

Étude de contribution des sources de particules fines (PM_{2,5}) en Ile-de-France

A comprehensive source apportionment study of fine aerosols (PM_{2.5}) in the region of Paris, France

Véronique GHERSI*, Amandine ROSSO*, Sophie MOUKHTAR*, Philippe LAMELOISE*, Jean SCIARE**, Michaël BRESSI**, José NICOLAS**, Anaïs FERON**, Nicolas BONNAIRE**

Résumé

Dans une région marquée par des dépassements chroniques des valeurs réglementaires à proximité du trafic routier et certaines années en fond au centre de l'agglomération, l'identification des sources de particules fines est indispensable à la mise en place de politiques visant à diminuer les concentrations de particules fines en Ile-de-France. AIRPARIF met en œuvre, en collaboration avec le LSCE, une vaste étude de caractérisation des particules afin d'améliorer les connaissances sur l'origine géographique et la contribution des différentes sources d'émission aux niveaux des particules mesurés en Ile-de-France. La campagne de mesure, d'une durée d'un an, a débuté le 11 septembre 2009 sur six sites répartis en Ile-de-France. Cet article décrit la méthodologie et le protocole analytique mis en œuvre dans le projet ainsi que les moyens déployés.

L'étude s'appuie sur la méthodologie de Lenschow [Lenschow *et al.* 2001] développée sur la Ville de Berlin, qui repose sur l'hypothèse que les concentrations atmosphériques de particules mesurées en proximité du trafic routier résultent de plusieurs contributions géographiques : le fond régional, le fond urbain et l'influence locale du trafic. Des prélèvements sur filtre sont réalisés quotidiennement sur trois sites ruraux, un site périurbain, un site urbain au cœur de Paris et un site trafic parisien. L'analyse chimique de ces différents échantillons permet d'évaluer la composition chimique des particules en fonction de leur origine géographique. Les analyses chimiques, réalisées par le LSCE, portent sur la masse totale et sur les constituants majeurs des aérosols : carbone organique, carbone élémentaire, ions, métaux. Une approche multi-analytique a été mise en œuvre afin de contraindre au mieux les fractions EC, OC et POM, qui représentent près de la moitié de la masse des aérosols fins sur la région parisienne. Le levoglucosan, traceur du feu de biomasse, fait également l'objet d'une analyse. Le couplage à un inventaire des émissions pertinent selon la région géographique

considérée permet de remonter à la contribution des principales sources d'émission aux échelles régionale, urbaine et trafic.

Les premiers résultats d'analyse mettent en évidence la cohérence du parc instrumental d'échantillonnage et d'analyse et montrent que les techniques analytiques mises en œuvre sur ce projet permettent de documenter la quasi-totalité des fractions majeures des aérosols en Ile-de-France. Ces analyses permettront de constituer une importante base de données sur la composition chimique de l'aérosol francilien.

Mots clés

Aérosols. Composition chimique. PM_{2,5}. Contribution des sources.

Abstract

The Paris region is characterized by chronic exceedances of limit values near road traffic and some years on the urban background stations. The implementation of efficient abatement strategies aiming to reduce fine aerosols concentrations requires a precise knowledge on the origin (location and sources) of particles which is still missing in Ile-de-France.

Following the example of other European big cities like London and Berlin, AIRPARIF, in association with the LSCE, has implemented a project in order to assess the contribution of the different sources of airborne particles and their geographical origin in the Ile-de-France region. Samplings are performed for a whole year from September 2009 11th over six sites spread over the Ile-de-France region. This article describes the methodology, the device and the analytical protocol implemented for the study.

The study is based on the Lenschow methodology [Lenschow *et al.* 2001], developed in Berlin in 2001. It

* Airparif – Surveillance de la Qualité de l'Air en Ile-de-France – 7, rue Crillon – 75004 Paris – E-mail : veronique.ghersi@airparif.asso.fr

** Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), CNRS-CEA, CEA Orme des merisiers – 91191 Gif-sur-Yvette – France – E-mail : jean.sciare@lsce.ipsl.fr

assumes that PM concentration measured on a hot-spot (such as a traffic site) is composed of various and superimposed contributions: a regional background (mainly composed of long-range transported particles), a urban background contribution due to aerosols sources located within the agglomeration and a local influence due to the road traffic of nearby streets. Samplings on filters are carried out simultaneously every day on six sites carefully chosen to be representative of each of these geographical scales: three rural background sites located near the Ile-de-France border, one suburban site, one urban background site located in the centre of Paris and one traffic site. The chemical analysis of the samples enables to assess the chemical composition of aerosols regarding their geographical origin. Chemical analyses are focused on PM mass and on the main aerosols components: organic and elemental carbon, ions and metals. A multi-analytical approach has been implemented in order to better constrain EC, OC and POM fraction, which represent almost 50% of the mass of fine aerosols on the Ile-de-

France region. Levoglucosan, which is a tracer of biomass burning, is also analyzed. Evaluation of the contribution of the main emission sources is achieved by coupling the PM chemical composition with an emission inventory specific of the geographical zone considered (traffic, urban, suburban).

The results from chemical analysis over the first three months underline the consistency of sampling and analytical device. The agreement between PM measurements carried out with TEOM-FDMS and filters shows that the analytical methods implemented in this project allow documenting almost the entire mass of fine aerosols in Ile-de-France. These analyses will enable to constitute an important data base on chemical aerosols composition in Ile-de-France.

Keywords

Aerosols. Chemical composition. PM_{2.5}. Source apportionment.

Introduction

Il est aujourd'hui admis que les particules jouent un rôle important dans les effets sanitaires engendrés par la pollution atmosphérique. Le programme européen CAFE (*Clean Air For Europe*) estime que les PM_{2,5} présentes dans l'atmosphère, sur la base des émissions de l'année 2000, entraînent en Europe une perte annuelle de 3,7 millions d'années de vie et environ 348 000 décès prématurés. Les principaux effets mis en évidence sont des troubles cardio-respiratoires pouvant survenir à court ou à long terme. À ce jour, il n'a pas été mis en évidence de seuil en dessous duquel les particules seraient inoffensives. En revanche, les concentrations accrues de particules augmentent les risques d'effets délétères.

Face à cet enjeu sanitaire, les réglementations française et européenne évoluent. Jusqu'ici non réglementée, la mesure des particules PM_{2,5} est obligatoire depuis l'adoption le 15 avril 2008 de la nouvelle directive européenne relative aux particules, qui définit une valeur cible de 25 µg/m³ recommandée à partir de 2010, devenant une valeur limite en 2015. En France, la loi 2009/967 du 3 août 2009 relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'Environnement introduit l'instauration d'un Plan Particules, et donne comme objectif à atteindre en matière de concentration de PM_{2,5} un seuil de 15 µg/m³, à respecter en 2015 (valeur cible dès 2010).

