

Caractéristiques et origines principales des épisodes de pollution hivernaux aux PM₁₀ en France

Main properties and origins of winter PM₁₀ pollution events in France

Olivier FAVEZ⁽¹⁾, Jean-Eudes PETIT^(1,2), Bertrand BESSAGNET⁽¹⁾, Frédéric MELEUX⁽¹⁾, Laura CHIAPPINI⁽¹⁾, Sébastien LEMEURE⁽³⁾, Claire LABARTETTE⁽⁴⁾, Claire CHAPPAZ⁽⁵⁾, Pierre-Yves GUERGNION⁽⁶⁾, Jean-Yves SAISON⁽⁷⁾, Ève CHRÉTIEN⁽⁸⁾, Cyril PALLARES⁽⁹⁾, Stéphane VERLHAC⁽¹⁾, Robin AUJAY⁽¹⁾, Laure MALHERBE⁽¹⁾, Maxime BEAUCHAMP⁽¹⁾, Christine PIOT^(10, 11), Jean-Luc JAFFREZO⁽¹⁰⁾, Jean-Luc BESOMBES⁽¹¹⁾, Jean SCIARE⁽²⁾, Laurence ROUÏL⁽¹⁾, Eva LEOZ-GARZIANDIA⁽¹⁾

Résumé

Cette synthèse dresse une analyse non exhaustive des dépassements du seuil réglementaire journalier de 50 µg/m³ pour les PM₁₀ mesurés au niveau national par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) au cours des quatre dernières années. Près des trois quarts de ces dépassements étant observés entre fin novembre et début avril, nous nous intéressons plus particulièrement ici à ces épisodes hivernaux (au sens large). La mise en œuvre de techniques analytiques permettant une prise en compte correcte des espèces semi-volatiles dans la composition des PM₁₀ a coïncidé en mars-avril 2007 à la survenue de nombreux dépassements de seuil journalier s'accompagnant d'importants niveaux de nitrate d'ammonium (composé semi-volatile). Ce type d'épisode est régulièrement observé à cette période. Il s'explique notamment par la conjonction de conditions atmosphériques stables et propices à la condensation en phase particulaire des espèces labiles, et de la reprise des épandages agricoles, constituant une source majeure, au moins ponctuellement, de précurseurs gazeux azotés du nitrate d'ammonium. Ce type d'épisode, mettant également en cause les émissions anthropiques de combustion (dont les transports), est typiquement précédé entre novembre et février de fréquents dépassements pour lesquels le rôle des combustions de biomasse (incluant notamment le chauffage au bois individuel) peut être important. La période hivernale est également marquée par l'occurrence de phénomènes de transport longue distance se caractérisant par une augmentation des contributions du sulfate d'ammonium. Les sites de proximité automobile étant généralement les premiers concernés par les dépassements du seuil journalier en raison du surplus de concentrations provenant des émissions à l'échappement et des phénomènes de remise en suspension, le transport routier est également considéré comme un levier incontournable pour le respect des valeurs limites. Enfin, il est souligné que l'occurrence des différents types d'épisodes de dépassements dépend fortement des conditions météorologiques, de sorte qu'on observe une forte variabilité interannuelle du nombre de dépassements hivernaux : 2009 et 2011 (et 2012) étant significativement plus impactées que 2008 et 2010. Une bonne prévision de ces épisodes passe encore par l'affinage des cadastres d'émission et une meilleure compréhension du devenir dans l'atmosphère des émissions primaires (gazeuses et particulaires).

(1) Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air – Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), F-60550 Verneuil-en-Halatte.

(2) Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), CEA/CNRS/UVSQ, F-91191 Gif-sur-Yvette.

(3) Air Normand, F-76000 Rouen.

(4) Atmo Franche-Comté, F-25000 Besançon.

(5) Air Rhône-Alpes, F-69500 Bron.

(6) AIRAQ, F-33700 Mérignac.

(7) Atmo Nord-Pas-de-Calais, F-59800 Lille.

(8) Atmo Champagne-Ardenne, F-51686 Reims.

(9) ASPA, F-67300 Schiltigheim.

(10) Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (LGGE), CNRS/UJF, F-38402 Saint-Martin-d'Hères.

(11) Laboratoire de Chimie Moléculaire et de l'Environnement (LCME), Université de Savoie, F-73376 Le Bourget-du-Lac.

Abstract

This paper aims at gaining an insight into the PM₁₀ daily threshold (50 µg/m³) exceedances measured by French regional air quality monitoring networks for the last four years. As almost three quarter of these exceedances happens to occur between November and April, we focus here on such winter (broadly speaking) pollution episodes. The deployment of monitoring devices allowing for a proper account of semi-volatile material within PM₁₀ was achieved concomitantly to the development particulate pollution episodes largely influenced by ammonium nitrate (which is semi-volatile) in March-April 2007. Since then, such pollution events are frequently observed at this period of the year, notably due to stable meteorological conditions favoring the condensation of semi-volatile material into the particulate phase along with the resumption of manure spreading, which constitutes a major source of ammonium nitrate gaseous precursors (at least at some points of the year). Such pollution events, which are also related to combustion emissions (among which mobile sources) are typically preceded, from November to February, by frequent daily threshold exceedances with potentially significant influences of biomass burning (e.g. residential wood burning). The winter period is also impacted by long range transport episodes, corresponding notably to increases of ammonium sulfate relative abundances within PM₁₀. Moreover, as traffic sites are generally the first ones showing PM₁₀ exceedances due the increment of direct emissions and resuspension processes, mobile sources are also considered as a major target for action plans. Finally, it is underlined that the occurrence of daily threshold exceedances is highly influenced by meteorological conditions, so that the yearly number of these exceedances shows well-marked inter-annual variations, with 2009 and 2011 (and 2012, but not shown here) being significantly more polluted than 2008 and 2010. The on-going development of efficient forecasting systems still suffer lacks of detailed emission inventories and strong knowledge on the physical and chemical transformation processes of particles and their gaseous precursors within the boundary layer.

Introduction

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) effectue depuis 2007 des investigations des épisodes de pollution particulaires sur la base des mesures et travaux réalisés localement par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), des analyses chimiques réalisées dans le cadre du programme CARA (décrit ci-dessous), et des travaux de modélisation basés sur le modèle de chimie-transport CHIMERE [Bessagnet *et al.*, 2009] utilisé dans le système PREV'AIR

[www.prevoir.org, Rouil *et al.*, 2009]. Une première analyse de ces travaux montre que plus de 70 % des dépassements du seuil réglementaire journalier de 50 µg/m³ fixé pour les PM₁₀ interviennent entre la fin de l'automne et le début du printemps. Cette période hivernale (élargie) se caractérise en effet par le développement de conditions météorologiques propices à l'accumulation d'émissions anthropiques accrues, dans une couche de mélange de plus faible épaisseur qu'en été, ainsi qu'à la formation et/ou la condensation en phase particulaire d'espèces semi-volatiles

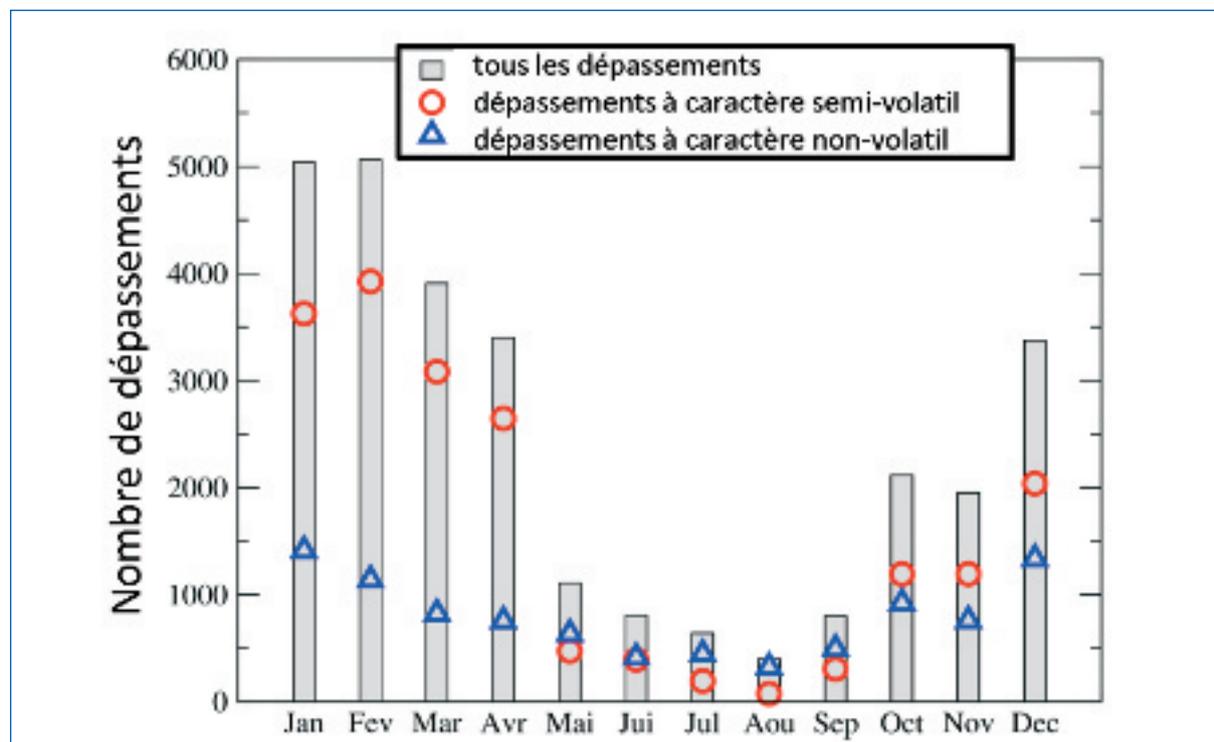


Figure 1.

Estimation de la répartition mensuelle du nombre de dépassements du seuil journalier de 50 µg/m³ en France au cours de la période 2007-2011 (toutes typologies de sites confondues).

Monthly variation of the number of 50 µg/m³ daily threshold exceedances in France between 2007 and 2011 (without any distinction of the site types).

(figure 1). En effet, ces dernières espèces (principalement nitrate d'ammonium et composés organiques semi-volatils) se trouvent en équilibre entre les états gazeux ou particulaire en fonction notamment de la température, et sont donc susceptibles de contribuer de façon plus importante aux PM_{10} en hiver.

L'occurrence de ces épisodes de pollution particulaire influe sur le respect des deux types de valeurs limites fixés pour les PM_{10} par la directive européenne 2008/50/CE concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle et 35 dépassements par an du seuil journalier de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Le non-respect de ces valeurs limites (en particulier de celle concernant les dépassements journaliers) dans une quinzaine de zones du dispositif national de surveillance (et la procédure de contentieux européen en découlant) ainsi que le récent alignement du seuil d'information au public au niveau de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ justifient le besoin de mieux comprendre l'origine de ces épisodes de dépassements des PM_{10} pour concevoir des plans d'action adaptés et efficaces. Cet exercice s'avère très difficile en raison de la multiplicité des composantes de la phase particulaire et de leurs sources d'émission, ainsi que de la complexité de leurs processus de (trans-)formation physico-chimiques. Après une rapide description du dispositif national de surveillance des PM_{10} mis en place depuis 2007, nous présentons ci-dessous une analyse non-exhaustive des informations ayant pu être obtenues au cours des 4 dernières années quant aux variabilités inter- et intra- annuelles, à la signature physico-chimique, et aux origines de ces dépassements de seuil journalier.

Surveillance des PM_{10}

2007, « année charnière »

L'année 2007 constitue un tournant pour l'observation et la compréhension des épisodes de pollution particulaire en France. Elle est tout d'abord marquée par la mise en œuvre d'un dispositif concerté de correction météorologique des systèmes de mesure automatique des particules permettant d'intégrer la mesure de la fraction semi-volatile des particules de manière robuste et représentative de la localisation de la station et de la période de l'année. En effet, la méthode de référence pour l'évaluation des concentrations de PM_{10} décrite par la norme NF EN 12341 et basée sur la mesure gravimétrique différée (après prélèvement sur filtre) s'avère onéreuse, difficile à mettre en œuvre, et inadaptée aux délais de mise en œuvre des actions en cas de pic de pollution. La mesure des concentrations de particules en France s'est donc développée sur la base de l'utilisation d'outils automatiques, principalement le TEOM 1400 (fabriqué initialement par R&P, puis désormais par Thermo Scientific), et dans une moindre mesure, la jauge Bêta (en particulier l'outil MP101M d'Environnement SA).

Depuis la fin des années 1990, plusieurs études, menées notamment par le LCSQA, ont montré que le TEOM 1400 sous-estime la mesure de PM (PM_{10} et

$PM_{2.5}$) par rapport à la mesure par méthodes de référence [e.g. Allen *et al.*, 1997 ; LCSQA et AIRPARIF, 2001]. Cette sous-estimation est essentiellement due à la volatilisation d'espèces semi-volatiles lors de la mesure, réalisée à 50°C afin d'éliminer l'eau présente sur les particules atmosphériques. Il a également été montré que la relation entre les mesures de PM réalisées par TEOM et celles effectuées selon la méthode de référence n'est pas une relation linéaire simple [e.g. LCSQA et Airparif, 2001 ; Favez *et al.*, 2007]. Par ailleurs, la jauge Bêta MP101M initialement équipée d'un système de chauffage en continu de la ligne de prélèvement, présente le même type d'artefact de mesure.

