

ADEME



Agence de l'Environnement  
et de la Maîtrise de l'Energie

# PARTICUL'AIR



## Etude inter-régionale de la pollution particulaire en zone rurale

-----  
**Rapport final**



**Partenaires du projet :** Air C.O.M., Air de l'Ain et des Pays de Savoie, Air Breizh, Atmo Franche-Comté, Atmo Auvergne, Atmo Poitou-Charentes, Lig'Air, LCME, LGGE, Lig'Air, LIMAIR.

**Date de rédaction :** août 2011

**Rédacteurs :** Jean-Luc Besombes (LCME), Julie Cozic (LGGE), Mario Duval (AirAPS), Agnès Hulin (Atmo Poitou-Charentes), Jean-Luc Jaffrezo (LGGE), Christelle Pakulic (Atmo Franche-Comté), Christine Piot (LGGE-LCME), Arnaud Racher (Atmo-Auvergne)





## Résumé

Le Grenelle de l'environnement a fixé des objectifs liant la qualité de l'air et le développement des énergies renouvelables : d'une part, une réduction de 30% des niveaux de particules dans l'air ambiant d'ici à 2015, d'autre part atteindre l'objectif de 20% (voire 25%) d'énergies renouvelables (énergie finale) en 2020 dans l'offre énergétique française.

La France est le premier pays consommateur de bois-énergie en Europe, essentiellement grâce au chauffage domestique qui représente une consommation annuelle de 7,3 millions de TEP. En 2007, le comité opérationnel « énergies renouvelables » du Grenelle de l'environnement, estimait qu'il conviendrait de viser un total de 7.2 Mtep de biomasse pour les secteurs collectifs et industriels. La filière bois est aujourd'hui la principale source de biomasse consommée.

Concernant la qualité de l'air, la combustion de biomasse à des fins de chauffage représente, à l'échelle nationale et selon les évaluations actuelles, 21% des émissions totales de particules PM10, 34% des PM2.5 et 66 % des HAP (source CITEPA, inventaire national 2009).

La loi-programme issue du Grenelle prévoit un volet «air» permettant de s'assurer du respect des objectifs liés à la qualité de l'air ambiant. En particulier, le projet de dispositif de lutte contre la pollution particulaire cible les 4 principaux secteurs responsables des sources d'émissions primaires (domestique, industriel, transports, agricole). Il se décline au travers d'actions concrètes, comme la réforme du crédit impôt « développement durable » visant un haut niveau de soutien (40% au lieu de 25% en 2010) pour le remplacement des appareils de chauffage anciens par des appareils beaucoup plus performants sur le plan énergétique et environnemental.

Il est important de noter que les problèmes de qualité de l'air sont souvent liés à la proximité géographique des sources d'émissions. Afin d'atteindre de façon cohérente les objectifs de qualité de l'air et développement du bois-énergie, il apparaît donc nécessaire de pouvoir quantifier localement les contributions des différentes sources, dont la combustion de biomasse et les autres sources anthropiques, sur les niveaux de particules et de HAP réellement observés.

La quantification de l'influence des sources d'émissions de particules et de HAP sur la qualité de l'air peut être abordée par une description de la composition des particules et par la recherche de traceurs de sources ou de signatures chimiques caractéristiques. La caractérisation chimique des PM s'appuie également sur la confrontation de la caractérisation obtenue en atmosphère ambiante avec celles obtenues à l'émission des principales sources, que ce soit via des données dans la littérature ou via des études spécifiques. Les études réalisées en Europe à ce jour identifient généralement quatre sources majeures pour les PM10 et PM2.5 : les transports routiers, la remise en suspension des particules du sol, les différentes sources de combustion, et les processus de formation des aérosols secondaires. A ces sources principales peuvent s'en ajouter d'autres selon les typologies des sites de mesure (embruns marins, émissions agricoles, ...). Ces différentes contributions peuvent varier fortement selon les sites étudiés.

Depuis quelques années, un certain nombre de programmes de mesure a été mené en France pour considérer la chimie des PM avec la volonté d'en déduire les origines. La majorité de ces programmes a pris place dans des zones urbaines : ESCOMPTE (Marseille), Capitoul (Toulouse), MEGAPOLI (Paris), FORMES (Grenoble et Marseille),... Certains ont été conduits dans des zones plus spécifiques (sites d'altitude via le programme d'observatoires PAES, vallées Alpines (POVA),...). Bien que quelques-uns de ces programmes aient comporté des mesures sur sites ruraux, notre connaissance des caractéristiques des PM pour ce type de milieu et de l'impact sur les teneurs atmosphériques de l'ensemble des sources diffuses de combustion de biomasse (foyers ouverts, appareils individuels

anciens (avant 2004), combustion déchets verts (jardins), écobuage, brûlage de déchets de l'industrie/artisanat local...), mais également des autres sources anthropiques reste encore très faible. La littérature (par exemple les résultats du programme FP7 CARBOSOL) donne cependant des indications intéressantes. Ainsi, il apparaît qu'en zones rurales, les particules sont issues d'un ensemble de sources diffuses appartenant à l'ensemble des sources mentionnées. Une spécificité de ce type de milieu est aussi que la part des particules liées à une combustion est fortement représentée en période hivernale par le chauffage des logements, en particulier par la combustion du bois.

Le programme Particul'Air a été proposé afin d'améliorer la connaissance des niveaux de concentrations et des sources de particules et de HAP dans ces zones rurales, encore très peu investiguées en France. Les objectifs plus spécifiques sont :

- d'une part de caractériser la pollution particulaire (niveaux, composition chimique, évolution annuelle, particularités régionales...),
- d'autre part d'étudier l'influence dans ce type de milieux des différentes sources de particules ; un intérêt particulier est porté à ce titre à l'étude des traceurs du chauffage au bois, source potentiellement importante de particules et de HAP.

In fine, les résultats ont vocation à guider au mieux les pouvoirs publics en ce qui concerne les types de zones rurales pour lesquelles des actions sur les émissions de particules et HAP sont nécessaires, et dans ce cas, sur les sources à l'origine des niveaux de polluants observés.

La méthodologie proposée présente l'intérêt de coordonner, pour la première fois, des travaux d'observation et de caractérisation de la pollution particulaire en milieu rural dans huit régions en utilisant des protocoles et des calendriers identiques. Cette coordination, assurée par l'ADEME, a été permise par le travail commun sur l'ensemble des étapes du projet de 8 AASQA (Airbreizh, Airaps, Aircom, Atmo Auvergne, Atmo Franche-Comté, Atmo Poitou-Charentes, Lig'Air, Limair) et de deux laboratoires de recherche (LCME et LGGE). En particulier, cette large collaboration inter-AASQA a permis de prendre en compte un nombre important de sites de mesure, assurant à travers le nombre des campagnes et la diversité des sites la représentativité de l'étude.

Les sites de mesures ont été choisis selon des critères communs sur 9 communes rurales allant de l'ouest à l'est de la France. Ils ont fait l'objet de mesures horaires de particules et de 10 campagnes de 7 prélèvements journaliers menées simultanément sur les neufs sites de mars 2009 à février 2010. La diversité des analyses réalisées permet la caractérisation chimique des particules et l'étude des sources.

La base de données constituée des mesures réalisées présente une ampleur extrêmement importante, portant sur l'analyse de plus de 900 filtres ; elle est à ce jour l'une des bases européennes de ce type les plus conséquentes. Elle a permis de conduire des études basées sur l'approche Chemical Mass Balance (CMB) sur une partie des campagnes, afin de proposer des quantifications de l'influence des différentes sources sur les concentrations en particules.

Des travaux complémentaires de caractérisation des sites de prélèvement ont également été menés, avec entre autres la réalisation d'une enquête sur les pratiques de chauffage résidentiel sur les communes de l'étude. A partir des résultats de l'enquête et de statistiques locales, un inventaire d'émissions de particules, spécifique à l'étude, a été élaboré sur les neuf communes concernées. L'inventaire d'émission a montré l'importance sur ces communes des émissions du secteur agricole pour les particules les plus grosses, et celui du chauffage au bois pour les particules les plus fines. La part du bois consommé en appoint a été précisément définie ici grâce aux enquêtes locales ; sa prise en compte double en moyenne les quantités de bois consommées, faisant ressortir les lacunes qui peuvent exister sur les inventaires qui ne prennent pas ou mal en compte cette source souvent

difficile à estimer. L'enquête locale a également permis d'identifier le type d'appareil utilisé et la qualité du combustible.

Les mesures des polluants réglementés (PM10, PM2.5, Benzo(a)Pyrène et métaux lourds) montrent que les concentrations ne sont généralement sans doute pas problématiques au regard des normes, sauf sur le site de Lescheraines localisé en fond de vallée en région Rhône-Alpes, tant pour les particules que pour le Benzo(a)pyrène. L'étude des profils verticaux de température sortis de Arome<sup>1</sup> met bien en évidence l'influence possible des inversions de température à Lescheraines dans le cas d'épisodes de particules et Benzo(a)Pyrène. Les mesures chimiques montrent que la matière organique est en moyenne quasi systématiquement la composante majeure et sa part augmente assez nettement en hiver surtout sur les sites « influencés ». Par contre, on observe systématiquement une très large augmentation des ions nitrate, ammonium, et sulfate pendant les épisodes de fortes concentrations de PM10. Seul Lescheraines se distingue, avec une très nette augmentation de la fraction de matière organique lors de tels épisodes. De forts couplages ont été observés avec les paramètres météorologiques, avec un large impact de la température sur les concentrations des ions nitrate, ammonium (et sulfate dans une moindre mesure) ou sur les concentrations de lévoglucosan.

Bien que la comparaison à la réglementation européenne ne soit pas possible compte tenu d'une représentativité temporelle des mesures non conforme à ce qu'imposent les directives européennes, on observe que :

- la mesure des particules et du BaP indique qu'il n'y a pas de problématique de pollution d'ampleur nationale en zone rurale liée à l'utilisation du bois comme source d'énergie, puisque pratiquement tous les sites respectent les valeurs réglementaires définies, à l'exception de Lescheraines (Rhône-Alpes).

- il paraît en revanche quasiment improbable que ce dernier site respecte la valeur cible pour le BaP, tant les niveaux de concentrations peuvent être élevés. La caractérisation chimique des particules sur Lescheraines indique en l'état que la combustion du bois est la principale source des émissions mais n'a pas permis de définir la part de responsabilité entre le secteur industriel et domestique (notamment le chauffage au bois et le brûlage de déchets par l'artisanat et les populations locales).

Ce cas de Lescheraines met en exergue la nécessité de mieux connaître la situation des "petits émetteurs" industriels, nombreux et disséminés sur le territoire, vis-à-vis du contexte réglementaire des émissions ou en vue d'une action des pouvoirs publics plus ciblée.

A ce titre, la représentativité de ce site par rapport aux sites de fond de vallée est une question qui reste ouverte.

Le nombre et la répartition des sites permettent de faire apparaître des phénomènes de grande échelle tels que des épisodes très corrélés entre les sites pour les nitrates, sulfate et ammonium, l'augmentation des concentrations de EC et OC d'Ouest en Est ou à contrario, la diminution spectaculaire des concentrations des espèces marines selon un transect ouest-est.

Des outils ont été mis en œuvre pour tenter de déterminer les contributions des sources primaires à la constitution des PM10 à travers des approches de type « CARA » puis CMB. Ils ont permis de montrer que la part des sels marins représente de 1 à 16% de la masse des PM10, avec une forte décroissance d'ouest en est. Les estimations de la part crustale sont différentes selon la méthodologie employée ; elle est en moyenne de 4% de la masse des PM10 avec la méthode basée sur les concentrations de calcium soluble et de 15% avec celle basée sur les métaux. Pour tous les sites, l'influence de la combustion de biomasse est très supérieure à celle des sources véhiculaires dans l'apport de matière organique; en revanche la source véhiculaire est très dominante pour la

<sup>1</sup> Application de la Recherche à l'Opérationnel à Mésoéchelle, Modèle prévisionniste de Météo-France sur une maille de 2,5 km

contribution en EC. Ces résultats sont confirmés par la mise en œuvre d'une approche qualitative ratio/ratio, réalisée à partir des HAP et hopanes normalisés par l'EC. Enfin, l'approche CMB mise en œuvre à partir des méthodologies développées dans le programme FORMES, a permis d'élargir et d'affiner le panel des sources étudiées. Les contributions de ces sources sont variables suivant les campagnes et les sites, mais on retiendra que les sources primaires anthropiques telles que la combustion de biomasse et les émissions véhiculaires peuvent contribuer assez fortement aux niveaux moyens des concentrations des PM.

Une partie du travail a consisté à étudier plus en détails une quinzaine d'épisodes spécifiques, choisis généralement sur la base des valeurs de PM10. Beaucoup de ces épisodes se révèlent être associés à des origines marines ou encore caractérisés par de fortes concentrations d'espèces ioniques secondaires (nitrate, sulfate, ammonium). D'autres sont liés à des augmentations de la part de matière organique, dont la plupart présente des caractéristiques typiques liées à des processus de vieillissement. Cependant l'étude de la matière organique a permis de mettre en évidence l'influence de phénomènes locaux sur l'avènement de certains de ces épisodes.

Finalement, de nombreuses pistes sont proposées pour une valorisation plus complète du très gros travail effectué. Ces pistes incluent des actions en relation avec les inventaires d'émissions, des propositions pour une exploitation plus poussée de la base de données actuelle (travaux sur les métaux, travail statistique plus précis, ...), des développements de la quantification d'autres traceurs organiques dans les analyses acquises, ou des activités pour mieux caractériser l'influence de la météorologie (via des études de rétrotrajectoires ou de couche d'inversion). Un autre volet de propositions concerne la valorisation de cette base de données en liaison avec des travaux de modélisation déterministe, et ces actions semblent particulièrement pertinentes eu égard au jeu de données disponibles et aux informations qui ont été mises en avant par l'étude actuelle. Une série de propositions est liée à la valorisation scientifique du travail, qui semble indispensable dans le contexte européen. Finalement quelques pistes sont dégagées montrant l'intérêt que pourraient avoir de nouvelles campagnes de mesure, avec des objectifs spécifiques déduits des constatations de ce travail.

## Sommaire

<b>I. Introduction</b>	<b>11</b>
<b>II. Objectifs spécifiques de l'étude</b>	<b>13</b>
<b>III. Méthodologie</b>	<b>14</b>
<b>3.1 Description des campagnes et des sites</b>	<b>14</b>
3.1.1 Description des sites	14
3.1.2 Description des campagnes	16
3.1.3 Description des sites d'acquisition de données météorologiques	18
<b>3.2 Protocoles analytiques et blancs de filtres</b>	<b>19</b>
<b>3.3 Base de données</b>	<b>20</b>
<b>IV. Inventaire des émissions de particules</b>	<b>21</b>
<b>4.1 Les inventaires d'émissions départementaux du CITEPA</b>	<b>21</b>
4.1.1 Résultats généraux	21
4.1.2 Résultats par granulométrie	22
<b>4.2 Les inventaires d'émissions communaux</b>	<b>23</b>
4.2.1 Le secteur résidentiel	23
4.2.2 Le secteur des transports routiers	28
4.2.3 Le secteur agricole	29
4.2.4 Le secteur industriel	30
4.2.5 Résultats compilés des inventaires communaux	32
<b>V. Présentation générale des résultats</b>	<b>37</b>
<b>5.1 Représentativité des conditions météorologiques</b>	<b>37</b>
5.1.1 Météorologie des périodes de campagne	37
5.1.2 Représentativité de ces conditions météorologiques de campagne	38
<b>5.2 Evolutions des concentrations massiques des PM</b>	<b>42</b>
5.2.1 Description des mesures de masse PM10	42
5.2.2 Description des mesures de masse PM2.5	46
5.2.3 Représentativité régionale des sites Particul'Air	47
5.2.4 Mesure des distributions en taille sur Nanteuil en Vallée	50
<b>5.3 Caractérisation chimique des PM (espèces majeures)</b>	<b>53</b>
5.3.1 Comparaison des concentrations des espèces majeures au bilan de masse avec les données de la littérature	53
5.3.2 Comparaison par rapport aux normes (Benzo(a)Pyrène)	55
5.3.3 Evolutions des concentrations pour les espèces majeures	57
5.3.4 Equilibres ioniques entre certaines espèces majeures	63
5.3.5 Bilan de masse des PM10	64
5.3.6 Influence des paramètres météorologiques sur les concentrations	71
5.3.7 Synthèse de la Caractérisation chimique des PM (espèces majeures)	80
<b>5.4 Evolution des concentrations pour les espèces mineures</b>	<b>81</b>
5.4.1 Evolutions des concentrations des métaux	81
5.4.2 Evolution des concentrations des hopanes	85
5.4.3 Profil chimique moyen de l'organique par site	87
5.4.4 Mesures de concentrations de dioxines	91
<b>5.5 Etudes statistiques générales</b>	<b>94</b>
5.5.1 Analyses en Composantes Principales (ACP)	94
5.5.2 Régressions linéaires multiples	98

<b>5.6</b>	<b>Synthèse sur la présentation générale des résultats</b>	<b>102</b>
<b>VI.</b>	<b>Détermination et impacts des sources</b>	<b>104</b>
<b>6.1</b>	<b>Etude de source par approche monotracteur</b>	<b>104</b>
6.1.1	Source marine	104
6.1.2	Estimation de la contribution crustale	106
6.1.3	Les sources « combustion de biomasse » et « véhiculaire »	109
6.1.4	Vision des sources de combustion avec des approches ratio-ratio	114
<b>6.2</b>	<b>Détermination des sources par analyse CMB</b>	<b>118</b>
6.2.1	Principe du CMB	118
6.2.2	Choix des traceurs et des profils de sources	119
6.2.3	Application du CMB aux sites Particul' Air	120
<b>VII.</b>	<b>Considérations sur des épisodes spécifiques</b>	<b>127</b>
<b>7.1</b>	<b>Situations sur le site de Lescheraines</b>	<b>128</b>
<b>7.2</b>	<b>Campagne C5 : Episode « nitrate d'ammonium » Les Martres de Veyres (63) et Eymoutiers (87)</b>	<b>130</b>
<b>7.3</b>	<b>Campagne C6</b>	<b>132</b>
7.3.1	Episode de Nanteuil en vallée (16)	132
7.3.2	Episode marin : Guipry (56), Sarzeau (35)	134
<b>7.4</b>	<b>Campagne C8</b>	<b>136</b>
7.4.1	Episode « nitrate d'ammonium + sulfate » : Guipry (56), Sarzeau (35), la Coulonche (61), Maîche (25)	136
7.4.2	Episode « Sulfate » à Nanteuil en vallée (17), Les Martres de Veyre (63) et Eymoutiers (87).	138
7.4.3	Episode « organique » à Verneuil	141
<b>7.5</b>	<b>Campagne C9</b>	<b>143</b>
7.5.1	Episode du 11/02/2010 : Maîche (25) et Verneuil (18)	143
7.5.2	Episode du 05/02/2010 : La Coulonche	145
<b>7.6</b>	<b>Conclusions sur les études d'épisodes spécifiques :</b>	<b>146</b>
<b>VIII.</b>	<b>Valorisations possibles</b>	<b>147</b>
<b>8.1</b>	<b>Travaux de valorisation sur les inventaires d'émissions</b>	<b>147</b>
<b>8.2</b>	<b>Continuation de l'exploitation</b>	<b>148</b>
<b>8.3</b>	<b>Valorisation scientifique</b>	<b>149</b>
<b>8.4</b>	<b>Valorisation future de la base de données</b>	<b>149</b>
<b>8.5</b>	<b>Propositions de mesures complémentaires</b>	<b>150</b>
<b>8.6</b>	<b>Autres campagnes et valorisation dans un cadre national</b>	<b>151</b>
<b>IX.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>152</b>
<b>X.</b>	<b>Discussion</b>	<b>156</b>

## Liste des annexes

Annexe 1 : Caractéristiques détaillées des sites

Annexe 2 : Mode opératoire

Annexe 3 : Protocoles analytiques

Annexe 4 : Valeurs des blancs de terrain des filtres

Annexe 5 : Inventaires d'émissions

Annexe 6 : Enquête IPSOS

Annexe 7 : Utilisation des boxplots

Annexe 8 : Comparaison des max horaires journaliers entre sites Particul'Air et sites urbains proches

Annexe 9 : Impact des conditions climatiques sur la granulométrie des particules (mesure par GRIMM)

Annexe 10 : Corrélations entre la granulométrie des particules (mesure par GRIMM) et les concentrations de quelques composés

Annexe 11 : Evolutions temporelles des espèces majoritaires

Annexe 12 : Corrélations et équilibres ioniques

Annexe 13 : Evolution de l'absorbance de l'EC

Annexe 14 : Coefficients et profils de sources utilisés pour les bilans de masse

Annexe 15 : Bilans de masse journaliers

Annexe 16 : Figures des liens entre données météo et concentrations

Annexe 17 : Couche limite à Lescheraines

Annexe 18 : Autres métaux en trace

Annexe 19 : Evolutions des concentrations des phtalates.

Annexe 20 : Mesures de la fraction soluble de OC et des HULIS à La Coulonche

Annexe 21 : Recherche des pesticides

Annexe 22 : Résultats détaillés des analyses CMB

Annexe 23 : conditions météorologiques campagnes par campagne

Annexe 24 : Rétrotrajectoires des masses d'air sur les épisodes

Annexe 25 : Sur les documents produits et gestion du site (tableaux des différentes réunions, liens des différents rapports...)

## Glossaire

AASQA : Association Agréés de Surveillance de la Qualité de l'Air

AROME : Application de la Recherche à l'Opérationnel à Mésoéchelle

BaP : Benzo(a)Pyrène

CARA : CARActérisation chimiques des particules

CMB : Chemical Mass Balance

Combustion de biomasse : dans ce rapport on parle de combustion de biomasse : cette dernière ne se rapporte pas uniquement à la combustion du bois, mais comprend également toute forme de combustion de matière organique (déchets organiques, déchets verts,...)

DJU : Degré Jours Unifié

EC : Elemental Carbon (masse du carbone contenue dans la matière carbone non fonctionnalisée)

Fraction « combustion de biomasse » : fraction de l'aérosol potentiellement issue de toutes les combustions de biomasse

HAP : Hydrocarbures Aromatiques polycycliques

nss : non sea salt (hors sels marins)

OC : Organic Carbon (masse de carbone contenue dans la matière carbonée fonctionnalisée)

OM : Organic Matter (masse de la matière carbonée fonctionnalisée)

PM ou TSP : particules totales en suspension

PM10 : particules en suspension de moins de 10 µm de diamètre

PM10NC : PM10 non ajustées (mesure TEOM50)

PM2.5 : particules en suspension de moins de 2.5 µm de diamètre

## I. INTRODUCTION

La France est le premier pays consommateur de bois-énergie en Europe, essentiellement grâce au chauffage domestique qui représente une consommation annuelle de 7,3 millions de TEP. En 2007, le comité opérationnel « énergies renouvelables » du Grenelle de l'environnement, estimait qu'il conviendrait de viser un total de 7.2 Mtep de biomasse pour les secteurs collectifs et industriels. La filière bois est aujourd'hui de très loin la principale source de biomasse consommée.

Concernant la qualité de l'air, la combustion de biomasse à des fins de chauffage représente, à l'échelle nationale et selon les évaluations actuelles, 21% des émissions totales de particules PM10, 34% des PM2.5 et 66 % des HAP (source CITEPA, inventaire national 2009).

La loi-programme issue du Grenelle prévoit un volet « air » permettant de s'assurer du respect des objectifs liés à la qualité de l'air ambiant. En particulier, le projet de dispositif de lutte contre la pollution particulaire cible les 4 principaux secteurs responsables des sources d'émissions primaires (domestique, industriel, transports, agricole). Il se décline au travers d'actions concrètes, comme la réforme du crédit impôt « développement durable » visant un haut niveau de soutien (40% au lieu de 25% en 2010) pour le remplacement des appareils de chauffage anciens par des appareils beaucoup plus performants sur le plan énergétique et environnemental.

Il est important de noter que les problèmes de qualité de l'air sont souvent liés à la proximité géographique des sources d'émissions. Afin d'atteindre de façon cohérente les objectifs qualité de l'air et développement du bois-énergie, il apparaît donc nécessaire de pouvoir quantifier localement les contributions des différentes sources, dont la combustion de biomasse et les autres sources anthropiques, sur les niveaux de particules et de HAP réellement observés.

La quantification de l'influence des sources d'émissions de particules et HAP sur la qualité de l'air peut être abordée par une description de la composition des particules et par la recherche de traceurs de sources ou de signatures chimiques caractéristiques. La caractérisation chimique des PM s'appuie également sur la confrontation de la caractérisation obtenue en atmosphère ambiante avec celles obtenues à l'émission des principales sources, que ce soit via des données dans la littérature ou via des études spécifiques. Les études réalisées en Europe à ce jour identifient généralement quatre sources majeures pour les PM10 et PM2.5 : les transports routiers, la remise en suspension des particules du sol, les différentes sources de combustion, et les processus de formation des aérosols secondaires ( $\text{SO}_4^{2-}$  /  $\text{NO}_3^-$  /  $\text{NH}_4^+$  / matière organique secondaire). A ces sources principales peuvent s'en ajouter d'autres selon les typologies des sites de mesure (embruns marins, émissions agricoles, ...). Ces différentes contributions peuvent varier fortement selon les sites étudiés.

Depuis quelques années, un certain nombre de programmes de mesure a été mené en France pour considérer la chimie des PM avec la volonté d'en déduire les origines. La majorité de ces programmes a pris place dans des zones urbaines : ESCOMPTE (Marseille), Capitoul (Toulouse), MEGAPOLI (Paris), FORMES (Grenoble et Marseille),... Certains ont été conduits dans des zones plus spécifiques (sites d'altitude via le programme d'observatoires PAES, vallées Alpines (POVA),...). Bien que quelques-uns de ces programmes aient comporté des mesures sur sites ruraux, notre connaissance des caractéristiques des PM pour ce type de milieu et de l'impact sur les teneurs atmosphériques de l'ensemble des sources diffuses (appareils individuels, foyers ouverts, appareils individuels anciens (avant 2004), combustion déchets verts (jardins), écobuage...) reste encore très faible. La littérature (par exemple les résultats du programme FP7 CARBOSOL) donne cependant des indications intéressantes. Ainsi, il apparaît qu'en zones rurales, les particules sont issues d'un ensemble de sources diffuses appartenant à l'ensemble des sources mentionnées. Une spécificité de ce type de milieu est aussi que la part des particules liées à une combustion est fortement représentée en période hivernale par le chauffage des logements, en particulier par la combustion du bois.

Le programme Particul’Air a été proposé afin d’améliorer la connaissance des niveaux de concentrations et des sources de particules et des HAP dans ces zones rurales, encore très peu investiguées en France. En pratique, l’objectif est d’identifier des types de zones rurales pour lesquelles des actions sur les sources de particules et HAP sont nécessaires afin d’améliorer la qualité de l’air, et guider au mieux les pouvoirs publics sur l’ensemble des sources à l’origine des niveaux de polluants observés.

Ce rapport présente les résultats de l’étude Particul’air menée de 2009 à 2010 sur neuf communes réparties sur huit régions de la métropole ; il contient la description des campagnes de mesures, la présentation de l’inventaire communale des émissions réalisé spécifiquement pour l’étude, les résultats des campagnes de mesures et leur exploitation portant notamment sur la recherche des sources. Un paragraphe « discussion » au format question/réponse est disponible à la fin du rapport pour faciliter la lecture et répondre succinctement aux principales interrogations qui ont été à l’origine de l’étude.

## II. OBJECTIFS SPECIFIQUES DE L'ETUDE

Cette étude a pour objectif général d'améliorer les connaissances sur les niveaux et compositions de particules dans l'air liées à l'ensemble des sources diffuses potentiellement présentes en zone rurale. Les objectifs plus spécifiques sont :

- **d'une part de caractériser la pollution particulaire (niveaux, composition chimique, évolution annuelle, particularités régionales...),**
- **et d'autre part d'étudier, à travers la recherche de traceurs, l'influence dans ce genre de milieux des différentes sources de particules ; un intérêt particulier est porté à ce titre à l'étude des traceurs de la combustion de biomasse (dont le chauffage au bois), source potentiellement importante de particules et de HAP.**

Des travaux complémentaires de caractérisation des sites de prélèvement ont également été menés, à travers entre autres la réalisation d'une enquête sur les pratiques de chauffage résidentiel des communes de l'étude. A partir des résultats de l'enquête et de statistiques locales, un inventaire d'émissions de particules, spécifique à l'étude, a été élaboré sur les neuf communes concernées.

L'étude vise à permettre, à travers une meilleure connaissance des niveaux et des sources d'émissions rurales, d'améliorer la surveillance de la pollution particulaire, l'interprétation des valeurs mesurées, l'attribution des épisodes de pollution, et éventuellement d'alimenter des travaux de modélisation utilisant des modèles déterministes de type Chimère.

## III. METHODOLOGIE

Dans cette partie, nous présentons les moyens mis en œuvre au cours de l'étude, incluant une description des campagnes, des moyens et types de mesures mis en place, ainsi que de la base de données qui en résulte.

### 3.1 Description des campagnes et des sites

#### 3.1.1 Description des sites

Un travail collaboratif de grande ampleur a été mené par huit AASQA afin d'assurer pendant près de cinq mois cumulés la simultanéité des mesures sur 9 sites répartis de l'ouest à l'est de l'hexagone. Au final, les sites retenus pour l'étude sont représentatifs de la diversité des campagnes françaises, puisque l'on va de la façade Atlantique (Basse Normandie, Bretagne, Poitou-Charentes) aux Alpes en passant par la Franche Comté, l'Auvergne, le Limousin ou le Centre. Cet ensemble de régions propose une grande diversité sur le plan du climat, des pratiques locales, des activités rurales, du relief et donc potentiellement sur la répartition des sources d'émissions et de la nature des particules (embruns, remise en suspension des poussières des sols, combustion...).

Les sites de prélèvements se répartissent en 3 sites de fond, dont une station Mera<sup>2</sup> et deux stations IV<sup>ème</sup> directive fille<sup>3</sup>, et 6 sites ruraux qualifiés dans l'étude de «sites exposés» car situés au cœur de villages et donc directement sous l'influence d'émissions locales (à contrario les sites de fond sont plus retirés des lieux de vie). Ces 6 « sites exposés » ont été choisis selon les critères communs suivants :

- Commune rurale inférieure à 7000 habitants,
- Absence de grandes sources industrielles à proximité,
- Absence de grands axes de circulation à proximité,
- Importance estimée du chauffage au bois résidentiel.

<sup>2</sup> Le programme national Mera (Mesure des retombées atmosphériques) vise à étudier la qualité de l'air dans les zones éloignées de toute source humaine de pollution : retombées acides, transports de polluants à longue distance et pollution photochimique. Il a été engagé par le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement et répond aux engagements pris par la France sur le plan international dans le cadre de la convention de Genève sur le transport des polluants à longue distance.

<sup>3</sup> Stations IVème directive fille : sites qui doivent être mis en œuvre dans le cadre de la directive 2004/107/CE pour le suivi des niveaux de fonds en HAP et métaux et ceci indépendamment des niveaux de concentration observés.

AASQA	Région	Type de site	Commune
Air C.O.M.	Basse Normandie	MERA	La Coulonche (61)
Air de l'Ain et des Pays de Savoie	Rhône-Alpes	Rural exposé	Lescheraines (73)
Air Breizh	Bretagne	Site IV <sup>ème</sup> Directive	Guipry (35)
		Rural exposé	Sarzeau (56)
Atmo Franche-Comté	Franche-Comté	Rural exposé	Maïche (25)
Atmo Auvergne	Auvergne	Rural exposé	Les Martres de Veyre (63)
Lig'Air	Centre	Site IV <sup>ème</sup> Directive	Verneuil (18)
Atmo Poitou-Charentes	Poitou-Charentes	Rural exposé	Nanteuil en Vallée (16)
LimAir	Limousin	Rural exposé	Eymoutiers (87)

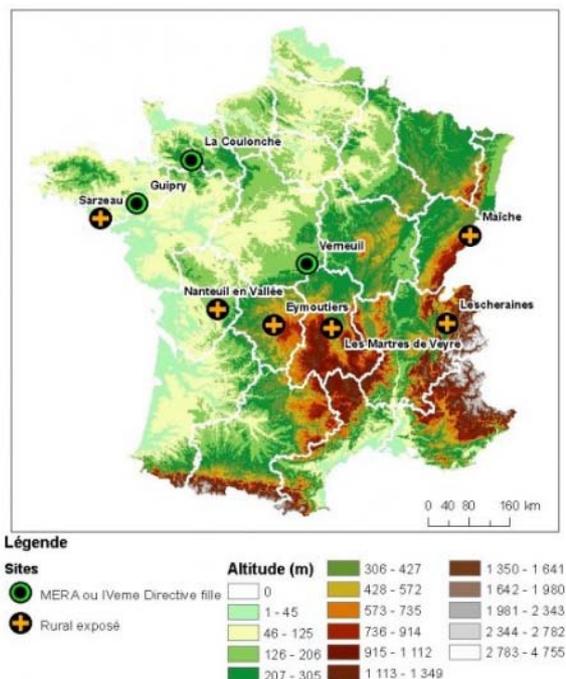


Figure 1 : Carte de France des sites de prélèvement avec fond relief (BD ALTI, IGN)

Les sites ont été instrumentés spécifiquement pour cette étude à l'exception des sites de fond qui sont instrumentés depuis plusieurs années. La comparaison des sites exposés aux sites de fond doit permettre de quantifier l'impact des pratiques locales. Le Tableau 1 résume quelques données permettant de faire ressortir les spécificités de chaque site, tandis que l'Annexe 1 reprend un ensemble d'informations plus conséquent.

Site	Densité (hab/Km <sup>2</sup> )	Variation d'altitude dans un rayon de 5 Kms	Cumul annuel des DJU <sup>4</sup>	Particularités dans l'occupation des sols
La Coulonche (61)	44.3	137	2881	Prairies – 55%
Verneuil (18)	7.8	35	2369	Forêts - 57%
Lescheraines (73)	38	1048	3272	Forêts – 58%
Eymoutiers (87)	29	310	2610	Forêts – 52%
Les Martres de Veyre (63)	310	459	2424	Terres arables – 36%
Nanteuil en Vallée (16)	18.7	136	2128	Terres arables – 63%
Guipry (35)	77	49	2235	Terres arables – 55%
Sarzeau (56)	74	41	2126	Zones humides maritimes – 28%
Maïche_(25)	105	594	3798	Forêts – 55%

Tableau 1 : Caractéristiques générales des sites

Bien entendu, chaque paramètre se regarde en comparant entre elles les valeurs des différents sites. Les grandes lignes suivantes peuvent ainsi être mises en avant :

- D'un point de vue météorologique, le DJU indique que les sites de Lescheraines et Maïche sont plus à même d'enregistrer des conditions hivernales propices à une surconsommation d'énergie pour le chauffage des bâtiments, en comparaison des autres sites, et donc l'enregistrement de concentrations en poussières potentiellement plus élevées,

<sup>4</sup> DJU : Degré Jours Unifié. Plus le chiffre est élevé, plus cela caractérise la rigueur d'un hiver

- Le site des Martres de Veyre montre une densité de population largement supérieure à celle des autres sites, suivi par Maîche, Guipry et Sarzeau dans une moindre mesure. Pour ces sites, l'impact des émissions anthropiques (chauffage, déplacements) devrait se faire plus ressentir,
- Concernant l'occupation du sol, Verneuil, Lescheraines, Eymoutiers et Maîche sont dominés à plus de 50% par la forêt. Compte tenu de la montée en puissance de « l'industrie du bois » ces dernières années, les activités relatives à cette filière peuvent être prédominantes. Ce type d'entreprise est susceptible d'utiliser des résidus de production pour chauffer les locaux,
- Enfin, la topographie indique des contraintes fortes de dispersion des masses d'air pour le site de Lescheraines qui se situe dans une cuvette particulièrement encaissée au regard des autres sites. Dans une moindre mesure, Maîche, Eymoutiers, et les Martres de Veyre sont susceptibles d'enregistrer également des conditions propices à la stagnation de la pollution compte tenu de leur topographie.

### 3.1.2 Description des campagnes

Les dates de campagnes ont été définies afin de pouvoir observer la variabilité inhérente aux différentes saisons. Elles ont été malgré tout concentrées sur les périodes hivernales qui sont plus propices à l'observation de concentrations importantes en poussières compte tenu des émissions plus fortes (présence du chauffage notamment) et des conditions climatiques plus défavorables à la dispersion des masses d'air. Selon les polluants, les données recueillies l'ont été sur un pas de temps horaire, journalier, hebdomadaire voire bimensuel, et le nombre d'analyses a également été spécifique aux espèces recherchées. Au final, le calendrier des campagnes est présenté dans le Tableau 2 suivant. Une première campagne estivale C2 (nommée C2a et réalisée au mois de juillet) à été répétée (campagne C2b, au mois d'août) compte tenu d'un trop grand nombre de dysfonctionnements des préleveurs DA80 sur l'ensemble des sites. Certaines des données de la C2a seront quand même utilisées dans la suite de ce rapport, même si l'ensemble des données de chimie des PM fait référence à la C2b.

Polluant	Caractéristiques	13 au	01 au	12 au	16 au	20/11 au	01/01 au
		26/03/09	14/07/09	25/08/09	29/09/09	31/12/09	18/02/10
		C1	C2a	C2b	C3	C4 à C6	C7 à C9
HAP OC/EC Lévoglucosan Espèces ioniques	Durée prélèvement	Jour du 13 au 19	Jour du 01 au 07	Jour du 12 au 18	Jour du 16 au 22	Jour du 20 au 26/11 et du 18 au 31/12	Jour du 15 au 28/01 et du 5 au 11/2
	Nombre d'analyse/site	7	7	7	7	21	21
Métaux lourds	Durée prélèvement	Jour du 13 au 19	Jour du 01 au 07	Jour du 12 au 18	Jour du 16 au 22	Jour du 20 au 26/11 et du 18 au 30/12	Jour du 15 au 28/01 et du 5 au 11/2
	Nombre d'analyse/site	1	1	1	1	3	3
PM10 PM2.5	Durée des mesures	Donnés horaires sur toutes les périodes mais quelques pertes de données en fonction des problèmes appareils rencontrés					
Spéciation de la Matière Organique	Durée prélèvement	Pas de mesure				La totalité des échantillons des campagnes C5 à C9	
	Nombre d'analyse/site					63	

Dioxines et furanes sur Maïche	Durée prélèvement	2 mois de mars 2009 à Février 2010				
	Nombre d'analyse	6				
Compteur optique de particules sur Nanteuil	Durée mesures	2 semaines	2 semaines	2 semaines	2 semaines	Horaire sur toute la période

**Tableau 2 : Calendrier des campagnes et des mesures**

Un mode opératoire commun a été rédigé dans le cadre de l'étude (cf. Annexe 2) pour assurer la cohérence des pratiques, depuis les étapes de conditionnement jusqu'à l'envoi des filtres, mais également afin de permettre la mesure en simultanée sur les neuf sites comme le prévoyait le cahier des charges.

### **PM10 et PM2.5**

Les mesures de PM10 et PM2,5 sont réalisées à l'aide de deux analyseurs de type TEOM (pesée de la masse par une micro-balance à variations de fréquences). Afin de prendre en compte la partie volatile des poussières, deux solutions différentes ont été mises en œuvre selon les sites :

- Utilisation d'un module FDMS,
- Correction des mesures par application d'un coefficient issu d'une station dite de référence choisie par l'AASQA gestionnaire du site.

Le Tableau 3 regroupe la typologie des mesures mises en œuvre sur les différents sites.

Site	Mesure PM10	Mesure PM2.5
La Coulonche	TEOM /FDMS	TEOM /FDMS
Eymoutiers	TEOM50	TEOM50
Guipry	TEOM50	TEOM50
Lescheraines	TEOM /FDMS	TEOM /FDMS
Maïche	TEOM /FDMS	TEOM50
Les Martres	TEOM50	TEOM50
Nanteuil	TEOM50	TEOM50
Sarzeau	TEOM50	TEOM50
Verneuil	avant le 14/12/2009 : TEOM50	avant le 14/12/2009 : TEOM50
	Après le 14/12/2009 : TEOM /FDMS	Après le 14/12/2009 : TEOM /FDMS

**Tableau 3 : Typologie des prélèvements des PM**

### **Etude granulométrique des particules**

Ces mesures sont faites à l'aide d'un compteur optique sur Nanteuil en Vallée. Le modèle utilisé est un spectromètre à 31 canaux de type Grimm. Il permet de faire la mesure de la concentration en nombre en fonction de la taille des particules. Seul le site de Nanteuil en Vallée (Poitou-Charentes) a été équipé avec ce type de mesure.

### **HAP, Lévo-glucosan, OC/EC, espèces ioniques et métaux lourds**

Les HAP, lévoglucosan, OC/EC, espèces ioniques et métaux lourds sont prélevés sur un même filtre à l'aide d'un préleveur de type DA80 à l'échelle journalière (débit de 30m<sup>3</sup>/h). Les filtres sont divisés avant les différentes analyses, assurées par les laboratoires LCME (Chambéry) et LGGE (Grenoble).

### **Hopanes, stéranes, alcanes lourds et quelques autres composés organiques**

Au cours du programme, des mesures additionnelles ont été budgétisées afin de pouvoir mieux quantifier les différentes sources et réaliser une analyse de type CMB décrite dans le chapitre

VI. Des techniques pour l'identification et la quantification d'un grand nombre d'espèces organiques représentant plusieurs familles chimiques ont donc été mises en œuvre au cours des dernières campagnes (C5- C9) en utilisant le filtre issu du prélèvement via le DA80.

### **Dioxines et Furannes dans les retombées atmosphériques**

Les prélèvements de dioxines et furannes ont été réalisés sur le site de Maiche à l'aide de jauges de sédimentation de type jauge Owen. La jauge, exposée tout au long de l'année, a été remplacée tous les deux mois pour analyse, ce qui représente en tout 6 prélèvements et analyses sur l'année. Les analyses ont été réalisées par le laboratoire Micropolluants Technologie SA (Thionville).

#### **3.1.3 Description des sites d'acquisition de données météorologiques**

Des données météorologiques locales de base (température, humidité, vitesse et direction du vent) ont été collectées afin de caractériser les journées de prélèvement. Ces données météorologiques proviennent des stations les plus proches des sites étudiées. Ainsi, les stations utilisées sont présentées dans le Tableau 4 suivant.

La représentativité des stations utilisées pour l'exploitation des données météorologiques est bonne sur l'ensemble des sites et même excellente lorsqu'elles sont directement présentes sur le site de l'étude (comme c'est le cas pour Eymoutiers (87), Lescheraines (73), La Coulonche (14) et Maiche (25)).

Site de l'étude	Station météorologique	Observation	Représentativité
Eymoutiers (87)	Eymoutiers (Météo-France)	Même site pour tous les paramètres	😊
Lescheraines (73)	Lescheraines Vents : Données Air-APS Autres paramètres : Météo France	Même site pour les vents et station météo à 400 m du site de mesure pour les autres paramètres	😊
Maiche (25)	Maiche (Météo-France)	Même site pour tous les paramètres	😊
La Coulonche (61)	La Coulonche (données Air COM) Flers pour la caractérisation des sites (Météo-France)	Même site pour tous les paramètres	😊
Nanteuil en Vallée (16)	Civray (Météo-France)	Les différences d'altitude sont faibles et les stations sont proches, distantes de moins de 20 km.	😐
Sarzeau (56)	Sarzeau (Météo-France) Vannes Séné pour le vent (Météo-France)		
Les Martres-de-Veyre (63)	Aulnat (Météo-France)		
Guipry (35)	Noé Blanche (Météo-France)	Les différences d'altitude sont plus élevées malgré leurs proximités géographiques (moins de 20 km)	😐
Verneuil (18)	Bourges (Météo-France)	Les sites sont distants de 30 km mais les différences d'altitudes sont faibles et le relief est « plat », sans influence côtière.	😐

Légende : 😊 = très bonne 😐 = bonne

**Tableau 4 : Localisations et caractéristiques des sites météo**

### 3.2 Protocoles analytiques et blancs de filtres

Les prélèvements journaliers sur filtres collectés avec les DA80 sont analysés par différentes techniques afin d'obtenir une large spéciation chimique de l'aérosol. Cette spéciation est réalisée dans le but de quantifier les espèces majoritaires au bilan de masse, et un grand nombre de traceurs et indicateurs de sources d'émissions. Une brève description des protocoles analytiques est présentée ci-dessous et des informations supplémentaires se trouvent en Annexe 3.

L'ensemble du protocole analytique est conduit sur chaque filtre, préalablement poinçonné afin d'obtenir des aliquotes de surfaces adaptées à chacune des analyses. Ces analyses comprennent :

- L'analyse de la matière organique totale (EC : carbone élémentaire et OC : carbone organique) selon une méthode thermo optique suivant le protocole EUSSAR2 (Cavalli et al., 2010),
- L'analyse des espèces ioniques (anions chlorures, nitrate, sulfate et d'acides organiques légers dont l'oxalate ; cations sodium, ammonium, potassium, magnésium et calcium) par chromatographie ionique (Jaffrezo et al., 1998),
- L'analyse des saccharides anhydrides (lévoglucosan, mannosan, galactosan) à été conduite soit avec un protocole en LC-MS (pour les premières campagnes C1 à C4), soit avec le même protocole que pour les autres traceurs organiques (CG-MS) pour les campagnes C5 à C9. Nous avons montré l'équivalence de ces deux méthodes (Piot et al., 2011),
- L'analyse d'une série de 11 HAP a systématiquement été faite par HPLC-fluorescence,
- Les analyses de traceurs et indicateurs organiques ont été réalisées, après extraction des filtres par solvants et reconcentration, par une technique en GC-MS avec 2 injections réalisées sur des extraits avec et sans dérivation (avec des agents BSTFA + TMCS) (El Haddad et al., 2010). Ces analyses permettent la détermination quantitative d'un grand nombre d'espèces chimiques à très bas niveaux de concentration (cf Annexe 4),
- La fraction soluble de la matière carbonée a été systématiquement mesurée, via une méthode par oxydation thermique (Jaffrezo et al., 2005), alors que la fraction HULIS soluble n'a été déterminée que pour les échantillons de La Coulonche, avec une méthode de séparation sur résine (Baduel et al., 2009). On rappelle que les HULIS correspondent à une fraction de la matière organique de haut poids moléculaire et présentant un caractère acide,
- Finalement, une assez large série de métaux en trace a été mesurée par ICP-MS après digestion des filtres en milieu acide (Chauvel et al., 2010). Ces analyses ont été conduites sur des échantillons composites constitués du rassemblement de poinçons prélevés sur chaque filtre d'une série hebdomadaire. Nous disposons donc de valeurs moyennes pour les concentrations de ces métaux en trace pour chaque campagne et chaque site.

L'ensemble de ce protocole conduit donc à un très grand nombre de résultats, qui donnent une très bonne description de la chimie des PM. Un tel ensemble est très rarement présenté dans la littérature, surtout pour un corpus de prélèvements de cette ampleur. Cependant, ce protocole, avec autant d'analyses réalisées sur un seul prélèvement journalier et pour des sites ruraux avec des concentrations a priori faibles, demande des analyses de très grande qualité et des blancs de filtres irréprochables.

Il est donc important de bien connaître le niveau de contamination des filtres (soit venant du filtre lui-même, soit venant de l'ensemble des manipulations effectuées jusqu'à l'analyse), et nous avons donc mené un très large travail avec des blancs de prélèvements (filtres ayant subi le même protocole d'échantillonnage et d'analyse que des filtres réels, mais sans aucun volume d'air prélevé). Il est ainsi possible de comparer les valeurs moyennes des blancs avec celles des échantillons pour tous les éléments analysés lors de la campagne Particul'Air. Un filtre blanc par site et par campagne a été réalisé, ce qui donne une base de données très robuste pour cette comparaison (on a mesuré ici 1 blanc pour 7 filtres effectifs, le taux généralement utilisé étant de 1 sur 10). La traçabilité réalisée sur les lots de filtres a de plus permis de suivre d'éventuels problèmes de lots.

Ces valeurs de blancs sont présentées dans le détail en Annexe 4. Pour la quasi-totalité des espèces qui nous intéressent, les valeurs des blancs sont inférieures à quelques % des valeurs de concentrations, avec des faibles dispersions. Les seules exceptions notables sont l'aluminium et le nickel ainsi que quelques alcanes légers, pour lesquelles ces valeurs sont proches des signaux atmosphériques. Les concentrations atmosphériques ont été calculées en prenant en compte ces valeurs de blancs. Au final, il est remarquable que ces excellentes valeurs de blanc, de très bas niveau, aient été obtenues sur une campagne de longue durée, et avec des protocoles incluant un grand nombre d'opérateurs (en laboratoire et sur le terrain). Elles permettent la détermination de très faibles concentrations atmosphériques avec un fort degré de confiance et de faibles incertitudes.

### 3.3 Base de données

Dans le but d'assurer l'accessibilité simultanée des données aux neuf partenaires de PARTICUL'AIR, une base de données spécifiques à l'étude a été créée et alimentée tout au long du déroulement du projet. De format MySQL, elle est hébergée sur un serveur accessible via Internet à l'ensemble des partenaires. La base a permis de gérer un volume de plus de 46 000 données d'analyses. Dans son état actuel, cette base assure la pérennité du travail effectué, et garantit la possibilité d'une utilisation ultérieure. Ont été intégrées dans la base :

- **les données relatives aux sites de prélèvement** (commune, coordonnées des sites, altitude,...),
- **les données relatives aux prélèvements** (température minimale et maximale à l'intérieur du préleveur, volume prélevé, date et heure des prélèvements,...),
- **les données météorologiques** (station météo associées à chaque site de prélèvement, valeurs météo mesurée à l'échelle journalière,...),
- **les données d'analyses** (analyse des filtres et mesure PM10,...).

La base de données ainsi générée constitue un ensemble de grande qualité et de particulièrement grande ampleur. En effet, autant sur le plan spatial (avec 9 sites couvrant un transect Ouest/Est de la France), que sur le plan temporel (avec 9 campagnes d'une semaine étalées à différentes saisons sur une année), cette base de données permet d'avoir une très bonne couverture spatio-temporelle de la chimie des PM sur le territoire national. Sans toutefois en avoir l'étendue, elle peut se comparer avec des bases de données de certains sites des programmes GAW (*Global Atmospheric Watch*) ou EMEP (*European Monitoring and Evaluation Program*).

De plus, la caractérisation chimique poussée effectuée sur les filtres prélevés (avec 30 composés en routine et 100 composés en analyses plus fines), représente pour une telle couverture spatio-temporelle une des bases de données les plus détaillées (à notre connaissance la plus détaillée) qui existe en Europe actuellement. Elle est par exemple de plus grande ampleur que la base générée par le programme CARBOSOL. Putaud et al. (2010) qui présente une sorte d'état des lieux des mesures de chimie des aérosols en Europe et montre clairement le manque de données de ce type en France. Cette étude indique aussi que les séries disponibles sur l'Europe ne concernent pas autant d'espèces chimiques (avec rarement des mesures de traceurs organiques comme dans le programme Particul'Air). Ainsi, l'étude Particul'Air, bien que cadrée dans une période de temps plus restreinte en comparaison des bases de données pérennes des programmes européens, permet d'apporter une contribution certaine à la chimie de l'aérosol européen, qui est très complémentaire de celle obtenue dans le cadre de programmes tel que EUCAARI par exemple.

## IV. INVENTAIRE DES EMISSIONS DE PARTICULES

Dans ce chapitre sont présentés les résultats de l'étude spécifique conduite sur les inventaires d'émissions communaux. L'objectif est d'identifier pour chaque site les sources locales d'émissions de particules, par secteurs d'activités (résidentiel, industrie, transports, etc.) et par granulométrie (PM10, PM2,5, etc.). Une attention particulière est portée au secteur résidentiel, principal émetteur de particules issues de la combustion du bois.

### 4.1 Les inventaires d'émissions départementaux du CITEPA

Le CITEPA<sup>5</sup> assure la fonction de centre national de référence pour la réalisation des inventaires nationaux d'émissions de polluants atmosphériques. Le CITEPA a réalisé l'inventaire départementalisé des émissions atmosphériques pour la France métropolitaine pour l'année de référence 2000. Cet inventaire nous permet de visualiser les émissions départementales de poussières totales (TSP), de particules fines PM10 et de particules très fines PM2,5, estimées pour les différents secteurs d'activités sur une année civile. Il est intéressant dans le cadre de l'inventaire d'émissions de Particul'Air de visualiser en première approche les émissions de particules départementales concernant les sites Particul'Air, afin d'apporter des informations sur le fond d'émissions en particules auxquels les sites sont exposés.

#### 4.1.1 Résultats généraux

A l'échelle départementale, les poussières correspondent majoritairement, en tonnage, aux particules de diamètre supérieur à 10 µm, quel que soit le département, comme l'illustre la figure ci-dessous. En masse totale, les départements de la Bretagne (Morbihan, Ille et Vilaine) et le Puy-de-Dôme correspondent aux départements les plus émetteurs de particules, tandis qu'en masse relative, ramenée à l'unité de population ou à la densité, ce sont les départements de l'Orne et du Cher qui rejettent le plus de poussières, comme le représentent les figures 2 à 4 ci-dessous. Pour faciliter la lecture des résultats, les sites sont classés d'ouest en est.

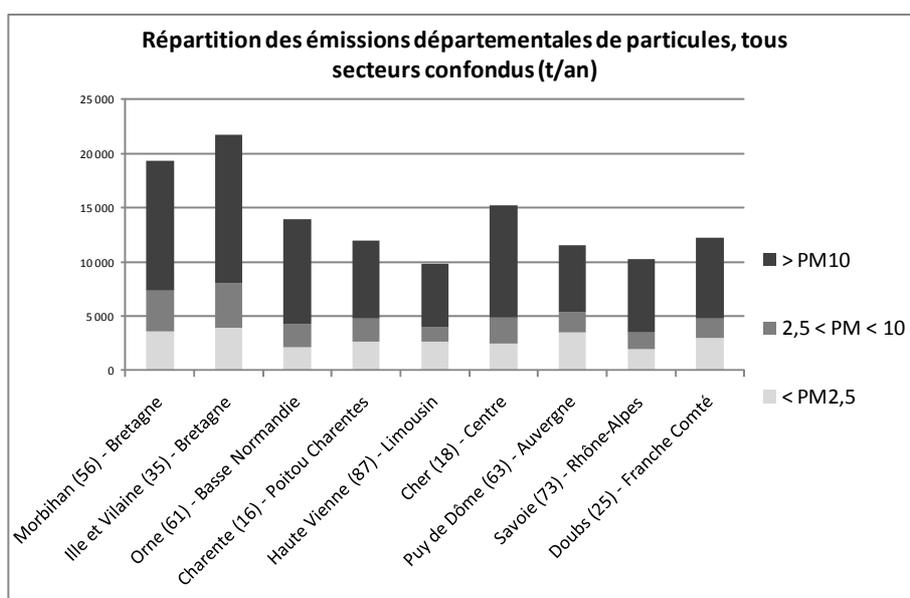


Figure 2 : Emissions départementales de particules en tonnes/an, tous secteurs d'activités confondus (Source : CITEPA 2000)

<sup>5</sup> CITEPA : Le CITEPA a développé le Système National d'Inventaires des Emissions de Polluants dans l'Atmosphère (SNIIEPA) dans le cadre du programme CORALIE (COordination de la RéALisation des Inventaires d'Emissions).

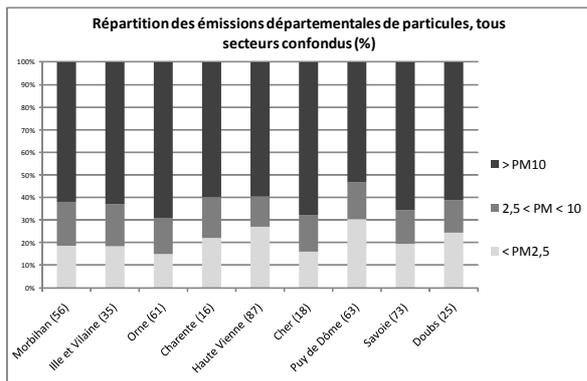


Figure 3 : Répartition des émissions départementales de particules en % (Source : CITEPA 2000)

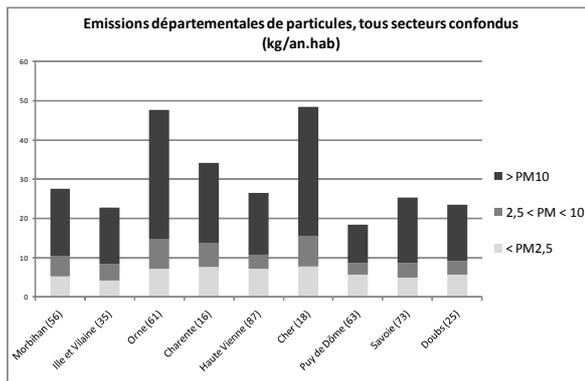


Figure 4 : Emissions départementales de particules en kg/an/habitant (Source : CITEPA 2000)

### 4.1.2 Résultats par granulométrie

- A l'échelle départementale, le secteur agricole contribue majoritairement à l'émission de **particules totales** (cf. Figure 5) au sein des départements de l'Ouest et du Centre (sauf la Haute Vienne). A l'Est en revanche (Haute-Savoie et Doubs), ainsi qu'en Haute Vienne, les émissions de particules totales sont principalement émises par le secteur industriel. A l'échelle départementale, le secteur agricole contribue majoritairement à l'émission de **particules fines PM10** (cf. Figure 6) au sein des départements de l'Ouest et du Centre (sauf la Haute Vienne). A l'Est en revanche (Haute-Savoie et Doubs), ainsi qu'en Haute Vienne et dans le Puy de Dôme, les émissions de particules fines PM10 sont principalement émises par les secteurs résidentiel-tertiaire et industriel.

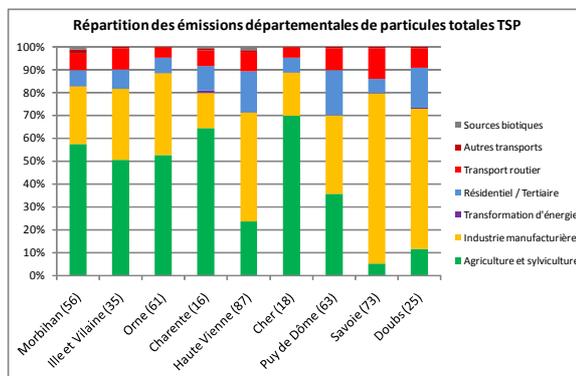
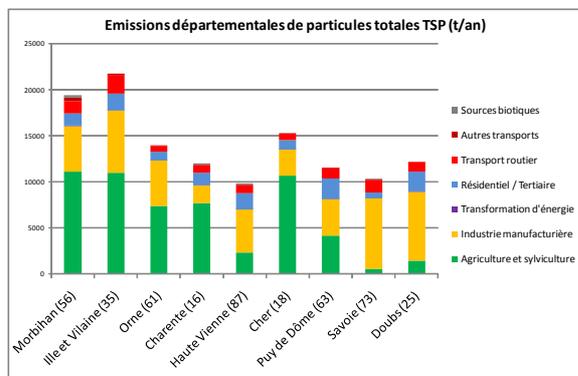


Figure 5 : Les émissions départementales de particules totales TSP en tonnes/an (à gauche) et leur répartition en % (à droite) (source : CITEPA 2000)

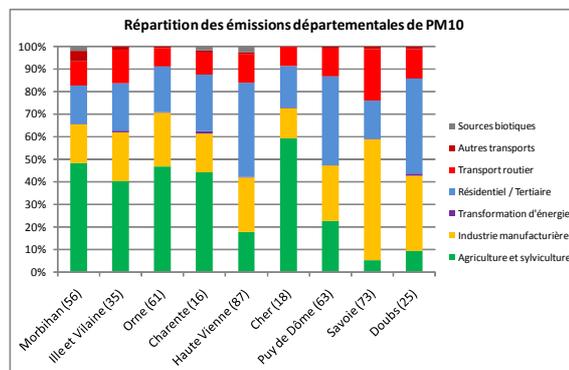
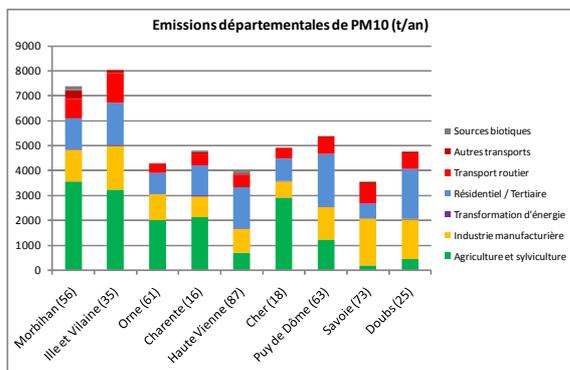


Figure 6 : Les émissions départementales de particules fines PM10 en tonnes/an (à gauche) et leur répartition en % (à droite) (source : CITEPA 2000)

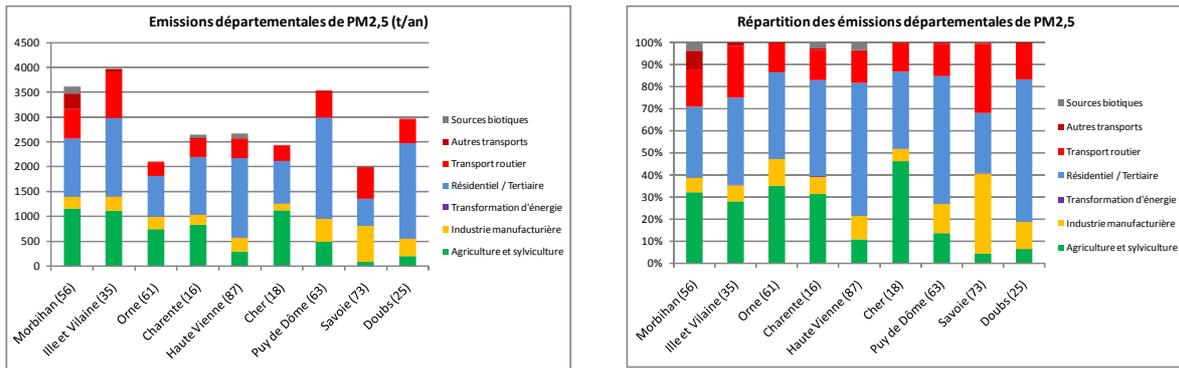


Figure 7 : Les émissions départementales de particules très fines PM2,5 en tonnes/an (à gauche) et leur répartition en % (à droite) (source : CITEPA 2000)

A l'échelle départementale, les secteurs résidentiel-tertiaire contribue majoritairement à l'émission de particules **très fines PM2,5** (cf. Figure 7) dans la plupart des départements, sauf dans le Cher où l'agriculture reste majoritaire. Les graphiques associés aux émissions départementales de particules **par secteurs d'activités** sont consignés en Annexe 5.

En conclusion, il apparaît que :

- Les poussières sont majoritairement émises par les secteurs agricoles et industriels,
- Les particules les plus fines sont principalement générées par le secteur résidentiel-tertiaire.

## 4.2 Les inventaires d'émissions communaux

Les zones d'action des AASQA associées à cette étude n'étaient pas toutes couvertes par des cadastres d'émissions régionaux au commencement de l'étude Particul'Air. Aussi, une méthodologie « simplifiée » appliquée de manière uniforme à chacune des communes a été élaborée afin de combler ce manque, mais aussi afin de s'affranchir des biais liés aux différences de méthodologie d'estimation entre les régions couvertes. Les secteurs d'activités qui ont été pris en compte dans l'élaboration des cadastres communaux sont les suivants : résidentiel, transports routiers, agriculture et industrie. Une fiche méthodologique commune a été élaborée pour chacun de ces secteurs, hormis dans le cas du secteur industriel pour lequel les industries ont été traitées au cas par cas. Les inventaires ont été réalisés sur la base d'une échelle communale, avec une attention portée aux éventuelles sources majeures (fixes ou mobiles) présentes dans un rayon de 10 km autour de la commune.

### 4.2.1 Le secteur résidentiel

Les émissions de particules du secteur résidentiel ont fait l'objet de deux méthodologies d'estimations :

- **La première estimation** est réalisée sur la base des données du recensement général de l'INSEE, auxquelles les coefficients énergétiques unitaires (CU) du **CEREN**<sup>6</sup> ont été appliqués. Cette estimation ne tient compte que des énergies principales déclarées dans le fichier Détail-logement de l'INSEE (2006) et correspond aux méthodologies généralement utilisées dans les inventaires d'émissions.
- **La seconde estimation** se base également sur les données du recensement général de l'INSEE et sur les coefficients unitaires du CEREN pour les logements utilisant un autre combustible que le bois, mais se distingue par une amélioration de la prise en compte du chauffage au bois à travers un meilleur recensement des logements concernés et l'utilisation de coefficients unitaire d'utilisation de bois de chauffage spécifique à chaque commune pour

<sup>6</sup> CEREN : Centre d'Etudes et de Recherches Economiques sur l'Energie.

le chauffage principal et le chauffage d'appoint. Ces différents paramètres ont été déterminés à l'aide de l'enquête **IPSOS**<sup>7</sup>, dont les résultats nous ont permis d'identifier les pratiques locales de chauffage au bois pour chaque commune et d'estimer les consommations unitaires de bois pour le chauffage principal et d'appoint pour chaque site. Par ailleurs, l'enquête a permis de révéler la faible utilisation d'appareils de chauffage au bois à faibles émissions dans les villages (utilisation de 11% en moyenne d'appareils performants labellisés Flamme Verte). Les principaux paramètres utilisés pour cette seconde estimation sont présentés dans les figures associées.

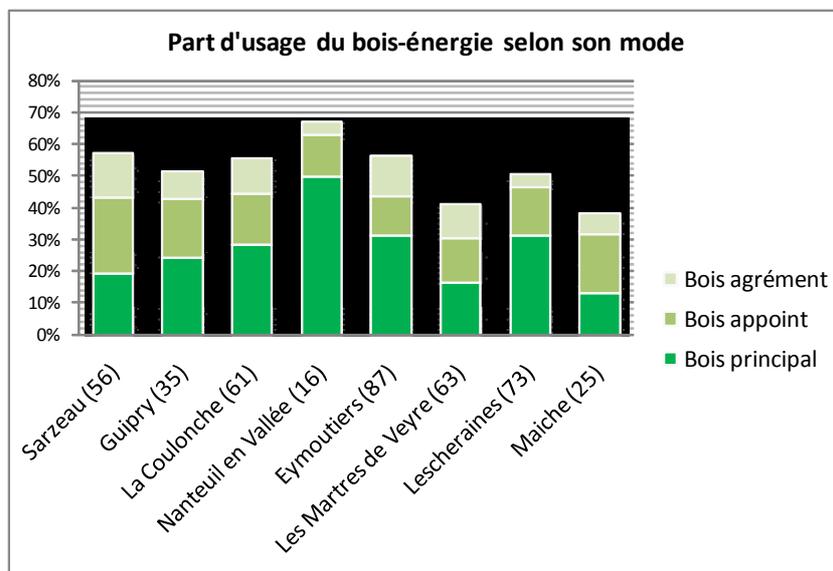


Figure 8 : Taux d'utilisation du combustible bois selon son usage (source : IPSOS, décembre 2009)

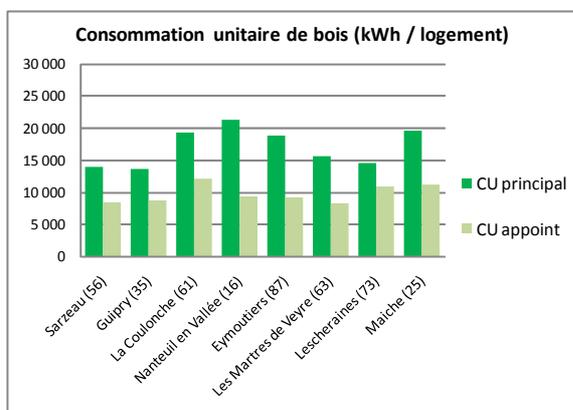


Figure 9 : Consommation unitaire de bois en kWh par logement (source : IPSOS, décembre 2009)

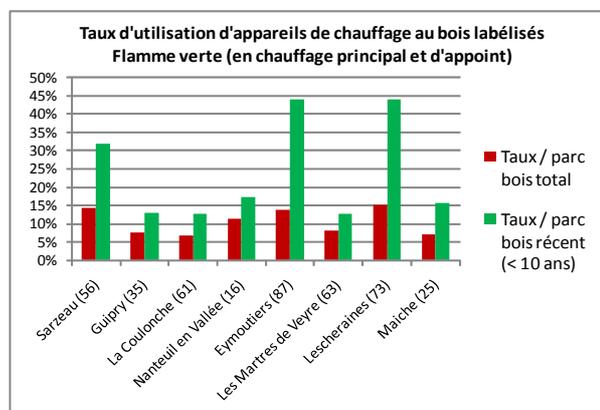


Figure 10 : Taux d'utilisation d'appareils de chauffage au bois labellisés Flamme Verte (source : IPSOS, décembre 2009)

**Nota bene :**

- L'ensemble des résultats de l'Enquête IPSOS est consigné en Annexe 6.
- Les résultats de l'enquête pour la commune de Verneuil dans le Cher n'ont pas pu être exploités pour des questions de représentativité statistique. En effet, seules deux personnes ont été interrogées.
- Les facteurs d'émission du bois sont ceux de l'étude « Evaluation de la contribution du secteur Biomasse Energie aux émissions nationales de polluants atmosphériques » réalisée pour le compte de l'ADEME en janvier 2009 par le groupement CITEPA – Energies Demain. Les facteurs d'émissions des

<sup>7</sup> Enquête IPSOS : Sondage réalisé en décembre 2009 par l'Institut IPSOS, pour chacun des 9 sites de Particul'Air, sur un échantillon d'environ 4% de la population. L'analyse de ce sondage fait l'objet de l'Annexe 6.

autres combustibles (gaz naturel, fioul domestique, charbon, GPL) sont issus du guide OMINEA<sup>8</sup> 2010 du CITEPA.

- Les coefficients unitaires du bois de la méthodologie 2 ne sont pas différenciés selon le type d'habitat (maison, appartement) et selon l'âge du logement.

Les résultats de l'inventaire d'émissions du secteur résidentiel sont consignés dans la Figure 11 et la Figure 12 ci-dessous, alors que les émissions relatives au nombre d'habitants sont consignées en Annexe 5. La Figure 12 présente quant à elle les écarts de résultats entre les deux méthodologies.