L'évolution des techniques de mesure des PM₁₀ permet aujourd'hui de réduire les artefacts de prélèvement et de fournir une évaluation plus juste des niveaux atmosphériques de particules en prenant notamment en compte la fraction semi-volatile. La mise aux normes européennes de ces mesures sur le réseau AIRPARIF au 1^{er} janvier 2007, comme sur l'ensemble des AASQA, a conduit à une hausse signifi-

ficative des niveaux, accentuée par une météorologie défavorable ayant entraîné d'importants épisodes de pollution particulaire. Depuis 2007, les résultats mettent ainsi en évidence des dépassements sévères des valeurs réglementaires en situation de proximité au trafic automobile, certaines stations trafic dépassant le seuil de 50 µg/m³ en moyenne journalière plus d'un jour sur deux (contre 35 jours autorisés). Il apparaît donc clairement que les objectifs réglementaires définis pour les particules seront difficiles à atteindre, et qu'un plan d'action local de diminution des particules devra être mis en place. La commission européenne a d'ailleurs d'ores et déjà interrogé la France sur les actions de réduction mises en œuvre, suite aux dépassements des valeurs limites en PM₁₀ constatés en situation de proximité automobile en 2005 et 2006. Néanmoins, la définition et la mise en place de stratégies de réduction efficaces ne peut se faire que si l'on dispose d'une bonne connaissance des origines et des sources de particules aux différentes échelles d'action. Or, si l'origine des particules est maintenant mieux connue, la contribution relative de ces différentes sources aux niveaux atmosphériques de particules est aujourd'hui très mal évaluée. De plus, il n'existe pas de relation directe entre les émissions et les concentrations ambiantes, qui dépendent de nombreux autres facteurs, notamment météorologiques.

À l'image d'autres capitales européennes telles que Londres et Berlin, où d'importantes études de caractérisation des sources de particules ont été menées et sur lesquelles ont d'ores et déjà été basés des plans d'actions locaux, il est nécessaire d'améliorer les connaissances pour l'agglomération parisienne sur :

- l'estimation de la proportion de particules liées à l'import continental et régional et de particules produites et émises localement. Ces dernières, qui résultent du

bruit de fond de la zone urbaine, mais également directement du trafic routier, à proximité immédiate des axes de circulation, sont en effet les seules à pouvoir être diminuées efficacement par des mesures de réduction locales ;

- l'estimation de la contribution des principales sources d'émission à ces différentes échelles géographiques.

Dans ce contexte, AIRPARIF met en œuvre, en collaboration avec le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), une étude de caractérisation des particules visant à estimer la contribution des différentes sources de particules aux niveaux mesurés en Ile-de-France et leur échelle géographique, de manière à fournir aux autorités locales une meilleure connaissance des sources sur lesquelles on peut agir pour diminuer les niveaux de particules. Ce projet est réalisé avec le soutien financier de l'État (DRIRE et ADEME), de la Région Ile-de-France et de la Mairie de Paris.

Cette étude étant actuellement en cours de réalisation, cet article présente la méthodologie et le protocole analytique mis en œuvre, ainsi que quelques résultats préliminaires sur les trois premiers mois.

1. Méthodologie

L'étude menée par AIRPARIF et le LSCE vise en premier lieu à déterminer les différentes contributions géographiques à l'échelle de la région (fond régional, contribution périurbaine, urbaine, trafic...). Ce point est particulièrement important puisqu'il constitue la base des demandes de report de délais pour le respect des valeurs limites. Pour ce faire, l'étude est basée sur la **méthodologie de Lenschow** [1], développée sur la ville de Berlin, qui repose sur l'hypothèse que les concentrations atmosphériques de particules résultent de l'addition de plusieurs contributions : fond régional/fond périurbain/fond urbain/trafic local.

On considère ainsi que les concentrations atmosphériques de particules résultent d'un niveau

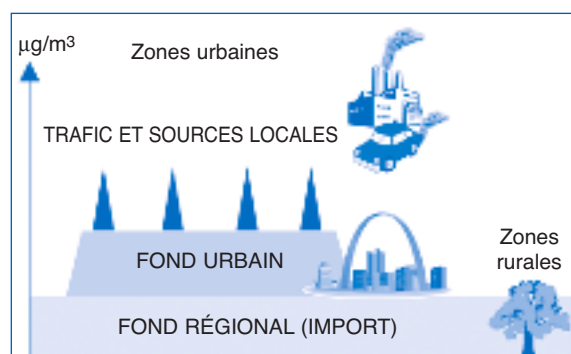


Figure 1.

Schéma du profil horizontal des concentrations de $PM_{2.5}$ dans l'air ambiant selon la méthode de Lenschow.

[Schematic horizontal profile of the ambient \$PM_{2.5}\$ concentration according to the Lenschow approach.](#)

de fond régional, constitué essentiellement de particules importées à plus ou moins grande échelle, auquel se rajoutent des particules produites localement dans les zones périurbaines et urbaines. Dans cette contribution urbaine, on peut distinguer le bruit de fond, résultant des différentes activités urbaines et mesuré sur les stations de fond périurbaines et urbaines, et les particules liées spécifiquement au trafic automobile, mesurées à proximité immédiate des axes de forte circulation, où sont observés les niveaux les plus élevés. L'importance de ces différentes contributions peut être estimée à l'aide de mesures réalisées simultanément sur un échantillon de stations représentatives de chacun des environnements définis, en considérant que :

- [Rural] est représentatif du niveau de particules liées à l'import extérieur.
- [Urbain]-[Rural] est représentatif de la contribution urbaine.
- [Trafic]-[Urbain] est représentative de la contribution du trafic local.

Pour ce faire, des prélèvements journaliers sur filtres sont réalisés simultanément sur des sites de mesure. Chaque filtre journalier fait l'objet d'une pesée, afin de déterminer la masse de particules prélevée, et d'une analyse chimique des principaux composants de l'aérosol. Une comparaison fine de la masse et de la composition chimique des échantillons des différents sites est réalisée jour par jour. Les pourcentages respectifs de la masse de particules liée à l'import régional, au fond urbain et au trafic routier sont ainsi évalués pour chaque jour, ainsi que la composition chimique pour chacune de ces contributions géographiques. Ces résultats sont ensuite moyennés par saison ainsi qu'à l'année. On obtient ainsi une évaluation annuelle de l'origine géographique des particules et leur composition chimique en fonction de cette origine.

Dans un second temps, la contribution des principales sources d'émission aux concentrations en particules sera estimée pour chacune de ces échelles géographiques.

