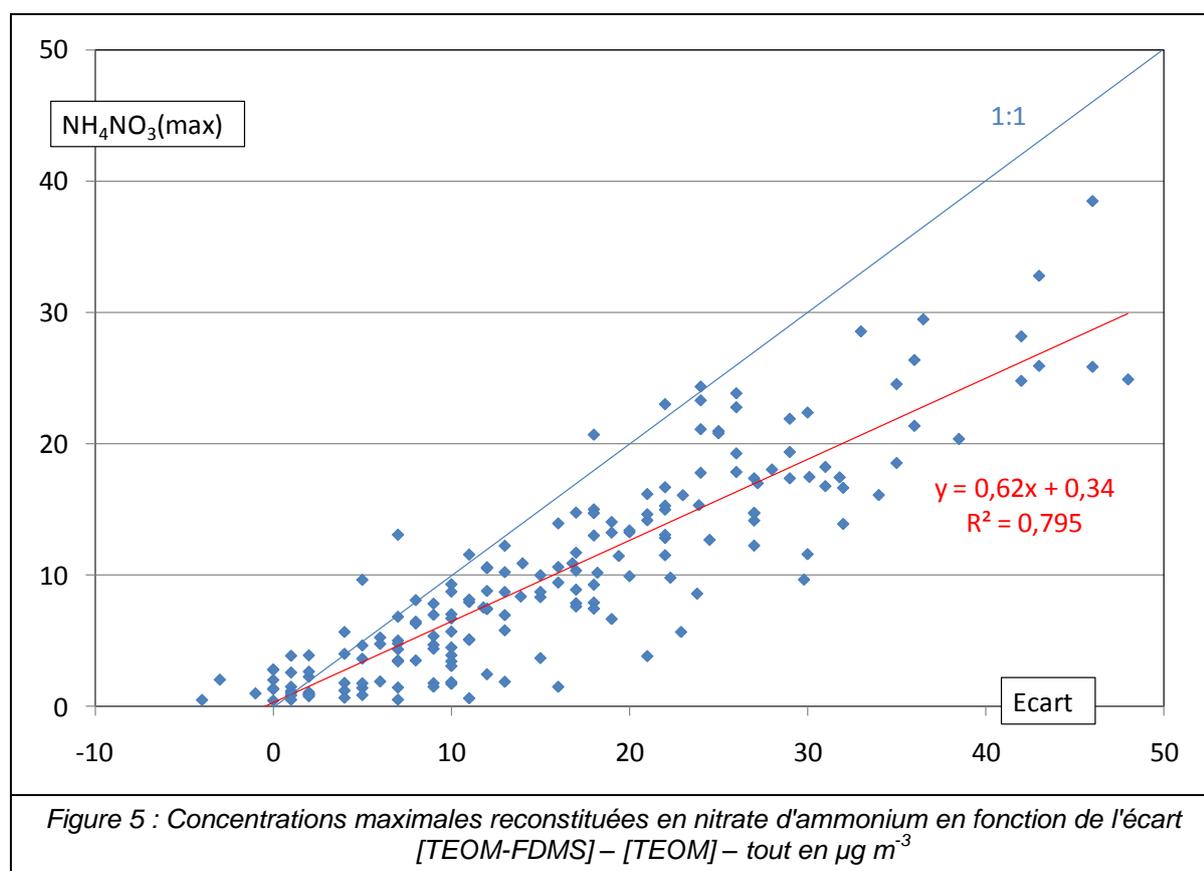
L'interprétation directe de ces résultats en terme cette fois de quantification de l'impact des ces différentes sources anthropiques est relativement limitée du fait que chaque espèce peut provenir de plusieurs sources. L'utilisation d'une méthodologie plus précise d'estimation des contributions des différentes sources de matière carbonée est proposée dans le paragraphe 4.2.1.

4.1.3 RELATION ENTRE LA FRACTION VOLATILE DES PM₁₀ ET LE NITRATE D'AMMONIUM

La quantité de nitrate d'ammonium présente dans les PM₁₀ n'est pas directement accessible. En revanche, la concentration maximale en nitrate d'ammonium peut être reconstruite pour chaque échantillon à partir de la concentration en espèce limitante dans les proportions stœchiométriques. En effet, le nitrate peut être combiné à d'autres cations (principalement le calcium), de même que l'ammonium peut être combiné au sulfate, formant dans chaque cas des espèces non volatiles à 50°C. La quantité de nitrate d'ammonium reconstruite ici est donc bien une estimation du maximum de nitrate d'ammonium présent dans les PM₁₀. Toutefois, les concentrations en calcium sont faibles par rapport aux concentrations en nitrates, et l'espèce en excès est très généralement l'ammonium. La Figure 4 permet de vérifier que l'ammonium en excès est lié aux concentrations en sulfate.



La relation entre les concentrations maximales en nitrate d'ammonium et les écarts entre TEOM-FDMS et TEOM est présentée sur la Figure 5. Dans les conditions d'estimation des concentrations précédemment détaillées, on observe que le nitrate d'ammonium explique un peu plus de 60% de l'écart mesuré entre TEOM-FDMS et TEOM.



Ce résultat confirme le bien fondé de l'hypothèse utilisée pour la correction des données du passé, basée (notamment) sur l'ajout à la mesure PM₁₀ non volatile du nitrate d'ammonium modélisé. Ces observations confirment aussi que cette correction seule n'est pas suffisante, en accord avec le modèle proposé pour ces corrections et que les autres espèces semi-volatiles telles le carbone organique sont à prendre en considération.

4.1.4 COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE MODELISATION

Le tableau 12 montre la comparaison entre la composition chimique des PM₁₀ obtenue par modélisation et par analyse chimique, pour l'ensemble des échantillons analysés dans le cadre de CARA en 2008.

Pour ces échantillons, on observe que la moyenne des PM₁₀ modélisée est de 23 µg m⁻³, alors que la moyenne mesurée est de 43 µg m⁻³. Les résultats montrent que la plus forte sous-estimation est liée à la matière carbonée, avec 2,1 µg.m⁻³ modélisés contre 7,3 mesurés pour OC (soit une sous-estimation d'un facteur 3,5), et une sous-estimation d'un facteur 2 pour EC. La concentration moyenne en sulfates est aussi assez largement sous-estimée, alors que les concentrations moyennes en nitrate et ammonium sont beaucoup plus proches de la valeur mesurée.

En ce qui concerne les sources naturelles, les sels marins sont aussi sous-estimés. Les poussières crustales semblent plutôt surestimées, mais il est important de garder à l'esprit que la masse de poussières crustales sur les échantillons a été estimée à partir des mesures de calcium. Un approfondissement de la méthodologie utilisée pour l'estimation de ces contributions pourrait être envisagé.

Tableau 11 : Comparaison des résultats de spéciation chimique obtenus par modélisation et par analyse chimique

	Mesure	Modèle	Biais	r
PM ₁₀	43,2	23,0	-20,2	0,48
EC	2,7	1,4	-1,3	0,43
OC	7,3	2,1	-5,2	0,35
SO ₄ ²⁻	3,9	2,4	-1,5	0,53
NO ₃ ⁻	6,9	7,6	0,7	0,59
NH ₄ ⁺	2,8	2,9	0,1	0,59
Salt_mes	4,6	1,0	-3,7	0,39
Dust_mes	2,6	4,3	1,8	0,30

L'étude par épisode aura notamment pour objectif d'apporter des précisions sur les lacunes à l'origine de la forte sous-estimation des niveaux de matière carbonée. Toutefois, on observe que la sous-estimation est proportionnellement plus forte sur OC que sur EC, ce qui confirme le rôle de la sous-estimation des sources de combustions de biomasse (ayant pour signature un rapport OC/EC élevé).

4.2 ANALYSE PAR EPISODES

4.2.1 ETUDE DES SOURCES DE PM LORS DE L'EPISODE DE JANVIER 2009

Un épisode très intense de PM₁₀ a touché la France du 10 au 14 janvier 2009. Une étude spécifique a été engagée à partir des échantillons collectés à Lyon et Rouen dans le cadre du dispositif CARA, où les concentrations ont atteint 113 µg.m⁻³ à Rouen, et 170 µg.m⁻³ à Lyon en fin d'épisode.

En collaboration avec des équipes du LCME (Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université de Savoie, Chambéry) et du LCP-IRA (Laboratoire de Chimie de Provence - Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, Université de Provence, Marseille), une méthode d'estimation des sources de particules basée sur une spéciation chimique précise de la matière organique a été initiée. Cette méthode est basée sur l'approche développée actuellement dans le cadre du projet FORME. 13 échantillons, prélevés à Lyon du 8 au 13 janvier 2009, et à Rouen du 7 au 11 janvier 2009, ont été utilisés.

Il est proposé en annexe III un rapide état d'avancement de cette étude, comprenant des interprétations préliminaires en termes de contributions de plusieurs sources, dont les combustions de biomasse et le trafic véhiculaire. Une étude statistique plus précise, basée sur des traceurs de différentes sources de la matière carbonée présente dans les PM₁₀, fera l'objet d'un rapport en fin d'année 2009.

4.2.2 COMPARAISON MESURES / MODELISATION SUR DES EPISODES SPECIFIQUES

Les séries de données journalières de PM₁₀ communiquées par les AASQA à la date des choix des filtres à analyser, ainsi que les filtres choisis et les épisodes d'intérêt identifiés sont représentés sur la Figure 6.

L'objectif est d'interpréter ces épisodes sur la base du travail réalisé pour les épisodes du printemps 2007. La confrontation directe des résultats a pour but d'améliorer les connaissances des sources et des émissions en mettant en évidence une lacune dans les cadastres des émissions par exemple, en étudiant plus particulièrement une source (par exemple naturelle) ou en se focalisant sur l'impact du transport longue distance... Ce travail fera l'objet d'un rapport en fin d'année 2009.