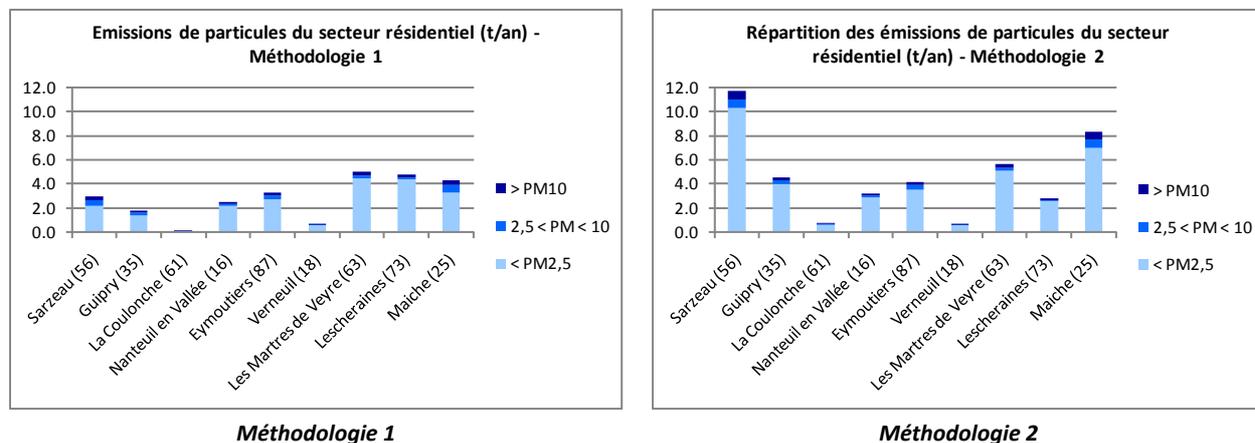


Figure 11 : Les émissions de particules du secteur résidentiel en tonnes/an

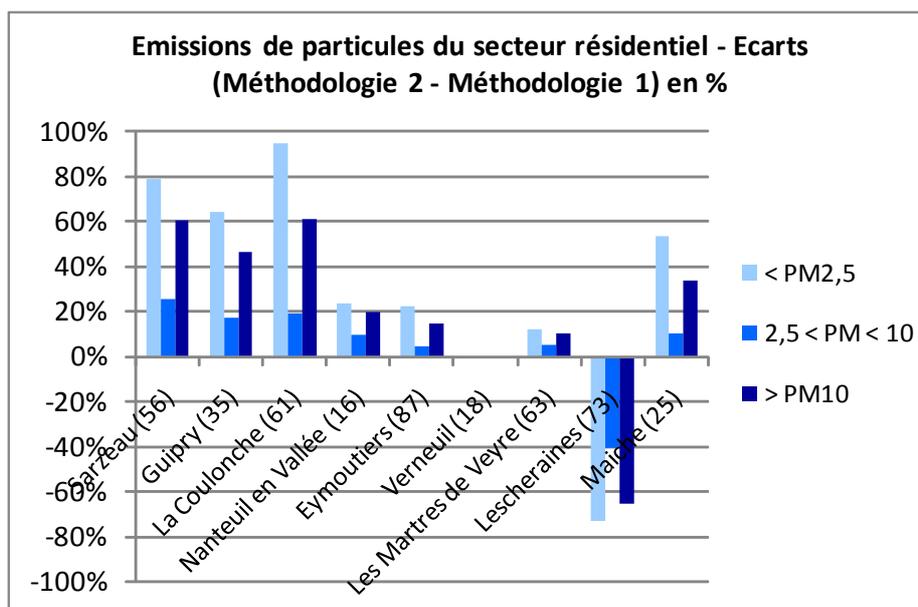


Figure 12 : Emissions de particules du secteur résidentiel (écarts entre les deux méthodologies)

Les émissions **totales** du secteur résidentiel varient globalement de 0,1 à 5 kg/an/habitant pour la méthodologie 1 et de 0,6 à 13 kg/an/habitant pour la méthodologie 2. Selon cette dernière méthodologie, les communes de Sarzeau et de Maiche sont les plus émettrices avec respectivement 11,7 et 8,3 tonnes/an. Les communes de Verneuil et de la Coulonche sont les moins émettrices avec moins d'1 tonne/an. Les émissions issues de la seconde estimation (IPSOS) sont systématiquement supérieures aux émissions de la première estimation, sauf pour la commune de Lescheraines où la

<sup>8</sup> OMINEA : Organisation et Méthodes des Inventaires Nationaux des Emissions Atmosphériques en France. Il s'agit d'un descriptif de l'organisation du système national d'inventaires des émissions de polluants atmosphériques (SNIIEPA) et des méthodologies utilisées dans les inventaires UNECE, CCNUCC, GIC, SECTEN.

méthodologie qui tient compte des résultats de l'enquête IPSOS donne des émissions inférieures. Les écarts entre les deux méthodologies d'estimation ne sont pas négligeables, en particulier pour les sites de l'Ouest et de l'Est où les différences peuvent atteindre voire dépasser +/- 50%.

Par conséquent, la prise en compte grâce à l'enquête IPSOS des pratiques locales de chauffage au bois majore les émissions de particules de la plupart des communes de l'étude. Ce sont les consommations de bois en chauffage d'appoint qui sont principalement à l'origine de ces écarts significatifs. Quelle que soit la méthodologie d'estimation, les émissions **par habitant (émissions individuelles)** sont nettement supérieures à Verneuil et à Lescheraines, en comparaison des autres sites. Toutefois, la commune de Verneuil reste un cas particulier, avec des émissions de particules par habitant bien supérieures à celles des autres sites.

Les émissions ventilées **par type de combustible** sont retranscrites dans la Figure 13 ci-dessous. On observe que le bois est le principal contributeur des émissions de particules, quelle que soit la commune ou le type de granulométrie.

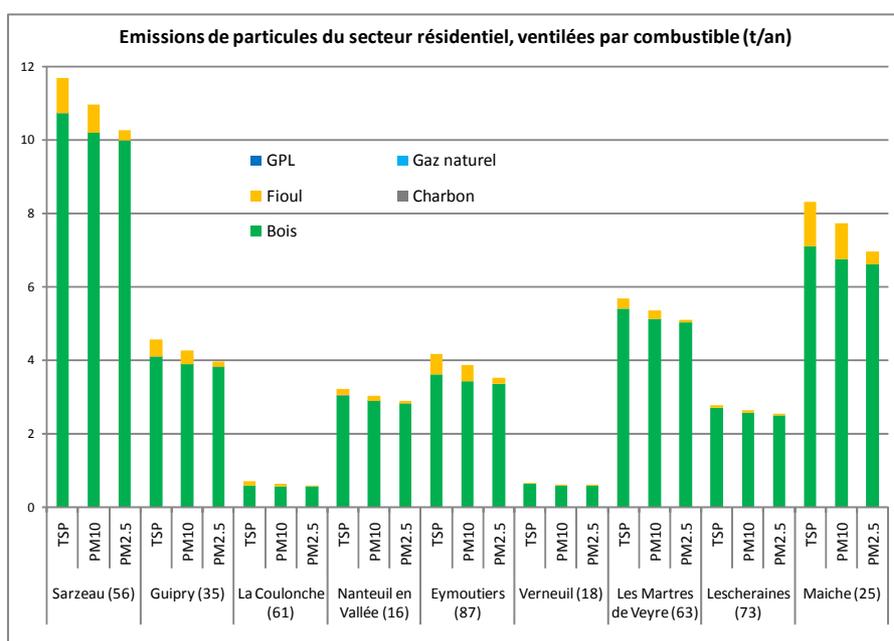


Figure 13 : Emissions de particules du secteur résidentiel en tonnes/an, ventilées par type de combustible

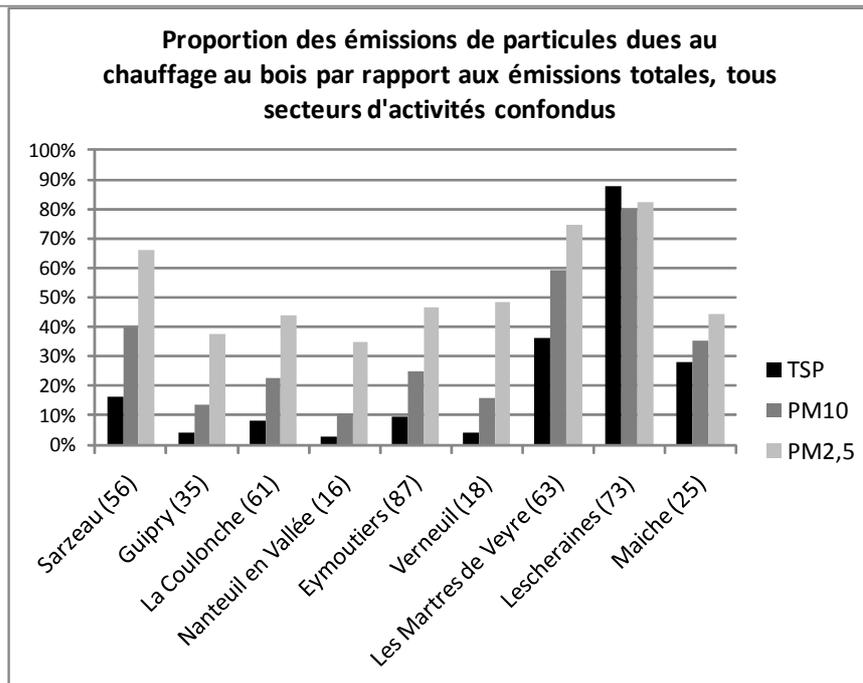


Figure 14 : Proportion du chauffage au bois du secteur rési dans les émissions de particules

En conclusion :

- Nous conserverons les résultats d'émissions de particules de la seconde méthodologie d'estimation car celle-ci nous renseigne sur l'usage du chauffage au bois en appoint. En effet, d'après l'enquête IPSOS, cet usage peut atteindre des proportions significatives (jusqu'à 24% des logements) et augmenter jusqu'à 7 fois en masse des émissions de PM10 du secteur résidentiel, une majoration dont il est nécessaire de tenir compte pour ajuster au mieux les émissions communales.
- Les émissions de particules du secteur résidentiel varient de 1 à 12 tonnes/an pour les poussières totales. Les communes de Sarzeau et de Maiche sont les plus émettrices, tandis que les communes de Verneuil et de la Coulonche sont les moins émettrices. En émissions relatives au nombre d'habitants, Verneuil et Lescheraines correspondent aux communes les plus émettrices. A l'opposé, Guipry, la Coulonche et les Martres de Veyre sont au même niveau.
- Les émissions de PM2,5 sont prépondérantes quelle que soit le site et représentent en moyenne près de 90% des émissions de poussières totales du secteur résidentiel.
- Le combustible majoritairement impactant sur les émissions de particules du secteur résidentiel est le bois. Sa combustion, tous usages confondus (chauffage, eau chaude sanitaire, cuisson), représente en moyenne sur l'ensemble des sites plus de 90% des émissions de particules du secteur résidentiel. Ce taux atteint 97% pour les PM2,5. Ces forts taux proviendraient de la combinaison :
  - d'une utilisation accrue du chauffage au bois pour le chauffage dans le mix énergétique des villages.
  - D'un facteur d'émission en Particules 10 à 100 fois plus élevé pour le bois par rapport aux combustibles classiques (fioul, GN) (cf graphique ci-dessous).
  - à la faible utilisation d'appareils de chauffage au bois performants d'un point de vue rejet de polluants (d'après l'enquête IPSOS menée en 2009 dans les villages).

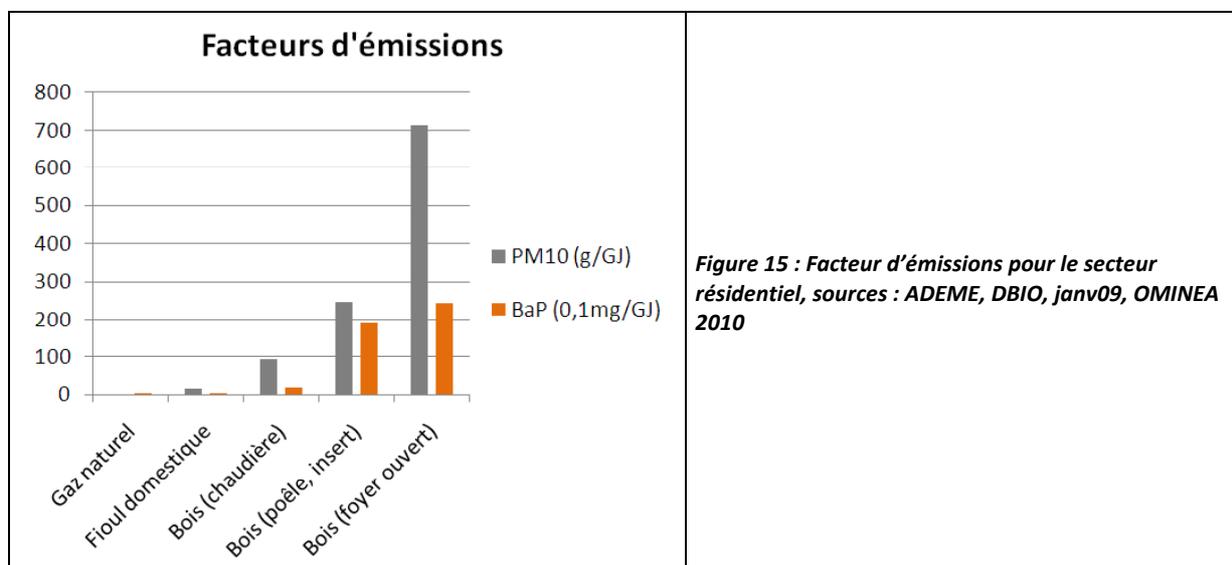


Figure 15 : Facteur d'émissions pour le secteur résidentiel, sources : ADEME, DBIO, janv09, OMINEA 2010

#### 4.2.2 Le secteur des transports routiers

Les émissions de particules dues aux transports routiers ont été estimées à partir des données de trafic routier (TMJA<sup>9</sup>) prises en compte sur le réseau structurant (routes nationales, routes départementales) de chaque commune, pour chaque catégorie de véhicules (véhicules légers et poids lourds). Dans le cas des voies pour lesquelles les données de trafic n'étaient pas disponibles, ce sont des valeurs moyennes, estimées à l'aide de l'expertise locale des AASQA et de données régionales de trafic, qui ont contribué à l'estimation des émissions. Les facteurs d'émissions ont été calculés sur la base de l'année 2006 à l'aide de la méthodologie COPERT IV.

**Nota bene :**

- Les émissions des particules de granulométrie supérieure à 10 µm ne sont pas disponibles avec la méthodologie choisie. Seules les émissions de PM10 et de PM2,5 ont été calculées.
- Les axes répertoriés supportent le plus souvent un trafic peu important, étant donné la localisation des sites en zone rurale.
- Pour le même nombre de kms parcourus, le trafic « urbain » induit des émissions supérieures au trafic « rural » ou « péri-urbain ». Il en est de même pour le trafic des poids lourds en comparaison avec le trafic des véhicules légers.

Les données de trafic routier sont représentées dans la Figure 16. Le trafic des véhicules légers est majoritaire devant celui des poids lourds. Par ailleurs, le trafic en zone urbaine est négligeable pour la plupart des sites. **Les résultats de l'inventaire d'émissions du secteur des transports routiers** sont consignés dans la Figure 17, alors que les émissions relatives au nombre d'habitants sont consignées en Annexe 5.

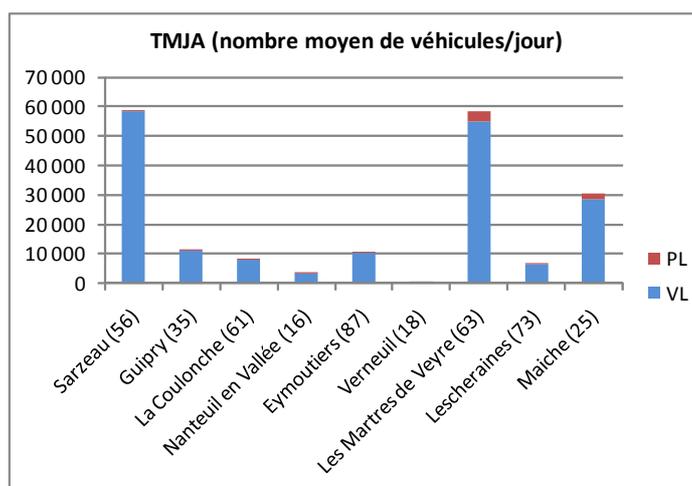


Figure 16 : Trafic moyen journalier annuel des différents communes

<sup>9</sup> TMJA : Trafic Moyen Journalier Annuel. Il s'agit du nombre total de véhicules empruntant un axe de circulation durant une année civile complète, divisé par 365.

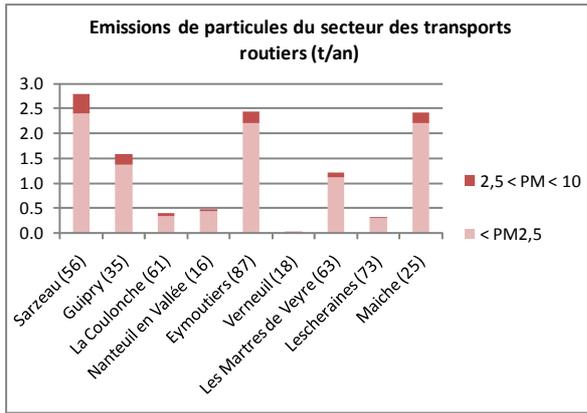


Figure 17 : Les émissions de particules du secteur des transports routiers en tonnes/an

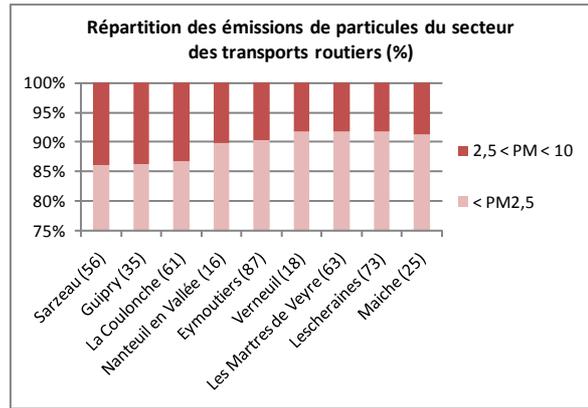


Figure 18 : Répartition des émissions de particules du secteur des transports routiers en %

En conclusion :

- Les émissions de particules du secteur des transports routiers varient de 0,1 tonne/an à 2,8 tonnes/an pour les PM10. La commune de Sarzeau est la plus émettrice, en raison du caractère touristique de cette commune, tandis que la commune de Verneuil est la moins émettrice. En émissions relatives au nombre d'habitants, Eymoutiers correspond à la commune la plus émettrice, en raison du trafic de transit pour cette commune qui est desservies par 6 routes départementales. A l'opposé, les Martres de Veyre est la commune la moins émettrice.
- Les émissions de PM2,5 sont prépondérantes quel que soit le site et représentent en moyenne près de 90% des émissions de PM10.

### 4.2.3 Le secteur agricole

Les émissions de particules du secteur agricole concernent l'utilisation des engins agricoles, les cultures, et l'élevage. La méthodologie d'estimation est issue du guide OMINEA du CITEPA, de même que les facteurs d'émissions. Les émissions ont été calculées sur la base des données communales du dernier recensement agricole (RGA, AGRESTE, 2000).

**Nota bene :**

- Les facteurs d'émissions du secteur agricole (pour les particules) proposés dans OMINEA sont plus élevés que ceux proposés dans d'autres méthodologies européennes ou internationales.

Les résultats de l'inventaire d'émissions du secteur agricole sont consignés dans les figures 16 à 19 ci-dessous, alors que les émissions relatives au nombre d'habitants sont consignées en Annexe 5.

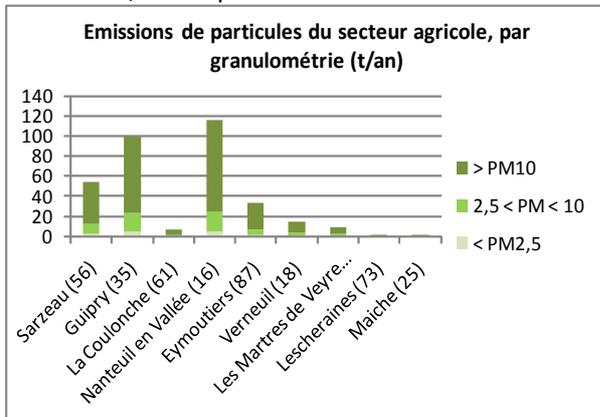


Figure 19 : Les émissions de particules du secteur agricole, par granulométrie, en t/an

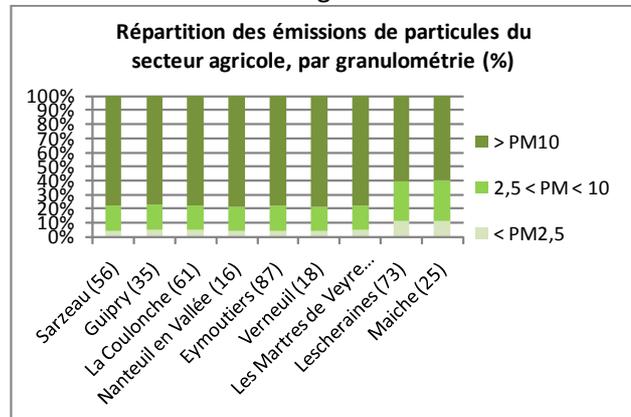


Figure 20 : Répartition des émissions de particules du secteur agricole, par granulométrie, en %

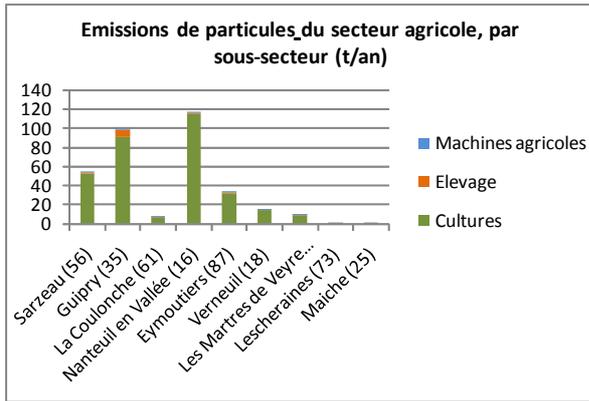


Figure 21 : Les émissions de particules du secteur agricole, par sous-secteur d'activités, en t/an

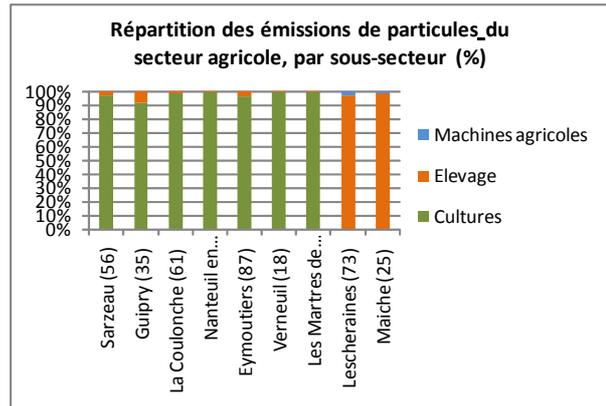


Figure 22 : Répartition des émissions de particules du secteur agricole, par sous-secteur d'activités, en %

En conclusion :

- Les émissions de poussières du secteur agricole varient de 0,1 tonne/an à 116 tonnes/an pour les poussières totales. Elles sont dominées par les particules de granulométrie supérieure à 10µm qui représentent en moyenne 74% des émissions totales, et par l'activité de labourage qui représente en moyenne 95% des émissions totales, toutes granulométries confondues (sauf pour les communes de Lescheraines et de Maiche où les surfaces de terres cultivées sont négligeables).
- En émissions totales, la commune de Nanteuil en Vallée est la plus émettrice, tandis que les communes de Lescheraines et de Maiche, situées en zone de montagne, émettent des particules d'origine agricole en quantités négligeables.
- En émissions relatives au nombre d'habitants, Verneuil correspond à la commune la plus émettrice, étant donné le caractère très agricole de la région.

A noter que les émissions de particules liées aux cultures agricoles sont probablement surestimées par la méthodologie proposée par le CITEPA. D'autres méthodologies proposent des facteurs d'émission nettement moins élevés (US-NEI (NEI - National Emission Inventory ; US-EPA, 2001), (California Air Resources Board; CARB, 2003)).

#### 4.2.4 Le secteur industriel

De manière à conserver le caractère spécifique des activités industrielles, les émissions de ce secteur ont été traitées par la méthodologie suivante :

- Chaque AASQA a pris en charge l'identification des activités industrielles de sa commune et des émissions de particules associées,
- L'industrie a été prise en compte, mais le chauffage urbain et l'artisanat ont été rajoutés à ce secteur.

Au total, des industries ont été identifiées sur **quatre sites sur neuf** : la Coulonche, Nanteuil en Vallée, Lescheraines et Maiche, mais seules les émissions des sites de Maiche et de Lescheraines ont pu être estimées.

##### Lescheraines (73) :

Trois émetteurs de particules ont été recensés sur la commune de Lescheraines. Le calcul des émissions de particules montre une prépondérance des émissions des particules les plus fines, comme l'indique le Tableau 5.

Secteurs d'activité	TSP (t/an)	PM10 (t/an)	PM2,5 (t/an)
Bois (somme des trois émetteurs recensés)	0,215	0,204	0,200

**Tableau 5 : Les émissions de particules du secteur industriel à Lescheraines en t/an**

**Maiche (25) :**

Les données d'activité du secteur industriel présentées dans le Tableau 6 sont issues de l'inventaire des émissions atmosphériques de Franche-Comté (année de référence 2004).

Secteurs d'activité	TSP (t/an)	PM10 (t/an)	PM2.5 (t/an)
Automobile	0	0	0
Autres utilisations de solvants	0	0	0
Combustion chaudières et engins	0,089	0,084	0,078
Construction	16,198	8,306	5,572
Imprimerie	0	0	0
Métallurgie	0,428	0,372	0,017
Papier, carton, bois	0	0	0
Extraction/distribution combustibles gazeux	0	0	0
Extraction/distribution combustibles liquides	0	0	0

**Tableau 6 : Les émissions de particules du secteur industriel à Maiche en t/an**

**Nanteuil en Vallée (16) :**

La seule activité industrielle remarquable de la commune consiste en une scierie/fabriqueur de meuble d'une vingtaine de salariés. Les énergies recensées dans le fichier SESSI<sup>10</sup> pour l'établissement sont le fioul domestique et l'électricité, mais le chauffage des locaux est en partie assuré par la combustion des résidus de bois (quantité non connue). Les émissions de l'activité liées aux combustions de fioul sont négligeables (moins de 5 kg/an de TSP). Les émissions de particules liées au travail du bois ou à la consommation du bois de chauffage ne peuvent être estimées faute de données ou méthodologies suffisamment précises.

**La Coulonche (35) :**

Une menuiserie de 20 à 49 salariés est implantée sur la commune de La Coulonche. La fabrication, en menuiserie concerne aussi bien l'aluminium, le PVC et le bois. Cette entreprise fabrique également des escaliers et du mobilier de bureau. Une bonne partie du personnel travaille à l'extérieur pour assurer le montage des menuiseries. Les émissions de particules liées au travail du bois ne peuvent être estimées faute de données ou méthodologies suffisamment précises.

**Les résultats de l'inventaire d'émissions du secteur industriel** sont consignés dans les figures 21 et 22.

<sup>10</sup> Enquête annuelle sur les consommations d'énergies dans l'industrie

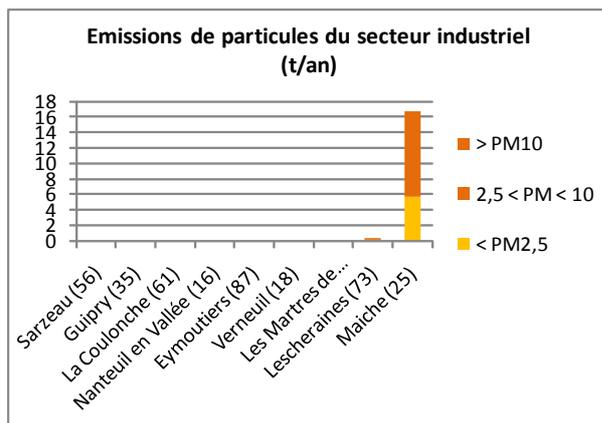


Figure 23 : Les émissions de particules du secteur industriel en t/an

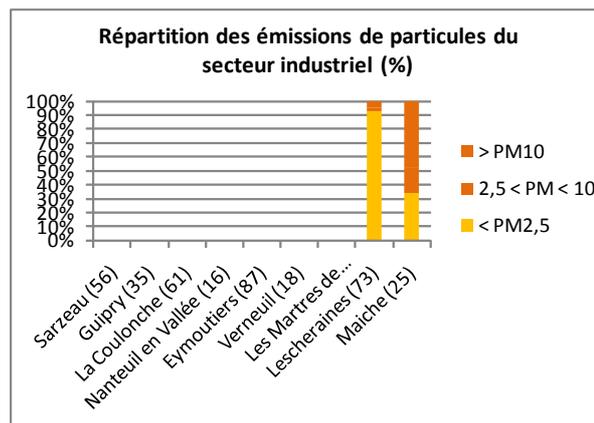


Figure 24 : Répartition des émissions de particules du secteur industriel en %

#### 4.2.5 Résultats compilés des inventaires communaux

Au final, les résultats des inventaires d'émissions communaux réalisés lors de ce travail donnent lieu aux Figure 25 à Figure 33 suivantes, concernant les émissions totales et les émissions par classes granulométriques.

#### Conclusion

L'établissement des inventaires communaux de particules atmosphériques permet de dégager les enseignements suivants :

- Les inventaires communaux affichent des résultats globalement cohérents avec les inventaires départementaux du CITEPA.
- Le bilan des émissions de particules est fortement influencé par les émissions du secteur agricole, qui représente en moyenne sur les sites deux tiers des émissions totales de poussières. Il est cependant important de retenir que ces émissions concernent très majoritairement les particules de plus de 10 $\mu$ m. Nanteuil en Vallée, qui possède la densité de surface agricole la plus élevée est en conséquence la commune la plus émettrice de particules agricoles,
- Les particules de diamètre supérieur à 10  $\mu$ m sont majoritaires pour les trois quarts des sites, en lien avec ces émissions d'origine agricole,
- Le secteur résidentiel émet principalement des PM2,5 et devient majoritaire devant l'agriculture - pour cette tranche granulométrique - pour deux tiers des sites,
- Le secteur des transports routiers représente une faible proportion des émissions de particules, et n'est jamais majoritaire, quelle que soit la granulométrie des poussières considérées. Ce secteur émet principalement des particules très fines PM2,5, en lien avec les émissions des véhicules diesel,
- Les émissions industrielles n'ont été estimées qu'à Lescheraines et à Maiche, dans cette dernière commune, l'industrie totalise 60% des émissions de poussières.

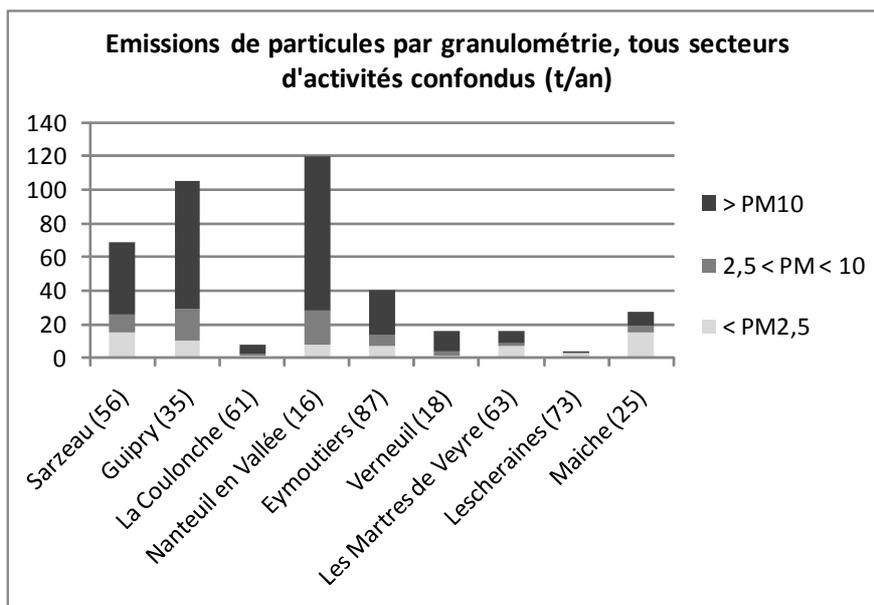


Figure 25 : Les inventaires d'émissions communaux, par granulométrie, en t/an

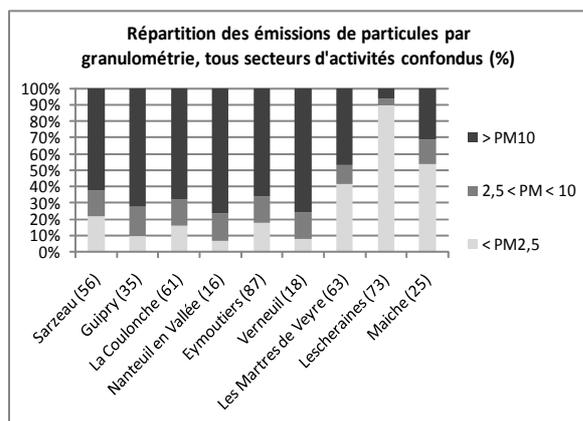


Figure 26 : La répartition des émissions communales, par granulométrie, en %

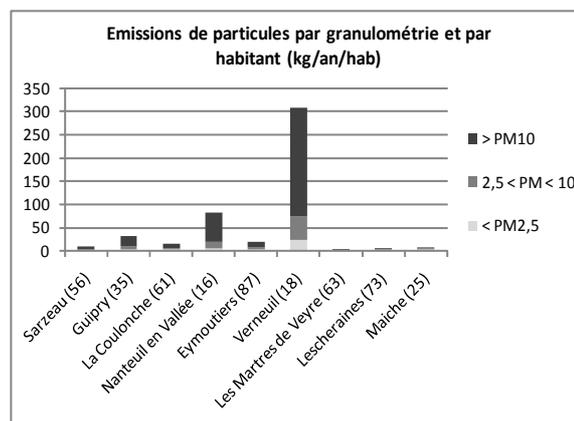


Figure 27 : Les émissions communales, par granulométrie, en kg/an/hab

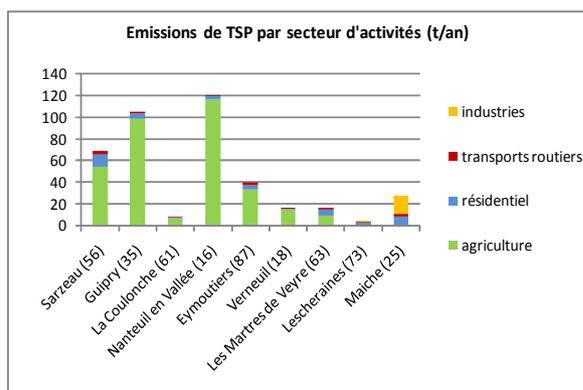


Figure 28 : Les inventaires d'émissions communaux de poussières totales, par secteur d'activités

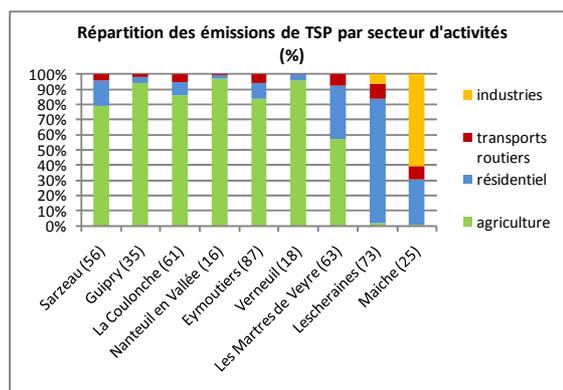


Figure 29 : Répartition des émissions communales de poussières totales, par secteur d'activités

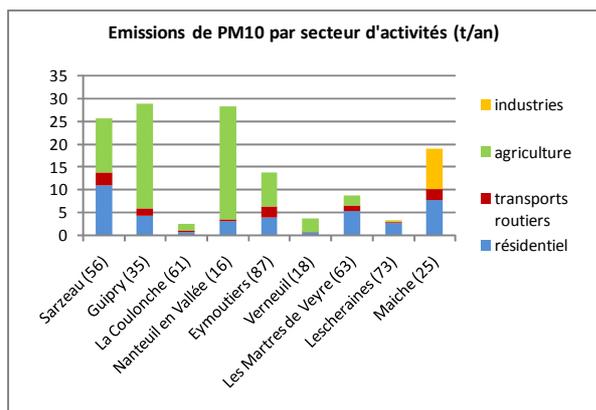


Figure 30: Les inventaires d'émissions communales de PM10, par secteur d'activités

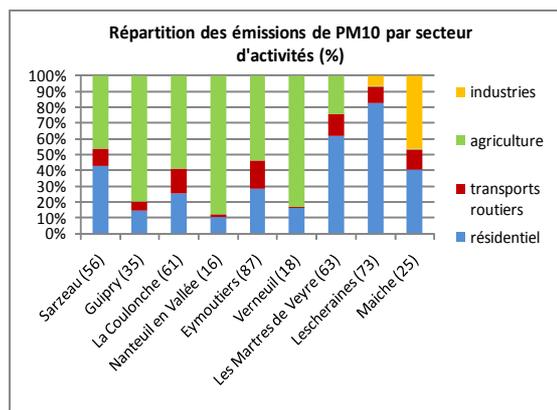


Figure 31: Répartition des émissions communales de PM10, par secteur d'activités

Cette mise en avant du secteur agricole comme émetteur important sur de nombreuses communes en terme d'émissions annuelles ne doit pas faire oublier que ces émissions sont très probablement concentrées dans des périodes de temps plus ou moins longues en liaison avec des travaux agricoles spécifiques, périodes qui ne correspondent pas nécessairement aux périodes de mesure de Particul'Air.

Le bilan des émissions ne fait pas ressortir la commune de Lescheraines comme principale émettrice de particules, malgré les niveaux de PM qui y ont été mesurés (cf. Section V). Plusieurs explications à ces hauts niveaux de particules peuvent être avancées :

- La surface en cultures à Lescheraines est négligeable, alors qu'il s'agit d'un secteur majoritairement impactant pour les autres sites. Or les émissions liées aux cultures agricoles sont probablement surestimées par la méthodologie proposée par le CITEPA et qui a été utilisée ici. Le choix d'autres facteurs d'émissions permettrait de réduire les écarts qui peuvent exister entre Lescheraines et les autres sites.
- Le site de mesure Lescheraines est au centre d'une vallée très encaissée, ainsi, les phénomènes d'inversion de température observés peuvent conduire à des épisodes d'accumulations de polluants significatifs et de ce fait à des concentrations en poussières particulièrement élevées (cf. section 0).
- La saisonnalité des émissions est également à prendre en compte ; les émissions agricoles seront plus importantes de mars à octobre, les émissions liées au trafic seront réparties tout au long de l'année, mais les émissions résidentielles seront concentrées sur l'hiver. Or les émissions résidentielles ramenées au nombre d'habitants sont très élevées sur Lescheraines, de même que les niveaux des concentrations de particules sur les campagnes hivernales.

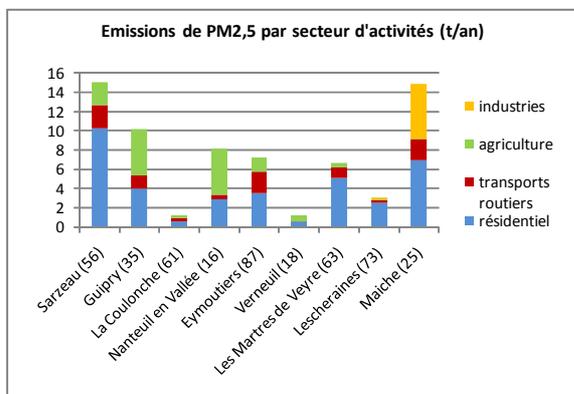


Figure 32: Les inventaires d'émissions communales de PM2,5, par secteur d'activités

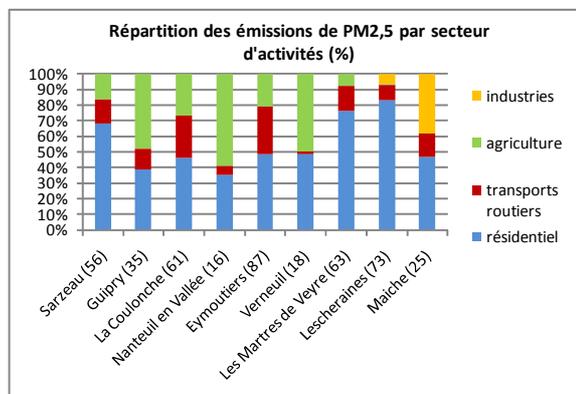


Figure 33: Répartition des émissions communales de PM2,5, par secteur d'activités

On retiendra que ces inventaires communaux ont été réalisés selon une méthodologie « simplifiée » (sauf pour le secteur résidentiel) par rapport aux méthodes de comptabilisation des émissions atmosphériques habituellement utilisées au sein des AASQA. Ainsi, une marge d'erreur est à prendre en compte dans l'estimation des émissions, car notamment :

- Le secteur tertiaire n'a pas été pris en compte, alors que des émissions non négligeables peuvent être à considérer, notamment pour les communes de la façade atlantique pour lesquelles la branche du tourisme n'est pas négligeable,
- Les facteurs d'émissions du CITEPA utilisés pour l'estimation des émissions du secteur agricole sont relativement élevés par rapport à d'autres référentiels européens ou internationaux : US-NEI (NEI : National Emission Inventory) ; US-EPA, 2001 ; California Air Resources Board ; CARB, 2003,
- Toutes les sources industrielles n'ont pas été recensées de manière exhaustive.

En revanche, la méthodologie utilisée pour les émissions du secteur résidentiel est bien plus précise par rapport à celles généralement mises en œuvre dans les inventaires d'émissions. Il existe en effet une lacune certaine et souvent pointée du doigt concernant l'estimation des quantités de bois consommées dans le secteur résidentiel, en tant que combustible principal et secondaire. Or on peut voir dans ce chapitre l'importance des émissions de PM<sub>2.5</sub> associées à cette source (cf. Figure 13). La comparaison réalisée entre l'estimation des émissions par une méthode « classique » et une méthode faisant intervenir des données locales précises (enquête IPSOS) montre que les quantités de particules associées au chauffage bois peuvent être fortement sous-estimées par les méthodes classiques généralement mises en œuvre.

#### ***Inventaire des émissions de particules : les points essentiels***

*Les communes rurales de l'ouest et du centre de la France présentent un bilan des émissions de PM fortement influencé par les émissions de grosses particules (> 10 µm), issues majoritairement du secteur agricole, tandis que les communes de l'est émettent principalement des PM<sub>2,5</sub>, issues principalement du secteur résidentiel, en lien avec les émissions de la combustion de biomasse. Le secteur des transports routiers ne représente qu'une faible proportion des émissions de PM, n'est jamais majoritaire et rejette surtout des PM<sub>2,5</sub>. Les sources industrielles n'ont pu être recensées de manière exhaustive, mais les émissions induites par ce secteur peuvent, lorsqu'elles sont considérées (cas de Lescheraines et de Maiche), s'avérer non négligeables.*

*Pour la combustion biomasse, les mesures montrent que les émissions sont principalement hivernales, d'où une déduction d'émissions dues au chauffage au bois, dont les villages choisis pour l'étude sont particulièrement pourvus. L'enquête IPSOS a justement permis de préciser l'usage du bois de chauffage dans le secteur résidentiel, qui peut représenter jusqu'à 50% des foyers sondés pour le chauffage principal, jusqu'à 24% pour le chauffage d'appoint et jusqu'à 14% pour le chauffage d'agrément. Par ailleurs, l'enquête a montré qu'une très faible proportion d'appareils performants au niveau des rejets était utilisée. Des poêles et des inserts fermés anciens (seulement 11% d'appareils Flamme Verte) constituent les systèmes de chauffage les plus répandus. En terme d'émissions, ils rejettent trois fois moins de PM<sub>10</sub> que les cheminées ouvertes, mais deux fois plus que les poêles et inserts récents et cinq fois plus que les chaudières automatiques à granulés ou à plaquettes forestières.*

*La commune de Lescheraines (73) n'est pas la principale émettrice de particules, malgré les niveaux de PM qui y ont été mesurés, cela en raison d'une part de conditions locales spécifiques favorisant l'accumulation des polluants (village en fond de vallée encaissée située en Rhône-Alpes, phénomènes*

*d'inversion de température fréquents en hiver) et d'autre part de sources de particules identifiées mais non prises en compte dans l'inventaire (brûlage à l'air libre de déchets verts notamment).*

*Le lien entre émissions de particules et immission (concentration dans l'air) n'est donc pas linéaire. Aussi, afin d'estimer au mieux l'exposition de la population aux particules fines dans l'atmosphère, les conditions topographiques et atmosphériques et les pratiques locales constituent des paramètres qu'il convient de considérer au même titre que les émissions directes de polluants.*

## V. PRESENTATION GENERALE DES RESULTATS

Dans cette section, nous présentons les grandes lignes structurantes des observations qui peuvent être tirées de la base de données Particul’Air, en essayant de mettre l’accent sur une compréhension générale en terme de sources des PM et de processus influant sur leurs concentrations et leur composition chimique. Une première partie traite de la représentativité des campagnes d’un point de vue de la météorologie rencontrée. Des fiches récapitulatives des conditions météorologiques campagne par campagne sont disponibles à l’annexe 23.

### 5.1 Représentativité des conditions météorologiques

#### 5.1.1 Météorologie des périodes de campagne

Les Figure 34 et Figure 35 présentent respectivement les données journalières des précipitations et des températures pour l’ensemble des sites et des jours de mesure. Les périodes hivernales et estivales sont distinguées dans la discussion ci-dessous.

#### Périodes estivales (C2a, C2b et C3)

Durant les campagnes du mois de juillet (**C2a**) et d’août (**C2b**), les températures moyennes ont été proches de 20°C, sauf entre le 6 et le 11 juillet 2009 où elles ont été plus basses et tendaient vers 15°C. Les précipitations relevées durant ces campagnes ont été très faibles mais on a enregistré quelques épisodes orageux : comme à Maiche (25) le 04/07 (73,3mm) ou encore sur le centre de la France du 24 au 26 août (65,2mm de pluie le 24/08 à Lescheraines (73) puis environ 20mm le 25/08 sur Les Martres-de-Veyre (63), Eymoutiers (87) et Lescheraines). Durant la campagne de septembre (**C3**), les températures moyennes ont été très basses pour une fin de saison estivale, et les précipitations ont été quasi-nulles.

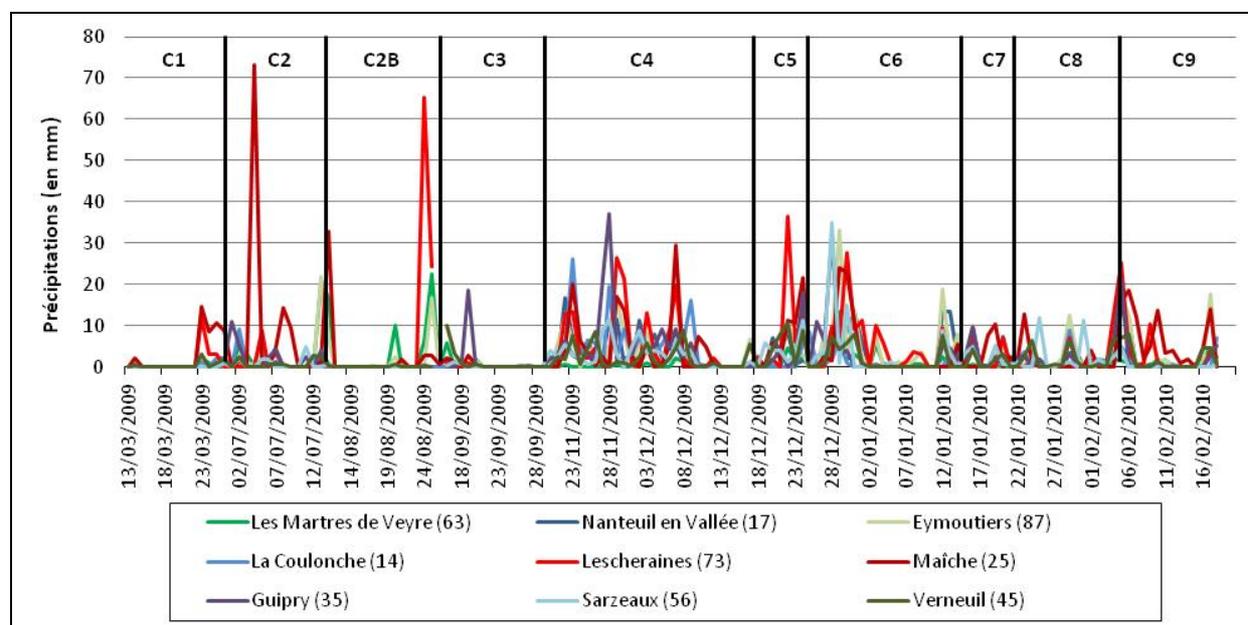


Figure 34: Précipitations quotidiennes sur l'ensemble des sites et des campagnes de mesures (nb C2=C2a)

#### Périodes hivernales (C1, et C4 à C9)

Durant la campagne de mars 2009 (**C1**), les températures ont été fraîches (entre 5 et 10°C en moyenne), proches des normales printanières. Les précipitations étaient quasi-nulles. Durant les

campagnes de l'hiver 2009-2010 (**C4 à C9**), on peut distinguer une succession de périodes froides et sèches et de périodes fraîches avec des précipitations variables selon les sites. Ainsi, trois périodes présentent des températures très basses (inférieures à 0°C) avec des précipitations quasi-absentes : du 13/12 au 20/12, du 02/01 au 11/01, et du 10/02 au 15/02. Ces périodes froides et sèches sont les plus propices à l'accumulation des polluants liés aux différents types de combustion. On notera également, malgré les conditions météorologiques instables de la fin du mois de janvier, quelques jours où les conditions sont froides et sèches : entre le 26/01 et le 27/01, et entre le 31/01 et le 01/02.

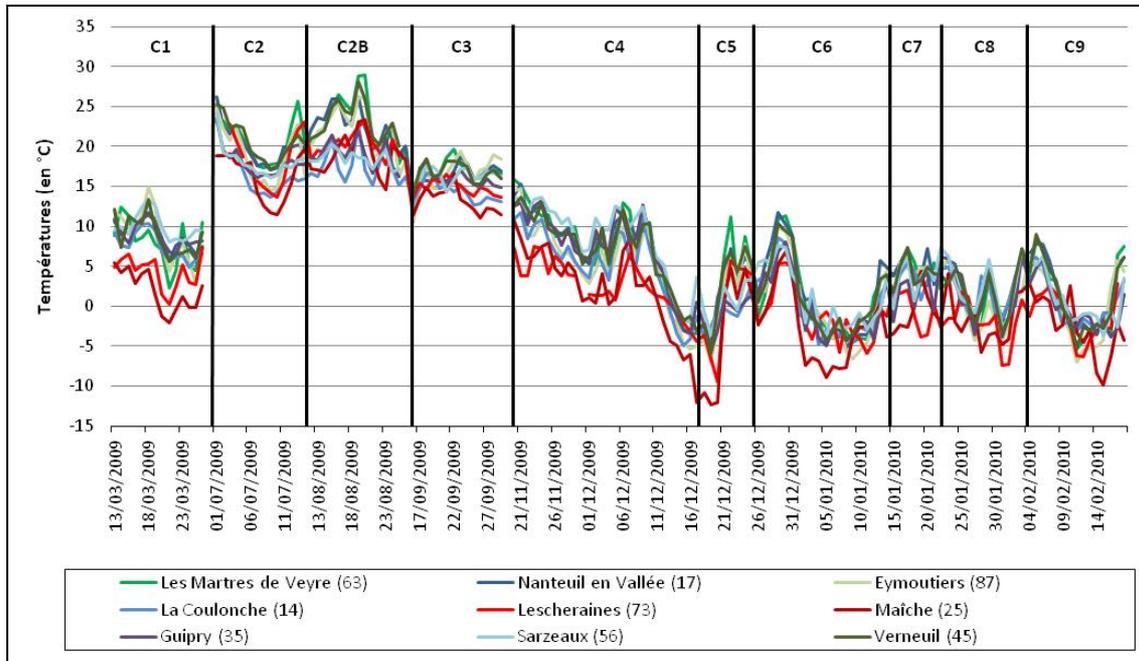


Figure 35 : Températures moyennes quotidiennes sur l'ensemble des sites et des campagnes de mesures (nb C2=C2a)

### Différences de conditions météorologiques entre les sites

Sur l'ensemble des campagnes, Maïche (25) et Lescheraines (73) ont subi les températures les plus basses (cf Figure 35) et les valeurs de DJU les plus élevées. Par conséquent, la demande en chauffage a sans doute été plus importante sur ces sites. La Coulonche (14) et Eymoutiers (87) ont enregistré des valeurs de DJU un peu plus basses que sur les sites précédents, mais néanmoins plus élevées que sur les autres sites. Les valeurs de DJU les plus faibles ont été relevées à Sarzeau (56) et Guipry (35).

Par ailleurs, les sites de Maïche (25) et Eymoutiers (87) présentent les conditions de précipitations les plus élevées et donc probablement les plus favorables à la dispersion des polluants, tant en terme de nombre de jours que d'abondance de précipitations. Le site de Lescheraines (73) montre également un cumul important de précipitations mais réparties sur un nombre de jours plus faible. A l'opposé, le site de Les Martres-de-Veyre (63) présente les plus faibles taux d'humidité relative et les plus faibles conditions de précipitations.

#### 5.1.2 Représentativité de ces conditions météorologiques de campagne

Dans ce paragraphe, les principaux paramètres météorologiques des campagnes de l'étude (températures, précipitations et degrés jours unifiés) sont comparés avec des données, appelées « normales », calculées en moyenne sur 2006-2008 :

- Pour les températures, les données utilisées sont les moyennes mensuelles,
- Pour les précipitations et les cumuls de DJU, les données sont pondérées à partir des moyennes mensuelles selon le nombre de jours échantillonnés.

**Précipitations (Figure 35)**

Lors des 4 premières campagnes, on relève des précipitations plutôt déficitaires par rapport aux années précédentes, notamment durant la campagne **C1** (environ 40 mm en moyenne). Durant la période estivale, les déficits de précipitations sont globalement moins prononcés. Cependant, on notera des exceptions, puisque certains sites présentent un excédent de précipitations durant la campagne **C2a** (Maiche (25), Guipry (56) et Les Martres de Veyre (63)) et la campagne **C2b** (Lescheraines (73) et Les Martres de Veyre (63)). Un déficit très important sur le site de Maiche est également observé durant la campagne **C2b** (environ 80mm). Ces différences s’expliquent par le fait que les précipitations sont la plupart du temps très faibles durant la période estivale et que les quantités de précipitations recensées dépendent principalement de la présence d’épisodes orageux, de nature plus aléatoire.

Lors des campagnes **C4 à C6**, les précipitations sont plutôt excédentaires par rapport aux années précédentes. La campagne **C4** présente l’excédent le plus important (environ 30mm en moyenne), suivi de la campagne **C6** (environ 20mm) et de la campagne **C5** (environ 10mm). Lors des trois dernières campagnes (**C7 à C9**), les précipitations sont proches de celles des années précédentes, voire observent un léger déficit de l’ordre de 10mm durant la campagne **C8**.

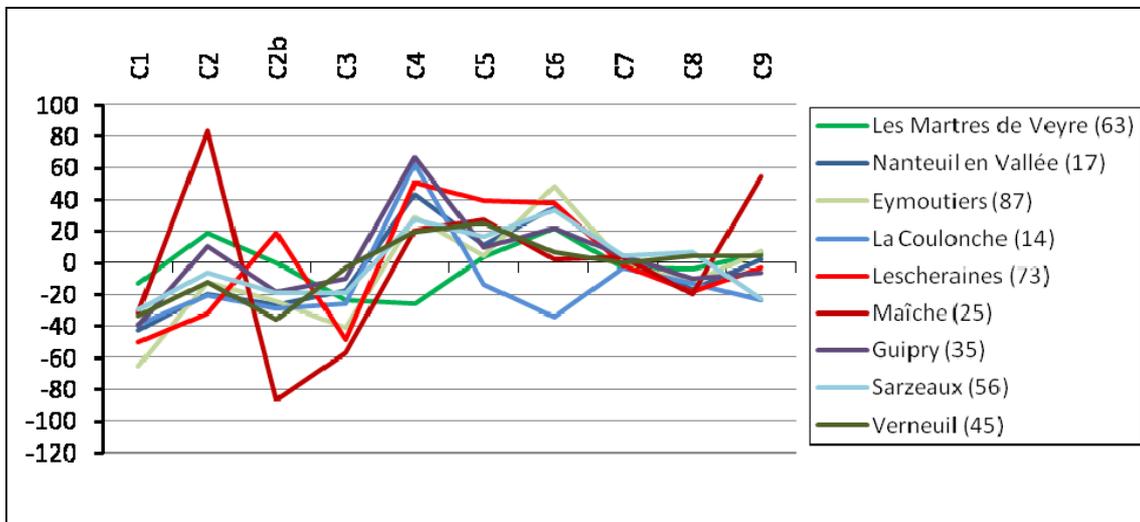


Figure 36 : Déficit de précipitations (en mm) par rapport à la normale calculée sur 2006-2008 (nb : C2=C2a)

**Températures (Figure 36)**

Lors des premières campagnes (**C1 à C4**), les températures moyennes sont globalement proches de celles des années précédentes voire plus élevées lors des campagnes **C1** et **C2b**. Cependant, les sites de Guipry (35) et de Sarzeau (56) observent des températures nettement plus basses, notamment lors des campagnes **C2a**, **C2b** et **C3**, et Eymoutiers (87) des températures nettement plus élevées pour les premières campagnes. Lors des campagnes hivernales (**C5 à C9**), les températures moyennes sont plutôt inférieures à celles des années précédentes.

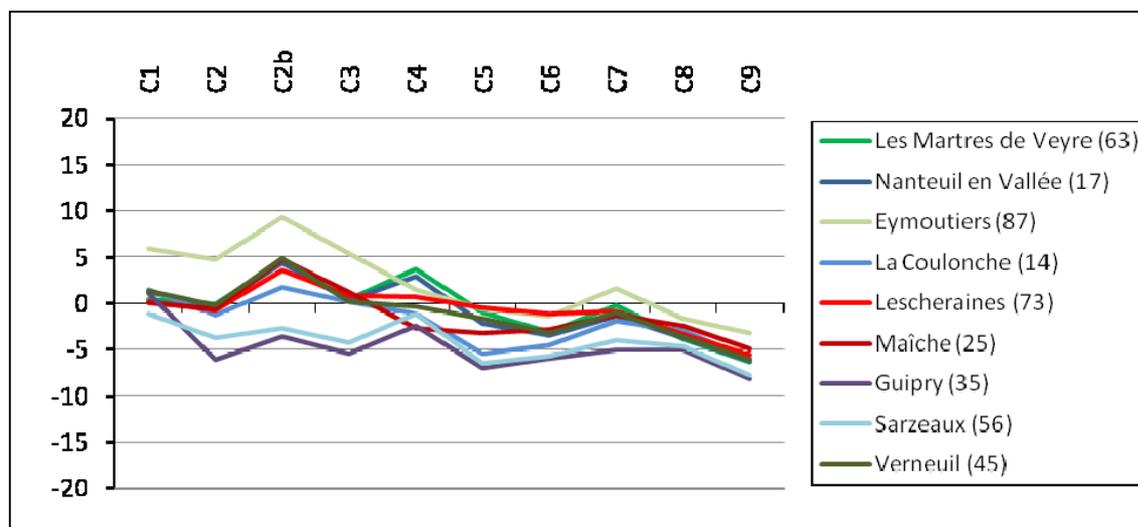


Figure 37 : Différence de températures moyennes par rapport à la normale calculée sur 2006-2008 (Température moyenne de la campagne – Température mensuelle moyennée sur 2006-2008) (nb : C2=C2a)

**Cumul DJU (figure 37)**

Les premières campagnes (C1 à C4) présentent des degrés jours unifiés proches de ceux obtenus sur les années précédentes, voire plus faibles durant la campagne C4. Le site de Maïche (25) présente des valeurs de DJU plus élevées que les années précédentes durant la campagne C1 et C2a, ainsi que pour Les Martres de Veyre (63) lors de la campagne C1. Durant la période hivernale (C5 à C9), les valeurs de degrés jours unifiés sont globalement plus élevées que sur les années précédentes, un phénomène très marqué pour les campagnes C6 et C9 (70 à 80 DJU de plus). Cette différence est un peu moins prononcée pour la campagne C8 (50 DJU de plus) et les campagnes C5 (environ 30 DJU de plus) et C7 (environ 20 DJU de plus). L'ensemble des sites, hormis Lescheraines (73), subit des tendances similaires.

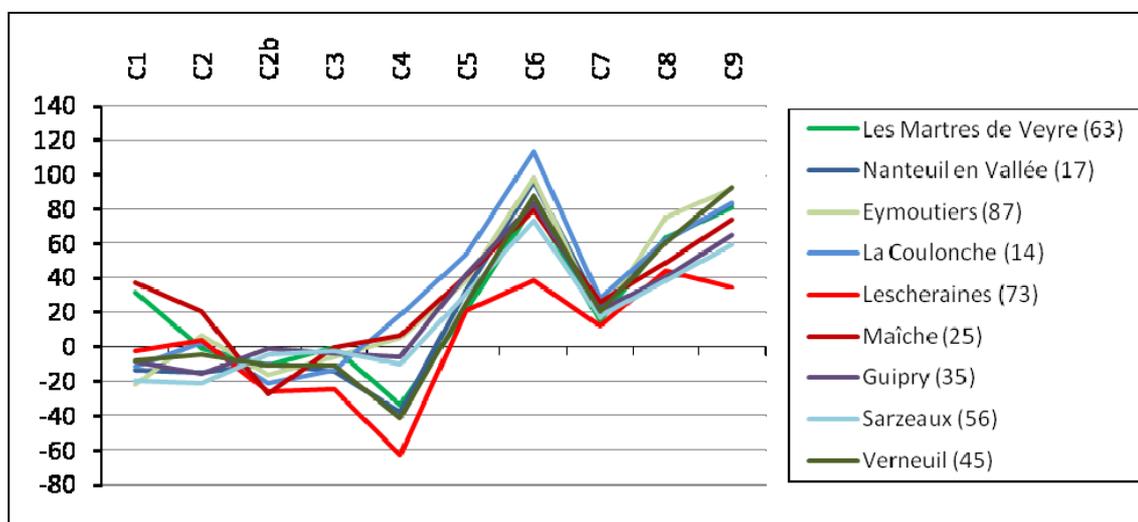


Figure 38 : Différence de cumul de DJU par rapport à la normale calculée sur 2006-2008 (Cumul DJU de la campagne – Cumul pondérée sur les moyennes mensuelles 2006-2008) (nb : C2=C2a)

**Conditions météorologiques durant les campagnes de mesure : les points essentiels**

- Durant les premières périodes (C1 à C4), en particulier **printanières et estivales**, les conditions de précipitations sont, en dehors des épisodes orageux, globalement déficitaires par rapport aux années précédentes. Les températures ont été proches de la normale hormis sur les sites de Guipry (35) et de Sarzeau (56) où les températures sont nettement plus basses. Les valeurs de DJU sont également restées assez proches de la normale, voire plus faibles lors de la campagne C4,
- Durant la saison **hivernale**, les conditions de précipitations ont été excédentaires lors des campagnes C4 à C6 mais plus proches de la normale lors des trois dernières campagnes. Les températures moyennes ont été un peu plus basses que les années précédentes mais les valeurs de DJU ont été largement plus élevées,
- Ainsi, les conditions météorologiques en période hivernale ont été plus propices à l'augmentation des émissions de polluants liés à la combustion de la biomasse durant l'hiver 2009-2010 que lors des hivers des années précédentes, notamment lors des trois dernières campagnes. Durant la période estivale, peu propice aux émissions et à l'accumulation de ces polluants, les conditions météorologiques ont été proches de celles des années précédentes mais ont observé de plus faibles quantités de précipitations.

## 5.2 Evolutions des concentrations massiques des PM

### 5.2.1 Description des mesures de masse PM10

La réglementation pour les PM10 étant définie sur un pas de temps annuel, nous ne pouvons pas stricto sensu juger du respect de cette réglementation avec nos données sur la durée des campagnes. Cependant la moyenne de toutes les mesures disponibles, permet de juger de la potentialité des sites à respecter ou non ces valeurs réglementaires. Ceci est résumé avec la Figure 39 et la Figure 40 et le Tableau 7 ci-dessous.

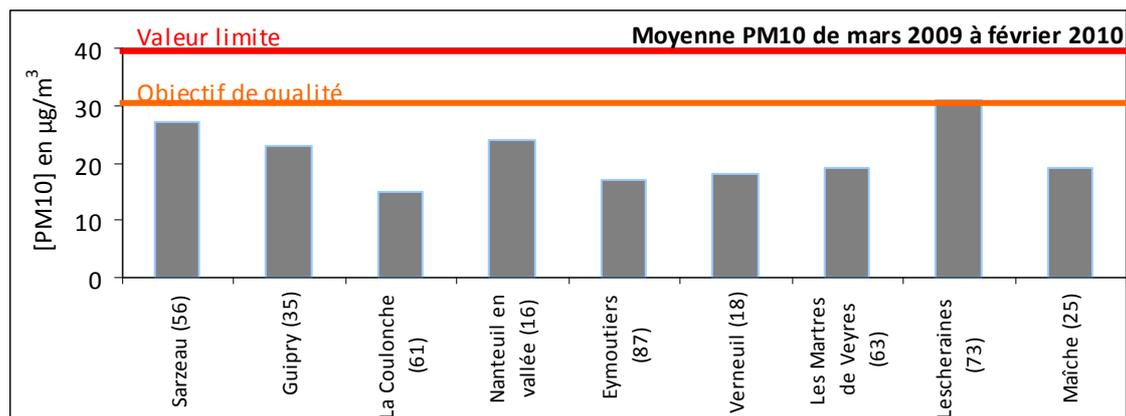


Figure 39 : Moyenne des PM10

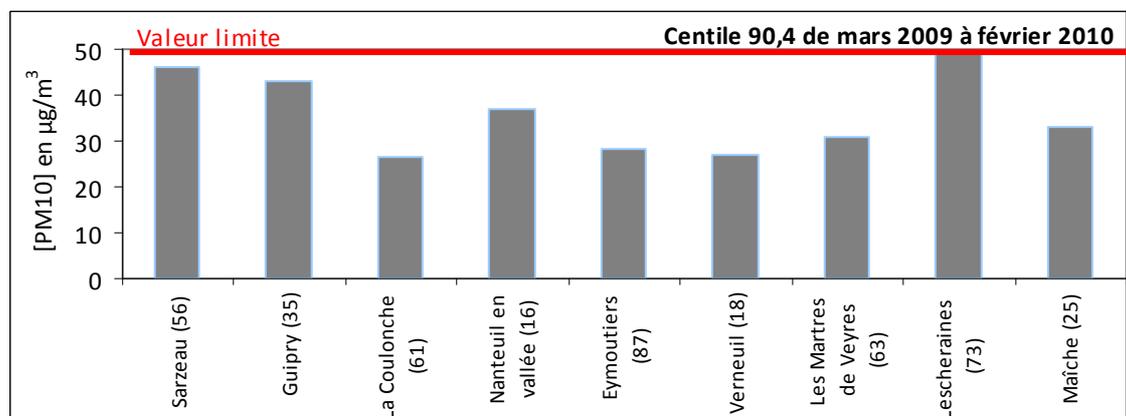


Figure 40 : Centile 90,4

Un seul site, Lescheraines (73), pourrait ne pas respecter l'objectif de qualité avec une moyenne à 31  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (pour une référence à 30) ; approchant très sérieusement la valeur limite. Il faut toutefois noter que cette comparaison est entachée de quelques lacunes puisque la moyenne a été réalisée sur deux années et avec une proportion de périodes hivernales plus importante en comparaison des autres saisons<sup>11</sup>, pouvant induire un certain effet majorant.

La Coulonche (61) enregistre les concentrations les plus faibles, en cohérence avec sa typologie MERA. Maïche (25), Les Martres de Veyre (63), Verneuil (18) et Eymoutiers (87) ont des niveaux comparables entre eux, avec des moyennes situées entre 15 et 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , soit de 35 à 45% en dessous de l'objectif de qualité. Nanteuil en Vallée (16) arrive dans le lot des sites proches de 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  avec les sites Bretons de Sarzeau (56) et Guipry (35). Concernant ces deux derniers, la mesure

<sup>11</sup> Les périodes hivernales représentent près de 50% de l'échantillonnage.

a été obtenue avec un TEOM50, permettant l'acquisition des concentrations en poussières exemptes de la fraction dite volatile, additionnée d'un delta de correction issu d'un site de référence défini comme représentatif pour la zone. L'incertitude de cette méthode est plus importante que celle permettant la mesure de la fraction volatile directement sur site (avec un appareil de type FDMS), et il n'est pas improbable que cela génère un biais comme tend à le montrer la Figure 42. De plus, une telle sur-correction pourrait être à l'origine du nombre plus élevé de journées de dépassements sur ces deux sites que sur les autres sites Particul'Air.

PM10	Taux de fonctionnement annuel	Moyenne de mars 2009 à février 2010	Centile 90,4 de mars 2009 à février 2010	Nombre de jours où la moyenne journalière a dépassé la valeur de 50 µg/m <sup>3</sup>
<b>Sarzeau (56)</b>	51%	27	46	14
<b>Guipry (35)</b>	57%	23	43	10
<b>La Coulonche (61)</b>	87%	15	27	3
<b>Nanteuil en vallée (16)</b>	67%	24	37	6
<b>Eymoutiers (87)</b>	84%	17	28	2
<b>Verneuil (18)</b>	77%	18	27	2
<b>Les Martres de Veyres (63)</b>	99%	19	31	1
<b>Lescheraines (73)</b>	74%	31	49	10
<b>Maïche (25)</b>	95%	19	33	4

Tableau 7 : Statistiques sur les PM10

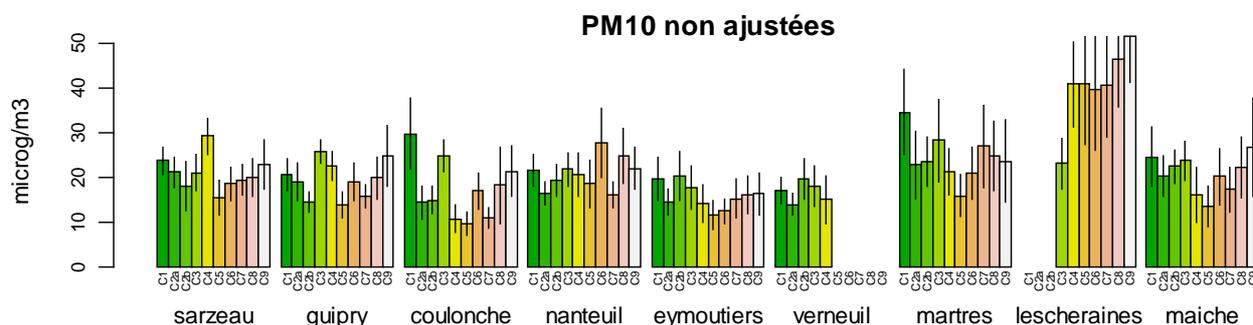


Figure 41 : Evolutions des moyennes de campagne des PM10 non ajustées

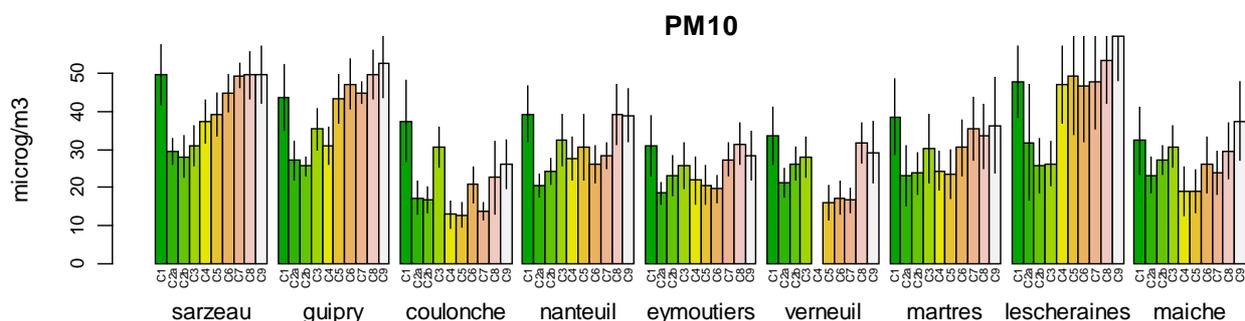


Figure 42 : Evolutions des moyennes de campagne des PM10 ajustées

Remarque : PM10 non ajustées : pour plus de lisibilité, le terme « non ajustées » a été utilisé de manière identique pour les mesures TEOM50 et les mesures TEOM/FDMS. Dans le second cas, les valeurs correspondent à la fraction « non volatile » de la mesure des PM10.