Cette estimation peut être réalisée en couplant les profils de composition chimique avec les inventaires d'émissions disponibles. En effet, les différents composés identifiés dans les particules proviennent de sources spécifiques, recensées dans les inventaires d'émissions. Pour la contribution du trafic local et du fond urbain, l'inventaire des émissions francilien [2] sera utilisé, et l'inventaire EMEP pour la contribution liée à l'import. On considère ainsi que les émissions de SO_2 , NO_x et NH_3 constituent les sources respectives des concentrations de sulfates (SO_4), nitrates (NO_3) et ammonium (NH_4). Les sources des espèces organiques, ainsi que de la fraction non déterminée (appelée « Reste ») sont combinées avec les émissions de particules (PM). Cette étape nécessite le développement d'un inventaire des espèces carbonées présentes dans les PM. En effet, l'inventaire actuel est réalisé sur les particules PM_{10} et

PM_{2,5}, sans spéciation sur leur composition chimique. Pour pouvoir appliquer la méthodologie décrite ci-dessus, il est nécessaire d'estimer la part de EC et OC dans ces émissions de particules. Ce travail sera essentiellement réalisé sur la base des travaux menés par les équipes de Catherine Liousse (Laboratoire d'Aérodologie, Toulouse, France), et de Tami Bond (Université de l'Illinois) qui ont beaucoup travaillé sur la mise au point d'inventaires concernant les aérosols carbonés [3-8]. De même, la contribution des Composés organiques volatils (COV) en tant que précurseur de Matière organique (OM) sera également prise en compte [9-12].

L'intérêt de cette méthodologie est la prise en compte des sources des précurseurs gazeux (NO_x, COV, SO₂ et ammoniac) conduisant à la formation de particules secondaires en plus des sources primaires de particules. De plus, cette méthodologie ne nécessite pas de connaissance de profils de composition chimique à l'émission, aujourd'hui peu disponibles en Ile-de-France [13].

Le résultat final est une évaluation de la contribution des différentes sources d'émission aux concentrations de particules selon leur origine géographique.

2. Prélèvements

Des prélèvements journaliers sur filtres sont réalisés tous les jours pendant une année complète, de septembre 2010 à septembre 2011.

Les prélèvements sont réalisés avec des préleveurs Leckel (2,3 m³/h). Pour permettre une caracté-

risation fiable de la composition chimique des particules PM_{2,5}, il est nécessaire de réaliser deux prélèvements en parallèle, le premier, sur filtres quartz, destiné aux analyses de carbone, le second, sur filtres Téflon, pour les pesées et les analyses d'ions, de sucres et de métaux.

La méthodologie décrite ci-dessus peut être appliquée indifféremment sur la fraction PM₁₀ et PM_{2,5} des particules. Compte tenu des préoccupations sanitaires liées aux particules les plus fines et de leur prise en compte dans la directive européenne intégrée, cette étude porte sur la fraction PM_{2,5}. De plus, les particules PM_{2,5} représentent environ 2/3 des particules PM₁₀ en Ile-de-France et constituent l'essentiel des particules d'origine humaine (primaires et secondaires). Des mesures de réduction pérennes sur les sources de PM_{2,5} contribueront donc à diminuer également les niveaux de particules PM₁₀.

Néanmoins, les particules PM₁₀ font l'objet de dépassements chroniques des valeurs réglementaires en proximité du trafic routier et de nombreuses études épidémiologiques soulignent l'importance des particules grossières (comprises entre 2,5 et 10 µm). Des mesures complémentaires de PM₁₀ sont donc réalisées sur le site trafic et le site urbain.

Le choix des sites et la détermination du nombre de points de mesure est une étape primordiale car c'est sur leur représentativité que repose la solidité des hypothèses. Les sites doivent en particulier permettre d'évaluer chacun des compartiments indépendamment des autres (trafic, urbain, périurbain et régional), et ce pour tous les types de situations météorologiques.

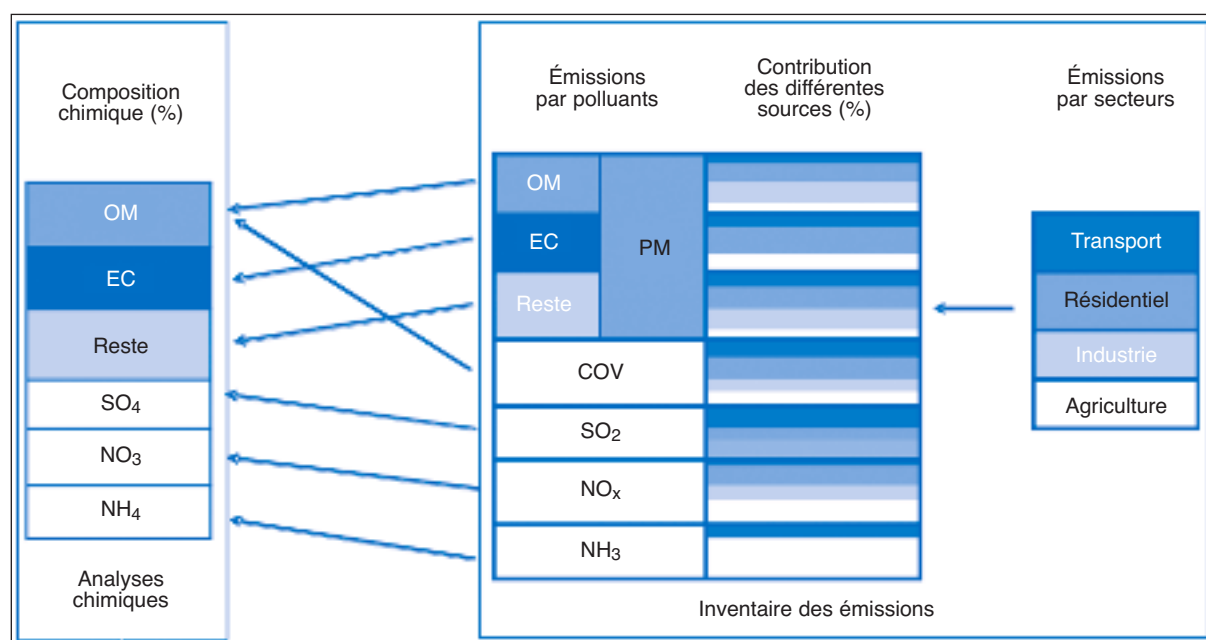


Figure 2.

Approche de Lenshow : couplage des profils de composition chimique avec l'inventaire des émissions.
 Lenshow approach: coupling of chemical profiles and emission inventory.

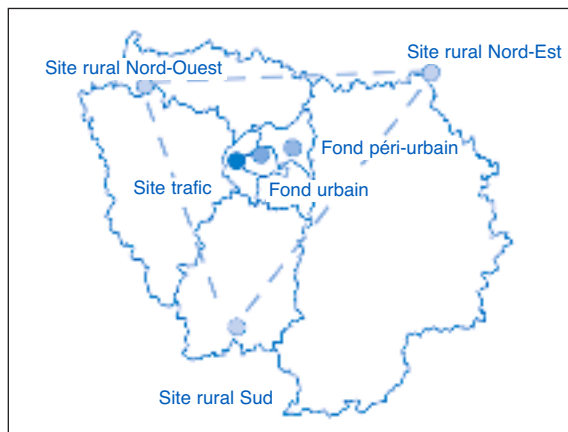


Figure 3.