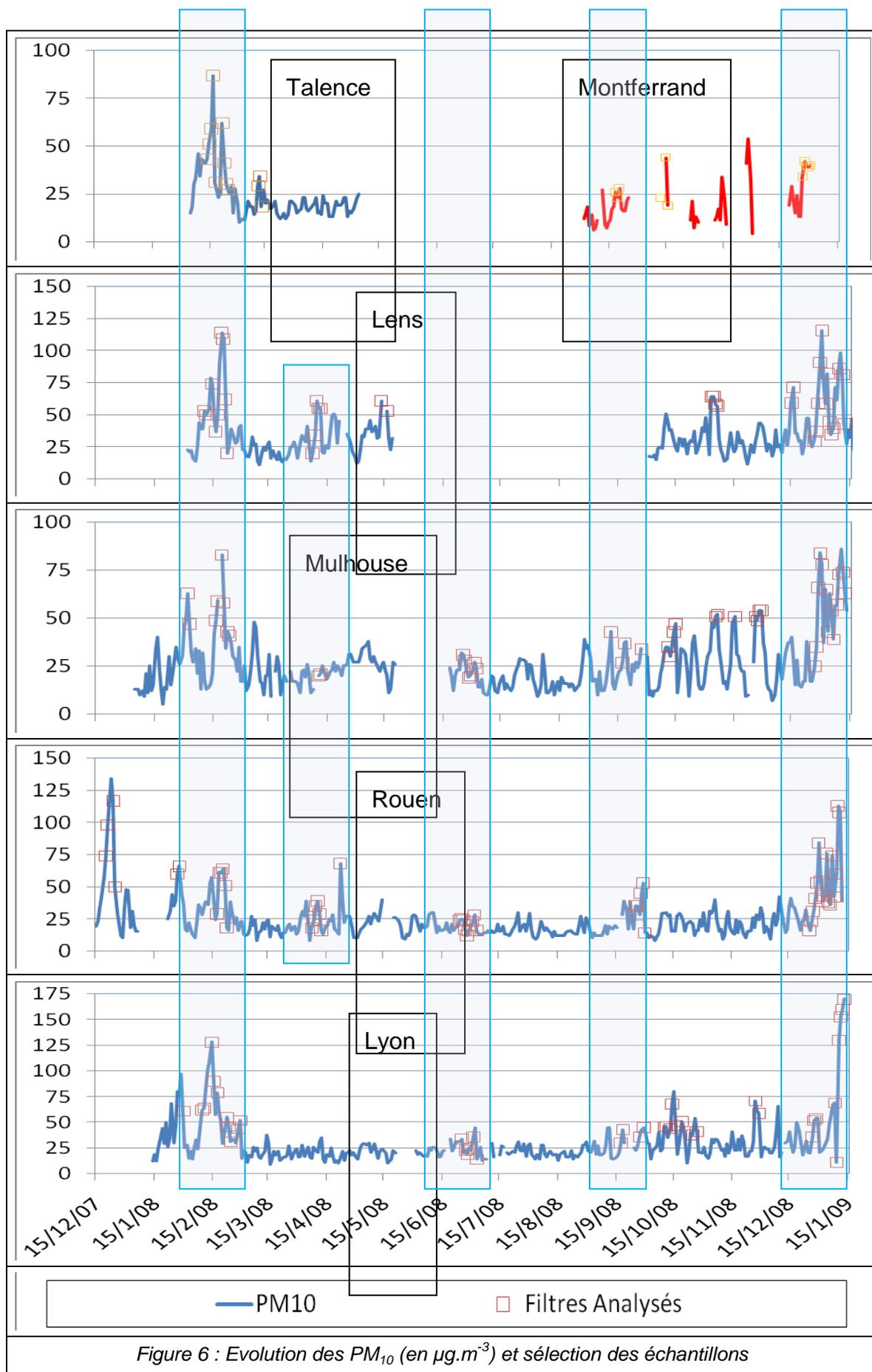


Figure 6 : Evolution des PM_{10} (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et sélection des échantillons

5. CONCLUSION - REFLEXION SUR LE POTENTIEL ET LES LIMITES DU DISPOSITIF CARA

L'objectif de ce rapport est de réaliser un bilan focalisé sur l'interprétation des données 2008 (interprétation directe et couplée à la modélisation), et sur les informations apportées ou non par le dispositif dans sa configuration actuelle. L'objectif est de fournir les éléments de base pour définir l'évolution du dispositif à partir de 2010.

Parmi les résultats obtenus en 2008, on notera notamment que les profils chimiques mesurés lors des 87 échantillons correspondants à des dépassements du seuil de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ montrent une contribution forte de la matière carbonée (1/3 des PM_{10}) et des espèces inorganiques secondaires (nitrate, sulfate et ammonium). Ce profil est "normal" par rapport à des profils annuels moyens de la littérature, et indique que les dépassements ne sont pas liés (en première approximation) à une montée en puissance d'une source spécifique, mais bien à des conditions de dispersion favorisant l'accumulation d'un ensemble de sources. Enfin, l'évolution saisonnière de ce profil est relativement faible.

Concernant la confrontation avec les résultats de la modélisation, on notera que la matière carbonée est sous-estimée par la modélisation. La sous-estimation des émissions de particules par les combustions de biomasse est soupçonnée de contribuer largement à cette lacune. Le nitrate d'ammonium, qui représente plus de la moitié de l'écart entre TEOM-FDMS et TEOM, est bien modélisé, ce qui renforce la validité du modèle proposé pour la correction des données du passé.

L'étude ultérieure de plusieurs épisodes d'intérêt, sur la base du travail réalisé pour les épisodes du printemps 2007, pourrait permettre au cas par cas des interprétations diverses : mise en évidence d'une lacune dans les cadastres des émissions, étude d'une source (par exemple naturelle) ou de l'impact du transport longue distance...

Par ailleurs, on notera que 28 des 87 dépassements de seuil de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ étudiés peuvent être attribués aux sources naturelles, au sens de la directive¹¹. Un travail spécifique sur la robustesse de ce résultat pourra être envisagé et faire parti des objectif visés en cas d'évolution du format du dispositif.

Enfin, le potentiel des études de sources sur la base d'une approche par profil de source type CMB montré dans ce rapport, permet d'envisager des études de source précise, avec une valeur ajoutée importante sur l'origine des éléments toxiques des PM_{10} que sont les HAP. L'intérêt de la commission européenne pour ce type de résultats (basé sur une méthodologie objective, et pouvant à terme faire l'objet de guides techniques voir de norme) couplé à une approche par modélisation pour mieux qualifier les différentes contributions lors des situations de pics (naturelles / anthropiques, locales / transfrontières) a été évoqué, notamment dans le cadre de la future révision de la directive en 2013.

¹¹ Articles 20 et 21, chapitre III de la directive 2008/50/CE concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe

6. BIBLIOGRAPHIE

- Bae, M.-S., K. L. Demerjian and J. J. Schwab 2006. "Seasonal estimation of organic mass to organic carbon in PM_{2.5} at rural and urban locations in New York state." *Atmospheric Environment* 40, 7467-7479.
- Bae, M.-S., C.-S. Hong, Y. J. Kim, J.-S. Han, K.-J. Moon, Y. Kondo, Y. Komazaki and Y. Miyazaki 2007. "Intercomparison of two different thermal-optical elemental carbons and optical black carbon during ABC-EAREX2005." *Atmospheric Environment* 41, 2791-2803.
- Bessagnet, B., L. Menut, G. Aymoz, H. Chepfer and R. Vautard 2008. "Modeling dust emissions and transport within Europe: the Ukraine March 2007 event." *Journal of geophysical research* 113, D15202.
- Chen, X. and J. Z. Yu 2007. "Measurement of organic mass to organic carbon ratio in ambient aerosol samples using a gravimetric technique in combination with chemical analysis." *Atmospheric Environment* 41, 8857-8864.
- Directive 2008/50/CE 2008. "Directice 2008/50/CE du Parlement Européen et du Conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe."
- Hopke, P. K., K. Ito, T. Mar, W. F. Christensen, D. J. Eatough, R. C. Henry, E. Kim, F. Laden, R. Lall, T. V. Larson, H. Liu, L. Neas, J. Pinto, M. Stolzel, H. Suh, P. Paatero and G. D. Thurston 2006. "PM source apportionment and health effects: 1. Intercomparison of source apportionment results." *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* 16, 275-286.
- NF EN 12341 1999. "Qualité d el'air: Détermination de la fraction MP10 de la matière particulaire en suspension."
- NF EN 14530 2004. "Air des lieux de travail: Dosage des matières particulaires émises par les moteurs diesel."
- NF EN 14907 2006. "Qualité de l'air ambiant: Méthode normalisée de mesurage gravimétrique pour la détermination de la fraction massique MP_{2.5} de matière particulaire en suspension."
- NF EN ISO 10304-1 2009. "Qualité de l'eau: Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide Partie 1: dosage du bromure, fluorure, nitrate, nitrite, phosphate et sulfate."
- NF EN ISO 14911 1999. "Qualité de l'eau: Dosage par chromatographie ionique des ions Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ et Ba²⁺ dissous."
- Putaud, J.-P., F. Raes, R. Van Dingenen, E. Brüggemann, M. C. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, R. Gehrig, C. Hüglin, P. Laj, G. Lorbeer, W. Maenhaut, N. Mihalopoulos, K. Müller, X. Querol, S. Rodriguez, J. Schneider, G. Spindler, H. t. Brink, K. Tørseth and A. Wiedensohler 2004. "A European aerosol phenomenology--2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe." *Atmospheric Environment* 38, 2579-2595.
- Russell, L. M. 2003. "Aerosol Organic-Mass-to-Organic-Carbon Ratio Measurements." *Environmental Science & Technology* 37, 2982-2987.

