

L'apport des méthodes d'analyses chimiques des PM pour la connaissance des sources d'émission

Chemical analysis of atmospheric PM and improvement of the knowledge on emissions sources

Jean-Luc JAFFREZO⁽¹⁾, C. PIOT^(1,2), Jean-Luc BESOMBES⁽²⁾, N. MARCHAND⁽³⁾, I. EI HADDAD^(3,4), O. FAVEZ⁽⁵⁾, et G. BRULFERT⁽⁶⁾

Mots-clés

Aérosols atmosphériques, chimie des PM, traçeurs, sources d'émission, analyse on-line, prélèvements off-line.

Keywords

Atmospheric PM, PM chemistry, tracers, emission sources, on-line analysis, off-line sampling.

INTRODUCTION

Pour de nombreuses localisations du territoire national, les concentrations en particules atmosphériques (aussi appelée PM pour *Particulate Matter*) dépassent les niveaux autorisés par les normes européennes [Favez *et al.*, dans ce numéro]. La mise en œuvre et le suivi des effets des réglementations pour réduire les concentrations atmosphériques de ces PM nécessitent une meilleure connaissance des sources d'émissions qui conduisent aux particules observées en milieux ambiants. Les actions à mettre en place doivent en effet être ciblées sur les principales sources d'émission de polluants pour tenter de réduire le nombre de journées de dépassement des valeurs limites autorisées. Cette connaissance des sources peut être issue des résultats d'exercices de modélisation déterministe, utilisant les données des cadastres d'émissions (cadastre national CITEPA ou cadastre plus spécifique à la région considérée). Cependant, ce type d'approche comporte encore bien des limites, en particulier une vision potentiellement partielle des sources mises en jeu, ainsi qu'une description encore

très imparfaite des processus d'évolution des PM pendant leur séjour dans l'atmosphère (chimie hétérogène, formation des espèces secondaires...) dans les modules de physico-chimie des modèles.

Ainsi, les mesures de terrain peuvent indéniablement apporter une vision complémentaire à cette approche de modélisation, particulièrement grâce à des mesures d'espèces chimiques mises en relation avec des sources d'émission spécifiques. En effet, les propriétés physico-chimiques des PM sont une résultante directe des émissions et des transformations subies par ces particules suite à ces émissions, et ces caractéristiques représentent donc une trace des sources originelles. Des mesures chimiques appropriées, associées à une bonne compréhension des processus pouvant modifier les signatures originelles pendant le vieillissement des PM permettent donc de remonter aux apports respectifs des sources. La très grande diversité des mesures chimiques qui sont maintenant possibles sur de tels échantillons autorise la recherche d'espèces issues d'un large panel de sources.

(1) UJF-Grenoble 1 – CNRS, LGGE UMR 5183, 54 rue Molière, 38402 Saint-Martin-d'Hères, France.

(2) Université de Savoie, LCME, campus scientifique, 73376 Le Bourget-du-Lac Cedex, France.

(3) Aix-Marseille université – CNRS, LCE FRE 3416, 13331, Marseille, France.

(4) Paul Scherrer Institut (PSI), Laboratory of Atmospheric Chemistry, 5232 Villigen, PSI, Switzerland.

(5) INERIS/LCSQA, Parc Technologique ALATA, BP 2, 60550 Verneuil-en-Halatte.

(6) Air Rhône-Alpes, 44 avenue Marcelin Berthelot, 38100 GRENOBLE.

Cet article présente quelques exemples d'apports de ces mesures de terrain à la mise en évidence voire à la quantification des contributions de sources d'émission à la composition des PM observées, en tentant de se focaliser sur des types de sources *a priori* mal abordées *via* les cadastres d'émission. Une première partie aborde les différentes méthodologies de traitement de l'information qui peuvent être mises en œuvre pour aboutir à ces résultats. Les deux parties suivantes proposent respectivement des exemples d'apports *via* les méthodes de caractérisation chimique *off-line* et les méthodes *on-line*.

Caractérisation et Quantification des sources

Il est sans doute intéressant de commencer par rappeler quelques notions de base sur les caractéristiques physico-chimiques des PM, en particulier celles qui sont importantes pour la compréhension des méthodologies permettant les déterminations des contributions des sources. Tout d'abord, on rappelle que les gammes de tailles des PM couramment observées dans l'atmosphère s'étalent de quelques nm (10^{-9} m) à quelques dizaines de μm . Ramenée à une échelle plus sensible, cette gamme est équivalente à celle d'objets allant de quelques mètres à quelques dizaines de km. Cette large échelle permet facilement de comprendre que la très grande diversité de taille de ces objets implique qu'ils n'ont généralement pas les mêmes sources (et donc pas la même chimie), ni les mêmes dynamiques d'évolution. Cependant, toutes ces tailles ne contribuent pas de façon identique à la masse des PM, et par exemple seules les particules d'un diamètre aérodynamique supérieur à quelques centaines de nm sont importantes en ce qui concerne les caractéristiques globales (masse et composition chimique) des PM_{10} (particules de diamètre inférieur à $10\ \mu\text{m}$) ou des $\text{PM}_{2,5}$. En particulier, les nanoparticules (d'origines naturelles ou anthropiques) ne participent que marginalement à la composition chimique globale des PM_{10} (et $\text{PM}_{2,5}$). *In fine*, il est donc nécessaire de bien évaluer quelles sont les sources qui peuvent effectivement être évaluées *via* des analyses chimiques globales des PM.

Une autre caractéristique est importante pour comprendre les processus qui conditionnent la chimie des PM. La densité de concentration des particules dans l'atmosphère est de l'ordre de quelques milliers à quelques dizaines de milliers de particules par cm^3 pour des milieux de type urbain, la grande majorité de ces particules étant dans des gammes de tailles inférieures à quelques dizaines de nm (à une échelle plus courante, cela est transposé en une densité de quelques milliers d'objets d'une taille de quelques mètres/dizaines de mètres dans un cube de $10\ 000\ \text{km}$ de côté). Cet isolement des objets (avec principalement des objets d'environ quelques dizaines de mètres chacun dans un cube de $1\ \text{km}$ de côté, les objets plus gros, qui conditionnent la masse et la chimie des PM_{10} étant encore plus rares d'un facteur 10 à 100) indique qu'ils ont peu de chance d'interagir entre eux

et que les évolutions physico-chimiques prendront place principalement *via* des processus hétérogènes : échanges avec la phase gazeuse, activation en phase nuageuse puis processus en phase liquide. Ainsi, des analyses chimiques particule par particule *on-line* (comme avec certains modes de fonctionnement d'AMS (*Aerosol Mass Spectrometer*), ou par microscopie électronique avec analyse EDX (*Energy Dispersive X-Ray*) [Ault *et al.*, 2012], ou par μPIXE (*Proton Induced X-Ray Emission*) [Barrera *et al.*, 2012]) donnent très probablement une vision précise de la source de particules pour les espèces primaires insolubles, cette signature étant modifiée par la présence d'espèces d'origine secondaire issues de processus hétérogènes (sulfate ou nitrate d'ammonium, etc.).

Sur ces bases, les discriminations de sources d'émissions *via* les analyses chimiques s'appuient sur la quantification d'espèces chimiques ou de propriétés discriminantes dont la géochimie est relativement bien connue. Cela inclut des espèces traceurs de source (*i.e.* issues d'une source quasi unique dans le système atmosphérique), des espèces indicatrices de sources (dont la présence dans l'échantillon prélevé est le témoin de l'implication d'une ou de plusieurs sources), ainsi que des combinaisons caractéristiques d'espèces chimiques dont les rapports de concentration sont spécifiques (constituant des profils chimiques types). L'acquisition de ces données est alors orientée vers leur utilisation dans des outils permettant la qualification et la quantification des sources suspectées. En effet, de nombreuses méthodologies ont été développées pour l'étude de l'influence des sources d'émissions des aérosols. Ces méthodologies peuvent être qualitatives ou quantitatives et permettre l'estimation des contributions d'une ou plusieurs sources. Les méthodologies qualitatives seront utilisées notamment en amont des méthodologies quantitatives afin d'orienter les choix des sources d'émissions étudiées et ne seront pas présentées dans ce document. Hormis l'approche isotopique (réalisée en particulier sur les isotopes du carbone ou du plomb) qui est une mesure directe du fractionnement entre deux types de sources, les méthodologies quantitatives s'appuient sur des modèles mathématiques empiriques ou sur des résolutions statistiques de système d'équations. Elles utilisent *a minima* les données chimiques obtenues sur un site récepteur, certaines méthodologies nécessitant également des données chimiques à l'émission. Un des principes généraux de la modélisation des contributions des sources d'émissions sur un site récepteur est très souvent une conservation des espèces et de la masse des composés entre les émissions des sources et le site récepteur [Hopke *et al.*, 2006]. Ces méthodologies réalisent donc un bilan de masse pour identifier les sources d'émissions et quantifier les contributions de chacune.