Ainsi, la sensibilité de la différence entre méthode de référence et mesure automatique à la période de l'année et au lieu de mesure rend inopportune l'idée d'adopter un facteur correctif pour les données des TEOM 1400 et MP101M par rapport à la méthode de référence. Dans le même temps, des solutions techniques ont fait leur apparition, et des démonstrations d'équivalence ont pu être réalisées, notamment en France par le LCSQA en association avec AIRPARIF et AtmoPACA en 2005 et 2006 [LCSQA et AIRPARIF, 2005 ; LCSQA, 2006a ; LCSQA, 2006b], pour deux outils :

- Le TEOM-FDMS de Thermo R&P, pour la mesure des PM_{10} et des $PM_{2.5}$. Cet instrument correspond en réalité à un TEOM 1400 équipé d'un module FDMS (modèle 8500) permettant la prise en compte des espèces semi-volatiles tout en éliminant l'eau présente sur les particules [Wilson *et al.*, 2006]. Il est notamment pourvu d'un sécheur de type membrane Nafion.
- La jauge radiométrique MP101M-RST d'Environnement SA pour la mesure des PM_{10} , permettant d'asservir le chauffage de la ligne de prélèvement au niveau d'humidité relative ambiante.

Ainsi, avec la prise en compte de la fraction semi-volatile des PM par la nouvelle méthode de mesure, une augmentation du nombre de dépassements a été enregistrée sur l'ensemble du territoire français à partir de 2007 par rapport aux années précédentes ; elle correspond à une information de meilleure qualité. De ce fait, l'analyse des tendances des concentrations de PM_{10} ne peut rigoureusement être réalisée qu'à partir de 2007, date depuis laquelle la France dispose de données comparables avec celles que fournirait la méthode de référence européenne. La figure 2 permet de visualiser l'étendue du dispositif national actuel de surveillance des PM_{10} dans le cadre de l'application de la directive 2008/50/CE, par typologie de stations.

L'introduction des systèmes FDMS et RST en 2007 s'est accompagnée d'une prise de conscience rapide de l'influence des espèces semi-volatiles sur les concentrations de PM_{10} au sein des AASQA. En effet, après un début d'année 2007 caractérisé par des conditions météorologiques peu propices à l'accumulation des polluants atmosphériques, la période mars-avril, en revanche, a été marquée par de très

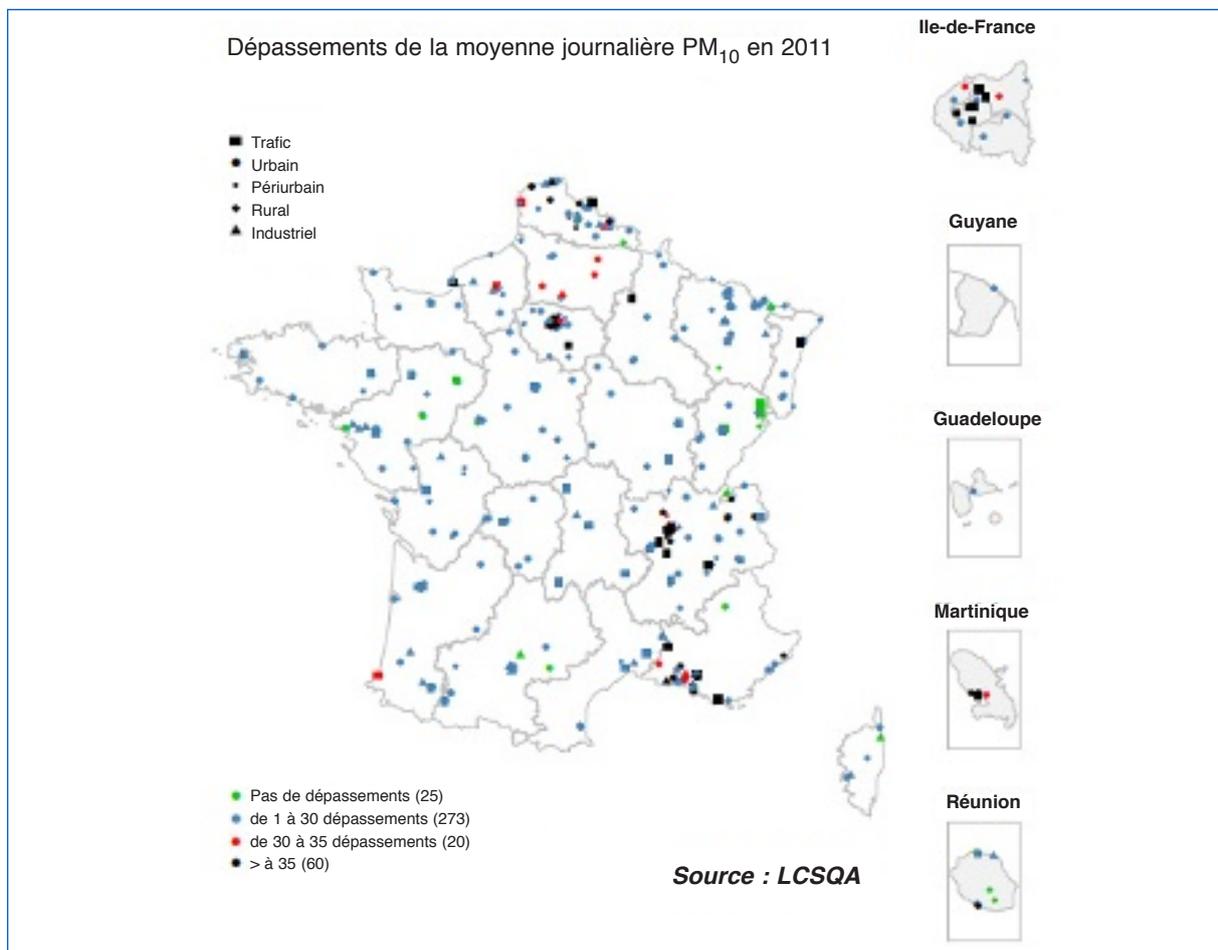


Figure 2.

Dispositif national de surveillance des PM₁₀ dans le cadre de la directive 2008/50/CE, illustration : nombre de dépassements du seuil journalier de 50 µg/m³ par station en 2011.

[French PM₁₀ monitoring network according to the Directive 2008/50/EC and number of daily threshold exceedances for each station in 2011.](#)

importants pics de PM₁₀. Une vaste zone allant de la Bretagne au Nord, le Centre, ainsi qu'une zone s'étirant du Lyonnais au Bordelais ont été soumises à des épisodes intenses amplifiés par une situation météorologique stable et ensoleillée. Les concentrations observées qui étaient plus élevées que celles mesurées à cette période les années précédentes sans systèmes correctifs, ont suscité une forte demande de compréhension de la part du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air et du public. Un travail spécifique de l'ensemble des acteurs a donc été immédiatement engagé, à la fois sur le plan expérimental et sur celui de la modélisation. Les résultats expérimentaux ont rapidement montré qu'au cours de cette période, la fraction semi-volatile (estimée par différence entre TEOM-FDMS et TEOM) était généralement supérieure à la fraction non volatile (jusqu'à 70 µg/m³ sur 110 µg/m³ de PM₁₀ à Gravelines le 29 mars 2007, par exemple). Ces épisodes auraient donc été très largement sous-estimés avec les techniques de mesure utilisées jusqu'à fin 2006, et par l'utilisation d'un facteur de

correction constant (même fixé à 1,5), mis en œuvre dans plusieurs pays d'Europe à cette époque. Par ailleurs, des analyses chimiques d'échantillons prélevés sur filtres ont permis de mettre en évidence la présence prépondérante du nitrate d'ammonium dans la plupart des cas, expliquant ponctuellement les larges fractions semi-volatiles mesurées [LCSQA, 2007].

Toutefois, ces mesures chimiques ont été réalisées sur un nombre limité d'échantillons, et certaines d'entre elles ont montré que l'un des épisodes était probablement lié à un vent de sable d'origine saharienne, mettant en évidence la complexité et la variabilité dans le temps des origines des pics de pollution particulaire qui ne peuvent être déduites de la seule mesure de concentration massique de PM₁₀.

Créé en réponse à ce constat et géré par le LCSQA depuis 2008, le programme CARA (pour « caractérisation chimique ») vise notamment à apporter des éléments de compréhension de l'origine des PM₁₀, de façon complémentaire aux mesures réglementaires réalisées par les AASQA et en étroite

collaboration avec elles. Ce programme est basé sur la spéciation chimique d'échantillons de particules atmosphériques prélevées sur filtre en plusieurs points du dispositif national (figure 2). En fonctionnement depuis maintenant 4 ans, il a montré sa capacité à renseigner l'origine des PM et à améliorer la compréhension des pics de particules survenant en France en particulier en cas d'épisodes exceptionnels tels que l'épisode « volcan islandais » d'avril 2010 [LCSQA, 2008 ; LCSQA, 2010a].

Sur le plan de la modélisation, le modèle CHIMERE utilisé dans le système PREV'AIR a eu tendance à sous-estimer les fortes concentrations, en

particulier celles de nitrate d'ammonium observées en mars-avril 2007. Les émissions d'espèces azotées lors des épandages massifs d'engrais à cette période de l'année, mal prises en compte par les cadastres d'émission, pourraient en grande partie expliquer ces résultats. En particulier, les épisodes de 2007 ont mis en évidence la nécessité de reconsidérer dans ce modèle la dépendance des émissions agricoles aux conditions météorologiques (notamment aux températures élevées qui favorisent l'évaporation de précurseurs gazeux tels que l'ammoniac). Depuis lors, le programme CARA a également pour objectif l'évaluation du modèle CHIMERE en comparant les

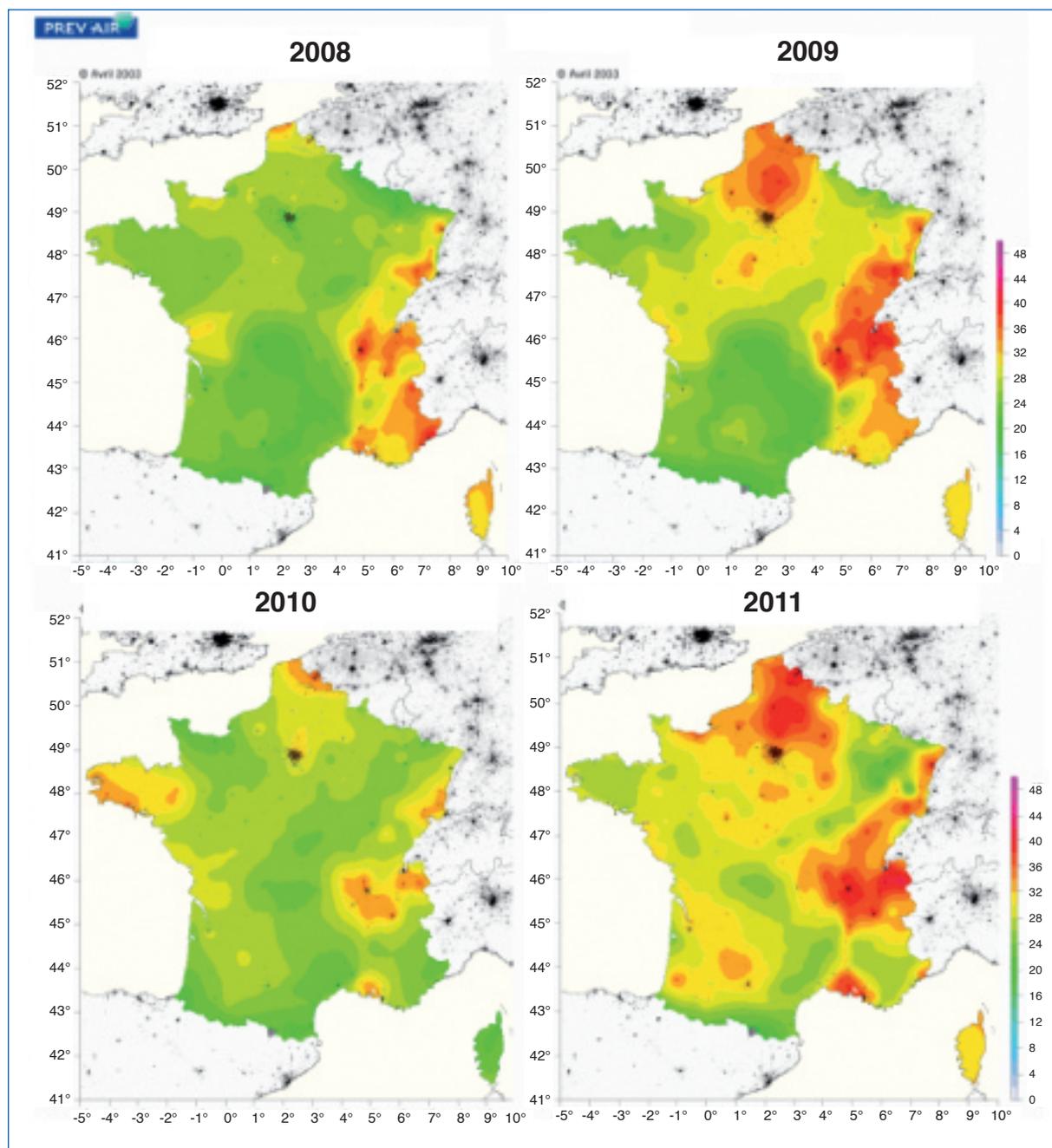


Figure 3.