- Schaap, M., G. Spindler, M. Schulz, K. Acker, W. Maenhaut, A. Berner, W. Wieprecht, N. Streit, K. Müller, E. Brüggemann, X. Chi, J. P. Putaud, R. Hitzenberger, H. Puxbaum, U. Baltensperger and H. ten Brink 2004. "Artefacts in the sampling of nitrate studied in the "INTERCOMP" campaigns of EUROTRAC-AEROSOL." *Atmospheric Environment* 38, 6487-6496.
- Schauer, J. J., M. P. Fraser, G. R. Cass and B. R. T. Simoneit 2002. "Source reconciliation of atmospheric gas-phase and particulate-phase pollutants during a severe photochemical smog episode." *Environmental Science & Technology* 36, 3806-3814.
- Schauer, J. J., W. F. Rogge, L. M. Hildemann, M. A. Mazurek, G. R. Cass and B. R. T. Simoneit 1996. "Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers." *Atmospheric Environment* 30, 3837-3855.
- Turpin, B. J. and H. J. Lim 2001. "Species contribution to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass." *Aerosol Science and Technology* 35, 2111-2121.
- Viana, M., T. A. J. Kuhlbusch, X. Querol, A. Alastuey, R. M. Harrison, P. K. Hopke, W. Winiwarter, M. Vallius, S. Szidat, A. S. H. Prévôt, C. Hueglin, H. Bloemen, P. Wåhlin, R. Vecchi, A. I. Miranda, A. Kasper-Giebl, W. Maenhaut and R. Hitzenberger 2008. "Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results." *Journal of Aerosol Science* 39, 827-849.
- Zhang, Q., D. R. Worsnop, M. R. Canagaratna and J. L. Jimenez 2005. "Hydrocarbon-like and oxygenated aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosols " *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 3289-3311.

7. LISTE DES ANNEXES

Référence	Désignation	Nombre de pages
Annexe I	Fiche CARA LCSQA 2009	5
Annexe II	Eléments techniques sur les analyses de carbone	10
Annexe III	Note d'avancement sur l'étude de l'épisode de PM10 de janvier 2009	11

Annexe I

Fiche CARA programme LCSQA 2009

N° de l'étude:

3.3

Année:

2009

Institut responsable de l'étude:**INERIS**

Nom du responsable:

Gilles Aymoz

Objectifs:

Le besoin de développer au plan national la spéciation chimique des PM est lié à plusieurs problématiques :

1 - Besoin de compréhension des niveaux observés

La prise en compte, depuis le 1er janvier 2007, de la fraction volatile des PM dans la surveillance réglementaire a engendré un saut des concentrations de PM, pouvant être accentué lors des situations de fortes concentrations. Parallèlement, le besoin de compréhension et de communication sur l'origine de ces pics a fortement augmenté. Le LCSQA a donc été chargé d'organiser un dispositif de caractérisation chimique des PM, appelé CARA. Ce dispositif a pour objectif de contribuer à apporter des informations sur l'origine des PM, en situation de fortes concentrations ou d'autres situations d'intérêts. Il est important de noter qu'il ne s'agit pas d'une étude quantitative des sources de particules.

2 – Besoins liés à la nouvelle directive

La nouvelle directive européenne prévoit la mesure de la composition chimique des PM sur plusieurs sites ruraux en France. Il est donc nécessaire de développer une méthodologie complète, et judicieuse que cette méthodologie soit cohérente avec la spéciation réalisée en sites urbains dans le cadre de CARA, et plus généralement avec les méthodes développées à l'échelle européenne. Un travail normatif débutera sur ce thème courant 2009.

Les objectifs de cette étude sont donc de :

- Développer une méthodologie robuste de spéciation chimique des PM, applicable sur des sites urbains et ruraux.
- Mettre en œuvre cette méthodologie sur quelques sites en France métropolitaine (collaboration avec les AASQA), en vue de réaliser une spéciation chimique des particules sur une sélection de ces échantillons (épisodes de forte pollution ou situations de fond d'intérêt), et de diffuser les résultats.

3 – Veille sur les études de source

Si la spéciation chimique telle que réalisée ici apportera des éléments très importants quant à la compréhension de l'origine des PM, une approche quantitative des contributions des différentes sources est plus complexe. Les futurs enjeux de la surveillance de la qualité de l'air, en particulier les possibles objectifs de réduction de l'Indice d'Exposition Moyenne au PM_{2,5}, nécessiteront pourtant probablement ce type d'approche.

Il est donc proposé, en complément du dispositif CARA, de suivre les projets de recherche visant à définir l'origine des particules, notamment en milieu urbain, qui doivent se dérouler dans les prochaines années en France.

Contexte et travaux antérieurs:

En cours d'année 2007, la commission de suivi "Surveillance des particules en suspension " a demandé à ce qu'une action soit engagée pour permettre l'étude des épisodes de concentrations importantes de particules. Le LCSQA a donc développé un dispositif de prélèvement de PM10 sur filtres, organisé la collecte et l'analyse de ces filtres (composants majeurs des aérosols tels que décrit dans la nouvelle directive européenne pour la spéciation des PM2.5 en zone rurale), et exploité ces résultats, notamment par le biais de la modélisation.

L'ensemble de ces actions a été finalisé à la fin de l'année 2007, et le dispositif est entré en fonction au 1er janvier 2008. Le choix des sites, devant être revu chaque année, a été validé à la suite de discussions entre les représentants des AASQA au CPT, le MEDAD, l'ADEME et le LCSQA. L'organisation retenue pour 2008 était la suivante :

- **3 sites « continus » : Lyon, Mulhouse, Rouen**, sur lesquels des prélèvements sont réalisés tout au long de l'année 2008.
- **6 sites « non continus » : Bordeaux, Lens, Rennes, Marseille, Clermont-Ferrand, La Mède** sur lesquels des prélèvements seront réalisés selon les possibilités et besoins des AASQA.
- En pratique, le LCSQA met à disposition les filtres nécessaires et prend en charge le rapatriement et l'analyse des échantillons. Concernant la sélection des échantillons à analyser, le choix est opéré par le LCSQA sur les filtres non utilisés par l'AASQA pour ses propres besoins d'analyses de HAP. Les situations privilégiées pour effectuer les analyses sont :
- En priorité les épisodes de pointes de pollution (compte tenu de l'hétérogénéité des amplitudes et durées des épisodes, il n'est pas possible de définir un seuil de concentration à partir duquel les analyses seraient systématiques)
- D'autres épisodes d'intérêt (situations où les résultats de la modélisation ne sont pas en accord avec les valeurs mesurées et autres situations où des questions peuvent se poser sur les sources).

Il est à noter que les échantillons sont rapatriés tous les 3 mois environ, ce qui exclut des analyses rapides systématiques en cas d'événement.

Travaux proposés:

Les travaux proposés en 2009 visent à assurer une continuité du dispositif, une optimisation de la méthodologie et à poursuivre la veille sur les méthodes de détermination plus quantitatives des sources de PM.

La proposition initiale prévoyait, en 2010, un bilan de cette étude, basé sur l'ensemble des données accumulées en 2008 et 2009, pour adapter la suite à donner à ces travaux, en fonction des objectifs fixés par l'ensemble de la communauté de la surveillance de la qualité de l'air (continuité, format, espèces chimiques ciblées...). Il a été demandé que ce bilan se fasse plus rapidement, courant 2009, afin de préparer des éléments de base pour une réflexion sur ces points lors d'un séminaire LCSQA à l'automne 2009. Notons que la préparation de ce premier bilan n'est pas triviale, du fait de la complexité de l'interprétation des données accumulées.

Il est donc proposé pour 2009 :

- d'assurer la continuité du dispositif, en fonction des réponses à l'appel à collaboration lancé en octobre 2008,
- de réaliser un bilan, préparatoire au séminaire LCSQA de l'automne 2009, à partir des résultats de mesures disponibles,
- de continuer les travaux sur le développement de la méthode de mesure,
- de continuer la veille sur les études quantitatives de source de particules,
- d'organiser un séminaire à l'automne 2009 sur la composition chimique des particules.

Continuité du dispositif

Le choix des sites, parmi ceux proposés par les AASQA volontaires, devra être opéré en Commission de Suivi "Surveillance des particules en suspension". Tout comme en 2008, des sites "non continus" peuvent être retenus, mais une ossature composée de quelques sites continus sur des sites de référence dispersés en France est préférable afin de faciliter le fonctionnement général du dispositif (depuis l'organisation à l'interprétation des résultats).

L'année 2008 a été une année de lancement de cette étude, qui a permis de répondre à des questions de faisabilité de mise en place du dispositif, de protocoles, et de prise en main de techniques analytiques (en particulier la mesure de EC et OC).

Liens avec la modélisation

Le lien avec la modélisation se situe à deux niveaux : lors du choix des échantillons à analyser, puis lors de l'interprétation des résultats : Le choix des échantillons à analyser est ainsi, dans la mesure du possible, guidé par la modélisation afin de focaliser sur certains épisodes de forte pollution ou situations de fond d'intérêt. Il est proposé de continuer cette interaction en 2009.

Pour la partie consacrée à l'interprétation, les résultats de spéciation chimique obtenus par la mesure seront confrontés directement aux résultats de modélisation, afin :

- de mieux comprendre les éventuels écarts avec les observations (identification plus précise d'une, ou de plusieurs, espèce(s) chimique à l'origine du désaccord, lien avec le modèle en lui-même ou avec les cadastres des émissions, etc.)
- d'apporter des informations complémentaires à l'interprétation directe des données de spéciation chimique sur les sources de particules à l'origine des niveaux de PM observés.

Bilan sur le potentiel et les limites du dispositif CARA

Il est proposé que ce bilan soit focalisé sur l'interprétation des données 2008 (interprétation directe et couplée à la modélisation), et de réaliser un premier bilan sur les informations apportées ou non par le dispositif dans sa configuration actuelle. L'objectif est de donner les éléments de base à chacun pour définir l'orientation à donner à ce dispositif à partir de 2010. Ce document devra être disponible à la fin du premier semestre 2009.