La Figure 41, qui représente les concentrations en poussières sans la fraction volatile, confirme que le site de Lescheraines (73) voit les valeurs les plus élevées, mais montre également que tous les autres

sites sont à des niveaux globalement comparables. Cette logique n'est plus respectée lorsque la fraction volatile est prise en compte (cf Figure 42). Par conséquent, les concentrations plus fortes observées sur les sites Bretons au regard des autres sites (si on excepte Lescheraines (73)) sont certainement plus d'ordre métrologique que dues à une réelle masse en poussières plus importante.

Les valeurs moyennes par campagne (Figure 41 Figure 42) mettent en relief la saisonnalité des mesures sur tous les sites. Lors des périodes hivernales, les concentrations sont plus importantes, des hypothèses explicatives étant l'apport des émissions dues au chauffage et des conditions climatiques plus favorables à la stabilité des masses d'air. On peut montrer (cf. section 5.3.6.) que ces deux effets combinés engendrent une augmentation des concentrations visibles sur tous les sites, mais plus particulièrement à Lescheraines (73), site qui cumule les conditions topographiques et climatiques les plus défavorables, mais également les émissions résidentielles par habitant parmi les plus importantes en comparaison des autres sites.

La Figure 43 résume quelques grandeurs statistiques de base pour les mesures de PM10 sur l'ensemble des sites, regroupées sous la forme de boxplot (voir Annexe 7 pour une aide à la lecture). Elle montre une relative bonne homogénéité des concentrations en poussières sur les différents sites et le respect probable des valeurs réglementaires (sauf pour Lescheraines (73)). Elle indique cependant qu'il existe un certain nombre d'épisodes pour lesquels les concentrations sont significativement plus élevées, avec une élévation d'un facteur 2 à 3 par rapport à la moyenne. Ces quelques pics peuvent être la résultante d'émissions locales ponctuelles et/ou de conditions climatiques propices à la stabilité des masses d'air. Ceci est encore plus exacerbé lorsque la topographie accentue les contraintes, Lescheraines en étant le meilleur exemple. Mais ces épisodes de concentrations peuvent aussi résulter d'épisodes de transport à grande échelle. D'autres exemples tentant d'expliquer certains de ces pics de concentrations sont détaillés dans le chapitre VII.

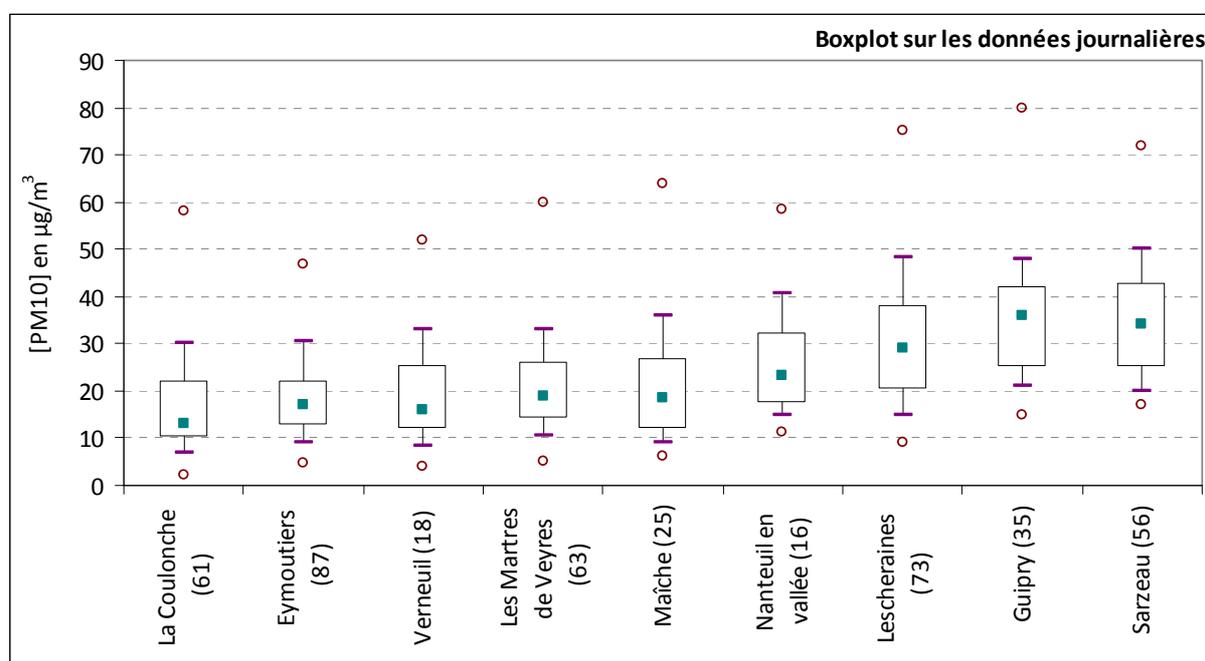


Figure 43 : Données statistiques sur les mesures de PM10 ajustées.

La comparaison graphique de ces statistiques de base permet de tirer différents enseignements :

- Nanteuil (16) est dans une situation intermédiaire entre le groupe de sites observant des concentrations les plus faibles (La Coulonche (61), Eymoutiers (87), Verneuil (18), Les Martres de Veyres (63) et Maïche (25)) et le trio des stations observant les concentrations les plus fortes (Lescheraines (73), Guipry (35) et Sarzeau (56)),

- La Coulonche (61) enregistre la valeur moyenne la plus faible mais avec une distribution de données peu uniformes. 50% des valeurs sont resserrées sur les concentrations faibles vu la médiane à  $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mais une dispersion assez importante existe pour les concentrations les plus fortes, notamment avec 10% des données comprises entre 30 et  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Le site, bien qu'étant représentatif d'un fond rural vu la valeur (faible) de la médiane, semble enregistrer régulièrement des pics atypiques au regard de la distribution moyenne. Il y a donc de fortes chances que des sources ponctuelles viennent perturber, de temps à autre, la moyenne du site,
- Eymoutiers (87) se caractérise par une distribution peu étendue des données au regard des autres sites. Les valeurs journalières sont très majoritairement centrées sur la médiane qui se situe par ailleurs parmi les valeurs les plus faibles. « L'absence » relative de valeurs fortes atypiques peut caractériser le site comme un bon site de fond peu soumis à des pollutions ponctuelles,
- Verneuil (18) a une distribution générale des données assez similaire à celle de La Coulonche. On y retrouve des caractéristiques similaires, avec une distribution un peu plus élargie,
- Le site Les Martres de Veyre (63) a une distribution bien centrée et resserrée autour de la médiane puisque 80% des données se situent entre 10 et  $33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Par contre, il observe quelques valeurs très atypiques au regard de cette bonne distribution gaussienne puisque le maximum ( $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) est pratiquement deux fois supérieur à 90% des autres données journalières. Le niveau moyen étant plutôt dans les concentrations basses au regard des autres sites, ces quelques valeurs extrêmes sont sans doute le signe de la conjugaison de conditions météorologiques propices à l'accumulation des polluants et à une ou des sources d'émissions ponctuelles,
- Maïche (25) est en tout point identique au site Les Martres de Veyre (63) malgré une distribution un peu plus élargie,
- Nanteuil (16) enregistre des concentrations plus importantes en comparaison des sites précédents avec une médiane au-dessus des  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Il n'y a pas vraiment de valeur atypique au regard de la population puisque le maximum est parmi les plus faibles des sites Particul'Air, alors qu'il enregistre des concentrations moyennes plutôt fortes,
- Lescheraines (73) se caractérise par des valeurs moyennes fortes puisque la médiane se situe au-dessus ou au même niveau que 75% des données de la majorité des sites (en fait tous sauf les sites bretons). La distribution est large et bien centrée autour de la médiane, caractérisant une population bien gaussienne. Le maximum est élevé compte tenu des observations précédentes mais pas vraiment atypique au regard de la distribution. L'Annexe 8 met toutefois en valeur sur les données horaires des valeurs très atypiques au regard de celles observées sur les autres sites.

Pour les sites bretons, le niveau moyen étant certainement surestimé compte tenu de la problématique du delta de correction évoqué précédemment, il ne sera pas fait de commentaire au sujet du niveau des concentrations. En ce qui concerne les distributions :

- Guipry (35) a une distribution très atypique avec la moitié des valeurs les plus faibles très dispersées, les 40% suivantes étant bien centrées sur le 3<sup>ème</sup> quartile alors que les 10% des valeurs les plus fortes s'éparpillent sur plus de  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Compte tenu de cette forte variabilité et hétérogénéité, il est difficile de le concevoir comme un site de fond représentatif de quelque chose,
- Sarzeau (56) a un niveau moyen assez proche de Guipry (35), mais avec une distribution beaucoup plus gaussienne (donc centrée sur la médiane) et des concentrations fortes moins atypiques. Le site est en ce sens certainement plus représentatif du fond régional.

## 5.2.2 Description des mesures de masse PM2.5

A l'instar des PM10, la confrontation de la moyenne en PM2.5 avec la réglementation (Figure 44) met en exergue le site de Lescheraines (73), qui est potentiellement le seul à ne pas respecter la valeur cible. Nanteuil en vallée, Maïche, Sarzeau, et Guipry suivent, mais avec des concentrations plus de 20% en dessous du seuil réglementaire. Pour les sites Bretons, et comme il l'a été vu pour les PM10, il est à craindre un effet majorant dû au delta de correction. Le site Mera de La Coulonche montre les concentrations les plus faibles, comme on pouvait s'y attendre.

PM2.5	Taux de fonctionnement annuel	Moyenne de mars 2009 à février 2010
Sarzeau (56)	52%	20
Guipry (35)	38%	18
La Coulonche (61)	99%	11
Nanteuil en vallée (16)	68%	19
Eymoutiers (87)	87%	15
Verneuil (18)	96%	14
Les Martres de Veyres (63)	100%	13
Lescheraines (73)	71%	27
Maïche (25)	52%	19

Tableau 8 : Statistiques sur les PM2.5

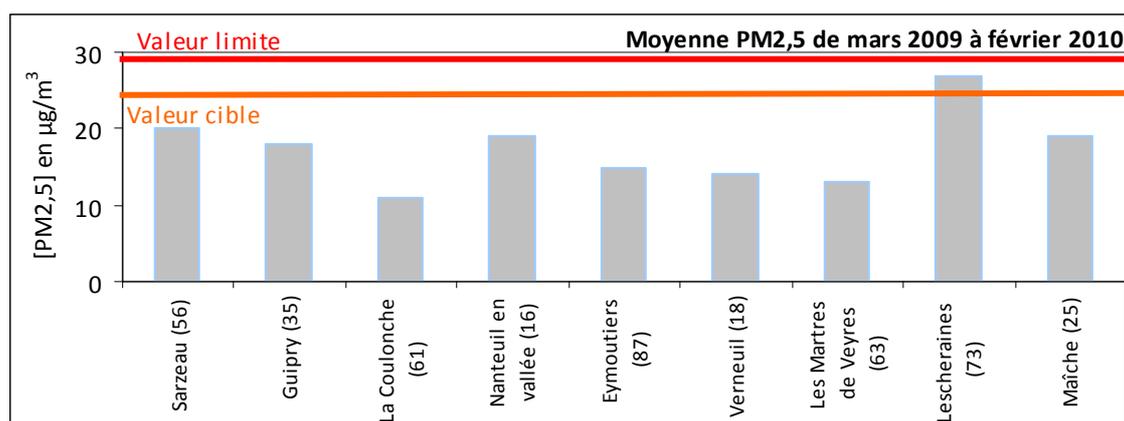


Figure 44 : Moyennes en PM2.5

Une fois de plus, cette comparaison à la réglementation est réalisée à titre indicatif puisque les moyennes calculées ne sont pas conformes aux calculs des moyennes annuelles réglementaires. Elle ne met pas en valeur d'autres différences que celles déjà observées pour les PM10. Cependant, en établissant le ratio entre les concentrations journalières en PM2.5 et PM10, il est possible de visualiser la proportion de poussières fines par site sur l'ensemble des campagnes, ce que représente la Figure 45, pour l'ensemble des mesures journalières sur les journées de campagne.

Cette figure appelle plusieurs remarques :

- On note une fluctuation certaine pour ces mesures, très certainement en partie inhérente à l'incertitude métrologique et à la disparité des sites,
- Il existe une variabilité plus importante du facteur sur le site MERA de La Coulonche pour la période hivernale (mi décembre à février) qui s'explique très probablement en partie par les valeurs mesurées plus faibles sur ce site, ce qui rend moins robuste ou plus variable l'établissement d'un ratio d'un jour sur l'autre,
- Les proportions de poussières fines sont bien en-deçà de celles des autres sites pour La Coulonche, les Martres de Veyre et Sarzeau, en novembre et jusqu'à début décembre, sans que l'on ait pu définir de causes précises,

- Il existe une tendance marquée à des valeurs plus faibles lors des campagnes plutôt chaudes (C1 à C3), comparées aux périodes hivernales (C4 à C9), qui pourrait être mise en relation avec la typologie des particules et leurs sources (cf section 5.2.4, comptage optique et granulométrie des particules),
- Ces valeurs sont dans les normes de ce qui est obtenu sur d'autres sites en France.

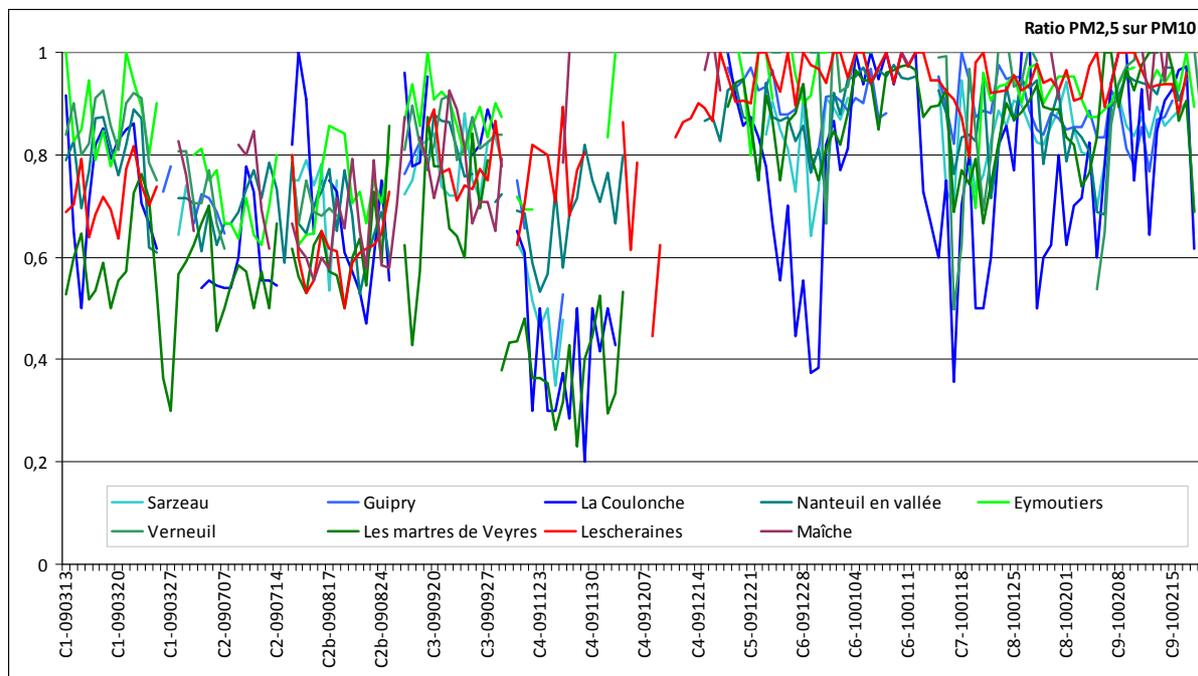


Figure 45 : Ratio entre PM2,5 et PM10 (nb : C2=C2a)

### 5.2.3 Représentativité régionale des sites Particul’Air

Il est intéressant de comparer les évolutions des concentrations de PM10 mesurées sur nos sites, avec celles de sites ruraux de fond localisés dans les mêmes régions. La Figure 46 représente les données journalières de PM10 sur les journées d’étude pour quelques uns de telles stations de fond rural : sites de Drôme rurale Sud pour AirAPS et du Zoodyssée de Chizé (Deux Sèvres) pour Atmo Poitou-Charentes (notée « Rural\_PC »).

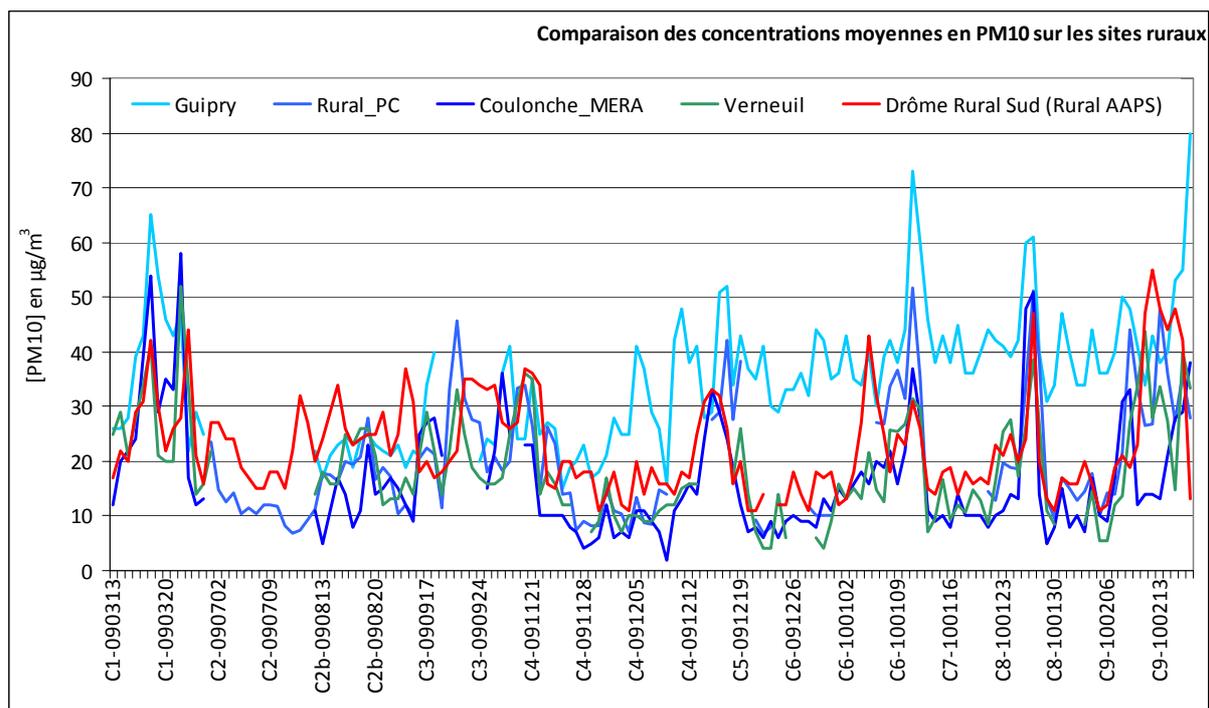


Figure 46 : Comparaison des concentrations moyennes en PM10 sur les sites ruraux (nb : C2=C2a)

On note que le niveau de fond en PM10 montre une homogénéité certaine à très grande échelle et que la grande majorité des différents épisodes enregistrés est visible sur pratiquement tous les sites, de la façade Atlantique à la façade Est, en passant par le centre de la France. Quelques disparités existent mais on retrouve des tendances assez similaires, même sur le site Breton pourtant entaché par l'incertitude due au delta de correction (voir section V.2.1.).

Afin d'élargir la discussion, nous avons replacé les moyennes journalières en PM10 des sites Particul'Air dans leur contexte local, en les comparant chacune, pour les mêmes périodes, à celles d'un site urbain proche, ce que représente la figure suivante.

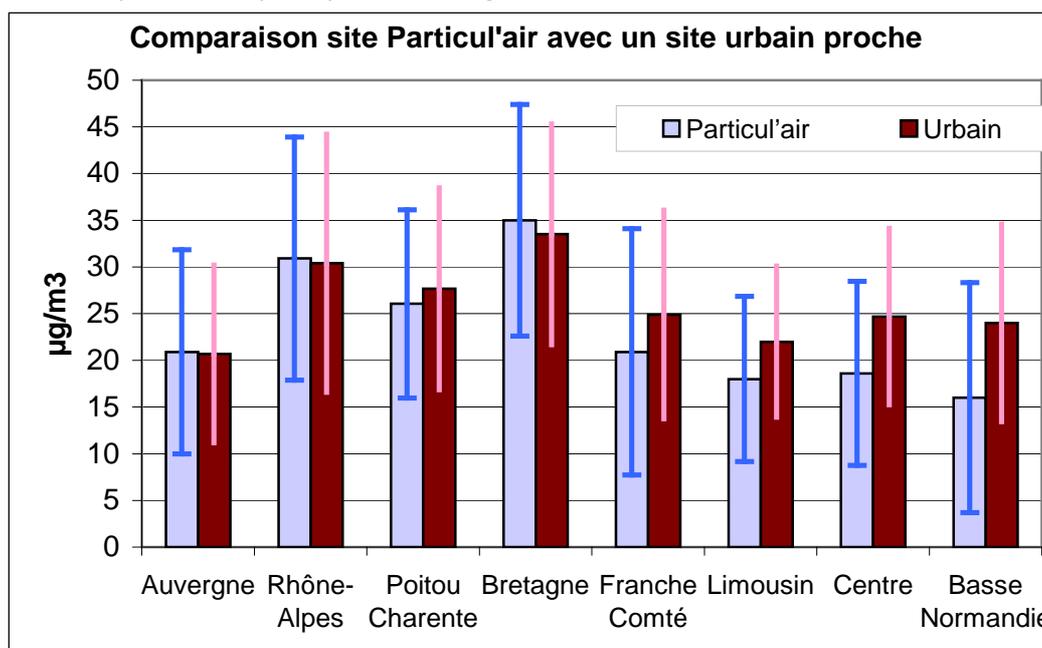


Figure 47 : Comparaison des concentrations en PM10 entre le site Particul'air et un site urbain proche

Site Particul’Air	Région	Site urbain régional	Distance entre le site Urbain et le site Particul’Air (Kms)
Les Martres de Veyre (63)	Auvergne	Delille (Clermont-Ferrand)	11
Lescheraines (73)	Rhône-Alpes	Pasteur (Chambéry)	21
Nanteuil en vallée (16)	Poitou-Charentes	Square Pablo Casal (Angoulême)	41
Guipry (35)	Bretagne	Triangle-Rennes (Rennes)	32
Maïche (25)	Franche Comté	Besançon Planoise (Besançon)	62
Eymoutiers (87)	Limousin	Présidal (Limoges)	40
Verneuil (18)	Centre	Bourges-Leblanc	33
La Coulonche (61)	Basse Normandie	Alençon	47

Tableau 9 : Caractéristiques du site urbain pris pour la comparaison avec le site Particul’air

La situation est assez hétérogène, avec d’une part des régions où les niveaux moyens sont très comparables entre ces deux types de sites (Auvergne, Rhône-Alpes, Poitou-Charentes), et d’autre part des régions où les concentrations sur le site Particul’Air sont assez nettement inférieures à celles du site urbain associé (Bretagne, Franche Comté, Limousin, Centre et Basse Normandie). Le niveau moyen en zone rurale (sur le site Particul’Air) peut donc être similaire à celui mesuré sur un centre urbain, ce qui met en avant le caractère « grande échelle » de la pollution en particules et indique que dans de très nombreuses situations, le fond régional et les phénomènes météorologiques sont très importants pour la compréhension des niveaux de concentration.

Cependant, ces comparaisons sur les moyennes masquent malgré tout quelques disparités dans l’évolution des concentrations entre le site Particul’Air et le site urbain, comme on peut le voir sur l’exemple de Lescheraines (73) et la Figure 48. Ceci est spécifique à Lescheraines et ne se retrouve pas ou peu sur les autres sites (les graphiques similaires pour d’autres sites Particul’Air ont été reportés en Annexe 8).

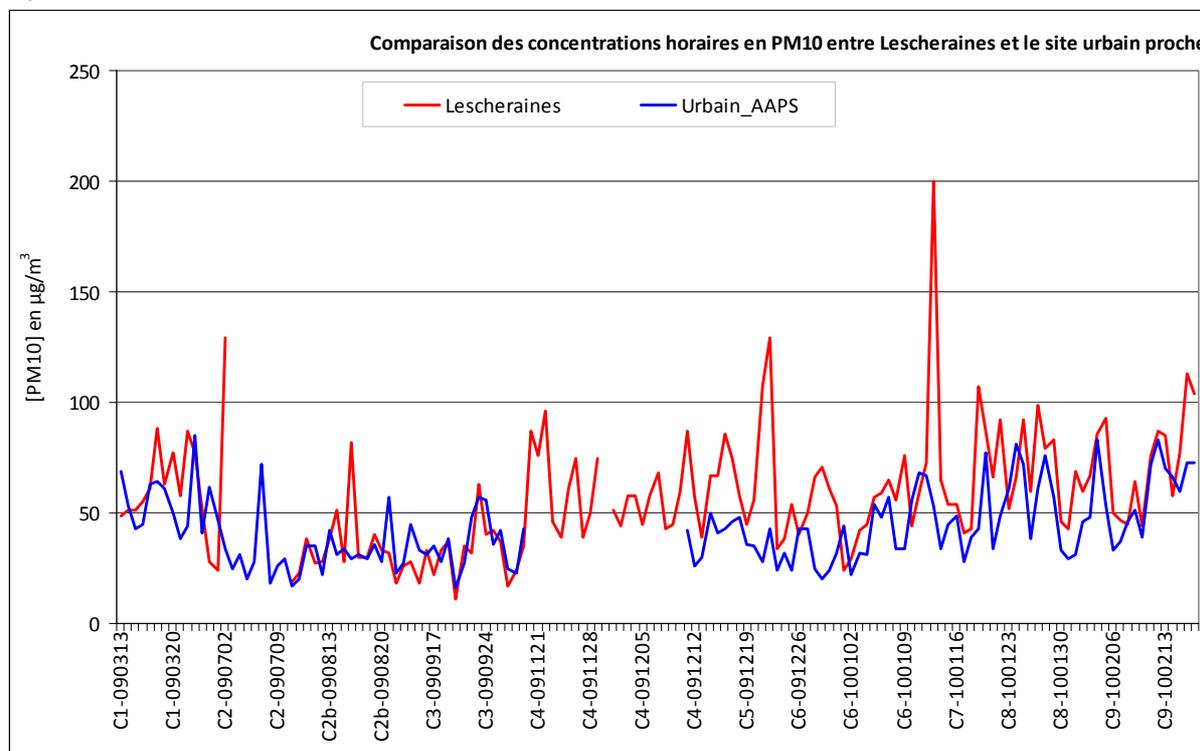


Figure 48 : Comparaison des concentrations horaires entre Lescheraines et le site urbain proche (nb C2=C2a)

Dans la grande majorité des cas, Lescheraines enregistre un maximum horaire très supérieur à celui du site urbain départemental proche. Deux facteurs peuvent expliquer cette singularité :

- La conjonction des conditions topographiques et climatiques locales contraint en début et/ou fin de journée la dispersion des masses d'air,
- La proximité des sources qui impactent le site Particul'air est plus importante que dans un centre urbain, ce qui accentue leur influence

#### 5.2.4 Mesure des distributions en taille sur Nanteuil en Vallée

A la différence des autres types de mesures et prélèvements, les mesures de la distribution en taille des particules n'ont eu lieu que sur un seul site : Nanteuil en Vallée en Poitou-Charentes. L'appareil utilisé est un spectromètre GRIMM à 31 canaux. Dans cette section, on cherche à mettre en avant les évolutions de la granulométrie avec les concentrations chimiques mesurées. L'étude de l'impact des conditions météorologiques sur la granulométrie est présentée à l'Annexe 9.

Ce type de mesure n'ayant pas eu lieu sur les autres sites, l'exploitation ne concerne donc ici que le site de Nanteuil en Vallée. Rien ne permet d'affirmer que ces résultats sont transposables aux autres sites de l'étude.

#### Présentation des résultats des mesures par Grimm en nombre et en masse

Les mesures couvrent une gamme de particules de diamètre de 0.25 $\mu$ m à 32 $\mu$ m. Le rendu de la mesure par cet appareillage est un comptage du nombre de particules associées à chaque classe granulométrique. La figure suivante (graphe de gauche) représente le profil granulométrique moyen en nombre de particules pour l'ensemble des campagnes.

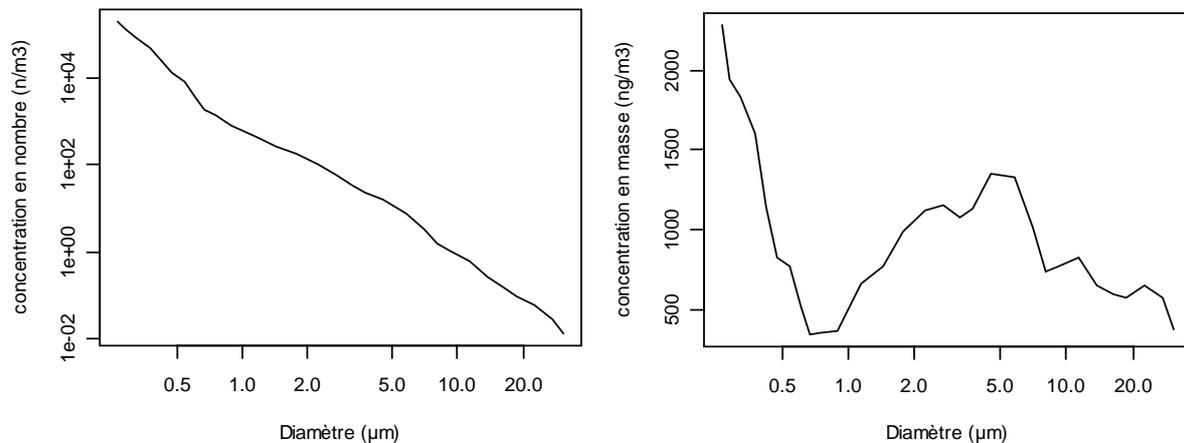


Figure 49 : Profil granulométrique moyen sur l'ensemble des campagnes (en nombre/ m<sup>3</sup> et en ng/ m<sup>3</sup>)

Pour permettre la lecture des résultats en masse, un coefficient moyen a été appliqué à chacune de ces classes, selon le principe suivant : un volume sphérique a été calculé à partir du diamètre médian de chaque classe, auquel a été appliquée une densité de 1,2 pour les particules submicroniques et de 1,8 pour les supermicroniques. Le calcul a été appliqué jusqu'à la classe 15  $\mu$ m. Les particules de tailles supérieures ne sont pas prises en compte, compte tenu des doutes sur la représentativité de la mesure. Le graphique de droite de la Figure 49 représente le profil moyen de la distribution convertie en masse. On note qu'en moyenne, une fraction importante de la masse est localisée dans la gamme de taille supermicronique, ce qui est une indication de l'influence de sources telles que « génération d'embruns marins » et « remobilisation de poussières ». Mais une autre fraction de masse est localisée avec les particules fines submicroniques, avec un mode inférieur à 0,5 $\mu$ m, ce qui est le témoin de particules issues de sources de combustion et de processus de formation secondaires. (cf Annexe 10)

## Classification des profils granulométriques en masse

On s'intéresse dans ce paragraphe au profil granulométrique en masse des prélèvements. Afin de faire ressortir des situations moyennes, les 70 profils journaliers correspondant à l'ensemble des campagnes de prélèvements ont été hiérarchisés par similitude. Cette hiérarchisation conduit à distinguer 4 groupes. Les graphiques associés (Figure 50 et Figure 51) représentent d'une part le nombre de prélèvements de chacun de ces 4 groupes pour les différentes campagnes, et d'autre part les profils granulométriques et le bilan de masse chimique moyen pour les PM10 (cf section 5.3.5) associées à chaque groupe. Ces observations permettent de dégager des caractéristiques spécifiques à chacun des groupes.

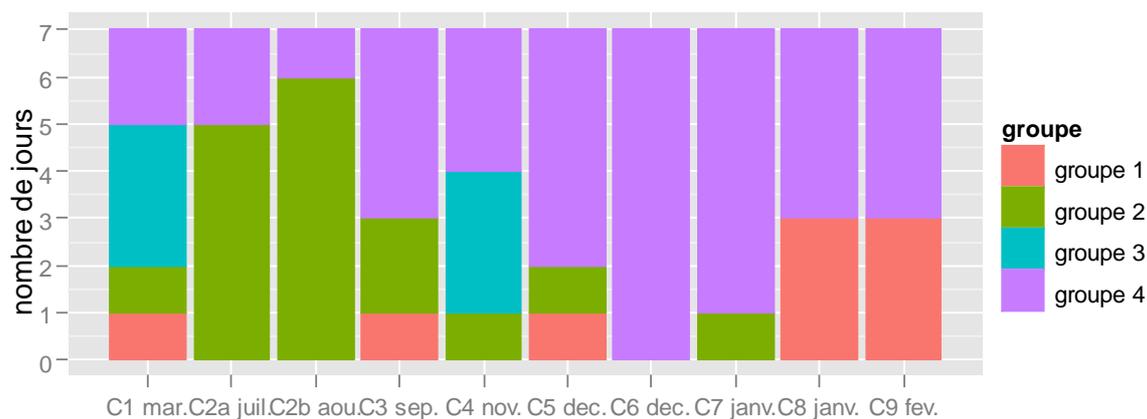


Figure 50 : Classification des prélèvements par groupe et par campagne

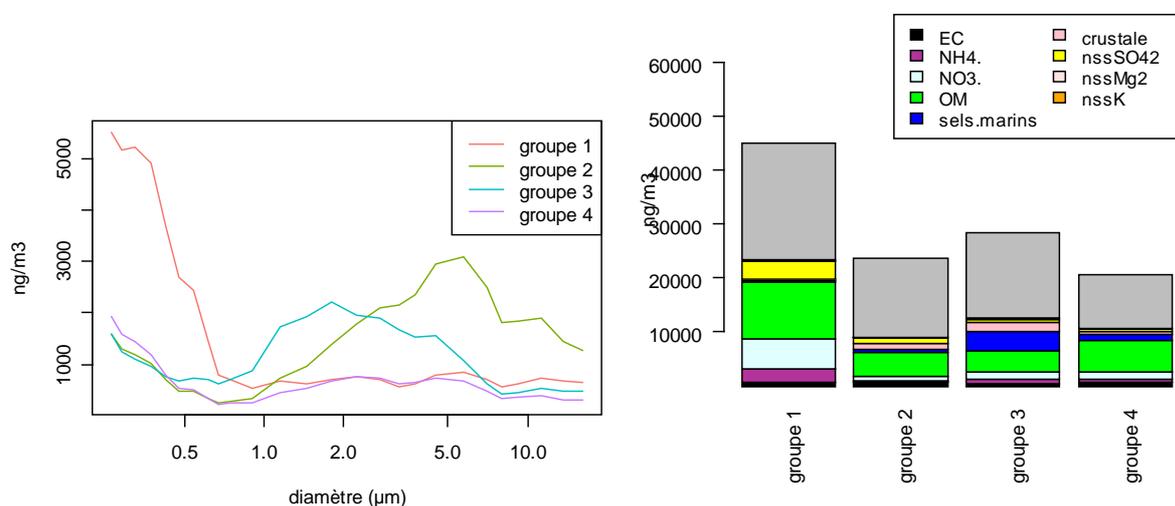


Figure 51 : Profils granulométriques moyens en masse et bilan de masse des particules PM10 pour chacun des groupes (la part indéterminée apparaît en gris sur le graphique de droite)

**Groupe 2, profil estival** (17 prélèvements): le groupe 2 est caractérisé par une granulométrie faisant ressortir les particules de 2 à 10 µm de diamètre, traduisant à priori la présence de particules grossières, issues de remise en suspension des sols. C'est le profil moyen qui domine lors des campagnes estivales (juillet et août), que l'on retrouve plus ponctuellement sur les campagnes intermédiaires (septembre C1, mars C3) ou même en période hivernale (C4, C5, C7). Les particules les plus fines sont peu abondantes par rapport à la moyenne de l'ensemble des prélèvements. Les

concentrations moyennes en PM10 sont relativement peu élevées par rapport au restant de l'année, elles avoisinent en moyenne les  $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Les températures sont sensiblement plus élevées pour ce groupe (cf Figure 52), illustrant des conditions plutôt chaudes et sèches, favorables à la remobilisation des particules.

**Groupe 3, influence des sels marins** (6 prélèvements) : sur le profil du groupe 3 apparaît la classe de particules dont la chimie est associée aux embruns marins (Figure 51b) et dont le maximum de granulométrie se situe de 1 à 3  $\mu\text{m}$  de diamètre (cf Figure 51a et Annexes 9 et 10 ). Le groupe contient en particulier les prélèvements des campagnes C1 et C4, pendant lesquelles ont été enregistrées des valeurs plus élevées en chlorure ou sodium.

**Groupe 4, situation de fond** (38 prélèvements) : le profil du groupe 4 est le plus fréquent, il est associé à la majeure partie des prélèvements hivernaux. Le profil est assez constant, les valeurs pour les particules de plus de 0.5 $\mu\text{m}$  de diamètre sont assez faibles. Seules les particules les plus fines se démarquent légèrement, en particulier par rapport au profil estival en comparaison duquel elles sont légèrement supérieures. Pour pouvoir mieux caractériser ce profil, il manque vraisemblablement les classes de particules de moins de 0.25  $\mu\text{m}$ . Les concentrations totales en PM10 sont en moyenne proches de celles mesurées en période estivale (groupe 2). La principale différence entre ces deux groupes d'un point de vue chimique porte sur la proportion de matière organique (OM), supérieure sur ce groupe 4. Etant donnée la faiblesse des concentrations de particules, les situations associées à ce groupe pourraient être qualifiées de « situations de fond », rencontrées surtout lors de conditions climatiques perturbées, de basses pressions (cf Figure 52), favorables à la dispersion.

**Groupe 1, hausse des concentrations pour les particules les plus fines** (9 prélèvements) : le profil du groupe 1 est associé à 6 prélèvements durant lesquels les concentrations en particules de moins de 0.7  $\mu\text{m}$  ont été particulièrement élevées. Ces événements ont été surtout observés durant les campagnes les plus froides (janvier-C8 et février-C9). Ce groupe 1 correspond aux concentrations de PM10 les plus élevées ; elles sont en moyenne supérieures à  $45\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . La proportion de sulfate + nitrate d'ammonium (26%) est supérieure à celle du groupe 4 (13%), qui représente le fond hivernal. Les concentrations de OM sont plus élevées, mais leur proportion dans les PM10 (23%) reste inférieure à celle du groupe 4 (29%). Les températures mesurées lors des prélèvements du groupe 1 sont très sensiblement inférieures à celles des autres groupes (cf Figure 52) ; ces prélèvements correspondent vraisemblablement à des situations froides et stables, favorables à l'augmentation des concentrations des espèces secondaires volatiles (sulfate, nitrate, et ammonium) et à l'accumulation des particules.

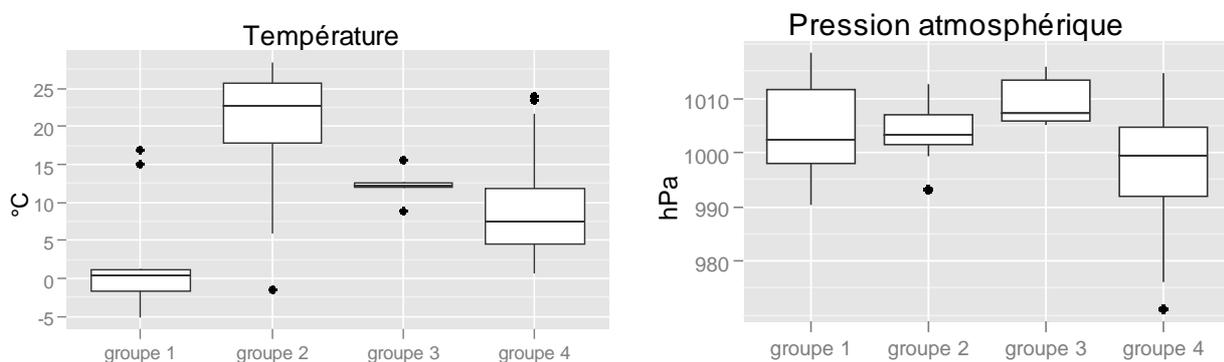


Figure 52 : Température et pressions atmosphériques moyennes observées selon les quatre groupes

Au final, on montre donc que les données de granulométrie obtenues grâce à ces mesures par GRIMM apportent des indications plutôt bien différenciées sur les situations, avec une certaine cohérence avec les caractéristiques chimiques des PM10.

**Evolutions des concentrations massiques des PM : les points essentiels**

*Lescheraines (73) est le seul site qui pourrait ne pas respecter les valeurs réglementaires en PM10 et PM2.5. Cette comparaison à la réglementation n'est qu'indicative puisque les campagnes mises en œuvre ne permettent pas de calculer une moyenne conformément à ce qui est prescrit dans les directives. Les concentrations de fond en PM10 des régions investiguées sont relativement homogènes et le niveau moyen en zone rurale (site Particul'air) peut-être similaire à celui du centre urbain proche. Ceci met en avant le caractère grande échelle de la pollution en particules. Les conditions climatiques et topographiques peuvent engendrer de fortes disparités entre sites : apport d'embruns marins, accumulation hivernale en vallée alpine de Rhône-Alpes. Le fond régional et les phénomènes météorologiques sont donc très importants pour la compréhension des niveaux de concentration dans une grande majorité de cas.*

*Le chapitre 6 fait l'objet de l'étude des sources de particules, et apporte des informations nécessaires à la compréhension des différences de niveaux observées.*

**5.3 Caractérisation chimique des PM (espèces majeures)**

Cette section présente les résultats obtenus pour les analyses chimiques de l'ensemble du corpus étudié, en se focalisant tout d'abord sur les espèces majoritaires au bilan de masse. On tente avec ces mesures, de dégager des observations pertinentes pour la compréhension des sources et des évolutions, particulièrement celles à grandes échelles qui permettent ensuite de mieux considérer les spécificités. Une première partie tente de situer les valeurs obtenues par rapport à celles rencontrées dans la littérature.

**5.3.1 Comparaison des concentrations des espèces majeures au bilan de masse avec les données de la littérature**

Il est intéressant de comparer les valeurs de concentrations chimiques mesurées sur les sites Particul'Air avec les données de la littérature, afin d'avoir une idée des niveaux rencontrés par rapport à diverses typologies de sites sur lesquels des données existent. Ainsi, nos valeurs peuvent par exemple être comparées à celles rapportées par les compilations proposées par Putaud et al. (2003 ; 2010) (pour lesquelles ne figure aucun site français). La Figure 53 présente les moyennes générales par site des prélèvements de toutes les campagnes pour les espèces majoritaires au bilan de masse, comparées aux moyennes de la littérature pour différents types de sites en Europe (moyennes annuelles pour des sites naturel, rural, péri-urbain, ou urbain). Pour de telles comparaisons, nous ne prétendons pas ni à une certaine exhaustivité, ni même à une large représentativité, à la fois pour les espèces majeures au bilan de masse et par la suite pour les espèces minoritaires (section 5.4).

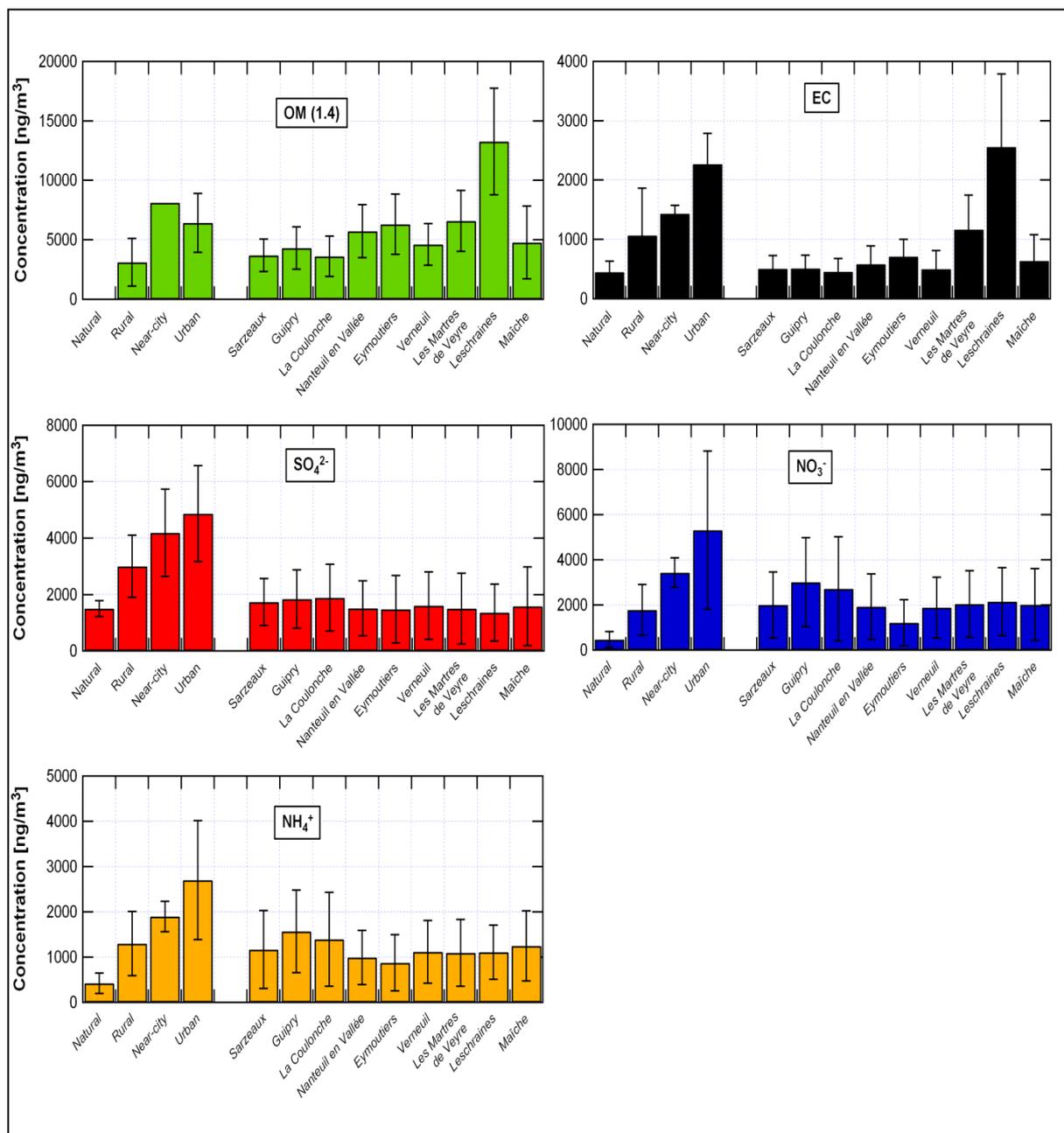


Figure 53 : Comparaison des moyennes générales des concentrations mesurées sur chaque site pour les espèces majeures avec des données de la littérature

Un coefficient de 1,4 a été utilisé pour passer des mesures de OC à l'estimation de la masse totale de matière organique (OM), afin d'être le plus homogène possible avec la littérature. Cependant, l'utilisation d'un coefficient unique pour représenter la diversité des situations rencontrées dans le cadre des campagnes Particul'Air est très certainement une simplification drastique, mais l'état de l'art ne permet pas de déterminer simplement des coefficients spécifiques à chaque type de situation. Bien que ce soit ce coefficient de 1,4 qui soit majoritairement utilisé pour ce genre d'étude, on peut penser qu'il est probablement minoré pour des types de situations où la combustion de la biomasse représente une source prépondérante. Un coefficient de 1,68 a par exemple été déterminé pour la campagne FORMES-Grenoble (Piot, 2011), et sera utilisé pour les situations hivernales (C1 et C3 à C9 pour les quantifications des parts des sources primaires (chapitre VI).

Pour les espèces ioniques ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ), les concentrations moyennes sont plutôt dans la gamme de celles mesurées sur des sites ruraux voire péri urbains, avec des valeurs présentant des écart-types plus grands que ceux reportés pour les sites européens. Une telle variabilité, qui se rencontre pour tous nos sites, est la marque d'épisodes assez marqués, qui seront mis en avant dans la suite de ce rapport. Les concentrations moyennes en **sulfate** sont quant à elles nettement plus faibles que celles des sites ruraux européens, dans une gamme se rapprochant des valeurs de fond naturel européen. Cette différence pourrait peut-être être rapprochée des diminutions marquées des concentrations de  $\text{SO}_2$  observées en Europe sur les dernières années, pour une comparaison entre les données « actuelles » de notre programme et celles, « anciennes », de la bibliographie. Les évolutions entre sites sont aussi beaucoup moins marquées que celles des deux espèces précédentes, ce qui témoigne sans doute de la prédominance du fond continental de grande échelle, et de la faible influence de sources d'émissions plus locales pour nos sites.

A contrario, les évolutions des concentrations des espèces carbonées (**OM et EC**) sont très marquées entre nos différents sites, avec des moyennes intermédiaires entre celles des sites ruraux et péri urbains européens pour la matière organique, et plutôt inférieures à celles des sites ruraux européens pour EC. Le site de Lescheraines constitue une notable exception, avec des valeurs moyennes de l'ordre de celles rencontrées en milieux urbains, voire supérieures pour EC. Pour ces deux espèces, les écart-types sur les mesures ne sont pas spécialement élevés, témoignant de valeurs assez homogènes.

Comme attendu, on note que les concentrations les plus fortes des espèces issues majoritairement de la source marine (**chlore, sodium, magnésium**) se trouvent aux abords des côtes, avec des décroissances rapides en fonction de la distance à la côte (cf figures section V.3.3.). Les valeurs mesurées, autour de 1-1.5  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en  $\text{Na}^+$ , par exemple pour les sites Bretons, sont cohérentes avec les concentrations trouvées dans la littérature pour des sites en Europe (Manders et al., 2010). De même, les valeurs des sites plus continentaux sont du même ordre de grandeur que les mesures présentées dans la littérature, autour de 0.5-1  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  lorsque qu'on s'éloigne de 300km des côtes et en dessous de 0.5  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour les zones continentales plus retirées.

D'autres espèces, comme le **potassium** ou le **lévoglucosan** dont on peut considérer qu'elles font partie des espèces majeures, sont moins bien renseignées dans la littérature, au moins en ce qui concerne des valeurs de moyennes pour des campagnes de mesures de longue durée. Nos valeurs moyennes en lévoglucosan (cf section V.3.3.), de l'ordre de 200 à 600  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  sont plutôt plus faibles que celles mesurées lors de la période hivernale sur le site rural continental de K-Pusta lors du programme Carbosol (Puxbaum et al., 2007), mais très comparables à celles mesurées dans différentes villes autrichiennes (Caseiro et al., 2009), toujours en périodes hivernales. Ici encore, le site de Lescheraines fait figure d'exception notable avec une valeur moyenne au-dessus de 1500  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ . On retiendra que ces derniers résultats sont dans la même ligne que d'autres mesures réalisées dans de nombreux sites en France, de types urbains (Grenoble) ou vallées alpines (C Piot, 2011).

Ainsi, ces premières observations très large bande indiquent bien que nos résultats (au moins pour les espèces chimiques majeures au bilan de masse) rentrent bien dans des catégories rencontrées sur des sites à tendances plutôt rurales, à l'exception de Lescheraines beaucoup plus influencé probablement par des sources de combustion de matière carbonée (OM, EC, lévoglucosan).

### 5.3.2 Comparaison par rapport aux normes (Benzo(a)Pyrène)

Bien que l'échantillonnage ne soit pas représentatif pour une stricte comparaison à la réglementation au sens des directives (qui demandent 14% de temps de prélèvement également répartis dans l'année), le nombre de données acquises nous permet toutefois d'avoir une bonne estimation de la moyenne annuelle sur chaque site, ce que représentent la Figure 54 et la Figure 55 ci-dessous pour ces concentrations de Benzo(a)Pyrène.

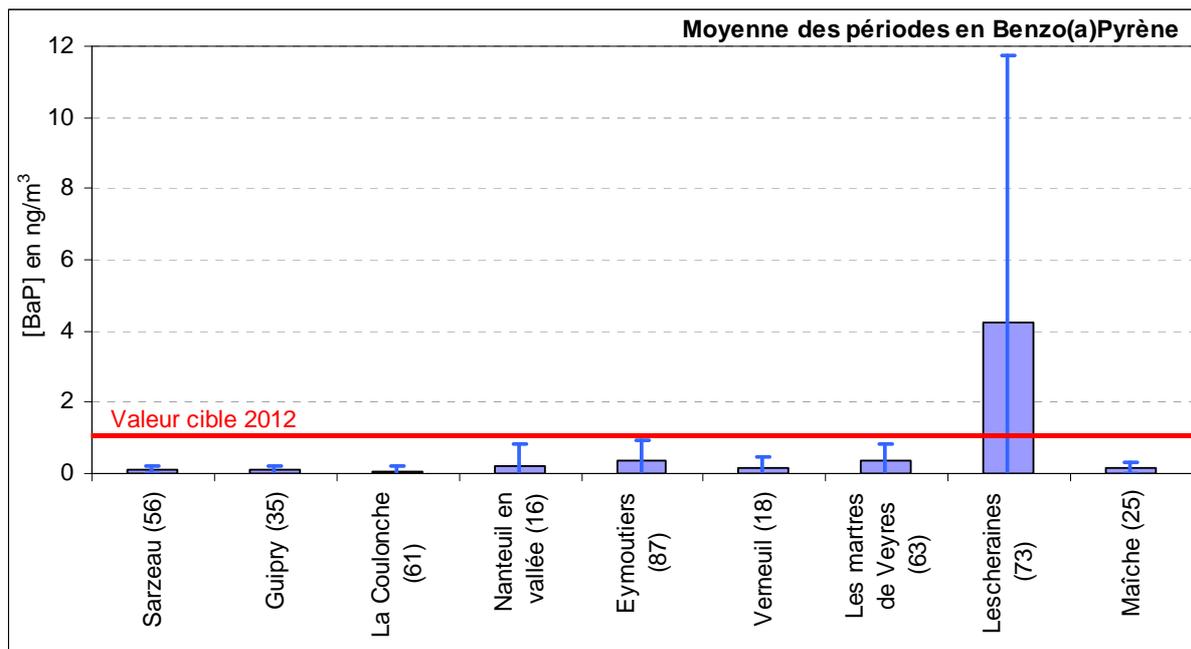


Figure 54 : Moyenne des périodes en Benzo(a)Pyrène

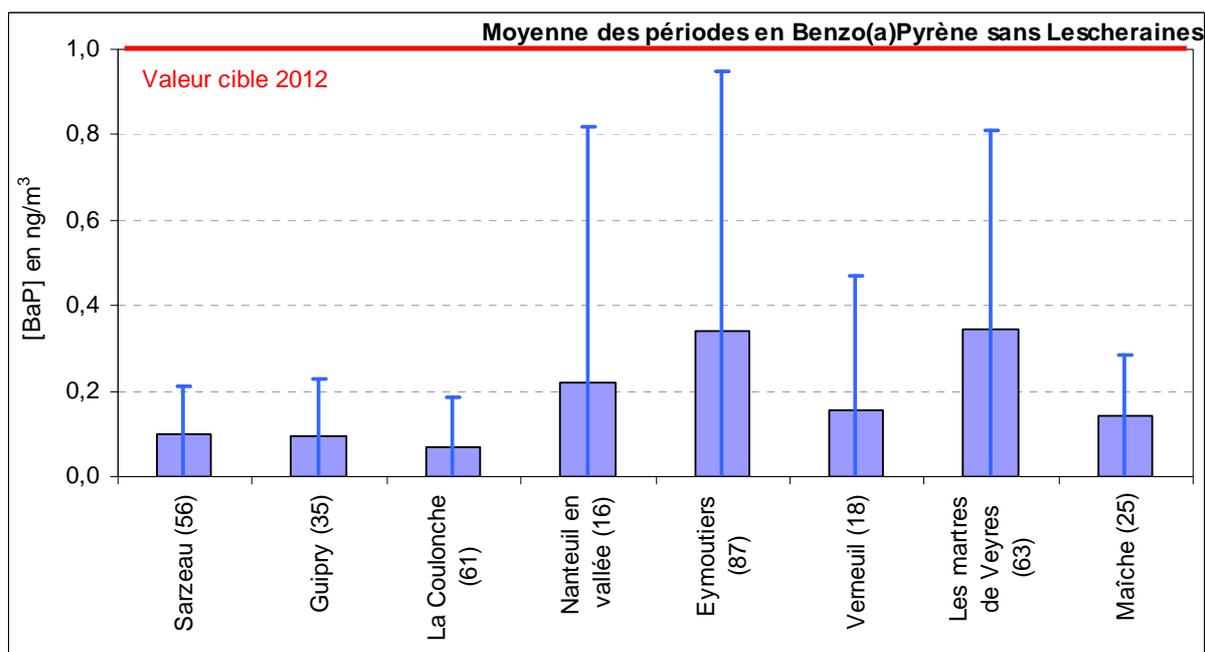


Figure 55 : Moyenne en Benzo(a)Pyrène sans Lescheraines

Plusieurs enseignements importants peuvent en être tirés :

- Vu l'hétérogénéité de typologie des sites et leur importante couverture spatiale à l'échelle de l'hexagone, on doit très certainement pouvoir conclure qu'il n'y a pas de problématique en Benzo(a)Pyrène d'ordre national en zones rurales puisque tous les sites (sauf un) présentent des moyennes beaucoup plus basses que le seuil réglementaire,
- Le site de Lescheraines est par contre soumis à une pollution au Benzo(a)Pyrène très importante puisque la moyenne des concentrations mesurées est plus de quatre fois au-dessus de la valeur cible,
- Si l'on fait abstraction du site Rhône-Alpin, Les Martres-de-Veyre, Eymoutiers, et dans une

moins de mesure Nanteuil se démarquent légèrement du niveau de fond observé sur le reste des sites.

### Cas particulier du site de Lescheraines :

Au vu de ces valeurs très élevées, ces données à Lescheraines ont été comparées à d'autres résultats obtenus récemment pour les concentrations de Benzo(a)Pyrène sur des sites localisés dans un contexte à peu près similaire de vallées montagneuses (Figure 56). Passy est une commune de 11 295 habitants située en fond de Vallée de l'Arve, en Haute Savoie. La Léchère est une commune de 1 923 habitants, située à mi-chemin entre Moûtiers et Albertville dans le département de la Savoie, dans la Vallée de la Tarentaise.

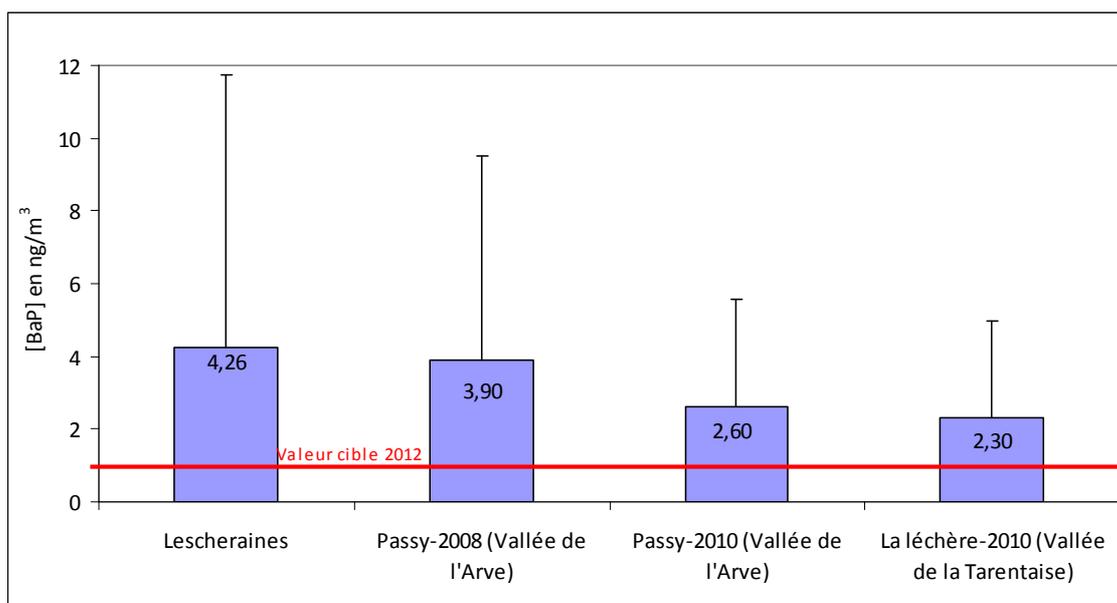


Figure 56 : Comparaison des résultats de Lescheraines avec d'autres sites situés en vallées (données Air APS)

Les moyennes (réalisées avec un protocole réglementaire) sur l'année pour ces autres sites ne sont pas aussi élevées que celle obtenue à Lescheraines, mais sont toutefois d'un niveau comparable, notamment sur Passy dans la vallée de l'Arve en 2008. Cette comparaison permet donc de constater que les mesures de Lescheraines ne sont pas exceptionnelles dès lors que l'on se situe dans un contexte de vallée où activités humaines, émetteurs industriels, et dispersion atmosphérique difficile concourent à dégrader la qualité de l'air. On retiendra que cette conjonction de caractéristiques n'est pas une situation rare dans les vallées de la région Rhône-Alpes.

### 5.3.3 Evolutions des concentrations pour les espèces majeures

Les figures suivantes présentent les moyennes par site (toutes campagnes confondues) et par campagne (tous sites confondus) pour les espèces ioniques, le lévoglucosan, et EC-OC. Sur ces figures, chaque barre est la moyenne de 63 valeurs, avec leur écart type présenté. On rappelle que l'ensemble des données, détaillées cette fois-ci par journée de mesures, est présenté en Annexe 11. L'ensemble des valeurs de corrélations linéaires entre les différentes espèces mesurées est présenté en Annexe 12, et quelques figures en sont présentées ci-dessous.

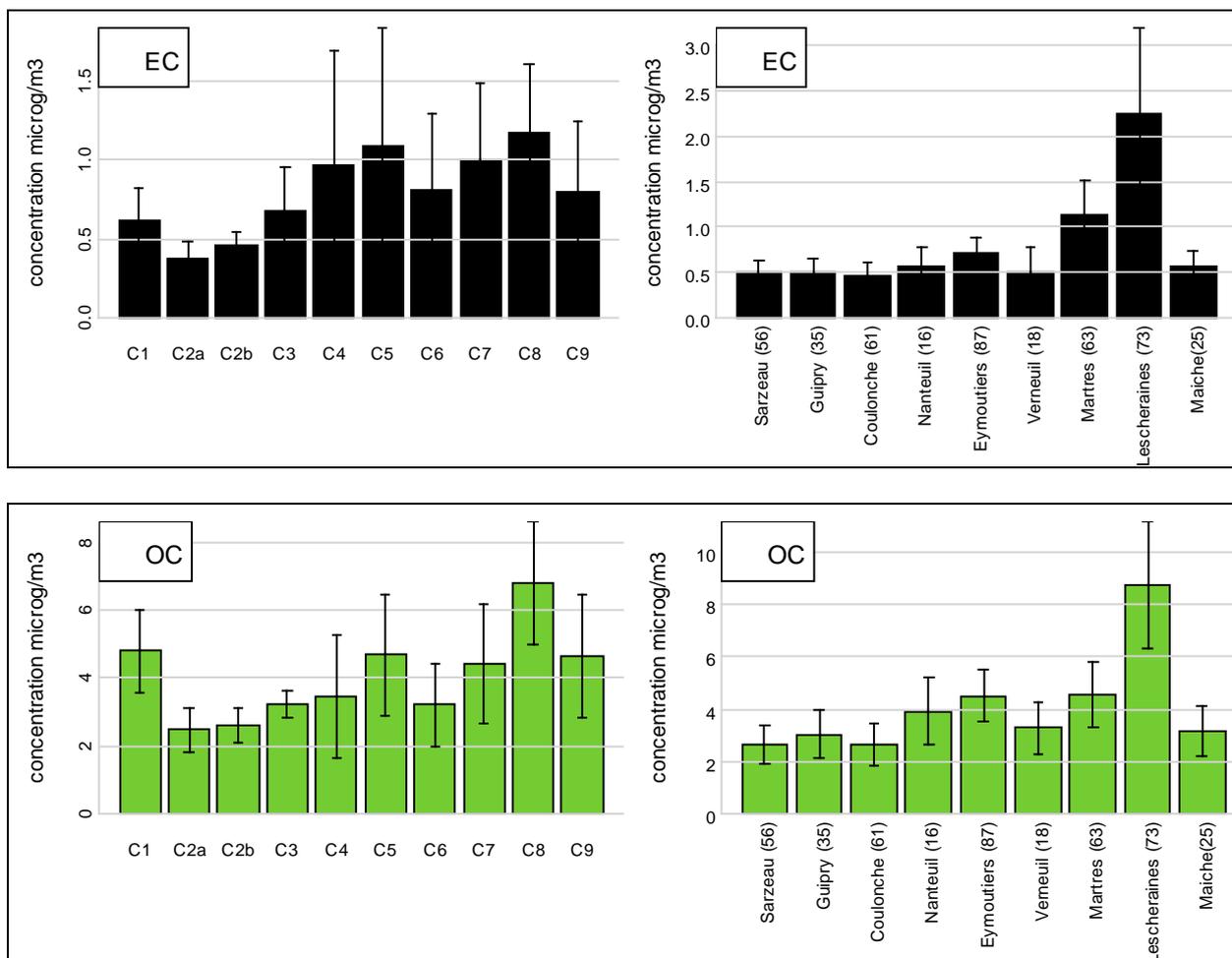


Figure 57 : Moyennes des concentrations en EC et OC par site et par campagne

Les concentrations en OC et EC (Figure 57) montrent une légère tendance à l'augmentation depuis les sites de l'Ouest vers les sites plus continentaux, qui pourrait être associée à un chargement des masses d'air selon leur temps de transit au-dessus du continent. Mais seul le site de Lescheraines se démarque vraiment. Une telle tendance devait être confirmée soit pas des mesures supplémentaires, soit par des études de modélisation. On retrouve par contre une tendance très marquée à une variabilité saisonnière avec des minima en période chaude, déjà mis en évidence dans de nombreuses études européennes sur des types de sites variés (Aymoz, 2005). Cette augmentation des valeurs moyennes atteint quasiment un facteur deux entre les campagnes les plus typées (C2b et C8). Elle est généralement attribuée d'une part à l'augmentation des sources en hiver (en particulier celles liées au chauffage) et à des conditions climatiques plus propices à l'accumulation des polluants dans les basses couches de l'atmosphère. Des observations présentées en Annexe 13 indiquent qu'on peut peut-être mettre en avant des évolutions de la nature de EC selon les sites, avec un changement assez net de ces propriétés optiques.

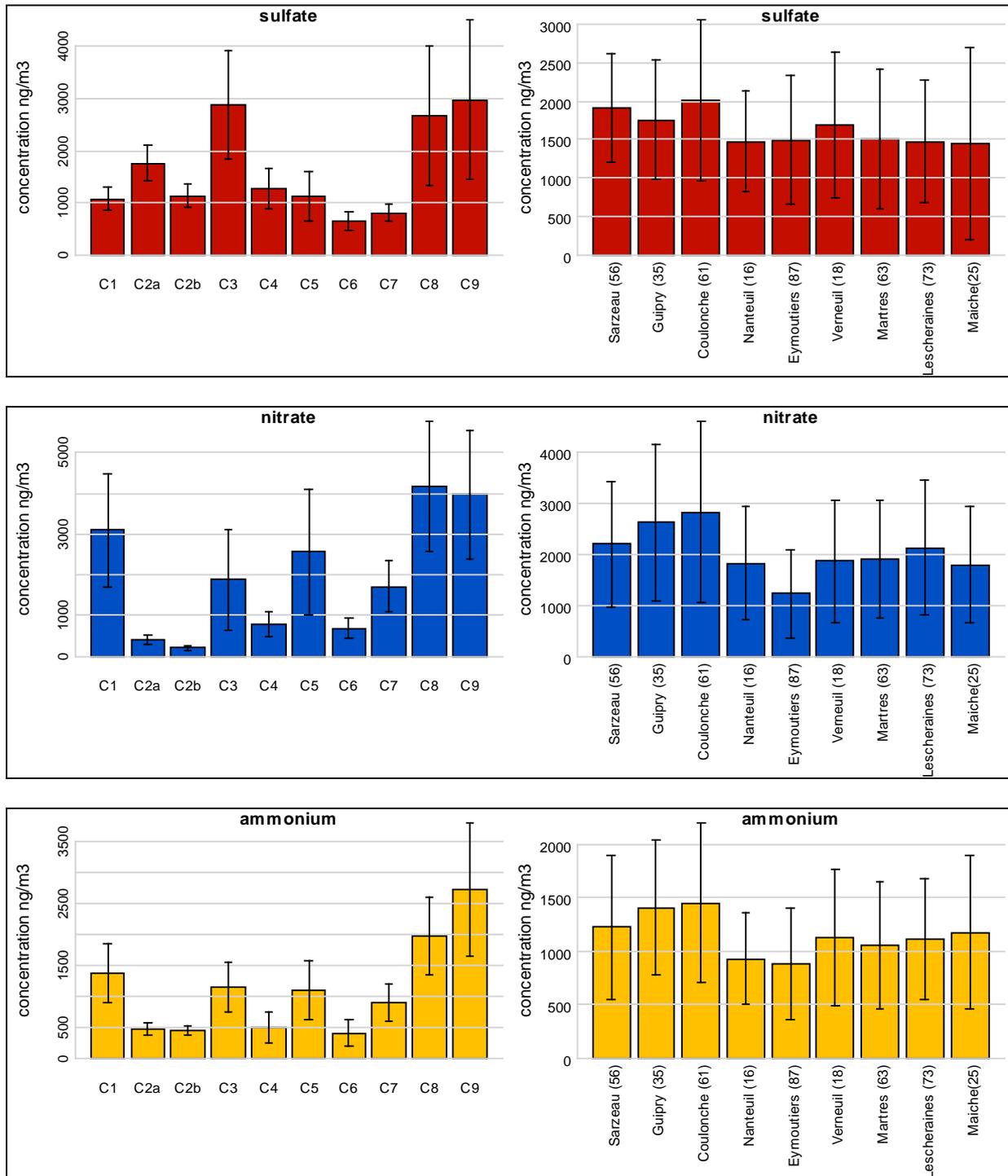


Figure 58 : Moyennes des concentrations en sulfate, nitrate, et ammonium par site et par campagne

Les concentrations des espèces secondaires semi-volatiles (nitrate, sulfate, et ammonium) sont présentées avec la Figure 58. Comme déjà mentionné en section 5.3.1, les concentrations en **sulfate** sont très homogènes sur tous les sites avec des variations peu marquées. On note une légère tendance à des concentrations plus élevées sur les sites de l'Ouest. Les écarts types sont relativement importants, ce qui traduit des concentrations assez changeantes selon les campagnes, entre lesquelles on peut effectivement rencontrer un facteur 4 à 5 d'écart sur les valeurs moyennes. Les tendances saisonnières sont peu marquées, les minima se situant plutôt en automne, avec des exemples de maxima autant en été (C2b) qu'en hiver (C8 et C9). On pourrait envisager des liens avec des conditions d'oxydation favorables produisant des sulfates depuis du SO<sub>2</sub> en phase homogène (en été) et en phase hétérogène (phase condensée à basse température en hiver) (cf section 5.3.6).