Cartographie des moyennes hivernales des PM_{10} de 2008 à 2011 (cartes analysées, PREV'AIR, www.prevoir.org).
Mapping of winter PM_{10} averages from 2008 to 2011 (PREV'AIR, www.prevoir.org).

mesures aux sorties de modèles, de façon à en améliorer les paramétrisations pour une meilleure anticipation des épisodes de fort dépassement des valeurs limites en PM_{10} et une évaluation de l'exposition aux $PM_{2.5}$.

Variabilité interannuelle 2008-2011

La figure 3 présente une cartographie des moyennes hivernales de PM_{10} entre 2008 et 2011, obtenue par réanalyse des sorties du système PREV'AIR basées sur le modèle CHIMERE à l'aide des observations *in situ*. On constate tout d'abord la prédominance des épisodes de pollution au nord d'une diagonale Normandie-PACA, s'expliquant à la fois par l'intensité des sources d'émissions (nationales et voisines) et par une plus faible influence des masses d'air océaniques « propres ». On note également une forte variabilité interannuelle, les années 2008 et 2010 étant marquées par des conditions météorologiques (dépressions atmosphériques) relativement clémentes et peu propices au développement d'épisodes de pollution particulaire, à l'inverse des années 2009 et 2011.

L'évolution du nombre de dépassements annuels observés aux stations de mesure PM_{10} en France depuis l'année 2008 est présenté par la figure 4 pour le nombre total de stations et par typologie. Ces chiffres ne sont qu'indicatifs et doivent être considérés avec précaution car ils ne se réfèrent pas au même nombre ni à la même répartition typologique des stations. Par exemple, les stations de proximité automobile sont environ trois fois moins nombreuses que les stations de fond urbain (*cf.* figure 2), pour un nombre total de dépassements quasiment équivalent pour ces deux types de sites. Une analyse plus approfondie de ces données montre ainsi que l'écart observé entre 2009 et 2011 s'explique principalement par l'apparition de nouvelles stations de proximité automobile, indiquant des concentrations en PM_{10} supérieures de l'ordre de 20 % à celles des stations de fond urbaines [LCSQA, 2011]. Si l'on s'en tient aux stations qui étaient en fonction entre les années 2009

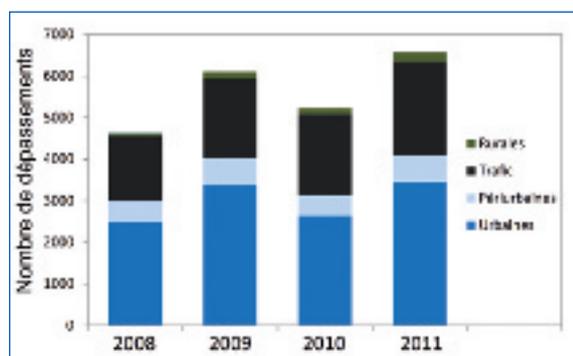


Figure 4.

Nombre de dépassements du seuil journalier de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les PM_{10} entre 2008 et 2011 (sources : BDQA et LCSQA).

Number of PM_{10} daily threshold exceedances from 2008 to 2011 (BDQA and LCSQA databases).

et 2011, l'analyse indique plutôt une légère diminution du nombre de dépassements entre ces deux années. Ainsi, la récente évolution du dispositif de surveillance et les fluctuations des conditions météorologiques d'une année sur l'autre constituent encore des sources majeures d'incertitude pour l'analyse détaillée des tendances des niveaux de PM_{10} à l'échelle nationale.

Variabilité intrasaisonnière : exemple de 2011

La figure 5 présente l'analyse *a posteriori* par le système PREV'AIR des niveaux de PM_{10} en France au cours du premier trimestre 2011, et permet d'illustrer l'influence des conditions météorologiques sur ces niveaux. Au cours de cette période, la qualité de l'air en France a été significativement altérée lors de différents épisodes subcontinentaux (30/01-02/02 et début mars) ou plus localisés, dont les signatures physico-chimiques sont discutées au chapitre suivant.

Après trois premières semaines relativement calmes à l'échelle nationale, en termes de pollution atmosphérique, une situation anticyclonique s'installe sur l'Europe avec des vents variables assez chaotiques car de très faible vitesse (inférieure à 5 m/s au sol). Ce flux transporte de l'air très froid et stable qui s'installe sur la France les 30 et 31 janvier. Les températures négatives atteignent leurs plus bas niveaux lors des journées du 01/02 et 02/02 avec des minimales entre -5 et -10 °C et des maximales autour de 0 °C sur une majeure partie de la France. Lors de cette période, les températures froides et les vents faibles sont combinés à des inversions thermiques de subsidence (dus à l'affaissement de l'air anticyclonique) qui favorisent l'accumulation des émissions dans une couche atmosphérique de surface de faible épaisseur pendant une bonne partie de la journée. Cette stabilité atmosphérique entraîne une augmentation des niveaux de PM_{10} d'un facteur 3 dans la partie (nord-)ouest de l'Hexagone et d'un facteur 2 à l'Est (où les concentrations étaient déjà proches du seuil journalier de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ les jours précédents), comme illustré par la figure 6. La fin de la période se caractérise par un basculement de la circulation d'air (à partir du 03/02) avec des vents qui restent faibles mais de secteur ouest/sud-ouest apportant de l'air maritime. Au Nord, l'air se réchauffe, alors qu'il reste assez froid sur les régions montagneuses (Rhône-Alpes) et le Sud de la France les 3 et 4 février.

Durant les trois semaines suivantes, les températures sont assez froides et des inversions thermiques fréquentes et/ou des faibles développements de couches limites sont constatés.

Sur la partie nord, on observe une succession de journées avec des vents faibles désorganisés et des journées avec une circulation générale marquée, ainsi qu'une succession de journées avec et sans précipitations. Sur la partie sud-est et particulièrement les reliefs montagneux, les vents demeurent très faibles et désorganisés (chaotiques) jusqu'au 26 février, le vent s'intensifiant ensuite dans la vallée du Rhône.

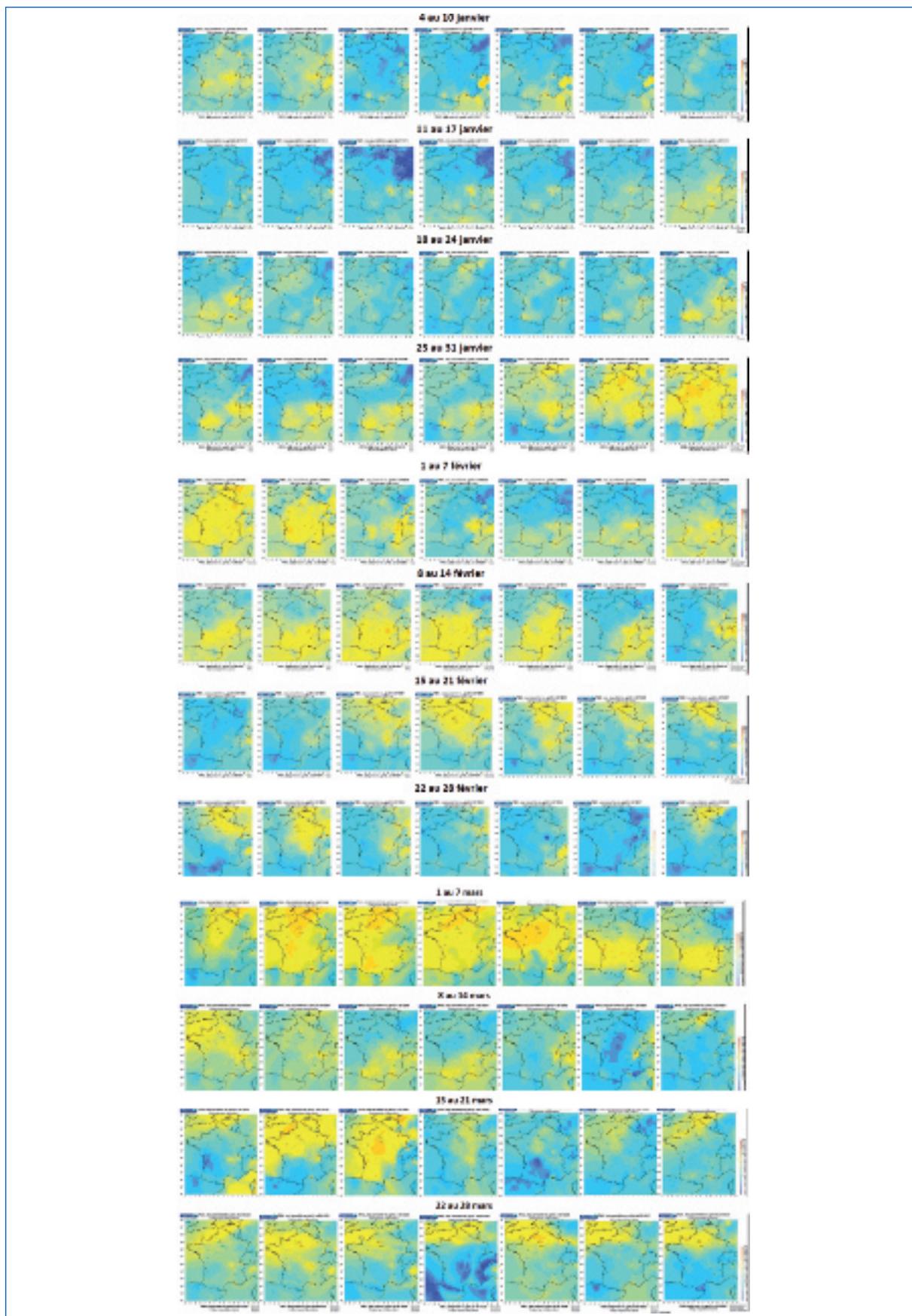


Figure 5.

Cartes analysées des moyennes journalières de PM_{10} entre le 4 janvier et le 28 mars 2011 (www.prevoir.org).
 A posteriori mapping of PM_{10} daily mean values from January 4 to March 28 2011 (www.prevoir.org)

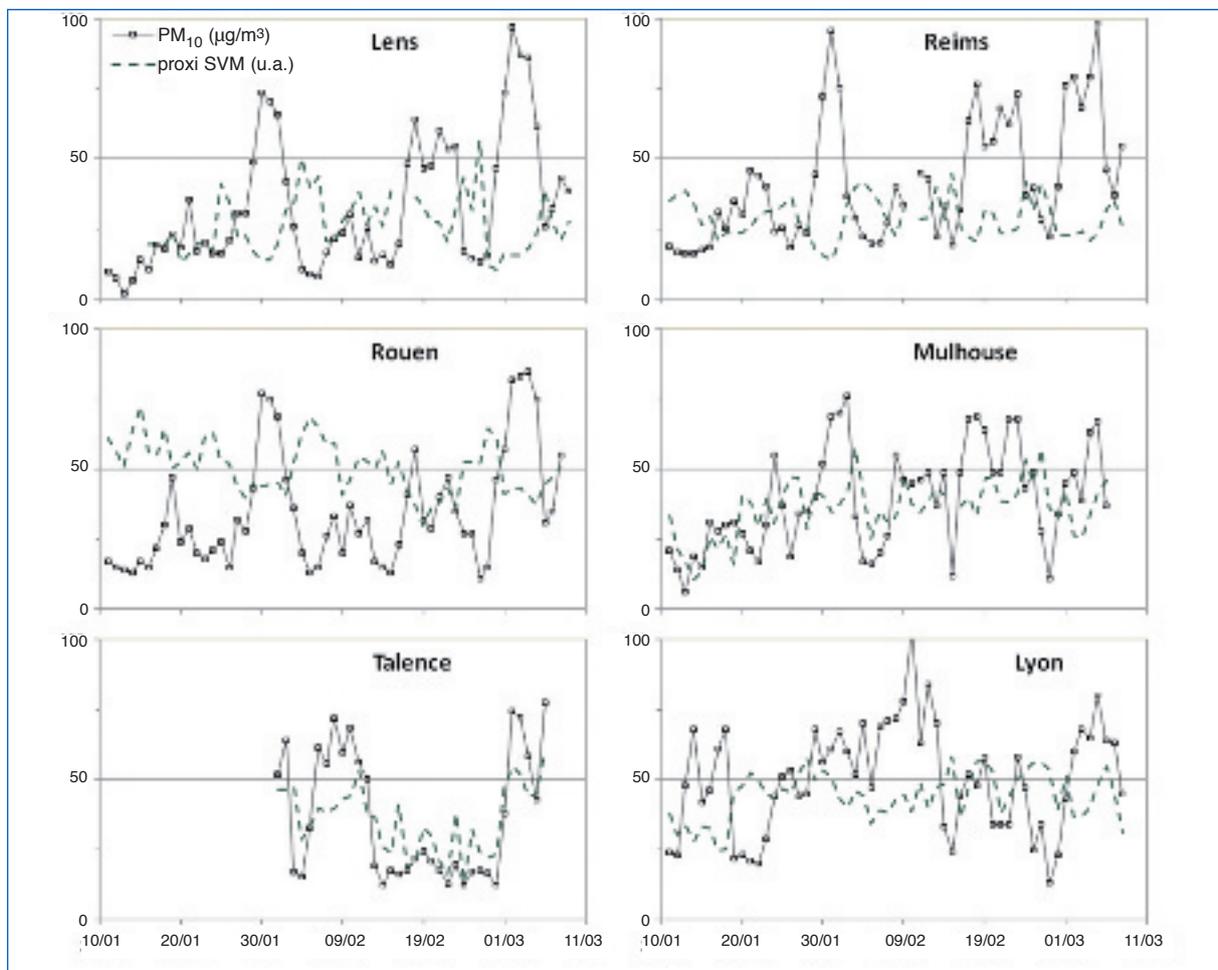


Figure 6.