Méthodologie / Mise en œuvre technique du dispositif

La mise en place s'est déroulée de manière assez satisfaisante sur l'année 2008. Un point important est que le prélèvement soit effectué dans des conditions de température proches de 20°C, afin de ne pas volatiliser les espèces chimiques sensibles à ce phénomène, de même que les conditions de transport et stockage des filtres doit être contrôlé.

Il apparaît que le maintien à 20°C de la température à l'intérieur des stations de mesure est assez difficile à réaliser, et que le transport à une température inférieure à 4°C est très coûteux. Il est donc proposé de tester l'influence de la température d'échantillonnage et lors du transport et stockage des échantillons.

Concernant la température de prélèvement, il est proposé de réaliser des prélèvements parallèles à deux températures différentes. Pour le transport et le stockage, il est proposé de conserver les portions de filtres à des températures différentes. Ces portions de filtres seront analysées à des temps différents, depuis quelques jours jusqu'à quelques mois.

L'influence sur les espèces volatiles (nitrates d'ammonium et espèces organiques) pourra ainsi être étudiée, et les protocoles de prélèvement et transport adaptés, le cas échéant. Les mêmes tests étant prévus pour l'étude des HAP, une mise en œuvre commune est proposée dans la mesure du possible. Méthodologie / Analyse de EC et OC La méthode d'analyse de EC et OC n'est pas encore fixée, mais des travaux de normalisation vont débuter. Cette normalisation s'appuiera notamment sur les résultats du programme européen EUSAAR, dont un objectif est de mettre au point une méthode robuste permettant d'envisager des mesures homogènes en Europe. De plus, il est possible que le JRC organise une intercomparaison européenne sur ce type d'analyse. Il est donc proposé de suivre les travaux européens réalisés dans le cadre d'EUSAAR, et de participer aux éventuelles intercomparaisons qui seront organisées.

Veille sur les études de sources

Le LCSQA propose d'assurer des liens avec les projets de recherche basés sur des sites multi-instrumentés, futurs ou en cours, afin de profiter des synergies entre les différents travaux et de mutualiser les efforts. Cette approche permettra aussi de proposer un retour d'information à l'ensemble de la communauté de la surveillance de la qualité de l'air sur ces travaux de recherche : ils sont en effet généralement présentés comme d'intérêt à terme pour la surveillance opérationnelle. En particulier, l'un des objectifs du projet FORMES, (Fraction Organique de l'aérosol urbain : Méthodologie d'Estimation des Sources), financé dans le cadre de Primequal 2 est de proposer une méthodologie simplifiée d'étude des sources de PM, opérationnelle pour une large gamme de sites urbains. Un rapprochement avec les AASQA partenaires et les coordinateurs du projet permettra de suivre l'avancement des travaux et éventuellement de participer à la campagne de terrain prévue en 2009 à Grenoble (implication déjà prévue dans le cadre de l'étude sur les particules submicroniques). Le suivi, d'autres projets pourra être étudiée au cas par cas, et notamment sur proposition des AASQA impliquées, en fonction de l'objectif du projet et de la synergie pouvant être dégagée d'une participation du LCSQA. Par ailleurs, et afin de renforcer l'étude de source initiée dans le cadre de CARA (à l'aide d'outils simple à mettre en œuvre par rapports aux projets de recherche mentionnés ci-dessus), il est proposé de continuer une veille sur les traceurs de sources non ambiguës permettant d'avoir, par une approche méthodologique simple, des informations plus précises sur des sources de PM d'intérêt, au travers des actions suivantes :

- renforcer les interactions avec l'étude des traceurs de combustion de biomasse (type lévoglucosan) de l'étude HAP. Les éventuelles analyses de lévoglucosan seront prises en charge dans le cadre de l'étude HAP.
- réaliser une bibliographie sur l'apport, en terme d'étude des sources, de mesures de carbone 14 (^{14}C , traceur non ambiguë des combustions d'énergie fossile), et, dans la mesure du possible, tester, sur une sélection d'échantillons ciblés, ce type d'analyses, très prometteur. Un premier retour de faisabilité (coût, contraintes) sera réalisé.

Ingénieur INERIS: 550h

Technicien INERIS: 900h

Travaux: Pérennes

Collaboration AASQA: Oui

Documents de sortie: Rapport d'étude

Autres Lien avec le tableau de suivi CPT: CS Particules

Commentaires:

Documents de sortie attendus :

- Un rapport d'étude
- Un bilan préparatoire au séminaire prévu à l'automne 2009

Annexe II

Eléments techniques sur les analyses de carbone

La partie A est consacrée à une description technique de l'outil et des réglages initiaux auxquels il faut être attentif.

La partie B regroupe un certain nombre de vérifications réalisées à réception de l'analyseur de carbone Sunset Lab :

- linéarité de la réponse de l'analyseur,
- homogénéité des concentrations sur un filtre de DA-80,
- intercomparaison avec la méthode normalisée NF EN 14530.

A.1. DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE D'ANALYSE DE LA MATIÈRE CARBONÉE

Les analyses de la matière carbonée particulaire ont été effectuées sur un appareillage Sunset Lab selon une méthode thermo-optique par transmission (figure 1).

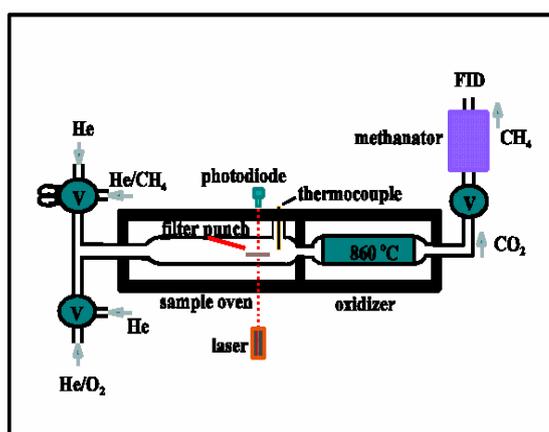


Figure 1 : Schéma technique de l'analyseur de carbone.

La méthode permet la détermination des concentrations de carbone sur filtre en distinguant la fraction organique (Organic Carbon, OC) de la fraction élémentaire (Elemental Carbon, EC, ou «carbone suie») à l'aide de paliers de variations thermiques et d'un système de correction de la pyrolyse de OC pendant l'analyse basé sur le suivi de l'opacité du filtre par un Laser He-Ne.

En pratique, la fraction de l'échantillon à analyser est introduite dans un four en quartz, puis soumise à des paliers de température croissante entre la température ambiante et 870 °C sous atmosphère d'hélium pur (Figure 2). Cette séquence permet la vaporisation de fractions de carbone organique aux caractéristiques différenciées. La matière carbonée vaporisée est directement oxydée en CO₂ en passant à travers le dioxyde de manganèse (MnO₂) dans un four secondaire, puis réduite dans un troisième four sous forme de méthane (CH₄), à travers une brique imprégnée de nickel. La quantité de méthane produite est mesurée de façon continue avec un détecteur à ionisation de flamme (FID) (Figure 2, pic jaune). La détection FID est beaucoup plus sensible qu'une mesure directe du CO₂ par infra-rouge.

Le principe du FID est basé sur l'ionisation des molécules combustibles, dans une flamme constituée d'air et d'hydrogène, et en la mesure du courant résultant. En fait, le courant gazeux sortant de la colonne arrive dans une flamme d'hydrogène et d'air où la plupart des composés organiques sont détruits par combustion et produisent des ions capables de conduire l'électricité à travers la flamme. Une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes : une électrode de polarisation (brûleur) et une électrode conductrice qui collecte le courant ionique. On mesure ainsi la quantité d'atomes de carbone présents dans l'échantillon.

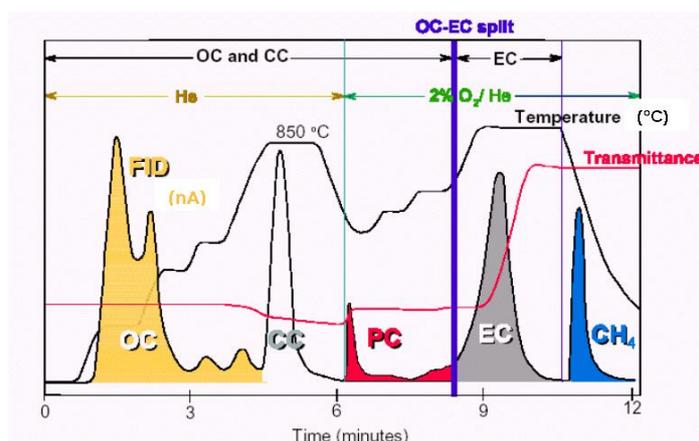


Figure 2 : Thermogramme théorique pour une analyse de fraction aérosol carbonée (à noter que les paliers de température ne correspondent pas à ceux utilisés pour notre étude).

Les carbonates inorganiques (par exemple CaCO₃) présents dans l'échantillon sont théoriquement reconnus par le logiciel de traitement du signal, produisant un pic caractéristique (Figure 2, pic blanc). Le flux d'hélium pur est ensuite remplacé par un flux d'hélium à 2% d'oxygène, permettant la combustion du carbone élémentaire en fractions successives. De même que pour OC, le CO₂ produit par la combustion en milieu oxygéné est réduit sous forme de méthane, puis il est mesuré par le même détecteur, FID (Figure 2, pic gris).

Une calibration automatique par injection d'une quantité de méthane connue dans le four est réalisée en fin de séquence d'analyse (Figure 2, pic bleu). Toutefois, le volume de cette boucle est peu fiable. La calibration de l'appareil est donc réalisée en analysant des filtres imprégnés d'une quantité connue de saccharose (C₁₂H₂₂O₁₁) à 10,7 g l⁻¹ (soit 67,5 µg de carbone organique). La linéarité, la reproductibilité sont détaillées dans la partie B suivante.