Les approches les plus facilement utilisables sont les approches monotraces. Elles utilisent les concentrations chimiques de composés indicateurs ou traceurs de sources et des équations empiriques reposant sur des ratios de concentrations mesurées

dans les émissions des sources ou en champs proches, en faisant l'hypothèse que ces ratios n'évoluent pas dans l'atmosphère après émission. Ces approches sont fortement dépendantes des ratios utilisés, généralement issus de la littérature, eux-mêmes fortement influencés par les conditions de réalisation des profils de sources, pouvant entraîner une sous-estimation ou une surestimation des contributions des sources considérées. Ces méthodes possèdent donc des limites d'utilisation mais restent néanmoins une première approche facile et rapide à utiliser. Ces approches sont beaucoup utilisées dans la littérature pour estimer par exemple :

- les contributions de la combustion du bois au carbone organique,
- les contributions des sels marins et des poussières crustales aux PM.

Deux types de modèles récepteurs sont couramment utilisés dans la littérature pour la quantification des sources : le modèle CMB (*Chemical Mass Balance*) et le modèle PMF (*Positive Matrix Factorization*).

L'approche CMB consiste à décrire la concentration des constituants d'un échantillon ambiant donné comme une combinaison linéaire des compositions d'une espèce chimique i analysée sur le site récepteur k peut être exprimée par la formule suivante :

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^m f_{ijk} \cdot a_{ij} \cdot S_{jk}$$

La validité statistique de cette résolution repose entre autres sur les hypothèses suivantes :

- les profils à l'émission des sources sont connus et constants dans le temps,
- par simplification de ce modèle, les espèces chimiques utilisées seront choisies parmi les plus inertes chimiquement,
- toutes les sources significatives sont incluses.

Pour appliquer le modèle CMB, l'ensemble des sources significatives, ainsi que leurs profils chimiques et traceurs spécifiques, doivent être identifiés *a priori*. En effet, ce modèle peut être utilisé sur un nombre limité d'échantillons mais impose une connaissance préalable des sources d'émissions influençant le site récepteur et de disposer de profils chimiques des sources d'émissions. La disponibilité de profils chimiques adaptés au site étudié constitue une des limites du modèle. De plus, l'hypothèse principale étant une conservation de la masse de carbone entre l'émission et le site récepteur, les aérosols secondaires ne peuvent pas être identifiés par cette approche puisqu'ils correspondent à des composés non présents dans la phase particulaire à l'émission mais se trouvant dans la phase particulaire sur le site récepteur. La méthode CMB identifie et quantifie donc les sources primaires de l'aérosol. Les contributions des sources secondaires aux PM ou à l'aérosol organique sont obtenues par différence entre la concentration totale mesurée et les fractions des PM ou de l'OC non

attribuées par le CMB. Ce calcul est valable à condition que la majeure partie des sources primaires d'émissions soit prise en compte dans le CMB.

Le modèle PMF s'appuie sur une analyse factorielle des données. Il prend en compte également les valeurs manquantes et celles en dessous des limites de détection, qu'il pondère aux données à travers une matrice contenant les incertitudes de mesures de ces données. Le modèle permet de résoudre l'équation suivante :

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} \cdot f_{kj} + e_{ij}$$

La connaissance de profils de sources n'est pas nécessaire à l'application du modèle PMF. De plus, les paramètres physiques des aérosols ou des paramètres ambiants (température, humidité, vent) peuvent être incorporés à la matrice de données. Mais le modèle PMF nécessite un vaste jeu de données et une série temporelle des variables. Ce modèle est ainsi très utilisé pour l'étude des sources d'émissions à partir de mesures AMS (*Aerosol Mass Spectrometer*) [Lanz *et al.*, 2010] pour lesquelles ces deux conditions sont remplies. Cependant, les profils dégagés statistiquement nécessitent une identification posttraitement pour une attribution à une source donnée. Cette identification reste dans de nombreux cas au niveau d'une typologie d'aérosol et demeure un des enjeux majeurs de ce modèle. Ainsi, récemment, des modèles PMF dits « hybrides » ont été développés (de type ME-2 par exemple) dans lesquels des profils de sources connus peuvent être inclus [Shi *et al.*, 2011] pour un nombre limité de sources identifiées au préalable tout en laissant la liberté au modèle d'explorer les différentes possibilités pour les autres sources.

Enfin, l'analyse des isotopes du carbone (ratio $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$) permet une mesure directe de la fraction moderne (fm) du carbone. La fraction fossile (ff) est ensuite déduite par soustraction de la fm au carbone total. La quantification des sources d'émissions de carbone par cette méthodologie est très fiable et comporte peu d'incertitudes (aux erreurs de mesures près) puisque c'est une mesure directe et non une estimation statistique par un modèle. Cependant, elle permet uniquement la distinction entre deux sources de carbone : modernes et fossiles. Outre la validation des résultats des autres méthodologies quantitatives, les mesures de ^{14}C peuvent venir compléter ces résultats en indiquant si les autres sources de carbone non déterminées par les méthodologies statistiques sont fossiles ou modernes.

Caractérisations chimiques *off-line*

Les caractérisations chimiques *off-line* sont généralement réalisées sur des échantillons collectés sur filtre avec des échantillonneurs actifs, majoritairement de type bas débit ($1\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) ou haut débit ($30\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Les préleveurs peuvent être équipés ou non de dispo-

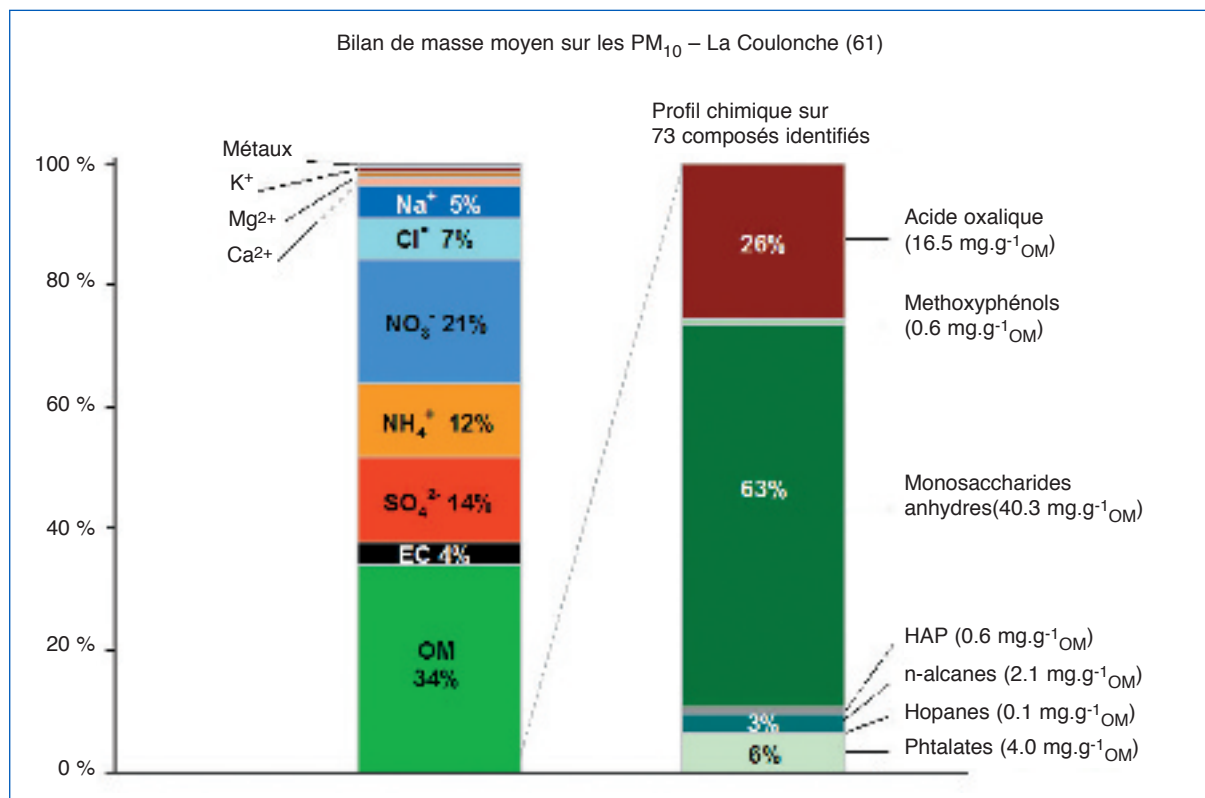


Figure 1.
Profil chimique moyen des échantillons prélevés sur le site de La Coulonche dans le cadre du programme ADEME Particul'Air (2011).
Average chemical profile for samples from La Coulonche (program ADEME Particul'Air).

sitifs (dénudeurs, postfiltres, mousse...) permettant de réduire les artefacts de mesures positifs ou négatifs liés au caractère semi-volatil ou réactif des espèces recherchées. De très nombreux types de filtres peuvent être utilisés pour la collecte des particules (en quartz, Téflon, polycarbonate, acétate de cellulose...), et le choix dépend en grande partie des analyses envisagées ultérieurement. Les PM étant constituées d'une large gamme d'espèces chimiques (plusieurs centaines), un grand panel d'analyses chimiques est possible, et plusieurs d'entre elles doivent être menées en parallèle pour obtenir ne serait-ce qu'un profil chimique « de base » permettant des travaux sur la détermination des sources.