Emplacement des sites de mesure pour la campagne.
Spatial distribution of monitoring sites in Ile-de-France.

La **Figure 3** ci-dessus représente l'emplacement des six sites de prélèvements retenus pour réaliser l'étude.

Le **site trafic** est implanté sur la station du Boulevard périphérique – Porte d'Auteuil. Cet emplacement permet d'évaluer l'impact de cet axe parisien majeur, sur lequel circulent chaque jour plus de 220 000 véhicules, et qui constitue une des sources de nuisance importantes de la région.

Le **site urbain** est implanté dans le 4^e arrondissement de Paris. Il s'agit d'un site de fond, destiné à évaluer le niveau d'ambiance parisien, à l'écart des sources directes de pollution. Il est à noter que cette station n'est pas implantée à proximité immédiate du site trafic. Le niveau de fond mesuré n'est donc pas forcément strictement identique à celui proche de la porte d'Auteuil. Dans la méthodologie appliquée, le site urbain a deux fonctions. Il sert d'une part à estimer l'impact lié spécifiquement au trafic sur les concentrations mesurées en bordure immédiate du trafic. Mais il sert également à déterminer la contribution des sources urbaines par rapport au niveau de fond régional. En termes de niveaux moyens annuels de $PM_{2,5}$, le site urbain présente un écart moyen plus faible avec le site rural (environ $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) qu'avec le site trafic (environ $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$). L'incertitude induite par le niveau mesuré sur le site de fond aura donc statistiquement une influence moins importante sur l'estimation de l'impact du trafic que sur celle de la contribution urbaine. C'est pourquoi la seconde fonction a été privilégiée en choisissant un site situé proche du centre de Paris. En effet, un site situé en périphérie se verrait placé dans des situations très variables par rapport aux sources parisiennes selon les secteurs de vent.

Trois **sites ruraux** ont été implantés de façon à pouvoir évaluer l'import régional en amont de Paris en s'affranchissant de toute influence de la zone urbaine quel que soit le secteur de vent.

- 1 site situé au nord-est de l'Ile-de-France, implanté à la limite de l'Ile-de-France (Crouy-sur-Ourcq, 77) ;

- 1 site situé au sud, implanté sur la station AIRPARIF « Zone Rurale Sud – Bois-Herpin » (91) ;
- 1 site situé au nord-ouest, sur le site AIRPARIF « Zone rurale Nord-Ouest – Frémainville » (95).

En complément de ces cinq sites, un site supplémentaire a été implanté en petite couronne, sur la station de Villemomble, afin de distinguer la contribution de la petite couronne de celle de Paris par vents de Nord-Est, qui correspondent aux situations les plus propices aux épisodes de pollution particulières.

3. Analyses chimiques des particules

3.1. Contexte

En région parisienne, près de 90 % de la masse des aérosols ($PM_{2,5}$) est constitué d'espèces inorganiques solubles (principalement le sulfate d'ammonium et le nitrate d'ammonium) et de matière carbonée (carbone suie et matière organique particulaire) [14]. Le reste de la masse (typiquement 10 % du $PM_{2,5}$) est constitué de particules primaires (poussières crustales, sels de mer).

Les espèces inorganiques solubles sont issues de mécanismes de production secondaires dus au vieillissement atmosphérique (photochimie) du SO_2 (pour le sulfate d'ammonium) et du NO_2 (pour le nitrate d'ammonium). Les espèces carbonées (BC, POM) sont issues à la fois de mécanismes de production primaire (émissions directes de combustion incomplète) et de mécanismes de production secondaires (photochimie).

3.2. Fermeture chimique des aérosols

Le premier objectif de cette étude est d'apporter une information sur les composantes chimiques majeures des aérosols à travers des exercices de fermeture chimique (i.e. fermeture du bilan de masse) comme rapporté dans Sciare *et al.* (2005) [15]. Cette fermeture chimique consiste à approcher la masse (PM) totale des aérosols évaluée à partir de pesée gravimétrique en effectuant la somme de l'ensemble de ses composantes chimiques. Sous une forme simplifiée, on peut écrire cette fermeture chimique sous la forme d'une équation :

$$[PM_{2,5}] = [(NH_4)_2SO_4] + [(NH_4)NO_3] + [POM] + [BC] + [sels\ de\ mer] + [poussières\ crustales] \quad (1)$$

Où :

[$PM_{2,5}$] est la concentration massique (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) des aérosols fins déterminée par pesée gravimétrique

[$(NH_4)_2SO_4$] est la concentration massique (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de sulfate d'ammonium déterminée par chromatographie ionique (IC)

[$(NH_4)NO_3$] est la concentration massique (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de nitrate d'ammonium déterminée par chromatographie ionique (IC)

[POM] est la concentration massique (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de la matière organique particulaire exprimée calculée

comme $[POM] = f \times [OC]$. $[OC]$ est la concentration massique (exprimée en $\mu\text{gC}/\text{m}^3$) de carbone organique. Le facteur « f » permet de convertir la masse $[OC]$ en la masse $[POM]$. Ce facteur tient compte principalement des atomes H et O présents dans la POM et non déterminés par la mesure OC.

[BC] est la concentration massique (en $\mu\text{gC}/\text{m}^3$) de carbone suie déterminée par technique thermo-optique (*Sunset instrument*).

[sels de mer] est la concentration massique (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de sels de mer déterminée par la formule suivante : $[\text{sels de mer}] = [\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{ss-SO}_4^{2-}] + [\text{ss-K}^+] + [\text{ss-Ca}^{2+}]$. L'ensemble de ces espèces est déterminé par chromatographie ionique. Le préfixe « ss » correspond à la fraction marine de chaque espèce ionique (ss = *sea-salt*) calculée à partir des rapports moyens dans l'eau de mer de ces espèces avec le sodium.

[poussières crustales] est la concentration massique (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de poussières crustales déterminée par la formule suivante : $[\text{poussières crustales}] = 2,20 \times [\text{Al}] + 2,49 \times [\text{Si}] + 1,63 \times [\text{Ca}] + 2,42 \times [\text{Fe}] + 1,94 \times [\text{Ti}]$ comme proposé dans Malm *et al.* [16]. L'ensemble de ces espèces (hors Si) est analysée par ICP-MS. Les concentrations de Si seront déterminées à partir des rapports crustaux avec Fe, Al, et Ca habituellement rencontrés.