L'originalité de la technique, par rapport aux méthodes classiques purement thermiques, repose sur la correction optique des artéfacts liés à la pyrolyse du carbone organique lors des montées successives en température. La correction est déterminée par le suivi continu de l'atténuation d'un faisceau laser au travers du filtre échantillon, la transmission diminuant de façon proportionnelle à la quantité de carbone pyrolysé (les variations de la transmission liées à la température du four sont aussi prises en compte). La correction appliquée correspond à la quantité de carbone mesurée sous la forme élémentaire dans la zone He+O₂, jusqu'au retour à la valeur de transmission initiale de l'échantillon. Cette quantité est attribuée à l'OC. Un logiciel fourni avec l'analyseur permet de calculer directement les concentrations en OC et EC en tenant compte de cette correction d'artefact. Un problème de paramétrage de ce logiciel a été détecté et corrigé par le fabricant (voir partie B suivante).

Un paramètre important, outre le programme de température utilisé, est le temps de transit (noté TT) du gaz vecteur entre d'une part le four où se produit la volatilisation de l'échantillon et la mesure par LASER de la transmittance du filtre, et d'autre part la flamme du détecteur où la quantité de carbone évaporée du filtre est mesurée. En effet, la quantité de OC pyrolysé est déterminée par le retour à la valeur initiale du laser, au temps t. Or, la quantité de carbone détectée à cet instant par la FID est celle évaporée au temps t – TT. Il est donc nécessaire de connaître ce temps pour effectuer une correction de pyrolyse dans les conditions voulues. Notons enfin que ce temps de transit peut être réglé a posteriori, et un retraitement des données avec des TT différents est possible.

A.2. DETERMINATION DU "SPLIT POINT"

La valeur de transmission initiale est déterminée automatiquement par le logiciel de traitement des thermogrammes. Cette valeur doit être déterminée avant que l'analyse de l'échantillon n'influence le signal laser. Or, nous avons constaté que cette valeur initiale était fixée trop tard dans le processus d'analyse. La valeur référence est donc biaisée, ce qui influence la position du "split point" utilisé pour la correction d'artefact. Ceci est illustré sur la figure 3 qui reprend chacun le calcul de concentration en EC et OC d'une même analyse, avec le programme initial et le programme corrigé. Il apparaît nettement que la concentration en carbone élémentaire est sous-estimée, et celle de carbone organique sur-estimée (voir tableau 1). Il a donc été nécessaire de revoir le logiciel afin que le calcul de correction de l'artefact soit basé sur la bonne valeur initiale du signal laser.

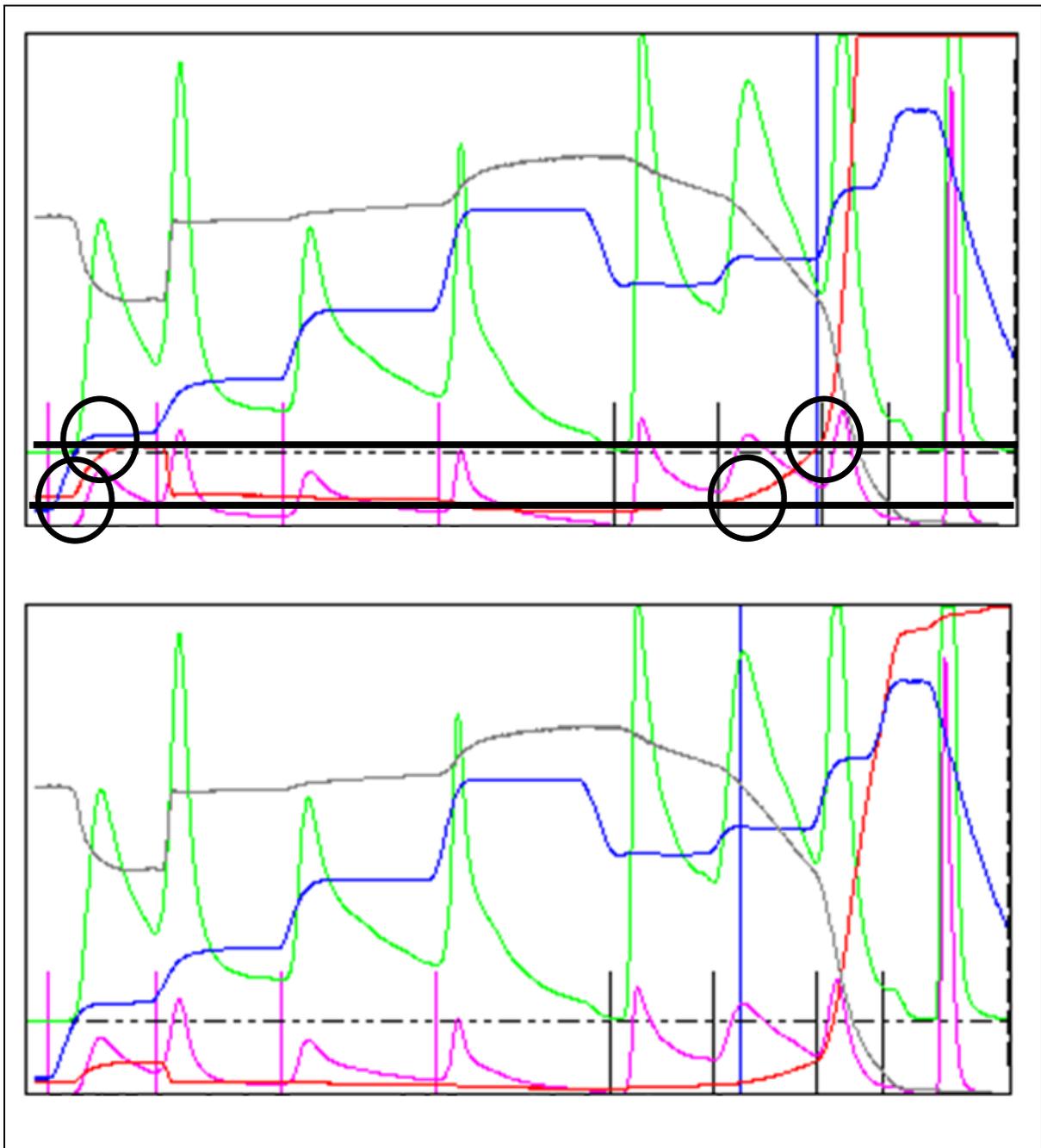


Figure 3: Exemples de thermogramme avant (figure du haut) et après (figure du bas) ajustement du logiciel de traitement des données – La courbe rouge est la valeur de transmittance du Laser, la bleue indique la température au niveau de l'échantillon, la verte indique le signal FID. Le cercle noir de gauche indique l'endroit où la valeur initiale de transmittance est prise, le cercle de gauche indique l'endroit où la transmittance retrouve cette valeur initiale. On observe sur la figure du haut que la transmittance a déjà réagi à l'effet de la température : la valeur initiale de transmittance est erronée, et donc le "split point" déterminant la correction d'artefact est faussée. Sur la figure du bas, la valeur initiale de transmittance est prise avant que la montée en température.

Tableau 1 : Exemple de l'influence de l'erreur induite par le logiciel sur l'exploitation des mesures de EC et OC.

	Temps de référence initial du signal Laser	Temps de référence initial du signal laser ajusté
OC en $\mu\text{g}/\text{sq cm}$	88,47	71,25
EC en $\mu\text{g}/\text{sq cm}$	13,86	31,08
TC en $\mu\text{g}/\text{sq cm}$	102,33	102,33

B.1. Linéarité de la réponse de l'analyseur de carbone

La linéarité de l'appareil a été vérifiée en analysant des filtres imprégnés d'une solution de glucose à $10,12 \text{ g l}^{-1}$, ce qui correspond à une concentration de 4.05 g/l de carbone. L'exemple présenté sur la figure 4 a été réalisé à partir de filtres imprégnés de 0, 5, 10, 20, 30 et 40 μl de la solution de glucose (40 μl correspondent à l'analyse d'un poinçon d'un filtre de DA-80 qui aurait échantillonné 700 m^3 d'air contenant environ $24 \mu\text{gC m}^{-3}$). On observe un très bon coefficient de corrélation (99.9%) : la linéarité de l'analyseur de carbone est très satisfaisante.

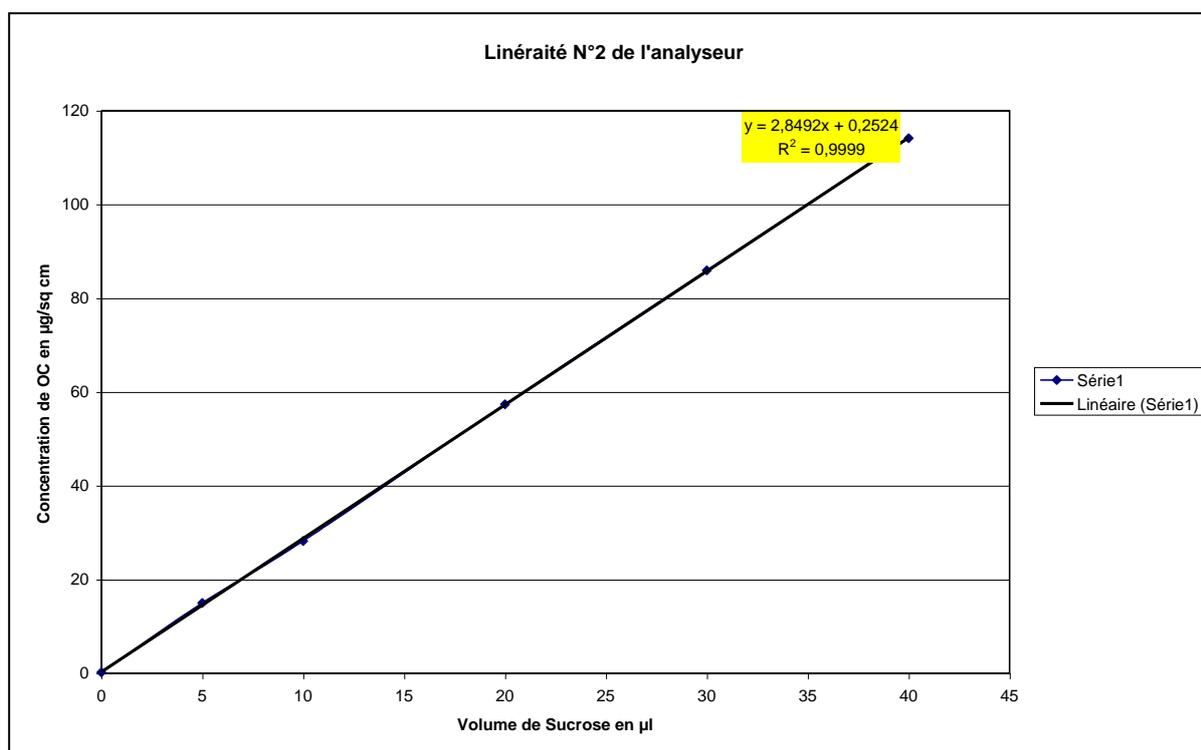


Figure 4 : test de linéarité de l'analyseur de carbone

B.2. Répétabilité et calibration de l'analyseur

Le tableau 2 montre que les aires moyennes correspondant peuvent être très différentes d'un jour sur l'autre. Ceci correspond à des réponses différentes de la FID. L'analyseur nécessite d'être calibré à chaque fois que la flamme du FID est allumée.