La figure 1 présente un profil chimique moyen obtenu pour des PM₁₀ d'échantillons journaliers collectés avec un préleveur haut débit (Digital DA80), sur le site MERA de La Coulonche (<http://www.opal.ademe.fr/pages/public/index.php?v=dispositifs&id=2>) dans le cadre du programme ADEME Particul'Air (Particul'Air, 2011). Différentes méthodes d'analyses ont été mises en œuvre pour obtenir ce profil chimique (Piot, 2011 ; Particul'Air, 2011), incluant pour la phase inorganique : la chromatographie ionique (ions majeurs), l'ICP-MS (métaux et éléments en trace) et une méthode thermo-optique (fraction carbonée EC-OC) ; et pour la phase organique : la GC-MS avec ou sans dérivation (espèces polaires et apolaires), et l'HPLC-

Fluorescence (HAP). L'observation du profil chimique des espèces majeures du bilan de masse permet déjà d'obtenir des indications sur l'historique des PM mesurées et le type de sources ayant participé à leur formation. Ainsi, l'importance des espèces secondaires (sulfates, nitrates, ammonium, oxalate) montre un aérosol ayant subi divers processus de transformation dans l'atmosphère (communément décrit comme « âgé »), la fraction importante en monosaccharides anhydres (dont le lévoglucosan) témoigne de l'influence de la combustion de biomasse et la présence de NaCl indique un impact de la source marine. De nombreuses autres analyses peuvent être conduites de façon plus ou moins routinière sur de tels échantillons en vue de déterminer des sources, incluant la quantification de saccharides anhydres et de polyols (par HPLC-PAD) [Linuma *et al.*, 2009], ou encore des mesures d'HULIS (*Humic Like Substances*) par HPLC-UV [Badel *et al.*, 2010].

La mise en œuvre de telles mesures chimiques, même si elle requiert un bon niveau analytique et un budget adapté, est relativement simple (en particulier pour les techniques de base que sont la chromatographie ionique et les méthodes thermo-optique d'analyse de la fraction carbonée), et permet de travailler sur de grandes séries d'échantillons nécessaires pour l'utilisation de méthodes statistiques de déconvolution des sources. Les limites de quantification obtenues avec des protocoles optimisés sont

généralement basses, très souvent de l'ordre de quelques $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ voire moins, et donc compatibles avec la majorité des environnements. Par contre, les limitations souvent rencontrées sont liées aux contaminations possibles lors des étapes de collecte et d'analyse, à la quantité de matériel disponible pour mettre en œuvre différentes techniques en parallèle sur un même prélèvement, et aux artefacts positifs et négatifs liés au mode de prélèvement par filtration, qui peut très largement affecter les espèces semi-volatiles ou réactives présentes dans l'atmosphère échantillonnée.

Cependant, ces caractérisations chimiques peuvent largement conduire à une bonne connaissance de la géochimie et des sources des échantillons étudiés. Ci-dessous sont développés 4 exemples de résultats sur la détermination de sources spécifiques, utilisant des caractérisations chimiques *off-line* sur des filtres en quartz issus de prélèvements à haut débit.

Embruns marins et sels de route

Ces deux sources de particules peuvent jouer un rôle important dans les épisodes de dépassement des seuils de $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour des situations très spécifiques dans des environnements bien différenciés. L'importance des embruns marins dans les PM est avérée en zone côtière (Particul'Air, 2011 ; LCSQA, 2011), alors que la source « remise en suspension

des sels de salage des route » intervient plus en période froide et en zones continentales [Gertler *et al.*, 2006]. Ces deux sources partagent toutefois une signature chimique très proche, celle du sel de mer.

La figure 2 est issue d'un programme mené en collaboration entre Atmo Rhône-Alpes (coordinateur), le LCSQA, le LGGE, et le LCME dont l'objectif était la mise en évidence de l'influence de la remise en suspension des sels de route sur divers sites en Rhône-Alpes. Des prélèvements journaliers à haut débit (DA80 avec filtre Tissuquartz) ont été réalisés pendant la période du 31 janvier au 31 mars 2012 en bord de route, d'une part, dans la vallée de Chamonix (site des Bossons) et, d'autre part, à Grenoble (site bord de route du Rondeau et site urbain de fond des Frênes). Ces échantillons ont été analysés en chromatographie ionique pour la détermination des ions majeurs, dont Na^+ et Cl^- . Sur la figure 2, les parties supérieures montrent les évolutions de concentrations de ces deux ions dans les échantillons des deux sites de bord de route. Des concentrations extrêmement élevées en Na^+ et Cl^- sont observées aux Bossons, la somme de ces deux seules espèces pouvant atteindre plusieurs dizaines de $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Les concentrations observées sur le site des Frênes sont bien moins élevées, mais peuvent déjà être conséquentes (supérieures à $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour NaCl pour certains échantillons). L'évolution conjointe des concentrations pointe sur l'association de ces deux

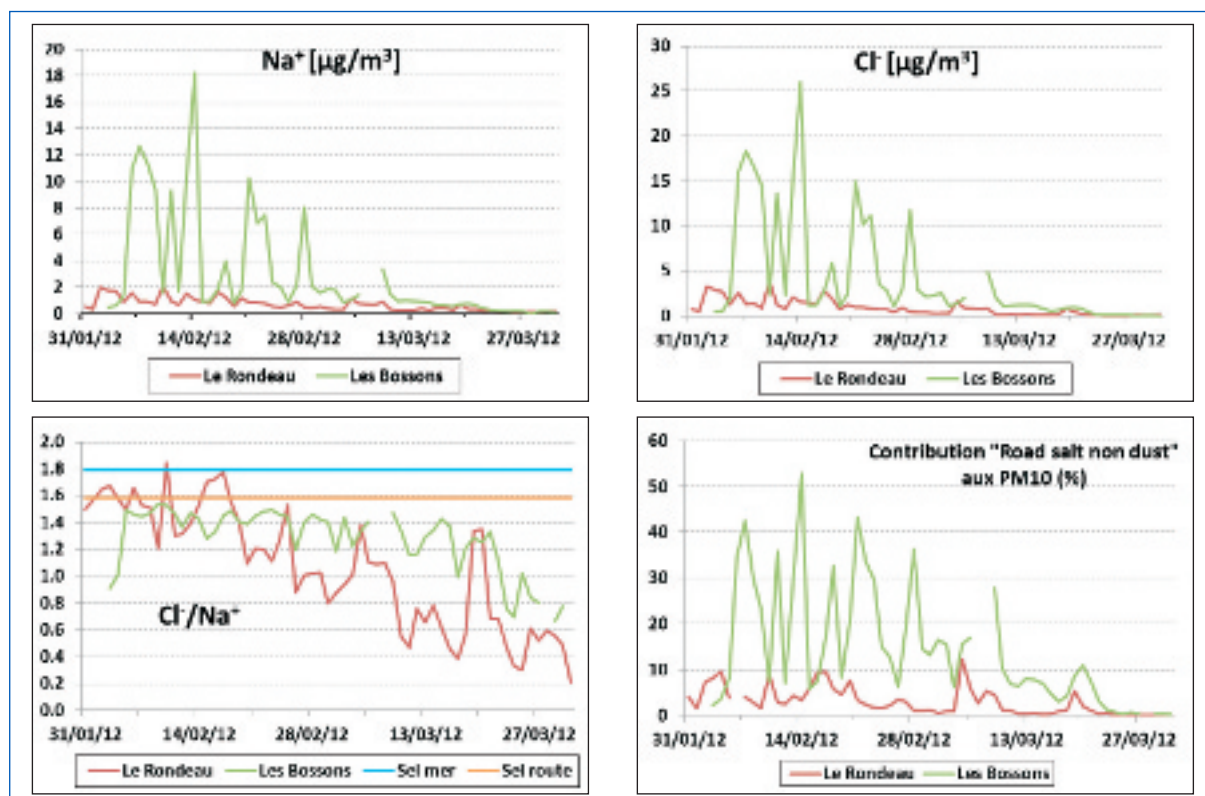


Figure 2.

Estimation des contributions des sels de salage de route à partir des mesures de NaCl pour deux sites en Rhône-Alpes (Les Bossons – vallée de Chamonix et Le Rondeau – Grenoble), à partir des concentrations mesurées en Na^+ et Cl^- .

Contribution of resuspension of road salt to PM_{10} for two roadside sites in the Rhône-Alpes region, from the measurement of Na^+ and Cl^- .

espèces sous forme de chlorure de sodium, avec des périodes synchrones qui peuvent durer quelques jours indiquant des sources épisodiques.

Les panneaux du bas montrent (à gauche) l'évolution des ratios massiques Cl^-/Na^+ dans les échantillons comparés au ratio du sel de mer et des sels employés en Rhône-Alpes pour le salage des routes, et (à droite) le pourcentage de contribution du sel de salage à la masse des PM_{10} (dont les concentrations sont mesurées en parallèle sur les sites par TEOM). Le ratio massique du sel de salage est différent de celui du sel de mer (figure de gauche), indiquant la nécessité de connaître ce profil chimique spécifique pour une détermination précise de l'impact de la remise en suspension du sel de route sur les PM. D'autre part, les ratios massiques des échantillons correspondent bien à celui du sel de salage en première partie de campagne de mesure (lors des épisodes d'épandage les plus fréquents), alors qu'ensuite une modification de ce profil est observé, avec un appauvrissement en chlore probablement témoin de processus de volatilisation de cette espèce. Il est donc nécessaire de tenir compte de cet appauvrissement pour une détermination exacte de la contribution de la remise en suspension du sel de salage.