Les concentrations de **nitrate** et d'**ammonium** sont beaucoup plus variables selon les sites, et suivent des évolutions similaires entre elles, tant pour les moyennes de sites que pour les moyennes de campagnes. Les écarts entre sites peuvent atteindre un facteur 2 pour le nitrate. Pour ces espèces aussi les écarts types sont élevés, témoignant d'évolutions épisodiques selon les campagnes. Les caractéristiques saisonnières ne sont pas très nettes, mais une tendance à des concentrations plus élevées en périodes froides, visible sur la Figure 58 sera confirmée en section 5.3.6.

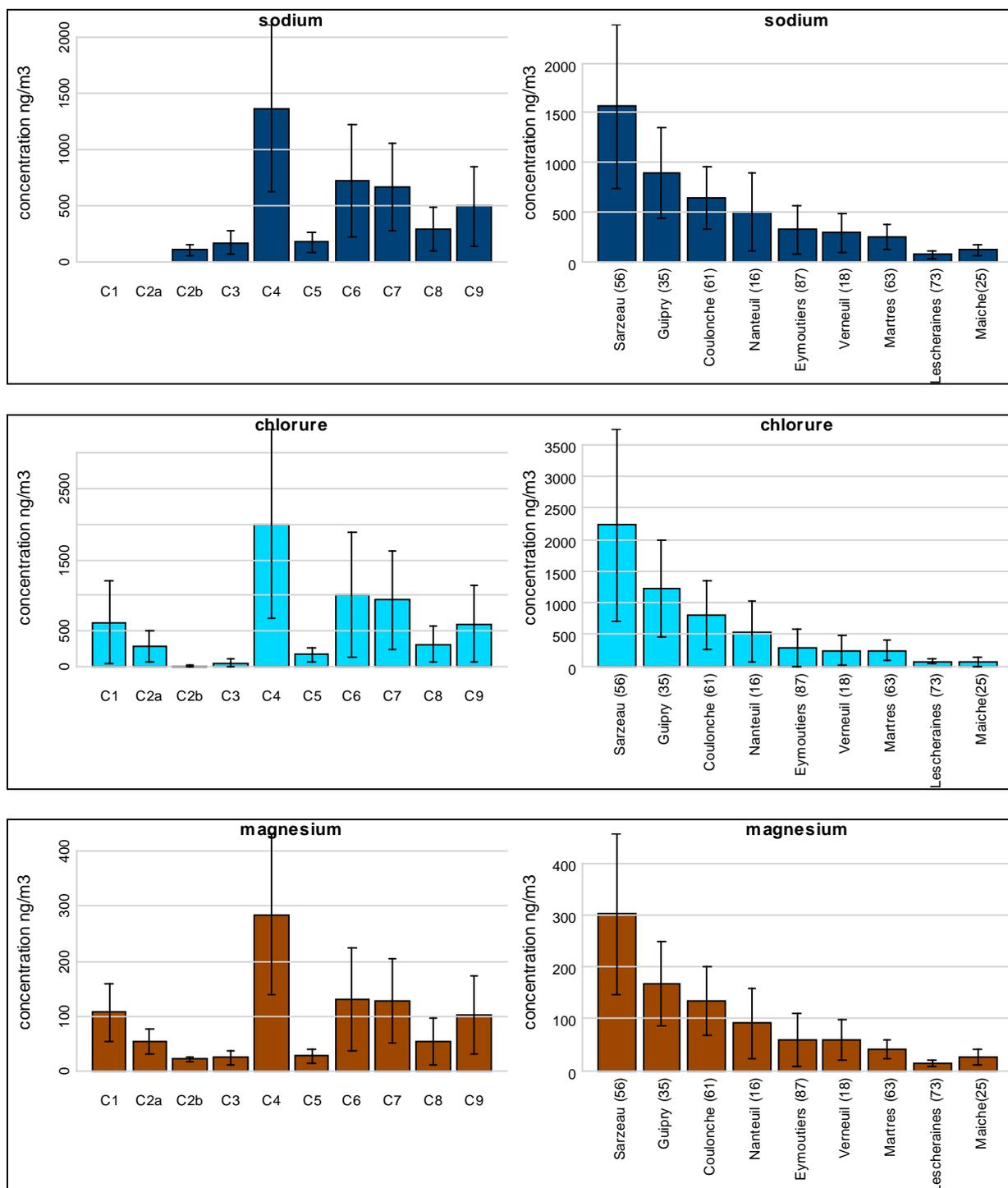


Figure 59 : Moyennes des concentrations en sodium, chlore et magnésium par site et par campagne

La Figure 59 présente les évolutions des concentrations moyennes pour les espèces a priori issues majoritairement de la source marine : **sodium**, **chlore**, et **magnésium**. Il est immédiatement visible

sur cette figure que les concentrations de ces 3 espèces réagissent de la même façon, témoignant de cette origine commune, et que leurs concentrations diminuent très nettement selon un transect Ouest–Est. Ce point sera discuté plus en détail dans la section 6.1.1. On notera que les concentrations en zones côtières peuvent être importantes, alors qu’elles deviennent systématiquement faibles pour les sites continentaux. Les évolutions entre les campagnes ne montrent pas d’évolutions saisonnières franches mais des variabilités très marquées, ce qui indique un caractère plus épisodique des événements induisant des fortes concentrations de sels de mer. Certains de ces épisodes seront abordés dans la suite de ce document (section 5.3.6 et Chapitre VII).

La Figure 60 présente les concentrations moyennes pour le **calcium soluble**. Ces concentrations sont assez évolutives selon les sites, puisqu’on peut observer des différences allant jusqu’à un facteur 2, avec des fortes concentrations sur le site MERA de la Coulonche. Les évolutions saisonnières sont aussi très marquées, avec des extrema semblant indépendants des saisons, malgré une tendance à des concentrations plus élevées pendant les campagnes les plus chaudes. Les évolutions de cette espèce ne sont proches de celles d’aucune autre espèce majeure.

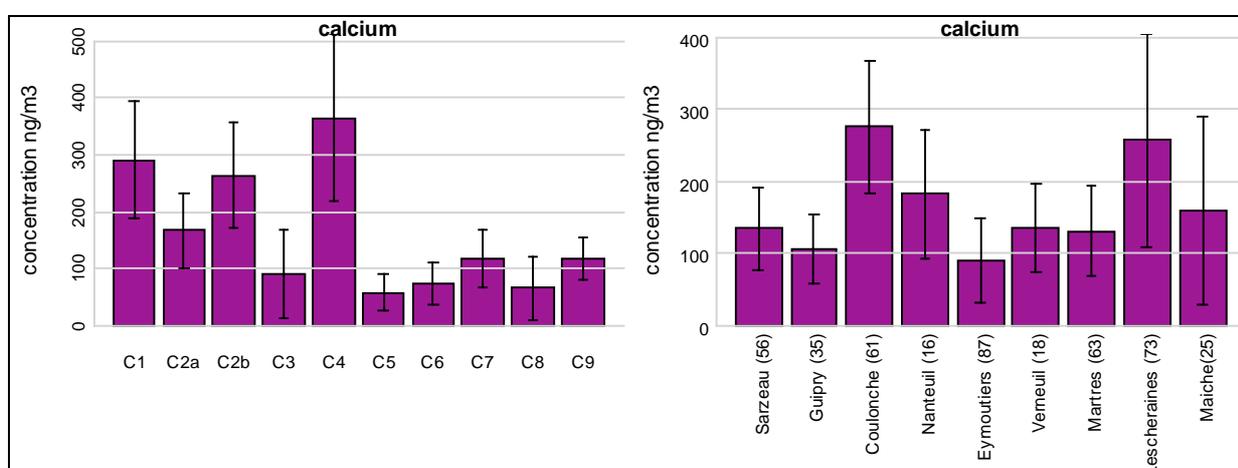


Figure 60 : Moyennes des concentrations en calcium par site et par campagne

La Figure 61 présente les évolutions des concentrations pour l’**oxalate**, le **potassium**, et le **lévoglucosan**. L’oxalate est généralement considéré comme un produit de fin de chaîne d’oxydation des espèces organiques particulières, avec peu de sources directes connues et importantes. Sa présence est donc un témoin du vieillissement de la matière organique. Les concentrations moyennes observées sur nos sites sont environ deux fois plus grandes que celles observées sur des sites de vallées de rhône-Alpes en hiver (Aymoz, 2005). Ces vallées étant très fermées avec peu d’influence du transport à grande échelle, mais par contre très soumises aux émissions locales et aux inversions de température, il est donc possible que des concentrations plus fortes en oxalate sur nos sites Particul’Air constituent pour ces sites un indice de l’importance des processus de transport par rapport aux émissions locales pour la matière organique mesurée. Les évolutions entre les campagnes sont importantes (un facteur 2) mais ne sont pas directement interprétables en termes saisonniers. Le potassium possède plusieurs sources, incluant la source marine, la source crustale, et la combustion de la biomasse. Ces concentrations montrent en définitive peu de variation entre les différents sites, excepté le maximum important (un facteur 2) observé à Lescheraines. Les évolutions saisonnières indiquent des concentrations plus faibles durant la période estivale. Ces deux indications pourraient indiquer qu’une part non négligeable du potassium est liée à la combustion de biomasse sur nos sites, et particulièrement sur le site Savoyard. Les concentrations de lévoglucosan montrent la plus grosse variabilité entre site de toutes les espèces considérées, avec un facteur de 7 à 9 entre des sites peu impactés (site de l’Ouest) et Lescheraines. Cette grande dispersion est clairement le signe d’une plus grande importance des émissions locales sur les concentrations, avec cet aspect exacerbé sur le site Savoyard. Les évolutions saisonnières sont elles aussi marquées, avec

des concentrations très faibles sur les campagnes d'été. Un tel comportement est bien connu (Piot, 2011).

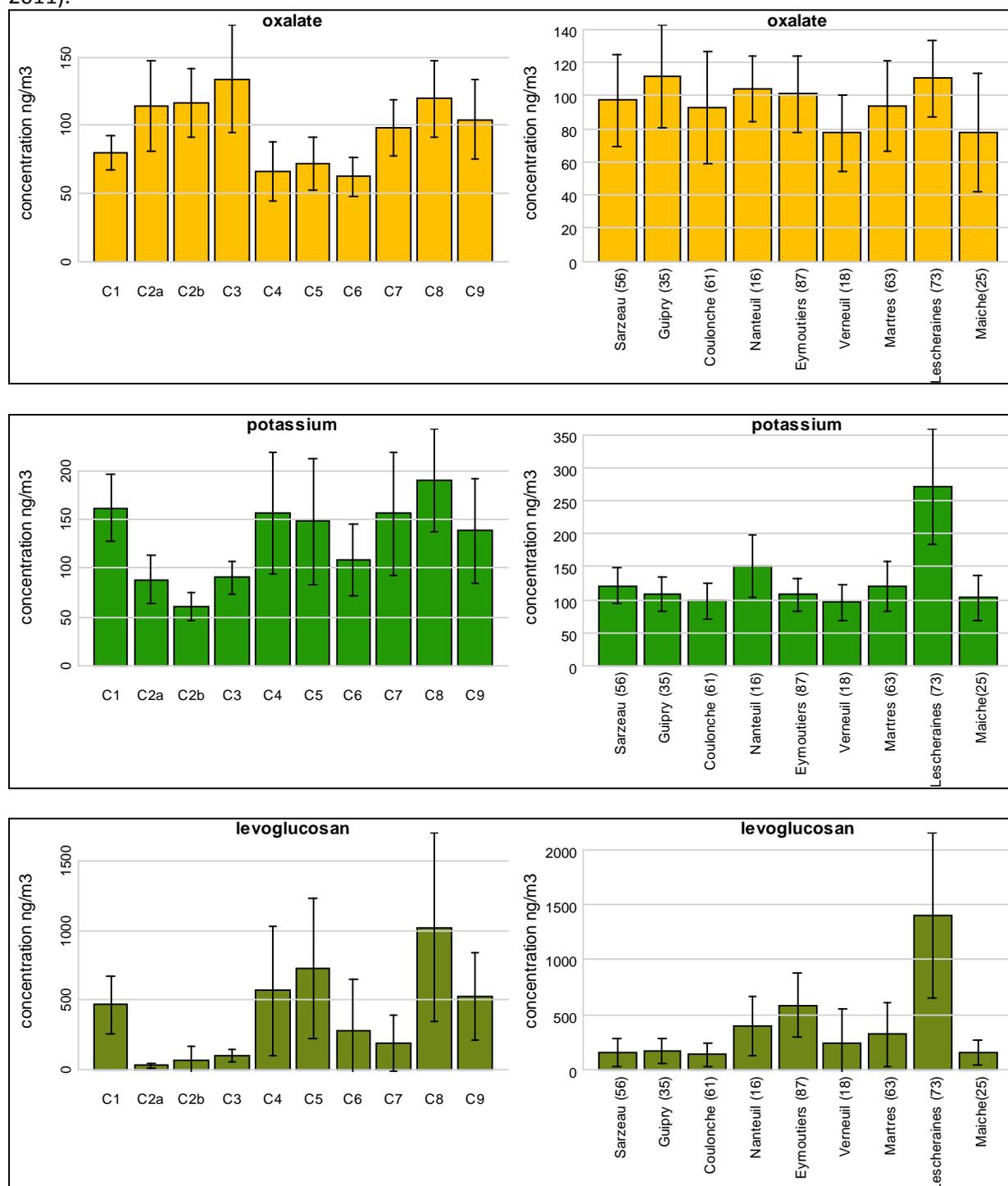


Figure 61 : Moyennes des concentrations en lévoglucosan, potassium, et oxalate par site et par campagne

Le tableau général des corrélations entre les espèces chimiques mesurées est présenté en Annexe 12, ainsi que quelques figures de corrélation pour des espèces choisies. L'observation systématique des corrélations deux à deux entre toutes les espèces chimiques considérées serait très complexe et devrait tenir compte de comportements éventuellement différenciés à la fois entre les sites et entre les campagnes de mesure, qui peuvent résulter d'associations entre des espèces liées par des sources ou des processus de formation des PM possédant un caractère soit temporaire soit local.

Ainsi, des outils plus performants seront utilisés dans la section 5.5 pour considérer les regroupements d'espèces.

La Figure 62 suivante présente cependant les évolutions comparées de l'ensemble des concentrations pour des espèces potentiellement issues de la source combustion de biomasse EC, OC, le lévoglucosan, et le potassium. On retiendra que, à part des covariations marquées entre EC et OC, deux espèces très fortement liées via les émissions par des sources de combustions multiples, les autres espèces ne montrent pas de covariations très notables, sans doute en raison de la multiplicité de leurs sources (pour OC et K), soit en raison de la diversité des situations. Les figures présentées en Annexe 12, qui distinguent chaque site, montrent en effet des nuances dans ces covariations, nettement plus apparentes sur certains sites que sur d'autres.

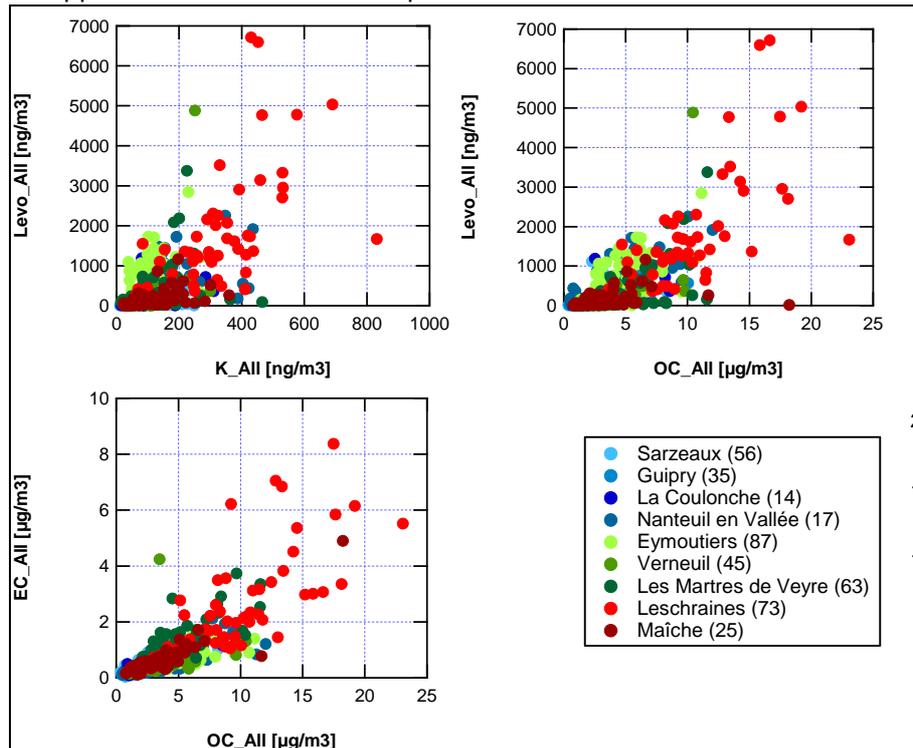


Figure 62 : Quelques corrélations entre espèces chimiques

### 5.3.4 Equilibres ioniques entre certaines espèces majeures

L'observation des corrélations entre certaines espèces ioniques avec leur concentrations exprimées en unités molaires (ou en équivalents) permet de considérer leurs associations dans les PM, et donc de supposer des voies de formation et des états de l'aérosol. Cette observation est spécifiquement pertinente pour le système nitrate-sulfate-ammonium, ainsi que pour l'aérosol considéré de façon globale (anions vs cations) en prenant en compte l'ensemble des ions importants au bilan de masse.

La Figure 63 présente ces balances ioniques globales campagne par campagne, le code couleur différenciant chacun des sites (même code que sur la Figure 62). La barre diagonale représente un aérosol neutre pour lequel l'équilibre (nécessaire) entre charges est établi avec les espèces considérées. Des points localisés sous cette barre indiquent que des cations sont neutralisés par des  $H^+$ , et donc que l'aérosol est globalement acide (ce qui est systématiquement le cas pour l'ensemble des échantillons de certaines campagnes, telles C2b, C4, C9). Des points au dessus de la barre indiquent a contrario des échantillons pour lesquels les anions « en excès » sont neutralisés par des carbonates (éventuellement issus des sources marines ou crustales). Des exemples, plus rares, de cette dernière situation ne concernent que très majoritairement des échantillons de sites de l'Ouest, très probablement avec un caractère marin affirmé. Cette figure montre que, d'une façon générale,

les PM possèdent un caractère plutôt acide, ce qui est une caractéristique généralement rencontrée (hors épisodes spécifiques tels les épisodes de poussières sahariennes, par exemple).

Les figures présentées en Annexe 12 montrent les rapports ioniques pour les systèmes ammonium vs sulfate, ammonium vs nitrate, et ammonium vs nitrate + sulfate, détaillés pour chaque site. On note que pour aucun des sites, la neutralité n'est pas établie entre ammonium et une des espèces anioniques seule, mais que, dans la majorité des cas, une équivalence très correcte est atteinte en considérant ammonium vs nitrate + sulfate. On montre ainsi que ces espèces sont les espèces très majoritaires au bilan ionique, et qu'elles sont systématiquement associées entre elles dans les PM, via des composés de type  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  et  $(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$ .

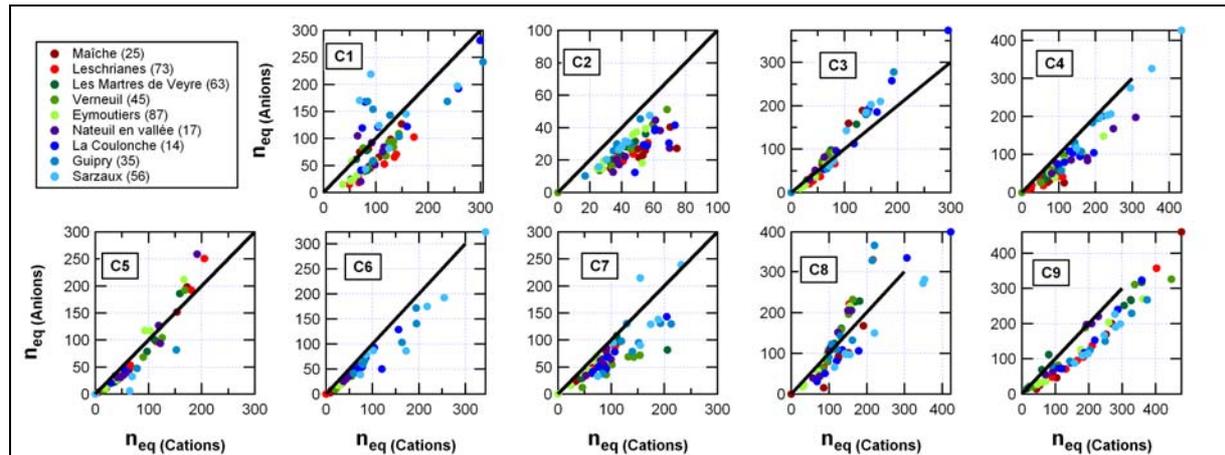


Figure 63 : balance ionique globale par campagne

### 5.3.5 Bilan de masse des PM10

Le dispositif mis en place dans le cadre de l'étude Particul'Air (prélèvements sur filtres en parallèle avec des mesures en continu à l'aide d'appareils de type TEOM) permet de réaliser un bilan de masse (somme des constituants analysés comparée à la masse des PM10 mesurée). Cet exercice permet d'évaluer les parts respectives des constituants principaux des PM, et ainsi de tenter de comprendre la chimie et les sources de ces particules.

D'une façon assez systématique, ce bilan fait apparaître une masse « non déterminée » (notée « nd »). Cette quantité représente la différence entre la masse totale de PM10 et la somme des masses des différentes composantes chimiques prises en compte ou reconstituées. Elle est inhérente aux méthodes de mesure (des PM) et d'analyses (chimiques) utilisées. Des incertitudes sont associées à ce bilan, en raison notamment de l'utilisation de coefficients moyens pour le calcul des sels marins, des poussières crustales ou de la matière organique (les coefficients utilisés sont détaillés à l'Annexe 14). En particulier, le facteur OM/OC est certainement variable selon les sites et les saisons, probablement plus élevé en hiver ou sur les sites fortement influencés par la combustion de biomasse qu'en automne, avec une matière organique généralement moins oxydée. Par ailleurs, cette différence est aussi due à la comparaison entre des mesures des espèces chimiques sur filtres (pour lesquelles la fraction semi volatile est sous-estimée) et des mesures de PM « ajustées » (qui tentent de prendre en compte cette fraction volatile).

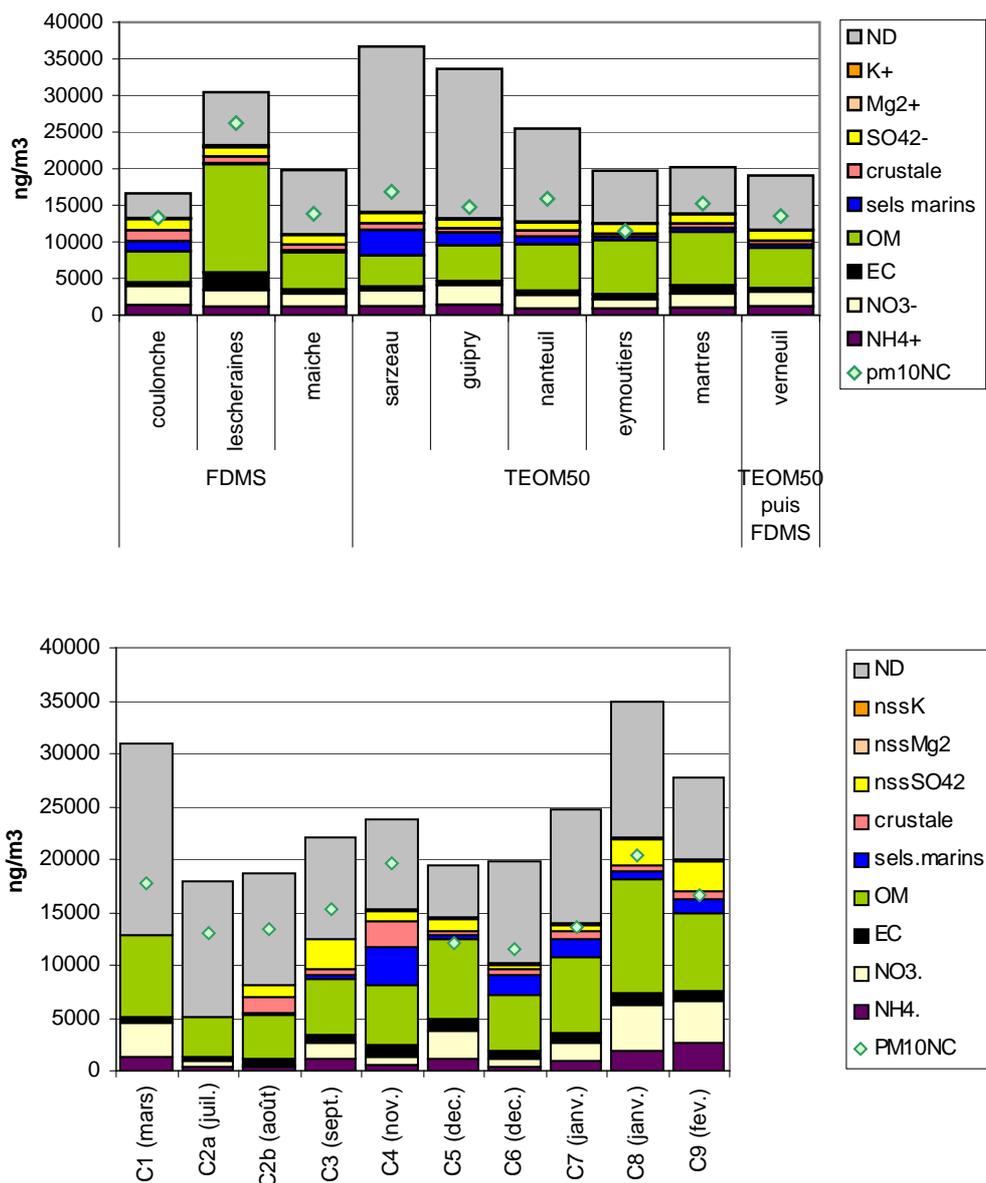


Figure 64 : Bilan de masse par site et par campagne (PM10NC : PM10 non ajustées)

La Figure 64 présente ces bilans de masse calculés pour chaque site, pour l'ensemble des prélèvements réalisés. Sont aussi rappelés les types d'analyseurs TEOM utilisés sur chaque site. A l'échelle de l'ensemble des campagnes, le bilan de masse montre une certaine homogénéité sur les fractions analysées entre les différents sites ; seul Lescheraines en Savoie se distingue fortement par des concentrations en matière organique et en carbone élémentaire plus élevées. Une autre différence importante porte sur la part des sels marins dans les PM10 qui décroît régulièrement sur les sites de l'ouest vers l'est, pour n'être plus visible sur les sites de Rhône-Alpes et Franche-Comté, comme le montre l'évolution des concentrations des espèces Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, et Mg<sup>2+</sup> (cf chapitre 5.3.2, Figure 59).

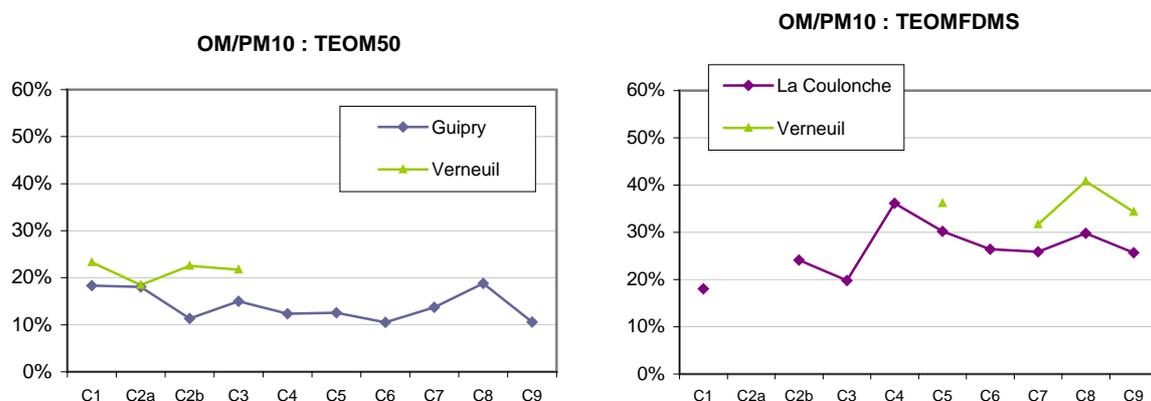
On note que les reconstructions de la masse avec les mesures chimiques sont bien meilleures pour les valeurs de PM « non ajustées » (PM10 NC) que pour les valeurs ajustées. Ainsi, les écarts vus avec les PM ajustés sont donc à attribuer à la part volatile : d'une part elle n'est bien sur pas mesurée via les déterminations chimiques, d'autre part son mode d'estimation pour aboutir à des valeurs ajustées peut souffrir de (très) larges incertitudes.

La fraction non déterminée particulièrement importante sur certains sites est à mettre en parallèle avec les limites de la méthode de mesure des PM10 mise en œuvre. Des sites tels que Guipry, Sarzeau ou Nanteuil, sur lesquels on observe une fraction non déterminée élevée, ont fait l'objet d'une mesure par TEOM50 ajustée d'un delta calculé sur un site de référence péri-urbain équipé d'une mesure TEOM/FDMS. Une part de la fraction non déterminée pourrait ainsi être liée à l'erreur associée à l'incertitude de la méthode de correction. Cette source d'incertitude liée à la correction appliquée ne peut en revanche être désignée comme unique origine d'une fraction ND élevée, puisque le site de Maïche, sur lequel la fraction non déterminée est également importante, a fait l'objet de mesure de PM10 par TEOM/FDMS.

Cette homogénéité observée à l'échelle annuelle masque en revanche une certaine hétérogénéité temporelle et géographique. La Figure 64 montre la diversité de la composition des particules selon les périodes de prélèvements, avec entre autre une part de OM sensiblement plus basse durant l'été (C2a et C2b) et des campagnes plus ou moins marquées par des épisodes de sels marins, ou de sulfate, ammonium et nitrate. Les figures concernant l'ensemble des bilans de masse pour toutes les journées de prélèvements sont disponibles dans l'Annexe 15 ; les sections suivantes synthétisent ces observations selon les types de sites.

### **Le bilan de masse des niveaux de fond en PM10**

Trois sites servent de référence pour les niveaux de fond dans l'étude Particul'Air : Guipry, Verneuil (2 sites de type « IV<sup>ème</sup> directive fille ») et La Coulonche (site MERA). On observe de fortes similitudes sur la fraction analysée des PM10 des trois sites sur laquelle la matière organique représente le plus souvent une part importante. Sur une échelle hebdomadaire (Figure 65), la proportion de matière organique (OM) dans les PM10 reste relativement stable tout au long de l'année sur Guipry en Bretagne (entre 10 et 20%).



**Figure 65 : Evolution par campagne du rapport OM/PM10 des sites de fond**

En revanche, sur La Coulonche en Normandie, la fraction de matière organique est un peu plus élevée en période hivernale (de 26 à 36% de novembre à février) que sur le restant de l'année (de 18 à 24%). Ces différences, peu marquées mais observées sur un site de fond rural MERA éloigné de toutes habitations, traduisent l'impact potentiel de sources de combustion en période hivernale sur le fond rural. La comparaison saisonnière n'est pas permise sur Verneuil (Centre), l'instrumentation du site pour la mesure des PM10 ayant changé en cours d'année.

Les quelques « pics » observés pour les PM10 sur les trois sites de fond (lors des campagnes C1, C8, et C9) sont le plus souvent associés à une augmentation des concentrations de sulfate, nitrate, et ammonium. Ces épisodes sont observés de manière relativement simultanée sur les sites de La Coulonche (Normandie) et de Guipry (Bretagne), pourtant distants de 138 km (cf Annexes 11 et 15). Les parts relatives des PM10 pour ces trois espèces sont ainsi nettement supérieures lors de ces

épisodes élevés de PM10. Le phénomène est particulièrement visible sur La Coulonche, comme le montre la Figure 66 qui compare les bilans de masse moyens des PM10 pour deux classes d'échantillons avec des valeurs inférieures et supérieures au centile 0.9, soit  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Au vu de ces résultats, on peut dire que le nitrate, l'ammonium et le sulfate participent de manière conséquente aux augmentations ponctuelles de niveaux de fond en PM10 lors de ces épisodes, alors que la part de la matière organique reste relativement constante. On observe par contre des diminutions importantes de la part relative des fractions marines et crustales, qui représentent des parts non négligeables lors des situations plus classiques.

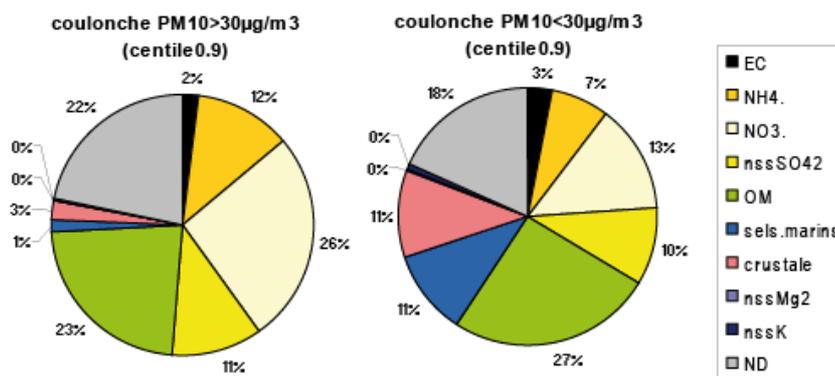


Figure 66 : Comparaison des bilans de masses sur la Coulonche pour les  $\text{pm}_{10} > 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et les  $\text{pm}_{10} < 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$

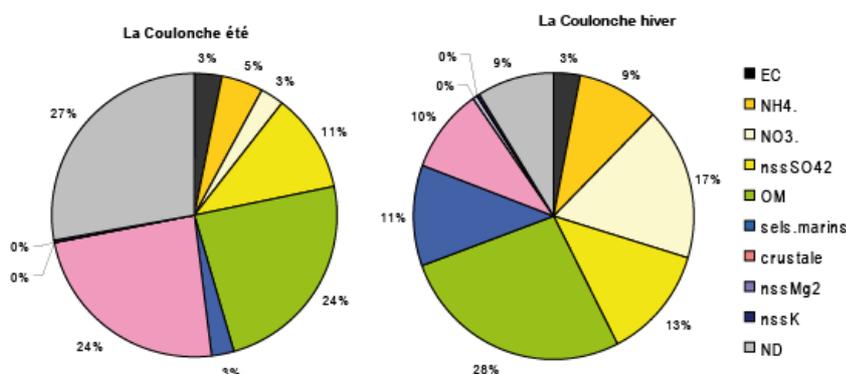


Figure 67 : Comparaison des bilans de masses sur la Coulonche en été (C2b) et en hiver (C4 à C9)

Le bilan de masse saisonnier sur ce même site montre que les épisodes de nitrate, sulfate, et ammonium ont plutôt eu lieu durant la période hivernale. A l'inverse, la part de crustale, particulièrement élevée sur ce site, est plus forte en été, en raison de conditions climatiques plus favorables à la remise en suspension des sols. On observe également une fraction non déterminée sensiblement plus élevée sur la période estivale (en part relative mais également en concentration). Ce phénomène est reproduit sur plusieurs sites, traduisant la présence dans la fraction non déterminée d'éléments à comportements saisonniers. A noter cependant que la comparaison de ces deux bilans est entachée par la faible représentativité du bilan estival (une seule campagne de 7 jours).

### Les bilans de masse des sites « exposés » (hors Lescheraines en Savoie)

Les autres sites de l'étude Particul'Air sont dits « exposés » car ils ont été choisis dans des zones où la source combustion de biomasse pouvait être potentiellement importante. En raison de l'utilisation de combustibles pour les moyens de chauffage durant l'hiver, on peut s'attendre à des bilans de masses contrastés entre les saisons. Les résultats obtenus sur le site de Lescheraines en Rhône Alpes sont très différents de ceux des autres sites dits « exposés », ce site est donc traité à part.

De même que pour les sites de fond, la plupart des « pics » de PM10 observés sur les sites « exposés » (campagnes C5, C8, C9) sont associés à des hausses de concentrations en nitrate, sulfate et ammonium ; comme déjà souligné, de tels épisodes (C5, C9) sont souvent observés simultanément sur l'ensemble des sites (cf Annexe 11 et 15). Un exemple est donné Figure 68 avec le site de Maïche. Ces résultats sont le reflet d'influences à grande échelle, comme pour les sites de fond considérés précédemment et sur lesquels le même phénomène était observé. La part de matière organique (OM) est proportionnellement plus faible pour ces épisodes de fortes concentrations de PM10 (>30 µg/m<sup>3</sup>), même pour ces sites « exposés ». La génération de particules primaires par la combustion de biomasse n'est pas l'unique facteur déterminant l'apparition de ces « pics » de concentrations de PM10 sur ce type de sites. On note par ailleurs que la part de masse indéterminée peut être importante (cf Figure 68).

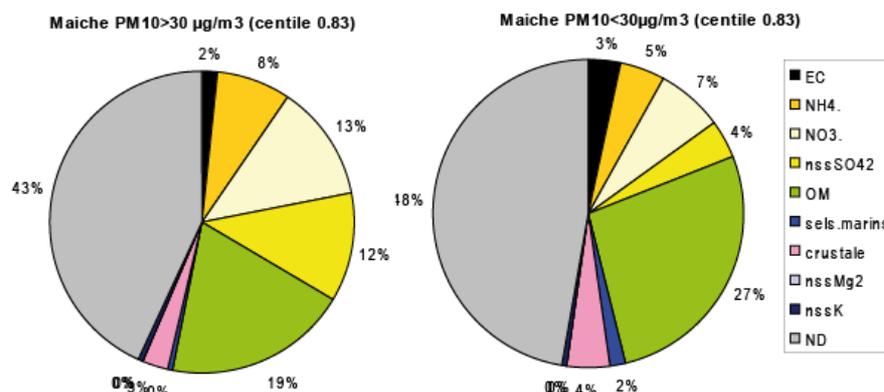


Figure 68 : Comparaison des bilans de masses sur Maïche pour les PM10 >30µg/ m<sup>3</sup> et les PM10 < 30µg/ m<sup>3</sup>

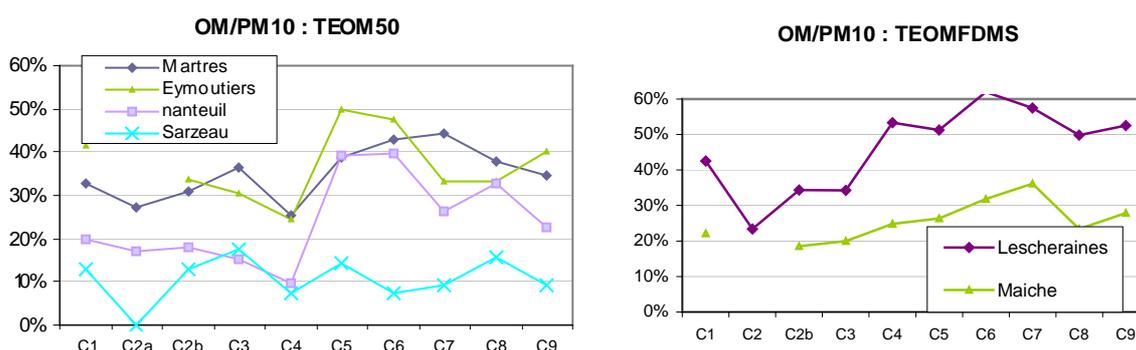


Figure 69 : Evolutions des % OM / PM10 pour les sites « exposés »

En dehors de ces épisodes, la fraction analysée est le plus souvent dominée par la matière organique. Sur certains sites, comme Nanteuil ou les Martres de Veyre, les proportions de OM augmentent nettement hors épisodes durant les campagnes hivernales de décembre à février (C5 à C9), par rapport aux campagnes estivales (cf Figure 69). Ainsi, par exemple, sur Nanteuil en Vallée, le rapport OM/PM10 est de 10 à 20% de mars à novembre et de 23% à 40% de décembre à février (cf Figure 69), traduisant potentiellement un accroissement de l'impact des sources de combustion pour le

chauffage. Ces mêmes évolutions saisonnières existent, mais de manière moins sensible, sur Eymoutiers ou Les Martres de Veyre, ce qui peut indiquer une influence des sources locales se combinant à des évolutions à grande échelle.

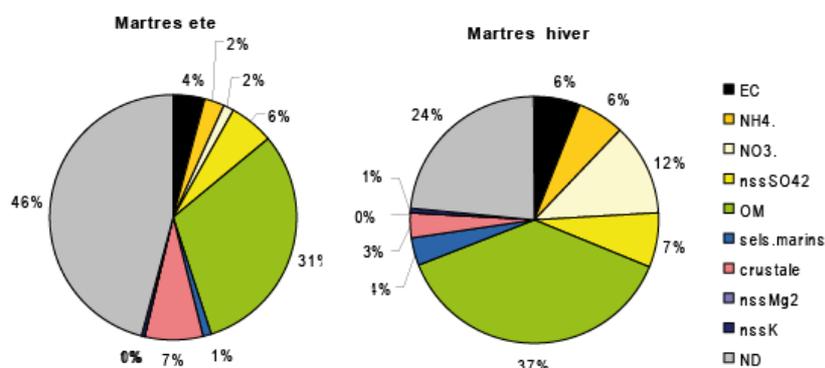


Figure 70 : Bilan de masse été (C2b)/hiver (C4-C9) sur le site des Martres de Veyre

Sur les Martres de Veyre, site relativement proche de l'agglomération de Clermont-Ferrand, les concentrations de carbone élémentaire deviennent en moyenne non négligeables dans le bilan de masse (cf Figure 70). Le rapport EC/OC, plus élevé sur ce site (cf Figure 71), est révélateur de l'impact de la zone urbaine sur le site, influence non visible sur d'autres sites plus éloignés des zones de fortes densités de population, comme La Coulonche, Nanteuil, Maïche, Verneuil,... On note cependant des ratios comparables pour le site de Lescheraines.

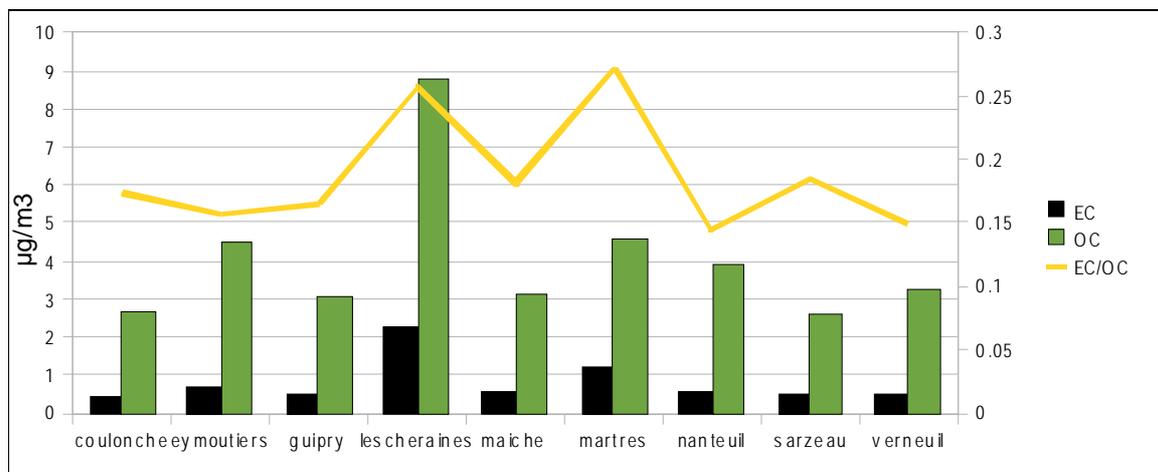


Figure 71 : Evolutions des rapports EC/OC moyens pour les différents sites.

### Le site de Lescheraines en Savoie

Malgré les quelques différences saisonnières observées sur les sites présentés ci-dessus, les bilans massiques présentent une relative homogénéité en comparaison du site de Lescheraines (Rhône-Alpes). Sur ce dernier, les concentrations et compositions chimiques du bilan massique diffèrent très nettement. La composition des particules est encore plus fortement dominée par la matière organique (Figure 72). A l'échelle hebdomadaire, elle représente de novembre à février de 50 à 60% des PM10, contre 26 à 36% sur La Coulonche ou 23 à 36% sur Maïche (nb : les trois sites ont fait l'objet de mesure des PM10 par TEOM/FDMS).

Durant les campagnes estivales (C2a et C2b et, ainsi que la campagne de septembre (C3), les concentrations de matière organique ont égalé les niveaux de fond observés sur les autres sites

Particul’Air. Les campagnes estivales ont en conséquence été associées à de valeurs de PM10 nettement moins élevées (de 17 à 23  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) que le restant de l’année (de 34 à 42  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). En revanche, durant la période hivernale, la fraction de OM augmente très sensiblement, créant un contraste marqué entre le bilan de masse estival et hivernal sur le site.

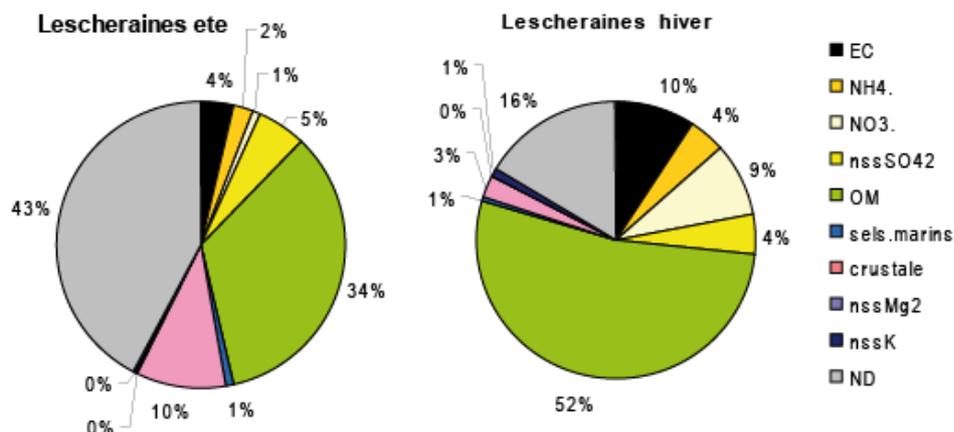


Figure 72 : Bilan de masse été (C2a et C2b) et hiver (C4-C9) sur le site de Lescheraines

Les concentrations de EC sont elles aussi plus importantes que sur les autres sites : le rapport EC/OC de Lescheraines est proche de celui du site des Martes (cf Figure 71), site qui est lui sous influence urbaine, ce qui pourrait signifier que le site de Lescheraine est influencé par d’autres sources de combustion que celle de la biomasse même en hiver. Ce rapport reste néanmoins plus faible que les rapports généralement observés sur sites urbains (par ex :  $0,31 \pm 0,13$  sur site urbain de fond à Paris pendant les campagnes MEGAPOLI en été et en hiver).

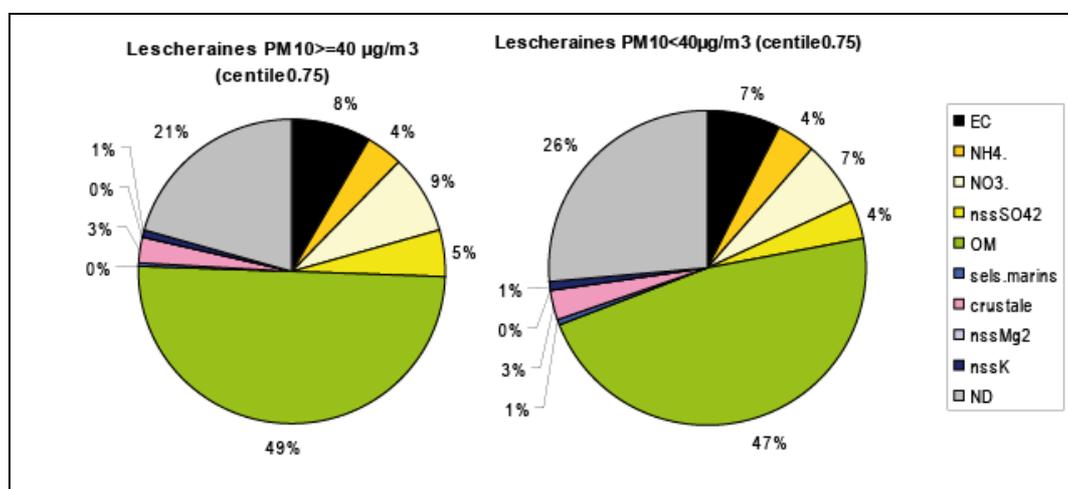


Figure 73 : Comparaison des bilans de masses sur Lescheraines pour les  $\text{PM}_{10} \geq 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et les  $\text{PM}_{10} < 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Les mêmes épisodes liés à des augmentations des proportions massiques de sulfate, nitrates et ammonium ont été observés simultanément sur Lescheraines et les autres sites lors des campagnes C5, C8, C9. Parmi les moyennes journalières de PM10 les plus élevées, on enregistre le 18 décembre (C5) 41% de sulfate nitrate et ammonium, 35% le 27 janvier (C8), 46% le 11 février (C9). Les trois espèces ont donc ponctuellement contribué de manière majeure aux valeurs élevées de PM10 observées. En revanche, contrairement aux autres sites, les bilans de masses distinguant les épisodes associés aux concentrations PM10 plus ou moins élevées (Figure 73) ne font plus apparaître de

différences sur les proportions de nitrates, sulfate et ammonium, avec une composition chimique moyenne qui reste globalement similaire entre les deux classes.

Ainsi, les ions nitrates, sulfates et ammonium contribuent de manière ponctuelle à l'accroissement des concentrations de PM10, mais ne sont plus seuls à l'origine des concentrations les plus élevées. Le fait que les proportions de ces trois éléments ainsi que celles de OC et EC restent semblables sur les deux bilans de masse (Figure 73) tend à montrer que l'origine des PM10 > 40 µg/m<sup>3</sup> réside dans la conjonction de plusieurs phénomènes sur Lescheraines ; ces derniers impliquent des émissions liées aux processus de combustion (augmentation de OM et EC) ainsi que, de même que pour les autres sites, la hausse des concentrations des espèces secondaires (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). En plus de ces phénomènes, les inversions de température (cf paragraphe 0) dans la vallée de Lescheraines contribuent largement à l'accumulation des particules en vallée et à l'apparition de valeurs de PM10 élevées.

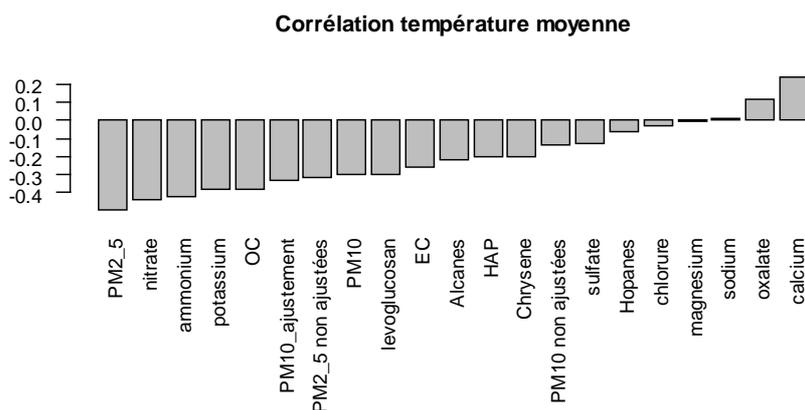
#### **Bilan de masse : les points essentiels**

Hormis le cas de Lescheraines en Savoie, les bilans de masse moyens sur l'ensemble des campagnes montrent une certaine homogénéité entre les sites où la part de matière organique est généralement dominante. Le site de Lescheraines se distingue par une fraction de matière organique très nettement supérieure à celle des autres sites (les sources à l'origine de la matière organique sur Lescheraines sont étudiées dans le chapitre VI)

L'homogénéité sur les bilans moyens cache cependant une grande hétérogénéité temporelle et épisodique ; si la part de la matière organique tend à augmenter en période hivernale sur la plupart des sites, ce n'est pas elle qui est majoritairement à l'origine des valeurs les plus élevées mesurées. Ainsi, lorsque l'on détaille le bilan de masse des prélèvements correspondant à des pics de PM10, on observe une très nette augmentation de la part des nitrates, sulfate et ammonium, qui serait donc à l'origine de la plupart des pics observés. Encore une fois, le site de Lescheraines montre ici un comportement différent des autres sites, puisque le même bilan réalisé sur les épisodes de pics ne fait plus apparaître d'augmentation des proportions de nitrates, sulfate et ammonium, mais une composition chimique moyenne qui reste globalement similaire pendant et hors épisodes. Les pics de PM10 sur ce site seraient en conséquence d'abord liés à des phénomènes d'accumulation, favorisés en situation de fond de vallée.

### **5.3.6 Influence des paramètres météorologiques sur les concentrations**

Plusieurs paramètres météorologiques ont été intégrés à la base de données à l'échelle journalière en parallèle des résultats des mesures de concentrations. On peut tenter de voir dans quelle mesure ces données constituent des variables explicatives des évolutions de ces concentrations. La Figure 74 présente les corrélations observées entre les variables mesurées et les données de températures (moyennes, minimales, et maximales journalières) à l'échelle de l'ensemble des campagnes et de l'ensemble des sites (pour n=567).



**Figure 74 : Corrélations entre les concentrations des composés analysés et les températures mesurées à l'échelle journalière**

Les corrélations sont généralement peu élevées et non significatives, ce qui indique que cette variable seule ne peut suffire à expliquer les évolutions des mesures. On note cependant quelques tendances :

- des températures plus élevées sont associées à des conditions climatiques favorables à la remise en suspension des poussières de sol, et donc de la présence d'une fraction crustale (représentée ici par le calcium) plus importante dans les PM10,
- en revanche, (et comme il sera détaillé dans la section suivante pour le cas de Nanteuil, qui se trouve donc généralisé ici), des températures faibles vont être favorables à la présence de molécules à caractère secondaire et volatile comme les nitrates et l'ammonium, ainsi qu'à l'augmentation de la fraction des PM10 dite « volatile » qui correspond à la différence entre les PM10 et les PM10 non ajustées,
- le sulfate montre un comportement différent de celui du nitrate et de l'ammonium, avec une corrélation plus faible,
- on voit également associées à des températures plus faibles des valeurs plus élevées pour deux composés potentiellement liés à la source de combustion de biomasse : OC et potassium.

Ce même type de graphique a été établi pour les corrélations entre deux autres paramètres météorologiques (cumul pluviométrique, pression atmosphérique) et les variables mesurées (cf Figure 75). Les corrélations obtenues avec les cumuls pluviométriques sont faibles et peu significatives, la donnée apporte peu d'information. Les corrélations avec la pression atmosphérique sont un peu plus élevées pour certaines variables : ainsi, les niveaux de particules (PM10) vont ainsi avoir tendance à être plus élevés lors des situations dépressionnaires (situations hivernales). A l'inverse, une situation anticyclonique va être associée à un temps sec favorable à l'augmentation du calcium qui est un traceur de la fraction crustale des PM10.

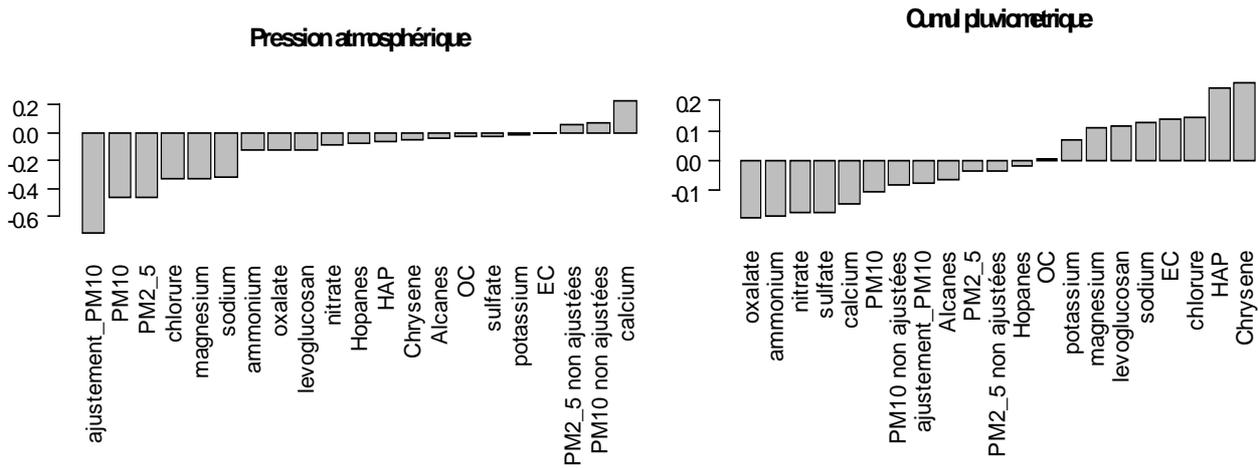


Figure 75 : Corrélations entre les concentrations des composés analysés et la pression atmosphérique et cumul pluviométrique associé.

### Influence de la température sur nitrate, ammonium, et sulfate

A l'échelle de l'ensemble des campagnes, il existe donc un lien entre la température et les évolutions des concentrations d'ammonium et de nitrate. On peut tenter de voir comment cette relation s'exprime dans le détail. Les figures suivantes représentent sous forme de boxplot l'ensemble des concentrations en ammonium et nitrate par classe de température (les classes ont été créées à effectifs égaux, n=47), tous sites confondus.

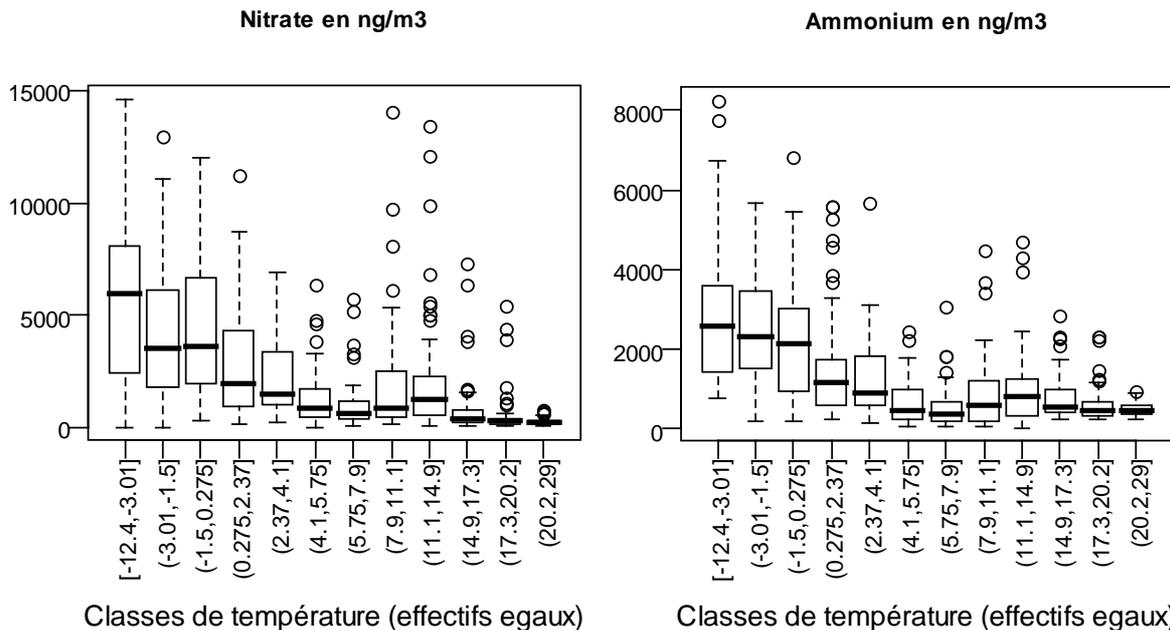


Figure 76 : Répartition des concentrations de nitrate et d'ammonium par classes de température tous sites et campagnes confondus

L'augmentation des concentrations de nitrate et d'ammonium avec la température est non linéaire et présente une valeur de seuil, qui se situe vers des températures de l'ordre de 6°C à 8°C, bien plus froides que la température à laquelle les chauffages sont généralement mis en fonctionnement. On peut donc légitimement douter que ces augmentations soient dues à la seule augmentation des émissions liées à des sources de combustion ou des sources agricoles et émettre l'hypothèse de processus de formation de ces espèces en phase particulaire plutôt liés à leurs caractères soit secondaire soit volatil. On retiendra cependant que de nombreux épisodes existent (matérialisés par les points « dépassants » les boxplot sur la Figure 76) pour lesquels les concentrations sortent de

cette tendance liée à la température, témoignant de la présence d'autres types de processus ou d'influences de sources. Certains épisodes seront considérés par la suite. Finalement, la présence de concentrations élevées à des températures supérieures au seuil de 8°C est un argument en défaveur d'une explication de cette tendance liée à de possibles artefacts négatifs de prélèvement de ces espèces sur les filtres de collecte. On retiendra que ces deux espèces ont un comportement très similaire, indiquant très probablement bien qu'ils subissent des processus conjoints.

A contrario, bien que les sulfates (cf Figure 77) montrent un comportement proche de celui des nitrates et de l'ammonium, la relation avec la température n'est pas la même, moins bien marquée. On retrouve cependant une relation non linéaire entre les températures les plus basses et les concentrations de sulfate, avec un seuil proche des 4 à 6°C. De même, des épisodes qui ne peuvent être reliés à l'influence de la température sont observés dans les classes supérieures, et une certaine augmentation des niveaux moyens pour des températures supérieures à 11-14°C pourrait être reliée à des processus d'oxydation de SO<sub>2</sub> plus efficaces à l'œuvre au niveau continental.

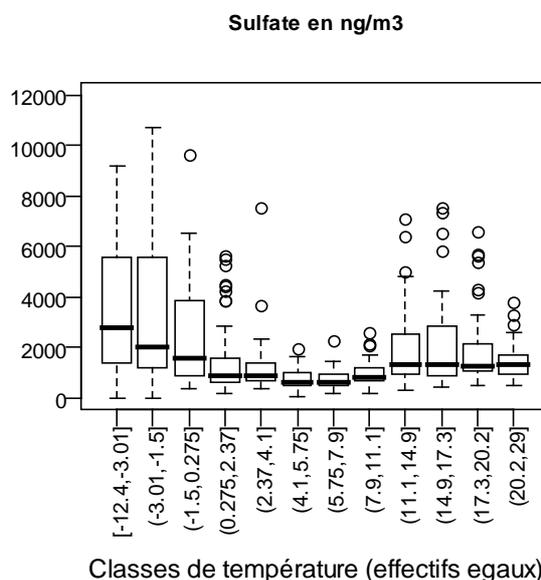


Figure 77: Répartition des concentrations de sulfate par classes de température tous sites et campagnes confondus

**Influence de la température sur le lévoglucosan.**

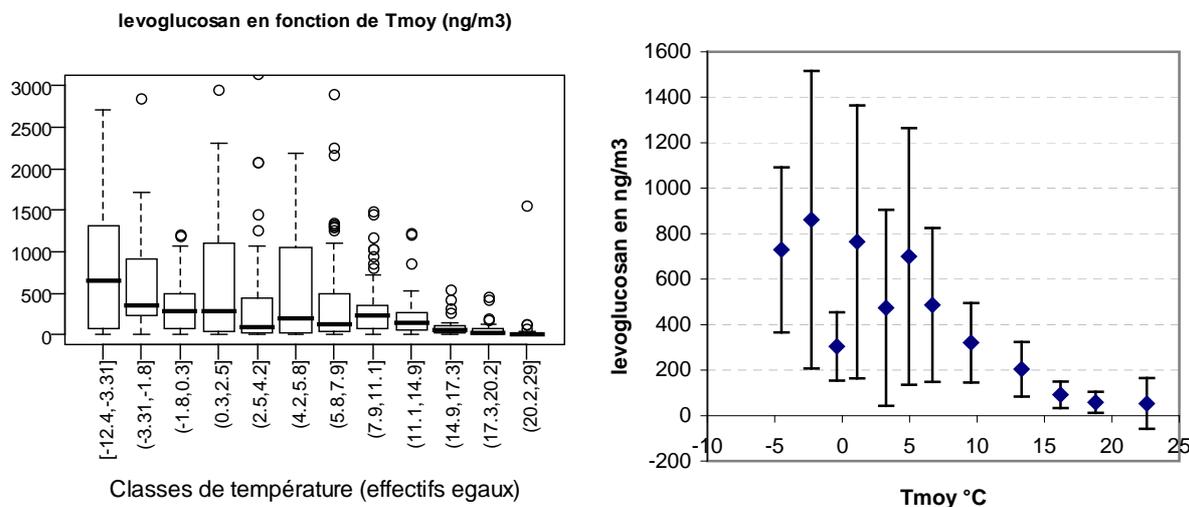


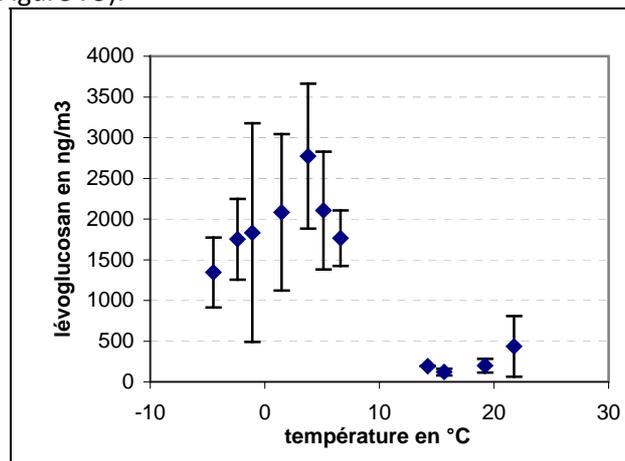
Figure 78: Concentrations moyennes de lévoglucosan par classes de température, tous sites confondus

La Figure 78 précédente représente à gauche sous forme de boxplot l'ensemble des concentrations tous sites confondus en lévoglucosan par classe de température (les classes ont été créées à effectifs égaux,  $n=47$ ), et à droite la représentation de la moyenne observée par classe en fonction de la médiane des classes de températures.

On observe une relation non-linéaire marquée entre la température ambiante et les concentrations de lévoglucosan observées à l'échelle de l'ensemble des sites. Le seuil d'augmentation des niveaux de lévoglucosan commence cette fois aux environs de  $18^{\circ}\text{C}$ , ce qui correspond à la température en dessous de laquelle on considère qu'il est nécessaire de mettre en route un moyen de chauffage. Il semblerait qu'un pallier soit atteint un peu au delà de  $-5^{\circ}\text{C}$ , la moyenne des concentrations de lévoglucosan se stabilisant alors vers une moyenne de  $800\text{ ng/m}^3$ . Les grands écarts types observés en-dessous de  $10^{\circ}\text{C}$  montrent qu'il ne s'agit que d'une situation moyenne, couvrant de fortes disparités entre les sites et les campagnes.

L'augmentation des concentrations vers  $15^{\circ}\text{C}$  tend à montrer qu'il existe une relation directe entre la diminution de température et la combustion de biomasse pour le chauffage (tracée ici par les concentrations de lévoglucosan). Mais les températures les plus faibles peuvent également être indicatrices de conditions hivernales stables, favorables à l'accumulation des particules et du lévoglucosan ; les valeurs élevées dans les classes de températures les plus faibles peuvent ainsi traduire la conjonction de ces deux phénomènes.

Le même graphique réalisé uniquement sur les valeurs de Lescheraines donne un résultat relativement différent (Figure 79).



**Figure 79 : Concentrations moyennes de lévoglucosan par classes de température sur le site de Lescheraines**

La hausse des concentrations en lévoglucosan commence avec des températures un peu plus basses, inférieures à  $15^{\circ}\text{C}$ . L'évolution des valeurs ne se produit plus ensuite régulièrement en fonction des températures, les valeurs les plus élevées étant mesurées aux environs de  $4^{\circ}\text{C}$ . Ces résultats tendraient à montrer que plusieurs processus sont en jeu dans l'élévation des concentrations de lévoglucosan sur Lescheraines ; en deçà de  $10^{\circ}\text{C}$ , l'augmentation des valeurs de lévoglucosan peut-être associée à la mise en fonctionnement des moyens de chauffage (notamment au bois), mais entre  $10^{\circ}$  et  $-10^{\circ}\text{C}$ , il n'y a plus de relation directe entre « besoin en chauffage » et concentrations mesurées.

Il est délicat en l'état des données disponibles d'avancer des explications sur la décroissance des concentrations observées entre 4 et  $-10^{\circ}\text{C}$  car de nombreux paramètres influencent la relation entre la température et le lévoglucosan :

- L'humidité
- La dispersion (vent) ou l'accumulation (inversions)
- la présence d'autres sources de combustions de biomasses qui ne sont pas dépendantes de la température (sources artisanales/industrielles).

Par ailleurs, il s'agit ici de résultats observés sur un seul site, le nombre de valeurs est donc limité, il n'est donc pas possible d'affirmer que cette courbe soit représentative et reproductible.

### **Relations entre composition chimique et situations météorologiques à grande échelle**

La richesse de la base de données Particul'Air permet (à notre connaissance pour la première fois en France, hors campagne de mesure de recherche telles ESCOMPTE ou MEGAPOLI qui ne concernent de plus chacune que des zones géographiques plus restreintes) d'observer les évolutions de concentrations chimiques de PM sur une grande partie du territoire national en relation avec des évolutions de masses d'air à grande échelle. Seule la base de données CARA est de même nature, mais contient moins de données.

De nombreuses situations où les concentrations varient de façon plus ou moins homogènes sur une grande aire géographique ressortent très clairement et on peut, pour s'en convaincre, se reporter à l'Annexe 11 qui présente l'ensemble des données des évolutions temporelles des espèces majoritaires au bilan de masse. Ainsi, on peut noter des épisodes concernant les espèces issues de la source marine (Na, Cl, Mg) sur les campagnes C1, C4, ou encore C7, qui intéressent un plus ou moins grand nombre de sites. De même, des épisodes d'évolutions des concentrations coordonnées entre sites concernant le nitrate et l'ammonium sont visibles sur quasiment toutes les campagnes (mais pas forcément tous les sites à la fois), et particulièrement les périodes C1, C5, C7. Finalement, des épisodes avec des dynamiques temporelles différentes de celles des deux espèces précédentes sont notables pour le sulfate sur les campagnes C1 et C4, alors qu'ils semblent liés aux épisodes « nitrate d'ammonium » sur les périodes C5 ou C8, par exemple.