Évolution des concentrations de PM_{10} sur six sites urbains de fond (du dispositif CARA) entre le 11 janvier et le 9 mars 2011. Proxi SVM (en unité arbitraire) = indicateur de la contribution de la fraction semi-volatile (estimée à partir des mesures TEOM-FDMS ou de la différence entre les mesures TEOM-FDMS et TEOM seul) à la masse totale.

[PM₁₀ monitoring at 6 urban background sites \(CARA program\) from January 11 to March 9 2011.](#)

[Proxi SVM \(arbitrary unit\) = proxy of the contribution of semi-volatile material to \$PM_{10}\$ \(estimated using TEOM-FDMS data or from the difference between TEOM-FDMS and TEOM devices\).](#)

Ces conditions climatiques favorisent :

- Au nord, le développement d'une succession de courts épisodes de pollution particulaire, vraisemblablement marqués par l'influence des émissions régionales (pouvant être transfrontières : Sud du Royaume-Uni, Bénélux et/ou Ruhr, selon les sites). Ainsi, de fortes concentrations en sulfate d'ammonium sont par exemple observées le 18 février 2011 à Lens, mais pas à Rouen.
- Dans le Sud, l'accumulation des émissions locales (trafic et chauffage bois en particulier) et la persistance de niveaux élevés de concentrations de PM_{10} , en particulier dans les vallées alpines.

D'une manière générale, lors de ces épisodes de plus faible ampleur, l'incrément d'émission généré par le trafic peut « facilement » faire basculer une station de proximité automobile en situation de dépassements du seuil journalier, comme illustré par la figure 7. De même, les émissions de sources fixes (dont le chauffage résidentiel) sont susceptibles de faire bas-

culer les stations situées en zone périurbaine et en proximité industrielle.

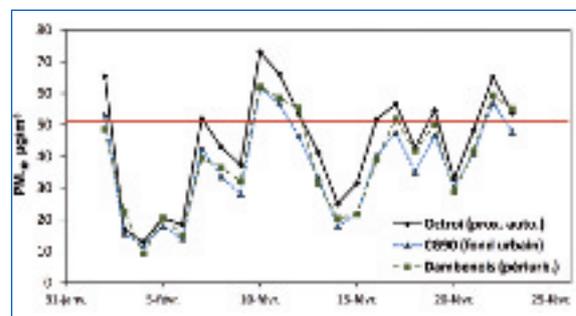


Figure 7.

Suivi des concentrations journalières de PM_{10} sur trois sites de typologie différente (proximité automobile, fond urbain, et fond périurbain) de l'aire urbaine de Belfort-Montbéliard en février 2011. Octroi et CG90 sont séparés d'environ 1 km, Octroi et Dambenois d'environ 25 km.

[PM₁₀ daily averages monitoring at three different types of site: traffic, urban and periurban background, distant of 1 and 25 km respectively \(February 2011, Territoire de Belfort\).](#)

Fin février voit l'apparition d'un anticyclone positionné sur l'Est de l'Europe. Celui-ci étend son influence sur l'Europe de l'Ouest englobant la France à partir du 1^{er} mars. Il est caractérisé par des vents faibles de secteur est/nord-est ($\sim 5 \text{ m s}^{-1}$) qui forcent et fluctuent en cours de journée notamment sur le Nord de la France, le Benelux et le Nord de l'Allemagne autour de 10 m s^{-1} avec des rafales à 20 m s^{-1} jusqu'au 2 mars après-midi quand l'intensité des vents diminue à nouveau. Une inversion thermique de subsidence assez marquée favorise alors l'accumulation des polluants atmosphériques. Les minimales des températures sont entre 0° et 5° et les maximales entre 8° et 15° . L'air, assez humide le 1^{er} mars, s'assèche et présente les jours suivants une humidité entre 60 et 70 %. Aucune précipitation marquante n'est observée sur cette période. L'épisode s'achève entre le 5 et le 6 mars car le flux d'est bien établi sur l'Europe se scinde en deux au niveau de l'Allemagne sous l'effet de vents du nord. De fortes concentrations de PM_{10} sont néanmoins encore observées dans le Sud de la France jusqu'au 8 mars, sous l'effet de conditions météorologiques stables.

Un autre épisode d'ampleur nationale survient le 16 et 17 mars avec une forte contribution de composés semi-volatils dans les aérosols, amorcé par des conditions météorologiques favorables, soit un ensoleillement important, des températures douces ($10\text{-}15^\circ\text{C}$) pour la saison et des vents relativement faibles. Les vents sont orientés secteur nord-est le 16 mars, favorable à un apport de pollution des pays du Benelux et de l'Allemagne. Les fortes concentrations de PM_{10} affectent dans un premier temps le Nord de la France le 16 et gagnent le quart sud-ouest le 17.

La situation météorologique évolue ensuite le 18 avec une bascule des vents vers les secteurs ouest engendrant l'arrivée d'air d'origine maritime mettant fin à l'épisode. Des conditions assez similaires et persistantes sur le Nord de la France expliquent les fortes concentrations de PM_{10} rencontrées du 22 au 29 mars. À noter que cette période a également été favorable à des concentrations assez élevées de NO_2 .

Signatures physico-chimiques : exemples de 2011

En l'état, le programme CARA est essentiellement basé sur l'analyse chimique différée – par le LCSQA/INERIS ou des laboratoires partenaires⁽¹²⁾ – de filtres échantillonnés par une quinzaine d'AASQA



Figure 8.

Répartition géographique des sites du programme CARA du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air.
Site locations of the national air quality monitoring CARA program.

(cf. figure 8) à l'aide de préleveurs haut-volume *Digital* (de type DA80). Les filtres utilisés sont en fibre de quartz (*PAII Qat-Up 2500*), choisis pour leurs faibles niveaux de blancs et leur adéquation avec les différents types d'analyse chimique à réaliser. Les analyses chimiques des espèces majeures : anions/cations et carbone élémentaire/carbone organique (EC/OC) sont réalisées par chromatographie ionique et méthode thermo-optique selon les préconisations des rapports techniques du comité européen de normalisation (CEN/TC 264, respectivement TR 16269 et TR 16243⁽¹³⁾). L'analyse des éléments métalliques est réalisée par spectroscopie optique et spectrométrie de masse (ICP-MS) en accord avec la norme NF EN 14902⁽¹³⁾. L'analyse des traceurs organiques est généralement réalisée par les laboratoires de recherche partenaires, à l'aide de techniques chromatographiques et de spectrométrie de masse de précision (GC-MS, LC-MS-MS, HPLC-PAD).

Les sites du programme CARA correspondent essentiellement à des stations de fond urbain du dispositif de surveillance. Les prélèvements sont effectués de manière ponctuelle (lors de « situations de crise ») ou régulière selon la disponibilité du matériel et des moyens humains localement. Il est à noter que l'analyse chimique systématique de filtres journaliers prélevés en continu sur une ou plusieurs années

(12) Les trois principaux étant le Laboratoire de Chimie Moléculaire et de l'Environnement (LCME) de Chambéry, le Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (LGGE) de Grenoble, et le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) de Gif-sur-Yvette.

(13) Disponibles auprès de l'AFNOR.

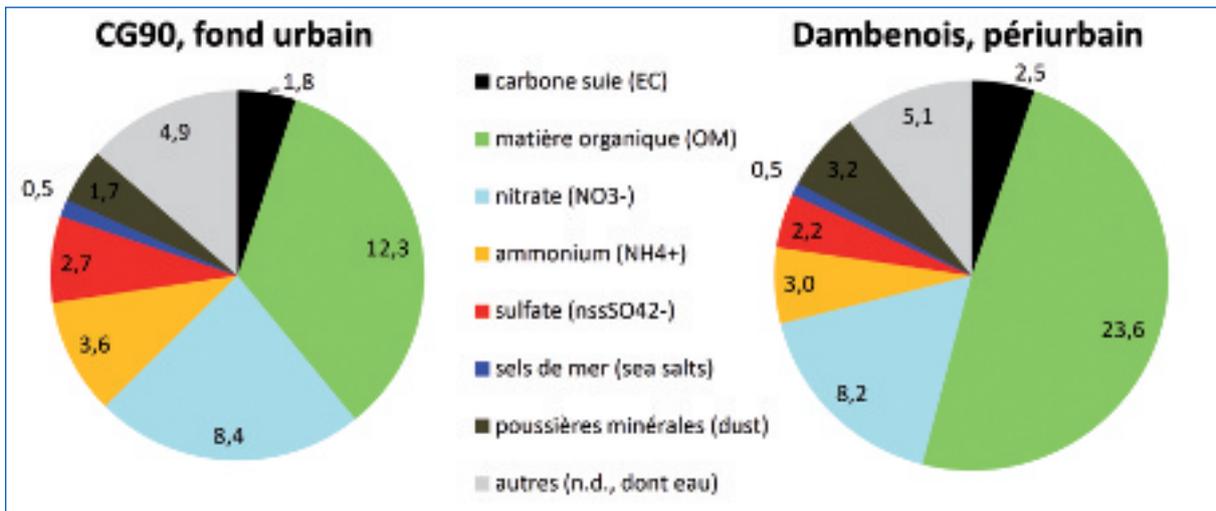


Figure 9.

Composition chimique des PM₁₀ au cours du week-end du 11 au 13 février 2011 sur les sites urbain et périurbain CG90 et Dambenois (Franche-Comté, cf. figure 7). Les valeurs numériques indiquent la concentration massique (µg/m³) par espèce en moyenne sur la période considérée.

Mean PM₁₀ chemical composition during 11 to 13 february (weekend) 2011 at the CG90 urban and Dambenois periurban background sites (cf. figure 7). Data refers to mean mass concentrations of each major chemical species.

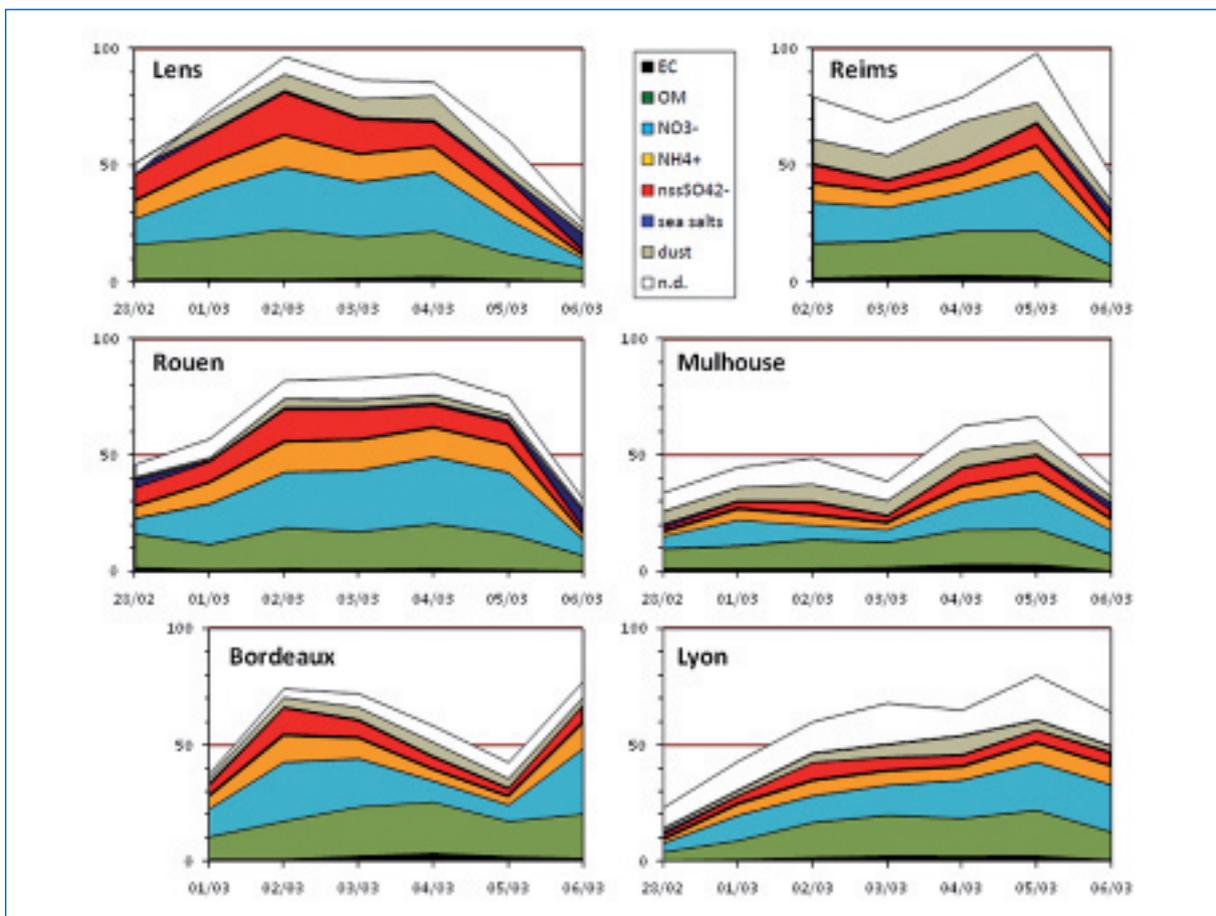


Figure 10.