3.3. Calcul de la masse de la matière organique particulaire (POM)

Le calcul de la matière organique particulaire (POM) nécessite l'utilisation d'un facteur « f » qui va être sensible au nombre d'atomes d'oxygène contenus dans la POM. Plus l'aérosol organique est oxydé, plus ce nombre d'atome d'O sera important et donc plus le facteur « f » sera élevé. Les émissions primaires issues du trafic produisent un aérosol organique très peu oxydé (facteur « f » typiquement égal ou inférieur à 1,4). Inversement, un aérosol organique secondaire (issu de la condensation gaz-particules de Composés organiques volatils) sera très oxydé (facteur « f » typiquement égal ou supérieur à 1,8). Le choix de ce facteur « f » est donc crucial car il peut modifier la concentration atmosphérique de POM de près de 30 % (suivant que l'on choisit un facteur 1,4 ou 1,8). La méthode la plus efficace (et la moins onéreuse) pour contraindre expérimentalement ce facteur « f » est basée sur la mesure de la fraction hydrosoluble du carbone organique (WSOC) comme indicateur du degré d'oxydation de la POM [17, 18]. On estime ici que l'analyse de la fraction WSOC va permettre de diviser par cinq l'erreur faite sur le calcul de POM.

3.4. Méthodologie de déconvolution de la source « chauffage au bois »

Un des enjeux majeurs de cette étude va concerner l'évaluation du poids du chauffage au bois sur les concentrations hivernales de $\text{PM}_{2,5}$ et PM_{10} . Plusieurs méthodologies seront mises en œuvre ici pour estimer les fractions EC et OC issues du chauffage au bois :

- à partir de la mesure d'un traceur spécifique (levoglucosan) et des facteurs d'émissions de EC et OC à partir de ce traceur ;
- à partir de la signature optique dans l'UV de la matière organique issue du chauffage au bois suivant la méthodologie décrite par Sandradewi *et al.* [19].

La mesure du potassium (non marin), indicateur du chauffage au bois, nous permettra d'apporter des contraintes supplémentaires sur la définition des périodes de chauffage au bois. La mesure du WSOC (émis en grande quantité par le chauffage au bois) nous permettra également de mieux contraindre les caractéristiques chimiques (degré d'oxydation) de la POM issue du chauffage au bois.

L'ensemble de ces techniques analytiques seront mises en œuvre en zones rurales ($\text{PM}_{2,5}$ aux stations Nord-Est et Sud), urbaine ($\text{PM}_{2,5}$ et PM_{10} à Paris) et suburbaine ($\text{PM}_{2,5}$ à Villemomble).

3.5. Techniques d'analyse chimique des particules

En dehors des analyses de métaux (réalisées par le laboratoire ECPL ; Héraklion, Grèce), l'ensemble des techniques analytiques mises en œuvre sur cette étude est réalisé au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE, Gif-sur-Yvette, France). Nous présentons ici l'ensemble de ces techniques.

3.5.1. Analyse gravimétrique ($\text{PM}_{2,5}$ et PM_{10})

Cette analyse concerne les six stations $\text{PM}_{2,5}$ et les deux stations PM_{10} de cette étude (e.g. de l'ordre de 3 200 pesées gravimétriques). La pesée se fait sur microbalance (Sartorius, modèle MC21S, précision 1 μg) à température ambiante et après équilibration pendant 24 h à une humidité inférieure à 20 %. La mesure gravimétrique est réalisée par pesée différentielle (avant/après échantillonnage). Elle est systématiquement dupliquée (deux pesées de moins de 5 μg de différence). L'erreur maximum faite sur une pesée PM est donc estimée à environ 10 μg . Cette erreur correspond au maximum à $3 \pm 1,5$ % de la valeur PM (calcul effectué sur les trois premiers mois d'échantillonnage, station rurale Sud). Des filtres « blanc » sont prélevés de manière hebdomadaire sur le terrain et montrent des concentrations de l'ordre de 5 ± 7 μg (N = 90), soit de l'ordre de 1 % des valeurs de PM échantillonnés.

3.5.2. Analyse de carbone suie (EC) et de carbone organique (OC) par méthode thermo-optique

Cette analyse concerne les six stations $\text{PM}_{2,5}$ de cette étude (e.g. de l'ordre de 2 400 analyses thermo-optiques). Avant échantillonnage, les filtres quartz (Whatmann, QMA) dédiés aux analyses de carbone sont brûlés à 450 °C pendant 24 h afin de prévenir de toute contamination pré-échantillonnage [20].

L'analyse thermo-optique proposée ici repose sur l'instrument de laboratoire de *Sunset Laboratory* (www.sunlab.com) [21] et sur le protocole d'analyse thermo-optique EUSAAR-2 défini par la commission européenne (JRC, Ispra, Italie) et mis au point sur le programme Européen FP6-EUSAAR (www.eusaar.net). Cette analyse thermo-optique comprend un protocole de calibration interne (standard 5 % CH₄) et un contrôle externe (standard liquide) réalisé tous les jours avec comme consigne une erreur de moins de 10 % par rapport à la valeur cible. L'analyse est réalisée sur des punchs de 1,5 cm² (sur les 40 cm² échantillonnés par filtre). La limite de détection de l'instrument en TC (EC + OC) est de l'ordre de 0,5 µgC/cm². En condition de fond atmosphérique (station rurale sud) les concentrations détectées vont de 3,6 à 34,6 µgC/cm², ce qui nous permet d'être systématiquement au-dessus des limites de quantification de l'instrument. L'erreur de mesure donnée par le constructeur est de l'ordre de 5 % ± 0,5 µgC/cm², ce qui correspond à une erreur maximum de l'ordre de 11 % pour OC (calcul effectué sur les trois premiers mois de la station rural Sud). Des filtres blancs sont prélevés toutes les semaines et montrent une concentration moyenne de 0,83 ± 0,52 µgC/cm² pour OC (N = 50) (valeur de blanc non détectable pour EC). Cette valeur moyenne de blanc est soustraite aux valeurs mesurées en OC et correspond au maximum à 8 % du signal mesuré (calcul effectué sur les trois premiers mois du site rural Sud).

3.5.3. Analyse optique du carbone suie (BC)

Cette analyse concerne les six stations PM_{2,5} de cette étude (e.g. de l'ordre de 2 400 analyses optiques). Une contrainte supplémentaire est apportée sur la mesure de EC par comparaison avec les mesures optiques de BC (*Black Carbon*) sur chaque station. Les coefficients de corrélation (r^2) ainsi obtenus sont de l'ordre de 0,95 pour les trois premiers mois de l'année (N = 90) sur toutes les stations. L'analyse de BC est non-destructive. Elle est réalisée sur les filtres quartz avant découpage des punchs dédiés aux analyses thermo-optiques de EC et OC. La mesure optique de BC se fait sur transmissomètre (*Magee Scientific*, Modèle OT21 ; <http://mageesci.com>) [22]. Cette mesure est réalisée sur deux longueurs d'onde (370 et 880 nm) ce qui va nous donner des informations utiles sur la contribution de la fraction carbonée absorbant dans l'UV (et principalement émise par le chauffage au bois). La mesure optique est systématiquement dupliquée et montre en moyenne un écart de l'ordre de 0,2 %.