Une étude détaillée de ces situations météorologiques en liaison avec les épisodes de transport à longue distance sort du cadre de l'interprétation proposée dans ce rapport, en particulier car elle demanderait l'utilisation d'outils permettant une spatialisation des processus, tels que ceux de la modélisation déterministe. Quelques épisodes seront cependant considérés un peu plus en détail ci-dessous et dans le chapitre VII. On retiendra finalement que la base de données Particul'Air semble des plus adaptées pour le genre d'exercice consistant à confronter données de terrain et sortie de modèle déterministe (par exemple les versions évoluées de Chimère), ce qui représente probablement la meilleure voie capable de différencier les impacts des émissions locales de ceux du transport longue distance sur les évolutions de concentrations.

Nous avons considéré ci-dessous un des épisodes marins visibles lors de la campagne C4, en le confrontant avec les observations apportées par les trajectographies des masses d'air (calculées avec HYSPLIT), afin d'évaluer si la concordance était réellement trouvée à l'échelle de temps journalière entre évolutions des concentrations et données météorologiques, en fonction de la spatialisation des sites. Du 20 au 23 novembre 2009 (campagne C4), les concentrations en sodium et chlore augmentent sur le site de Sarzeau pour atteindre des valeurs supérieures à  $6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  le 23. Cette hausse a été observée un peu plus tardivement sur les autres sites (Figure 80). Le 21 novembre, les masses d'air qui ont impacté les sites de prélèvements provenaient du sud de la France et de l'Europe (Figure 81). Sarzeau, de par sa situation en bordure de côte a reçu, contrairement aux autres sites, des masses d'air ayant transité au-dessus de l'Atlantique, d'où des concentrations en sels marins de l'ordre de  $7.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  contre  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  sur Nanteuil par exemple.

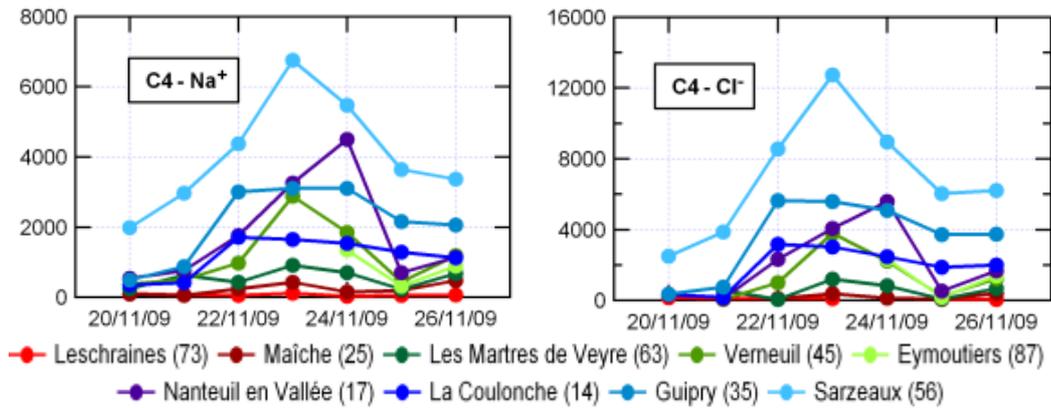


Figure 80 : Concentrations de sodium et chlorure prélevées durant la campagne C4

Le 22 novembre, les vents passent progressivement en régime d'ouest, les concentrations en sels marins augmentent sur les sites de prélèvements de l'ensemble de la façade Ouest. Les masses d'air traversent toute la pointe Bretonne avant d'atteindre le site de La Coulonche, d'où des valeurs sur ce site moins élevées que sur Nanteuil, pourtant plus éloigné de la côte. Les jours suivants (Figure 82), le régime d'ouest est bien installé, les concentrations en sels marins augmentent sur les sites allant de la Bretagne au Limousin. En revanche, sur les sites plus à l'est, comme Lescheraines en Rhône Alpes, les masses d'air ne proviennent plus sur cette période de temps de la façade Atlantique et ne se sont pas non plus déplacées au-dessus de la Méditerranée, entraînant des concentrations en sels marins qui restent extrêmement faibles. L'épisode se termine le 25, avec les régimes de vents qui changent à nouveaux pour s'orienter plus au sud. Les concentrations de sels marins sur Nanteuil ou Verneuil chutent brutalement.

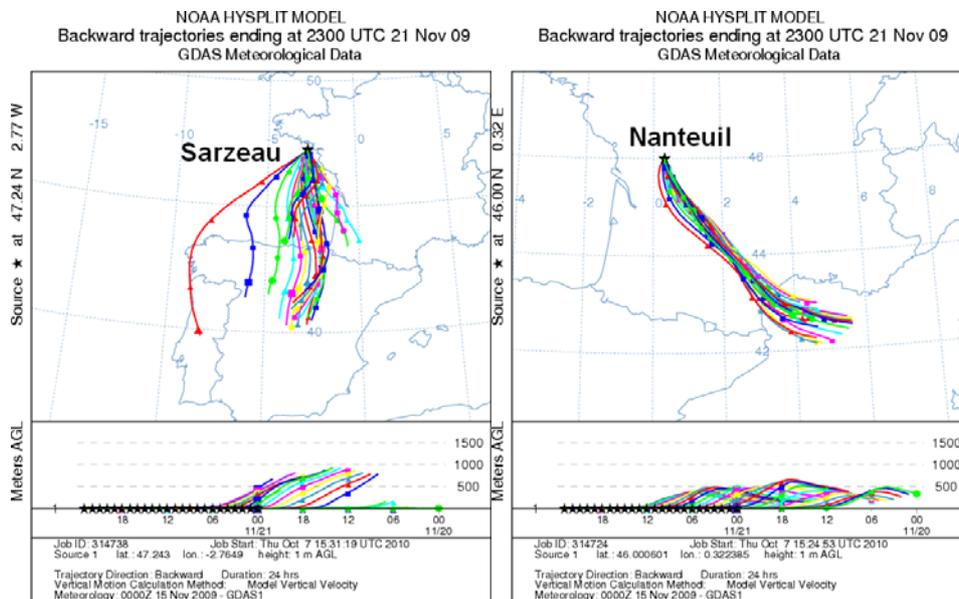


Figure 81 : 21 novembre 2009 (24h)

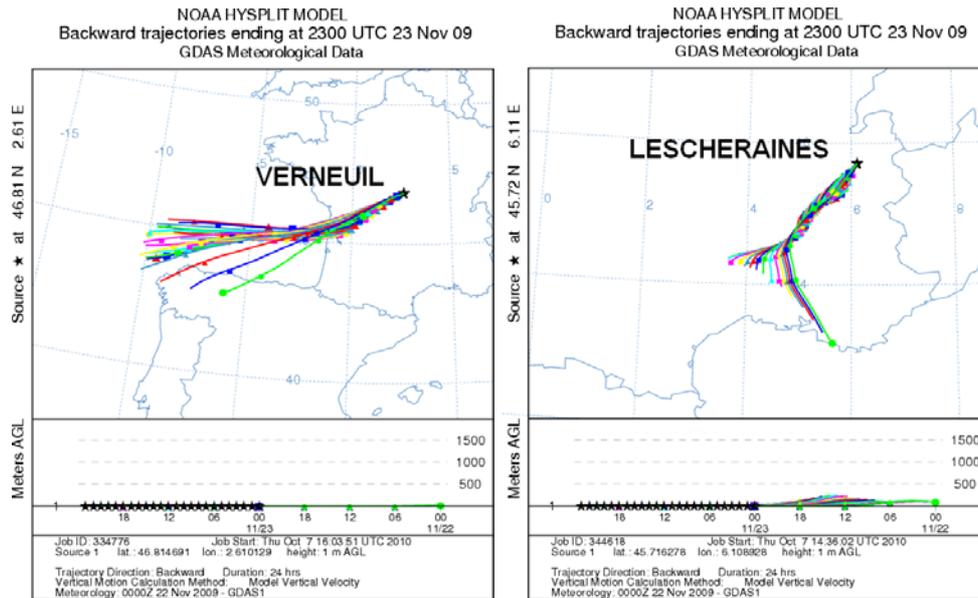


Figure 82 : 23 novembre 2009 (24h)

Ainsi, on montre que ces évolutions qui représentent un épisode de transport des sels marins à grande échelle sont bien expliquées dans le détail par les rétro-trajectoires de masse d'air, tant en terme temporel qu'en terme d'évolutions différenciées entre sites. Cette constatation laisse à penser que ces données seraient tout à fait intéressantes à considérer dans le cadre d'une confrontation avec un modèle déterministe.

### **Influence de la hauteur de couche limite sur les concentrations atmosphériques : cas de Lescheraines (73)**

Connaître les conditions météorologiques, et plus précisément les conditions de dispersion, est fondamental pour tenter d'interpréter les évolutions des concentrations atmosphériques. C'est particulièrement le cas dans les vallées de montagne où ces conditions peuvent être plus sévères qu'ailleurs. D'une part, la topographie peut limiter voire inhiber l'influence des vents synoptiques, et la ventilation se résume la plupart du temps à des phénomènes d'origine locale (brises montantes ou descendantes). D'autre part, les périodes hivernales sont propices à une plus grande stabilité des masses d'air : cette stabilité limite le brassage de l'atmosphère en empêchant la dispersion des polluants sur le plan vertical (voir Annexe 17 pour plus de détails), sous inversion de température. Cette nécessité de prendre en compte un paramètre tel que la hauteur de couche limite pour comprendre les évolutions de concentrations est parfaitement connue, mais se heurte systématiquement aux problèmes logistiques pour en faire la mesure, en particulier aux coûts de mise en place et de maintien des appareillages appropriés. Le programme Particul'Air n'a pas fait exception, et nous ne disposons pas de mesures de ce paramètre pour nos interprétations. Cependant, un travail spécifique a été réalisé dans le cas de certaines campagnes sur le site de Lescheraines (73).

Sur ce site, nous avons pu estimer la stabilité de l'atmosphère en comparant les températures mesurées au point de prélèvement et celles estimées en altitude via la modélisation Météo France Arome. La différence donne une estimation de cette stabilité et donc de l'inversion de température. La Figure 83 reprend l'évolution journalière des concentrations en PM10 et Benzo(a)Pyrène du 17 au 21 janvier, en y ajoutant les commentaires météorologiques relatifs à la structure verticale de l'atmosphère qui permettent de comprendre la situation extrême enregistrée ces jours là.

Cet exemple montre ainsi qu'une part de responsabilité peut être indéniablement attribuée aux facteurs météorologiques lors de cet épisode, avec une bonne corrélation entre concentrations et vigueur du gradient thermique. Toutefois, l'autre facteur important (les émissions, et en particulier celles dues à l'activité humaine) doit aussi être considéré, et plusieurs épisodes ont dû être analysés pour trouver ce cas d'école. En d'autres mots, il existe des périodes pour lesquelles il y avait une bonne dispersion (ie, une faible inversion thermique), alors que les concentrations étaient significatives (par exemple, les périodes du 15 au 19 mars, ou du 20 au 26 novembre), ce qui est bien le signe de l'importance du paramètre « émissions ». L'importance du facteur météorologique est exacerbée sur Lescheraines (73) mais devrait se retrouver dans une moindre mesure sur d'autres sites comme ceux des Martres de Veyre (63), Maïche (25), Eymoutiers (87), La Coulonche (61) ou Verneuil (18), et plus rarement à Guipry (35), Sarzeau (56) et Nanteuil en vallée (16).

Ainsi, les données météorologiques apportent souvent un éclairage nécessaire pour la compréhension des phénomènes de pollution observés. Grâce au développement des modèles déterministes, et avec les coordonnées géographiques du site de mesure, il est désormais possible d'enregistrer pour chaque jour les prévisions du modèle Arome. La représentation graphique en émagramme du profil vertical de l'atmosphère, corrigé par une température au sol, permet alors d'apporter une information pertinente et utile sur la stratification de l'atmosphère et ainsi comprendre parfois les raisons pour lesquelles des différences sont observées entre sites ou entre épisodes (Annexe 17).

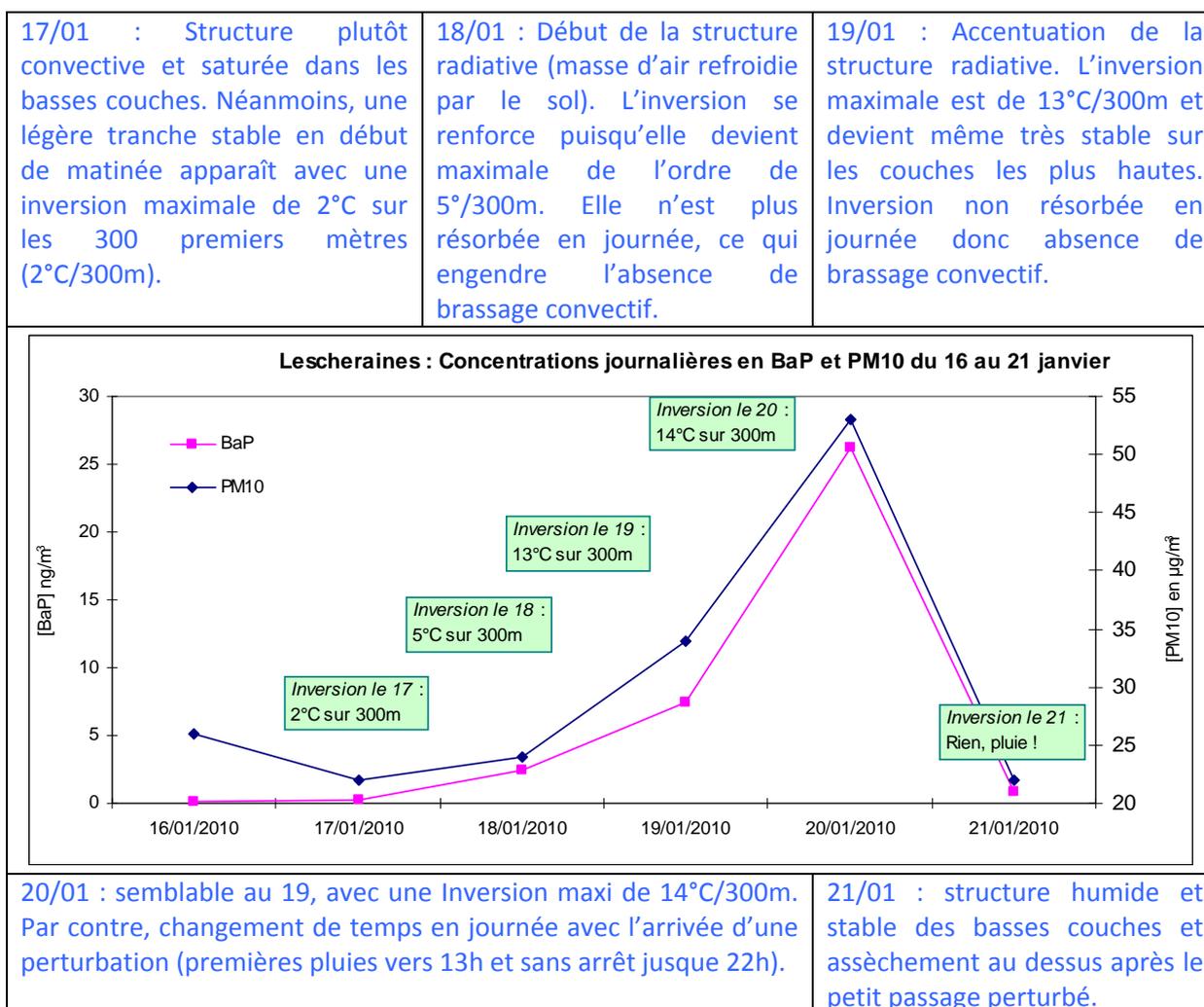


Figure 83 : Evolution des concentrations journalières en PM10 et Benzo(a)Pyrène sur Lescheraines du 16 au 21 janvier

### **Influence des paramètres météorologiques, les points essentiels**

*Il existe un lien net à l'échelle de l'ensemble des campagnes, entre la température et les évolutions des concentrations d'ammonium et de nitrate. L'augmentation des concentrations avec la température est non linéaire et présente une valeur de seuil, qui se situe vers des températures de l'ordre de 6°C à 8°C. On retiendra cependant que de nombreux épisodes existent pour lesquels les concentrations sortent de cette tendance liée à la température, témoignant de la présence d'autres types de processus ou d'influences de sources.*

*On observe de même une relation non-linéaire marquée entre la température ambiante et les concentrations de lévoglucosan observées à l'échelle de l'ensemble des sites. Le seuil d'augmentation des niveaux de lévoglucosan commence cette fois aux environs de 18°C, ce qui correspond à la température en dessous de laquelle on considère qu'il est nécessaire de mettre en route un moyen de chauffage. Le site de Lescheraines en Rhône-Alpes est un cas particulier parmi les sites de l'étude Particul'air: en fond de vallée encaissée, la topographie peut limiter voire inhiber l'influence des vents synoptiques et la ventilation se résume la plupart du temps à des phénomènes d'origine locale. L'étude des profils verticaux de températures à l'aide des sorties du modèle AROME, a permis de mettre en évidence sur un épisode spécifique une très bonne corrélation entre concentrations et vigueur du gradient thermique. Cet exemple montre qu'une part de responsabilité peut être indéniablement attribuée aux facteurs météorologiques dans les concentrations observées sur ce site de fond de vallée.*

### **5.3.7 Synthèse de la Caractérisation chimique des PM (espèces majeures)**

*Au regard de la littérature, les sites Particul'air sont plus de typologie rurale, à l'exception de Lescheraines (73) beaucoup plus influencé. La comparaison des concentrations de Benzo(a)Pyrène avec la réglementation, uniquement faite à titre indicatif, indique que Lescheraines (73) est le seul site risquant de ne pas respecter la valeur cible. L'analyse de l'évolution des différentes espèces majeures entre sites permet de mettre en valeur quelques spécificités : OC, EC et potassium sont en moyenne deux fois plus importants à Lescheraines (73), le Lévoglucosan est également pour ce site très au-dessus de ce qui est observé ailleurs, les espèces issues de la source marine (sodium, chlorure, magnésium) diminuent très nettement selon le transect Ouest-Est, le nitrate et l'ammonium sont très variables entre sites mais suivent des évolutions similaires. Le bilan de masse des PM10 montre une certaine homogénéité ; seul Lescheraines (73) se distingue fortement par des concentrations en matière organique et en carbone élémentaire plus élevées. La confrontation de l'évolution des concentrations avec différents paramètres météorologiques permet de tirer quelques enseignements : les températures faibles sont favorables à la présence de molécules secondaires et volatiles (nitrate et ammonium), l'augmentation des produits de dégradation de la biomasse (Lévoglucosan) est concomitante avec la température de remise en fonctionnement des chauffages, les épisodes de transport à grandes distances sont interprétables avec les observations apportées par les trajectographies des masses d'air, la hauteur de la couche limite en zone de montagne peut jouer un rôle prépondérant dans l'augmentation des concentrations en PM10 ou Benzo(a)Pyrène.*

## 5.4 Evolution des concentrations pour les espèces mineures

Si elles ne conditionnent pas directement les évolutions des concentrations massiques totales des PM, les changements de concentrations des espèces mineures au bilan de masse n'en sont pas moins très importants pour tenter de comprendre les évolutions de l'impact des sources et des processus conduisant à ces PM. Les sections ci-dessous abordent dans cette optique les résultats obtenus pour certaines de ces familles chimiques.

### 5.4.1 Evolutions des concentrations des métaux

On rappelle que les espèces métalliques ont été mesurées sur des échantillons composites représentant une moyenne, pour chaque campagne et chaque site. Les figures suivantes présentent les moyennes de ces valeurs, soit par site ou par campagne, soit jusqu'à 9 valeurs pour chaque barre présentée. Cependant, ces 9 valeurs proviennent bien pour chaque site d'échantillons collectés sur 63 jours sur la durée du programme.

Pour les concentrations de ce type d'espèces, les points de comparaison sur des milieux ruraux en France (et même en Europe) sont peu nombreux, ces espèces étant généralement mesurées en sites urbains ou en sites influencés par des émissions industrielles. On peut quand même comparer nos données aux valeurs obtenues par Ayrault et al. (2010) sur une étude pluriannuelle au plateau de Saclay (91), ainsi que, pour les espèces réglementées, les valeurs obtenues sur le dispositif MERA (cf tableau 10).

La Figure 84 présente les évolutions de concentrations mesurées pour l'aluminium et le fer, deux espèces qui sont a priori plutôt issues de sources crustales dans les particules atmosphériques. On retiendra que les valeurs des blancs de filtres élevées pour l'aluminium n'ont pas permis une quantification systématique pour l'ensemble des campagnes, et que les valeurs obtenues sont entachées d'une incertitude plus grande que les mesures des autres métaux en trace. Pour ces deux espèces, les niveaux de concentrations sont relativement similaires entre les différents sites, sauf pour le site Auvergnat qui montre des concentrations significativement plus élevées (d'un facteur  $\approx 1,5$  à 2 pour le fer). On ne note pas de concentrations plus faibles ni pour les sites marins ni les sites MERA et « directive fille », pas plus que des concentrations plus élevées pour le site de Lescheraines malgré son caractère particulier.

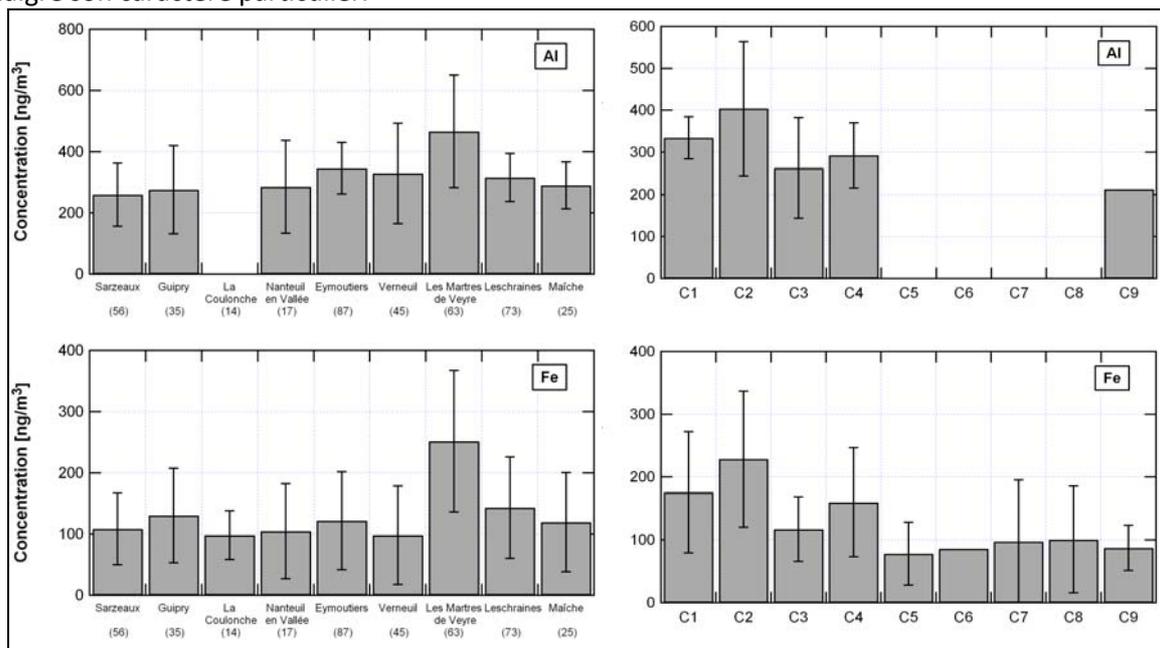


Figure 84 : Moyennes par site et par campagnes des concentrations de Al et Fe (nb C2 = C2b).

Les évolutions saisonnières bien visibles pour le fer semblent indiquer une propension à des concentrations moyennes plus élevées (d'un facteur  $\approx 1,5$  à 2) durant les périodes estivales. Cette même augmentation avait déjà été montrée pour le calcium (cf section 5.3.3), autre espèce issue de façon importante de ces sources crustales. Les ordres de grandeur des concentrations en aluminium mesurées dans le cadre de Particul'Air sont similaires à celles mesurées à Saclay (Ayrault et al., 2010), mais bien plus basses pour le fer (valeurs moyennes de 229 et 483  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  respectivement pour l'aluminium et le fer sur cette étude en région Parisienne). Cette concentration moyenne en fer semble élevée pour la banlieue parisienne, et d'autres études européennes (par ex Chester et al., 2000), pourtant en zones (sub-) urbaines, montrent des concentrations en fer du même ordre de grandeur que les nôtres. En première approche, on peut sans doute penser que, sauf pour le site des Martres de Veyre, le fer pourrait être un bon représentant de la fraction crustale.

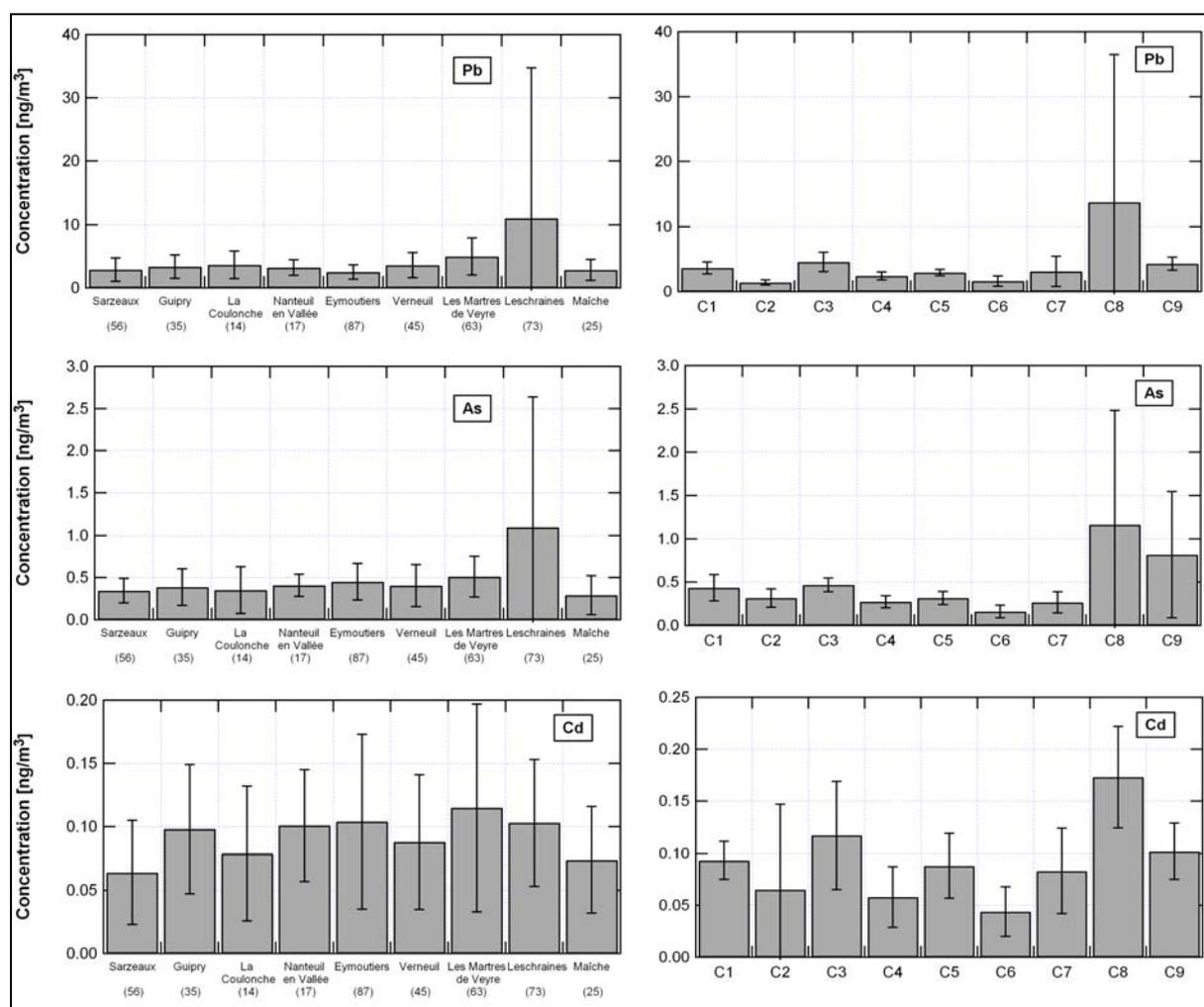


Figure 85 : Moyennes par site et par campagnes des concentrations de Pb, As, et Cd (nb C2 = C2b)

La Figure 85 ci-dessus présente les concentrations moyennes par site et par campagne des espèces réglementées mesurées (As, Pb, et Cd). On rappelle que les concentrations des blancs de filtres n'ont pas permis la quantification systématique du nickel, pour lequel toutes les mesures restent inférieures à la limite de quantification de  $16,6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  (soit inférieures à la valeur cible européenne de  $20 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Les moyennes des mesures sont aussi comparées dans le Tableau 10 ci-dessous à celles obtenues par Ayrault et al (2010), à celles proposées par le LCSQA (2006), qui correspondent à « un bruit de fond urbain » au niveau du territoire national, et à celles obtenues dans le cadre des mesures sur sites MERA.

On note les concentrations moyennes très basses mesurées pour Cd et Pb sur nos sites, même en comparaison des mesures MERA, les moyennes en As étant légèrement supérieures tout en restant très semblables à celles des zones urbaines de fond. Toutes restent bien en-deçà des valeurs cibles. En allant dans le même sens que les conclusions de l'étude LCSQA (2006), on peut très certainement conclure que ces métaux ne posent pas de problèmes réglementaires dans ce type d'environnement.

On retiendra quand même qu'un des échantillons de Lescheraines présente une valeur importante en Pb (qu'on retrouve aussi pour As), qui, si elle s'est produite sur un épisode d'une journée (parmi les 7 jours de prélèvements qui conduisent à l'échantillon composite) est la résultante de l'échantillonnage d'un panache qui dépasse sans doute la valeur de 500 ng.m<sup>-3</sup> (valeur cible à l'échelle annuelle). Une telle augmentation sur une journée ne se retrouve pas sur la semaine concernée ni pour les PM, ni pour les espèces ioniques, ni pour EC-OC, et ni pour les traceurs organiques «classiques».

	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>	<b>As</b>	<b>Ni</b>
<b>Valeur cible</b>	5	500	6	20
<b>Sites MERA</b>	0,12 (0,08 – 0,48)	4,60 ( 2,2 – 8,2)	0,23 (0,08 – 0,6)	1,69 (0,53 – 3)
<b>LSCQA 2006</b>	0.7 ± 0.4	20.0 ± ??	0.4 ± 0.2	3.2 ± 1.3
<b>Ayrault et al (2010)</b>	0,394 ± 0,204		0,72 ± 0,55	
<b>Particul'Air</b>	0,092 ± 0,055	3,36 ± 1,89 *	0,472 ± 0,585	< 16,6

\* : une valeur (à 74 ng .m<sup>-3</sup> à Lescheraines) a été retirée pour le calcul de cette moyenne.

**Tableau 10: Concentrations moyennes des métaux réglementés**

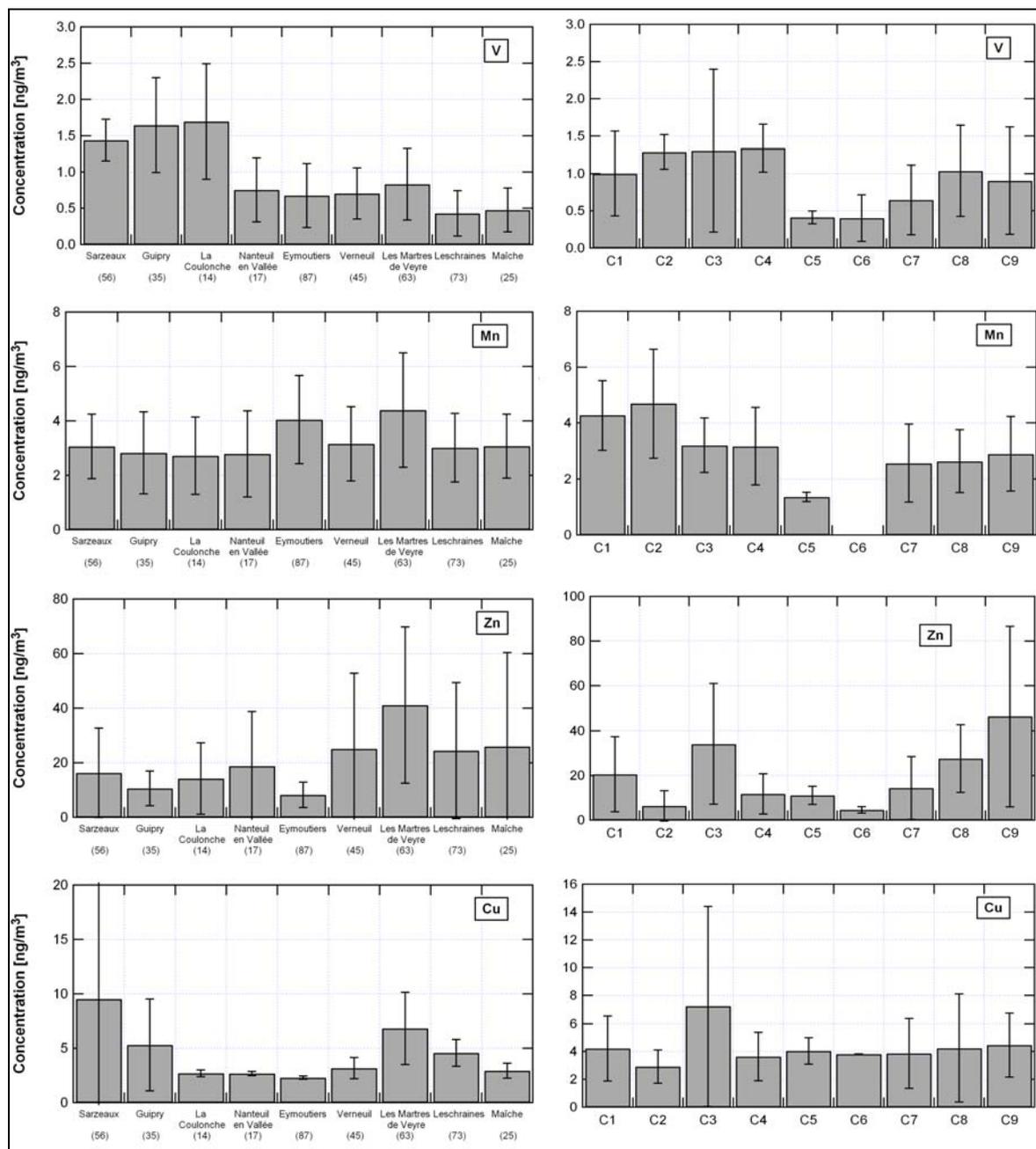


Figure 86 : Moyennes par site et par campagnes des concentrations de V, Mn, Zn, et Cu (nb C2 = C2b)

Mis à part cet épisode, les concentrations moyennes par site varient peu, avec le site Auvergnat présentant des valeurs moyennes très légèrement supérieures à celles des autres sites. Les évolutions entre campagnes sont plus marquées, mais ne montrent pas de tendance saisonnière très nette. Les valeurs les plus élevées peuvent se rencontrer en automne (C3) ou en hiver (C8, C9). Les 3 espèces sont assez bien corrélées entre elles. Cet ensemble de facteurs indique que les sites (à l'exception de Leschraïnes) ne sont certainement pas soumis à des sources locales importantes pour ces espèces.

La Figure 86 ci-dessus présente les valeurs moyennes par site et par campagne pour d'autres métaux en trace mesurés lors de ce programme (V, Mn, Zn, et Cu). On notera que des résultats supplémentaires sont présentés en Annexe 18 pour Ti, Ta, Sr, Sn, et Se. Une des principales caractéristiques mise en avant par cette Figure 86 concerne des concentrations plus élevées sur le site des Martre de Veyre (63), particulièrement pour Mn, Zn et Cu (et Ti, Ta, Sr et Sn, en Annexe 17). Ces augmentations, si elles ne sont pas nécessairement spectaculaires, correspondent sans doute à

un impact plus important d'émissions urbaines ou industrielles sur ce site, plus proche que les autres de zones avec ce type d'activités. Une seconde caractéristique visible sur la Figure 86 est l'élévation des concentrations en V et Cu pour 3 des sites de l'Ouest (Sarzeau, Guipry et La Coulonche), pour lesquels on peut se poser la question de l'impact des émissions liées au transport maritime. Mis à part ces observations, les comportements sont assez peu typés, et ne montrent pas de saisonnalité très affirmée. Il serait intéressant de réaliser des analyses de type ACP, dans le cadre d'une étude plus poussée des évolutions afin de voir si et comment peuvent se grouper ces éléments.

#### 5.4.2 Evolution des concentrations des hopanes

Dix composés de la famille des hopanes ont pu être quantifiés dans l'aérosol atmosphérique pour les cinq dernières campagnes de Particul'Air. Au sein de cette famille, la série des 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-hopanes comporte d'excellents marqueurs des émissions d'origines pétrolières. Leur présence dans l'atmosphère est attribuable aux émissions des huiles lubrifiantes imbrûlées. Les facteurs d'émission de ces composés se situent dans la gamme 1-100  $\mu\text{g}/\text{km}$  pour les véhicules diesel et entre 0,02 et 9  $\mu\text{g}/\text{km}$  pour les véhicules essence catalysés (Schauer et al., 1999 ; Schauer et al., 2002 ; Rogge et al., 1993). Ces composés sont donc généralement utilisés dans la quantification des influences de sources par l'approche CMB pour tracer les émissions véhiculaires.

Les valeurs moyennes des concentrations totales en Hopanes quantifiées au cours des cinq campagnes hivernales sont présentées sur la Figure 87 pour chacun des sites. Les concentrations totales se situent dans la gamme 0-4,7  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ . Il existe peu de données dans la littérature sur l'ensemble de ces composés en site rural, permettant une comparaison significative. Les quelques valeurs rapportées pour ce type d'environnement font état de concentrations relativement faibles, sur une gamme de 0,06 à 2  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  (Yan et al., 2009 ; Zheng et al., 2002). A l'opposé, en sites urbains, la gamme de concentration s'étend de 1 à 7  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  (Yan et al., 2009 ; Zheng et al., 2002 ; El Haddad et al., 2011 ; Piot, 2011). On retiendra que notre étude constitue la seule proposée en Europe à ce jour.

Sur Particul'Air, les valeurs les plus élevées ont été observées pour la campagne C8 pour la plupart des sites. De plus, les sites de Lescheraines (73) et, dans une moindre mesure, des Martres de Veyre (63) se distinguent des autres par des concentrations systématiquement plus fortes pour ces espèces. Sur ces sites, les concentrations totales moyennes pour les 5 campagnes sont respectivement de 2,25 et 2,50  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ . Pour ces deux sites, la variabilité des concentrations totales peut être assez importante, pouvant traduire des effets de phénomènes locaux. Ainsi, les concentrations maximales sur ces sites sont parfois équivalentes aux valeurs observées en milieux urbains. Ces fortes concentrations peuvent sans doute en partie s'expliquer par les phénomènes d'accumulation déjà décrits dans le cas du site de Lescheraines. Cette situation a également été observée pour ces composés dans d'autres vallées de la région Rhône-Alpes (Piot, 2011). En revanche, la présence de voies de circulation importantes à proximité du site des Martres de Veyre peut être à l'origine de ce comportement.

Les autres sites présentent des concentrations relativement proches, et aucun comportement particulier n'est mis en évidence en terme de concentration de ces composés pour les sites MERA et IV<sup>ème</sup> Directive fille (La Guipry (56), La Coulonche (61) et Verneuil (18)). On doit donc pouvoir considérer que ces valeurs représentent assez bien le fond régional à grande échelle, et que les sites ne subissent pas d'influence de telles ou telles sources particulières.

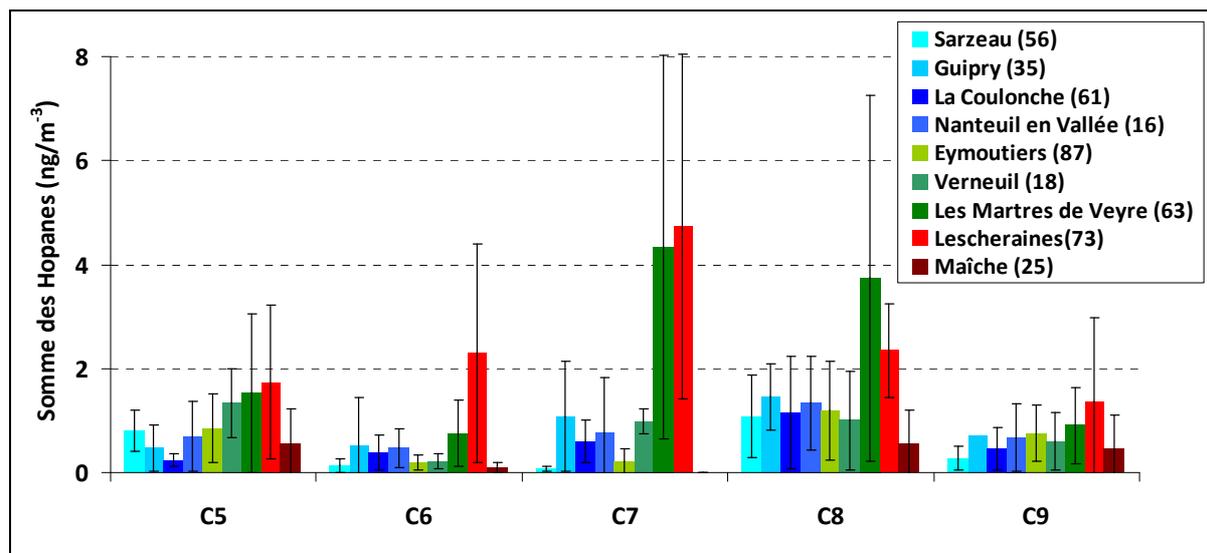


Figure 87 : Concentrations moyennes de la somme des Hopanes sur l'ensemble des sites pour les campagnes hivernales

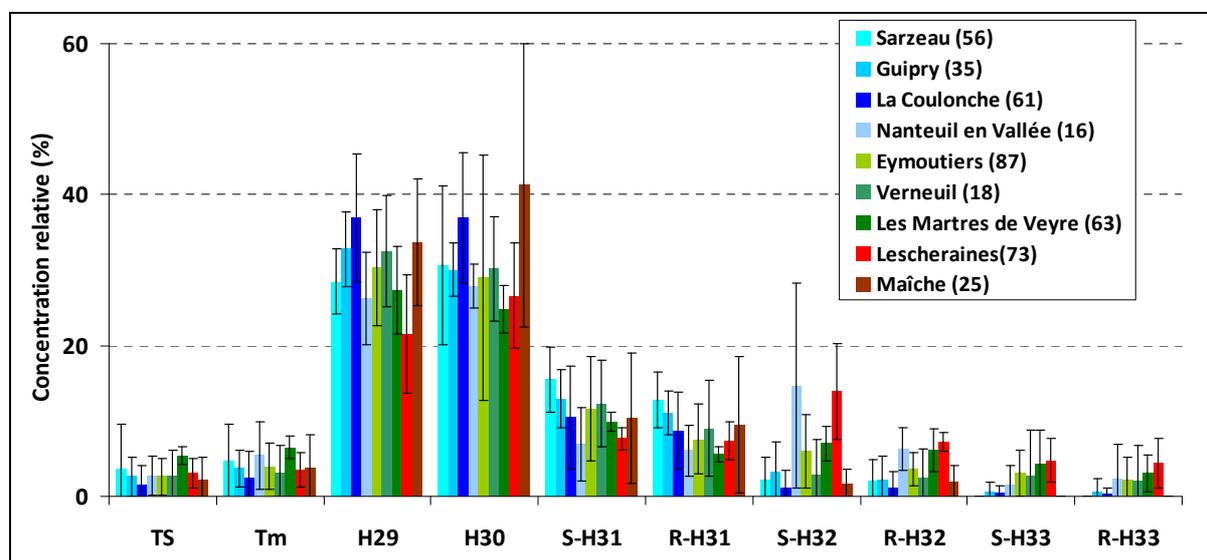


Figure 88 : Profils moyens en Hopanes sur chacun des sites (TS : trisnorhopane, Tm : 17 $\alpha$ (H)-trisnorhopane, H29 : 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-norhopane, H30 : 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-hopane, S-H31 : 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-22S-homohopane, R-H31 : 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-22R-homohopane, S-H32 : 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-22R-bishomohopane, R-H32 : 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-22R-bishomohopane, S-H33 : 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-22S-trishomohopane, R-H33 : 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-22R-trishomohopane)

Ceci est confirmé par le fait que, sur l'ensemble des sites, les signatures chimiques représentées par les concentrations relatives de chacun des Hopanes (Figure 88) sont assez similaires. Ces profils chimiques sont dominés largement par le 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-norhopane (H29) et le 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-hopane (H30). De plus, ils sont cohérents avec le profil établi dans le cas d'une étude faite en tunnel à Marseille pour caractériser les émissions de véhicules légers représentatifs du parc français (El Haddad et al., 2009). Ceci semble donc bien montrer une certaine homogénéité dans l'origine de ces composés sur l'ensemble des sites du programme Particul'Air.

### 5.4.3 Profil chimique moyen de l'organique par site

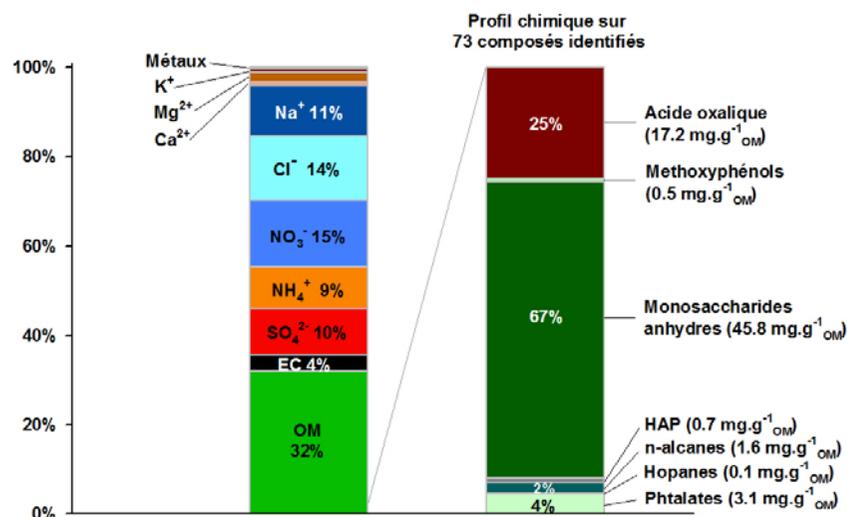
Les échantillons des cinq dernières campagnes hivernales ont fait l'objet d'une étude plus large de la composition de la matière organique des particules atmosphériques. Loin d'être totalement exhaustive, la spéciation réalisée sur la composante organique avait pour objectif essentiel d'identifier et de quantifier les principaux composés utilisés dans l'approche CMB. D'autres espèces ont pu également être quantifiées dans cette première approche en raison de leur intérêt environnemental ou de leur propriété de marqueurs de source. Ainsi, 73 composés organiques ont été quantifiés représentant en moyenne entre 3 et 12% de la matière organique suivant les sites. Pour ce travail, et en raison de la très probable meilleure validité d'une telle valeur en période hivernale (Piot, 2011 ; Favez, 2010), un coefficient de conversion de OC en OM de 1,70 a été appliqué. La part de matière organique déterminée est la plus faible pour le site Maiche (3%) et les valeurs les plus importantes sont enregistrées pour les sites d'Eymoutiers et de Lescheraines (11 et 12% respectivement). Cette part est quasi semblable sur les autres sites ( $\approx 7\%$ ). Même si ce jeu de données peut paraître limité, il permet cependant de décrire de façon très intéressante les profils chimiques de la matière organique en période hivernale sur l'ensemble de ces sites (Figure 89, Figure 90, Figure 91). Il constitue de plus par son ampleur une grande première européenne (Viana et al., 2008), avec un % de matière décrite tout à fait dans la norme des études existantes.

Sur tous les sites, ce profil est largement dominé par les composés de la famille des monosaccharides anhydres (Lévoglucosan, Mannosan, Galactosan). Ces composés représentent entre 20 et 108  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  de la matière organique totale. Les proportions les plus importantes de ces composés sont obtenues systématiquement pour les sites où la matière organique contribue assez majoritairement à la masse des particules. C'est le cas des sites de Nanteuil en Vallée, d'Eymoutiers et de Lescheraines avec respectivement des contributions de 59, 92, et 108  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Ce résultat traduit une influence plus marquée des sources de ces composés sur la composition de la matière organique particulaire. Les méthoxyphénols, autre famille chimique largement émise par la combustion de biomasse, présentent un comportement assez similaire à celui des monosaccharides. Les contributions les plus importantes à l'OM de ces composés sont observées à Lescheraines (4  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{OM}}$ ), Eymoutiers (1,3  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{OM}}$ ) et Les Martres de Veyre (1,1  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{OM}}$ ). Elles sont légèrement plus faibles sur les autres sites et comprises entre 0,2 et 0,6  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{OM}}$ .

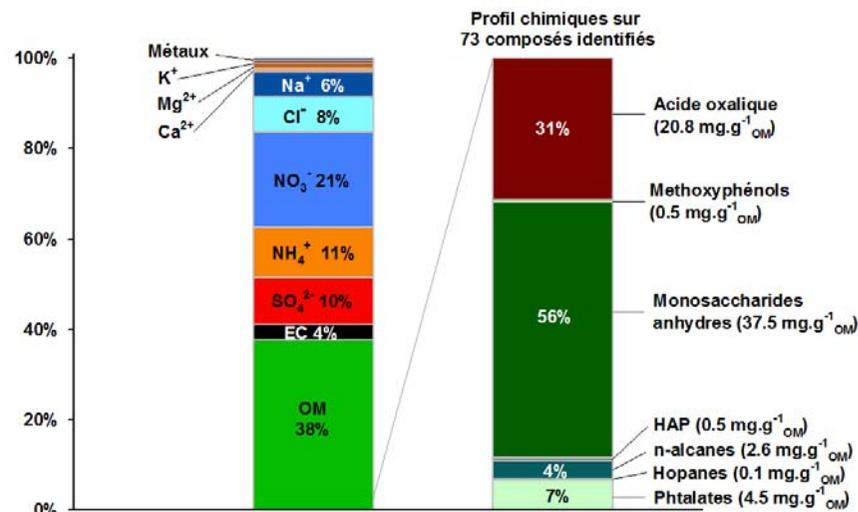
Les profils se distinguent également par leurs parts respectives d'acide oxalique. Cette espèce est majoritairement issue de processus d'oxydation de la matière organique atmosphérique, et traduit donc le fait que les PM ont subi des transformations chimiques plus ou moins importantes depuis leur formation. Même si elle est également présente dans les émissions de la combustion de biomasse, les études récentes (Piot 2011 ; Pissot 2011) n'ont pas montré de relation étroite en atmosphère ambiante entre cette espèce et les traceurs univoques de ce type de combustion. L'importance de sa contribution est donc une estimation de l'influence des processus secondaires sur la composition de la matière organique particulaire. Ainsi, les contributions moyennes les plus importantes de ce composé à la matière organique sont observées sur les sites les plus à l'ouest du domaine Particul'Air. Elles représentent 16,5, 17 et 21  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{OM}}$  sur les sites de La Coulonche, Sarzeau, et Guipry, respectivement. Les autres sites présentent des contributions proches de 10  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{OM}}$ , à l'exception de Lescheraines qui se caractérise par une valeur notablement plus basse pouvant traduire un site largement influencé par des processus primaires de formation de la matière organique et des transformations peu marquées.

Les autres espèces quantifiées (Alcanes, HAP, Phtalates, Hopanes) ne contribuent que très faiblement à la masse de matière organique. Pour les hopanes (cf section 5.4.2) et particulièrement les n-alcanes, ces contributions sont relativement similaires sur l'ensemble des sites et seuls les sites de Verneuil et des Martres de Veyre présentent des valeurs légèrement plus élevées. Certains des alcanes sont utilisés dans le cadre de l'étude des sources par CMB. Par ailleurs, le programme Particul'Air a conduit à la quantification de 4 composés de la famille des phtalates parmi les plus abondants dans l'atmosphère.

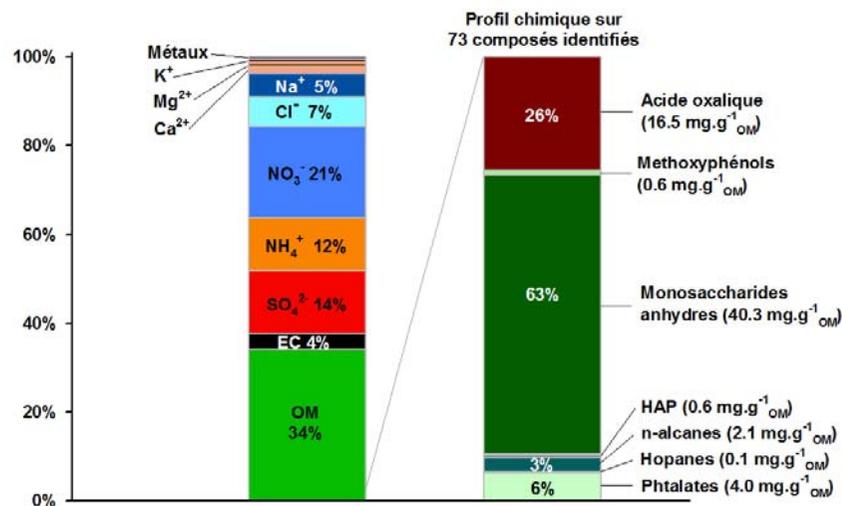
Bilan de masse moyen sur les PM10 - Sarzeau (56)



Bilan de masse moyen sur les PM10 - Guipry (35)



Bilan de masse moyen sur les PM10 - La Coulonche (61)



Bilan de masse moyen sur les PM10 - Nanteuil-en-Vallée (16)

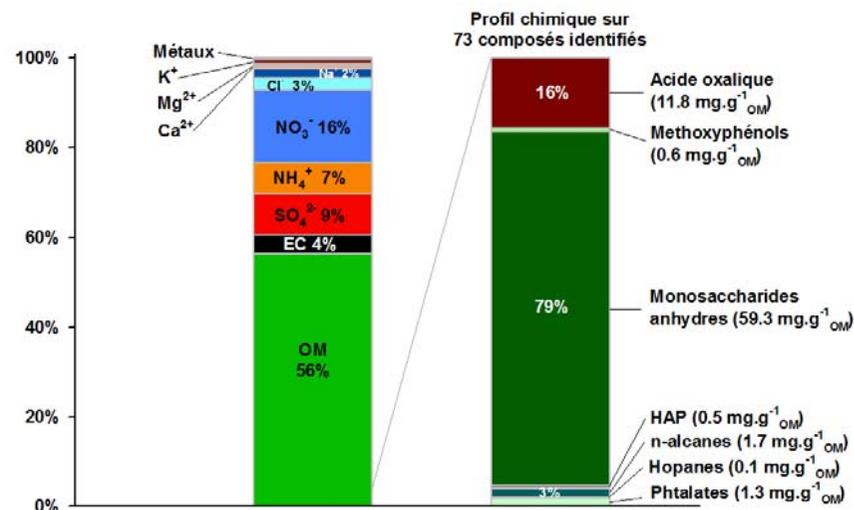
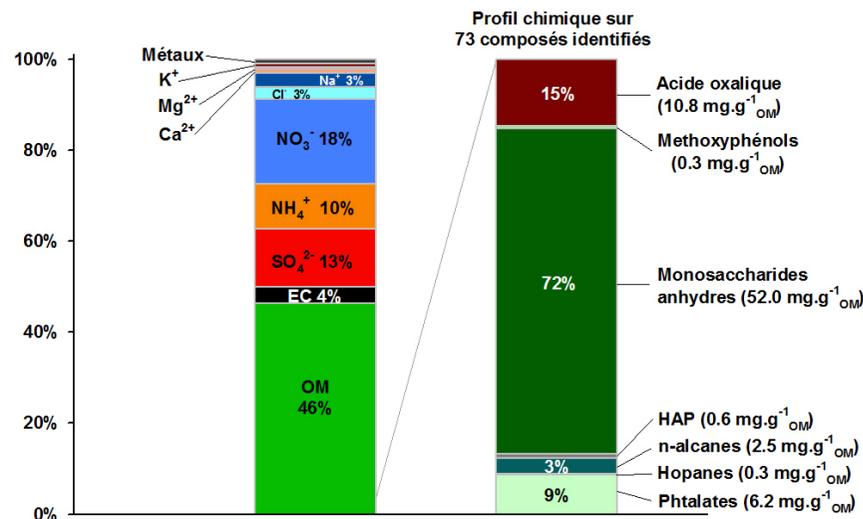
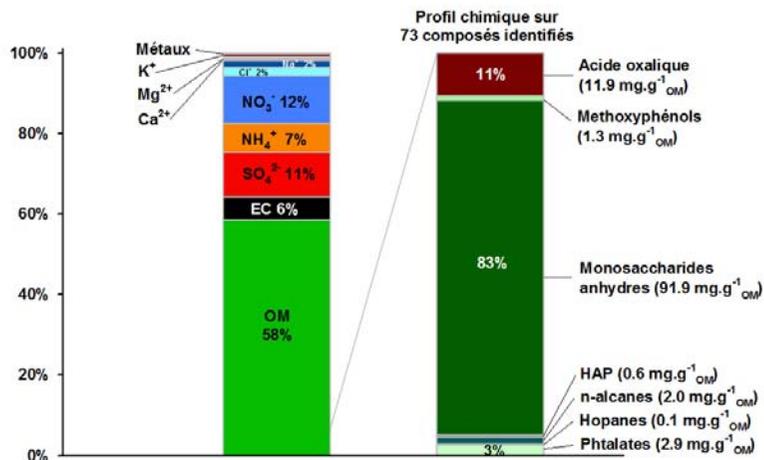


Figure 89 : Profils chimiques moyens en période hivernale (5 campagnes) sur les sites Particul'Air des PM10 et de la matière organique identifiée

Bilan de masse moyen sur les PM10 - Verneuil (37)

Bilan de masse moyen sur les PM10 - Eymoutiers (87)



Bilan de masse moyen sur les PM10 - Les Martres de Veyres (63)

Bilan de masse moyen sur les PM10 - Maïche (25)

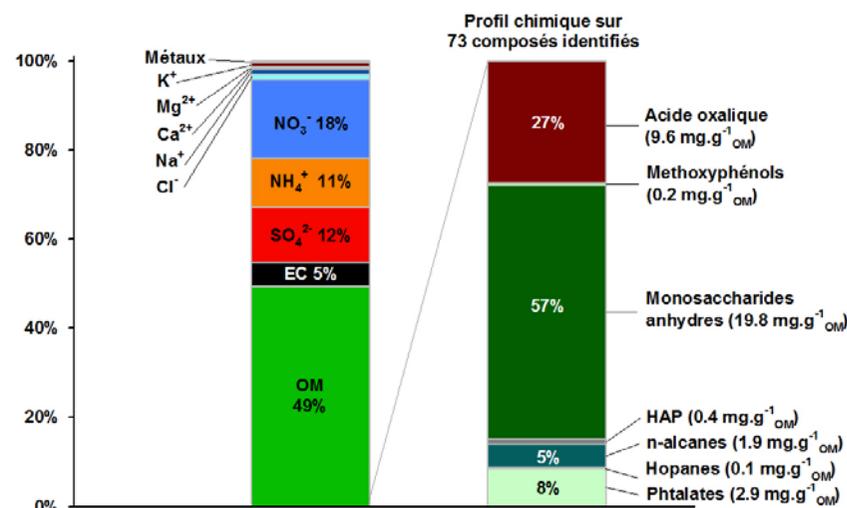
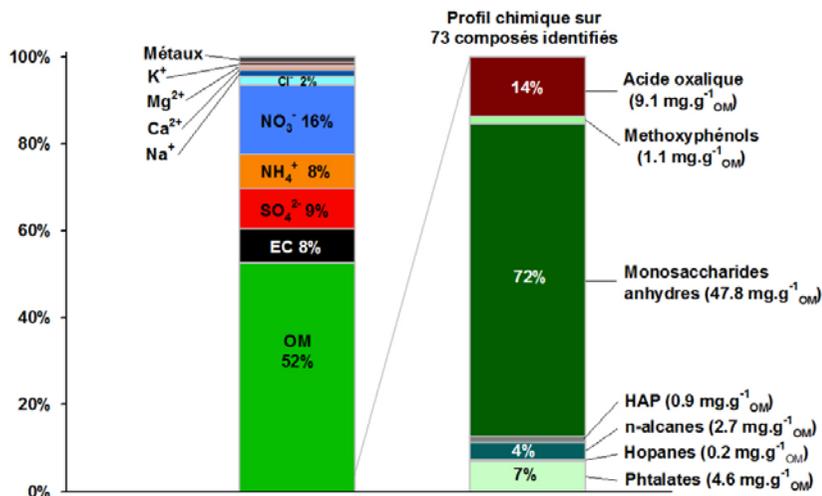


Figure 90 : Profils chimiques moyens en période hivernale (5 campagnes) sur les sites Particul'Air des PM10 et de la matière organique identifiée

Ces composés ont été rarement mis en évidence dans l'aérosol notamment dans des environnements ruraux. Ces composés d'origine anthropique peuvent être émis par volatilisation à partir de matériaux polymère ou suite à l'incinération de matières plastiques (Staples et al., 1997, Simoneit et al., 2005). La contribution moyenne de ces composés à la matière organique est relativement variable, allant de 1,3 mg.g<sup>-1</sup><sub>OM</sub> pour le site de Nanteuil à 6,2 mg.g<sup>-1</sup><sub>OM</sub> pour celui de Verneuil. Cette variabilité pourrait traduire des phénomènes spécifiques d'émission de ces espèces à l'échelle locale (El Haddad et al., 2010b). Les évolutions de concentrations des phtalates sont présentées dans l'Annexe 19.

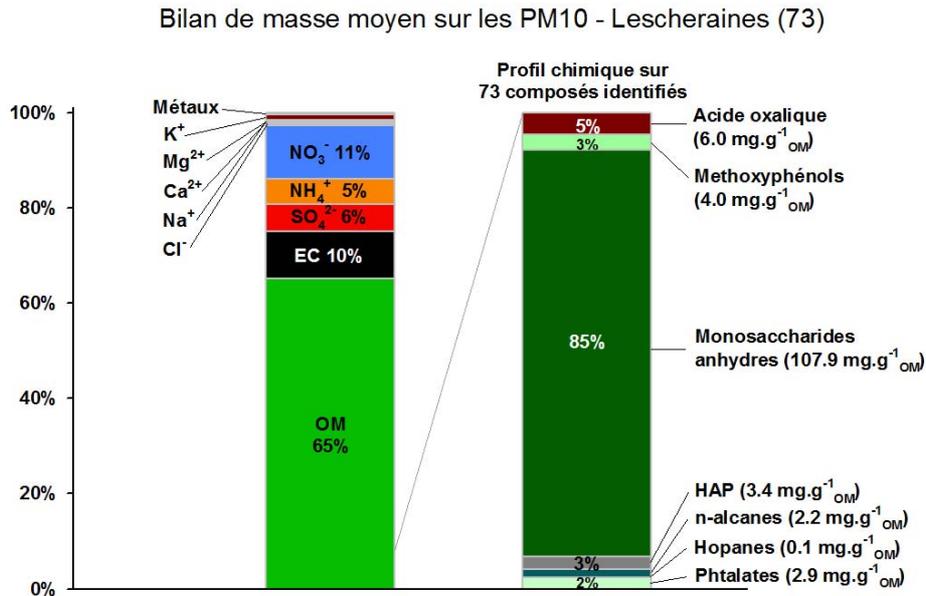


Figure 91 : Profils chimiques moyens en période hivernale (5 campagnes) sur le site de Lescheraines des PM10 et de la matière organique identifiée

Pour les prélèvements hivernaux, les contributions des HAP à la matière organique sont relativement similaires sur la majorité des sites et toutes comprises dans le domaine 0,4-0,9 mg.g<sup>-1</sup><sub>OM</sub>. Par contre, le site de Lescheraines se distingue nettement avec une contribution moyenne de 3,4 mg.g<sup>-1</sup><sub>OM</sub>. Par comparaison aux autres sites, ceci peut indiquer une influence plus forte des sources de combustion sur la composition de la MO sur ce site. Pour cette famille de molécules, on peut observer que la signature chimique obtenue avec les différents HAP en période hivernale (Figure 92) ne présente pas de fortes différences entre les sites. Ceci peut traduire une certaine homogénéité dans la nature des sources de ces espèces sur l'ensemble du territoire étudié.

Concernant la caractérisation de la matière organique, on notera aussi que des analyses systématiques de la fraction soluble de la MO (WSOC : Water Soluble Organic Carbon) ont été conduites, ainsi que des analyses de la fraction constituée par les HULIS sur l'ensemble des prélèvements de La Coulonche (les **H**umic-**L**ike **S**ubstances sont de la matière organique complexe, de haut poids moléculaire et pluri-fonctionalisée avec des fonctions acides, dont on considère qu'elle provient des réactions prenant place lors du vieillissement des PM). Ces résultats sont présentés en Annexe 20. On retiendra que les HULIS représentent en moyenne sur ce site une fraction de l'ordre de 15% de la masse de OM, soit « l'espèce » ayant de très loin la plus grande contribution massique à cette MO. De même, nous avons recherché (sans en trouver, pour des LQ faibles) des signatures moléculaires d'un certain nombre de pesticides (Annexe 21).

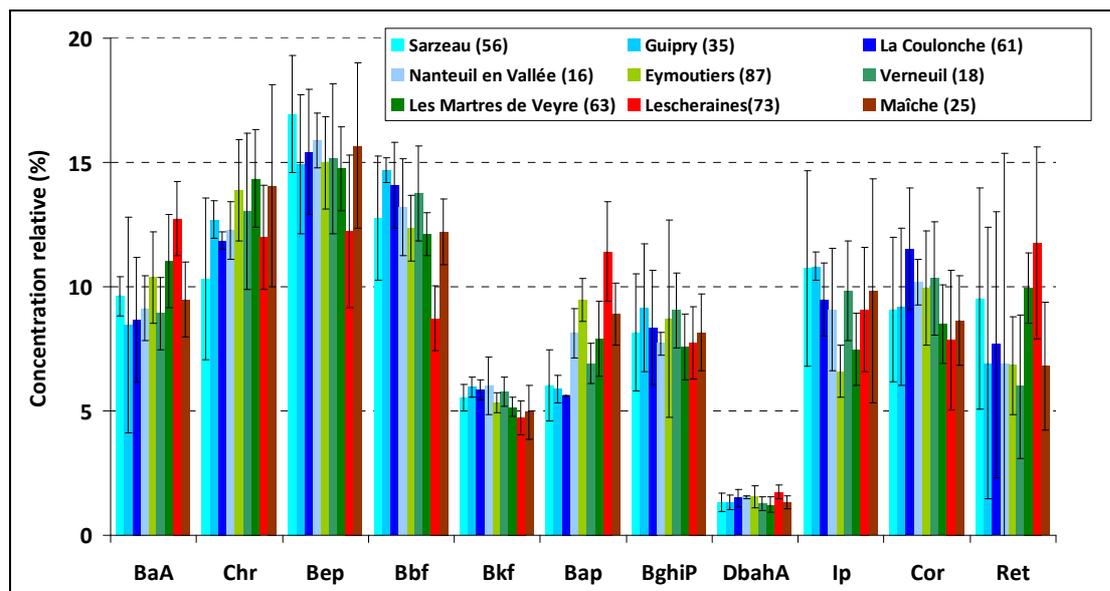


Figure 92 : Profils chimiques moyens des HAP particulières (plus le Retene) en période hivernale

#### 5.4.4 Mesures de concentrations de dioxines

La mesure des dioxines et des furanes a été réalisée dans la somme des dépôts secs et humides à Maïche (Franche-Comté), par le biais d’une jauge Owen, durant 6 périodes de mesures d’environ 2 mois (Tableau 11). L’objectif était de voir si les évolutions de concentrations de ces espèces pouvaient être mises en relation avec des variations de sources déterminées par les mesures chimiques des PM, en particulier par le chauffage au bois. Cette mesure a porté sur les 17 congénères considérés comme toxiques, dont un congénère également reconnu comme cancérigène pour l’homme par le Centre International de Recherche sur le Cancer. Ce dernier est appelé la dioxine de Seveso (2,3,7,8 TCDD). Les quantités relevées lors de cette étude sont détaillées dans le Tableau 12.

mars-avril	du 12/03 au 05/05	sept.-oct.	du 01/09 au 27/10
mai -juin	du 05/05 au 30/06	nov.-déc.	du 27/10 au 24/12
juill.-août	du 30/06 au 01/09	janv.-fév.	du 29/12 au 18/02

Tableau 11 : Périodes de prélèvement des dioxines

Les quantités de dioxines et de furanes relevées sur le site sont très faibles. Parmi les dioxines, seuls les 2 congénères les moins toxiques présentent des quantités supérieures à la valeur limite de quantification pour l’ensemble des campagnes : 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD et OCDD. Quelques traces d’autres congénères un peu plus toxiques ont été décelées lors de la campagne C6 mais surtout lors de la campagne C3. La dioxine de Seveso n’a pas été détectée au cours de ces mesures.

Concernant les furanes, 2,3,4,7,8 PeCDF, 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF et OCDF présentent des valeurs plus élevées que les autres congénères sur la plupart des campagnes. Parmi eux, le premier congénère présente un des coefficients de toxicité les plus élevés. C’est d’ailleurs ce composé qui contribue majoritairement aux valeurs d’I-TEQ (indicateur d’équivalent toxique) présentées dans le Tableau 13. En comparaison avec les valeurs observées dans la littérature existante, ces valeurs d’indicateur équivalent toxique (I-Teq) sont très faibles et même représentatives d’un site rural non influencé par une source d’émission (cf Tableau 14). Par ailleurs, il n’existe pas de grandes différences entre les niveaux observés en période hivernale et en période estivale. Il faut néanmoins noter que les valeurs hivernales (périodes « nov.-déc. » et « janv.-fév. ») ont pu être sous-estimées en raison des pertes de prélèvements induites par la casse du récipient sous l’influence du gel.