Évolution des concentrations des espèces chimiques majeures (en µg/m³) sur les sites urbains de fond de Lens, Rouen (Petit-Quevilly), Bordeaux (Talence), Reims (Centre), Mulhouse (Nord) et Lyon (Centre) lors de l'épisode de pollution de début mars 2011.

Mass concentration of major PM₁₀ chemical species at 6 different urban sites from 1 to 6 March 2011.

s'avère extrêmement coûteuse et n'a pu être réalisée que sur quelques points du territoire national au cours des dernières années, en particulier en région parisienne dans le cadre du programme Particules géré par Airparif et le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, et sur la station Petit-Quevilly (Rouen) d'Air Normand dans le cadre du programme CARA. Ce dernier s'est récemment engagé vers l'analyse détaillée de la composition chimique des PM_{10} sur plusieurs autres stations de fond urbain du dispositif national, notamment à Lens, Lyon, Grenoble et Bordeaux.

Les résultats obtenus à ce jour confirment qu'il n'existe pas de signature chimique unique des PM_{10} en situation de dépassements du seuil de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [LCSQA, 2009]. Néanmoins, à l'exclusion des épisodes de transport de poussières terrigènes [e.g. poussières sahariennes, cf. LCSQA, 2009] ou de forte influence des embruns marins [e.g. station Bons Enfants de La Réunion, cf. LCSQA, 2012], ces situations de dépassements correspondent généralement à une augmentation de la contribution de la matière organique et/ou d'espèces inorganiques secondaires telles que le nitrate ou le sulfate (généralement combinés à l'ammonium). On constate par ailleurs une augmentation de la contribution des particules fines lors de ces épisodes de pollution particulaire. Par exemple, la fraction $PM_{2.5}$ représentait 80 % des PM_{10} en moyenne lors des dépassements journaliers de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, contre 70 % en dehors, à Rouen lors de l'hiver 2011. Ces propriétés physico-chimiques reflètent une influence accrue des émissions anthropiques – et de composés potentiellement toxiques tels que les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) – sur les niveaux de PM_{10} lors de certains dépassements de seuils.

Les figures 9 et 10 présentent des exemples de profils de concentrations obtenus pour les espèces chimiques majeures des PM_{10} lors de deux épisodes pouvant être considérés comme typiques de dépassements hivernaux : le week-end du 12 février 2011 en région Franche-Comté ainsi que l'épisode de pollution grande échelle de début mars 2011 (cf. description des conditions météorologiques au chapitre précédent). Le premier de ces deux exemples illustre l'influence des concentrations en matière organique (OM) sur l'occurrence de niveaux plus élevés de PM_{10} en zone de fond périurbaine par rapport au fond urbain. Dans le cas présent, l'analyse de traceurs organiques indique des concentrations en levoglucosan, communément utilisé comme traceur de la combustion de biomasse, plus importante (de 10 à 15 %) en zone périurbaine qu'en zone urbaine.

Par contraste, l'épisode de début mars 2011 (cf. figures 6 et 10) se caractérise par une forte augmentation des concentrations et contributions relatives en aérosols inorganiques secondaires (nitrate et sulfate d'ammonium), en particulier dans l'Ouest de la France.

À Rouen, par exemple, les concentrations estimées de nitrate d'ammonium passent d'environ $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (environ 20 % des concentrations de PM_{10}) à 40

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (environ 45 %). De fortes augmentations en nitrate d'ammonium sont également observées sur le site de Talence. Il est à noter que ce site est le seul des sites présentés sur la figure 6 à connaître une hausse notable de la contribution relative de la matière semi-volatile (SVM) à la masse totale de PM_{10} lors des épisodes de début février et début mars. Les concentrations en matière organique sont relativement élevées ($10\text{-}20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) mais ne connaissent globalement pas de hausses notables. Par comparaison aux autres espèces majeures, on observe une diminution de la contribution relative de cette fraction organique dans le Nord et l'Ouest, mais une augmentation sur les sites de Lyon et Bordeaux marqués par une augmentation significative de cette contribution relative (de 15 à 25 % à Lyon, et de 25 à 35 % à Bordeaux). Les fortes concentrations de ces différentes espèces chimiques sont à relier à l'ensoleillement relativement important sur toutes les journées de cette période, favorisant les réactions photochimiques qui conduisent à la formation des aérosols secondaires à partir de précurseurs gazeux (NH_3 , NO_x , HNO_3 , SO_2 , H_2SO_4 , HCl ... et composés organiques volatils) ainsi qu'aux faibles températures qui favorisent la condensation des espèces semi-volatiles (e.g. nitrate d'ammonium et composés organiques semi-volatils). Dans ce contexte, la disponibilité des différents précurseurs gazeux détermine la composition chimique et le degré de volatilité de la phase particulaire. Ainsi, les niveaux de SO_2 demeurant relativement élevés dans une zone centrée autour de la Manche (avec des sources comme le trafic maritime, les activités portuaires et industrielles, et la pétrochimie), les sites de Rouen et Lens sont marqués par de fortes concentrations en sulfate d'ammonium (jusqu'à $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$), expliquant une augmentation de la part relative des espèces non volatiles au cours de l'épisode (cf. figure 6), malgré l'importance des concentrations en nitrate d'ammonium. De même, la variabilité temporelle des émissions gazeuses influe sur la signature physico-chimique des dépassements hivernaux.

La figure 11 présente l'évolution des concentrations journalières des espèces chimiques majeures des PM_{10} sur les sites de fond urbains de Rouen Petit-Quevilly (oct. 2010-oct. 2011) et de Lens (mars 2010-mars 2011). L'hiver 2011 y apparaît globalement marqué par de fortes concentrations en matière organique (provenant notamment de la combustion de biomasse) en début d'hiver, puis par de fortes concentrations en nitrate en mars-avril, correspondant à la reprise des épandages agricoles (et à des conditions météorologiques relativement clémentes à cette période en 2011). On retiendra une ampleur équivalente à celle de 2011 pour des épisodes de dépassements de début de printemps en 2012 (résultats non présentés ici). Le nitrate seul représente en moyenne plus du tiers des concentrations de PM_{10} enregistrées à Rouen lors des 19 dépassements du seuil journalier de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ observés entre mi-février et mi-avril 2011, contre 20 % en dehors de ces dépassements. (cf. figure 12).

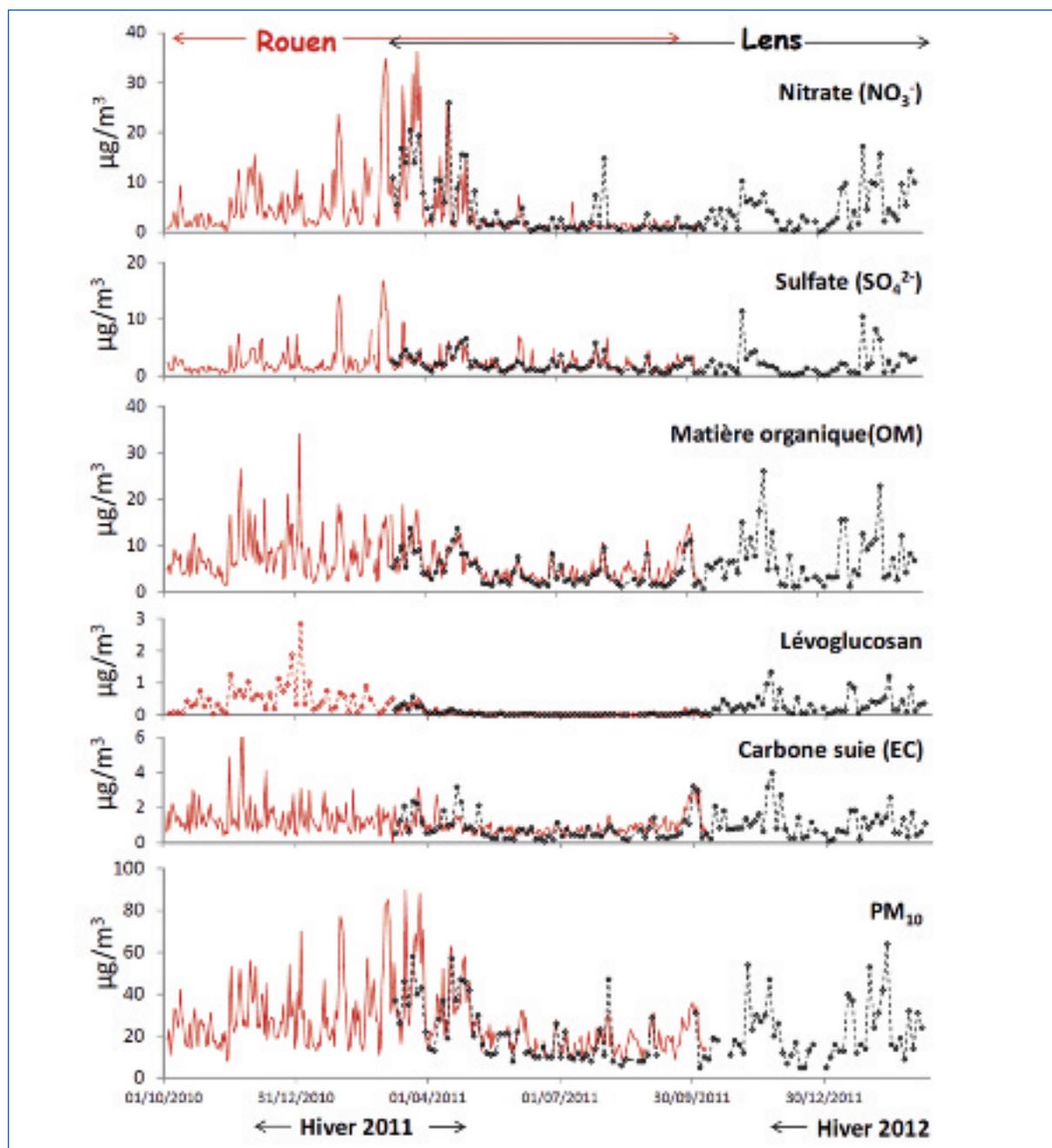


Figure 11.

Suivi temporel des concentrations d'espèces chimiques majeures des PM_{10} sur les sites de fond urbains de Petit-Quevilly (Rouen, moyennes journalières en continu, sauf pour le levoglucosan mesuré 1 jour sur 3) et de Lens (Centre, moyennes journalières 1 jour sur 3).

Temporal variations of major PM_{10} chemical species mass concentrations at two urban background sites: Rouen (daily mean values every day, except for levoglucosan: every third day) and Lens (daily mean values every third day).

En air ambiant, le nitrate est principalement associé à l'ammonium (sous la forme de nitrate d'ammonium : NH_4NO_3), ce dernier étant également impliqué dans la neutralisation du sulfate (sous forme NH_4HSO_4 ou $(NH_4)_2SO_4$). En considérant que l'ensemble du nitrate mesuré sur les échantillons journaliers de Rouen est présent sous forme NH_4NO_3 , et en retranchant les concentrations de nitrate d'ammonium ainsi obtenues aux concentrations totales de PM_{10} , il apparaît qu'un seul de ces 19 dépassements

correspond à une concentration de « PM_{10} hors nitrate d'ammonium » supérieure à $50 \mu g/m^3$. D'une manière générale, ce composé apparaît aujourd'hui en France comme un contributeur majeur des niveaux de PM_{10} (et $PM_{2.5}$) lors des épisodes de dépassement du seuil journalier de $50 \mu g/m^3$ en fin d'hiver/début de printemps.