3.5.4. Analyse du carbone organique soluble (WSOC) (analyseur COT)

Cette analyse concerne trois stations PM_{2,5} de cette étude (e.g. de l'ordre de 1 200 analyses COT). La procédure d'analyse du WSOC est rapportée dans Sciare *et al.* (2008) [23]. Brièvement, elle est réalisée sur les filtres quartz et comprend une étape d'extraction

(12 h sur banc d'extraction) et de filtration (filtres teflon acrodisc de 0,2 µm de porosité). L'analyse WSOC est réalisée sur analyseur COT (Carbone Organique Total, SIEVERS, Model 900) ; elle est systématiquement doublée (avec une erreur typiquement de moins de 2 % entre ces deux mesures).

L'instrument est vendu calibré et cette calibration est testée régulièrement par des standards de glucose et phtalate qui montrent un bon accord à 5 % près. L'erreur commise ici est estimée à environ 5 %. L'instrument a une sensibilité de 0,1 ppb et une limite de quantification de l'ordre de 100 ppb (e.g. environ deux fois la valeur des filtres blancs prélevés sur le terrain). Les concentrations moyennes détectées en condition de fond atmosphérique (PM_{2,5} station rurale) est de l'ordre de 2,5 ppm. Le poids du blanc de terrain est donc très faible (de l'ordre de 3 %).

3.5.5. Analyse des principaux anions et cations par chromatographie ionique

Cette analyse concerne les six stations PM_{2,5} et les deux stations PM₁₀ de cette étude (e.g. de l'ordre de 3 200 analyses ioniques pour cette étude). Elle est rapportée en détail dans Sciare *et al.* (2007) [19]. Elle est réalisée sur les filtres teflon et comprend une étape d'extraction (45 min au bain à ultrason) et de filtration (filtres teflon acrodisc de 0,4 µm de porosité).

L'analyse ionique est réalisée par chromatographie ionique (Dionex, modèle DX600), équipé d'un passeur d'échantillon (AS50), d'un générateur d'éluant (EG20), d'un système de pompe à gradient (GP50) et d'un conductimètre (CD20). L'éluant utilisé ici est le KOH, et l'analyse est réalisée sur boucle de 100 µl, d'une pré-colonne et colonne en 2 mm de diamètre (AS11 HC pour les anions et CS12 pour les cations). Le temps d'analyse anionique est typiquement de 15 min et permet l'analyse d'acides organiques (formate, méthanesulfonate, oxalate) et des anions et cations majeurs (chlore, sulfate, nitrate, phosphate, sodium, ammonium, potassium, magnésium, calcium).

La calibration des systèmes ioniques est réalisée systématiquement avec des standards de calibration certifiés (NIST). Le contrôle qualité des données ioniques est en plus garanti par un exercice d'inter-comparaison international tous les six mois organisé par les laboratoires en charge du suivi des analyses ioniques de l'Organisation Mondiale de la Météorologie).

Nous nous plaçons dans cette étude dans des conditions optimum de concentrations avec des niveaux de quelques centaines de ppb à quelques ppm pour les ions majeurs (limite de détection des systèmes IC aux alentours du ppb). L'erreur estimée ici sur la détermination des ions est estimée donc à moins de 5 %. Cette erreur est contrainte à deux niveaux : par un bilan ionique (neutralité de la solution) et par une vérification de la neutralisation complète de NO₃ et SO₄ par NH₄.

3.5.6. Analyse des sucres

Cette analyse concerne quatre stations PM_{2,5} et une station PM₁₀ de cette étude (e.g. de l'ordre de 2 000 analyses de sucres). Elle est réalisée sur la même extraction que celle mise en œuvre pour les analyses ioniques. Le protocole analytique utilisé ici est rapporté en détail dans Iinuma *et al.* (2009) [24]. Le choix de cette technique (par rapport aux techniques LC-MS-MS habituellement utilisées pour la détection de ces sucres) est motivée par une préparation d'échantillon très réduite, un coût d'analyse très faible et une capacité analytique importante.

Les sucres sont analysés ici par le système DX600 décrit précédemment et couplé à un détecteur ampérométrique pulsé (PAD). L'éluant utilisé ici est le KOH et l'analyse est réalisée sur une boucle d'injection de 500 µl et sur pré-colonne et colonne XX. Le temps d'analyse est typiquement de 32 min et permet la quantification des dix sucres suivants : inositol, levoglucosan, arabinose, mannose, mannitol, mannose, galactosane, glucose, galactose, et fructose. La limite de quantification de l'ensemble de ces sucres est de l'ordre de 10 ppb, ce qui correspond à une limite de détection de l'ordre de 5 ng/m³ sur cette étude ce qui permet d'obtenir une information permanente sur les concentrations de levoglucosan (traceur de feu de biomasse) qui se situent entre 10 et 1 884 ng/m³ sur la station de Paris au cours des trois premiers mois de cette étude (concentration moyenne de 177 ± 244 ng/m³).

3.5.7. Analyse des métaux

Cette analyse concerne trois stations PM_{2,5} (sub-urbain, urbain, trafic) et les deux stations PM₁₀ (urbain, trafic) de cette étude (e.g. de l'ordre de 2 000 analyses de métaux). Elle est réalisée sur 50 % des

filtres téflon. Les échantillons seront « digérés » en utilisant un mélange d'acides HNO₃, HCl et HF, un four à micro-ondes (Berghof MWS) et des bombes de digestion en téflon (DAP – 60K, 60ml/40bar). Le rendement de cette procédure de digestion est régulièrement testé en utilisant quatre différents matériaux de référence (BCSS, GBW, Mess2, Mess3) donnant des rendements à 90 % pour ces éléments. Après digestion la solution est analysée par ICP-MS (Thermo-electron X-series) pour les métaux Al, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Zn, As, Pb, Cd, Mn et Cu. La quantification des métaux est faite à partir de courbes de calibration effectuées en utilisant des étalons standards certifiés (CPI International). La limite de détection est de l'ordre de 5 ppb pour Al, Ca et Fe, Cr et Zn et au-dessous de 1 ppb pour le reste des métaux (pour Cd la limite de détection est de l'ordre de 0,02 ppb).

3.6. Premiers résultats

Cohérence des mesures PM : afin de vérifier la cohérence du jeu de données obtenu par filtration avec les mesures *in-situ* de PM_{2,5} (TEOM-FDMS) faites en parallèle sur la station de fond urbain (Paris) nous rapportons en Figure 4 la variation temporelle de PM_{2,5} (gravimétrie et reconstruction chimique) et données PM_{2,5} (TEOM-FDMS) faites à 30 °C mais non corrigées des composés semi-volatils. Le bon accord observé ici entre les différents jeux de données montre la cohérence de notre parc instrumental de filtration et la réalité atmosphérique de nos résultats de chimie.