Congénères		Coefficient de toxicité	mars-avril	mai -juin	juill.-août	sept.-oct.	nov.-déc.	janv.-fév.
dioxines	2,3,7,8 TCDD	1	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,1
	1,2,3,7,8 PeCDD	0,5	<0,19	<0,19	0,64	<0,18	<0,18	<0,2
	1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,1	<0,19	<0,19	0,57	<0,18	<0,18	<0,2
	1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,1	<0,19	<0,19	1,36	<0,18	<0,18	0,32
	1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,1	<0,19	<0,19	1,96	<0,18	<0,18	0,21
	1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,01	3,29	3,83	9,12	5,38	2,77	1,95
	OCDD	0,001	6,32	13,23	14,22	13	9,87	3,87
furanes	2,3,7,8 TCDF	0,1	0,7	0,84	0,4	0,59	<0,09	<0,1
	1,2,3,7,8 PeCDF	0,05	<0,19	<0,19	0,45	<0,18	<0,18	<0,2
	2,3,4,7,8 PeCDF	0,5	1,46	1,12	0,85	<0,18	<0,18	<0,2
	1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,1	0,72	<0,19	1,02	<0,18	<0,18	<0,2
	1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,1	0,87	<0,19	1,17	<0,18	<0,18	<0,2
	2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,1	0,9	<0,19	1,56	<0,18	<0,18	<0,2
	1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,1	0,53	<0,19	0,3	<0,18	<0,18	<0,2
	1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,01	2,54	1,68	4,89	1,44	<0,35	0,86
	1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,01	<0,38	<0,37	0,5	<0,36	<0,35	0,74
	OCDF	0,001	1,25	<0,37	5,73	1,15	<0,35	<0,4
<b>Total dioxine+furane</b>			<b>18,58</b>	<b>20,69</b>	<b>44,75</b>	<b>21,55</b>	<b>12,64</b>	<b>7,96</b>

**Tableau 12 : Concentrations relevées pour les dioxines et furanes**

Les valeurs inférieures aux seuils de détection sont indiquées par un signe « < ». L'unité de mesure pour les retombées atmosphériques est le picogramme ( $10^{-12}$  g) par mètre carré par jour (pg ITEQ Otan/m<sup>2</sup>/jour). La surface prise en compte pour ce calcul est la surface de collecte de l'entonnoir de la jauge Owen (490m<sup>2</sup>).

		mars-avril	mai -juin	juill.-août	sept.-oct.	nov.-déc.	janv.-fév.
I-TEQ NATO	min	<b>1,17</b>	<b>0,71</b>	<b>1,77</b>	<b>0,14</b>	<b>0,04</b>	<b>0,09</b>
	max	<b>1,43</b>	<b>1,04</b>	<b>1,85</b>	<b>0,55</b>	<b>0,45</b>	<b>0,51</b>

**Tableau 13 : Valeur de l'indice équivalent toxique pour les dioxines et les furanes.**

	I-TEQ NATO (pg/m <sup>2</sup> /jour)
Rurale	0,07 – 1,1
Urbaine	0,4 - 4,2
Proche d'une source	0,9 - 20

**Tableau 14 : Concentrations de dioxines et furanes mesurées par différentes AASQA (Source : AASQA, 2006).**

Les valeurs mesurées ont donc été particulièrement faibles. L'objectif de la mesure était d'étudier l'éventuel impact du chauffage au bois sur les concentrations de dioxines. Or les valeurs des traceurs de la combustion de biomasse (lévoglucosan) ont été particulièrement faibles sur ce site ; Maïche étant donc peut influencé par la source étudiée, on ne peut pas ici conclure sur l'impact du chauffage au bois sur les dioxines et furanes dans l'air.

Il serait intéressant de reproduire ce type de mesure dans un site plus encaissé rencontrant des concentrations plus élevées en lévoglucosan à l'image de Lescheraines (74) ou encore d'Eymoutiers (87).

**Evolution chimique des espèces mineures : les points essentiels**

Les concentrations des espèces chimiques mineures du bilan de masse des PM sont très intéressantes à considérer dans la mesure où elles peuvent fournir des indications sur les sources et les processus influençant les PM sur les différents sites. Ces espèces concernent à la fois les métaux et éléments en trace et plusieurs familles d'espèces organiques. Un des points essentiels concernant les premiers est que les concentrations des espèces réglementées sont toujours très en-dessous des valeurs de seuil. Concernant les secondes, on retiendra que des déterminations systématiques des concentrations ont été conduites sur environ 70 espèces, représentant environ 6 à 12 % en moyenne de la masse totale de la matière organique. Ce travail est pour l'instant unique en Europe. Le résultat principal est que, parmi ces espèces, ce sont celles qui résultent de la combustion de la biomasse (en particulier les monosaccharides anhydrides) qui sont systématiquement dominantes en masse. Les profils chimiques moyens montrent des différences plutôt marquées entre les types de sites : un profil « vieilli » pour les sites de fond, un profil moyen pour les sites influencés, et un profil très typé « combustion » pour le site de Lescheraines. Cependant, vis-à-vis de certaines espèces organiques tels que les HAP et les hopanes, les profils chimiques sont très proches entre les différents sites.

## 5.5 Etudes statistiques générales

L'ampleur et la complexité de la base de données nécessitent l'utilisation de quelques outils statistiques pour aider à faire apparaître des relations entre les différentes variables. Ces premiers travaux d'exploitation ont été menés avec des outils de hiérarchisation et de détermination des similitudes.

### 5.5.1 Analyses en Composantes Principales (ACP)

L'Analyse en Composantes Principales est une méthode statistique qui consiste à transformer des variables liées entre elles en nouvelles variables indépendantes les unes des autres. Ces nouvelles variables sont nommées "composantes principales", ou axes ou encore dimensions. L'intérêt de l'ACP dans l'étude Particul'Air est de pouvoir traduire les corrélations qui existent entre les différents composés chimiques mesurés. Le graphique suivant représente une classification par similitudes observées sur les corrélations des principaux composés analysés dans l'étude Particul'Air. La matrice de corrélation est disponible à l'annexe 12.

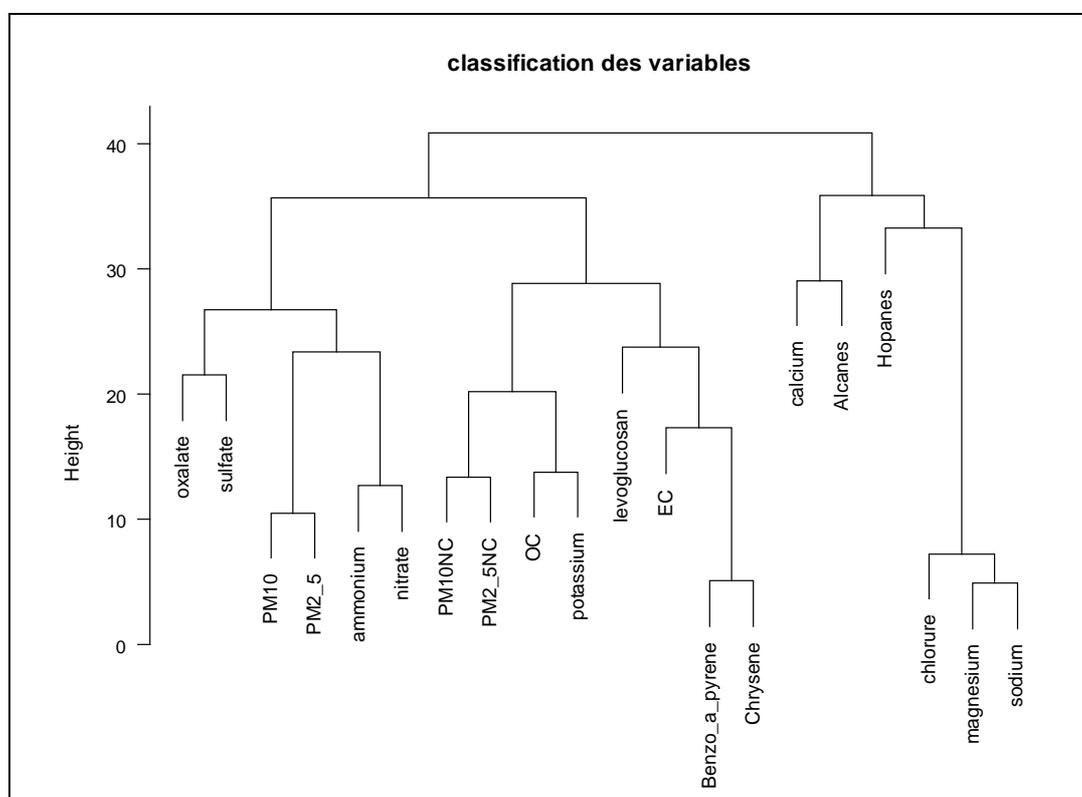


Figure 93 : Classification des variables en fonction de leur corrélation linéaire

```
dist(t(scale(tab)))
hclust(*, "complete")
```

On observe plusieurs groupes de variables bien corrélées entre elles :

- Les ions chlorure, magnésium et sodium, principaux composants des sels marins,
- Les deux HAP sélectionnés ici (le Benzo(a)Pyrène et le Chrysène) très bien corrélés entre eux, comme d'ailleurs avec le reste des membres de cette famille,
- Les PM10 et PM2.5, qui sont bien corrélés entre eux, mais sont dissociés des PM10 et PM2.5 « non ajustés »,
- L'ammonium et le nitrate, deux composés secondaires volatils, bien corrélés entre eux, mais plus mal corrélés avec le sulfate,

- L'OC et le potassium, potentiellement associés à des sources de combustion.

Ces considérations permettent d'orienter la phase suivante de l'analyse, et l'ACP est réalisée sur ces composés, avec les nuances suivantes :

- Dans le groupe des sels marins, le sodium n'est pas conservé car non analysé sur la totalité des échantillons des campagnes C1 et C2a,
- Etant donné la forte corrélation qui existe entre les HAP, seul le Benzo(a)Pyrène est conservé,
- Les PM10 et PM2.5 non ajustées ne sont pas conservées car il manque trop de valeurs,
- Les Alcanes et Hopanes, qui ne sont disponibles qu'à partir de la campagne C5, ne sont pas pris en compte.

Le Tableau 15 représente les résultats de l'ACP (5 premiers axes) réalisée sur l'ensemble des sites et des campagnes, selon ces critères. Sont surlignées en rouge les espèces qui contribuent de façon principale à l'axe considéré. L'axe 1, qui explique 40% de l'inertie des variables, est un axe associé à des composés liés aux processus de combustion et représentés en particulier par l'OC, le potassium, EC, et le lévoglucosan.

Sur la projection axe1/axe2, on retrouve, de même que sur la Figure 95, de fortes corrélations pour le groupe des espèces secondaires et semi-volatiles (nitrate, ammonium, et sulfate) d'une part, et pour OC et potassium d'autre part. Trois espèces essentiellement liées à des processus de combustion sont également bien corrélées à l'échelle de l'ensemble des sites : lévoglucosan, EC, et Benzo(a)pyrène.

		Dim.1		Dim.2		Dim.3		Dim.4		Dim.5	
% Variance		40		20		17		7		4	
% variance cumulée		40		60		77		84		89	
Variables		coord.	contrib.	coord.	contrib.	coord.	contrib.	coord.	contrib.	coord.	contrib.
Coordonnées et contribution des variables sur l'axe	ammonium	0.58	7.27	<b>0.75</b>	<b>22.96</b>	-0.13	0.86	-0.01	0.01	0.04	0.31
	calcium	0.10	0.22	-0.07	0.19	0.32	4.75	<b>0.93</b>	<b>91.36</b>	0.07	1.03
	chlorure	-0.21	0.97	0.07	0.18	<b>0.94</b>	<b>41.57</b>	-0.19	3.85	0.00	0.00
	EC	<b>0.78</b>	<b>13.31</b>	-0.52	10.85	0.02	0.01	-0.05	0.32	0.10	2.14
	lévoglucosan	<b>0.73</b>	<b>11.65</b>	-0.43	7.37	0.04	0.07	-0.04	0.19	-0.33	<b>21.94</b>
	magnésium	-0.24	1.26	0.11	0.46	<b>0.94</b>	<b>41.79</b>	-0.13	1.71	0.00	0.00
	nitrate	0.59	7.63	<b>0.67</b>	<b>18.40</b>	-0.07	0.23	-0.03	0.10	-0.17	5.42
	OC	<b>0.93</b>	<b>18.74</b>	-0.19	1.47	-0.06	0.16	0.01	0.02	-0.11	2.25
	PM10	<b>0.68</b>	9.91	0.37	5.71	0.37	6.56	0.06	0.39	-0.13	3.52
	potassium	<b>0.86</b>	<b>15.99</b>	-0.17	1.14	0.28	3.57	-0.03	0.09	-0.02	0.07
	sulfate	0.46	4.56	<b>0.70</b>	<b>20.16</b>	-0.04	0.07	-0.03	0.12	0.36	<b>25.50</b>
benzo(a)pyrène	<b>0.63</b>	8.48	-0.52	11.10	0.09	0.37	-0.13	1.85	0.44	<b>37.81</b>	

Tableau 15 : résultats de l'ACP sur l'ensemble des sites et des campagnes de prélèvements.

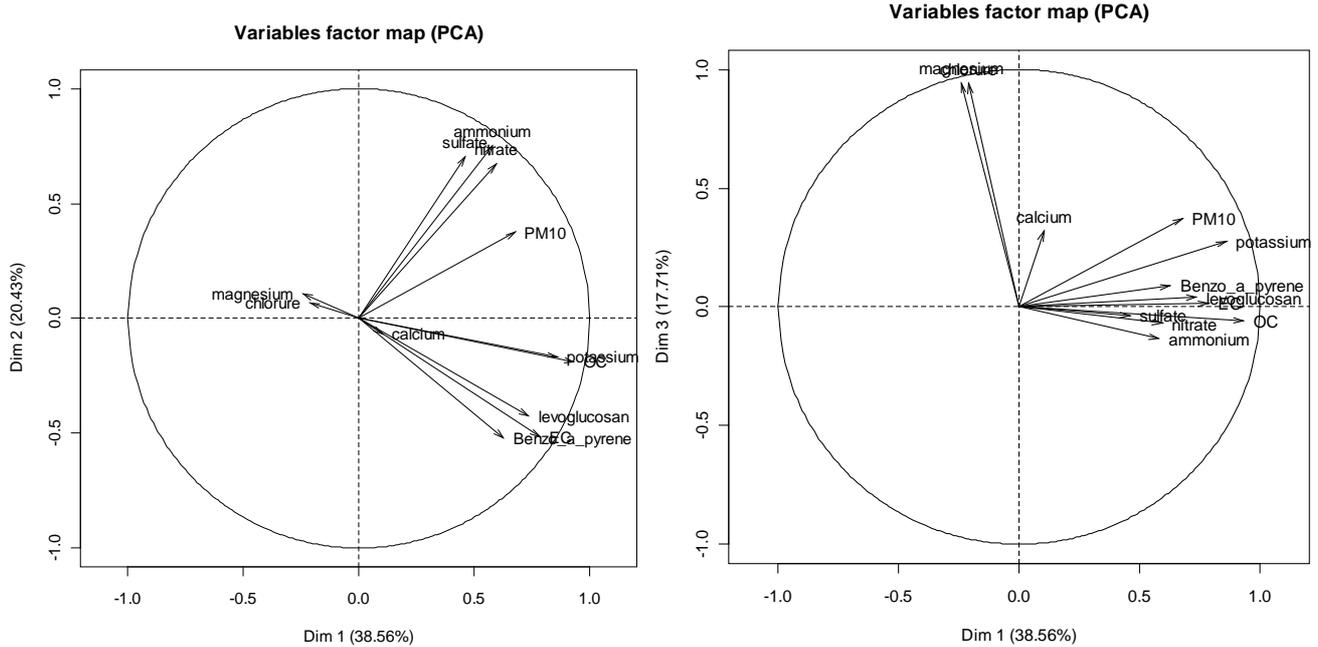


Figure 94 : ACP sur l'ensemble des sites et des campagnes, projection sur le plan axe1/axe2 et axe1/axe3

C'est sur l'axe 2 que les espèces secondaires et semi-volatiles sont le mieux représentées, mais elles ne contribuent toutes les trois qu'à 62% du poids de l'axe. Les PM10 sont mal représentées sur cet axe 2, mais elles sont relativement proches des espèces secondaires et de l'OC sur la projection, ce qui montre qu'elles leur sont corrélées. Ainsi, la variabilité de la concentration de PM10 à l'échelle de l'ensemble des sites semble être sous l'influence combinée de celles des espèces secondaires (ammonium, sulfate et nitrate) et des processus de combustion (OC, potassium).

La projection des individus sur le plan axe1/axe2 (Figure 95) montre que le site de Lescheraines (Rhône-Alpes, 73) se démarque nettement des autres sites, qui forment un groupe assez homogène et resserré sur le plan. Les prélèvements de Lescheraines suivent en particulier la direction formée par le groupe lévoglucosan, EC, et Benzo(a)Pyrène (cf. Figure 95), ce qui montre que le site se différencie des autres par l'influence de sources de combustion, comprenant des sources de combustion de biomasse comme le montre la présence du lévoglucosan. Les deux sites Bretons (Guipry et Sarzeau) se démarquent également selon la direction formée par les ions nitrates, sulfate, et ammonium ; ils sont suivis par les sites de La Coulonche et Verneuill. La forme allongée de l'ellipse selon cette direction montre une tendance à une influence plus grande de ce type d'espèces sur ces 4 sites, par rapport aux autres sites plus à l'est.

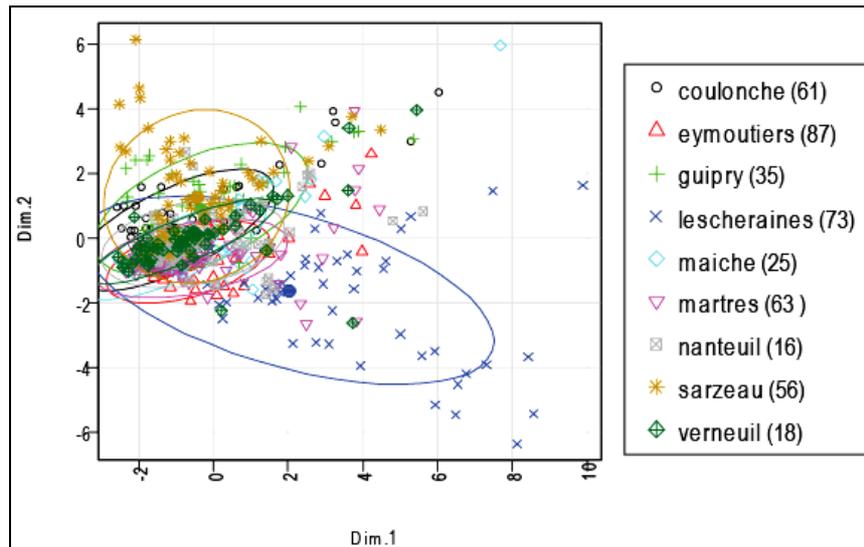


Figure 95 : Projection des individus (prélèvements) sur le plan formé par l'axe 1 et 2 de l'ACP.

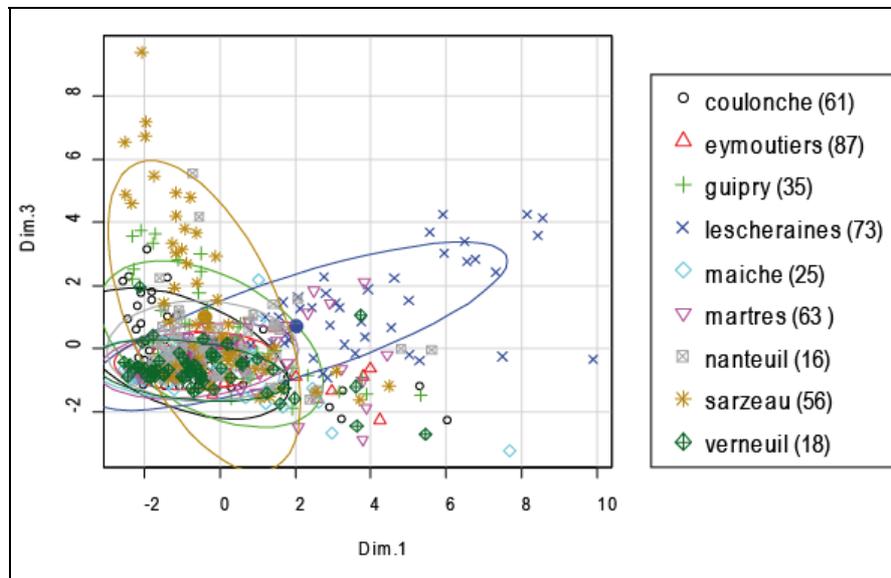


Figure 96 : Projection des individus (prélèvements) sur le plan formé par l'axe 1 et 3 de l'ACP.

L'axe 3 est clairement l'axe des embruns marins, représentés par les ions chlorure et magnésium (cf. Tableau 15). Les PM10 sont assez mal représentées sur cet axe, ce qui illustre la faible corrélation entre les embruns et les PM10 à l'échelle de l'ensemble de sites, qui comprennent des sites bretons mais aussi Auvergnat, Franc-Comtois ou Rhône-Alpins, pour lesquels on a montré une décroissance très nette des concentrations de ces espèces marines (cf section 5.3.3). Si on considère les projections des individus (cf Figure 96), on retrouve bien que Sarzeau en Bretagne, situé directement en bord de mer, se démarque clairement des autres sites avec une influence beaucoup plus marquée des embruns. Il est suivi par le second site Breton (Guipry) puis par le site Normand (La Coulonche).

La remise en suspension des particules, représentée par l'axe 4 (cf Tableau 15), donne des scores très faibles pour les polluants autres que le calcium ; la représentation ACP n'apporte pas d'information supplémentaire par rapport à l'étude des moyennes. L'axe 5 (cf Tableau 15), bien que d'un poids faible pour l'explication des variables, donne une association entre lévoglucosan, Benzo(a)Pyrène, et sulfate. Ces variables apparaissent déjà sur les axes 1 et 2, mais leur association sur un 5<sup>ème</sup> axe montre sans doute la possibilité de caractériser des sources combustion différenciées, si un travail plus poussé était mené (introduction d'autres variables, en particulier des traceurs organiques ; restriction du corpus aux périodes hivernales ; restriction à des groupes de sites plus cohérents, ...).

Au vu de ces résultats, on peut conclure que les sites Particul'Air ont globalement un comportement similaire concernant les composés mesurés et à l'échelle de l'ensemble des campagnes, sauf dans le cas de Lescheraines (73) en Rhône-Alpes, qui se démarque par une influence marquée des processus de combustion, et dans le cas des sites Bretons, où l'influence combinée des embruns marins et des espèces à caractère secondaire (nitrates, sulfates et ammonium) est plus importante que sur sites plus à l'est. Ainsi, on peut classer les sites selon les groupes suivants :

- Sarzeau et Guipry : principalement dominés par l'influence combinée des embruns et des espèces secondaires semi-volatiles,
- Lescheraines : dominé par des sources représentées par les espèces OC, potassium, EC, lévoglucosan, et Benzo(a)pyrène, représentant donc une combinaison de sources de combustion de biomasse et d'autres sources de combustion,
- Les autres sites : subissant des influences moins typées.

### 5.5.2 Régressions linéaires multiples

L'objectif de cette partie du travail est de tenter de quantifier la relation moyenne qui peut exister entre les concentrations journalières en PM10 et d'autres variables explicatives (c'est-à-dire certaines espèces chimiques), en tentant de minimiser le nombre de ces dernières.

On cherche donc à exprimer la relation  $PM10 = a + b_1 \times \text{Concentration (Variable1)} + b_2 \times \text{Concentration (Variable2)} + \dots$  avec le plus petit nombre de variables, tout en conservant le maximum de représentativité. Ces relations doivent permettre d'aider à la détermination des sources les plus influentes pour chaque site. Ainsi, ces régressions ont été réalisées **par groupe de sites de caractère homogène**, selon la classification suivante, issue en grande partie des résultats de l'ACP de la section précédente :

- Bretagne : Guipry et Sarzeau
- Rhône-Alpes : Lescheraines
- Auvergne : Les Martres de Veyre (étant donné la proximité de l'agglomération Clermontoise et son influence probable, le site est traité à part)
- Autres régions

Dans un souci d'homogénéité, **seules les campagnes hivernales ont été prises en compte** (de la C4 à la C9, soit d'octobre 2010 à février 2011), soit de l'ordre de 42 individus par site, ce qui constitue déjà un corpus très représentatif pour chacun d'eux.

*Nb : des prélèvements particuliers qui grevaient les résultats de la régression ont été retirés, ils sont au nombre de 2 en Bretagne, de 2 sur les Martres de Veyre, de 1 sur Lescheraines et de 3 sur l'ensemble des autres sites. Ils nécessiteraient une étude spéciale dédiée dans le cadre d'une interprétation plus poussée. Les PM10, EC et OC sont exprimés en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , les autres composés sont exprimés en  $\text{ng}/\text{m}^3$ .*

Les variations journalières de PM10 en hiver sur les sites bretons ( cf Figure 97) sont bien expliquées par le magnésium (qui représente ici les embruns marins), les nitrates (qui représentent le groupe des espèces secondaires semi-volatiles) et le carbone organique (qui pourrait représenter les sources de combustions). Les résultats de l'ajustement sont corrects avec un coefficient de corrélation plutôt élevé. La Figure 97 montre cependant, avec quelques défauts d'ajustement entre PM mesurées et PM reconstruites, que d'autres paramètres sont sans doute en jeu sur ces deux sites. A noter cependant que ces trois espèces suffisent à bien représenter les « pics » journaliers rencontrés.

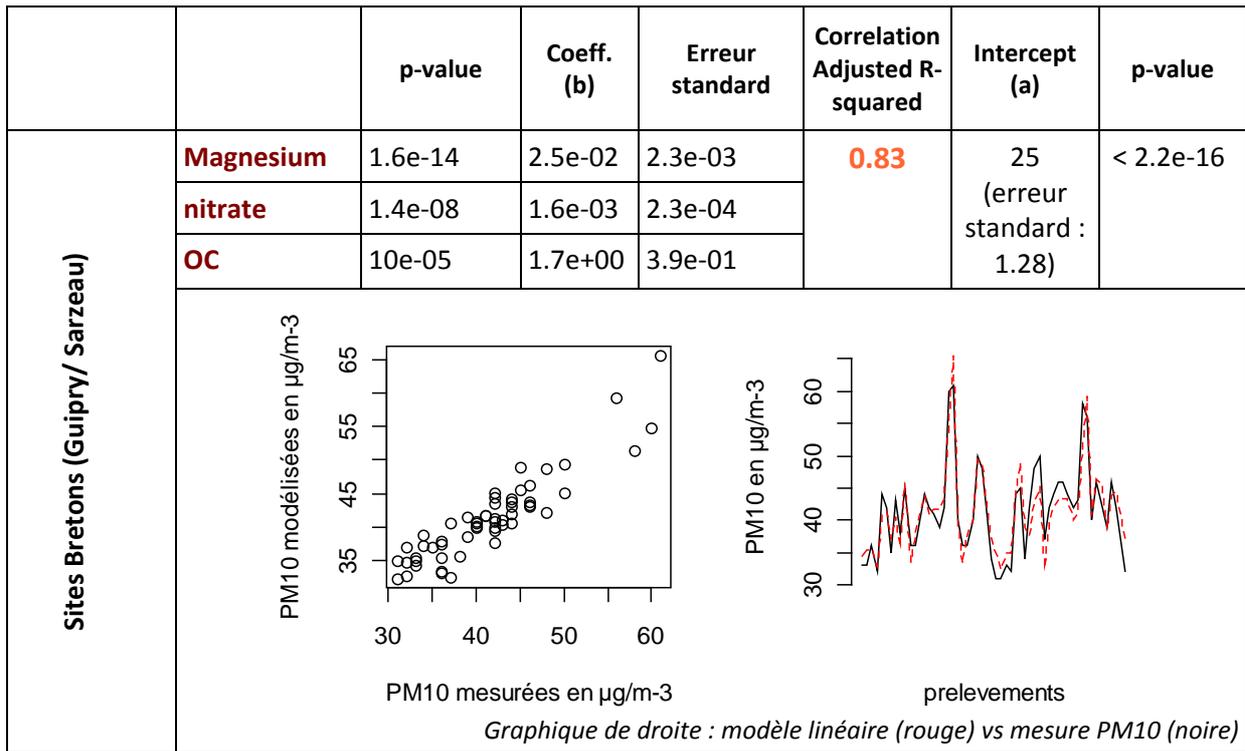


Figure 97 : Régressions linéaires multiples pour les sites bretons

Seules deux espèces suffisent à représenter les variations journalières de PM10 sur le site Auvergnat (Figure 98) : l'oxalate (qui représente le groupe des espèces secondaires semi-volatiles) et l'OC (qui représente sans doute les sources de combustion). Les résultats du modèle sont très bons, les « pics » très bien représentés par les représentants de ces deux catégories de sources.

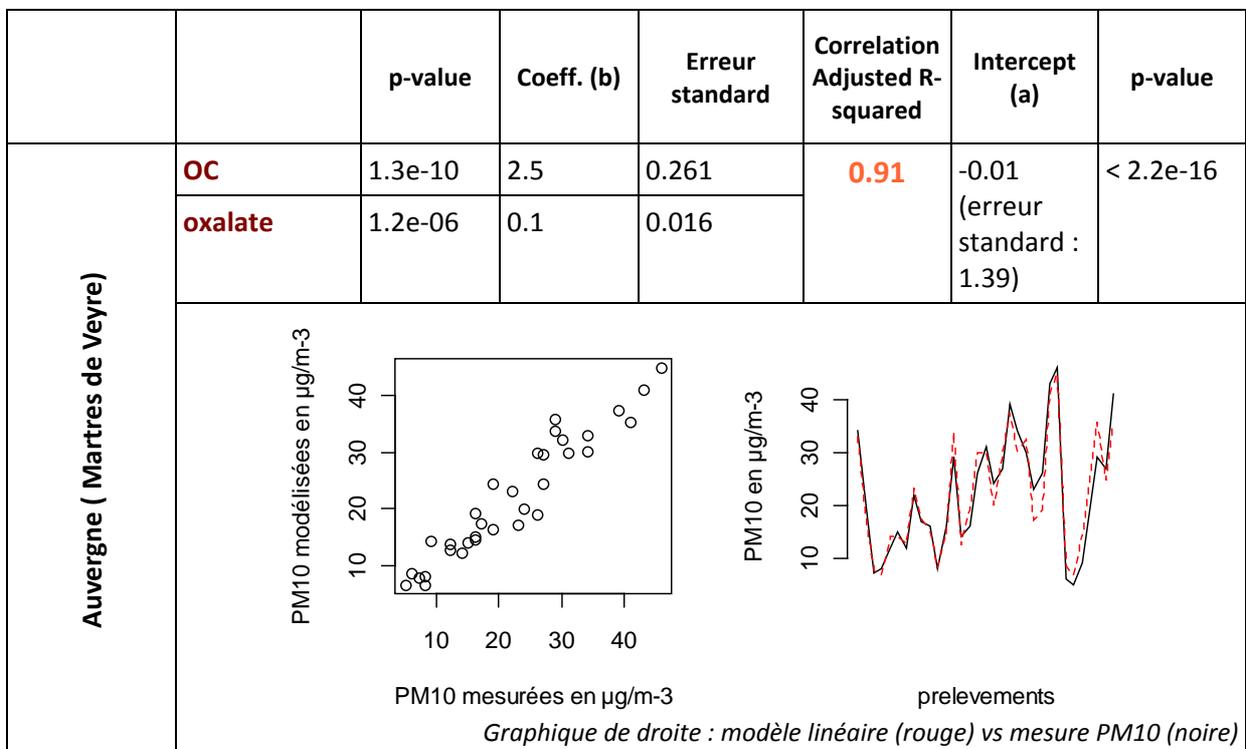


Figure 98 : Régressions linéaires multiples pour Les Martres de Veyre

Le nombre de variables qui doivent entrer en jeu est plus conséquent pour le site de Lescheraines (cf Figure 99) que pour les autres sites : on y retrouve les sources de combustions (OC, cette fois accompagné de EC), les espèces secondaires semi-volatiles représentées ici par les nitrates, et d'autres espèces issues de sources de combustion (alcanes et hopanes) dont celles liées au trafic routier. Les espèces majeures sont cependant OC et nitrate, et le modèle constitué de ces deux seules espèces atteint déjà un coefficient de corrélation de 0.87.

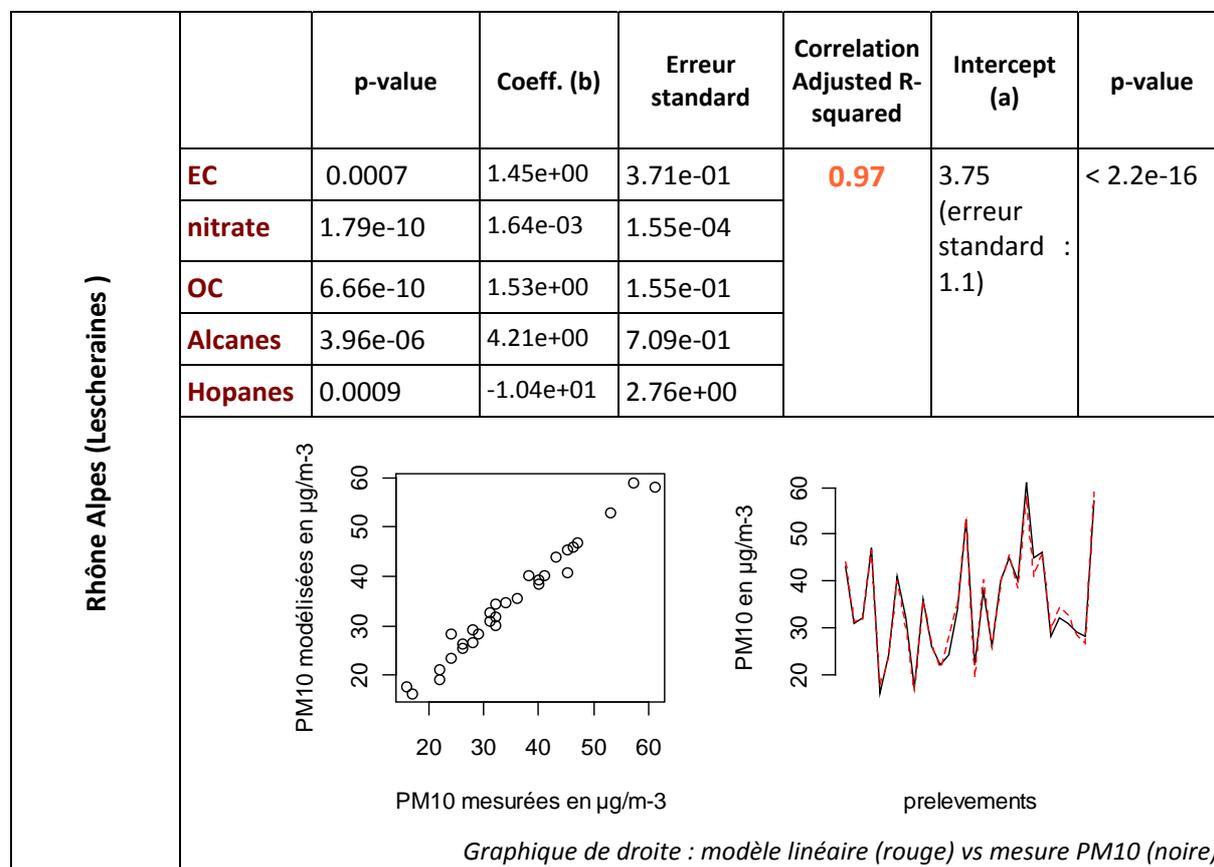


Figure 99 : Régressions linéaires multiples pour Lescheraines

Pour ce qui concerne les autres sites (cf Figure 100), on retrouve le groupe « combustion » (représenté par le potassium), et celui des espèces secondaires semi-volatiles (nitrate et oxalate). Pour ces sites, l'oxalate apparaît en plus du nitrate, ce qui démontre un comportement différent de celui du site de Lescheraines. Bien que le coefficient de corrélation soit bon (0,87), on peut voir sur le graphe, où les sites sont représentés les uns à la suite des autres, que des différences existent selon le site concerné.

Au final, on peut voir avec cette approche par régressions linéaires multiples que, généralement, peu d'espèces chimiques suffisent à représenter les variations des PM10 à l'échelle journalière sur la période hivernale (octobre à février). Sur la majorité des sites, ces variations sont reproductibles à partir d'un représentant du groupe « combustion » (l'OC ou le potassium selon les cas) et d'un représentant du groupe « espèces secondaires semi-volatiles » (généralement le nitrate, mais représenté par l'oxalate dans le cas du site auvergnat, les corrélations entre les quatre espèces étant très élevées sur ce site). Pour les sites côtiers, il est nécessaire de rajouter un représentant de la composante « embruns marins », comme le magnésium. Pour certains sites, une reproduction plus précise peut être obtenue en ajoutant des espèces permettant une prise en compte plus complexe des sources de combustion.

Ainsi, ces résultats sont le reflet d'une part d'une certaine homogénéité de la composition chimique majoritaire au bilan de masse des particules en zones rurales, et d'autre part de l'influence pour certains sites (côtiers, montagnards) de sources de particules spécifiques ou bien de phénomènes météorologiques locaux plus ou moins favorables à la dispersion des particules.

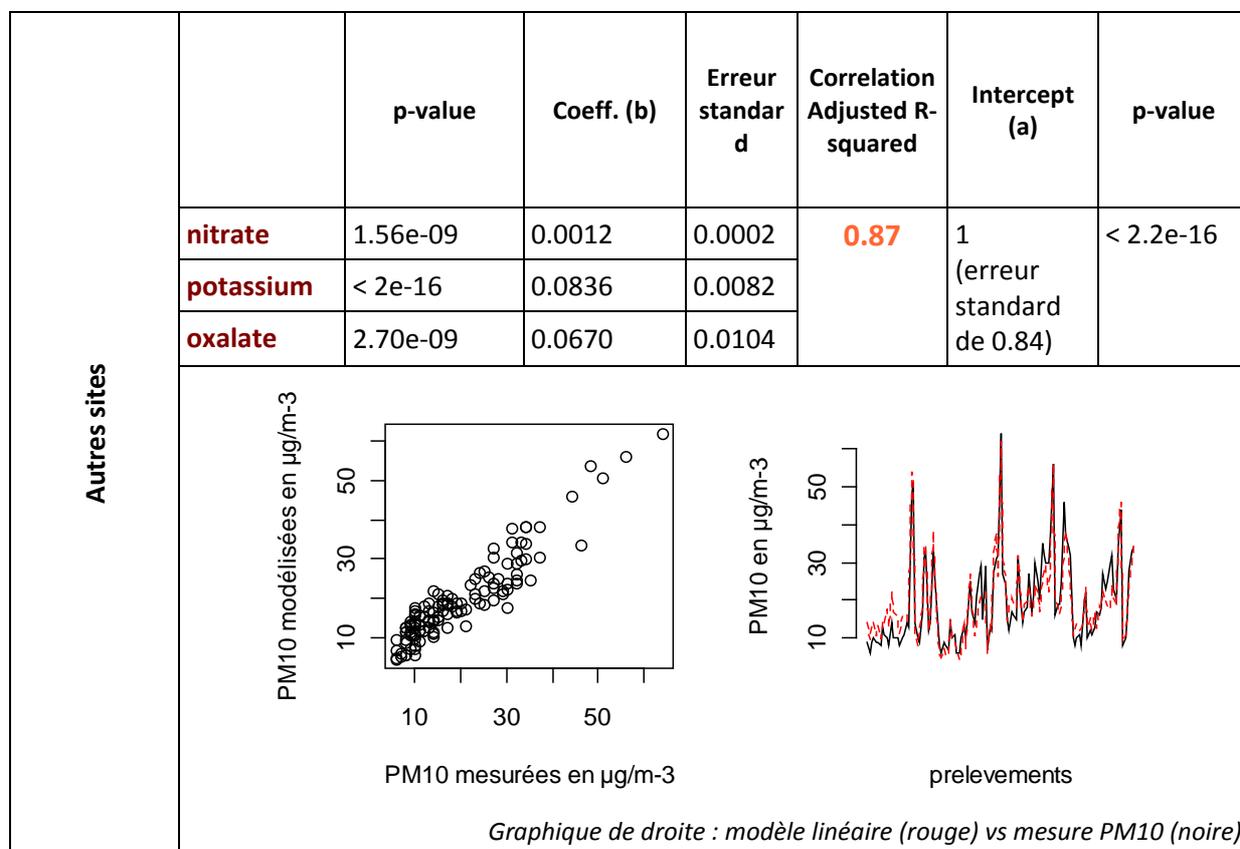


Figure 100 : Régressions linéaires multiples pour les autres sites

**Etude statistique : les points essentiels**

L'analyse en composante principale permet de donner une image globale des dizaines de milliers d'analyses réalisées dans le cadre de l'étude Particul'air. On observe globalement un comportement similaire concernant les composés mesurés et à l'échelle de l'ensemble des campagnes, sauf dans le cas de Lescheraines (73) en Rhône-Alpes, qui se démarque par une présence marquée des composés associés à des processus de combustion, et dans le cas des sites Bretons, où l'influence combinée des embruns marins et des espèces à caractère secondaire (nitrates, sulfates et ammonium) est plus importante que sur sites plus à l'est.

L'objectif de la régression linéaire est de tenter de quantifier la relation moyenne qui peut exister entre les concentrations journalières en PM10 et d'autres espèces chimiques. Au final, on peut voir que, généralement, peu d'espèces chimiques suffisent à représenter les variations des PM10 à l'échelle journalière sur la période hivernale (octobre à février). Ainsi sur les deux sites Bretons, les espèces secondaires volatiles, les embruns et le carbone organique suffisent pour bien expliquer les variations des PM10. Sur le site Auvergnat (les martes de Veyres), il n'y a déjà plus que les espèces secondaires volatiles et l'OC. Le nombre de variables qui doivent entrer en jeu est plus conséquent pour le site de Lescheraines en Savoie : on y retrouve les sources de combustions (OC, cette fois accompagné de EC), les espèces secondaires semi-volatiles, et d'autres espèces issues de sources de combustion (alcanes et hopanes) dont celles liées au trafic routier.

## 5.6 Synthèse sur la présentation générale des résultats

Après cette première description des données contenues dans la base Particul’Air, on peut rappeler les principaux points suivants qui ont été mis en avant dans les différentes sections tout au long de ce chapitre V.

- Les conditions météorologiques des campagnes ont été, pour ce qui concerne les périodes hivernales, plus froides (environ 5°C en moyenne) que les normales, ce qui peut avoir tendance à exacerber l’influence de la source « chauffage ».
- Les mesures des PM10 montrent que les concentrations ne sont généralement sans doute pas problématiques au regard des normes, le seul cas contraire étant le site en vallée dans le Rhône-Alpes, tant pour les PM10 que pour les PM2,5. Pour la majorité des sites, on retrouve l’augmentation (classique) des concentrations en hiver, qui s’accompagne d’une augmentation du ratio PM2,5 / PM10, indiquant une plus grande importance des particules fines. Les distributions en tailles des PM mesurées par comptage optique sur Nanteuil varient selon les saisons. Quatre typologies peuvent être mises en avant, pour lesquelles on retrouve des liens avec la chimie globale des PM et les évolutions de température.
- Les fluctuations des concentrations des PM10 sont en partie très liées à des épisodes de grande échelle, comme le montrent les co-évolutions entre ces sites ruraux distants, ou encore la similitude des variations dans beaucoup de cas avec les mesures en milieux urbains proches. Il n’en est pas de même au niveau des valeurs horaires, ce qui souligne des influences locales qui peuvent être marquées.
- Les concentrations chimiques moyennes des espèces majeures sont dans la norme des valeurs rurales européennes, et plutôt dans une gamme basse, sauf pour EC et OC pour lesquels les concentrations sont plutôt dans une gamme s’apparentant à celles de zones péri urbaines. Les concentrations moyennes de Benzo(a)Pyrène et de métaux lourds sont bien en dessous des valeurs réglementaires. Seul le site de Lescheraines présente des valeurs problématiques en Benzo(a)Pyrène, mais qui ne sont pas aberrants au regard d’autres résultats obtenus en vallée dans des conditions similaires.
- On note des co-variations très fortes entre nitrate et ammonium ; le sulfate présente des comportements sensiblement différents, mais les trois semblent très liés aux fluctuations du « bruit de fond à grande échelle » (avec de fortes co-variations entre sites) et sont indissociables dans la balance ionique des échantillons. On observe une diminution spectaculaire des concentrations des espèces marines selon un transect Ouest - Est, avec un caractère très épisodique de leurs pics de concentrations. A contrario, on voit des augmentations des concentrations de EC et OC d’Ouest en Est, et une forte liaison entre ces deux espèces. La dynamique très forte des concentrations de lévoglucosan et le lien global pas évident avec l’OC laissent à penser que les concentrations du traceur de combustion de la biomasse sont plutôt influencées par les émissions locales.
- L’établissement des bilans massiques fait ressortir la question de l’ajustement des données de PM pour les sites bretons. Pour les autres, on observe quand même une part de masse « non déterminée » par les analyses chimiques. La matière organique est en moyenne quasi systématiquement la composante majeure et sa part augmente assez nettement en hiver surtout sur les sites « influencés ». Par contre, on observe systématiquement une très large augmentation des ions nitrate, ammonium, et sulfate pendant les épisodes de fortes concentrations de PM10. Seul Lescheraines se distingue, avec un profil chimique qui reste identique lors de tels épisodes.
- La base de données permet de mettre en évidence de nombreuses situations à grande échelle qui intéressent tout ou partie des sites (avec des typologies chimiques « marine » ou « espèces secondaires ») qu’on peut facilement relier avec les rétrotrajectoires des masses

d'air. De fortes liaisons peuvent aussi être soulignées avec d'autres paramètres météorologiques : fort impact de la température sur les concentrations des ions nitrate, ammonium (et sulfate dans une moindre mesure), qui n'est pas dû à des artefacts de mesure. Les concentrations de lévoglucosan évoluent elles aussi avec la température. Finalement, un travail intéressant utilisant les sorties de Arôme met bien en évidence l'influence possible des inversions de température à Lescheraines dans le cas d'épisodes de PM10 et Benzo(a)Pyrène.

- En ce qui concerne les autres espèces organiques, les profils chimiques des échantillons pour les hopanes et les HAP sont très semblables sur tous les sites (sauf à Lescheraines et aux Martres de Veyre), indiquant une bonne homogénéité spatiale de l'impact des sources majeures de ces espèces et peu de sources locales spécifiques sur nos sites. Les niveaux de dioxines mesurés à Maiche dans les retombées atmosphériques sont conformes à ceux d'un fond rural non influencé par une source locale d'émissions.
- Finalement, les outils de statistique multivariée permettent de retrouver ces comportements différenciés entre sites, et établissent des catégories où on retrouve les sites de l'Ouest d'un côté, Lescheraines et les Martres en dehors, et les autres sites plutôt ensemble. Avec cette classification, un nombre restreint d'espèces caractéristiques décrivant les sources principales (marin, véhiculaire, secondaire et combustion) permet de reconstruire la masse PM10 de façon très satisfaisante.

## VI. DETERMINATION ET IMPACTS DES SOURCES

Après avoir décrit le corpus de données et tiré les grandes lignes des interprétations de ces mesures dans le chapitre précédent, le présent chapitre propose maintenant de mettre en œuvre des outils pour tenter de déterminer les contributions des sources primaires principales à la constitution des PM<sub>10</sub>. Des méthodes simples sont tout d'abord utilisées (approche de type « CARA »), puis des méthodes plus complexes sont mises en œuvre.

### 6.1 Etude de source par approche monotracteur

#### 6.1.1 Source marine

Comme il a été montré dans la section 5.3.2, les concentrations des ions chlorure, sodium et magnésium, évoluent très fortement selon un axe Ouest-Est, illustrant l'influence de la source océanique sur la composition des particules (les ions chlorure, sodium représentent à eux seuls plus de 85% de la masse des sels marins (L. Marelli, 2007)). Les concentrations sur Sarzeau ont atteint ponctuellement durant les campagnes des valeurs supérieures à  $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour les chlorures et  $6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour le sodium. Cette influence des embruns marins décroît régulièrement avec l'éloignement de la façade ouest ; elle n'est plus que résiduelle sur les prélèvements de Savoie et Franche-Comté.

Le rapport  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  a tendance à croître en fonction de l'éloignement de la façade Atlantique (cf Figure 101). Il est en moyenne de 1.1 et 1.2 en Bretagne sur Guipry et Sarzeau, pour atteindre 3.4 sur Maïche (Franche-Comté), le site le plus à l'est. Cette évolution illustre la baisse, au cours du transport d'ouest en est, des concentrations en  $\text{Cl}^-$  liées aux réactions chimiques avec  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  qui conduisent à la formation et au dégazage de HCl hors des PM (Jaffrezo, 1987).

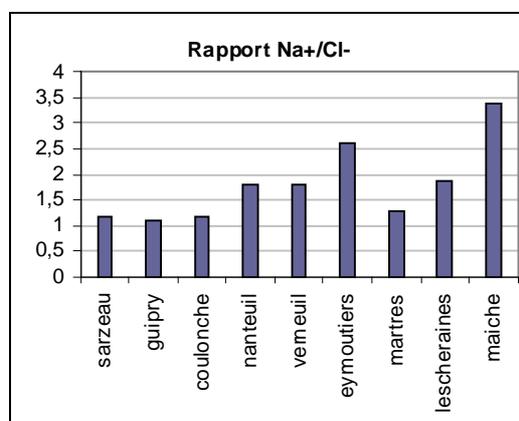


Figure 101 : Rapport  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  par site

En revanche, le rapport observé sur Les Martes de Veyre (Auvergne) ou Lescheraines (Rhône Alpes), respectivement de 1.3 et 1.9, est proche voire plus faible que sur des sites plus à l'ouest comme Nanteuil en Poitou-Charentes (1.8) ou Eymoutiers en Limousin (2.6). Les valeurs sur ces deux sites montrent l'influence locale d'autres sources anthropiques de chlore, qui ne provient plus exclusivement des embruns.

#### **Contribution des sels marins**

Il est proposé ici d'appliquer les méthodes basées sur les données de composition chimique, selon le guide diffusé par le JRC en 2007 (Marelli, 2007). Les méthodes les plus utilisées consistent à calculer la contribution des sels marins à partir d'un coefficient appliqué au sodium et chlorure. Ces

coefficients sont calculés sur l'hypothèse que les sels marins ne sont composés que de NaCl, et que tout le sodium et le chlore sont sous forme NaCl. On obtient alors les coefficients suivants :

**Coefficient/expression (Source : L. Marelli, 2007)**

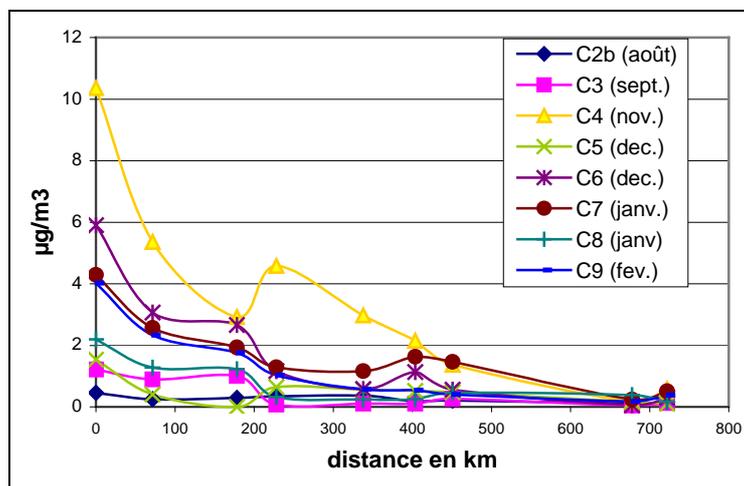
$$\text{Sels marins} = 2.54 \times [\text{Na}^+] \quad (1)$$

$$\text{Sels marins} = 1.8 \times [\text{Cl}^-] \quad (2)$$

$$\text{Sels marins} = 1.176 \times ([\text{Cl}^-] + [\text{Na}^+]) \quad (3)$$

On note que ces relations impliquent que les rapports inter-élémentaires des différents composants des embruns marins restent stables durant le temps de transport des masses d'air, et donc que les différentes espèces ne subissent pas des processus les affectant sélectivement. Or la Figure 101 montre que le rapport massique  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  a tendance à croître en fonction de l'éloignement de la façade Atlantique, témoignant d'un appauvrissement en chlorures. Ainsi, l'utilisation de la relation (1) aura tendance à majorer l'estimation de la contribution de la fraction « sel de mer », pour des sites (ie, quasiment tous les sites, hors sites côtiers) ou le vieillissement aura modifié significativement l'aérosol marin.

Les quantités de sel marin sont estimées ici à partir des concentrations de sodium. Etant donné les différences observées entre les sites sur le rapport  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ , le coefficient proposé pour estimer les quantités de sels marins à partir des chlorures n'a pas été utilisé. Le sodium n'ayant été dosé systématiquement qu'à partir de la campagne C2b, les quantités de sels marins n'ont pas été estimées pour la campagne C1. La Figure 102 positionne ces valeurs sur un axe correspondant à la longitude (en km, dans le système Lambert II étendu), considérée comme un proxy de la distance à la source océanique. On note que cette hypothèse est très simplificatrice, dans la mesure entre autres où les masses d'air échantillonnées durant les campagnes n'ont pas été systématiquement influencées par flux d'Ouest direct (cf Chapitre VII, où différents types de situations sont décrites). Néanmoins, on voit que les tendances à la décroissance sont extrêmement nettes, non pas seulement à une échelle temporelle globale mais même à l'échelle plus fine des campagnes de mesures.



**Figure 102 : Concentrations en sels marins en fonction de la distance à la façade Atlantique (approchée à partir des différences de longitudes entre les différents sites et Sarzeau)**

C'est durant la campagne de novembre (C4) que les valeurs les plus élevées ont été observées : les concentrations de sels marins dépassent en moyenne  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  sur Sarzeau, situé en bordure du littoral atlantique. Les concentrations décroissent rapidement avec l'éloignement de la côte : sur Guipry, distant de 60km du bord de mer, les valeurs sont en moyenne deux fois inférieures à celles de Sarzeau. Quelle que soit la campagne, les quantités de sels marins décroissent régulièrement

d'ouest en est, pour n'être plus que résiduelles sur le site en Rhône Alpes (0.05 à 0.39  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ou en Franche Comté (de 0.1 à 0.58  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

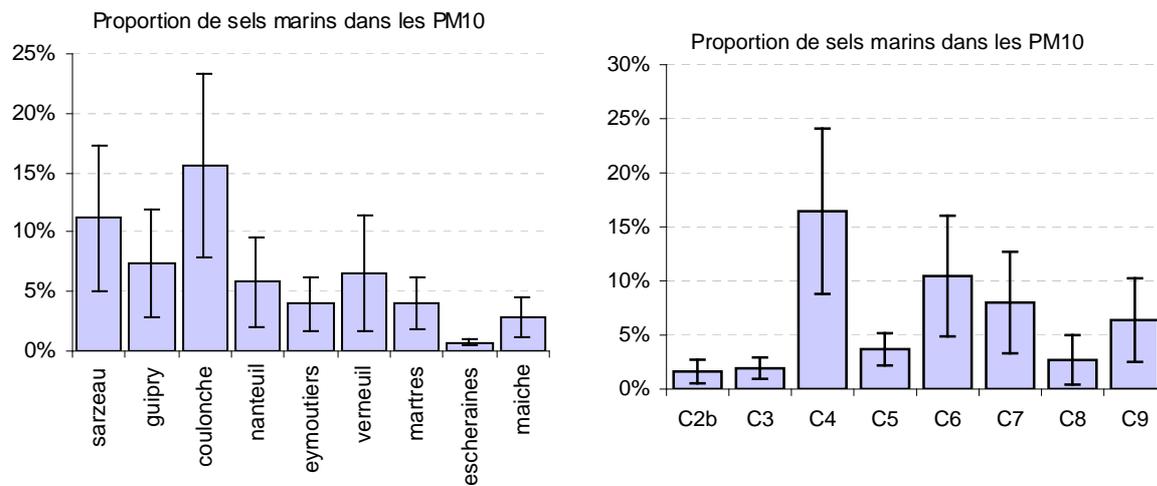


Figure 103 : Proportion de sels marins dans les PM10, par site et par campagne

Les figures ci-dessus représentent les moyennes par site et par campagne de la contribution massique des embruns marins aux PM10 « ajustées ». Si on retrouve bien une décroissance nette de cette fraction depuis le site de La Coulouche vers des sites plus continentaux, les proportions de sels marins dans les PM10 obtenues sur les deux sites bretons sont nettement inférieures. Ce résultat est plus que probablement à mettre sur le compte de coefficients d'ajustement peu réalistes pour les mesures de PM sur ces sites. De même, les valeurs mesurées sur nos sites sont plutôt faibles, à comparer avec des résultats présentés par Quérol et al, 2004) pour un « fond régional », entre 5 et 20 % en Europe continentale et en Europe du Sud, et entre 12 et 30 % en Europe du Nord. On notera cependant que les méthodes de mesure des PM pour ces études « anciennes » sont très certainement via des TEOM50 non ajustés, ce qui pourrait expliquer nos valeurs plus faibles. Finalement, on retiendra une très grande variabilité selon les campagnes, avec des fractions marines pouvant atteindre plus de 15 % des PM10 en moyenne sur le territoire, lors d'épisodes dont il a déjà été question.

### 6.1.2 Estimation de la contribution crustale

La fraction crustale de la composition chimique des PM, a été estimée à partir de deux approches différentes, fréquemment utilisées dans la littérature (Marelli, 2007). La plus communément utilisée et souvent considérée comme une méthode de référence, se base sur les concentrations en calcium soluble (Putaud et al., 2004). L'analyse par chromatographie ionique étant une mesure effectuée quasi-systématiquement lors de l'analyse de filtres d'aérosol atmosphérique, ceci permet ainsi d'avoir des données de concentrations en calcium soluble et d'en déduire une estimation de la fraction crustale sur un maximum d'échantillons. Cependant, cette approche ne peut pas être considérée comme totalement satisfaisante. Elle suggère en effet une nature chimique très homogène des particules constitutives de cette fraction, ainsi que l'absence d'autres sources pour le calcium (alors qu'on sait par exemple qu'il possède une fraction marine et est aussi émis par la combustion de biomasse (Piot, 2011)). Ainsi, lorsque des analyses de métaux sont disponibles, il est préférable d'utiliser la deuxième approche (Malm et al., 1994) qui permet de tenir compte de la complexité chimique de cette fraction.

#### **Méthode 1 : estimation à partir de la concentration en calcium soluble ( $\text{nssCa}^{2+}$ )**

Ce calcul se base sur les concentrations de la fraction non marine du calcium soluble ( $\text{nssCa}$ ), Marelli, 2007) auxquelles est appliqué un facteur issu de la littérature pour estimer la fraction crustale

contenue dans les PM. Le facteur le plus communément utilisé est celui proposé par Putaud et al. (2004) :

$$[\text{Dust}] = [\text{nssCa}^{2+}] * 5.6 \quad (4)$$

### **Méthode 2 : estimation à partir des concentrations en métaux**

L'approche est basée sur les fractions en aluminium (Al), silicium (Si), calcium (Ca), fer (Fe) et titane (Ti) contenues dans les PM et a été développée par Malm et al. (1994). La masse totale de la fraction crustale est estimée via :

$$[\text{Dust}] = 2.20[\text{Al}] + 2.49[\text{Si}] + 1.63[\text{Ca}] + 2.42[\text{Fe}] + 1.94[\text{Ti}] \quad (5)$$

Cependant, dans le cas du programme Particul'Air, les concentrations élevées en certains métaux des blancs de filtre n'ont pas permis d'obtenir directement les concentrations en Al, Si, et Ca dans les échantillons. Pour palier à ce problème, on recherche un composé dit de « référence » qui pourra être utilisé, en calculant les facteurs d'enrichissement (EF) par rapport à un profil de croûte continentale pour les différentes espèces à notre disposition. Ce référent doit être le composé crustal le moins influencé par d'autres sources. Ces EF ont tout d'abord été calculés en utilisant le fer, c'est à dire en calculant les rapports moyens entre différents métaux mesurés par rapport au fer dans nos échantillons comparés aux mêmes rapports dans la croûte terrestre (Wedepohl, 1985).

La Figure 104 montre que pour l'aluminium et le titane, les facteurs d'enrichissement sont les plus faibles, et même <1 en moyenne, indiquant que ces deux espèces sont très certainement plus représentatives des émissions crustales que ne l'est le fer. Avec peu de valeurs disponibles pour l'aluminium, le choix de l'espèce de référence c'est ainsi porté sur le titane. En utilisant le profil de croûte terrestre établi par Wedepohl (1985) on a pu définir des rapports inter-élémentaires qui peuvent être appliqués à l'équation de Malm et al. (1994). Ainsi :

$$[\text{Ti}] / [\text{Al}] = 0.04 ; [\text{Ti}] / [\text{Si}] = 0.01 ; [\text{Ti}] / [\text{Ca}] = 0.11 ; [\text{Ti}] / [\text{Fe}] = 0.10$$

On obtient au final, l'équation suivante qui a été utilisée pour calculer les concentrations globales de la fraction crustale :

$$[\text{Dust}] = 2.20 * ([\text{Ti}] / 0.04) + 2.49 * ([\text{Ti}] / 0.01) + 1.63 * ([\text{Ti}] / 0.11) + 2.42 * ([\text{Ti}] / 0.10) + 1.94 * [\text{Ti}] \quad (6)$$

On note que, dans le cas d'espèce du programme Particul'Air, cette relation (6), comme la relation (4), ne prend en compte qu'une seule variable pour représenter la composante crustale. Cependant, on peut considérer qu'elle est plus robuste et crédible que cette dernière, dans la mesure où les EF indiquent que l'influence d'autres sources potentielles pour le titane est beaucoup moins probable qu'elle ne l'est pour le calcium qui, de plus, présente une fraction soluble variable selon différents paramètres non contrôlés.

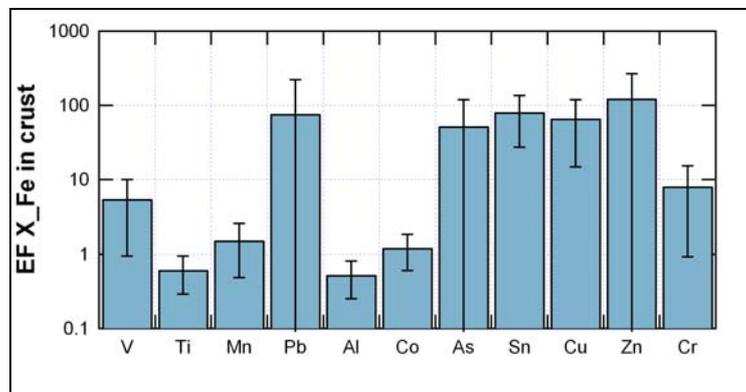


Figure 104 : Facteurs d'enrichissement crustaux par rapport au fer

**Comparaison de l'estimation de la part crustale des PM selon les deux approches**

Lorsque l'on applique ces deux méthodes à la base de données Particul'Air, la fraction crustale représente en moyenne  $\approx 4\%$  de la masse des PM avec la méthode basée sur le calcium soluble alors qu'elle en représente en moyenne près de 15% avec la méthode basée sur les métaux. On retiendra que ces deux estimations sont à peu près compatibles avec les quelques résultats de la littérature (Putaud et al., 2010 ; Viana et al., 2008 ; Quérol et al., 2004), bien que la première soit à la limite de la plus basse fourchette de ces résultats. Cependant, cette différence d'un facteur 3.5 par l'approche du calcium n'est pas systématique, variant d'un facteur entre 1.2 et 7 suivant les sites, comme le montre la Figure 105. Cette différence est clairement plus grande pour le site Auvergnat, ce qui confirme les influences métalliques anthropiques potentielles déjà soulignées pour ce site. On notera de plus une certaine augmentation des contributions d'Ouest en Est pour les résultats obtenus avec la seconde méthode. Quasiment tous les écarts types sont élevés, témoignant d'une grande variabilité des résultats pour un même site.

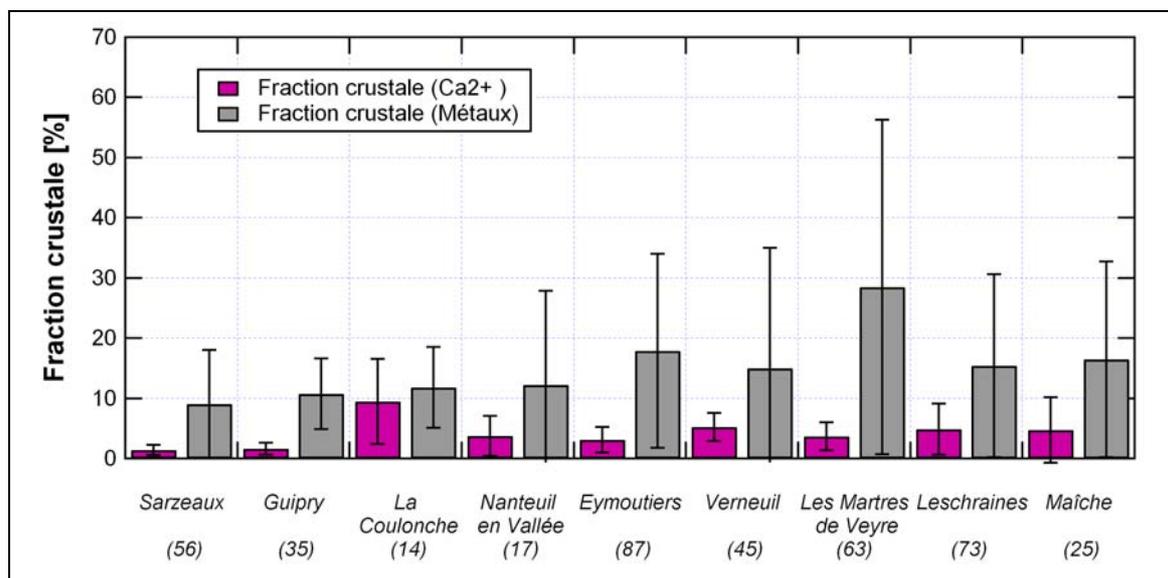


Figure 105 : Comparaison des estimations de la fraction crustale des PM<sub>10</sub> par site selon les deux approches

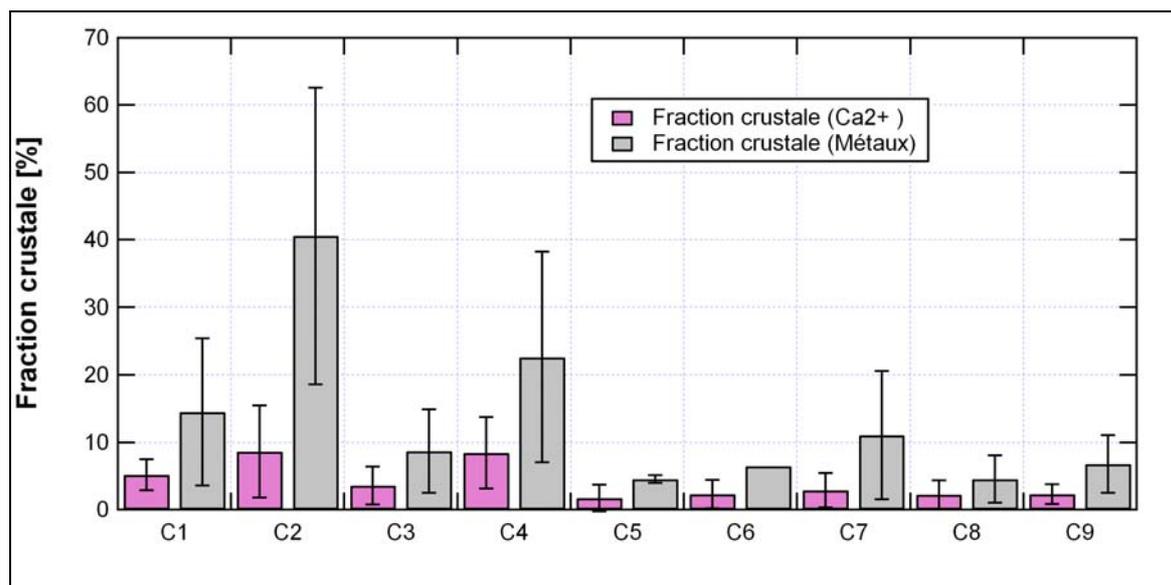


Figure 106 : Comparaison des estimations de la fraction crustale des PM<sub>10</sub> par campagne selon les deux approches (nb C2=C2b)

La Figure 106 présente les mêmes résultats cette fois ci répartis par campagne de mesure. On note la grande variabilité des résultats, avec des parts crustales très dépendantes des campagnes pouvant aller jusqu'à 40 % de la masse des PM pour la campagne estivale. Cette part reste cependant de l'ordre de moins de 10 % pour les campagnes hivernales. Il serait intéressant de regarder la variabilité de cette part selon les classes de PM, pour évaluer son impact sur les épisodes de fortes concentrations.

De même, un travail plus poussé sur la comparaison de ces deux méthodes pourra être réalisé, notamment en tentant de dégager des constantes dans les facteurs de proportionnalité entre les 2 estimations, qui soient dépendants des sites ou des campagnes. On pourrait ainsi réappliquer une variante de la méthode 1 « améliorée » avec des facteurs plus spécifiques que le seul coefficient 5.6, afin d'obtenir pour notre étude des valeurs journalières des parts crustales, mais aussi, éventuellement de proposer une telle méthode améliorée applicable de façon générale en tenant compte de catégories de typologies de sites. On retiendra que peu de travaux de la littérature sont proposés pour travailler sur cette comparaison des méthodes d'estimation des parts crustales (Putaud, 2010).

On notera finalement au passage que les EF des autres métaux présentés sur la Figure 104 indiquent des enrichissements assez conséquents pour V, Pb, As, Sn, Zn, Cu, Cr (et donc des sources anthropiques très majoritaires pour ces éléments), alors qu'ils sont plus faibles pour Mn et Co, témoignant d'une part crustale sans doute dominante pour ces dernières espèces.

### 6.1.3 Les sources « combustion de biomasse » et « véhiculaire »

Avec une approche mono traceur, on tente d'estimer de façon simple les contributions de la combustion de biomasse et des émissions véhiculaires au carbone organique ou à la matière organique contenue dans les PM, à partir des concentrations mesurées en air ambiant du carbone organique, du carbone élémentaire et du lévoglucosan. On utilise pour cela les ratios entre ces espèces donnés par les profils des deux sources dans la littérature. Cette approche est fortement dépendante du choix des ratios utilisés, eux-mêmes fortement influencés par les conditions de réalisation des profils de sources, pouvant entraîner au final une surestimation des contributions des deux sources considérées. La surestimation constitue une des limites de cette méthode, et que nous avons régulièrement observée dans le cas de niveaux élevés de particules caractérisées par une fraction organique importante. Cette approche possède donc des limites d'utilisation mais reste néanmoins une première approche facile et rapide à utiliser (qui nécessite uniquement l'analyse chimique de l'OC, de l'EC et du lévoglucosan et de simples calculs).

La contribution de la combustion de biomasse à la matière organique est estimée à partir de la relation suivante :

$$Contribution = \frac{[lévoglu\ cos\ an] \times 7,35 \times 1,7}{[OM]} \quad (7)$$

avec [lévoglu cos an] : concentration atmosphérique en lévoglucosan (en ng.m<sup>-3</sup>)  
[OM] : concentration atmosphérique en matière organique (en ng.m<sup>-3</sup>)

Le facteur 7,35 est un facteur issu de mesures d'OC et de lévoglucosan effectuées à l'émission pour des bois durs par Fine et al. (2004). Ce facteur est couramment utilisé pour les études européennes. Le facteur 1,7 correspond au facteur correctif entre l'OC mesuré et la matière organique (OM) pour la combustion de biomasse (Turpin and Lim, 2001) prenant en compte les atomes autres que le carbone formant la matière organique (en particulier l'oxygène). L'OM en atmosphère ambiante est obtenue en multipliant l'OC mesuré par un facteur médian de 1,4 en périodes estivale et printanière (C2b et C3). En périodes automnale et hivernale, comme c'est le cas pour les campagnes C1 et C4 à C9, lorsque les émissions dues à la combustion du bois sont plus importantes, le facteur utilisé est alors de 1,7.