Les contributions pour les deux sites sont présentées à droite, et sont calculées en employant une méthode « monotracteur » proposée dans la note du groupe de travail de la commission européenne [Working Group, 2011], *i.e.*, en sommant les concentrations mesurées en Cl^- et Na^+ . Cette estimation est une valeur basse, dans la mesure où $NaCl$ ne représente que 86 % de la masse des ions du sel de mer. Cependant, ces estimations montrent que ces contributions, si elles sont déjà élevées pour un site en milieu urbain comme Grenoble (proches de 10 % selon les jours) peuvent devenir majoritaires au bilan

de masse dans un contexte de vallées alpines en hiver. Ces contributions, et surtout leurs évolutions, sont mal capturées dans les modèles déterministes, alors qu'elles peuvent potentiellement avoir une grande importance pour les épisodes de dépassements des normes concernant les PM_{10} .

Émissions véhiculaires directes et indirectes, et remise en suspension des poussières du sol

La fraction de masse des PM issue des sources crustales est elle aussi une partie difficilement intégrée avec réalisme dans les cadastres d'émissions. Cette fraction peut être issue de plusieurs sources, dont les épisodes de poussières désertiques, les travaux agricoles ou les chantiers, ainsi que par la remise en suspension des poussières du sol par le vent ou par la circulation véhiculaire. La séparation de ces différentes sources, ainsi que les profils chimiques potentiellement variés liés à la diversité minéralogique du matériel émis font que les méthodes PMF sont les plus appropriées pour quantifier les apports dus à la remise en suspension des poussières du sol [Amato *et al.*, 2009].

La figure 3 présente une estimation de cette fraction crustale réalisée par une analyse de type PMF menée sur les échantillons obtenus lors de la campagne de mesure décrite dans la section précédente, pour le site du Rondeau à Grenoble. En plus des analyses ioniques déjà mentionnées, ces échantillons ont été analysés en mettant en œuvre les mêmes techniques que celles indiquées pour établir le profil chimique proposé avec la figure 1 : analyse thermo optique de EC-OC, analyse d'une suite d'espèces élémentaires par ICP-MS, et analyses de traceurs de combustion de biomasse par HPLC-PAD.

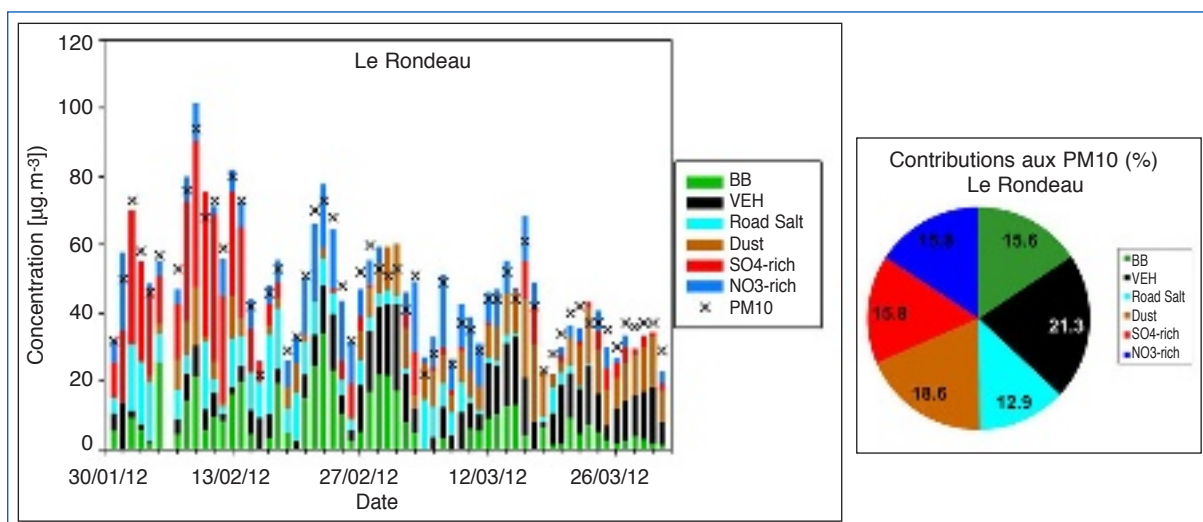


Figure 3.

Analyse des sources principales des PM par méthode PMF pour des prélèvements sur le site trafic du Rondeau (Grenoble), et % moyens de ces sources sur la période considérée. BB : combustion de la biomasse ; VEH : émissions véhiculaires directes ; road salt : remise en suspension des sels de salage ; dust : poussières d'origine crustale.

PMF analysis of the main pm sources for samples collected on a traffic site (Le Rondeau, Grenoble), and average fraction of each source on the sampling period. BB : biomass burning; VEH: direct vehicular emission.

L'analyse conduit à la détermination de 6 facteurs principaux : la combustion de la biomasse, les émissions véhiculaires (directes et indirectes), le sel de route, les poussières crustales, ainsi que 2 facteurs représentant des composantes secondaires, l'une contrainte par le sulfate, l'autre par le nitrate. On retiendra que la masse des PM_{10} est raisonnablement reconstruite par ces 6 facteurs. On note que l'estimation de la remise en suspension des sels de salage est dans ce cas légèrement supérieure à celle donnée par la méthode monotracteur présentée ci-dessus. Une des hypothèses est donc que cette dernière méthode sous-estime la contribution en ne prenant pas en compte l'ensemble des espèces effectivement présentes dans les sels de salage. Une seconde hypothèse est la prise en compte dans ce facteur d'une fraction faible mais non négligeable d'autres espèces liées aux émissions véhiculaires ou à la remise en suspension de poussières du sol. Ce facteur comporte en effet une composante apportée par des espèces telles que EC (carbone élémentaire) et des traceurs métalliques (Cuivre, Molybdène, Nickel...) soit en raison de colinéarités entre les évolutions temporelles des émissions de ces différentes sources dans le système étudié, soit en raison d'une réelle liaison physique de ces espèces chimiques dans des particules en mélange interne. Ces incertitudes constituent une des limitations de la méthode.

On retrouve une telle limitation pour une distinction franche entre les facteurs « émissions véhiculaires directes et indirectes » et « poussières du sol/fraction crustale ». On comprend aisément qu'un certain nombre d'espèces chimiques soient communes à la détermination de ces deux fractions, dans la mesure où la remise en suspension des poussières par les véhicules

(faisant partie des émissions indirectes) affecte le même matériel minéralogique que la remise en suspension des poussières du sol par les vents. Ainsi, on retrouve dans les deux profils des espèces comme calcium, aluminium, fer, ou titane, qui sont présentes dans les poussières des sols. Mais le profil véhiculaire est bien sûr très caractérisé par des espèces émises à l'émission ou par les émissions indirectes du véhicule (échappement, moteur, freins), comme le carbone élémentaire (EC), le manganèse, le molybdène, ou encore l'antimoine, et ainsi les variations temporelles de ces espèces permettent de déconvoluer les deux sources.

Au final, la fraction crustale déterminée avec cette méthodologie sur cette campagne est en moyenne de 18,6 % de la masse des PM_{10} . Les concentrations massiques sont de l'ordre de $7,7 \pm 5,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. On note une nette évolution croissante de la contribution de cette fraction entre le début et la fin de la campagne de mesure, dont on pourrait voir si elle est à relier à une évolution de l'humidité des sols lors de la transition d'une période hivernale à un printemps plutôt chaud. De son côté, la fraction liée aux émissions véhiculaires directes et indirectes représente en moyenne 21 % des PM_{10} sur la période. Elle contient donc une grande partie du EC mesuré, ainsi qu'une partie de l'OC et des espèces élémentaires mentionnées ci-dessus. On retiendra que la méthode n'attribue pas à cette source de fraction des espèces secondaires inorganiques.

Combustion de la biomasse

Les connaissances des sources sont assez bien développées pour de nombreuses espèces inorga-

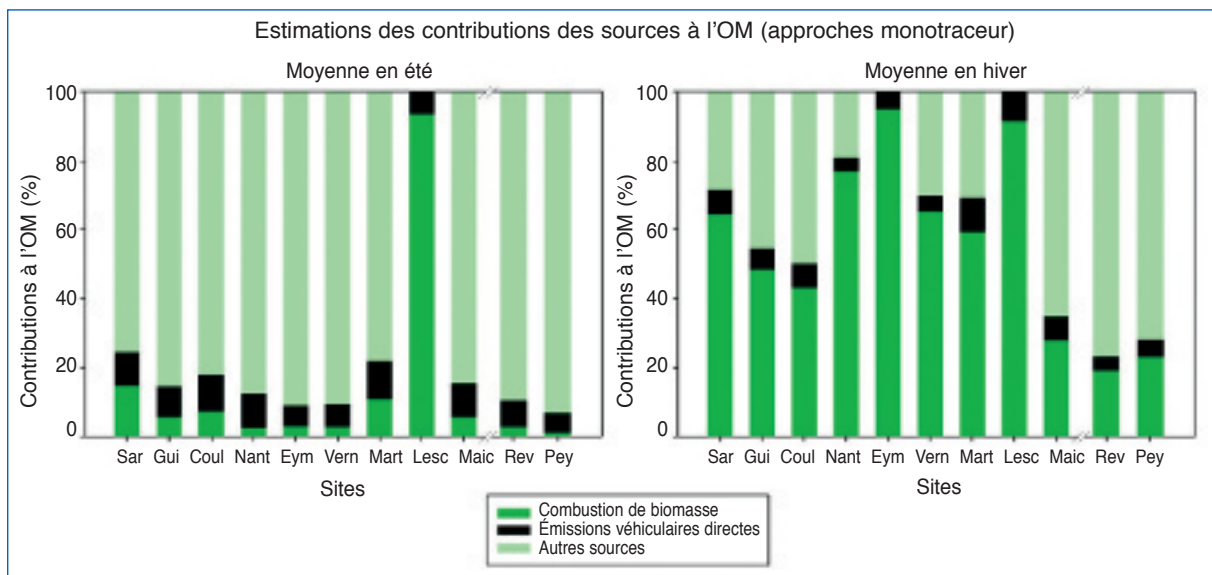


Figure 4.