À noter que la comparaison entre mesures PM 30 °C corrigées et non corrigées (données TEOM-FDMS) montre une perte de l'ordre de 3,8 µg/m³ sur les cinq premiers mois du projet, ce qui correspond en moyenne à une perte de masse de semi-volatils

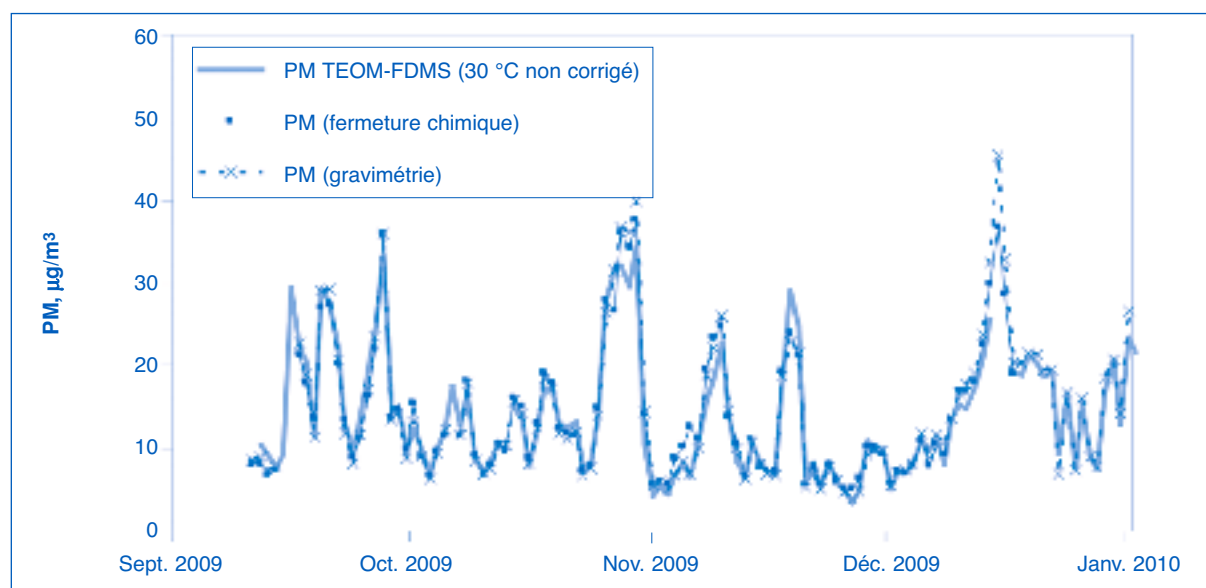


Figure 4.

Variations temporelles de PM_{2,5} (PM gravimétrie), PM_{2,5} reconstruit par la chimie (PM fermeture chimique) et PM_{2,5} mesuré à 30 °C par le TEOM-FDMS déployé sur le site d'étude urbain (Paris 4^e) (données TEOM-FDMS non corrigées des semi-volatils).
Temporal variation of PM_{2,5} (gravimétrie), PM reconstructed from the chemistry (PM fermeture chimique) and PM measured at 30°C in the field by the TEOM-FDMS (Paris). TEOM-FDMS measurements reported here are NOT corrected from the loss of semi-volatile.

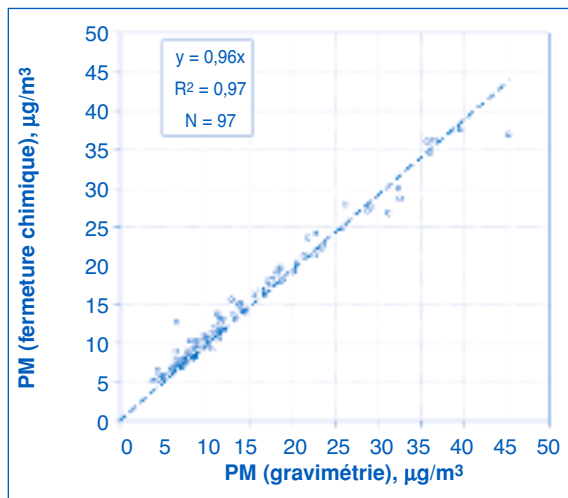


Figure 5.

Comparaison entre la mesure de la masse PM obtenue par gravimétrie et celle obtenue par fermeture chimique. Résultats obtenus sur la station de fond urbain (Paris) et pour la fraction fine (PM_{2,5}).

Comparison between PM gravimetry and reconstructed PM from chemistry at the background Paris station. Black dots = reconstructed PM assuming that all the carbonaceous matter is located in the PM_{2,5}.

de l'ordre de 19 %. Cette fraction, sans doute volatilisée sur nos prélèvements filtres, correspond probablement pour une part importante à du nitrate d'ammonium [25, 26]. Cette hypothèse sera testée sur la période janvier-février 2010 avec les mesures rapides et sans artefacts réalisées par le LSCE à Paris dans le cadre du programme Européen FP7-MEGAPOLI.

Fermeture chimique : à titre d'illustration, nous présentons ici les résultats des trois premiers mois (11/09-11/12/2009) de fermeture chimique des aérosols en PM_{2,5} obtenus sur la station de fond urbain (Paris, 4^e arrondissement). La pente de 0,96 et le très bon coefficient de corrélation ($r^2 = 0,97$; $N = 97$) montre la cohérence de nos jeux de données de chimie et la justesse des hypothèses utilisées ici (facteur de conversion OC-POM estimé à 1,8). Les poussières terrigènes sont estimées ici à partir du calcium suivant l'équation proposée par Sciare *et al.* [15] et Guinot *et al.* [27]. Ce calcul sera contraint ultérieurement à partir des mesures de métaux. La comparaison de ces deux jeux de données montre que l'ensemble des analyses chimiques mises en œuvre est cohérent et permet de documenter la quasi-totalité de la masse des particules fines.

À noter que les exercices de fermetures chimiques réalisées sur les autres stations de cette étude et sur les trois premiers mois de cette étude aboutissent à des résultats tout aussi cohérents (pentes entre 0,93 et 1,00 et coefficient de corrélation entre 0,92 et 0,96).

Conclusion

Afin d'améliorer les connaissances sur l'origine géographique de la pollution particulaire et la contribution des différentes sources d'émission aux niveaux de particules mesurées en Ile-de-France, une vaste étude de caractérisation des particules est menée par Airparif en collaboration avec le LSCE.

La première phase du projet consiste à réaliser des prélèvements journaliers sur filtres sur six sites de mesure de typologies différentes, durant une année, à compter du 11 septembre 2009. Une analyse détaillée de la composition chimique des particules est ensuite réalisée par le LSCE. Ces analyses permettront ainsi de constituer une importante base de données sur la composition chimique de l'aérosol francilien.