Le nitrate d'ammonium est une espèce secondaire semi-volatile issue de l'oxydation (photo-) chimique de précurseurs gazeux, principalement l'ammoniac (NH_3)

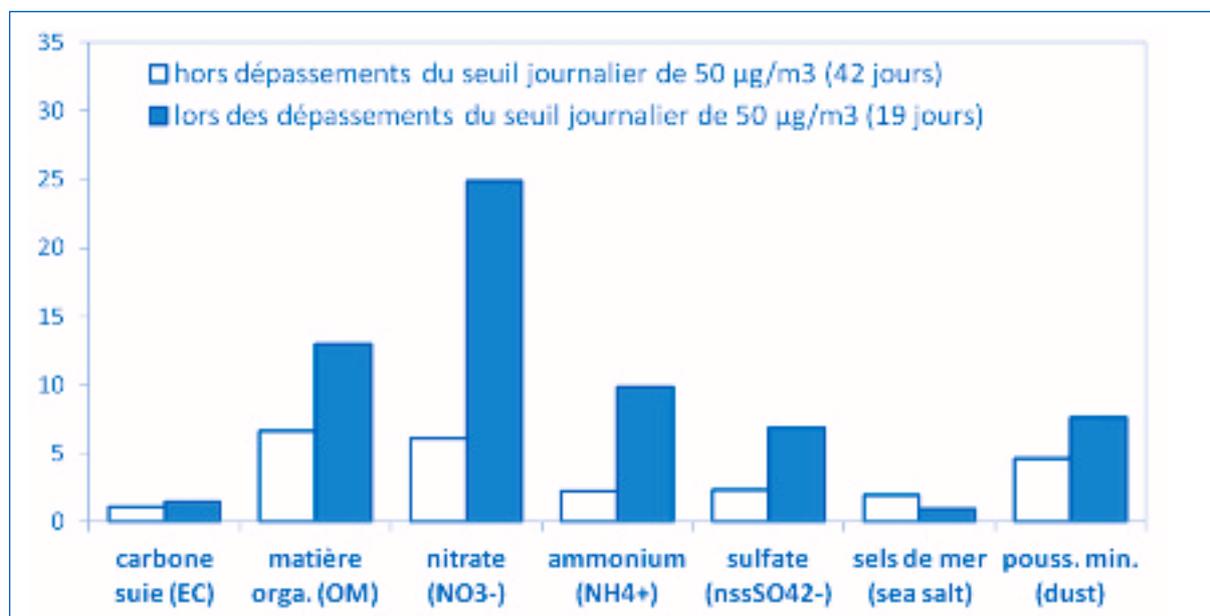


Figure 12.

Concentrations des espèces chimiques majeures au sein des PM₁₀ en dehors et lors des épisodes de dépassements journaliers de 50 µg/m³ entre le 15 février et le 15 avril 2011 sur le site de fond urbain de Petit-Quevilly (Rouen).

Mean mass concentrations of major PM₁₀ chemical species during and off daily threshold exceedance periods between February 15 and april 15 2011 at the Petit-Quevilly (Rouen) urban background site.

et les oxydes d'azote/acide nitrique (NO_x/HNO₃), en équilibre entre la phase gazeuse et la phase particulaire en fonction de la température et de l'hygrométrie ambiantes. Sa concentration en air ambiant est donc fonction de la disponibilité de ses précurseurs gazeux ainsi que des conditions météorologiques. En particulier en fin d'hiver/début de printemps, la conjonction de la reprise des épandages agricoles et d'épisodes anticycloniques froids et humides le matin et globalement ensoleillés, favorisent la condensation d'importantes quantités de nitrate d'ammonium en phase particulaire.

Des origines à préciser

En raison de la très grande hétérogénéité des particules atmosphériques et de la complexité de leurs processus de (trans-)formation physico-chimique, l'identification des leviers permettant une bonne maîtrise des niveaux de PM₁₀ ne peut se limiter à l'examen des inventaires d'émissions. En outre, le respect de la directive 2008/50/CE, imposant une analyse détaillée des causes de dépassements de valeur limite, nécessite également l'utilisation d'outils numériques adaptés (modèles déterministes ou statistiques). Par exemple, les modèles récepteurs de type « Positive Matrix Factorization », largement utilisés par l'Agence de Protection de l'Environnement Américaine notamment (US-EPA), permettent d'estimer la contribution des principales sources de PM en un point donné à l'aide d'un *pool* de mesures chimiques (espèces majeures et traces) suffisamment large pour permettre une analyse statistique robuste, sans connaissances des sources *a priori* (se

référer par exemple à l'article de Jaffrezo *et al.* de ce numéro spécial). Étant donné le coût analytique nécessaire à l'obtention de ce type de jeu de données, il n'est pas concevable économiquement de viser la multiplication de cette catégorie d'études sur l'ensemble des sites en dépassements de valeurs limites, ni de chercher à l'appliquer sur des jeux de données exhaustifs en termes de couverture temporelle. En revanche, la réalisation de ce type d'étude en quelques points bien choisis du territoire et en limitant l'analyse chimique détaillée à une série discontinue mais régulière de prélèvements journaliers (par exemple 1 jour/3) pourrait permettre d'améliorer à court terme notre connaissance des principales origines des dépassements du seuil journalier de 50 µg/m³.

L'utilisation d'un outil statistique de ce type (US-EPA PMF 3.0 ici) à la série discontinue d'analyses chimiques détaillées (1 jour/3) des prélèvements PM₁₀ journaliers à Petit-Quevilly entre octobre 2010 et octobre 2011 permet d'estimer la contribution des principaux facteurs pouvant être incriminés dans la survenue de 10 dépassements (répartis de façon aléatoire sur l'ensemble des dépassements hivernaux) du seuil journalier de 50 µg/m³ enregistrés sur ce site entre mi-novembre et mi-avril 2011.

Comme illustré par la figure 13, ces dépassements sont majoritairement influencés par les particules secondaires : environ 40 % pour les espèces secondaires semi-volatiles dominées par le nitrate d'ammonium, et 20 % pour les espèces secondaires moins volatiles contenant majoritairement du sulfate d'ammonium. Ces contributions relatives sont deux fois plus élevées que celles estimées hors dépasse-

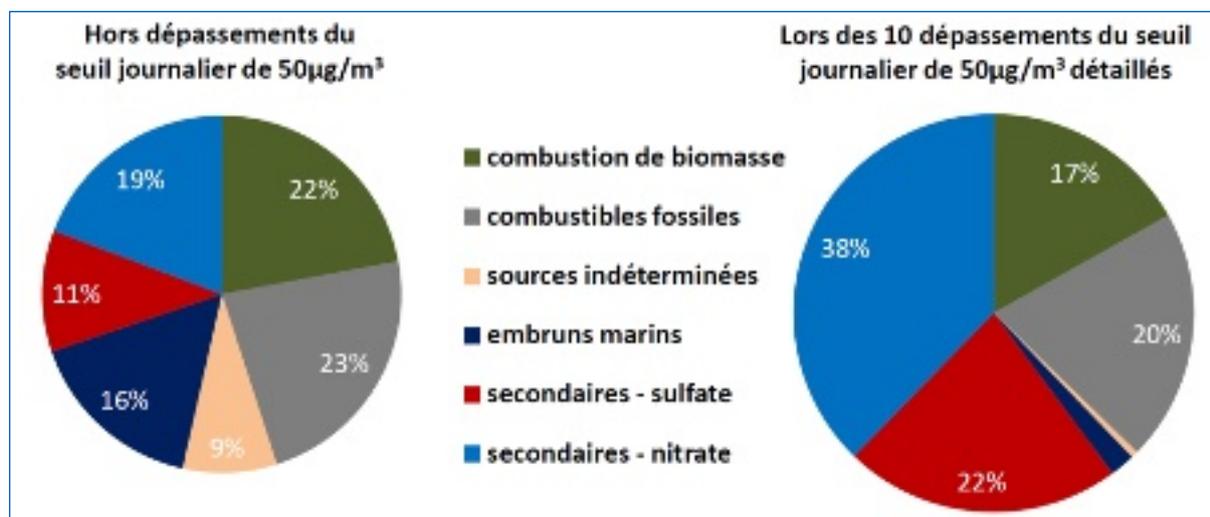


Figure 13.

Analyse par PMF de la composition chimique détaillée des PM₁₀ (1 jour sur 3) entre mi-novembre 2010 et mi-avril 2011 sur le site urbain de fond de Petit-Quevilly (Rouen, Air Normand).

PMF analysis of detailed PM₁₀ daily average chemical composition (every third day) from mid-november 2010 to mid-april 2011 at the Petit-Quevilly (Rouen) urban background site.

ments du seuil journalier. À l'inverse, les secteurs d'émission de particules par combustion présentent une contribution relative légèrement moins importante lors des dépassements du seuil journalier (autour de 20 % pour la combustion de biomasse ainsi que pour celle de combustibles fossiles). Ainsi, en moyenne lors des épisodes de pollution hivernaux, les concentrations liées aux émissions directes augmentent sous l'effet des conditions météorologiques, ces dernières favorisant également, et de façon plus marquée, les phénomènes de (trans-)formation des particules secondaires. Ces résultats, obtenus pour une période donnée en un point du territoire, permettent d'illustrer la diversité des paramètres à prendre en compte pour l'élaboration de plans d'action adaptés. Une description plus spécifique de certains de ces paramètres, jugés prioritaires à l'échelle nationale, est proposée dans ce chapitre.

Carbone-suie et proximité automobile

L'ensemble des espèces majeures décrites ci-dessus ne se trouvent pas isolées les unes des autres dans l'air ambiant, mais peuvent être observées en mélange interne (c'est-à-dire regroupées au sein d'une seule et même particule). Ainsi, la condensation d'espèces semi-volatiles (e.g. nitrate d'ammonium et/ou composés organiques semi-volatils) en phase particulaire peut être favorisée par la présence de particules (ultra-) fines directement émises par les activités anthropiques (e.g. transport routier et chauffage). Ces dernières se caractérisent notamment par leur relative abondance en carbone-suie, terme utilisé ici de façon générique pour désigner les mesures de carbone élémentaire (réfractaire jusqu'à environ 600 °C) et de *black carbon* (absorbant le rayonnement infrarouge). Très majoritairement de petite taille, les particules de carbone-suie représentent peu de

masse (typiquement 1-2 µg/m³ sur site de fond urbain en France métropolitaine) mais constituent une composante majeure des particules ultrafines (PM_{0.1}) en milieu urbain. Cette composante est la première visée par les politiques de *Low Emission Zones* mises en place dans une centaine d'agglomérations européennes visant une réduction des impacts sanitaires et environnementaux de la pollution particulaire [e.g. Invernizzi *et al.*, 2011 ; Wiedensholer *et al.*, 2012].

Par ailleurs, le transport routier est particulièrement visé par les plans d'actions car les sites de proximité automobile sont les premiers concernés par le non-respect des valeurs limites de PM₁₀ (ainsi que des seuils fixés pour les PM_{2.5} et le NO₂). Ce phénomène est illustré par la figure 14, présentant, pour un jeu de 48 couples de stations et pour l'année 2010, une évaluation des écarts de concentrations journalières en PM₁₀ entre une station de proximité automobile du dispositif national et la station de fond la plus proche [cf. LCSQA, 2011]. Cette étude confirme que les écarts de concentrations entre les sites de proximité et les sites de fond peuvent engendrer des différences significatives sur le nombre de dépassements de la valeur limite journalière. En effet, pour un couple donné de stations, les dépassements constatés sur le site de fond le sont généralement aussi sur le site de proximité : les jours de dépassement communs aux deux stations représentent une très large part des dépassements de fond. En revanche, un nombre important de dépassements peut être constaté sur le site de proximité mais non sur le site de fond.

Outre les émissions à l'échappement, le trafic routier engendre la (re)mise en suspension de débris de pneus, de freins, d'asphalte et de dépôts atmosphériques. L'importance de ce type d'émissions sur l'incrément de concentration mesuré en site trafic reste encore assez mal connue, mais peut être signi-

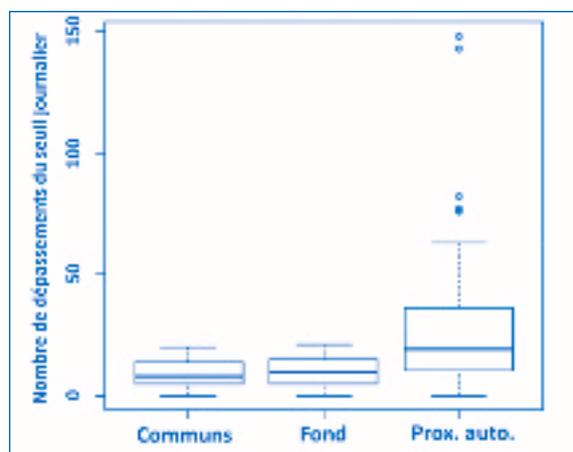


Figure 14.

Répartition du nombre annuel (2010) de dépassements du seuil journalier de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les 48 couples de stations considérés. *Communs* : nombre de dépassements communs aux deux sites ; *Fond* : nombre total de dépassements pour la station de fond ; *Prox. auto.* : nombre total de dépassements pour la station de proximité automobile.

Boxplot of the number of PM_{10} daily threshold exceedances in 2010 for 48 pairs of stations. (*Communs*: traffic and background stations together; *Fond*: background; *Prox. auto.*: traffic).

ficative. Les rares études réalisées à ce jour en Europe semblent indiquer que ces phénomènes de remise en suspension représentent typiquement la moitié des émissions primaires spécifiquement observées en proximité automobile [e.g. Amato et al., 2011 ; LCSQA, 2011]. À noter que le salage des routes par temps de gel peut être considéré comme responsable d'une partie des dépassements hivernaux : jusqu'à 50 % en montagne (e.g. 7 dépassements sur 14 en février-mars 2012 sur le site trafic des Bossons, Air Rhône-Alpes), mais de moindre ampleur sur les grands axes urbains (e.g. 10 % des dépassements sur le site trafic du Rondeau à Grenoble au cours de la même période). Lors des épisodes de pollution de petite échelle, l'incrément de l'ensemble de ces émissions directes et indirectes explique ainsi les cas fréquents de dépassements de seuil journalier en site de proximité automobile mais pas en site de fond urbain dans une même zone.