Contributions moyennes à la matière organique (OM) des sources « combustion de biomasse » et « émissions véhiculaires directes » pour des campagnes d'été (à gauche) et d'hiver (à droite) pour des sites de type MERA (Revin et Peyrusse-Vieille, programme CAMERA) et ruraux (programme Particul'air).

Average contribution of biomass burning and direct vehicular emission for rural sites (Particul'air) and background sites (sites Revin and Peyrusse-Vieille, CAMERA), for winter and summer seasons. The contributions were determined using levoglucosan and EC as tracers.

niques (sels de mer, poussières minérales), même si nous sommes encore très loin de pouvoir proposer une quantification correcte des sources des espèces secondaires (nitrate ou sulfate d'ammonium, par exemple). Nos connaissances sur les sources de la matière organique sont par contre beaucoup moins affirmées, et même si nous sommes à même de réaliser des analyses chimiques de nombreuses molécules avec divers types de techniques, ces analyses ne permettent d'élucider qu'une fraction somme toute assez faible de la masse de la matière carbonée (cf. figure 1).

En particulier, c'est seulement récemment [Simoneit *et al.*, 1999] qu'a été mis en évidence le potentiel du lévoglucosan (une molécule résultant de la dégradation thermique de la cellulose) pour tenter de suivre l'impact de la combustion de la biomasse sur les aérosols atmosphériques. Et les résultats obtenus depuis montrent que cette fraction peut représenter une part importante des PM, en particulier en hiver, dans des types d'environnements variés [Piazzalunga *et al.*, (2011) et références incluses].

La figure 4 présente les résultats obtenus pour des sites ruraux dans le cadre des programmes Particul'air (2011) et CAMERA (programme ADEME en cours). Les échantillons journaliers collectés par DA80 ont été analysés pour EC-OC et le lévoglucosan, sur ces sites ruraux (programme Particul'Air) ou de type MERA (programme CAMERA : sites de Revin et Peyrusse-Vieille sur la droite des graphiques). Les résultats moyens de contribution de sources pour des campagnes d'été et d'hiver sont présentés, obtenus à partir de ces mesures et d'approches monotracer pour l'estimation des fractions « combustion de biomasse » (avec le lévoglucosan) et « véhiculaires directes » (avec EC).

Les résultats principaux issus de ce travail indiquent des contributions très fortes (au moins égales à 40 %) de la combustion de la biomasse à la matière organique en hiver pour la très grande majorité des sites ruraux. Cette source est donc la source majeure de matière organique sur ces sites ruraux, et elle peut même être une source ultra majoritaire dans des conditions exceptionnelles (site de la vallée de Lescheraines dans les Alpes). Ces contributions seraient *a priori* plus faibles pour les sites de fond (de type MERA), de l'ordre de 20 % de la matière organique. En été, on voit une très nette diminution de cette contribution de la combustion de la biomasse, qui reste cependant présente à des niveaux de l'ordre de 5 à 10 %. Les émissions véhiculaires directes telles qu'évaluées par cette approche monotracer basée sur EC restent stables selon les saisons, et sont en moyenne de l'ordre de 5 à 10 % dans ces zones rurales.

Il convient de souligner que l'utilisation du lévoglucosan comme traceur universel de la combustion de biomasse s'accompagne d'une incertitude des résultats obtenus, en raison des nombreuses hypothèses inhérentes à la méthodologie présentées ci-dessus impliquant notamment une bonne connais-

sance de la part du lévoglucosan au sein de la fraction organique à l'émission. Ce ratio peut particulièrement être influencé par les artefacts de prélèvement et d'analyse associés à la détermination de ce traceur.

Fraction biogénique

La fraction organique des PM est donc la moins bien connue du point de vue de la chimie et des sources, et de très nombreuses études ont montré qu'elle était de fait très marquée par une fraction secondaire formée *in situ* dans l'atmosphère. Cette fraction est composée d'une myriade d'espèces chimiques résultant de nombreux processus d'oxydation de précurseurs gazeux (composés organiques volatils) ou particulaires, qui prennent place en phase gazeuse, directement au sein des particules, ou dans la phase aqueuse atmosphérique (par exemple dans les gouttelettes de brouillard ou de nuage avant leur évaporation pour reformer des PM modifiées). Au contraire des espèces inorganiques pour lesquelles les voies réactionnelles sont généralement courtes, les espèces organiques peuvent être partie prenante de chaînes de réaction où la trace de la molécule initiale est perdue, rendant difficile l'attribution des sources initiales.

Une des méthodes pouvant être utilisée pour mieux connaître l'origine de la matière carbonée particulaire est l'utilisation des mesures de ^{14}C , permettant une distinction quantitative entre les émissions fossiles et les émissions non fossiles (modernes). En effet, le ^{14}C est un isotope radioactif du carbone, formé par des réactions de haute énergie, les plus courantes dans l'atmosphère prenant place dans la haute atmosphère ou dans les explosions nucléaires. Le temps de demi-vie du ^{14}C étant de l'ordre de 5 730 ans, la matière carbonée issue des combustions de fuels fossiles n'en contient donc pas, à l'opposé des autres sources de carbone « moderne » (émissions biogéniques, combustion de biomasse...).

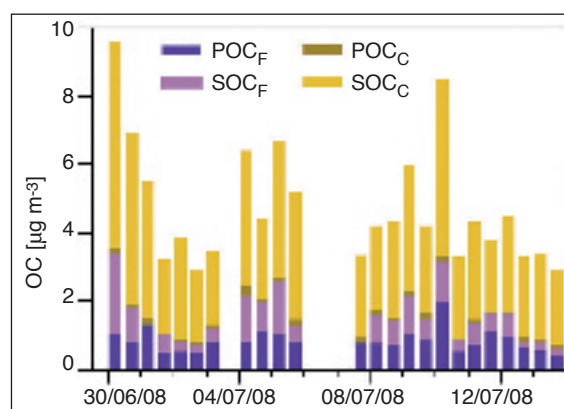


Figure 5.

Estimation des concentrations des fractions primaires et secondaires (P et S), contemporaines et fossiles (C et F) du carbone organique pour des échantillons journaliers pour la campagne FORMES à Marseille.

Time series of the estimate of ambient organic carbon fractions. Sources are classified according to the OC origins: primary vs. secondary and fossil vs. contemporary, using CMB modelling and radiocarbon data.

La figure 5 a été obtenue dans le cadre du programme FORMES (FORMES, 2010), pour la campagne de mesure sur Marseille en été 2008. Les prélèvements journaliers réalisés par DA80 ont été analysés pour le ^{14}C et les traceurs permettant une déconvolution de sources de la matière organique par CMB. La figure 5 combine ces deux types d'approches (analyse des sources par la méthode CMB et différenciation des fractions fossile et contemporaine) pour déterminer les provenances modernes ou fossiles des fractions primaires et secondaires [El Haddad *et al.*, 2011].

Au final, et sur la période de mesure, les différentes fractions POC_F , SOC_F , POC_C et SOC_C contribuent en moyenne à 19,4 %, 17,6 %, 2,5 % et 60,5 % de la masse de carbone organique, respectivement. Ainsi, les résultats obtenus indiquent que, dans ce contexte urbain en été, la fraction secondaire est très dominante par rapport à la fraction primaire (22 vs. 78 %), mais aussi que la part moderne (et dont on pense qu'elle est principalement d'origine biogénique) de cette matière organique est majoritaire (63 vs. 37 %), même dans un site de fond urbain *a priori* significativement impacté par des apports anthropiques.

Caractérisations chimiques *on-line*

Au contraire des méthodes *off-line*, les méthodes *on-line* permettent d'effectuer des caractérisations de certaines propriétés directement sur site au point de mesure, et donc d'obtenir des informations en temps quasi réel en limitant les artefacts de prélèvement. Un autre des grands intérêts de ce type de mesures est leur bien meilleure résolution temporelle, puisque les fréquences de mesure peuvent être pour certaines de l'ordre de quelques minutes. Cette haute fréquence est un atout pour observer et comprendre les processus rapides qui peuvent être liés aux évolutions des sources d'émission (changements liés aux évolutions du trafic routier par exemple), ou à des processus atmosphériques (évolution des hauteurs de couche d'inversion, formation des espèces secondaires, etc.).