Les premiers résultats d'analyse mettent en évidence la cohérence du parc instrumental d'échantillonnage et d'analyse. La concordance entre les mesures PM réalisées *in-situ* (mesures TEOM-FDMS) et celles réalisées sur filtres (gravimétrie et fermeture chimique) montre que les techniques analytiques mises en œuvre sur ce projet permettent de documenter la quasi-totalité des fractions majeures des aérosols en Ile-de-France.

Remerciements

Ce projet est réalisé avec le soutien financier de l'État, de la Région Ile-de-France et de la Mairie de Paris. Ce projet a été cofinancé, pour la partie chimique analytique par le CNRS, et le CEA ; et par l'ADEME et le CEA pour le cofinancement de la thèse de M. Bressi sur ce projet. J. Sciare tient également à remercier J.E. Petit, L. Ghiglia, et Dominique Baumier pour leur contribution au travail d'analyse chimique. ECPL (Heraklion, Grèce) et plus particulièrement Prof. N. Mihalopoulos et C. Theodosi sont remerciés pour les analyses de métaux réalisées sur ce projet et pour leur aide dans l'interprétation scientifique des résultats de chimie des aérosols.

References

- [1] Lenschow P, Abraham HJ, Kutzner K, Lutz M, Preuss JD, Reichenbacher W. Some ideas about the sources of PM₁₀, *Atmospheric Environment* 2001 ; 35 (1) : S23-S33.
- [2] Airparif. Inventaire des émissions en Ile-de-France. 2009.
- [3] Guillaume B, Liousse C, Rosset R, *et al.* ORISAM-TM4: a new global sectional multi-component aerosol model including SOA formation – Focus on carbonaceous BC and OC aerosols. *Tellus* 2007 ; 59B : 283-302.

- [4] Guillaume B. Les aérosols : émissions, formation d'aérosols organiques secondaires, transport longue distance – Zoom sur les aérosols carbonés en Europe. Thèse de l'université de Toulouse III. 2006.
- [5] Guillaume B, Liousse C. Development of fossil fuel carbonaceous aerosol emission inventories over Europe with focus on road traffic at regional scales. *J. of Geophys. Res.* (soumis).
- [6] Cooke WF, Liousse C, Cachier H. Construction of a 1°x1° fossil fuel emission data set for carbonaceous aerosol and implementation and radiative impact in the ECHAM4 model. *J. of Geophys. Res.* 1999 ; 104 (D18) : 22137-62.
- [7] Junker C, Liousse C. A global emission inventory of carbonaceous aerosol from historic records of fossil fuel and biofuel consumption for the period 1860-1997. *Atmos. Chem. Phys.* 2008 ; 8 : 1195-207.
- [8] Bond TC, Streets DG, Yarber KF, Nelson SM, Woo JH, Klimont Z. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *J. Geophys. Res.* 2004 ; 109 (D14) : 14203, doi:10.1029/2003JD003687.
- [9] Jaenicke R. Abundance of cellular material and proteins in the atmosphere. *Science.* 2005 ; 308 (5718) : 73.
- [10] Vautard R, Bessagnet B, Chin M, Menut L. On the contribution of natural Aeolian sources to particulate matter concentrations in Europe: Testing hypotheses with a modelling approach. *Atmospheric Environment* 2005 ; 39 : 3291-303.
- [11] Subramanian R, Donahue NM, Bernardo-Bricker A, Rogge WF, Robinson AL. Insights into the primary–secondary and regional–local contributions to organic aerosol and PM_{2.5} mass in Pittsburgh, Pennsylvania. *Atmospheric Environment* 2007 ; 41 (35) : 7414-33.
- [12] Tremblay RT, Riemer DD, Zika RG. Organic composition of PM_{2.5} and size-segregated aerosols and their sources during the 2002 Bay Regional Atmospheric Chemistry Experiment (BRACE), Florida, USA. *Atmospheric Environment* 2007 ; 41 (20) : 4323-35.
- [13] Viana M., T.A.J Kuhlbusch, X. Querol, *et al.* Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results, *Journal of Aerosol Science* 2008 ; 39 : 827-49.
- [14] Favez O. Caractérisation physico-chimique de la pollution particulaire dans des mégapoles contrastées. Ph-D thesis, Univ. Paris VII. 2008.
- [15] Sciare J, Oikonomou K, Cachier H, *et al.* Aerosol mass closure and reconstruction of the light scattering coefficient over the Eastern Mediterranean Sea during the MINOS campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 2005 ; 5 : 2253-65.
- [16] Malm WC, Sisler JF, Huffman D, Eldred RA, and Cahill TA. Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States. *J. Geophys. Res.* 1994 ; 99 : 1347-70.
- [17] Turpin BJ, Lim HJ. Species contribution to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology* 2001 ; 35 : 602-10.
- [18] Zhang Q, Worsnop DR, Canagaratna MR, Jimenez JL. Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic carbon. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2005 ; 5 : 3289-311.
- [19] Sandradewi J, Prévôt ASH, Szidat S, *et al.* Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter. *Environ. Sci. Technol.* 2008 ; 42 : 3316-23.
- [20] Cachier H, Brémond MP, Buat-Ménard P. Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method. *Tellus* 1989 ; 41B : 379-90.
- [21] Birch ME, Cary RA. Elemental carbon-base method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Sci. Technol.* 1996 ; 25 : 221-41.
- [22] ADA H, Rosen H, Novakov T. Real-Time measurement of the absorption coefficient of aerosol particles. *Appl. Opt.* 1982 ; 21: 3060-62.
- [23] Sciare J, Oikonomou K, Favez O, *et al.* Long-term measurements of carbonaceous aerosols in the Eastern Mediterranean: Evidence of long-range transport of biomass burning, *Atmos. Chem. Phys. Dis.* 2008 ; 8 : 1-34.
- [24] Sciare J, Cachier H, Sarda-Estève R, Yu T. Semi-volatile aerosols in Beijing (R.P. China): Characterization and contribution to various PM_{2.5}. *J. Geophys. Res.* 2007 ; 112 (D18) : D18202.
- [25] Linuma Y, Engling G, Puxbaum H, Herrmann H. A highly resolved anion-exchange chromatographic method for determination of saccharidic tracers for biomass combustion and primary bio-particles in atmospheric aerosol. *Atmos. Environ.* 2009 ; 43 : 1367-71.
- [26] Pang Y, Eatough NL, Eatough DJ. PM_{2.5} semi volatile organic material at Riverside, California: Implications for the PM_{2.5} Federal Reference Method sampler. *Aerosol Science Technology* 2002 ; 36 : 277-83.
- [27] Hering S, Cass G. The magnitude of bias in the measurement of PM_{2.5} arising from volatilization of particulate nitrate from Teflon filters. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 1999 ; 49 : 725-33.
- [28] Guinot B, Cachier H, and Oikonomou K. Geochemical perspectives from a new aerosol chemical mass closure. *Atmos. Chem. Phys.* 2007 ; 7 : 1657-70.