Etant donné la linéarité de la réponse de l'analyseur, nous avons décidé de calibrer l'analyseur chaque journée d'analyse à partir de l'analyse de 4 échantillons sur lesquels sont déposés des quantités similaires de carbone. En l'occurrence, et pour des raisons pratiques, la quantité choisie est de 10 μ l de solution standard de sucrose déposée sur un filtre de 1,5 cm², ce qui correspond à une concentration de 27,0 μ gC.cm⁻².

Cette approche permet de s'affranchir de la principale incertitude sur la préparation des filtres standards, qui est le prélèvement et le dépôt sur un poinçon de filtres des 10 μ l de solution de glucose nécessaires. A chaque journée d'analyse, la moyenne des 4 aires des thermogrammes déterminées pour ces 4 échantillons est utilisée pour calculer les concentrations en OC et EC des échantillons analysés lors de cette session.

Tableau 2 : Moyenne et écart type des aires des 4 échantillons standards obtenus pour 10 journées différentes d'analyses

Moyenne des aires des 4 échantillons standards journaliers (unité arbitraire) pour 10 journées successives d'analyse	Ecart type (%)
422555	0,64
470881	1,07
425679	3,23
426816	1,23
423154	1,25
424762	2,93
463811	3,29
474139	2,25
512012	1,21
548504	1,37
379492	1,53
387427	1,06

On observe pour chaque journée des écarts types compris entre 0,6 et 3,3%. La variabilité de l'écart type comprend à la fois la dérive de la réponse de l'appareil au cours d'une même journée d'analyse, et la variabilité dans la préparation des filtres standards.

B.3 Homogénéité du dépôt sur la surface d'un filtre

Les filtres utilisés dans le cadre du dispositif CARA sont pliés en deux, emballés dans une feuille d'aluminium, mis dans un sachet hermétique et conservés au congélateur jusqu'à analyse. L'objectif est ici de vérifier l'homogénéité des concentrations de carbone sur un échantillon réel stocké de cette manière. 14 poinçons ont donc été réalisés sur un échantillon réel (Photo 1) et analysés. L'échantillon correspond à une journée où la concentration en moyenne journalière en PM₁₀ non volatiles était de 34 µg/m³ et en FDMS de 48 µg/m³.



Photo 1 : filtre après 14 poinçons – La pliure du filtre est sur l'axe vertical (5 poinçons ont été réalisés sur cette pliure)

Les résultats sont présentés dans le tableau 3. L'écart type sur les moyenne des concentrations en OC, EC et TC sur les 14 poinçons est satisfaisant.

Tableau 3 : Résultats des essais sur l'homogénéité du carbone sur plusieurs échantillons (n = 14)

	OC	EC	TC
Moyenne (µg/m³)	16,15	7,17	23,32
Ecart type (%)	1,23	3,11	1,33

Aucune influence de la pliure ou de la distance au centre du filtre n'a été mise en évidence. La concentration en éléments carbonés est donc homogène sur toute la surface du filtre.

B.4 Intercomparaison avec la méthode normalisée NF EN 14530

La norme NF EN 14530 (Air des lieux de travail – Dosage des matières particulaires émises par les moteurs diesels) décrit une méthode permettant l'analyse de la matière carbonée (EC et OC) déposée sur un filtre. Cette méthode est toutefois relativement ancienne, et ne prend pas en compte les artefacts dus à la pyrolyse de OC lors de l'analyse. Les deux méthodes ont été comparées sur la base de l'analyse de 7 échantillons.

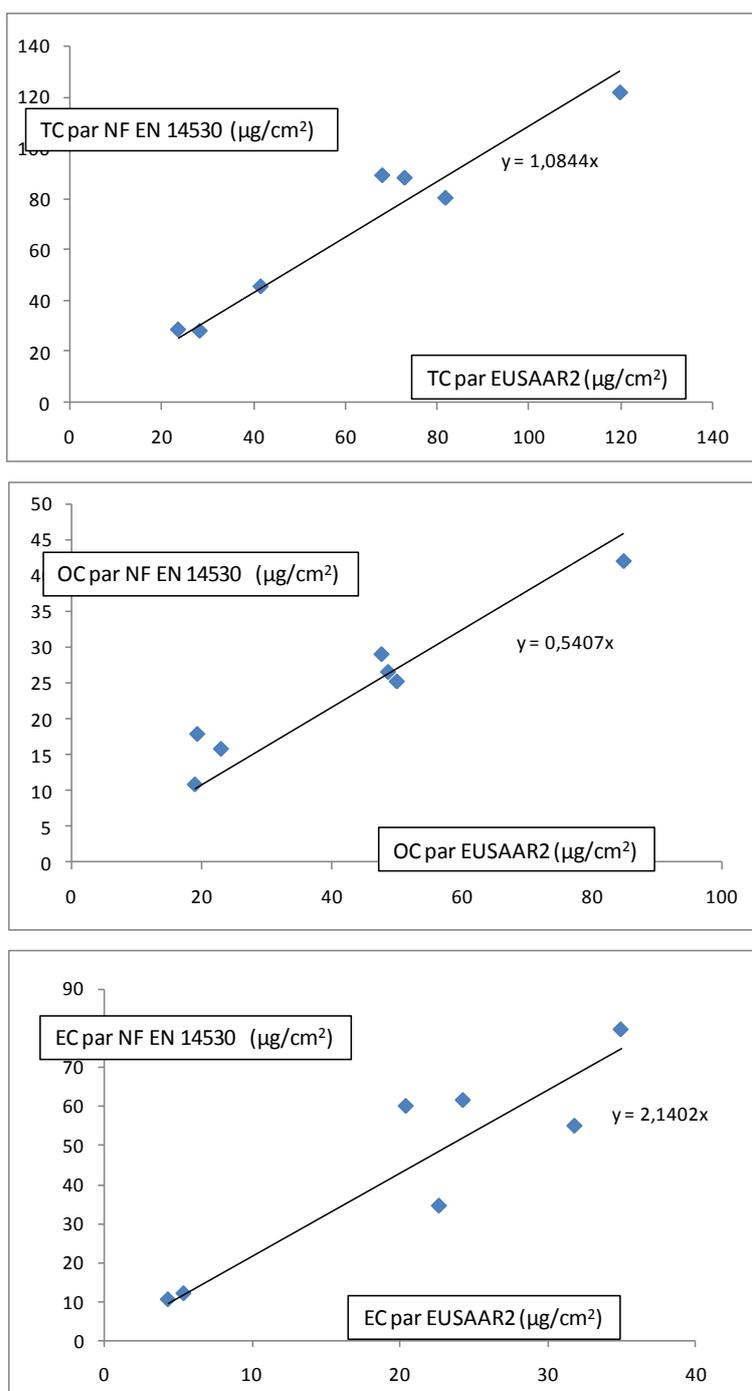


Figure 5: Résultats de l'intercomparaison entre la méthode NF EN 14530 et la méthode EUSAAR 2 pour la mesure de TC, OC et EC

Les résultats sont présentés sur la figure 5. La mesure de TC est en bon accord pour les deux techniques de mesure. En revanche, la mesure de EC est systématiquement plus faible avec la méthode EUSAAR 2 qu'avec la méthode normalisée, ici d'un facteur 2 en moyenne. Au contraire, la quantité de OC mesurée par la méthode EUSAAR 2 est plus importante qu'avec la méthode normalisée. Ceci est la conséquence directe de la prise en compte de l'artefact dû à la pyrolyse de OC durant l'analyse. Ce résultat est en accord avec les résultats habituellement présentés dans la littérature (voir par exemple Schauer et al, 2003 et Schmid et al, 2001). Cela montre à quel point il est important d'utiliser une méthode commune pour l'analyse de EC et OC tenant compte des artefacts dus à la pyrolyse de OC durant l'analyse.

Annexe III

Note d'avancement sur l'étude de l'épisode de PM10 de janvier 2009



Gilles Aymoz, Stéphane Verlhac (INERIS)

Jean-Luc Besombes, Nicolas Pissot (LCME)

Nicolas Marchand, Imad El Haddad, Ehgere Abidi (LCP-IRA)

ÉPISODES DE PM DU DEBUT DU MOIS DE JANVIER 2009 :

NOTE D'AVANCEMENT SUR LES ANALYSES DES PM₁₀ COLLECTÉES A LYON ET ROUEN

Cette note présente de manière succincte les résultats d'analyses de la composition chimique des PM₁₀ pour deux séries d'échantillons prélevés durant les épisodes de fortes concentrations observés début janvier 2009. 13 échantillons ont été prélevés sur deux sites de fond urbain, à Lyon du 8 au 13 janvier 2009, et à Rouen du 7 au 11 janvier 2009, dans le cadre du dispositif CARA, animé par le LCSQA. Etant donné le caractère exceptionnel des concentrations en PM₁₀ observées durant ces épisodes, une analyse plus détaillée de la composition chimique de ces 13 échantillons a été réalisée.