Combustion de biomasse

Bien qu'ayant toujours fait partie des habitudes humaines, l'impact de la combustion de biomasse sur la qualité de l'air n'est réellement pris en compte que depuis une dizaine d'année. En France, premier consommateur européen de bois-énergie, des études datant du milieu des années 2000 ont révélé une contribution des combustions de biomasse de l'ordre de 10 à 40 % sur les concentrations de PM_{10} hivernales dans plusieurs grandes agglomérations (Lille, Paris, Grenoble, Strasbourg par ex.) ainsi qu'en vallée alpine [LCSQA, 2007 ; Aymoz et al., 2007]. L'influence significative de cette source sur la qualité de l'air à l'échelle nationale a été confirmée par l'ensemble des études expérimentales menées

depuis lors en période hivernale [e.g., LCSQA, 2009 ; Favez et al., 2009 ; Favez et al., 2010 ; Piot, 2011]. La combustion de biomasse représente en particulier une source majeure de composés organiques volatils, semi-volatils et particulaires, dont certains HAP carcinogènes. La répartition de ces composés entre phases gazeuse et particulaire est influencée par divers mécanismes dépendant de la température ambiante, du taux de dilution du panache et de l'occurrence de réactions photochimiques ; de sorte que les cadastres d'émission actuels ne permettent qu'une estimation imparfaite de la contribution réelle de cette source. Il s'avère également difficile de mesurer directement cet impact dans l'air ambiant. Pour ce faire, il est d'usage de doser les taux de levoglucosan, résidu de combustion de la cellulose utilisé universellement comme composé traceur. Néanmoins, il n'existe à l'heure actuelle pas de méthode normalisée pour la mesure de ce composé, et son degré de stabilité dans l'atmosphère et, surtout, la variation de sa contribution aux émissions totales en fonction du type de bois et du régime de combustion, font encore l'objet de travaux de recherche. De plus, l'utilisation du traceur levoglucosan pour la combustion de biomasse ne permet pas de distinguer les émissions liées au chauffage au bois de celles liées au brûlage de déchet à l'air libre. Cette dernière source, bien que très émettrice de particules, demeure très complexe à documenter dans les inventaires d'émission. De nombreux travaux de recherche montrent que la contribution des combustions de biomasse aux niveaux de PM peut être estimée en multipliant les concentrations en levoglucosan par un facteur de conversion proche de 10, mais pouvant globalement varier entre 5 et 15 suivant les cas [Puxbaum et al., 2007]. Malgré ces incertitudes, cette source de combustion apparaît comme un contributeur significatif à la pollution de fond en période hivernale, notamment lors des épisodes anticycloniques associant une baisse des températures à l'accumulation au sol des émissions locales (i.e. faible dispersion). L'importance de cette source se manifeste plus spécifiquement la nuit et/ou lors de week-ends et congés, lorsque la combustion de biomasse est utilisée comme mode de chauffage principal mais également comme chauffage d'appoint ou d'agrément, ou lorsque que le brûlage à l'air libre est pratiqué, notamment dans les zones pavillonnaires. Ce phénomène est illustré par la figure 13 indiquant de fortes augmentations des concentrations nocturnes de PM en fond périurbain (Talence) entre Noël 2011 et nouvel an 2012. Ces augmentations correspondent à des niveaux élevés de matière organique (représentant jusqu'à $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$, soit plus de 75 % des PM_{10} , en moyenne journalière) et de levoglucosan ($> 6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne journalière lors des dépassements de seuil journaliers des 25 et 27 décembre 2011). Cet exemple permet également d'illustrer la prédominance de la fraction $\text{PM}_{2,5}$ (dont les concentrations sont quasiment équivalentes aux PM_{10}) ainsi que l'importance des concentrations de matière semi-volatile (pouvant être estimées par différence entre

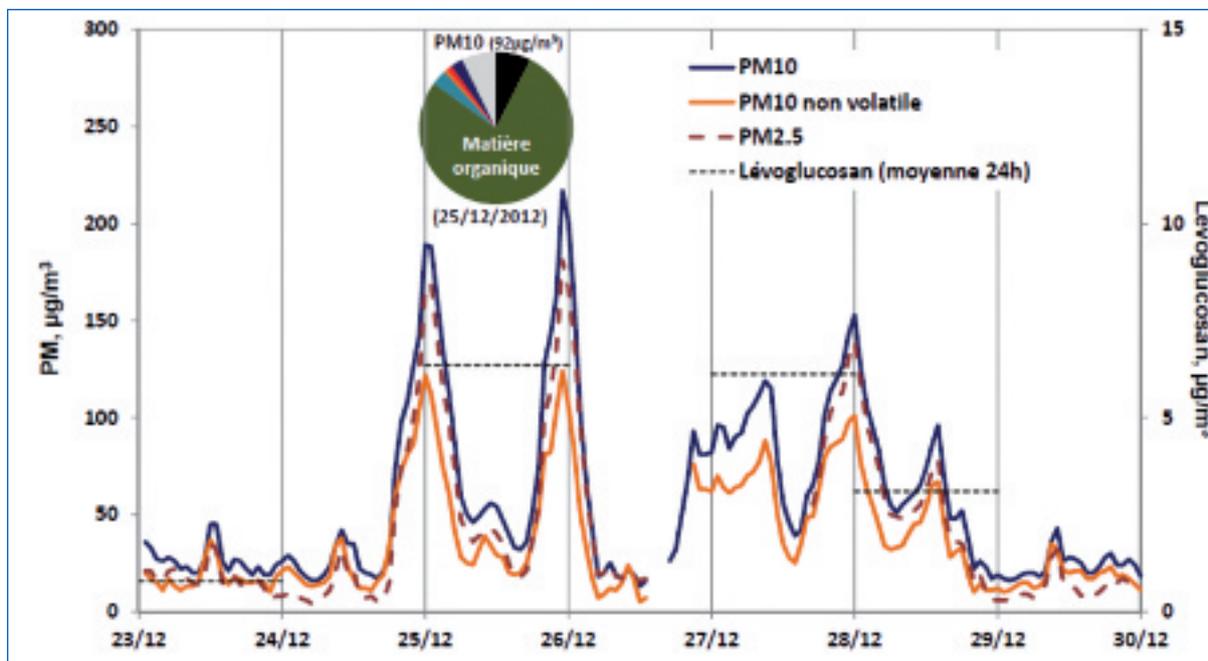


Figure 15.

Exemple d'épisode de pollution particulaire fortement influencé par le chauffage au bois (site de fond urbain de Talence, fin décembre 2011).

Example of biomass burning influenced pollution episode (Talence urban background site, end of December 2011).

mesures TEOM-FDMS et TEOM seul) lors de ces épisodes fortement influencés par le chauffage au bois.

Nitrate d'ammonium

Si les différentes contributions des sources anthropiques de particules primaires restent aujourd'hui difficiles à quantifier à l'aide des cadastres d'émission (à affiner) et du suivi de traceurs spécifiques, le degré de vieillissement de ces émissions primaires et la formation d'espèces secondaires à partir de précurseurs gazeux est encore plus complexe. En particulier pour le nitrate d'ammonium, l'importance relative des différentes sources d'émission des précurseurs gazeux est encore à préciser. L'ammoniac, par exemple, est généralement considéré comme issu exclusivement des activités agricoles (97 % selon l'inventaire national du CITEPA datant de 2006). Cependant, des études récentes mettent en évidence un impact significatif du trafic automobile (et du stockage des déchets) sur les niveaux de NH_3 mesurés en zone urbaine [e.g. Pandolfi *et al.*, 2012]. En outre, l'utilisation d'urée au sein de pots catalytiques de nouvelle génération pourrait engendrer une augmentation de cette influence du trafic automobile sur les émissions d'ammoniac.

Cette dernière source est par ailleurs considérée comme le premier émetteur de NO_x à l'échelle nationale (même si la contribution des activités agricoles sur les concentrations de ces oxydes d'azote est probablement sous-estimée). Les mesures visant à abaisser les concentrations de nitrate d'ammonium semblent donc passer par une meilleure régulation

des émissions de composés gazeux azotés liées à la fois aux activités agricoles (dont fabrication et épandage d'engrais) et au transport routier (sans oublier plus localement les émissions industrielles).

La mise en place de plans d'actions pertinents nécessite également une bonne prise en compte de la complexité des mécanismes de formation secondaires du nitrate d'ammonium. En effet, les concentrations de nitrate et d'ammonium en phase particulaire ne sont pas directement proportionnelles à celles de leurs précurseurs gazeux respectifs. Outre l'influence des conditions météorologiques, il est nécessaire de considérer en particulier le rapport de concentrations en phase gazeuse entre acide nitrique et ammoniac. Ce dernier étant probablement en excès par rapport au premier sur la majeure partie du territoire, les concentrations de nitrate d'ammonium sont probablement plus influencées actuellement par les niveaux d'acide nitrique que par ceux d'ammoniac [Hamaoui *et al.*, 2012]. Ces résultats suggèrent ainsi que l'efficacité des mesures de réduction des émissions d'ammoniac dépend de leur déclinaison territoriale.

Concernant les précurseurs gazeux du nitrate, l'impact d'une réduction de leurs concentrations sur celles de nitrate d'ammonium semble également conditionné en milieu pollué par l'ampleur des mesures d'abattement mises en place. En effet, de récents travaux de modélisation [Girault *et al.*, 2012] indiquent par exemple qu'une réduction limitée (15 %) des émissions de NO_x en région parisienne se traduit, paradoxalement, par une augmentation des concentrations de nitrate d'ammonium (et d'aérosols organiques secondaires) en raison de la rétroaction

positive induite sur les niveaux d'oxydants (radicaux hydroxyl et ozone). Ainsi les éventuelles politiques de réduction de concentrations de nitrate d'ammonium se doivent d'être particulièrement ambitieuses, sous peine de survenue d'effets contre-productifs.

Il est enfin à souligner qu'à l'inverse des particules primaires et/ou organiques, il n'est pas possible de renseigner l'origine du nitrate d'ammonium prélevé *in situ* à partir de sa simple composition chimique. Encore peu explorée à ce jour en air ambiant, l'étude des rapports isotopiques de l'azote et de l'oxygène pourrait permettre d'identifier par la mesure, les principaux émetteurs des précurseurs gazeux du nitrate d'ammonium ainsi que ses mécanismes de formation. Ainsi, les travaux réalisés actuellement en ce sens dans le cadre de l'appel à projets de recherche CORTEA pourraient permettre à moyen terme d'affiner l'estimation des responsabilités des différentes activités anthropiques dans la survenue d'épisodes de nitrate d'ammonium.

Origines géographiques

Il est couramment considéré que le rôle prépondérant joué par les espèces secondaires lors des dépassements de seuils journaliers témoigne de la plus grande importance des mécanismes de transformation physico-chimique lors du transport des masses d'air sur de grandes distances par rapport aux émissions primaires (locales). Ce raisonnement, utilisé notamment dans le cadre de l'application de la méthode dite « de Lenschow », est conforté par l'observation de niveaux de concentrations relativement similaires sur les sites ruraux et les sites urbains de fond lors de certains épisodes de dépassements de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, en particulier dans la moitié nord de la France [LCSQA, 2010c]. Cependant, il s'affranchit

partiellement de la rapidité de ces processus physico-chimiques (en particulier des influences opposées des phénomènes de dilution et d'oxydation) vis-à-vis de la dynamique atmosphérique, de sorte qu'il s'avère relativement hasardeux de tenter une distinction entre épisodes de transport longue distance et épisodes régionaux de grande ampleur sur la base de comparaisons entre un nombre limité de stations.

De même, en raison des propriétés semi-volatiles du nitrate d'ammonium et du mode de formation secondaire de cette espèce majeure des PM_{10} en conditions hivernales, la survenue d'épisodes de pollution à caractère semi-volatil marqué est fréquemment mise en relation avec l'import de masses d'air polluées [Bessagnet *et al.*, 2005]. Ainsi, les mesures réalisées par TEOM-FDMS (et les différences observées entre TEOM-FDMS et TEOM seul), permettant une estimation semi-quantitative en temps réel de la contribution des espèces semi-volatiles au sein des PM_{10} , pourraient constituer un moyen de distinction entre imports et origines locales. Néanmoins, un nombre croissant d'études suggèrent l'existence de mécanismes de formation rapide du nitrate d'ammonium en milieu urbain [Bessagnet *et al.*, 2005 ; Zhang et Tao, 2010 ; Dall'Osto, 2009 ; Dall'Osto, 2012]. Par ailleurs, comme nous l'avons vu ci-dessus, les épisodes de dépassements hivernaux fortement influencés par le chauffage résidentiel au bois peuvent avoir un caractère semi-volatil prononcé et des origines plus locales. Enfin, de par l'importance des émissions de dioxyde de soufre (SO_2 , émis notamment par la combustion de fioul lourd) en amont des masses d'air anticycloniques et la relative lenteur de formation du sulfate d'ammonium, une forte augmentation de la contribution relative de ce composé non-volatil est généralement associée à un épisode

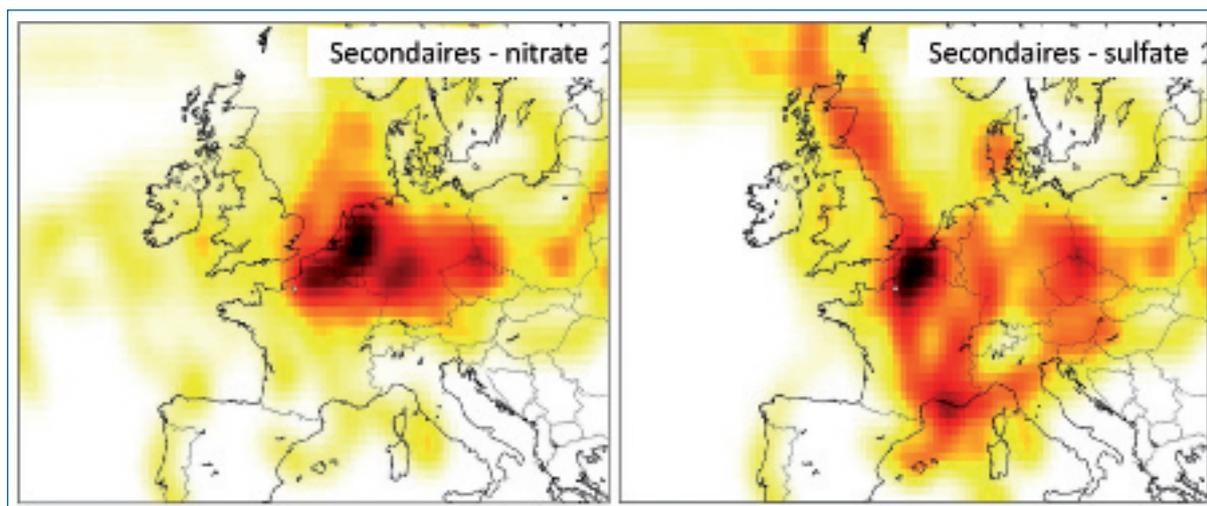


Figure 16.