Un très grand choix d'instruments, chacun adapté à des mesures bien spécifiques, est aujourd'hui disponible dans la communauté travaillant sur la chimie de l'atmosphère. Beaucoup de ces instruments demeurent délicats à mettre en œuvre sur le terrain et restent plutôt d'un usage restreint à des mesures sur campagnes de durée limitée. Mais d'autres deviennent assez bien adaptés à des observations en continu. Parmi les instruments commerciaux disponibles les plus courants concernant les mesures chimiques de PM, on trouve des instruments pour l'analyse des espèces ioniques (de type MARGA, Applikon), un analyseur de matière carbonée (de marque Sunset) et différents types de spectromètres de masse pour aérosol.

Parmi les nombreux spectromètres de masse développés dans les laboratoires de recherche pour l'analyse *on-line* de l'aérosol, le plus couramment uti-

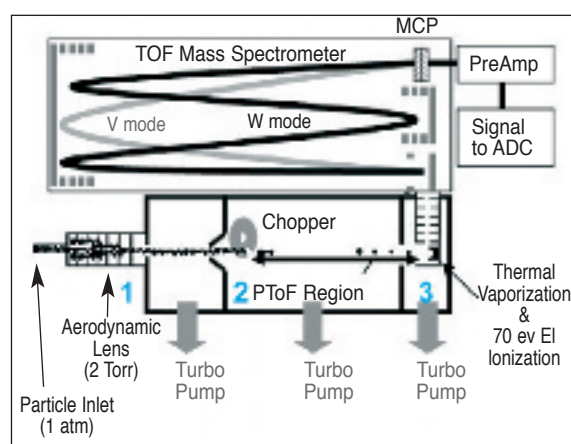


Figure 6.

Schéma fonctionnel d'un AMS à temps de vol.
The different components of a time-of-flight AMS.

lisé de par le monde et celui ayant le plus influencé notre vision de l'aérosol au cours des 10 dernières années est l'Aerosol Mass Spectrometer (AMS, Aerodyne Research). Il a été présenté pour la première fois par Jayne *et al.* (2000). Depuis, les résultats obtenus à l'aide de cet instrument ont très significativement fait progresser notre connaissance de l'aérosol, de ses sources et ses transformations dans l'atmosphère. L'instrument n'a que très peu été modifié depuis la première version. Seul l'analyseur de masses a évolué, passant progressivement d'un quadripôle à un temps de vol à haute résolution.

Schématiquement (*cf.* figure 6), l'AMS se décompose en trois chambres permettant de (1) focaliser les particules, (2) déterminer la distribution granulométrique de l'aérosol et (3) analyser la composition chimique des particules. L'aérosol est tout d'abord focalisé dans une chambre contenant 6 lentilles aérodynamiques. Les particules sont ensuite concentrées dans un faisceau inférieur à 1 mm de diamètre. L'efficacité de transmission de ce système de focalisation permet l'analyse quantitative des particules de diamètre compris entre 30 nm et $\sim 1 \mu\text{m}$. En sortie de cette première chambre, les particules sont accélérées par la détente créée par le gradient de pression régnant dans l'instrument (chaque chambre possède son propre système de pompage). Cette détente procure aux particules des vitesses différentes en fonction de leur taille. La distribution granulométrique des particules est alors obtenue par mesure de leur temps de vol entre un *chopper* (disque tournant présentant deux fenêtres en vis-à-vis permettant la transmission des particules) et l'analyseur. Les particules s'impactent ensuite sur une surface en tungstène chauffée (température ajustable entre 400 et 950 °C, mais classiquement utilisé à 600 °C) et subissent simultanément un bombardement électronique (70 eV). Les ions positifs formés pénètrent dans un spectromètre de masse où ils sont analysés (par temps de vol sur l'exemple de la figure 6). Le temps de vol peut soit fonctionner en mode V pour la quantification ou en mode W pour l'analyse élémentaire.

De ce principe, il est important de retenir deux principales informations. Premièrement, l'AMS ne permet l'analyse chimique que de l'aérosol submicronique non réfractaire (des développements actuels permettront probablement l'analyse des $PM_{2.5}$ dans un futur proche). Le carbone élémentaire, les *sea salt* et les *dusts* ne peuvent pas être analysés par cette technique (tout du moins dans sa version courante) du fait de leur non-volatilité à 600 °C. Deuxièmement, il résulte de ce traitement une soupe de fragments ioniques ininterprétables sans l'appui d'outils statistiques de déconvolution du signal qui ont été et sont encore progressivement développés et affinés depuis une dizaine d'années. Ainsi, il est aujourd'hui possible de quantifier les principales fractions en masse de l'aérosol submicronique non réfractaire (matière organique, sulfates, nitrates et ammonium) ainsi que leurs distributions granulométriques avec une résolution temporelle de l'ordre de quelques minutes. Il est à noter que des prélèvements sur filtres en parallèle sont encore souvent nécessaires pour valider la quantification de l'AMS.

Depuis quelques années, outre l'accès à la composition élémentaire de l'OA (c.a.d. des ratios O : C, H : C, N : C) qui dépasse le cadre de cet article, les développements les plus remarquables ont porté sur l'identification et la quantification des sources de l'aérosol organique en s'appuyant sur les fragments observés par l'analyseur de masses de l'AMS. Le principe repose sur l'hypothèse que chaque grande catégorie de sources (combustion de fuel fossile, de biomasse, ou aérosol secondaire) possèdent une signature chimique et donc une fragmentation qui lui est propre. Le traitement en PMF des données de fragmentation de l'OA a permis de mettre en évidence des facteurs (fragmentations types) pouvant être reliés à une catégorie de sources. Les premiers facteurs à avoir été identifiés sont les facteurs HOA (*Hydrocarbon like Organic Aerosol*) et OOA (*Oxygenated Organic Aerosol*), caractérisant respectivement l'aérosol primaire issu des combustions de fuel fossile (principalement le trafic véhiculaire) et l'aérosol organique secondaire [Zhang *et al.*, 2005].

Depuis, le nombre de facteurs pouvant être extraits de cette soupe mathématico-chimique a progressé. Il est par exemple maintenant possible de quantifier la contribution de la combustion de biomasse (BBOA) [Favez *et al.*, 2010 et références incluses], celles des émissions liées à la cuisson des aliments (COA) [Crippa *et al.*, 2012 et références incluses], ou celles des émissions industrielles (IOA) [El Haddad *et al.*, 2012a]. Toute source influençant significativement la quantité d'aérosol organique submicronique peut théoriquement être identifiée et quantifiée au moyen d'une étude statistique minutieuse, pour autant qu'elle présente une signature chimique remarquable. Aussi, deux fractions d'aérosols organiques secondaires peuvent maintenant être distinguées : le SVOOA (*Semi Volatil Oxygenated Organic Aerosol*) et le LVOOA (*Low Volatil Oxygenated Organic Aerosol*). Schématiquement, le SVOOA représente les premiers produits de dégrada-

tion et donc l'AOS fraîchement formé, alors que le second (LVOOA) caractérise l'aérosol organique vieilli dont la structure chimique s'apparente à celle des HULIS (*HUmic LIke substances*) [El Haddad *et al.*, 2012b].

On peut remarquer que les contributions des sources de combustion estimées à partir d'une approche CMB appliquée à des traceurs organiques sont souvent significativement plus élevées que celles estimées à partir d'une approche PMF appliquée aux données AMS. Il est à l'heure actuelle très difficile de trancher sur laquelle de ces deux approches est la plus exacte, car il n'existe aucune approche de référence. Surtout, chacune est basée sur ses propres concepts et hypothèses et concerne des fractions différentes. D'un côté, l'approche CMB est basée sur les hypothèses relativement lourdes de conservation du carbone et des traceurs entre les sources et le milieu récepteur, et sur la représentativité des profils de sources, mais elle renseigne sur l'ensemble du carbone émis par telle ou telle source quel que soit le degré d'oxydation du carbone quand il arrive sur le site récepteur. D'un autre côté, l'approche AMS-PMF s'appuie sur les caractéristiques globales de l'aérosol à l'endroit où il a été collecté. En d'autres termes, l'état d'oxydation de l'aérosol sur le site récepteur joue ici un rôle majeur, et les contributions des sources primaires calculées à partir de cette approche ne sont relatives qu'à la fraction n'ayant pas subi de transformations significatives au cours de son transport. Les fractions de l'aérosol organique primaire qui se sont oxydées dans l'atmosphère seront comptabilisées dans les fractions SVOOA et/ou LVOOA, de telle sorte que la fraction secondaire décrit à la fois l'AOS au sens traditionnel (*i.e.* apport de matière suite aux réactions d'oxydation de précurseurs gazeux) et le vieillissement de l'aérosol primaire. En termes de contrôle des politiques de réduction des émissions, ce point revêt donc une importance fondamentale.

Les AMS les plus perfectionnés sont très généralement utilisés lors de campagnes de terrain ponctuelles, mais semblent peu adaptés à la mesure sur le long terme (activités d'observatoire). En revanche, l'ACSM (*Aerosol Chemical Speciation Monitor*), en quelque sorte le nouveau né des spectromètres de masse pour aérosol d'Aerodyne, a été développé spécifiquement pour ce type d'activité. Sa robustesse et son autonomie permettent en effet d'envisager le *monitoring* de la composition chimique des aérosols fins (sulfate, nitrate, chlore, ammonium, potassium, et matière organique) et des études de sources en temps quasi réel sur une échelle de temps pluriannuelle [Ng *et al.*, 2011]. En particulier, la constitution d'un réseau européen de stations d'observation équipées d'ACSM dans le cadre du programme de recherche et d'infrastructure ACTRIS (*FP-7 Infrastructures*) a notamment vocation à documenter les grandes familles d'aérosols organiques et leurs origines à l'échelle continentale (actuellement deux stations en France : le SIRTa dans l'Essonne et le Cap Corse).