Il est proposé ici un rapide état d'avancement : le détail des méthodes de prélèvement et d'analyse utilisés pour cette étude sera précisé par la suite, dans le rapport LCSQA 2009.

Cette note présente aussi des interprétations préliminaires en termes de contributions de plusieurs sources, dont les combustions de biomasse et le trafic véhiculaire. Une étude statistique plus précise, basée sur des traceurs de différentes sources de la matière carbonée présente dans les PM₁₀, sera proposée ultérieurement.

1. Etat d'avancement des analyses et résultats brutes

Sur l'ensemble des 13 filtres collectés (6 pour Rouen, 7 pour Lyon), les analyses suivantes ont été réalisées :

- carbone organique (OC) et carbone élémentaire (EC),
- traceurs de sources de matière carbonée, notamment de combustion de biomasse (Levoglucosan, métoxyphénols...), et trafic véhiculaire (hopanes, stéranes...),
- HAP,
- anions et cations présents dans la fraction soluble des PM₁₀ (NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ et Ca²⁺).

Notons ici que pour les traceurs de combustion de biomasse et du trafic véhiculaire, seuls les résultats de levoglucosan et de 17 α (H),21 β (H)-hopane (noté hopane dans la suite du texte) sont présentés ici et utilisés dans le cadre de cette note. Pour les HAP, seules les concentrations en B(a)P sont présentées, à titre indicatif.

1.1. Résultats des analyses d'EC, OC, levoglucosan, hopane et B (a)P

Les tableaux 1 (Rouen) et 2 (Lyon) montrent les concentrations en PM₁₀ et les résultats d'analyse de EC, OC, levoglucosan, hopane et B(a)P. Les concentrations en PM₁₀ atteignent 113 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à Rouen, et 170 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à Lyon en fin d'épisode. Les concentrations de EC, mais particulièrement de OC, levoglucosan et B(a)P sont extrêmement importantes quand les PM₁₀ sont maximales. Ainsi, les concentrations de levoglucosan de 2,3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 26,6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de OC à Rouen, et de 4,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour 49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de OC à Lyon sont tout à fait exceptionnelles.

Tableau 1: Concentrations en PM₁₀, EC, OC, levoglucosan, hopane et B(a)P mesurées sur les échantillons provenant de Rouen

Rouen	PM ₁₀ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Levoglucosan ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Hopane (ng/m ³)	BaP (ng/m ³)
7-janv.-09	74	6,0	20,1	1,3	1,20	5,36
8-janv.-09	42	1,7	8,2	0,7	0,43	1,09
9-janv.-09	60	3,6	14,1	1,3	0,33	1,49
10-janv.-09	113	5,8	28,3	2,7	1,00	3,97
11-janv.-09	108	4,5	26,6	2,3	0,36	2,64

Tableau 2: Concentrations en PM₁₀, EC, OC, levoglucosan, hopane et B(a)P mesurées sur les échantillons provenant de Lyon

Lyon	PM ₁₀ (µg/m ³)	EC (µg/m ³)	OC (µg/m ³)	Levoglucosan (µg/m ³)	Hopane (ng/m ³)	BaP (ng/m ³)
08/01/2009	64	2,8	8,5	0,5	0,32	0,96
09/01/2009	111	6,9	23,3	2,5	0,45	3,00
10/01/2009	130	6,3	27,7	2,7	0,36	2,28
11/01/2009	153	6,2	33,1	3,5	0,53	3,97
12/01/2009	160	8,7	49,0	4,2	2,04	5,63
13/01/2009	170	7,5	37,7	3,3	1,04	6,10

1.2 Résultats des analyses d'anions et cations (NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ et Ca²⁺)

Le nitrate est présent en abondance lors de ces épisodes, de manière légèrement plus marquée à Rouen (environ 19% des PM₁₀) qu'à Lyon (entre 10 et 19% des PM₁₀). Le sulfate et l'ammonium sont également présents en quantité non négligeable sur les deux sites (entre 5 et 9 % des PM₁₀). Les sources inorganiques secondaires contribuent donc systématiquement entre 25 et 33% des PM₁₀ sur les épisodes considérés.

Tableau 3: Concentrations en PM₁₀, anions et cations mesurées sur les échantillons provenant de Rouen

Rouen	PM ₁₀	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
07/01/2009	74	1,7	7,2	5,2	2,5	3,4	0,6	<dl	0,3
08/01/2009	42	1,2	6,9	3,7	2,6	3,0	0,4	<dl	0,1
09/01/2009	60	1,1	12,9	3,7	2,4	4,3	0,5	<dl	0,2
10/01/2009	113	1,3	21,8	7,9	2,5	7,3	1,1	0,1	0,4
11/01/2009	108	1,4	20,1	6,9	2,3	6,9	1,1	<dl	0,3

Tableau 4 : Concentrations en PM₁₀, anions et cations mesurées sur les échantillons provenant de Lyon

Lyon	PM ₁₀	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
08/01/2009	64	0,3	7,5	3,9	<dl	3,5	0,4	<dl	0,1
09/01/2009	111	1,0	18,4	7,0	<dl	6,9	1,1	0,1	0,6
10/01/2009	130	0,9	25,4	7,3	<dl	8,2	1,3	<dl	0,4
11/01/2009	153	1,1	28,8	9,7	<dl	10,1	1,4	0,1	0,3
12/01/2009	160	2,5	23,4	8,7	<dl	8,3	1,5	0,1	1,3
13/01/2009	170	1,3	22,0	14,8	<dl	10,1	1,3	0,1	0,9

2. Estimation préliminaire de la contribution de différentes sources

2.1. Estimation de la contribution de la source marine et des poussières crustales

Plusieurs méthodes existent pour estimer ces contributions à partir des concentrations en chlore, sodium et calcium. Il est proposé ici d'appliquer les méthodes basées sur les données de composition chimique, selon le guide diffusé par le JRC en 2007¹². Une description plus précise de ces méthodes (résumées dans le tableau 5) est proposée dans le rapport LCSQA de 2008 consacré au dispositif CARA. Notons que la contribution de la source marine (notée Sels Marins) peut contenir des sels de salage des routes, et la source crustale (notée Poussières crustales) des poussières remises en suspension par le trafic automobile, notamment.

Tableau 5 : Méthode d'estimation des contributions moyennes des sources marine et crustale

Origine	Equation utilisée
Sels Marins	$2.54 \times [\text{Na}^+]$
Poussières crustales	$[\text{nssCa}^{2+}] \times 5.6$

Les résultats obtenus en utilisant ces méthodes sont présentés dans le tableau 4. La contribution des poussières crustales est généralement de l'ordre du pourcent sur les deux sites, et atteint au maximum 7% le 12 janvier à Lyon. Enfin, le sel de mer représente environ 5% des PM_{10} à Rouen, alors qu'il n'est pas détecté à Lyon. Il est donc probable que l'impact du sel de salage des routes soit négligeable à Lyon sur ces épisodes. On note aussi que les concentrations en ion chlorure à Lyon ne sont pas liées à la source marine, et pourraient donc être liées à des sources industrielles.

¹² Marelli, L. 2007. Contribution of natural sources to air pollution levels in the EU - a technical basis for the development of guidance for the Member States. JRC, Rapport EUR 22779 EN.

Tableau 6 : Estimation de la contribution des sels marins et des poussières crustales aux PM10 à Rouen (tableau de gauche) et Lyon (tableau de droite) - tout en µg/m3

Rouen		Lyon	
PM ₁₀		PM ₁₀	
Sels Marins	Poussières crustales	Sels Marins	Poussières crustales
			08/01/2009
			64
			0
	07/01/2009		1
	74		
	6		
	2		09/01/2009
			111
			0
	08/01/2009		3
	42		
	7		
	1		10/01/2009
			130
			0
	09/01/2009		2
	60		
	6		
	1		11/01/2009
			153
			0
	10/01/2009		2
	113		
	6		
	2		12/01/2009
			160
			0
	11/01/2009		7
	108		
	6		
	1		13/01/2009
			170
			0
			5

2.2. Estimation des sources de la matière organique

Les sources de matière organique sont nombreuses. Toutefois, en première approximation, et dans les conditions dans lesquelles les épisodes discutés ici sont survenus (températures hivernales rigoureuses et fortes inversions thermiques), seules les sources de combustions locales peuvent réellement contribuer aux niveaux observés. Seules les sources liées à la combustion de biomasse et aux émissions véhiculaires seront discutées dans la présente note. Une discussion portant sur les autres sources sera présentée dans un rapport plus complet en fin d'année 2009.

Les contributions relatives des ces 2 sources à la quantité de matière organique observée lors de ces épisodes sont ici estimées à l'aide d'une approche mono-traceur : le levoglucosan pour la combustion de biomasse et le 17 α (H),21 β (H)-hopane pour les émissions véhiculaires. Le levoglucosan est un traceur univoque de la combustion de biomasse (produit de pyrolyse de la cellulose). Le 17 α (H),21 β (H)-hopane appartient quant à lui à la classe des hopanes, composés exclusivement présents dans le pétrole et les résidus pétroliers. Absent des carburants utilisés, ces composés sont injectés dans l'atmosphère par les rejets d'huiles imbrulées utilisées pour la lubrification des moteurs (diesel et essence). Ces deux traceurs organiques sont communément utilisés dans les études de source de la fraction organique de part le monde.

Cette approche mono-traceur fournit des estimations robustes permettant de fixer les ordres de grandeurs des contributions relatives de ces deux sources. Une approche statistique multi traceurs sera prochainement effectuée et permettra d'affiner ces premières estimations.