A partir des concentrations en carbone élémentaire et en lévoglucosan, et en utilisant les données à l'émission de la littérature (El Haddad et al., 2009 ; Fine et al., 2004), la contribution des émissions véhiculaires à l'OM peut être estimée à partir de la formule :

$$\text{Contribution} = \frac{([EC]_{\text{véhiculaire}} / 1,65) \times 1,2}{[OM]} \quad (8)$$

avec  $[EC]_{\text{véhiculaire}} = [EC] - [EC]_{\text{combustion bois}}$   
 $[EC]$  : concentration en carbone élémentaire (en  $\text{ng.m}^{-3}$ )  
 $[EC]_{\text{combustion bois}} = [\text{lévoglucosan}] / 2,72$   
 $[\text{lévoglucosan}]$  : concentration en lévoglucosan (en  $\text{ng.m}^{-3}$ )  
 $[OM]$  : concentration atmosphérique en OM (en  $\text{ng.m}^{-3}$ )

Le facteur 1,65 est le ratio entre l'EC et l'OC pour des mesures à la source des émissions véhiculaires (El Haddad et al., 2009) et le facteur 2,72 est issu de mesures d'EC et de lévoglucosan à l'émission pour des bois durs (Fine et al., 2004). La contribution des émissions véhiculaires obtenue par cette approche mono-traceur est basée sur l'hypothèse que l'EC mesuré provient très majoritairement de la combustion du bois et des émissions véhiculaires. Cette hypothèse est raisonnable sur des zones résidentielles ou rurales en hiver, en l'absence de toute autre source identifiée émettrice d'EC. Le facteur 1,2 est le facteur de conversion de l'OC en OM pour les émissions véhiculaires (Turpin and Lim, 2001).

La part des autres sources éventuelles d'OM est calculée en soustrayant les parts de la combustion de biomasse et des émissions véhiculaires à la concentration en OM mesurée dans l'échantillon considéré, et cette fraction est appelée « OM other ». Lorsque la contribution de la combustion de biomasse à l'OM calculée est supérieure à 1, cette surestimation traduit une forte influence de la combustion de biomasse et des facteurs de calculs utilisés inadaptés. Dans ce cas, l'hypothèse d'impact de deux sources majoritaires pour le carbone organique est faite (combustion de biomasse et émissions véhiculaires). La contribution des émissions véhiculaires à l'OM est donc calculée en premier et la contribution de la combustion de biomasse représente la fraction d'OM restante. L'ensemble des résultats de ces calculs appliqués à la base de données particul'Air est présenté dans les figures suivantes, avec les moyennes par sites et par campagnes des parts de OM et EC (en %) dues aux sources « combustion de biomasse et « émissions véhiculaires ».

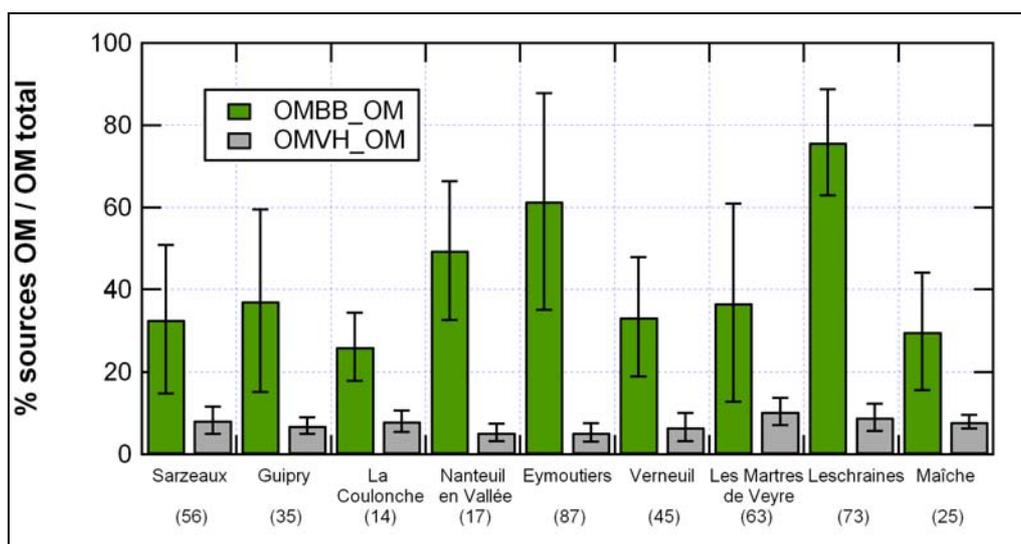


Figure 107: Pourcentage moyen par site des contributions des sources "combustion de la biomasse" et "véhiculaire" à la matière organique

La Figure 107 montre que, pour tous les sites, la source « combustion de biomasse » est de très loin plus importante (de 3 à 10 fois) que la source « véhiculaire » pour les apports de matière organique, cette source « véhiculaire » directe étant systématiquement inférieure à 10% de la contribution, avec une modularité faible entre les différents sites. Les sites MERA (La Coulonche) et « directive Fille » (Guipry et Verneuil) sont bien parmi les sites pour lesquels l'apport de la source « combustion de la biomasse » est le plus faible, mais ils ne sont pas nécessairement les moins exposés. Cette composante est très forte sur 3 des sites (Nanteuil, Eymoutiers, et surtout Lescheraines), avec des contributions supérieures à 50 %. Le classement des sites selon ces pourcentages n'est pas similaire à celui présenté Figure 11, obtenu après établissement des cadastres communaux améliorés pour la consommation du bois de chauffage, montrant en cela que cette consommation communale n'est pas la seule variable explicative de l'impact du bois sur les PM à chaque site de mesure.

La Figure 108 présente ces mêmes contributions, cette fois-ci moyennées par campagnes. On retrouve bien sûr cette même dominance de la source « combustion de biomasse » par rapport à la source « véhiculaire ». Elle est cependant atténuée pour les campagnes estivales (C2b et C3), pour lesquelles la part « combustion de la biomasse » est faible. Curieusement, on note aussi des contributions faibles pour les campagnes C6 et C7, pourtant aussi froides en moyenne que les campagnes C8 et C9 (cf Figure 35), indiquant là encore que la température n'est pas la seule variable modulant l'impact de cette source. Cette différence entre les deux séries de campagnes s'observe pour des concentrations similaires en OC (cf Figure 57), des concentrations relativement élevées en sels de mer pour les C6 et C7 (cf Figure 59) (mais pas plus que sur la campagne C4 qui présente elle un % de contribution biomasse élevé), et des concentrations en espèces secondaires beaucoup plus faibles pour C6 et C7 (cf Figure 58). Ce faisceau d'observation demanderait certainement beaucoup plus de travail pour être compris, et en particulier une intégration dans une vision à grande échelle des provenances des masses d'air.

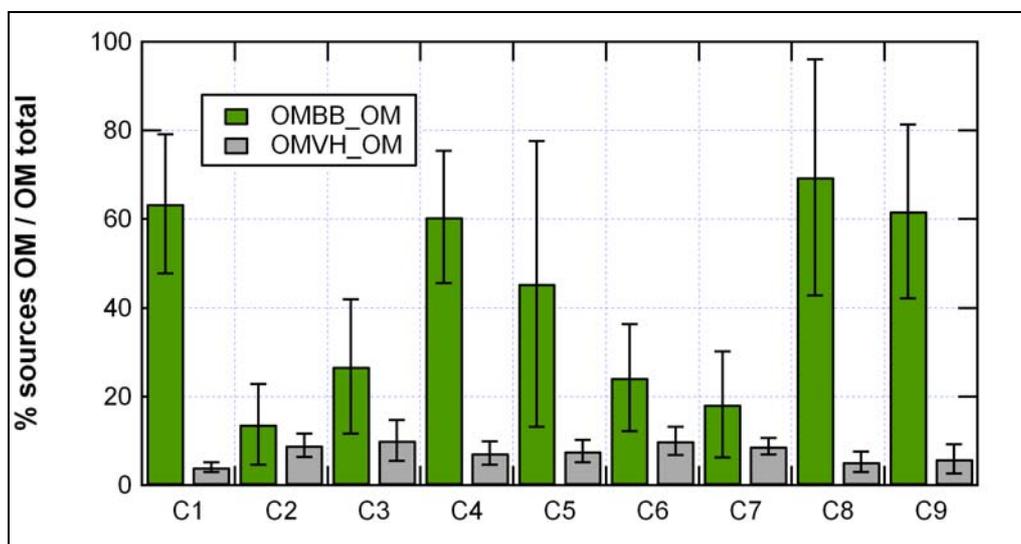


Figure 108 : % moyen par campagne de contribution des sources "combustion de biomasse" et "véhiculaire" à la MO (nb C2=C2b)

La Figure 109 présente les contributions en EC de ces deux sources dans les PM10 ajustées, en moyenne par site. On note cette fois-ci que la source « véhiculaire » est très dominante sur la source « combustion de la biomasse » (avec des facteurs variables entre 1,5 et ≈ 20). La caractéristique majeure de cette figure est une très nette augmentation (un facteur 3) de la fraction véhiculaire entre les sites de l'Ouest et les sites de l'Est. Malgré l'importance générale de la source « combustion de la biomasse » à Lescheraines, la source « véhiculaire » est dominante pour EC. L'impact de cette source (déjà souligné à plusieurs reprises) pour le site Auvergnat se retrouve ici. La Figure 110 présente quant-à elle ces mêmes valeurs sous forme de moyennes par campagne. On retrouve la

dominance de la source véhiculaire, exacerbée durant les campagnes d'été (C2b et C3), ainsi que des pics de contributions pour les campagnes C6 et C7.

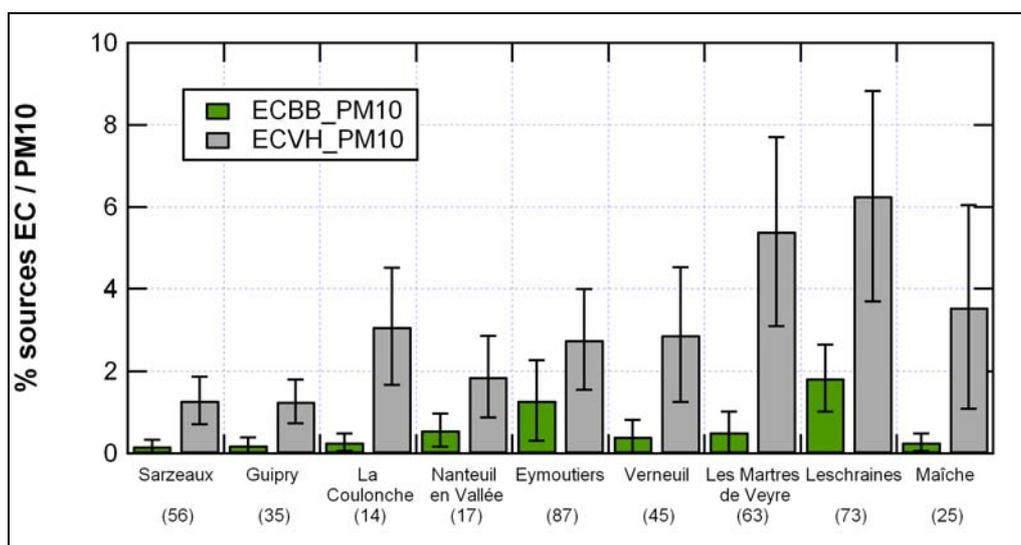


Figure 109 : % moyen par site des contributions des sources "combustion de la biomasse" et "véhiculaire" au carbone élémentaire

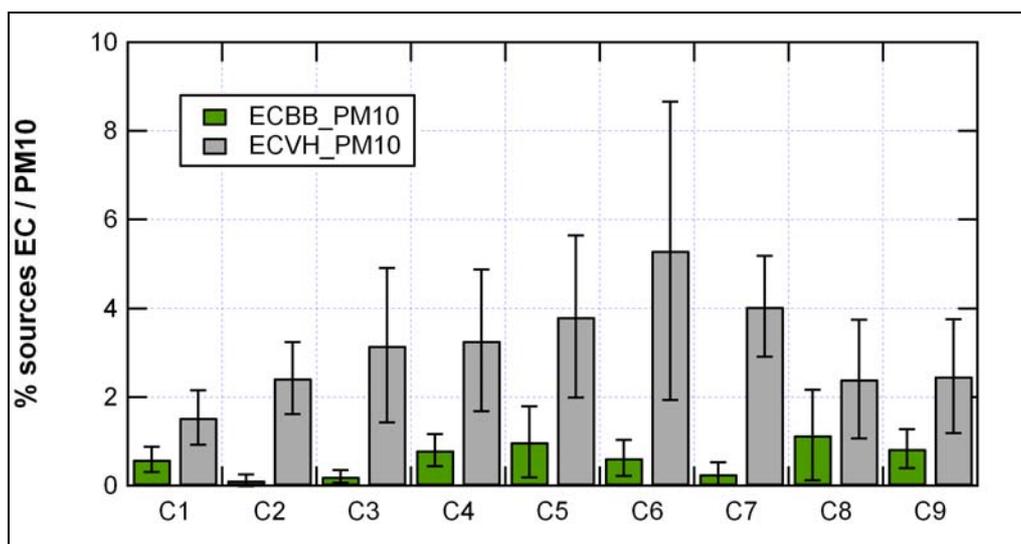


Figure 110 : Pourcentage moyen par campagne des contributions des sources "combustion de la biomasse" et "véhiculaire" au carbone élémentaire (nb C2=C2b)

Les figures suivantes (Figure 111 et Figure 112) synthétisent les calculs réalisés dans ces sections 6.3.1, 6.3.2, et 6.3.3. Elles présentent les différentes contributions (sels de mer, part crustale, part carbonée issue de la biomasse ou de la source véhiculaire) calculées en % de la masse des PM10 ajustées. Cette vision par source est complétée par l'ajout des fractions majeures ioniques (nitrate, sulfate, et ammonium) qui en première approximation peuvent représenter la fraction secondaire, ainsi que par la part de la fraction carbonée non attribuée aux deux sources considérées. On retiendra que l'estimation de la fraction crustale est celle réalisée avec les concentrations de titane, qu'une partie (pas forcément négligeable) des espèces ioniques peut provenir des émissions directes des deux sources « combustion de biomasse » et « émissions véhiculaires directes », et qu'il existe une fraction mesurée (par exemple les espèces ioniques non crustales et non marines, comme une fraction du potassium ; ou encore les espèces métalliques non crustales cf section 6.1.2) qui n'est pas représentée sur ces figures (mais qui n'excède pas quelques % en masse). L'estimation de ces

différentes fractions pour conduire à une complète vision par sources est compliquée à mettre en œuvre via ces approches mono traceurs, mais sera proposée dans la section 6.2.

La Figure 111 montre que la reconstruction de la masse des PM est bonne (> 80 % en moyenne pour l'ensemble des sites), sauf sur les sites bretons pour lesquels on atteint moins de 50%. Ce point a déjà été abordé plusieurs fois. Sinon, les points principaux distinguant ces différents profils moyens sont une fraction de matière carbonée liée à la biomasse beaucoup plus importante à Lescheraines que sur les autres sites, une fraction « OM Other » (très probablement assimilable en grande partie à de la matière carbonée issue de production secondaire) plus élevée sur les sites MERA et « directive fille » (La Coulonche et Verneuil) mais aussi sur les sites des Martres de Veyre et de Maiche.

Les distinctions semblent plus importantes quand on considère les profils moyens par campagne (cf Figure 112). On retrouve des campagnes avec des profils qui sont marqués par une fraction importante soit crustale (C2b), soit marine (C4), soit organique plus « secondaire » importante (C6 et C7), soit encore secondaire ionique (C8 et C9). Ainsi, on peut montrer ici encore que les processus à grande échelle sont très certainement responsables d'une grande partie des caractéristiques chimiques des PM mesurées sur ces sites, même les « sites influencés ».

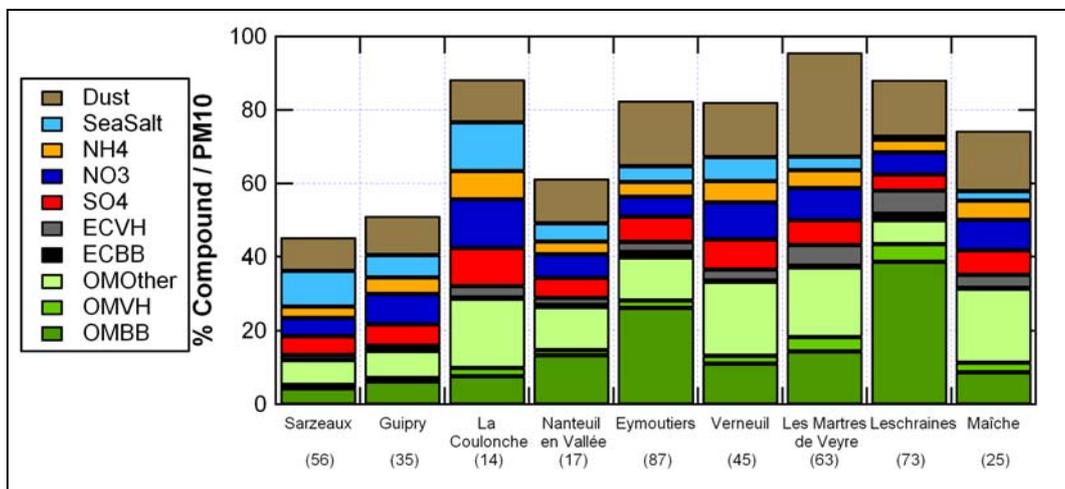


Figure 111 : Pourcentage moyen par site des contributions des différentes fractions à la composition des PM10 ajustées

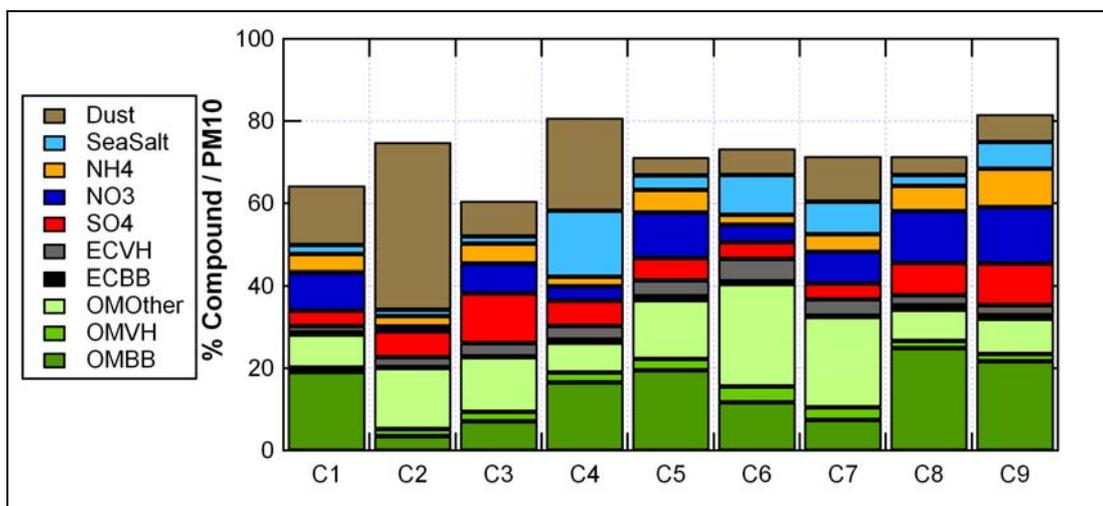


Figure 112 : Pourcentage moyen par campagne des contributions des différentes fractions à la composition des PM10 ajustées (nb C2=C2b)

### 6.1.4 Vision des sources de combustion avec des approches ratio-ratio

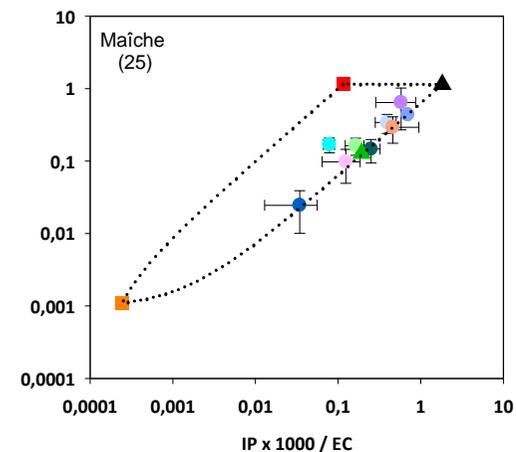
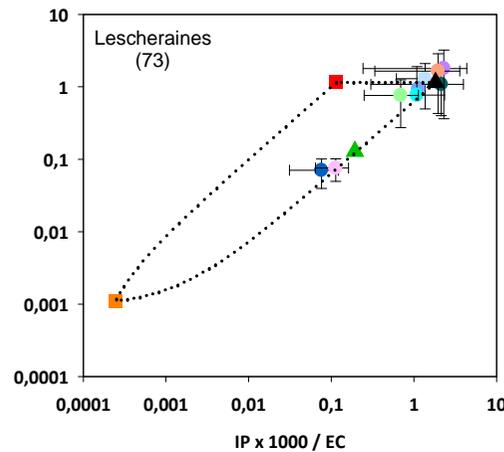
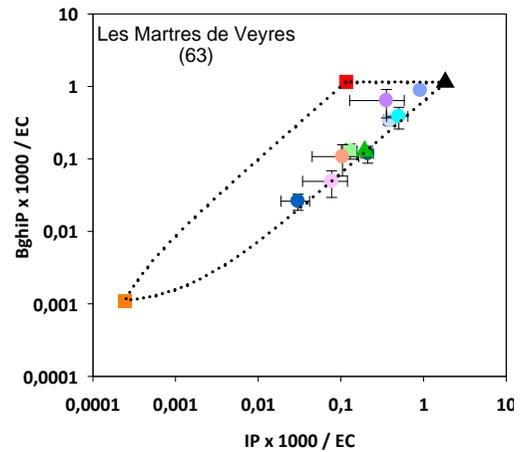
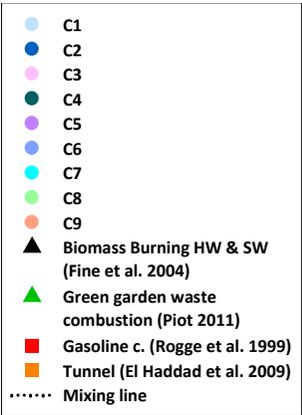
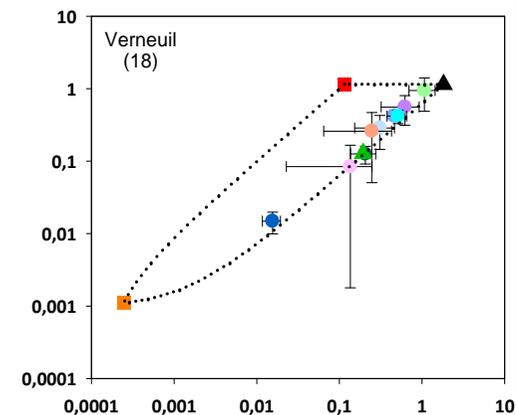
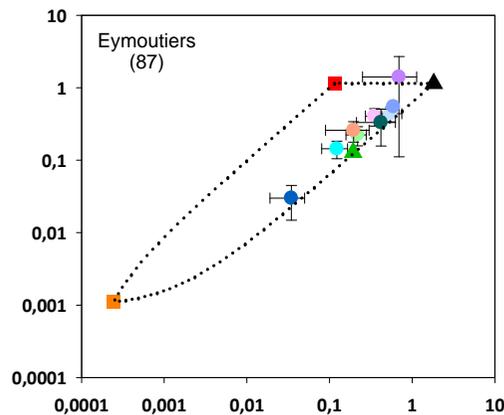
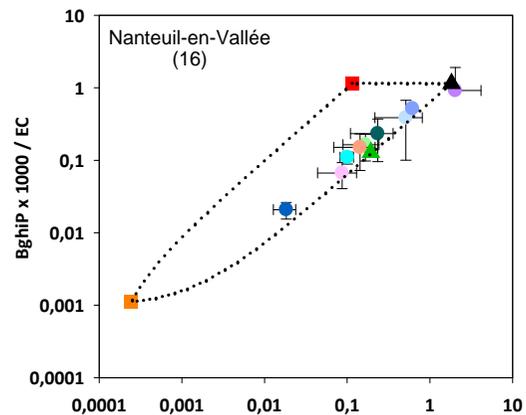
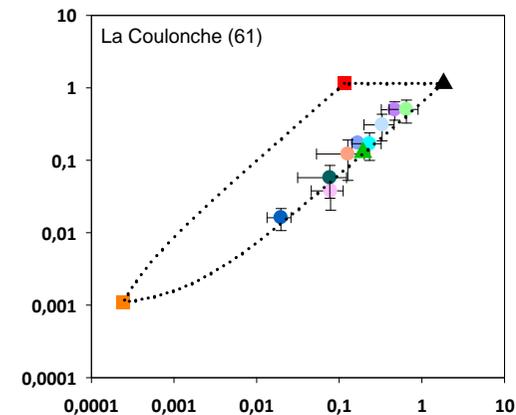
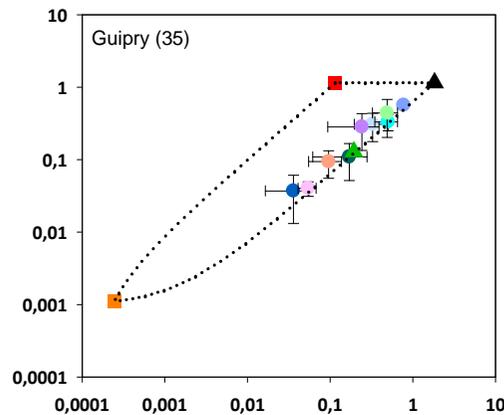
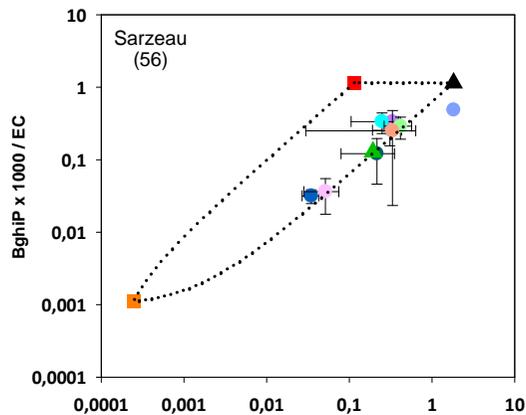
Les approches ratio-ratio constituent des outils diagnostiques pour mieux appréhender les situations rencontrées habituellement en atmosphère ambiante, où les concentrations en certaines espèces sont influencées par plusieurs facteurs, dont le mélange de sources et/ou le vieillissement de l'aérosol au cours de son transport (Robinson et al., 2006a, b, c). Cette approche qualitative consiste à représenter les évolutions simultanées de deux traceurs normalisés par un troisième. Les trois espèces utilisées doivent présenter des sources communes. De plus, chaque rapport entre les traceurs étant caractéristique d'une source spécifique, des données issues de mesure à l'émission peuvent être rajoutées à cette représentation pour représenter cette source par un point sur le graphe ratio-ratio. Dans le cas où les données observées en atmosphère ambiante sont dominées par une source particulière, les points représentant ces données seront regroupés autour du point illustrant la source dominante.

Une telle approche est particulièrement intéressante pour discerner les sources de combustion de particules à l'aide des composés caractéristiques de ces processus d'émission que constituent les HAP, les Hopanes et le carbone élémentaire (EC). Une première représentation peut être réalisée en utilisant la normalisation du Benzo(ghi)perylène (BGI) et de l'Indénopyrène (IP) par l'EC. Les rapports entre les concentrations de ces espèces déterminées à l'émission sont assez caractéristiques suivant les sources prises en compte. Sur la Figure 113 ci-dessous, 4 points de référence obtenus à partir de données de la littérature représentent différentes sources « combustion de biomasse » et « émissions véhiculaires ». Plus précisément, ont été situées sur le graphe les ratios des émissions dues à la combustion de bois en foyer fermé (Fine et al. 2004), les émissions liées à la combustion de déchets verts (Piot, 2011), les émissions véhiculaires directes représentatives du parc automobile français VL (El Haddad et al. 2009) et les émissions véhiculaires de type essence (Rogge et al., 1999). Les courbes reliant ces points deux à deux représentent les situations théoriques de mélange d'émission de ces 2 sources.

Pour chaque site, les valeurs moyennes des rapports entre traceurs de combustion obtenus pour chaque campagne ont été ajoutées à la représentation. D'une part, et pour tous les sites, les nuages de points sont localisés essentiellement sur les courbes représentatives de mélange d'émissions liées à la combustion de biomasse et aux émissions véhiculaires caractéristiques du parc automobile français (El Haddad et al., 2010). D'autre part, ces rapports moyens sont globalement associés à une dispersion assez faible des valeurs journalières, à l'exception d'une campagne sur Sarzeau et Verneuil. Ceci illustre l'importance de ces deux types de sources sur l'origine des HAP et du carbone élémentaire dans ce type d'environnements. Sur l'ensemble des sites, l'évolution des points montre une influence des sources véhiculaires plus importante pour la campagne estivale C2b et dans une moindre mesure pour la campagne C3. Si l'influence relative de ces deux types de sources apparaît assez variable suivant les campagnes sur la majorité des sites, le site de Lescheraines présente quant à lui un comportement plus marqué. Le nuage de points représentant les résultats obtenus pour les campagnes les plus froides (campagnes C1 et C4 à C9) est localisé autour du point caractérisant la source de combustion du bois. La part des émissions véhiculaires sur ce site apparaît beaucoup plus importante pour les campagnes C2b et C3, réalisées respectivement en Août et Septembre 2009.

Une autre approche ratio-ratio peut être réalisée à partir des données des hopanes (traceurs des émissions véhiculaires) normalisées par l'EC pour les campagnes ayant bénéficié d'une spéciation plus large de la matière organique (campagnes hivernales C5 à C9). Parmi les hopanes, ce sont le 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-norhopane (H29) et le 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-hopane (H30) qui ont été utilisés dans cette représentation, en raison de leur prédominance à la fois dans les études faites à l'émission et dans les profils d'hopanes observés en atmosphère ambiante.

**Figure 113 : (Page suivante) Evolutions des rapports moyens Benzo(ghi)perylene/EC en fonction du rapport Indenopyrene/EC pour chaque campagne et chaque site (nb C2=C2b)**



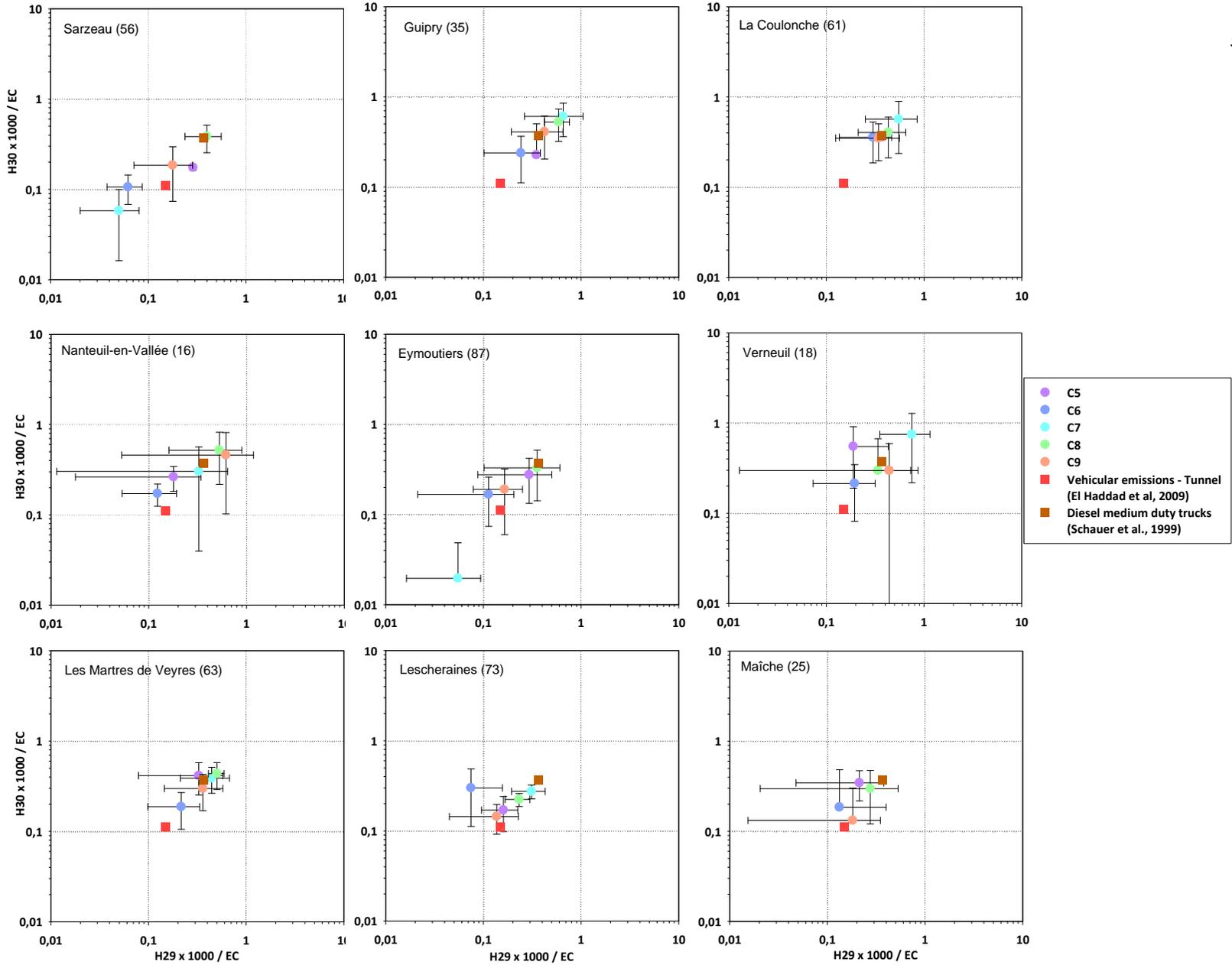


Figure 114 : Evolution des rapports H30/EC en fonction de H29/EC pour chaque site et pour les campagnes hivernales (nb C2=C2b)

Les valeurs des rapports H29/EC et H30/EC observés en atmosphère ambiante sont dépendantes à la fois de la présence de sources supplémentaires d'émission de l'EC mais également des conditions d'évolution chimique des hopanes. En effet, la réactivité de ces composés a récemment été mise en évidence dans le cadre du projet FORMES dans des situations photochimiques estivales (El Haddad et al., 2011).

Les valeurs moyennes obtenues pour chacune des campagnes hivernales sont confrontées à deux points de référence issus de la littérature, caractérisant les émissions véhiculaires représentatives du parc automobile français VL (El Haddad et al., 2009) et de véhicules utilitaires moyens de motorisation de type diesel (Schauer et al., 1999). Sur tous les sites, l'ensemble des points se situe dans une zone relativement proche des points de référence. Ceci met en évidence l'importance de la source véhiculaire sur les concentrations en EC (cf Figure 114) même pour ces périodes hivernales et des sites potentiellement fortement impactés par la combustion du bois. Les sites de Guipry, La Coulonche, Les Martres de Veyre, Lescheraines, Maiche et dans une moindre mesure Eymoutiers se caractérisent par des nuages de points relativement concentrés, illustrant l'influence de phénomènes de sources similaires au cours des cinq campagnes. En revanche, les sites de Sarzeau, Nanteuil, et Verneuil montrent des évolutions plus marquées entre les différentes campagnes. Elles sont de plus associées à des dispersions plus importantes des valeurs journalières dont une partie peut être attribuée aux incertitudes de mesure des concentrations de ces traceurs proches des limites de détection. Ces évolutions peuvent cependant masquer des épisodes ponctuels sur ces sites, ce qui nécessiterait une exploitation plus approfondie.

#### ***Etude des sources par approche monotracteur : les points essentiels***

Une première voie pour l'estimation de l'apport aux PM<sub>10</sub> des plus principales sources d'émissions primaires impactant les sites étudiés a été appliquée à l'ensemble des prélèvements réalisés. Cette voie est très similaire à celle utilisée dans le dispositif national CARA, mais avec quelques améliorations. Notamment, l'estimation de la fraction marine prend en compte l'ensemble des ions majeurs issus de cette source et tient compte également de la volatilisation du chlore. On aboutit à des % moyens en masse de contribution de cette source aux PM qui évoluent fortement entre des valeurs cotières proches de 20% pour devenir < 5 % pour des sites plus continentaux. De plus, l'estimation de la fraction crustale est réalisée en utilisant le titane comme matériel de référence, ce qui est très certainement plus pertinent que l'utilisation du calcium soluble. Les contributions de cette source aux PM estimées indiquent une contribution moyenne variant entre 10 et 20% de la masse des PM ajustées selon les sites. La contribution de la combustion de la biomasse est classiquement estimée en utilisant les concentrations en lévoglucosan mesurées. On montre que cette source contribue, via la matière carbonée, en moyenne selon les sites entre 7-8 et 40% de la masse des PM<sub>10</sub> ajustées. Une estimation des contributions des émissions véhiculaires directes est également proposée à partir des concentrations en carbone élémentaire. A partir des estimations réalisées à l'aide de cette approche, cette source ne représente qu'un faible % des PM<sub>10</sub> (< 8 % pour les sites les plus influencés), mais amène la plus grande part du carbone élémentaire. Les déterminations des fractions attribuées aux sources « biomasse » et « véhiculaires directes » sont cohérentes avec certains rapports inter élémentaires caractéristiques pour les HAP, indicateurs des sources de combustion ou les hopanes, traceurs des émissions véhiculaires directes.

## 6.2 Détermination des sources par analyse CMB

### 6.2.1 Principe du CMB

La méthodologie CMB (Chemical Mass Balance) permet de déterminer statistiquement et quantitativement les contributions des sources primaires de PM sur un site récepteur. Cette méthode, développée par l'US-EPA (United States Environmental Protection Agency), repose sur une approche statistique résolvant de manière itérative des équations de bilan de matière. Son application à la matière organique particulaire proposée par Schauer et al. (1996) est utilisée fréquemment de par le monde et constitue une méthode de référence pour l'US EPA.

La méthode CMB consiste à décrire la concentration des constituants d'un échantillon ambiant donné comme une combinaison linéaire des compositions chimiques relatives des sources. Ainsi la concentration d'une espèce chimique  $i$  analysée sur le site récepteur  $k$  ( $C_{ik}$ ) peut être exprimée par la formule suivante :

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

avec  $s_{jk}$  : concentration observée sur le site  $k$  et originaire de la source  $j$  ( $s_{jk}/OC$  représente alors la contribution relative de la source  $j$  à l'OC mesurée sur le site  $k$ ),  
 $a_{ij}$  : concentration relative du composé  $i$  dans les émissions de la source  $j$ ,  
 $f_{ijk}$  : coefficient de fractionnement qui caractérise les modifications de  $a_{ij}$  au cours du transport de la source  $j$  vers le site  $k$  (le coefficient de fractionnement prend en compte l'appauvrissement du constituant  $i$  engendré par des processus tels les transformations chimiques ou l'équilibre gaz/particules. Il peut également être utilisé pour expliciter l'enrichissement en constituant  $i$  dû à des processus de formation ou de condensation. En pratique les  $f_{ijk}$  ne sont pas connus. Le système d'équations (1) doit alors être résolu à l'aide de composés très faiblement réactifs et purement en phase particulaire pour lesquels  $f_{ijk}$  est égal à 1).

Il est donc possible de déterminer les contributions des sources primaires ( $s_{jk}$ ) connaissant les concentrations ( $C_{ik}$ ) mesurées sur le site d'étude et les profils à l'émission ( $a_{ij}$ ) déterminées à partir de données spécifiques sur les sources. Concrètement, le système d'équations ci-dessus peut être résolu à l'aide du logiciel CMB8.2 (US EPA), utilisant l'approche par variance effective (EV).

Appliquée à la matière organique cette approche repose donc sur la conservation des ratios marqueurs/ $OC_j$  entre le site d'émission et le site récepteur, et donc, par extension, sur la conservation du carbone. Ainsi l'AOS (Aérosol Organique Secondaire) ne peut être déconvolué directement et correspondra alors à une partie de la fraction de l'OC non attribuée aux sources primaires. L'utilisation des données d'espèces inorganiques disponibles dans les profils chimiques des sources permet ensuite d'atteindre la reconstitution de la concentration massique en PM, en considérant de plus d'autres sources non émettrices de matière carbonée (émissions crustales, émissions marines, parts secondaires du sulfate, nitrate et ammonium). Cette reconstitution de la masse de PM peut ensuite être comparée à la mesure de PM effectuée sur le site d'étude. Bien qu'elle nécessite des techniques analytiques avancées, cette méthodologie est relativement aisée à mettre en œuvre puisqu'elle ne requiert en entrée ni cadastre d'émissions, ni données météorologiques.

La validité statistique de la résolution repose sur les hypothèses que (1) les profils à l'émission des sources sont connus et constants avec le temps, (2) les espèces chimiques utilisées sont inertes chimiquement, (3) toutes les sources significatives sont incluses, (4) le nombre de sources ne dépasse pas le nombre d'espèces chimiques, (5) les facteurs d'émissions sont linéairement indépendants d'une source à l'autre et (6) les incertitudes de mesure sont aléatoires, non corrélées et distribuées normalement. Pour chaque estimation, le CMB évalue les performances statistiques (R-square, Chi-

square, T-test) d'estimation des concentrations en traceurs et de contribution des sources au carbone organique. Nous avons fixé comme limite de validité des estimations les valeurs statistiques suivantes : le R-square doit être compris entre 0,8 et 1 et le Chi-square doit être compris entre 0 et 4 (l'évaluation statistique est la meilleure lorsque le Chi-square est le plus petit possible). Lorsque le CMB n'arrive pas à résoudre le système d'équations, aucune source n'est attribuée et aucun résultat n'est donné pour l'échantillon considéré.

Les choix des marqueurs organiques ainsi que ceux des profils de sources constituent une étape importante dans l'application de la méthode CMB. L'approche CMB nécessite donc de disposer de profils chimiques de sources d'émissions ainsi que des concentrations atmosphériques de marqueurs chimiques de ces sources. Cette approche a donc pu être utilisée dans le cadre du projet Particul'Air pour les campagnes C5 à C9 pour lesquelles une caractérisation plus large de la matière organique a pu être entreprise.

### 6.2.2 Choix des traceurs et des profils de sources

L'application de la méthode CMB à la reconstitution de la masse des PM pour les sites du programme Particul'Air s'est appuyée fortement sur la méthodologie développée dans le cadre du programme national PRIMEQUAL-FORMES (Fraction Organique de l'Aérosol, Méthodologie d'Estimation des Sources). Plus particulièrement la démarche mise en œuvre en janvier 2009 pour l'étude des sources de particules en période hivernale sur le site de fond urbain de Grenoble a servi de base de travail pour le choix à la fois des traceurs de sources et des profils d'émission.

Les traceurs utilisés dans l'approche CMB pour la reconstitution de la masse des PM doivent être spécifiques des sources ou groupe de sources considéré(es) (par exemple : combustion). Ils doivent également présenter une bonne stabilité vis-à-vis de la réactivité atmosphérique et être non volatils. Une dizaine de composés constitutifs de la matière organiques des PM ont été retenus dans cette étude :

- le levoglucosan, émis lors de la combustion de cellulose, et donc traceur majeur de la combustion de biomasse,
- trois composés de la famille des hopanes parmi les plus abondants dans l'atmosphère et traceurs des émissions véhiculaires : le 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-Norhopane, le 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-Hopane et le 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-22S-Homohopane,
- le carbone élémentaire et trois HAP (Benzo(e)pyrene, le Benzo(ghi)perylene et l'Indenopyrene) permettant de mieux contraindre les différentes sources de combustion,
- cinq n-alcane (du n-Heptacosane C27 au n-Hentriacontane C31) permettant de discriminer les émissions biogéniques primaires par abrasion des cires végétales et remise en suspension des débris végétaux.

Le choix des profils de sources constitue une étape importante dans la méthodologie CMB. Ces profils doivent être représentatifs des émissions présentes sur le site étudié. Ce choix est largement discuté dans le rapport du programme FORMES. Il s'appuie à la fois sur des données de la littérature utilisées dans les études de sources en site récepteur les plus récentes et les plus robustes menées de par le monde ainsi que sur des données générées dans les laboratoires partenaires afin d'améliorer la représentativité de certaines sources. Les profils chimiques d'émissions retenus et permettant de prendre en compte les principales sources primaires de particules en saison hivernale sont les suivantes :

- la combustion de bois dur (Fine et al., 2004),
- les émissions véhiculaires directes en tunnel (El Haddad et al., 2009),
- la combustion de gaz naturel (Rogge et al., 1993b),
- les émissions des détritrus de végétaux sans combustion (Rogge et al., 1993a).

La méthodologie CMB associée à une base de données très large à l'image de celle obtenue dans le cadre du programme Particul'Air ouvre la possibilité de compléter et d'affiner l'étude des contributions des sources de PM par l'obtention de nouveaux profils d'émission. L'établissement de nouveaux profils représentatifs des émissions en France, comme cela a été le cas pour les émissions véhiculaires (El Haddad et al, 2009), et la caractérisation d'autres sources (émissions secondaire liées au transport, combustion de fioul...) constituent l'une des actions menées actuellement dans les laboratoires partenaires du programme Particul'Air. Ainsi, la base de données acquise au cours de ces campagnes pourrait être retraitée dans le futur à partir de ces nouveaux profils, afin d'affiner ou de compléter l'étude des contributions des sources de PM.

### 6.2.3 Application du CMB aux sites Particul'Air

L'utilisation de l'approche CMB dans le cadre du programme Particul'Air devait répondre à la volonté d'évaluer quantitativement un panel de sources plus large que celles visées initialement par le projet Particul'Air. Le jeu de données obtenu au cours des cinq dernières campagnes constituait également une opportunité majeure pour évaluer la possibilité d'extension à des environnements ruraux de la méthodologie de quantification des contributions des sources développées dans le cadre du programme FORMES.

La totalité des données journalières disponibles a été intégrée au modèle CMB. Le détail des résultats journaliers des reconstitutions des PM obtenues par campagne et par site est présenté en Annexe 22 et les moyennes par site pour chacune des campagnes avec les Figure 115, Figure 116, et Figure 117. Le nombre d'échantillons qui a pu faire l'objet d'une reconstitution de la masse des PM par la méthodologie CMB est globalement satisfaisant sur les sites Particul'Air (Tableau 16). Les échantillons exclus correspondent au cas où le modèle CMB ne peut atteindre une déconvolution des sources ou pour lesquels les performances statistiques du modèle sont mauvaises. Le cas particulier de Nanteuil en Vallée lors de la campagne C7 où aucune reconstitution n'a pu être réalisée est à relier à des niveaux de concentration très faibles observés pour les traceurs n-alcanes utilisés.

Le rapport entre la concentration en PM reconstituée et la concentration de  $PM_{10}$  mesurées (PMR/PMM) sur le site d'étude peut constituer un indicateur du niveau de performance de la méthodologie CMB. Les moyennes de ces rapports par site et pour chacune des campagnes sont présentées dans le Tableau 17. Les niveaux de reconstitution les plus bas concernent essentiellement les sites bretons où les valeurs de rapports PMR/PMM n'excèdent pas 0,5 et sont relativement proches pour les 5 campagnes de prélèvement. Ce comportement peut révéler une inadéquation de la méthodologie utilisée avec la spécificité de ces sites d'étude influencés par des atmosphères marines notamment en terme de profils de sources utilisés. Il peut être induit également par l'erreur associée à l'incertitude de la méthode de correction des PM mesurés comme précédemment mis en avant lors de l'étude des bilans de masse (Chapitre V.3.5).

	Sarzeau (56)	Guipry (35)	La Coulonche (61)	Nanteuil-en-V. (16)	Eymoutiers (87)	Verneuil (18)	Les Martres de Veyre (63)	Lescheraines (73)	Maïche (25)
<b>C5</b>	100% (2)	100% (2)	100% (2)	100% (7)	100% (6)	83% (6)	83% (6)	71% (7)	86% (7)
<b>C6</b>	100% (7)	86% (7)	86% (7)	100% (6)	100% (7)	86% (7)	86% (7)	67% (3)	57% (7)
<b>C7</b>	100% (7)	100% (7)	100% (2)	0% (6)	67% (6)	71% (7)	100% (7)	100% (7)	83% (6)
<b>C8</b>	100% (7)	100% (7)	86% (7)	83% (6)	71% (7)	86% (7)	100% (7)	100% (7)	83% (6)
<b>C9</b>	100% (7)	100% (7)	100% (2)	71% (7)	100% (6)	71% (7)	100% (7)	100% (7)	86% (7)

**Tableau 16 : Capacité de reconstitution des PM10 obtenu par le modèle CMB (logiciel CMB8.2 de l'US EPA) sur l'ensemble des sites durant les 5 campagnes hivernales. La valeur entre parenthèses représente le nombre d'échantillon disponible.**

A l'opposé, les plus fortes valeurs du rapport PMR/PM<sub>M</sub> sont observées sur les sites d'Eymoutiers et de Lescheraines. Ces surestimations apportées par l'approche CMB vis-à-vis de la valeur mesurée sont très souvent associées à des contributions importantes de la combustion de biomasse au carbone organique (Figure 115, Figure 116, Figure 117). Ces écarts pourraient traduire des spécificités locales dans les profils d'émission de ce type de source comme cela a déjà été observé sur d'autres sites d'étude hors du programme Particul'Air (Piot, 2011).

	Sarzeau (56)	Guipry (35)	La Coulonche (61)	Nanteuil-en-V. (16)	Eymoutiers (87)	Verneuil (18)	Les Martres de Veyre (63)	Lescheraines (73)	Maïche (25)
<b>C5</b>	0,3	0,4	0,5	1	1,6	0,9	0,9	1,7	0,5
<b>C6</b>	0,3	0,3	0,9	0,6	0,4	1	0,6	2,9	0,5
<b>C7</b>	0,3	0,4	1	n.d.	0,8	0,9	1	0,8	0,6
<b>C8</b>	0,5	0,5	1,2	0,7	0,8	1	0,9	1,4	0,7
<b>C9</b>	0,4	0,5	n.d.	0,7	1,1	1,4	1,3	1,2	0,9

**Tableau 17: Rapport entre la masse moyenne de PM reconstituée et la masse moyenne de PM mesurée pour l'ensemble des sites durant les campagnes hivernales. (n. d. : non déterminée)**

Sur la base des masses de PM reconstituées, les contributions moyennes des sources sont présentées sur les trois figures suivantes (Figure 115, Figure 116, Figure 117) pour chacune des campagnes hivernales. Les contributions des sources étudiées dans le CMB sont relativement variables suivant les campagnes. Les sources primaires anthropiques telles que la combustion de biomasse et les émissions véhiculaires directes peuvent contribuer assez fortement aux niveaux de concentration des PM. Sur l'ensemble des sites et des campagnes, la contribution de la source « combustion de biomasse » évolue entre 2 et 90%. Les sites qui enregistrent les contributions les plus fortes sont Lescheraines et Eymoutiers. Les contributions les plus faibles sont observées sur les sites de type MERA ou IV<sup>ème</sup> Directive Fille (Guipry, la Coulonche et Verneuil).

Les émissions véhiculaires directes représentent jusqu'à près de 20% de la masse des PM reconstituée, valeurs atteintes sur la plupart des sites à l'exception de Nanteuil en Vallée, Eymoutiers et Guipry. Pour ces sites les contributions moyennes les plus importantes sont légèrement supérieures à 10%. Hormis pour les sites bretons, les contributions les plus fortes de ces sources anthropiques sont généralement obtenues pour les concentrations de  $PM_{10}$  les plus élevées observées dans ces environnements ruraux.

Les sources naturelles présentes dans la méthodologie CMB participent également de façon assez marquante sur certains épisodes. Ainsi, la campagne C6 se caractérise par une contribution de la source marine visible sur l'ensemble des sites à l'exclusion de Lescheraines (Figure 115). Cette contribution évolue de près de 50% sur le site de Sarzeau à 3% sur le site de Maiche. L'influence de cette source est de plus visible sur toutes les campagnes pour les sites les plus à l'est du domaine d'étude Particul'Air. Sur cette même période, les contributions de la source crustale sont quant à elles relativement faibles, et comprises entre 1 et 8%. Il est à noter ici que dans la méthodologie CMB, cette fraction est déterminée sur la base des concentrations en calcium soluble (non marin) en l'absence de données journalières concernant les métaux. Cette part peut donc être légèrement sous-estimée pour ces campagnes hivernales au regard des conclusions mis en avant sur l'estimation de la contribution crustale par l'approche monotracteur (Chapitre VI.1.2). Cependant, l'influence de la source crustale demeure relativement similaire entre les différentes campagnes hivernales. Les sources naturelles de la composante organique représentées par « les débris organiques végétaux » demeurent quant à elles très minoritaires sur ces campagnes hivernales et leur contribution n'excèdent pas 4%.

La fraction secondaire ionique de l'aérosol représentée dans la méthodologie CMB par le sulfate, le nitrate et l'ammonium secondaire peut contribuer significativement à la masse des PM. Cette contribution est particulièrement importante au cours de la campagne C8 puisque comprise entre 40 et 50% sur l'ensemble des sites, à l'exception de Lescheraines (Figure 116). De façon générale, si l'amplitude de cette contribution varie entre les campagnes, on observe toutefois une part de cette fraction secondaire assez homogène sur la plupart des sites au cours des mêmes périodes. Ceci peut traduire l'influence du fond régional sur la masse des PM en milieu rural. Mis à part le cas particulier de Sarzeau lors de la campagne C5, seul le site de Lescheraines se démarque par des valeurs de contributions systématiquement plus faibles que celles vues sur les autres sites, pour une campagne donnée. Pour ce site, les concentrations des  $PM_{10}$  semblent donc plus gouvernées par les émissions primaires (et donc relativement locales).

Enfin, la méthodologie CMB fait apparaître une contribution issue de sources indéterminées pour la fraction organique. Une partie de cette matière organique non attribuée peut représenter la part de l'aérosol organique secondaire. Elle peut également avoir pour origine l'influence de sources primaires supplémentaires et non identifiées dans les données sources du CMB. Cette part de MO indéterminée et assez importante et peut représenter jusqu'à 50% des  $PM_{10}$ . Même si les amplitudes sont différentes, on observe une certaine homogénéité de cette part indéterminée sur l'ensemble des sites durant les campagnes C6, C7, C8 et C9, à l'exclusion de Lescheraines et, dans une moindre mesure, Eymoutiers. Ceci pourrait conforter l'hypothèse du caractère secondaire de cette fraction organique issue du fond régional à grande échelle et qui affecte moins ces deux derniers sites. En revanche, les comportements sont beaucoup plus différenciés entre les sites pour la première campagne (C5).

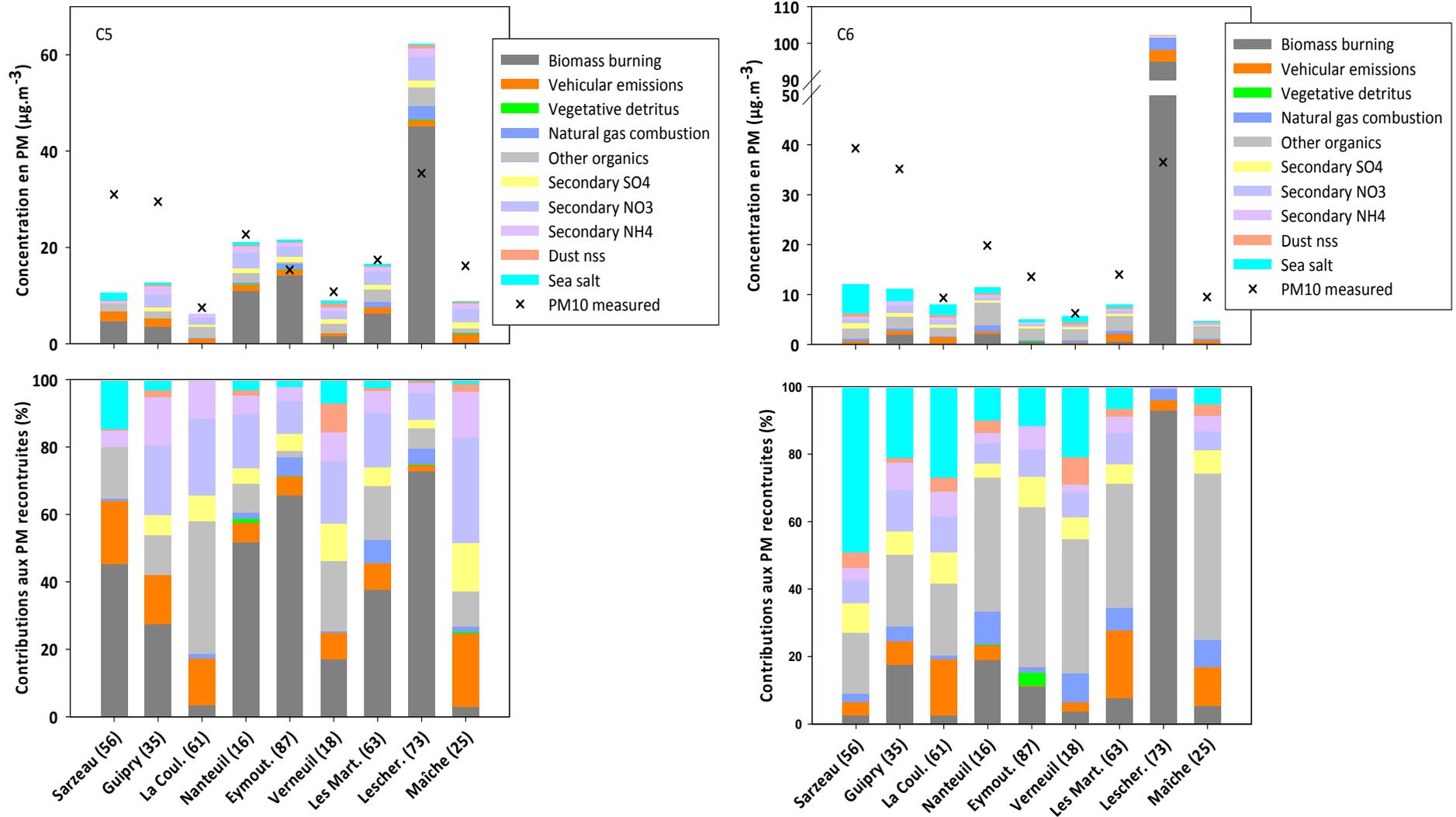


Figure 115 : Contributions moyennes des sources à la masse des PM10 pour les campagnes C5 et C6

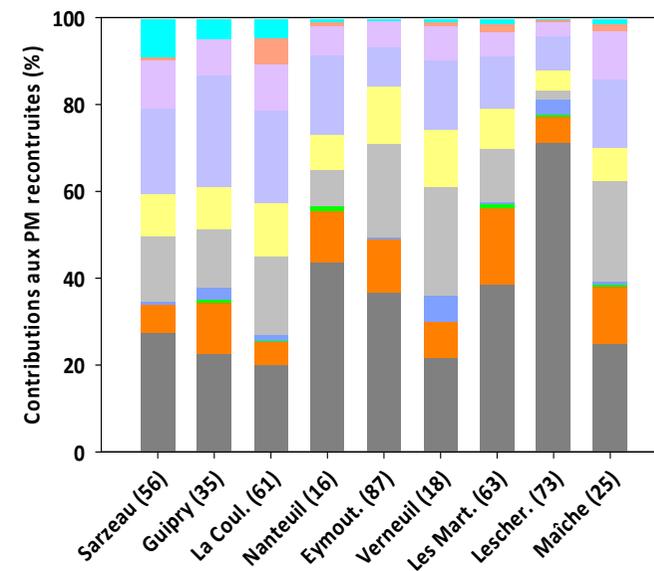
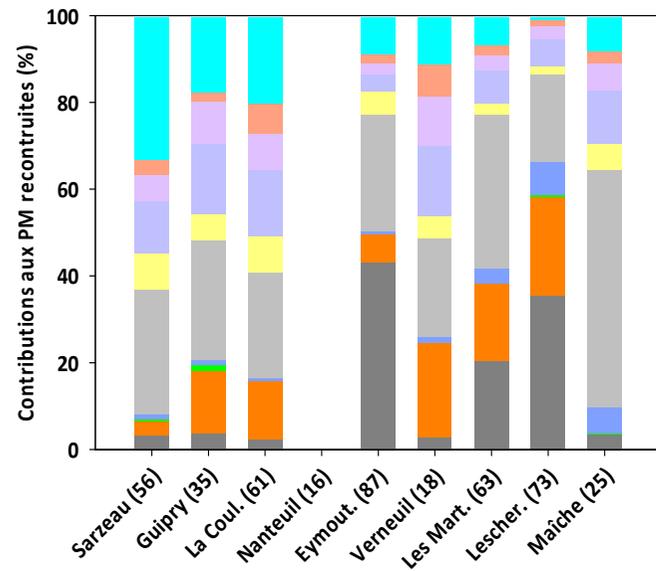
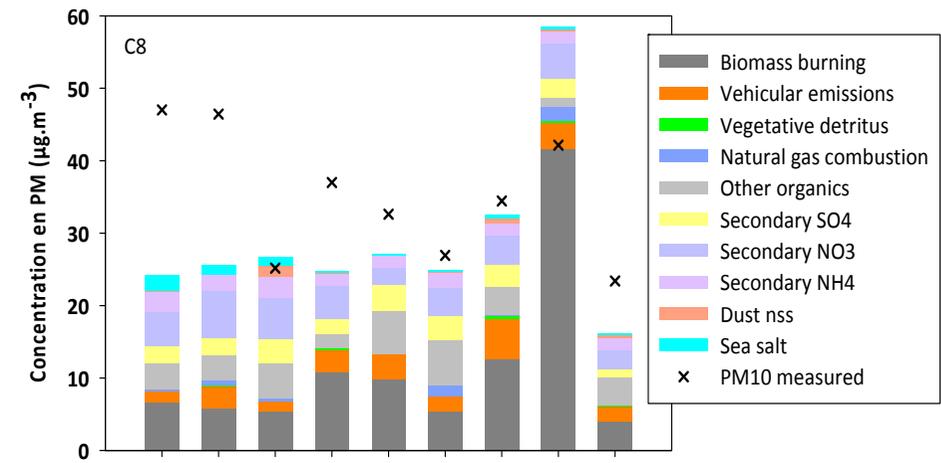
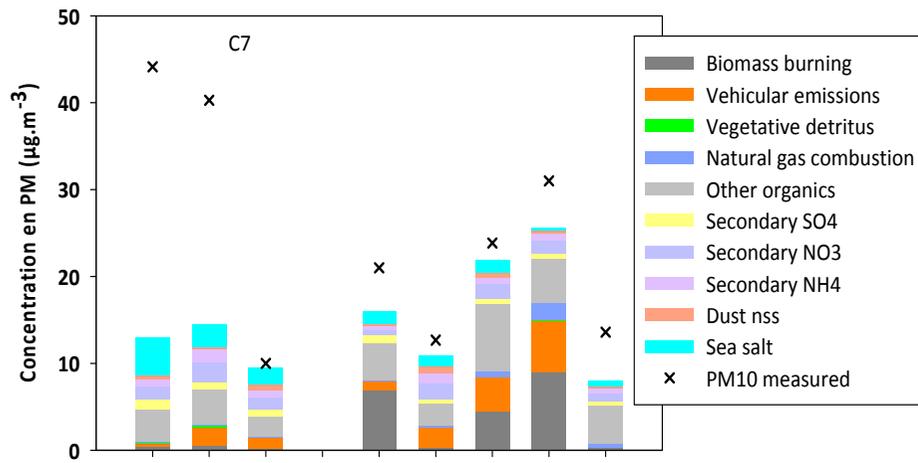


Figure 116 : Contributions moyennes des sources à la masse des PM10 pour les campagnes C7 et C8

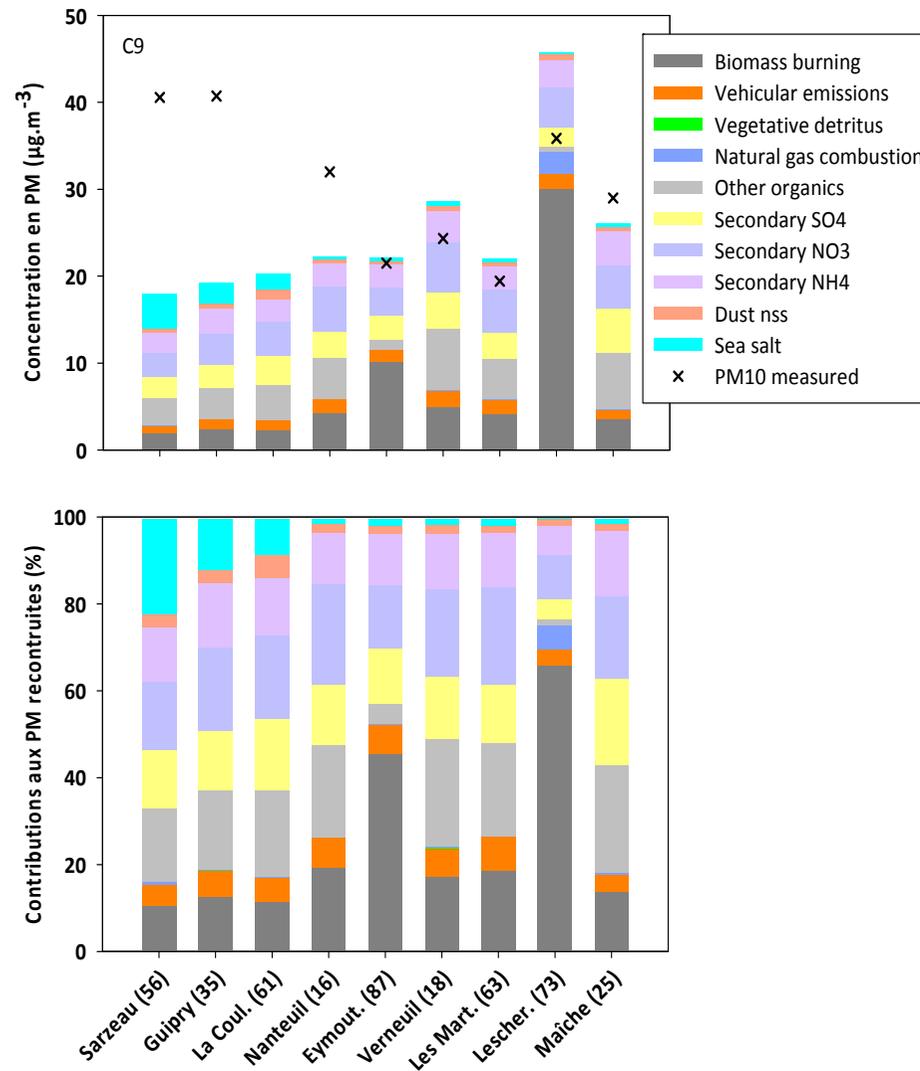


Figure 117 : Contributions moyennes des sources à la masse des PM10 pour la campagne C9

Des développements ultérieurs de cette approche CMB pourront être entrepris afin d'améliorer l'identification de la fraction organique par l'introduction de profils de sources supplémentaires entre autres en prenant en compte les spécificités des environnements de chacun des sites, si nos équipes peuvent disposer des moyens pour déterminer les profils chimiques de sources primaires supplémentaires. Il ne semble cependant pas possible avec cette approche d'aboutir à une méthodologie qui puisse systématiquement prendre en compte des petits émetteurs spécifiques sur tel ou tel site, qui peuvent pourtant avoir une importance fondamentale sur la qualité de l'air en champ proche. Comprendre ces systèmes reste encore du domaine de l'étude très spécifique, avec des outils comme il en est présenté dans le chapitre suivant.

### **Détermination des sources par analyse CMB : les points essentiels**

Une méthodologie de détermination des sources par approche CMB (« Chemical Mass Balance ») a été appliquée aux échantillons des 5 dernières campagnes. Cette méthodologie est plus élaborée que celle par approche monotracteur, car elle prend en compte plus de contraintes dans les calculs des contributions des sources. Le taux de reconstitutions des PM par cette méthode sur les sites Particul'Air est globalement satisfaisant. La principale limite de l'utilisation du modèle CMB identifiée sur des sites ruraux pouvant être des niveaux de concentrations trop faible pour certains traceurs de sources. La comparaison des résultats obtenus par les approches CMB et monotracteur montre cependant une bonne corrélation entre les deux méthodes. En particulier, les sources liées aux émissions véhiculaires et à la combustion de biomasse participent fortement à l'apport de matière organique. Le rôle accru des émissions véhiculaires sur les concentrations en carbone élémentaire a été mis en évidence et ce, même en période hivernale. Cette source représente jusqu'à près de 20% de la masse des PM reconstituée, valeurs atteintes sur la plupart des sites à l'exception de Nanteuil en Vallée, Eymoutiers et Guipry. Pour ces sites les contributions moyennes les plus importantes sont légèrement supérieures à 10%. La combustion de biomasse influence très fortement la charge en matière organique mais avec des amplitudes assez variables suivant les sites. Si sa contribution est relativement faible sur les campagnes estivales, elle peut rapidement augmenter dès les saisons intermédiaires et hivernales. Pour cette dernière période, la part de la combustion de biomasse évolue entre 2 et 90% de la masse des PM. Les sites les plus impactés par cette source sont Lescheraines et Eymoutiers. Les contributions les plus faibles sont quant à elle observées sur les sites de type MERA ou IV<sup>ème</sup> Directive Fille. L'étude spécifique « CMB » réalisée lors des campagnes hivernales fait de plus apparaître une part secondaire de l'aérosol également particulièrement importante sur la majorité des sites étudiés (jusqu'à plus de 50% de la masse des PM). L'hypothèse de l'influence majeure du fond régional à grande échelle sur les taux de particules observés sur les sites ruraux semble donc être confirmée par cette observation. L'approche CMB fait de plus apparaître une contribution importante à la fraction organique issue de sources indéterminées. Si une partie de cette matière organique peut être associée à l'aérosol organique secondaire, elle peut également avoir pour origine des sources primaires supplémentaires non prises en compte dans la méthodologie CMB. Des travaux ultérieurs sur l'acquisition de nouveaux profils d'émissions permettront d'affiner nos connaissances sur l'impact de ces sources à partir du même jeu de données

## VII. CONSIDERATIONS SUR DES EPISODES SPECIFIQUES

Dans cette section vont être présentées les exploitations tirées des données chimiques pour des épisodes spécifiques. Limités aux 5 dernières campagnes hivernales pour lesquelles l'analyse chimique de l'aérosol a été la plus complète, ces épisodes ont été choisis par les AASQA au regard de situations particulières rapportées dans le Tableau 18. Cette partie ne se veut pas exhaustive de la totalité des phénomènes qui se sont produits au cours de ces campagnes. Elle constitue plus une démonstration de la qualité de l'information qui réside dans l'étude de la composition chimique de l'aérosol à l'échelle moléculaire. L'exploitation a été conduite en confrontant les profils chimiques des différentes espèces obtenus pour le jour choisi, aux profils moyens déterminés à partir des données des autres jours de la campagne considérée. Nous avons aussi déterminé les rétrotrajectoires des masses d'air pour les campagnes concernées (cf Annexe 23). Les données journalières des espèces majoritaires sont disponibles dans l'Annexe 11. Les analyses CMB journalières sont disponibles à l'Annexe 22.