Deux exemples sont développés dans les sections ci-dessous, qui indiquent comment ces instruments de caractérisation *on-line* sont en train de modifier notre vision des sources d'émission des PM.

Émissions culinaires

Parmi les sources récemment mises en évidence par l'approche AMS-PMF, celle relative aux émissions liées à la cuisson des aliments (appelé *cooking*, ci-après) suscite actuellement un vif intérêt. Depuis 3 ans, le facteur *cooking* a été identifié et quantifié dans de nombreux environnements urbains sur 3 continents différents [Londres : Allan *et al.*, 2009 ; Barcelone : Mohr *et al.*, 2012 ; Zurich : Lanz *et al.*, 2010 ; Paris : Crippa *et al.*, 2012 ; New York : Sun *et al.*, 2010 ; Toronto : Slowik *et al.*, 2010 ; Pekin : Huang *et al.*, 2010]. Si les contributions relatives étaient faibles, cette source aurait pu être considérée comme anecdotique mais tel n'est pas le cas. Elle contribuerait dans chacun de ces environnements pour 10 à 30 % de la masse de l'aérosol organique. Les premières identifications ont été faites sur la base de spectres de masse très similaires à ceux obtenus lors d'expériences préliminaires où différentes huiles ont été portées à ébullition. Depuis, des expériences beaucoup plus complètes ont été réalisées. Les premiers résultats présentés il y a quelques mois [El Haddad *et al.*, 2012c] confirment ces premiers résultats. Ensuite, ce facteur a été identifié grâce à son évolution journalière très caractéristique et atypique par rapport aux autres facteurs, montrant en effet deux pics intenses aux heures des repas (midi et soir).

L'influence du *cooking* ne se limite également peut-être pas qu'à la fraction primaire. Les récentes études de El Haddad *et al.* (2011 et 2012b) et celle de Minguillon (2011) ont mis en évidence qu'une fraction majoritaire du carbone secondaire était d'origine moderne dans des milieux urbains tels que Marseille (cf. section 3.4.) et Barcelone. Si dans les deux cas l'hypothèse d'une origine biogénique est avancée, on ne peut exclure qu'une fraction significative de ce carbone secondaire contemporain puisse également être liée à cette source *cooking*. Des résultats très récents obtenus en chambre de simulation vont clairement dans ce sens et montrent que les émissions primaires issues du *cooking* (particules et gaz) produisent des quantités très significatives d'aérosol secondaire.

Mise en évidence (en chambre de simulation) de la formation de PM secondaires issus des émissions des véhicules

L'un des challenges scientifiques actuels et futurs est de décrire et de quantifier les sources de la fraction secondaire de l'aérosol. Les chambres de simulation ont historiquement été utilisées pour étudier des mécanismes d'oxydation d'un COV et leur pro-

pension à former de l'AOS. Si ces études ont considérablement fait progresser notre compréhension des processus mis en jeu, elles sont insuffisantes pour traduire la complexité du terrain et de l'atmosphère réelle. Le développement de cette instrumentation *on-line* pour les aérosols, associé à celui des analyseurs *on-line* de composés organiques volatils tels que le PTR-MS (*Proton Transfert Reaction Mass Spectrometer*) rend possible l'étude du vieillissement d'émissions complexes comme celles précédemment évoquées de *cooking* mais aussi celles des émissions véhiculaires. De telles expérimentations donnent donc accès à la fois aux facteurs d'émissions primaires et à la capacité des émissions primaires à produire de l'aérosol secondaire.

Des expérimentations en ce sens ont été récemment conduites par un groupe international à Ispra [Prévôt *et al.*, 2012]. Les émissions d'un véhicule, testé sur un banc à rouleau selon un cycle normé, sont diluées et injectées dans une chambre de simulation atmosphérique de telle sorte que les concentrations au sein de la chambre soient représentatives d'un milieu ambiant. Dans l'exemple présenté figure 7 concernant des tests sur un scooter, les concentrations en aérosol organique étaient de $6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en début d'expérience. À la suite de cette étape d'injection et d'un temps de stabilisation, la chambre est exposée à un éclaircissement reproduisant le spectre solaire et la photo-oxydation du mélange réactionnel peut prendre place. Il en résulte une augmentation très importante de la masse de particules de telle sorte qu'après trois heures de réaction, le ratio de la masse des AOS formés à celle des aérosols organiques primaires est de 5, dans cet exemple. Au cours de ces expérimentations récemment conduites par un groupe international à Ispra, un véhicule léger essence (Fiat 500, Euro 5) a été testé selon le même protocole et comparé à un camion diesel (DAF, Euro 5). Si les facteurs d'émissions primaires du camion sont environ 30 fois supérieurs à ceux de la Fiat 500, la tendance s'inverse clairement en considérant la formation d'aérosol organique secondaire. Il a été calculé, en considérant l'exposition totale au radical OH, qu'après un temps de résidence de 4 h dans l'atmosphère, les facteurs d'émissions de la Fiat 500 égalaient ceux du camion diesel pour les dépasser d'un facteur 2 après environ 10 h de temps résidence dans l'atmosphère [Platt *et al.*, 2012 ; Prévôt *et al.*, 2012].

Ceci illustre le concept que comparer les facteurs d'émission entre véhicules avec un objectif de limitation des concentrations de PM en atmosphère ambiante n'a sans doute de véritable sens que si l'on considère le potentiel de formation de particules secondaires de ces émissions. Dans le contexte actuel de discussions autour de réglementations concernant les véhicules les plus polluants et de leur potentielle interdiction ou limitation dans les centres urbains, cette considération est particulièrement intéressante.

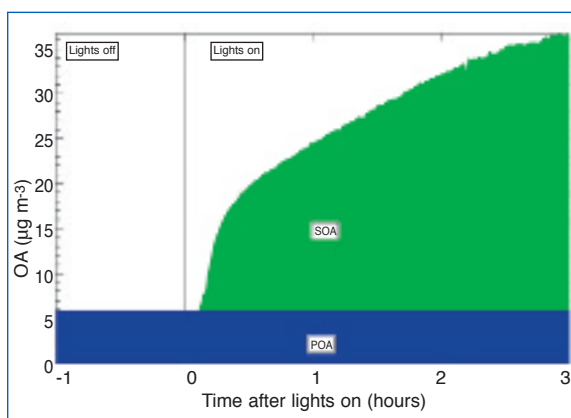


Figure 7.

Déroulement type d'une expérience de vieillissement d'émissions véhiculaires (mesures AMS, scooter 4 temps).

Typical aging experiments of vehicular exhaust (AMS measurements, 4 strokes scooter).

Perspectives

Les quelques exemples développés dans cet article montrent que les travaux sur les caractéristiques physico-chimiques des PM permettent de mettre en évidence l'impact de sources de particules nécessairement prises en compte dans les cadastres d'émission. Les méthodologies de traitement de données (via des déterminations de traceurs de sources, ou de profils chimiques spécifiques) donnent de plus accès à la quantification des contributions de ces sources. Ainsi, cette approche par le terrain est très largement complémentaire de celle combinant inventaires et modèles de chimie-transport, pour une meilleure compréhension des processus de formation et d'évolution des PM atmosphériques. Et même s'il reste beaucoup à faire pour aboutir à des outils autorisant une vision exhaustive et précise de ces contributions de sources, de nombreuses pistes sont actuellement explorées pour l'amélioration de ces méthodologies utilisant les mesures de terrain.

D'une part, les techniques de traitement de données sont en constante évolution, tant pour les résultats de mesures *off-line* (développement de

méthodes hybrides [Shi *et al.*, 2011], groupe de standardisation de méthodes [FAIRMODE, 2011]) que pour les techniques *on-line* [Ulbricht *et al.*, 2012]. D'autre part, différents types d'analyses sont en cours de développement, qui peuvent permettre de progresser sur ces connaissances des sources et de leur contribution. Ainsi, une voie est dans le développement des mesures de traceurs et d'indicateurs supplémentaires : analyses séparée du ^{14}C pour EC et OC [Perron *et al.*, 2010 ; Minguillon *et al.*, 2011], analyses des isotopes de l'azote pour la détermination des sources des précurseurs du nitrate d'ammonium (programme INACS de l'ADEME)... Une autre voie est dans l'amélioration des techniques analytiques pour atteindre plus de précision ou abaisser les coûts des programmes : développement des ACMS, analyses des filtres collectés *off-line* par AMS [El Haddad *et al.*, 2012c]... Ainsi, il est probable que les outils disponibles dans un futur assez proche permettent une meilleure évaluation des politiques publiques de réduction des émissions par ces mesures de terrain.