Le principe de cette estimation repose sur la conservation de la matière depuis les sources vers le site récepteur. Le facteur source (OC/levoglucosan) choisi est issu de l'étude Puxbaum et al (2007)¹³ dans le cadre de du programme CARBOSOL. Cette étude préconise un rapport OC/levoglucosan de 7.35, représentatif des émissions européennes. Pour la source véhiculaire le rapport source (OC/hopane) choisi est celui déterminé par El Haddad et al¹⁴ dans un tunnel de Marseille (février 2008) soit un rapport (OC/hopane) de 4850. On notera ici que, bien qu'il existe une variabilité naturelle dans les deux rapports utilisés pour "reconstruire" les contributions recherchées, un progrès important est de disposer désormais de rapports issus d'études récentes et fiables en termes de représentativité des émissions primaires :

- du parc véhiculaire français pour le rapport OC/hopane,
- de combustion de bois européennes¹³, pour le rapport levoglucosan/OC.

L'utilisation de tels rapports permet d'estimer la part de l'OC provenant des sources de combustions de biomasse et des sources véhiculaires ; OC_{BB} et OC_{Veh} respectivement (tableau 7). La masse réelle de matériaux organique (OM) est alors déterminée en appliquant un facteur correctif prenant en compte les atomes autres que le carbone formant la matière organique. Ce facteur correctif est classiquement de 2,2 pour la combustion de bois et de 1,2 pour les émissions véhiculaires¹⁵. Pour la matière carbonée provenant de sources autres que celles envisagées ici (industrie, formation d'aérosols organiques secondaires, chauffage au fuel et au gaz, activités de cuisine, etc., notée " OM_{autre} ") un facteur médian de 1,4 a été utilisé.

¹³ Puxbaum, H., Caseiro, A., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencser, A., Legrand, M., Preunkert, S., Pio, C., 2007. Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *Journal of Geophysical Research* 112. doi:10.1029/2006JD008114.

¹⁴ El Haddad I, Marchand N, Dron J, Temime-Roussel B, Jaffrezo JL, Baduel C, Voisin D, Besombes JL, Gilles G. Comprehensive particulate organic characterisation of vehicular emissions in France: a case study in a tunnel of Marseille. *Environ. Sci. Technol.*, soumis (décembre 2008).

¹⁵ Turpin, B.J., and H.J. Lim. 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology* 35, 1: pp. 602-610.

Tableau 7 : Estimation des contributions relatives de la combustion de biomasse (OMBB), des émissions véhiculaires (OMVeh) et des autres sources (OMautre) à la masse de matière organique particulaire (OM).

Rouen	OM (µg/m3)	OM _{Veh} (% de OM)	OM _{BB} (% de OM)	OM _{autre} (% de OM)
07/01/2009	34,7	20%	61%	19%
08/01/2009	15,4	16%	77%	7%
09/01/2009	27,1	7%	78%	15%
10/01/2009	54,6	11%	80%	9%
11/01/2009	50,4	4%	74%	22%

Lyon	OM (µg/m3)	OM _{Veh} (% de OM)	OM _{BB} (% de OM)	OM _{autre} (% de OM)
08/01/2009	14,3	13%	52%	35%
09/01/2009	47	6%	87%	7%
10/01/2009	54	4%	79%	17%
11/01/2009	66,1	5%	84%	11%
12/01/2009	91,1	13%	74%	13%
13/01/2009	71,1	9%	75%	16%

A elles seules, les sources de combustion de biomasse et véhiculaires permettent d'explicitier entre 65 et 93% de la masse de matière organiques mesurée sur les deux sites pendant cet épisode. La contribution totale de ces deux sources est de plus très homogène entre les villes (de l'ordre de 90%) confirmant leur rôle prépondérant dans les épisodes hivernaux de pollution en milieu urbain. Le point le plus remarquable de cette estimation est relatif à la contribution de la combustion de biomasse. Elle représente en effet près de 80% en moyenne sur l'épisode et pour les deux villes (80% à Lyon et 74% à Rouen), alors que les émissions véhiculaires représentent seulement une dizaine de pourcents (7% à Lyon et 12% à Rouen).

Il est important de noter que l'influence de ces deux sources sur la concentration totale en PM₁₀ ne se limite pas seulement à leur fraction organique. Les combustions de biomasse comme les émissions véhiculaires émettent également des matériaux inorganiques tels que les sulfates, nitrates, ammonium et métaux notamment. Ainsi une fraction des éléments inorganiques discutés brièvement dans la première partie de cette note provient également en partie de ces deux sources. Une estimation de la contribution de ces deux sources à la charge totale en particules nécessite une approche statistique plus poussée (disponible ultérieurement).

Toutefois, l'approche proposée ici permet d'estimer les contributions relatives, sous forme de matière organique, de la combustion de biomasse (OM_{BB}), des émissions véhiculaires (OM_{Veh}) et des autres sources (OM_{autre}) à la masse totale de PM_{10} . Ces contributions relatives (voir tableau 8) sont simplement les masses de matière organique OM_{BB} , OM_{Veh} et OM_{autre} exprimées en pourcentage de la masse totale de PM_{10} .

Tableau 8: Estimation des contributions relatives sous forme de matière organique de la combustion de biomasse (OM_{BB}), des émissions véhiculaires (OM_{Veh}) et des autres sources (OM_{autre}) à la masse de PM_{10} .

Rouen	PM_{10}	OM	OM_{Veh}	OM_{BB}	OM_{autre}
	($\mu g/m^3$)	(% de PM_{10})			
07/01/2009	74	47	9	29	9
08/01/2009	42	37	6	28	3
09/01/2009	60	45	3	35	7
10/01/2009	113	48	5	39	4
11/01/2009	108	47	2	35	10

Lyon	PM_{10}	OM	OM_{Veh}	OM_{BB}	OM_{autre}
	($\mu g/m^3$)	(% de PM_{10})			
08/01/2009	64	22	3	12	8
09/01/2009	111	42	3	37	3
10/01/2009	130	42	2	33	7
11/01/2009	153	43	2	36	5
12/01/2009	160	57	7	42	7
13/01/2009	170	42	4	31	7

La contribution des combustions de biomasse, sous forme de matière organique, aux PM_{10} est homogène sur chacun des sites et représente 33 à 42% des PM_{10} pour les valeurs supérieures à 100 $\mu g/m^3$. La contribution de la source véhiculaire, sous forme de matière organique, ne représente que quelques pourcents, mais il est important de noter qu'une grande part du carbone élémentaire, ainsi qu'une part des espèces inorganiques (notamment nitrate et ammonium provenant des émissions de NO_x et de NH_3) est aussi liée à cette source et représente potentiellement une part non négligeable des PM_{10} . La contribution totale de cette source est donc en réalité plus importante, mais aussi plus difficile à estimer. De la même manière, les émissions de NO_x et NH_3 par les combustions de biomasse doivent être prises en compte pour affiner l'estimation de la contribution totale de cette source aux PM_{10} .

La contribution relative de la combustion de biomasse, sous forme de matière organique, aux PM₁₀ présente finalement une certaine évolution au cours de l'épisode, mais cette évolution est relativement faible par rapport à l'augmentation de la masse totale des PM₁₀ au cours de la période d'observation. Cette observation implique que l'augmentation de la concentration en PM₁₀ au cours de l'épisode est, en première approximation, plus liée à un phénomène d'accumulation qu'à une modification drastique des contributions relatives de chacune des sources considérées ici.

3. Conclusion et perspectives

Les épisodes de particules PM₁₀ observés début janvier 2009 en France ont été d'une rare intensité. Cette note présente les résultats d'analyse d'une partie des échantillons collectés dans cadre du dispositif CARA, à Lyon et Rouen, où les concentrations en PM₁₀ ont respectivement atteint 113 et 170 µg m⁻³. Étant donné le caractère exceptionnel des concentrations en PM₁₀ observées durant ces épisodes, une analyse plus détaillée de la composition chimique du carbone organique présent dans les échantillons a été réalisée. Une interprétation préliminaire en termes de contribution de quelques sources permet de montrer que :

- La source de combustion de biomasse représente au minimum 33 à 42% des PM₁₀ pour les valeurs supérieures à 100 µg/m³. La contribution de la source véhiculaire semble plus faible, mais elle n'est déterminée ici que de manière partielle.
- La contribution des espèces inorganiques que sont le nitrate, l'ammonium et le sulfate est comprise entre 25 et 33% des PM₁₀.
- La contribution des poussières crustales est de l'ordre du pourcent sur les deux sites. Celle du sel de mer (pouvant comprendre la remise en suspension du sel de salage des routes) représente environ 5% des PM₁₀ à Rouen, alors qu'il n'est pas détecté à Lyon. L'impact du sel de salage des routes est négligeable à Lyon sur ces épisodes.
- De manière plus générale, cette analyse préliminaire des résultats semble indiquer que l'évolution des PM₁₀ au cours de l'épisode est plus liée à un phénomène d'accumulation qu'à une modification drastique des contributions relatives de chacune des sources considérées ici.

Toutefois, l'étude proposée ici ne concerne que des journées où les concentrations en PM₁₀ étaient très élevées par rapport à la moyenne annuelle. Elle ne permet donc en aucun cas de conclure sur des contributions moyennes des sources étudiées.

Par la suite, une étude statistique plus robuste et large des sources contribuant aux PM₁₀ (prenant en compte l'ensemble des espèces chimiques mesurées et basée sur une approche de type CMB) sera proposée. Cette approche permettra de plus d'estimer des incertitudes sur les contributions des différentes sources.

Enfin, l'étude sera complétée avec une approche par modélisation (modèle CHIMERE). L'objectif est de mieux estimer la contribution des différentes sources et d'analyser finement les performances des outils de la modélisation (modèle et cadastres des émissions) par famille chimique sur cet épisode.