Analyse par PSCF (*Potential Source Contribution Function*) de l'origine géographique des facteurs secondaires associés au nitrate et au sulfate déterminés par PMF pour la période oct. 2010 à oct. 2011 à Rouen (cf. figure 13).

PSCF (*Potential Source Contribution Function*) analysis of geographical origins of secondary nitrate and sulfate factors as determined by PMF analysis of PM_{10} detailed chemical composition in Rouen between October 2010 and October 2011 (cf. figure 13).

d'import. Pour ces raisons, il est actuellement difficile de savoir quelle proportion de la fraction semi-volatile de l'aérosol provient en réalité du transport de masses d'air polluées ou, à l'inverse, de processus de plus petite échelle spatiale.

En revanche, il existe des outils statistiques, de type PSCF (*Potential Source Contribution Function*) par exemple, permettant de relier les mesures physico-chimiques réalisées en un point aux caractéristiques des masses d'air impactant ce point de mesure (origine et vitesse des masses d'air notamment), et ainsi de renseigner sur une probabilité d'origine géographique du polluant considéré. En appliquant ce type d'outil aux facteurs secondaires déterminés par analyse PMF pour le site de Petit-Quevilly (cf. figure 13), on constate que la composante majeure des dépassements hivernaux de PM_{10} (i.e. secondaires-nitrate) semble avoir pour origine géographique principale une zone s'étendant du Nord-Est de la France aux Pays-Bas en passant par la Belgique (figure 16). Comme souligné précédemment, la réussite des plans d'action visant une réduction des concentrations de nitrate d'ammonium semble donc conditionnée à leur intégration à l'échelle interrégionale et subcontinentale. Il en va de même pour la fraction secondaire riche en sulfate d'ammonium, présentant globalement les mêmes origines géographiques (Nord-Est) auxquelles s'ajoutent une zone centrée autour de la mer du Nord, la vallée du Rhône et une zone centrée autour de Fos-Berre (principales zones d'émission nationales de SO_2).

Perspectives

Une estimation détaillée de la contribution des apports transrégionaux et transfrontaliers passe par l'utilisation de modèles de chimie-transport robustes, en « éteignant » les émissions locales à l'image des études citées précédemment [e.g. Bessagnet *et al.*, 2005 ; Girault *et al.*, 2012], ou des travaux réalisées par les AASQA dans le cadre des travaux d'élaboration des PPA grâce aux plates-formes interrégionales de modélisation. Par ailleurs, certains modèles de chimie-transport sont dotés de modules (dits de « *source apportionment* ») permettant de connaître la contribution de chaque source (typologie et géographie). Si ces modèles fournissent une information intéressante pour identifier des secteurs d'émission clés, les résultats issus de tests prédictifs doivent être analysés avec prudence car de nombreux processus non linéaires ne permettent pas une mise en relation directe entre émissions et concentrations en air ambiant. Ainsi, dans le cadre de l'élaboration d'un plan d'action, la simulation de scénarios avec les modèles de chimie-transport classiques reste une méthode fiable d'évaluation d'une action de réduction d'émissions des polluants. Enfin, dans le cadre de l'application de mesures d'urgence, une autre perspective de développement prometteuse pour l'aide à la décision réside dans la mise en œuvre de techniques de mesures de la composition chimique et de méthodologies d'estimation des sources en temps réel, aujourd'hui disponibles pour des activités d'observations sur le long terme [e.g. Ng *et al.*, 2011 ; Petit *et al.*, 2012].

Remerciements

Les travaux présentés ci-dessus ont été financés par la Direction Générale de l'Energie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie. Les auteurs souhaitent également remercier chaleureusement l'ensemble des personnels des AASQA et des laboratoires d'analyses (INERIS, LSCE, LGGE, LCME) ayant permis l'obtention de ces résultats.

Références

- Allen G, Sioutas C, Koutrakis P *et al.* Evaluation of the TEOM method for measurement of ambient particulate mass in urban areas, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 1997 ; 47 : 682-7.
- Amato F, Pandolfi M, Moreno T *et al.* Sources and variability of inhalable particles in three European cities, *Atmos. Environ.* 2011 ; 45 : 6777-87.
- Aymoz G, Jaffrezo JL, Chapuis D *et al.* Seasonal variation of PM_{10} main constituents in two valleys of the French Alps. 1: EC/OC fractions, *Atmos. Chem. Phys.* 2007 ; 7 : 661-75.
- Bessagnet B, Hodzic A, Blanchard O *et al.* Origine of particulate matter pollution episodes in wintertime over the Paris basin, *Atmos. Environ.* 2005 ; 39 : 6159-74.
- Bessagnet B, Menut L, Curci G *et al.* Regional modeling of carbonaceous aerosols over Europe – Focus on Secondary Organic Aerosols, *J. Atmos. Chem.* 2009 ; 61 : 175-202.
- Dall'Osto M, Harrison RM, Coe H *et al.* Real time chemical characterization of local and regional nitrate aerosols, *Atmos. Chem. Phys.* 2009 ; 9 : 3709-20.
- Dall'Osto M, Querol X, Alastuey A *et al.* Presenting SAPUSS: solving aerosol problem by using synergistic at Barcelona, Spain, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2012 ; 12 : 18741-815.
- Favez O, Cachier H, Sciare J et Le Moullec Y. Characterization and contribution to $PM_{2.5}$ of semi-volatile aerosols in Paris (France), *Atmos. Environ.* 2007 ; 41 : 7969-76.
- Favez O, Cachier H, Sciare J *et al.* Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to $PM_{2.5}$ during the winter season in Paris, France, *Atmos. Environ.* 2009 ; 43 : 3640-4.
- Favez O, El Haddad I, Piot C *et al.* Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France), *Atmos. Chem. Phys.* 2010 ; 10 : 5295-314.

- Girault L, Roustan Y et Seigneur C. Air quality modelling : effects of emission reductions on concentrations of particulate matter, poster présenté à l'European Geophysical Union general assembly, 22-27 avril 2012.
- Hamaoui L, Meleux F, Beekmann M *et al.* Improving ammonia emissions in air quality modelling for France, *Atmos. Environ.* Available online 14 August 2012, ISSN 1352-2310, 10.1016/j.atmosenv.2012.08.002.
- Invernizzi G, Ruprecht A, Mazza R *et al.* Measurement of black carbon concentration as an indicator of air quality benefits of traffic restriction policies within the ecopass zone in Milan, Italy, *Atmos. Environ.* 2011 ; 45 : 3522-27.
- LCSQA et AIRPARIF (Blanchard O, Marfaing H). Étude comparative entre le TEOM 1400 et différents préleveurs manuels sur filtre, Rapport INERIS, 2001. (www.lcsqa.org/thematique/traitements-numeriques/modelisation/etude-comparative-entre-le-teom-1400-et-differents-pr)
- LCSQA et AIRPARIF (Le Bihan O et Marfaing H). Procédure d'équivalence : TEOM/FDMS PM₁₀ et PM_{2,5} – campagne de Bobigny, Rapport LCSQA, 2005. (www.lcsqa.org/system/files/Etude5_2005-PM-BOBIGNY-rapport-v3a.pdf)
- LCSQA (Le Bihan O) et ATMOPACA. Procédure d'équivalence : TEOM/FDMS PM₁₀ et PM_{2,5} – campagne de Marseille, Rapport LCSQA, 2006a. (www.lcsqa.org/system/files/TEOM_FDMS_PM10_PM2.5_Campagne_Marseille_vf.pdf)
- LCSQA (Mathe F et Herbin B). Démonstration de l'équivalence de la jauge radiométrique MP101M-RST d'Environnement SA, 2006b. (www.lcsqa.org/system/files/RequivaPM102006+v2.pdf)
- LCSQA (Aymoz G et Bessagnet B). Les épisodes de PM₁₀ en France durant le printemps 2007, 2007. (www.lcsqa.org/rapport/2007/ineris-emd/episodes-pm10-france-durant-printemps-2007)
- LCSQA (Aymoz G). Caractérisation chimique des particules, 2008. (www.lcsqa.org/rapport/2008/ineris/caracterisation-chimique-particules)
- LCSQA (Aymoz G et Chiappini L). Caractérisation chimique des particules : bilan des campagnes de janvier 2008 à janvier 2009, 2009. (www.lcsqa.org/rapport/2009/ineris/caracterisation-chimique-particules-bilan-campagnes-janvier-2008-janvier-2009)
- LCSQA (Favez O, Colette A et Chiappini L). Évaluation de l'impact sur la qualité de l'air des émissions particulières du volcan Eyjafjallajökull au cours du mois d'avril 2010, 2010a. (www.lcsqa.org/rapport/2010/ineris/evaluation-impact-qualite-air-emissions-particulaires-volcan-eyjafjallajokull-co)
- LCSQA (Bessagnet B, Meleux F, Favez O et Chiappini L). Caractérisation chimique des particules – comparaison modèle/mesure, 2010b. (www.lcsqa.org/rapport/2010/ineris/caracterisation-chimique-particules-comparaison-modelemesure)
- LCSQA (Bessagnet B, Debry E, Malherbe L et Favez O). Bilan des mesures PM₁₀ et PM_{2,5} ajustées et évaluation des outils de modélisation, 2010c. (www.lcsqa.org/rapport/2010/ineris/bilan-mesures-pm10-pm25-ajustees-evaluation-outils-modelisation)
- LCSQA (Beauchamp M, Favez O et Malherbe L). Variabilité spatiale des concentrations de PM₁₀ autour des sites de proximité automobile : mise en œuvre et exploitation des campagnes de mesure, 2011. (www.lcsqa.org/rapport/2011/ineris/variabilite-spatiale-concentrations-pm10-autour-sites-proximite-automobile-mise-)
- LCSQA (Favez O et Bhugwant C). Évaluation de la contribution des embruns marins aux dépassements des valeurs limites fixées pour les PM₁₀ à Saint-Pierre-de-La-Réunion, 2012. (www.lcsqa.org)
- Ng NL, Herndon SC, Trimborn SC *et al.* An Aerosol Chemical Speciation Monitor for the monitoring of the composition and mass concentrations of ambient aerosols, *Aerosol Sci. Technol.* 2011 ; 45 (7) : 780-94.
- Pandolfi M, Moreno T, Furger M *et al.* Sources and variability of inhalable particles in three European cities, *Atmos. Environ.* 2011 ; 45 : 6777-87.
- Petit JE, *et al.* Long-term observation of PM₁ aerosol chemical composition in the region of Paris, poster présenté à l'European Aerosol Conference, Grenade (Espagne), 2-7 sept. 2012.
- Piot C. Polluants atmosphériques organiques particuliers en Rhône-Alpes : caractérisation chimique et sources d'émission ». Thèse de l'université de Savoie, soutenue le 28/09/2011 (http://tel.archivesouvertes.fr/docs/00/66/12/84/PDF/35623_PIOT_2011_archivage.pdf).
- Puxbaum H, Caseiro A, Sánchez-Ochoa A *et al.* Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the aerosol European background, *J. Geophys. Res.* 2007 ; 112, D23S05, doi: 10.1029/2006JD008114.
- Rouil L, Honore C, Vautard R *et al.* PREV'AIR : an operational forecasting and mapping system for air quality in Europe, *BAMS* 2009, DOI: 10.1175/2008BAMS2390.1.
- Wiedensohler A, Birmili W, Rasch F *et al.* Effects of the low emission zone on black carbon and ultrafine particles in Leipzig, présentation donnée à l'European Aerosol Conference, Grenade (Espagne), 2-7 sept. 2012.
- Wilson WE, Grover BD, Long RW *et al.* The measurement of fine particulate semivolatile material in urban aerosols, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 2006 ; 56 : 207-15.
- Zhang B et Tao FM. Direct homogeneous nucleation of NO₂, H₂O and NH₃ for the production of ammonium nitrate particles and HONO gas, *Chem. Phys. Lett.* 2010 ; 489 : 143-7.