Remerciements

Les auteurs souhaitent ici remercier chaleureusement l'ensemble des personnels des AASQA ayant participé aux programmes FORMES (ASCOPARG, AirPACA), Particul'Air (Air Breizh, ATMO-PC, Air COM, LIGAIR, LIMAIR, ATMO Auvergne, AIR APS, ATMO FC), CAMERA (ORAMIP et ATMO CA), et « Salage des routes » (AIR RA) sans qui ces travaux ne pourraient pas prendre place. De même, ces travaux sont le résultat des efforts des personnels (étudiants et personnels techniques) des équipes signataires. Les auteurs remercient les groupes de recherche ayant participé à ces travaux au travers des différents projets de recherche menés ces dernières années, au premier rang desquels l'IRCELYon, le PSI, le LaMP et le JRC-ISPRA. Les analyses de ^{14}C ont été réalisées au LMC14-Saclay (UMS ARTEMIS) grâce à un programme de l'INSU. Finalement, les signataires veulent remercier l'ensemble des agences ayant financé ces programmes, et particulièrement l'ADEME, l'INSU, l'ANR, le LCSQA, la région Rhône-Alpes, la région Provence-Alpes-Côte d'Azur, l'université Grenoble 1, l'université de Savoie, l'université d'Aix-Marseille.

Références

- Allan JD, Williams PI, Morgan WT *et al.* Contributions from Transport, Solid Fuel Burning and Cooking to Primary Organic Aerosols in Two UK Cities. *Atmos. Chem. Phys.* 2010 ; 10 : 647-68.
- Amato F, Pandolfi M, Escribano A *et al.* Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. *Atmos. Env.* 2009 ; 43 : 2770–80.
- Ault AP, Peters TM, Sawvel EJ *et al.* Single-Particle SEM-EDX Analysis of Iron-Containing Coarse Particulate Matter in an Urban Environment: Sources and Distribution of Iron within Cleveland, Ohio. *Environ. Sci. Technol.* 2012 ; 46 (8) : 4331-39. DOI: 10.1021/es204006k.
- Baduel C, Voisin D, and Jaffrezou JL *et al.* Seasonal variations of concentrations and optical properties of water soluble HULIS collected in urban environments. *Atmos. Chem. Phys.* 2010 ; 10 : 4085-95.
- Barrera VA, Miranda J, Espinosa AA *et al.* Contribution of Soil, Sulfate, and Biomass Burning Sources to the Elemental Composition of PM₁₀ from Mexico City. *Int. J. Environ. Res.* 2012 ; 6(3) : 597-612.
- Crippa, M, DeCarlo PF, Slowik JG, *et al.* Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2012 ; 12 : 22535-86, doi:10.5194/acpd-12-22535-2012.
- El Haddad I, Marchand N, Temime-Roussel B, *et al.* Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille. *Atmos. Chem. Phys.* 2011 ; 11 : 2059–79, doi:10.5194/acp-11-2059-2011.
- El Haddad I, D'Anna B, Temime-Roussel B, *et al.* On the chemical nature of the oxygenated organic aerosol: implication in the formation and aging of α -pinene SOA in a Mediterranean environment, Marseille, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2012a ; 12 : 19769-97, doi:10.5194/acpd-12-19769.
- El Haddad I, Platt S, Slowik J, *et al.* Contribution of Cooking Emissions to Primary and Secondary Organic Aerosol in Urban Atmospheres. *European Aerosol Conference 2012b* ; Granada, Spain, 2-7 Sept. 2012.
- El Haddad I, Dällenbach K, Zotter P, *et al.* Off-Line Organic Aerosol Analyses of Filter Samples Using Aerosol Mass Spectrometry. *European Aerosol Conference 2012c*. Granada, Spain, 2-7 Sept. 2012.
- FAIRMODE 2011 <http://fairmode.ew.eea.europa.eu/source-apportionment-sg2>
- Favez O, Bessagnet B, Meleux X *et al.* Caractéristiques et origines principales des épisodes de pollution aux PM₁₀ hivernaux, 2012, this issue.
- FORMES Fraction organique de l'aérosol urbain : Méthodologie d'estimations des sources. Rapport final 2010 ; 64 p. + annexes. <http://gsite.univ-provence.fr/gsite/document.php?pagendx=6809&project=lcp-ira>
- Gertler A, Kuhns H, Abu-Allaban M, *et al.* A case study of the impact of Winter road sand/salt and street sweeping on road dust re-entrainment. *Atmos. Environ.* 2006 ; 40 : 5976-85.
- Hopke *et al.* PM source apportionment and health effects: 1. Intercomparison of source apportionment results. *J. Expos. Sci. and Environ. Epid.* 2006 ; 16 : 275-86.
- Huang XF, He LY, Hu M, *et al.* Highly time-resolved chemical characterization of atmospheric submicron particles during 2008 Beijing olympic games using an Aerodyne high-resolution aerosol mass spectrometer. *Atmos. Chem. Phys.* 2010 ; 10(18) : 8933-45.
- Iinuma Y, Engling G, Puxbaum H, and 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.
- Jayne, JT, Leard DC, Zhang X *et al.* Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition. Analysis of submicron particles. *Aer. Sci. Technol.* 2000 ; 33 : 49-70.
- Lanz, VA, Prévôt AS, Alfarra MR, *et al.* Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview. *Atmos. Chem. Phys.* 2010 ; 10 : 10453-71.
- LCSQA. Évaluation de la contribution des embruns marins aux dépassements des valeurs limite fixées pour les PM₁₀ sur la station « Bons Enfants » de l'île de la Réunion. 2011 ; 9 p. + annexes. <http://www.lcsqa.org/rapport/2011/ineris/evaluation-contribution-embruns-marins-aux-depassements-valeurs-limites-fixees-p>
- Minguillon MC *et al.* Fossil versus contemporary sources of fine elemental and organic carbonaceous particulate matter during the DAURE campaign in Northeast Spain. *Atmos. Chem. Phys.* 2011 ; 11 : 12067-84.
- Mohr C, DeCarlo PF, Heringa MF, *et al.* Identification and quantification of organic aerosol from cooking and other sources in Barcelona using aerosol mass spectrometer data. *Atmos. Chem. Phys.* 2012 ; 12 : 1649-65, doi:10.5194/acp-12-1649-2012.
- Ng S *et al.* An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for routine monitoring of the composition and mass concentrations of ambient aerosol. *Aerosol Sci. Technol.* 2011 ; 45 (7) : 780-94.
- Particul'Air 2011. Rapport final sur le programme Particul'Air, 168 p. + annexes. <http://www.atmo-poitou-charentes.org/2009-2010-Particul-air-etude-de-la.html>

- Perron N, Szidat S, Fahrni S *et al.* Towards on-line ¹⁴C analysis of carbonaceous aerosol fractions. *Radiocarbon* 2010 ; 52 : 761-8.
- Piazzalunga A, Belis C, Bernardoni V, *et al.* Estimates of wood burning contribution to PM by the macro-tracer method using tailored emission factors. *Atmos. Environ.* 2011 ; 45 : 6642-9.
- Piot C. Polluants atmosphériques organiques particulaires en Rhône-Alpes : caractérisation chimique et sources d'émission. Thèse de l'université de Savoie, soutenue le 28/09/2011.
http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/66/12/84/PDF/35623_PIOT_2011_archivage.pdf
- Piot C, Besombes JL, Jaffrezo JL, *et al.* Particul'Air : étude interrégionale de la pollution particulaire en zone rurale. 2012, this issue.
- Platt S, El Haddad I, Zardini A, *et al.* Primary and secondary organic aerosol from road vehicles. *European Aerosol Conference 2012*. Granada, Spain, 2-7 Sept 2012.
- Prévôt ASH, Platt S, El Haddad I *et al.* Road vehicle primary and secondary organic aerosol. AAAR 31st Annual Conference, 8-12 October 2012, Mineapolis.
- Shi GL, Zeng F, Li X *et al.* Estimated contributions and uncertainties of PCA/MLReCMB results: Source apportionment for synthetic and ambient datasets. *Atmos. Environ.* 2011 ; 45 : 2811-9.
- Simoneit, BR, Schauer JJ, Nolte CG, *et al.* Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmos. Environ.* 1999 ; 33 : 173-82.
- Slowik JG, Vlasenko A, McGuire M *et al.* Simultaneous factor analysis of organic particle and gas mass spectra: AMS and PTR-MS measurements at an urban site. *Atmos. Chem. Phys.* 2010 ; 10 : 1969-88.
- Sun YL, Zhang Q, Schwab JJ *et al.* Characterization of the sources and processes of organic and inorganic aerosols in New York City with a high-resolution Time-of-Flight aerosol mass spectrometer. *Atmos. Chem. Phys.* 2011 ; 11 : 1581-602.
- Ulbrich I, Canagaratna MR, Ng NL *et al.* Three-dimensional factorization of size-resolved organic aerosol mass spectra from Mexico City. *Atmos. Meas. Tech.* 2012 ; 5 : 195-224, doi:10.5194/amt-5-195-2012.
- Working paper. Commission staff working paper establishing guidelines for determination of contributions from the re-suspension of particulates following winter sanding or salting of roads under the Directive 2008/50/EC on ambient air quality and cleaner air for Europe. 2011 : 19 p. + annexes.
http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/sec_2011_0207.pdf
- Zhang Q, Alfarra MR, Worsnop DR, *et al.* Deconvolution and quantification of hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols based on aerosol mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 2005 ; 39 : 4938-52, doi:10.1021/es048568l.