	C5	C6	C8	C9	Justification du choix des dates
<b>Sarzeau (56)</b>		Lundi 28/12/2009	Mardi 26/01/2010		Niveaux les plus élevés en éléments minéraux ou en HAP
<b>Guipry (35)</b>		Mardi 29/12/2009	Mardi 26/01/2010		Niveaux les plus élevés en éléments minéraux ou en HAP
<b>La Coulonche (61)</b>			Mardi 26/01/2010		Concentrations élevées pour plusieurs polluants et vents de Nord Ouest puis Nord Est
				Vendredi 05/02/2010	Concentrations faibles pour tous les polluants et vents de secteur Sud
<b>Nanteuil en V. (16)</b>		Samedi 26/12/2009			Part de matière organique et EC élevées
			Mercredi 27/01/2010		Pics de PM10 avec une part non déterminée importante
<b>Verneuil (18)</b>			Dimanche 24/01/2010		Concentrations maximales en HAP, lévoglucosan, et carbone organique
				Jeudi 11/02/2010	Concentrations en ammonium, oxalate, et PM les plus élevées
<b>Eymoutiers</b>	Dimanche 20/12/2009				Concentration maximale de la campagne en nitrate et ammonium et en OC
		Lundi 28/01/2010			Niveau le plus élevé de la campagne en PM, en éléments minéraux et en OC
<b>Les Martres de Veyre (63)</b>	Samedi 19/12/2009				Valeurs de PM10 et PM2.5 élevées, HAP faibles et température très basse (-7°C)
			Jeudi 28/01/2010		Valeurs de PM10 et PM2.5 élevées, HAP élevés, températures en baisse depuis le 26/01
<b>Lescheraines (73)</b>	Mardi 22/12/2009				Maximum journalier en BaP
		Dimanche 03/01/2010			Jour hors fonctionnement de l'activité industrielle

Maïche (25)		Mardi 26/01/2010	Jeudi 11/02/2010	Valeurs de PM10 et PM2.5 les plus élevées
-------------	--	---------------------	---------------------	---

**Tableau 18 : Récapitulation des dates choisies pour une étude spécifique**

NB : la date choisie pour le site de Lescheraines en campagne C6 est en fait pour des prélèvements supplémentaires qui ont été faits pour ce site, hors campagne « officielle » Particul’Air.

## 7.1 Situations sur le site de Lescheraines

Tout au long de ce rapport, le site de Lescheraines s’est souvent démarqué des autres sites à la fois par les conséquences de sa situation typologique représentative des vallées de Rhône-Alpes, mais également par les niveaux de concentrations de PM10, d’HAP, ou d’autres espèces chimiques. Ce site est de plus l’un des rares du programme Particul’Air à présenter une activité industrielle identifiée dans le cadastre de émissions. Les deux épisodes choisis concernent d’une part la journée (campagne C5) ou la concentration en B(a)P a été la plus importante (48 ng.m<sup>-3</sup>) et d’autre part une journée a priori sans activité industrielle (le dimanche 3/01/10, campagne C6). Pour ce site, c’est donc une étude comparative de ces deux situations qui est entreprise.

Au cours de la campagne C5, les concentrations journalières en PM10 se sont situées dans la gamme de 16-47 µg.m<sup>-3</sup>. Les premiers jours de la campagne ont été caractérisés par des concentrations relativement stables en PM10 et comprises entre 43 et 30 µg.m<sup>-3</sup> pour ensuite atteindre un maximum le 22/12. On observe ensuite des concentrations nettement plus basses pour les 2 derniers jours. Cette semaine se caractérise surtout par un épisode en concentration en HAP très important avec des maxima de 231 et 420 ng.m<sup>-3</sup> (avec des concentrations en B(a)P de 22 et 48 ng.m<sup>-3</sup>) atteints les 21 et 22/12. Les autres jours de la semaine, les concentrations en HAP totaux sont dans la gamme 14-58 ng.m<sup>-3</sup>. Les autres composés issus des sources de combustion (EC, Levoglucosan, méthoxyphénols, ...) évoluent de la même façon. Il est à noter que la journée de comparaison du dimanche 03/01/09 sans activité industrielle se caractérise pas des concentrations en PM10 et en HAP de respectivement de 20 µg.m<sup>-3</sup> et 59 ng.m<sup>-3</sup> (avec un niveau de B(a)P de 4 ng.m<sup>-3</sup>).

Le profil chimique moyen des PM10 sur la C5 hors épisode fait apparaître une contribution de la matière organique à la masse des PM10 de 52% (Figure 118). Au cours de la journée du 22/12, cette contribution croît très largement pour atteindre 63%. La part d’EC augmente également, alors que la fraction ionique est considérablement réduite. Cette évolution du profil chimique indique une influence accrue de sources de combustion sur la chimie des PM10. La journée de référence hors activité industrielle présente quant à elle un profil chimique des PM10 assez proche des profils moyens des campagnes C5 et C6.

Sur la base des composés quantifiés, la composition de la matière organique ne présente pas de modification majeure au cours de cet épisode du 22 décembre. La part de la matière organique identifiée représente 20% de l’OM le 22/12/09 et 13% en moyenne pour le reste de la semaine. Au cours de cette journée, on observe une contribution plus forte des familles chimiques issues de la combustion de biomasse (Tableau 19). Ce jour là, les monosaccharides anhydres représentent 173 mg.g<sup>-1</sup><sub>OM</sub> et les méthoxyphénols 9,3 mg.g<sup>-1</sup><sub>OM</sub>. Cet épisode est par contre marqué par une contribution beaucoup plus importante des HAP (14,1 mg.g<sup>-1</sup><sub>OM</sub>). L’influence des hopanes sur l’OM demeure quant à elle relativement constante. A l’opposé, la contribution de ces familles chimiques est nettement moins importante pour la journée du 03/01, mais avec seulement 6% de l’OM identifié.

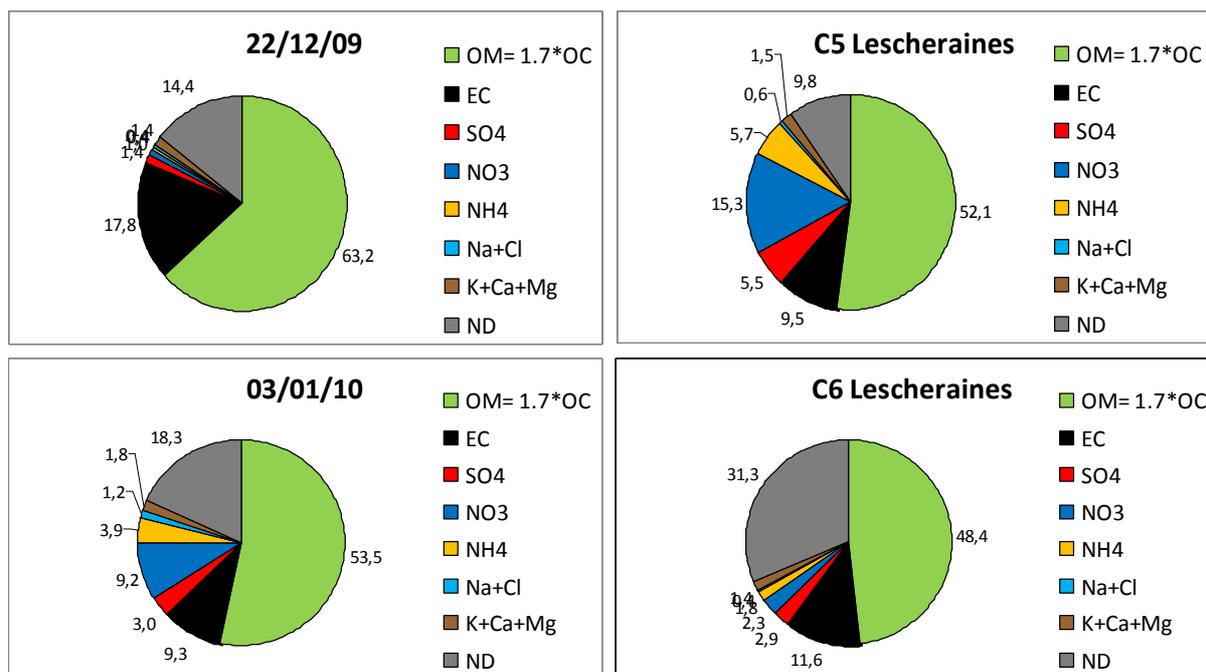


Figure 118 : Profils chimiques des PM10 à Lescheraines pour le 22/12/09 et le 03/01/10 et profils moyen hors ces deux journées pour les campagnes correspondantes

	Phtalates	Hopanes	HAP	Alcanes	Monosaccharides anhydres	Methoxy phénols	Acide oxalique
Lescheraines C5 hors épisode	3,8	0,1	4,1	1,7	114	3,2	6,0
Episode du 22/12/09	3,5	0,2	14,1	2,1	173	9,3	1,7
Lescheraines C6 hors épisode	3,4	0,1	3,6	2,4	197	8,7	5,6
Journée du 03/01/10	3,8	0,04	5,5	0,9	41	3,1	7,7

Tableau 19 : Part des familles chimiques identifiées à l'OM (en  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{OM}}$ )

La Figure 119 représente l'évolution des rapports B(ghi)P/EC en fonction du rapport IP/EC pour les campagnes C5 et C6 (pour la description de ces représentations, voir Chapitre VI.1.4.). L'ensemble des points forme un nuage très proche du point représentatif de la combustion du bois, confirmant l'importance de cette source sur la concentration en HAP. Toutefois, l'éloignement relatif des points correspondants aux deux journées les plus fortes en HAP (21 et 22/12/2009) pourrait indiquer l'influence d'une source supplémentaire.

A ce stade de l'exploitation, l'influence de l'activité industrielle ne peut être mise en évidence par l'étude de ces deux journées. Toutefois, l'analyse des chromatogrammes a permis d'identifier la présence d'un composé (le N-butyl-benzène sulfonamide) de type plastifiant sur la majorité des échantillons des campagnes C5 et C6, mais qui n'apparaît cependant pas au cours des 2 journées du 22/12 et du 03/01. Bien qu'il n'ait pas fait l'objet d'une quantification, l'amplitude du signal de ce composé est relativement plus importante pour la première campagne et est minimale les jours de

week-end. Ce composé a également parfois été observé sur d'autres sites, mais à des amplitudes beaucoup plus faibles et de façon très épisodique. Cette première observation nécessiterait d'être confirmée par des mesures supplémentaires afin de confirmer l'adéquation de notre protocole analytique avec la mesure d'un tel composé. Elle pourrait constituer une possibilité de traçage d'une activité industrielle.

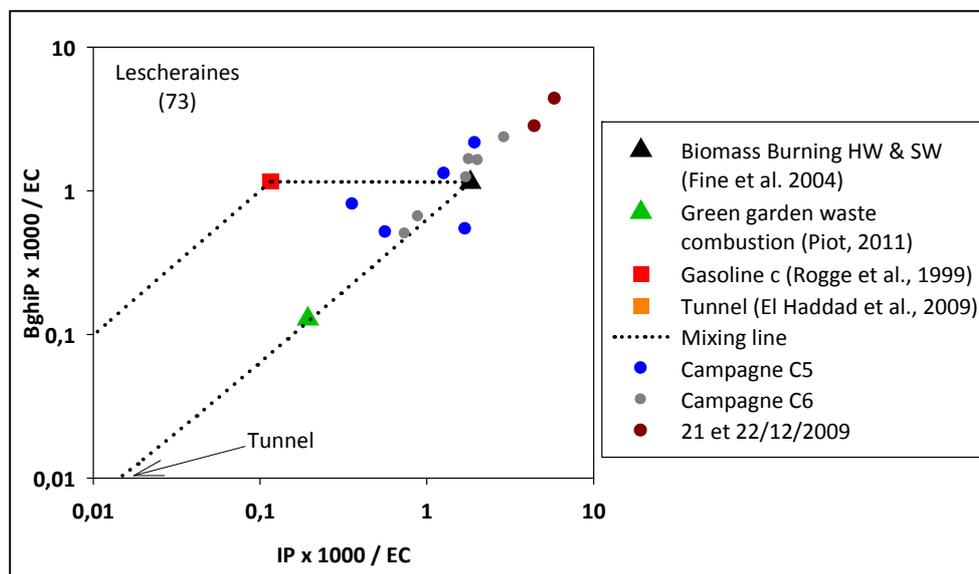


Figure 119 : Evolutions des rapports B(ghi)P/EC en fonction du rapport IP/EC pour la C5 et la C6 et l'épisode du 22/12/2010

## 7.2 Campagne C5 : Episode « nitrate d'ammonium » Les Martres de Veyres (63) et Eymoutiers (87)

Le 19/12/09, le site des Martres de Veyres a enregistré un épisode de concentrations en PM10 avec une moyenne journalière de  $34 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Les concentrations des espèces majeures (nitrate, sulfate, ammonium, OC et EC) suivent des évolutions de concentrations identiques au cours de cet épisode (cf annexe 11). Cette journée est également caractérisée par les concentrations maximales en traceurs de combustion présents avec  $1,3 \mu\text{g.m}^{-3}$  de lévoglucosan et  $14 \text{ng.m}^{-3}$  de concentrations totales en HAP. Seuls les hopanes présentent une évolution opposée et voient leurs concentrations totale diminuer et passer de  $3,7$  à  $1,2 \text{ng.m}^{-3}$  entre le 18 et le 19/12. Le site d'Eymoutiers enregistre une situation assez comparable. Les premiers jours de la campagne sont caractérisés par les concentrations journalières maximales en PM10 évoluant entre  $21$  et  $32 \mu\text{g.m}^{-3}$  (maximum atteint le 19 décembre). Le reste de la semaine les concentrations journalières en PM10 restent proches de  $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Le 20 décembre, jour de l'épisode retenu sur ce site, les concentrations sont maximales à la fois pour l'OC, l'EC, le nitrate, l'ammonium et le sulfate. Cette journée correspond également à la concentration la plus élevée en Levoglucosan ( $2,8 \mu\text{g.m}^{-3}$ ), en hopane ( $2,1 \text{ng.m}^{-3}$ ) ainsi qu'à la deuxième concentration la plus forte de la semaine en HAP ( $36 \text{ng.m}^{-3}$ ).

Pour les 2 sites la comparaison des profils chimiques de PM10 obtenus lors de la journée avec le profil moyen hors épisode fait apparaître surtout une augmentation de la part de nitrate et d'ammonium, et dans une moindre mesure du sulfate. Les deux sites se distinguent en revanche par l'évolution de la contribution de la matière organique demeurant quasi identique sur le site Auvergnat (Figure 120) et augmentant sur le site Limousin (Figure 121). Il est à noter que pour ce dernier site pour la journée du 20 décembre, le bilan chimique massique est supérieur à la moyenne journalière en PM10 mesurée ( $21 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) expliquant l'absence de fraction indéterminée. Devant la

cohérence de l'évolution des concentrations des espèces chimiques, on ne peut exclure ici un problème sur la valeur des PM10 ou une inversion avec les données du 19 décembre correspondant au maximum du pic de concentration en particule.

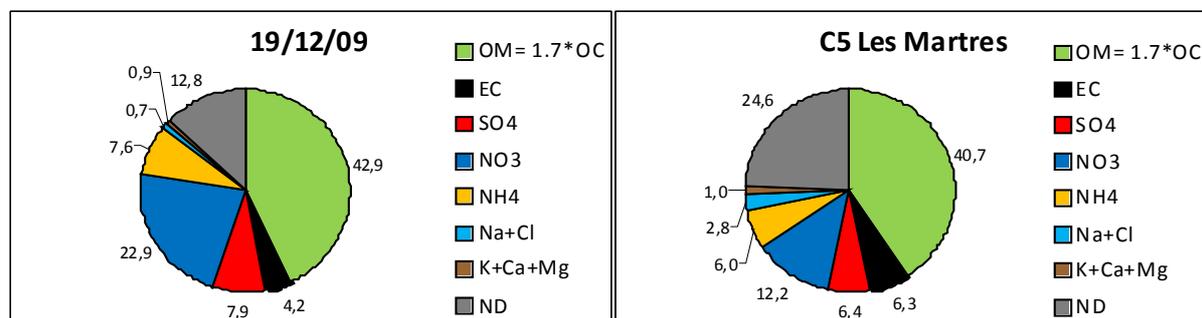


Figure 120 : Profil chimique des PM10 du 19/12/2009 aux Martres de Veyres et profil chimique moyen hors épisode

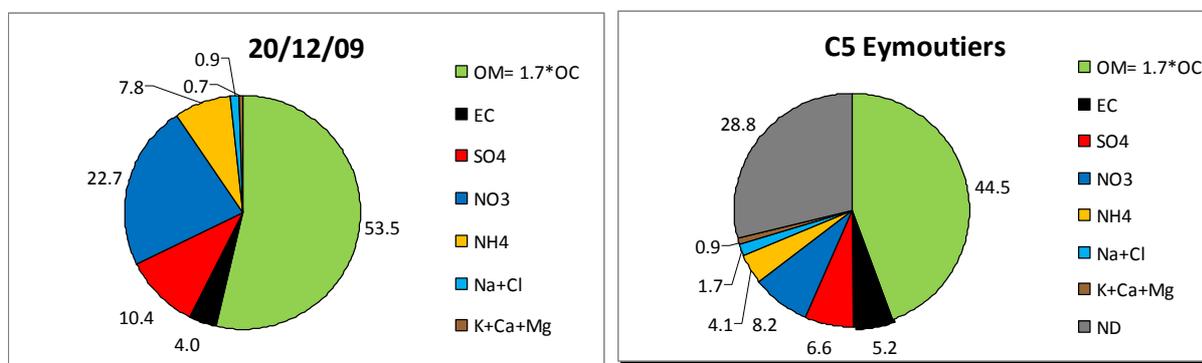


Figure 121 : Profil chimique du 20/12/2009 à Eymoutiers et profil chimique moyen des PM10 hors épisode

Si cet épisode de concentrations en PM10 peut donc être attribué en partie à un apport de nitrate d'ammonium sur les deux sites, on observe toutefois une modification importante de la composition de la matière organique (cf Figure 122). En effet, la contribution à l'OM des traceurs de la combustion du bois augmente fortement avec une contribution maximale de  $95 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$  des monosaccharides anhydres (valeur moyenne hors épisode de  $31 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$ ) sur le site des Martres de Veyres. A Eymoutiers cette fraction évolue de  $115 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$  en moyenne à  $155 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$  le jour de l'épisode. De même, la contribution de l'oxalate décroît fortement, constituant un indicateur de l'influence plus grande de sources primaires ce jour là. Ce comportement, associé soit à la baisse de concentration des Hopanes pour le site Auvergnat, soit à son augmentation sur le site Limousin peut indiquer une modification de l'influence relative des 2 sources principales de combustion (combustion de biomasse et source véhiculaire) sur ces deux sites. Toutefois, la période du 18 au 20/12/09, quasiment la plus froide de l'ensemble des campagnes Particul'Air avec des températures avoisinant  $-5^{\circ}\text{C}$  aux Martres de Veyre et à Eymoutiers (cf section 5.1.1), apparaît ainsi comme beaucoup plus impactée par la source « combustion du bois » que le reste de la période. L'augmentation du nitrate d'ammonium pourrait donc sur cette journée être plus liée à des processus (locaux) dépendants de la température (cf section 5.3.6) qu'à un épisode de transport à longue distance.

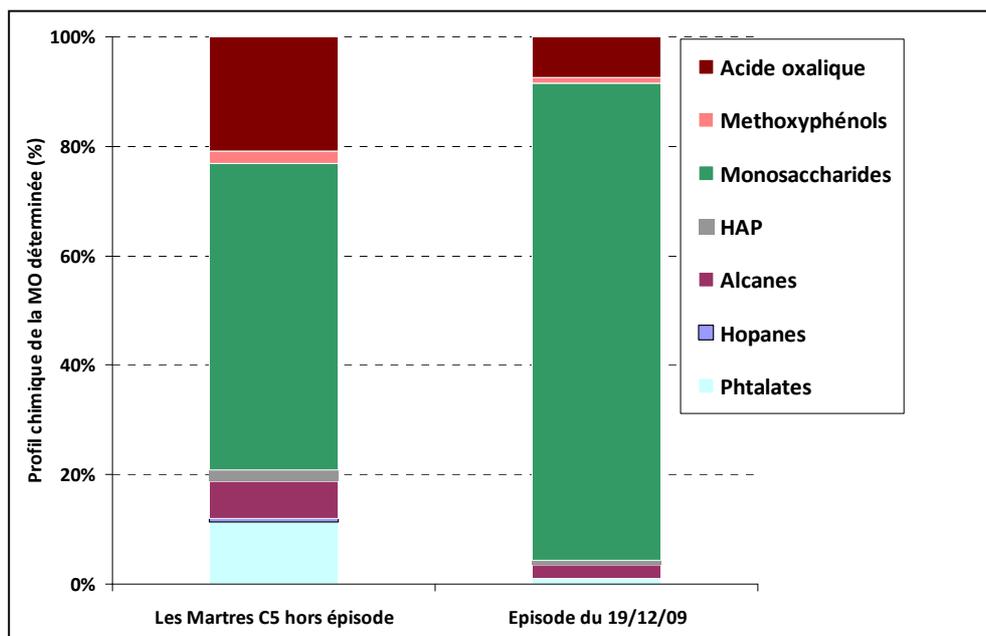


Figure 122 : Bilan de masse de l'OM identifié pour le 19/12/09 aux Martres de Veyres et bilan moyen hors épisode.

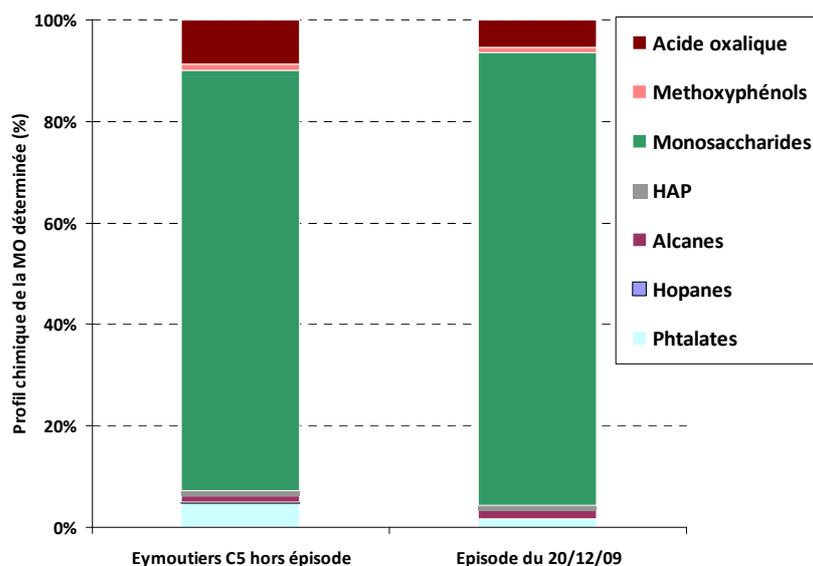


Figure 123 : Bilan de masse de l'OM identifié pour le 20/12/09 à Eymoutiers et bilan moyen hors épisode

## 7.3 Campagne C6

### 7.3.1 Episode de Nanteuil en vallée (16)

L'épisode du 26/12/09 retenu sur le site de Nanteuil en Vallée est justifié par un pic journalier en PM<sub>10</sub> (32  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) accompagné des plus fortes concentrations de la semaine en OC, EC, levoglucosan et HAP. Pour cette journée, le profil chimique des PM<sub>10</sub> (Figure 124) se caractérise essentiellement par une contribution plus importante de la matière organique, représentant près de la moitié de la masse en PM. Hors épisode, cette contribution n'est que de 39% sur cette campagne.

Comme pour l'épisode précédent aux Martres de Veyre, la composition de la matière organique évolue nettement au cours de cet épisode (Tableau 20). La part des traceurs de combustion de biomasse sur l'OM est près de 6 fois supérieure à la moyenne hors épisode. Cette journée se caractérise également par une diminution de moitié de la part de l'acide oxalique ( $6,5 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$ ). L'épisode semble donc marqué par une influence plus forte de la combustion de biomasse. A la différence du cas précédent, si les concentrations de nitrate d'ammonium sont assez élevées, leur part à la masse des PM n'augmente pas significativement par rapport à la moyenne de la semaine, pour cette journée beaucoup plus chaude que celle du cas précédent (avec une température moyenne vers  $+5^\circ\text{C}$ ).

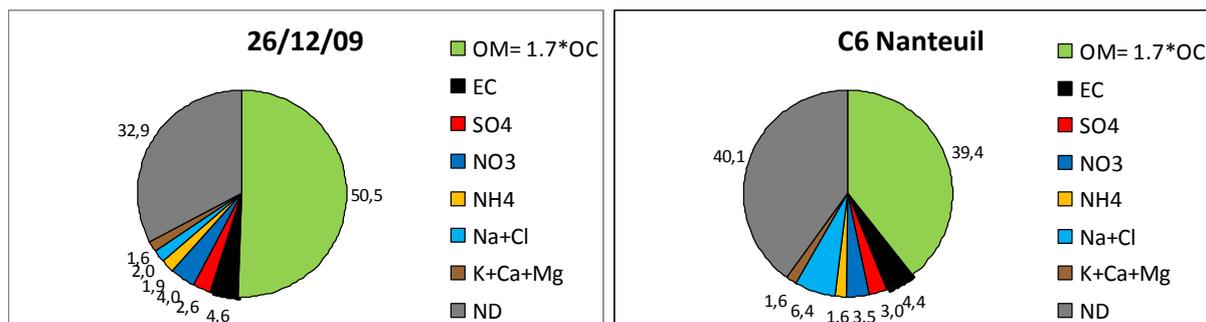


Figure 124 : Profil chimique des PM10 du 26/12/2009 et profil chimique moyen hors épisode

	Phtalates	Hopanes	HAP	Alcanes	Monosaccharides anhydres	Methoxy phénols	Acide oxalique
Nanteuil C6 hors épisode	2,6	0,1	0,8	1,2	6,3	0,9	13,6
Episode du 26/12/09	2,9	0,1	1,0	1,5	38,1	nd	6,5

Tableau 20 : Part des familles chimiques identifiées à l'OM (en  $\text{mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$ )

Cet épisode est également marqué par une modification de la signature chimique des HAP (Figure 125). En effet, on observe des contributions plus importantes à la concentration totale en HAP du Rétène et du Chrysène. Le Rétène est identifié dans les émissions de combustion de biomasse et est considéré comme un marqueur de la combustion de bois tendre, particulièrement de type conifère. Alors que les signatures chimiques en HAP sont relativement homogènes sur l'ensemble des campagnes hivernales comme cela a été montré dans la section V.4.3, cette modification d'empreinte chimique assez marquée pourrait signifier un phénomène de source plutôt local.

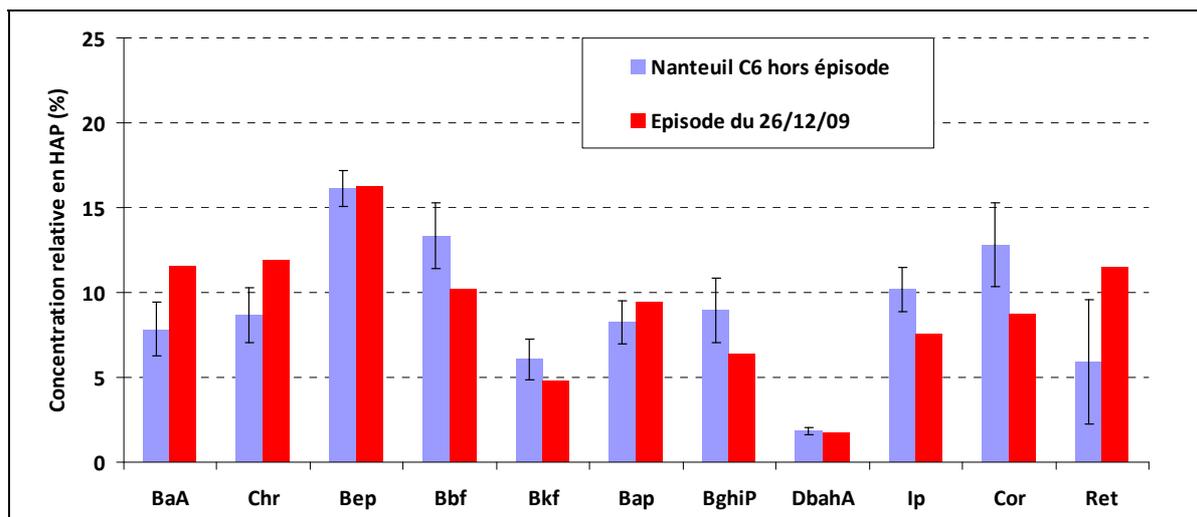


Figure 125 : Empreintes chimiques des HAP le 26/12/09 et hors épisode sur Nanteuil en Vallée (16)

### 7.3.2 Episode marin : Guipry (56), Sarzeau (35)

Les deux journées des 28 et 29 décembre ont été choisies pour les sites de Sarzeau et Guipry en raison des concentrations de PM plutôt fortes et des concentrations a priori élevées de sels marins. La Figure 126 ci-dessous montre bien qu'on a affaire à des prélèvements issus d'une masse d'air essentiellement marine, avec une grosse prédominance des sels de mers (dont  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont les représentants) sur ces deux jours. Les concentrations de matière organique sont extrêmement basses ( $< 0,5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) sur ces deux épisodes, par rapport à des moyennes de campagne C6 de 2,7 et  $2,1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  pour Guipry et Sarzeau, respectivement. La contribution de la matière organique à la masse des PM devient très faible. Cette origine océanique est amplement confirmée par les rétrotrajectoires des masses d'air de la période (cf Figure 127). Cependant, une observation plus fine des concentrations de ces deux journées laisse apparaître des concentrations légèrement plus fortes de certaines espèces anthropiques (EC, sulfate, nitrate, ...) pour Sarzeau par rapport à Guipry, pouvant illustrer des phénomènes plus locaux, avec potentiellement une recharge rapide en espèces anthropiques depuis la côte. Cependant, ces deux journées correspondent aux concentrations les plus basses en traceurs de combustion (HAP, Levoglucosan, hopanes) observées sur chaque site pour cette semaine.

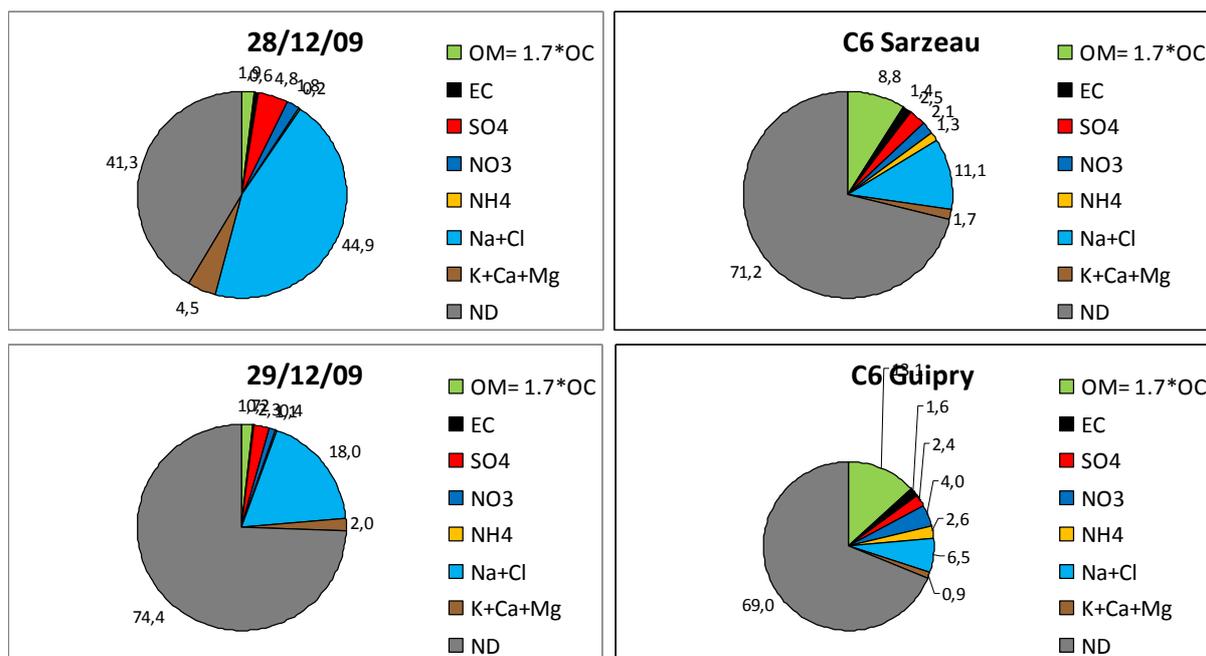


Figure 126 : Profils chimiques des PM à Sarzeau et Guipry lors de la C6

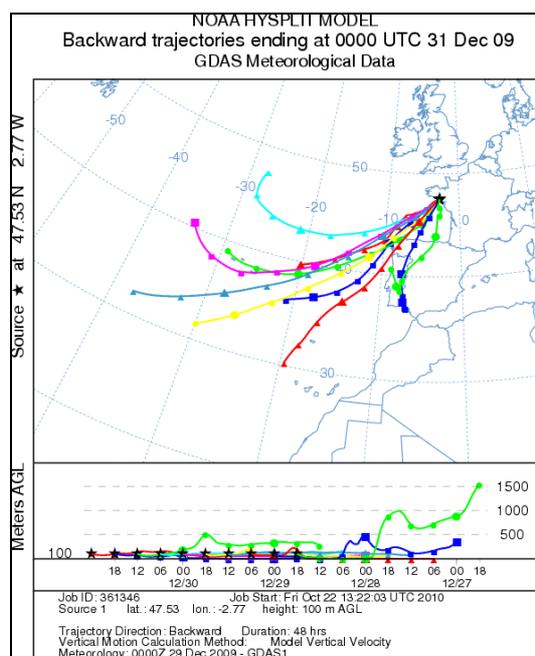


Figure 127 : Rétrotrajectoires des masses d'air finissant à Sarzeau lors de l'épisode considéré.

Le profil chimique de la OM identifié (représentant entre 6 et 9% de l'OM) indique que sur les deux sites les épisodes sont marqués par une augmentation de la part de l'acide oxalique (cf Figure 128). Ce composé représente 30 et 58  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{OM}}$  respectivement pour Sarzeau et Guipry (15 et 22  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{OM}}$  en moyenne le reste de la semaine). Dans le même temps, les contributions des traceurs de combustion (HAP, Levoglucosan) diminuent au cours de ces épisodes montrant l'influence bien plus faible des sources primaires. Ces informations a priori contradictoires pourraient indiquer que sur ces épisodes, l'acide oxalique est d'origine naturelle et non anthropique.

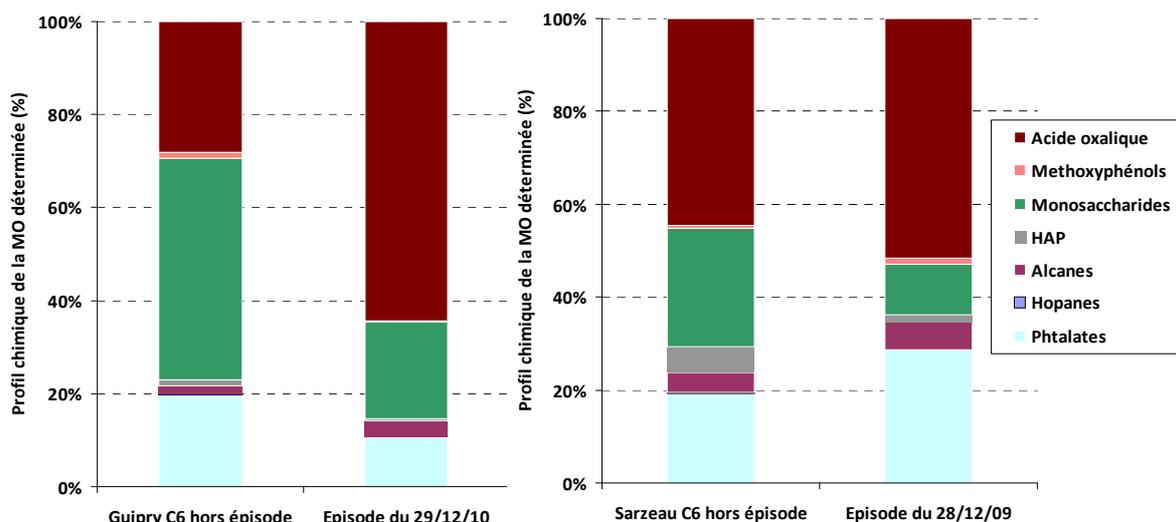


Figure 128: Profil chimique de OM identifié à Sarzeau et Guipry lors de la C6

## 7.4 Campagne C8

### 7.4.1 Episode « nitrate d’ammonium + sulfate » : Guipry (56), Sarzeau (35), la Coulonche (61), Maïche (25)

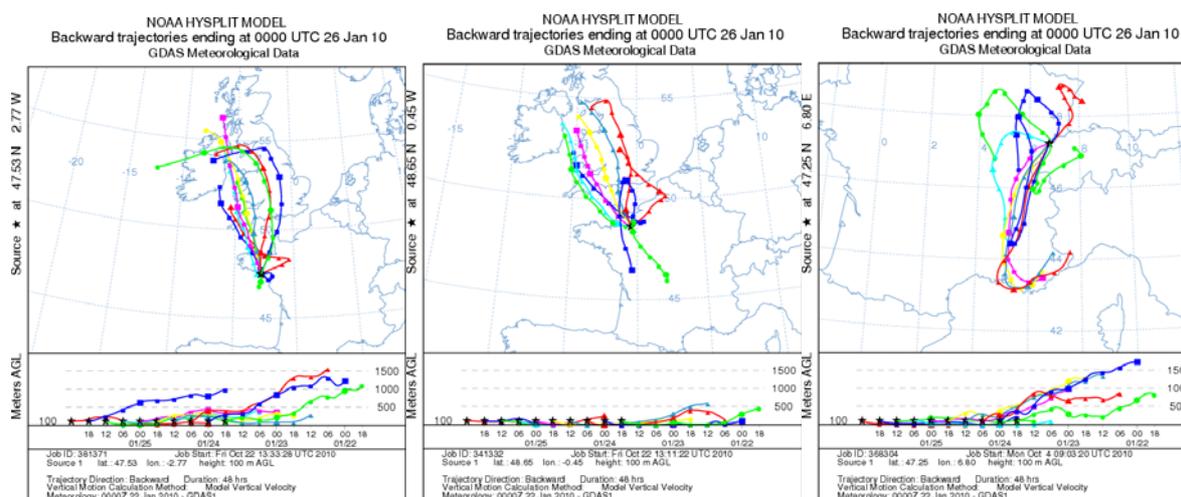


Figure 129 : Rétrotrajectoires finissantes à Sarzeau (à gauche), La Coulonche (centre) et Maïche (à droite) pour la journée du 26 janvier 2010.

Les trois épisodes choisis pour les sites de Maïche, Sarzeau, Guipry et La Coulonche sur cette campagne C8 concernent la même journée du 26 Janvier. Les concentrations des PM sont en particulier élevées sur les sites les plus à l’Ouest puisque les valeurs (ajustées) flirtent avec les 60  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour les sites bretons et 51  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  à la Coulonche sur cette journée. Dans le même temps, à Maïche la charge en PM10 est de seulement 29  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Cependant il faut noter que pour ce site, la valeur maximale en PM10 est observée le lendemain (proche de 50  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) mais correspond à un jour où aucun prélèvement sur filtre n’a pu être réalisé. D’autre part, sur les deux sites bretons et La Coulonche, les concentrations en PM10 restent aussi élevées, témoignant d’un épisode plus long en durée que ceux déjà étudiés ci-dessus.

Les profils chimiques associés, comparés aux profils chimiques moyens de ces sites pour la campagne C8 (cf Figure 130) indiquent immédiatement des augmentations très substantielles des parts de nitrate, sulfate, et ammonium, avec une stabilité de la part de la matière organique. Mais les

rétrotrajectoires de masses d'air (cf Figure 129) montrent des provenances bien distinctes pour ces épisodes, liées à un transport depuis la Grande Bretagne pour les sites Bretons et La Coulonche et à une situation du sud / vallée du Rhône pour Maiche.

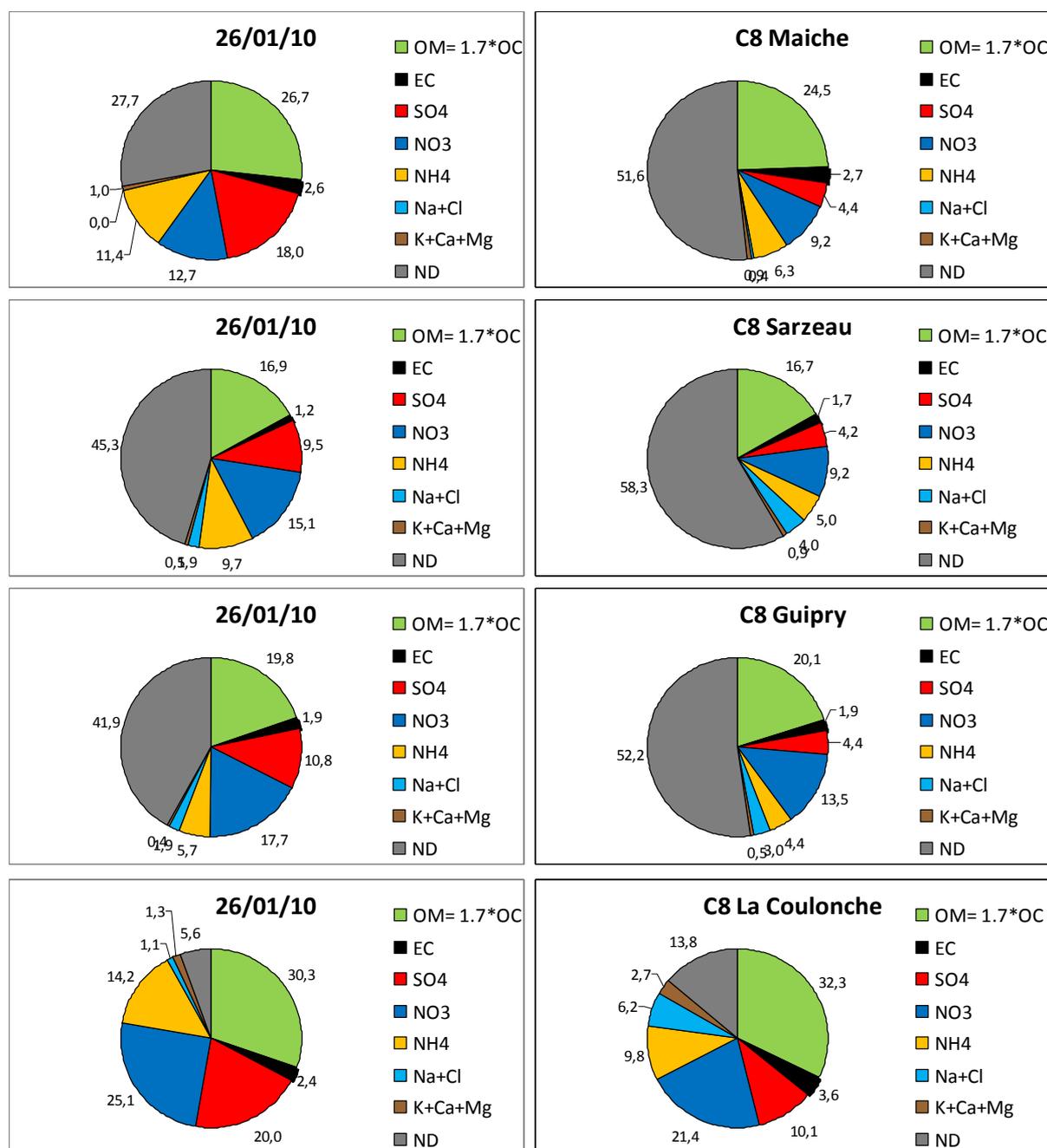


Figure 130 : Profils chimiques des PM pour ces 3 sites sur la C8

Les profils chimiques de la matière organique pour les sites de Maiche et de Sarzeau sont relativement comparables et indiquent une diminution importante de la part liée aux traceurs de la combustion de biomasse au cours de l'épisode du 26/01/2010 (Figure 131). Ainsi, la part des manosaccharides anhydres passe d'une valeur moyenne de 51 et 90  $\text{mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$  respectivement sur Maïche et Sarzeau, à 32 et 17  $\text{mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$  au moment de l'épisode. Guipry et La Coulonche enregistrent la même évolution. Les évolutions entre les sites de l'Est et de l'Ouest sont aussi marquées par des changements un peu différents des profils chimiques de la matière organique : augmentations plus forte à Maiche de la part de l'acide oxalique et des alcanes, fortes présences à Sarzeau des

métoxyphénols et des phtalates. L'augmentation de l'oxalate peut témoigner de PM provenant de masses d'air relativement plus âgées influençant le site de l'Est.

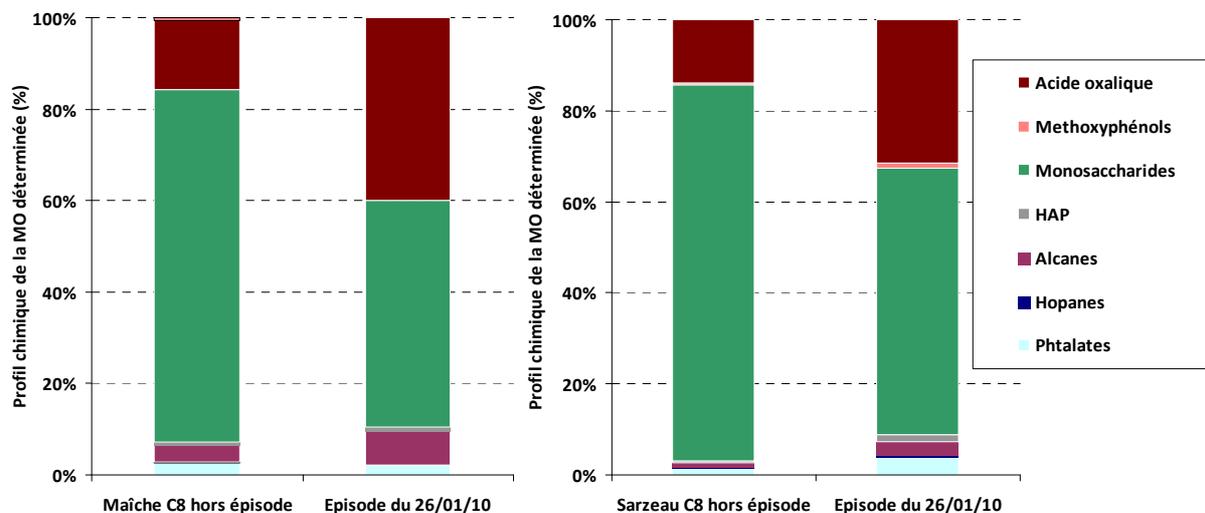


Figure 131 : profils chimiques de la OM identifiée à Maiche et à Sarzeau pour la journée du 26 Janvier

### 7.4.2 Episode « Sulfate » à Nanteuil en vallée (17), Les Martres de Veyre (63) et Eymoutiers (87).

Les journées des 27 et 28 janvier ont été retenues respectivement par Atmo Poitou-Charentes, Atmo Auvergne et LIMAIR en raison de l'observation sur ces sites d'un pic de concentration en PM10. Les concentrations journalières ont atteint 57  $\mu\text{g.m}^{-3}$  à Nanteuil en Vallée, 46  $\mu\text{g.m}^{-3}$  aux Martres de Veyre et 44  $\mu\text{g.m}^{-3}$  à Eymoutiers. Toutefois, sur toute la durée de la semaine, les concentrations journalières sont demeurées dans la gamme 20-43  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . Ces valeurs élevées sont également observées pour la journée suivante pour le site charentais (56  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) ou la journée précédente pour le site auvergnat (43  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ).

La situation météorologique durant ces deux journées est caractérisée par un passage dépressionnaire qui amène successivement des masses d'air sur les sites depuis l'Europe du Nord et/ou de l'Europe de l'Est (Figure 132). Une partie des retrotrajectoires proposées peut correspondre à la fin de l'épisode du 26/01 étudié précédemment et caractérisé par des masses d'air provenant des îles britanniques.

La comparaison des profils chimiques obtenus lors de ces journées avec la moyenne hors épisode fait apparaître pour chacun des 3 sites une augmentation de la contribution des ions sulfate alors que celle de la matière organique reste relativement identique

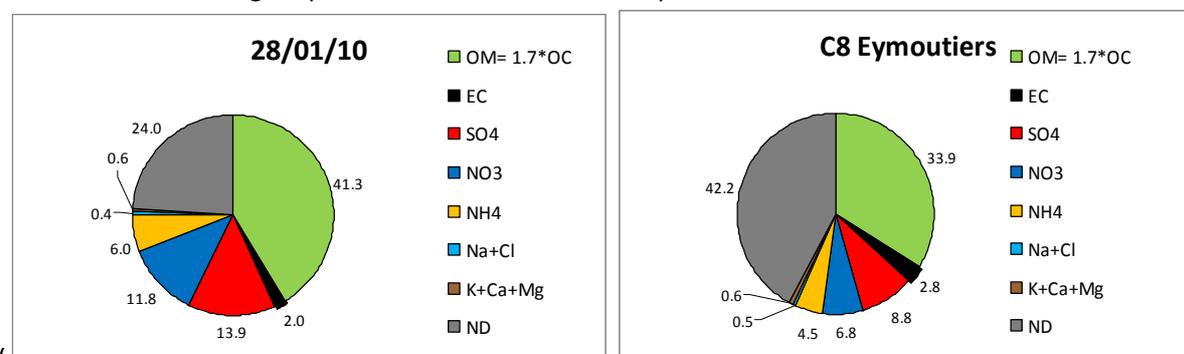


Figure 133). Les autres espèces ioniques ne montrent pas d'évolution majeure dans leur contribution à la masse des PM hormis pour les nitrates qui sont en augmentation sur le site limousin et en

diminution sur le site charentais. D'autre part, la part de la masse des PM10 non attribuée est cependant plus importante pour les sites de Nanteuil (40%) que pour Les Martres de Veyre (de 19 à 27%). En revanche sur le site d'Eymoutiers la part non attribuée diminue nettement lors de la journée du 28 janvier passant de 42% à 24 %. Ces différences peuvent être l'illustration de spécificités locales mais plus probablement de l'origine bien différenciée des masses d'air influençant chacun des 3 sites dans une situation météorologique assez complexe.

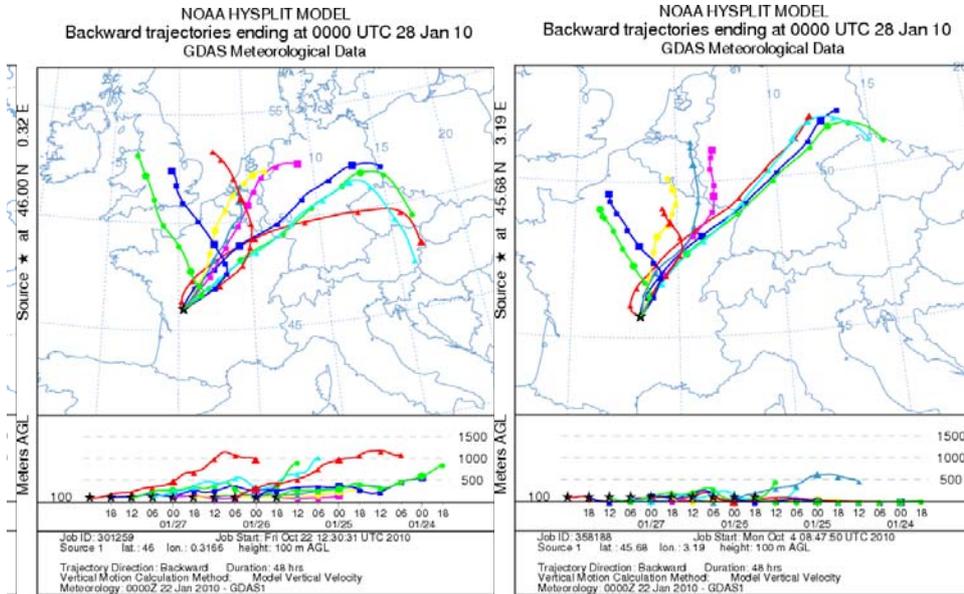
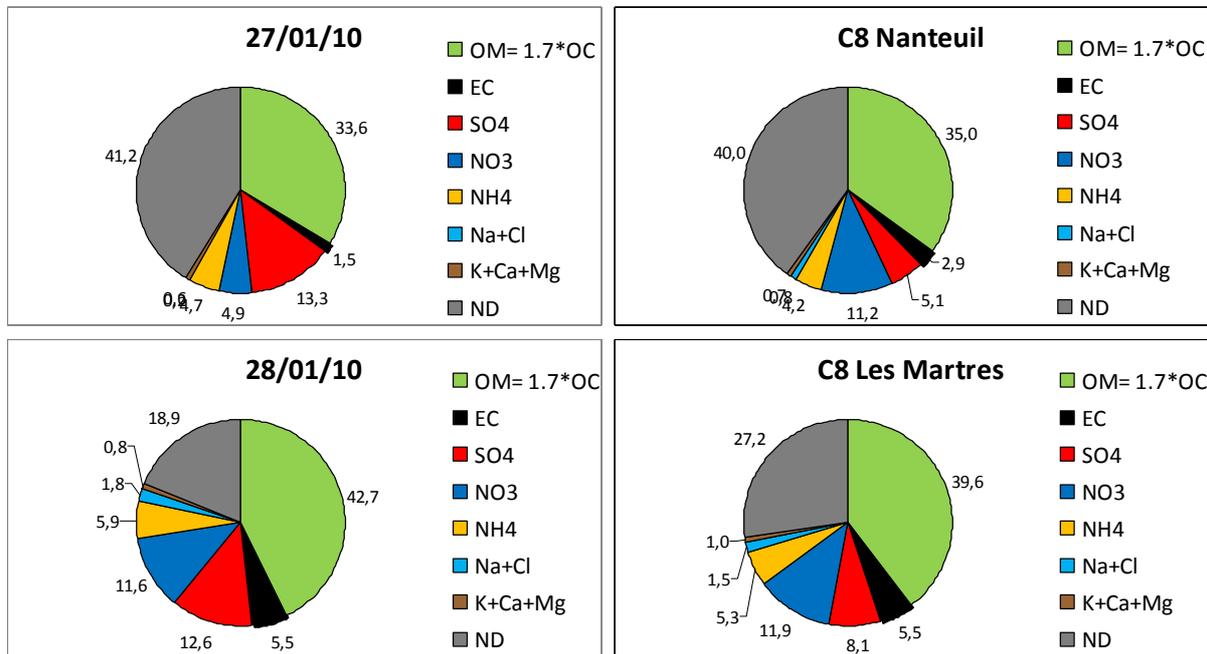


Figure 132 : Rétrotrajectoires pour les sites de Nanteuil en Vallée (à gauche) et Les Martres de Veyre (à droite).



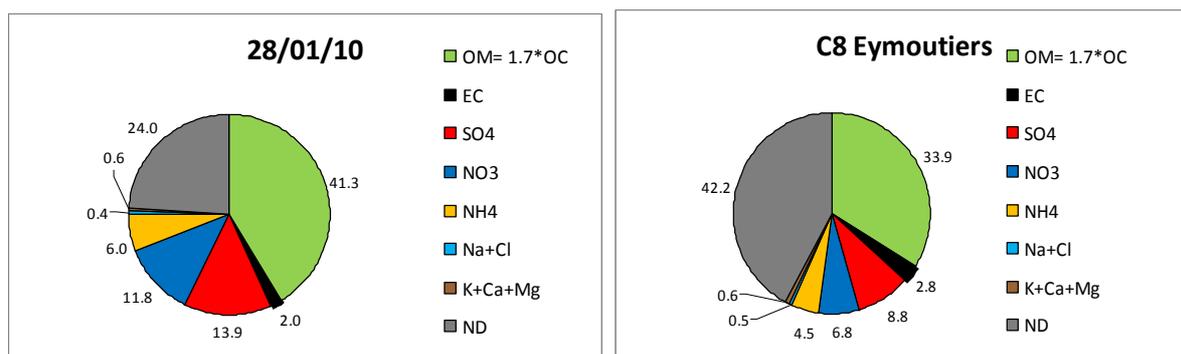


Figure 133 : Profils chimiques des PM10 pour les épisodes choisis sur la C8

Ces hypothèses sont également appuyées par l'étude de la composante organique. En effet cet épisode en concentration en PM10 s'accompagne de comportements très distincts, notamment des concentrations des traceurs de combustion. A Nanteuil en Vallée, parallèlement à l'augmentation des niveaux de PM10 les 27 et 28/01, les concentrations en composés issus de la combustion subissent la même évolution pour atteindre les valeurs les plus élevées de la semaine sur l'une de ces 2 journées ( $2 \mu\text{g.m}^{-3}$  en lévoglucosan,  $4,4 \text{ ng.m}^{-3}$  en HAP,  $2,7 \text{ ng.m}^{-3}$  en hopanes). Un comportement assez proche est également observé à Eymoutiers avec des concentrations en Levoglucosan et HAP de respectivement de  $1,04 \mu\text{g.m}^{-3}$  et  $5,2 \text{ ng.m}^{-3}$  sont mesurées lors de l'épisode du 28 janvier. Cependant sur ce site il est à noter que les premiers jours de la campagne C8 sont également marqués par de fortes concentrations en ces composés. En revanche sur Les Martres de Veyre, les concentrations maximales en PM10 au cours de l'épisode du 28/01 sont associées à la fois aux niveaux les plus faibles en Levoglucosan ( $166 \text{ ng.m}^{-3}$ ) et aux niveaux les plus élevés en HAP ( $8,7 \text{ ng.m}^{-3}$ ) et en hopanes ( $5,7 \text{ ng.m}^{-3}$ ) enregistrés dans la semaine.

Ces évolutions de concentrations se répercutent sur des évolutions des profils chimiques de la matière organique entre la situation d'épisode et le reste de la semaine qui présentent des comportements très tranchés entre les trois sites (Figure 134, Figure 135). Notamment le site des Martres présente un profil chimique de l'OM lors de l'épisode très différents des sites deux autres sites située plus à l'ouest. De plus, pour les sites de Nanteuil et des Martres de Veyre, la fraction de l'OM identifiée est plus faible au cours de l'épisode, particulièrement sur le site Auvergnat ou elle ne représente que 2% (contre 12% de OM identifiée en moyenne). En revanche le site Limousin voit sa part d'OM identifiée augmentait lors de l'épisode atignant 19% (pour 10% en moyenne hors épisode). Sur les sites de Nanteuil en Vallée et d'Eymoutiers, la part des traceurs de la combustion de biomasse diminue légèrement au cours de l'épisode, représentant respectivement  $40 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$  et  $69 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$  lors de l'épisode pour  $88 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$  et  $85 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$  en données moyennes. Les autres espèces organiques primaires évoluent également très peu sur ces sites. La contribution moyenne de l'acide oxalique est similaire et représente entre 8 et  $13 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$ .

Aux Martres de Veyre, le profil chimique fait apparaître la baisse importante des traceurs de la combustion de biomasse. Les monosaccharides anhydres ne représentent alors plus que  $8 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$  pour une moyenne hebdomadaire correspondant à  $102 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$ . Si les fractions relatives des autres espèces semblent évoluer également fortement, les valeurs de leur contribution absolue à la matière organique ne montrent pas quant à elles de modification marquée. Ainsi par exemple au cours de l'épisode du 28/01, l'acide oxalique et les HAP représentent respectivement  $8,3$  et  $0,4 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$  pour des valeurs moyennes de  $8,4$  et  $0,3 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$ .

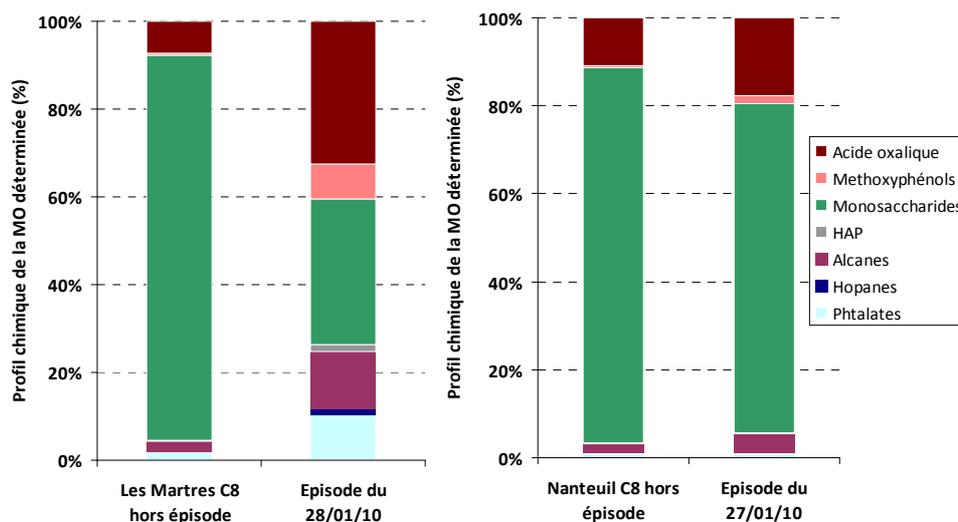


Figure 134 : Profil chimique de la OM identifiée pour Les Martres de Veyre (63) et Nanteuil en vallée (17)

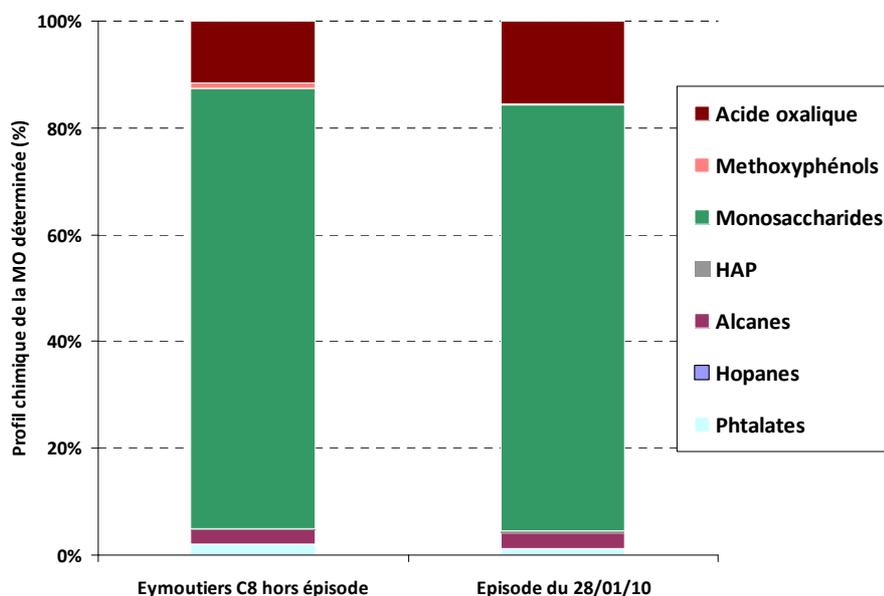


Figure 135 : Profil chimique de la OM pour Eymoutiers (87)

Au final, on voit ici nettement que l'étude des profils organiques donne une information qui permet de très nettement différencier ces épisodes, chose peut aisée sur la seule base des rétrotrajectoires (Figure 132) ou de la chimie globale (Figure 133).

### 7.4.3 Episode « organique » à Verneuil

Sur le site de Verneuil, le 24/01/01 est marqué par une concentration journalière en PM<sub>10</sub> de 28  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  assez proche de la moyenne obtenue le reste de la semaine (25  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). En revanche cet épisode se caractérise par les concentrations maximales de levoglucosan (4,9  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), OC (10  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), EC (1,3  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). HAP (26  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et méthoxyphénol (29  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Pour les traceurs de la combustion de biomasse ainsi que pour les HAP, ces valeurs de concentrations se détachent nettement des

moyennes hors épisode ( $400 \text{ ng.m}^{-3}$ ,  $2 \text{ ng.m}^{-3}$ ,  $7 \text{ ng.m}^{-3}$  pour respectivement le levoglucosan, les méthoxyphénols et les HAP).

La comparaison des profils chimiques des PM10 fait nettement apparaître l'augmentation de la fraction organique (cf Figure 136) dont la part évolue de 40% hors épisode à 64% pour la journée du 24/01. Il est utile de préciser ici que la part importante de sulfate visible sur le profil hors épisode est induite par un deuxième phénomène présent cette même semaine (27/01/10) pour lequel on observe la concentration maximale en cette espèce et en PM10 (Cf Annexe 11). Ce deuxième phénomène est la conséquence de l'épisode à grande échelle qui a été décrit dans la partie précédente pour les sites de la façade ouest et qui est également visible sur le site de Verneuil. La part de la OM identifiée est similaire entre l'épisode du 24/01/10 et le reste de la semaine (7%). En conséquence, le profil chimique de cette OM identifiée confirme la part importante des traceurs de combustion (Figure 137). La part des monosaccharides anhydres représente  $280 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$  en plein épisode pour seulement  $59 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$  en moyenne le reste de la semaine. Les méthoxyphénols évoluent de la même façon avec des contributions de  $0,2 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$  en moyenne et de  $1,6 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$  le 24/01/10. Le comportement des HAP suit cette tendance en passant de  $0,9$  à  $1,4 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$ . Ceci confirme l'influence de la source combustion de bois sur les concentrations de ces composés, déjà clairement mis en évidence par les approches ratio-ratio sur ce site pour la campagne C8 (Cf Figure 113).

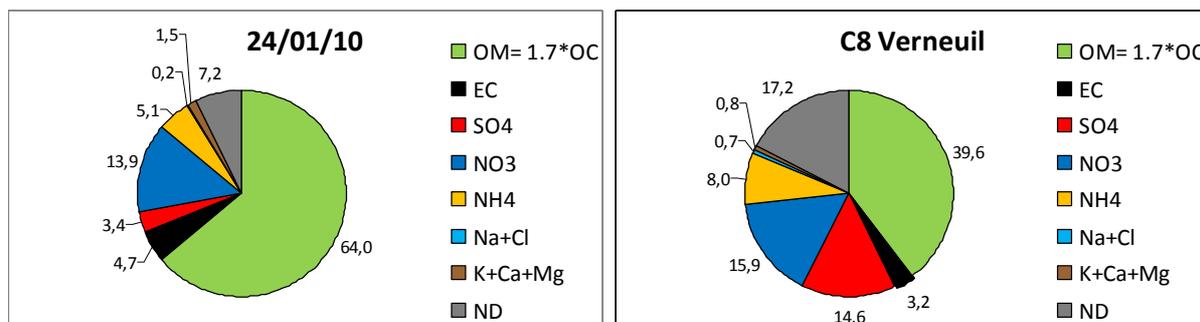


Figure 136 : Profils chimique à Verneuil pour la journée du 24 Janvier

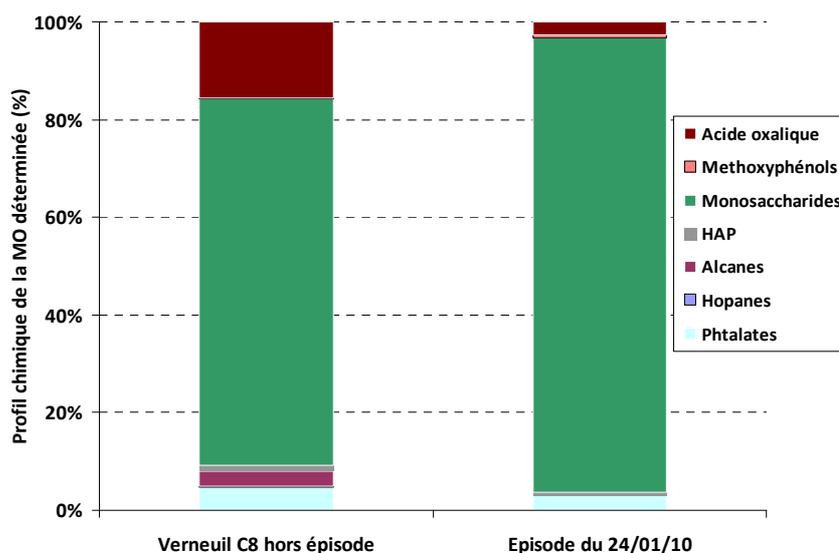


Figure 137 : Profil chimique de la OM à Verneuil pour la journée du 24 Janvier

L'étude des rétrotrajectoires des masses d'air (Figure 138) montre, pour ce site comme pour les sites de la section précédente, une situation météorologique à grande échelle complexe qu'il conviendrait

d'étudier en détail. D'une façon générale, les trajectoires sont plutôt courtes pour ce site de Verneuil sur cette journée et témoignent de masses d'air plutôt stagnantes et soumises aux influences des sources plutôt proches du site de mesure. Les conditions de dynamiques atmosphériques issues de l'étude des rétrotrajectoires, ainsi que l'ampleur de l'évolution des concentrations et des contributions à l'OM des monosaccharides anhydres et des méthoxyphénols permet d'envisager un épisode important lié à de la combustion de biomasse et d'origine plutôt locale.

Au final, la campagne C8 est marquée par des caractéristiques chimiques des PM relativement différenciées au cours des épisodes étudiés. De plus, cette période s'est avérée d'une complexité assez importante d'un point de vue météorologique. Elle constituerait donc un excellent test pour évaluer les capacités de modèles déterministes.

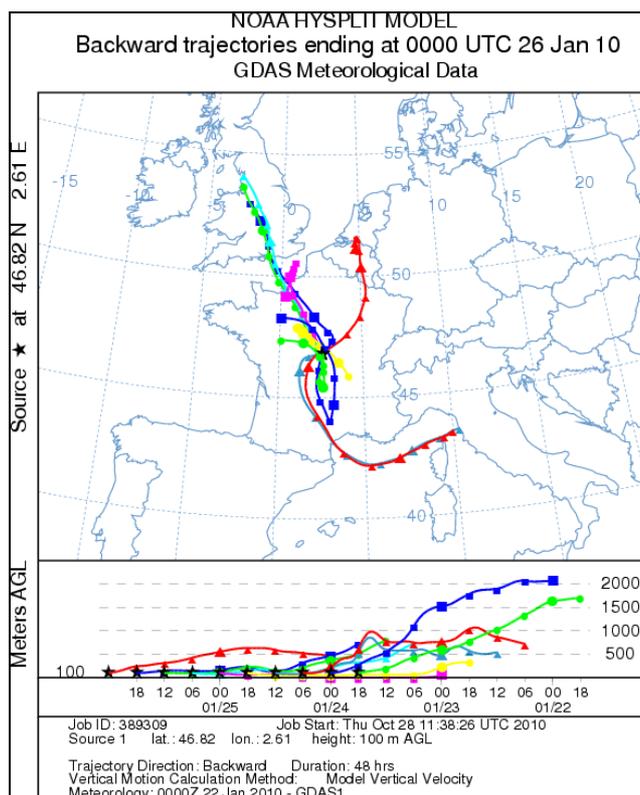


Figure 138 : Rétrotrajectoires des masses d'air finissant à Verneuil pour la journée du 24 Janvier

## 7.5 Campagne C9

### 7.5.1 Episode du 11/02/2010 : Maïche (25) et Verneuil (18)

L'épisode du 11/02/2010 conduit aux concentrations en PM<sub>10</sub> les plus élevées de la campagne C9 pour les sites de Maïche et de Verneuil. Ces concentrations journalières culminent à 43 et 63  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  respectivement pour le site du Centre et de Franche Comté. Ces valeurs maximales sont obtenues après une augmentation permanente sur ces deux sites du taux de PM<sub>10</sub> tout au long de la semaine. Un regard sur l'ensemble des données de la campagne C9 fait apparaître une situation similaire sur l'ensemble des sites à l'exception des sites les plus à l'Ouest (Sarzeau, Guipry et La Coulonche) ainsi que du site de Lescheraines.

Au cours de cette semaine, l'augmentation des concentrations en PM<sub>10</sub> s'accompagne également de l'élévation des concentrations de la fraction organique (OC, EC) et des principaux ions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ ) à l'exclusion notable des chlorures. Les traceurs de combustion présentent globalement les mêmes comportements pour atteindre des concentrations relativement proches de 8  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  pour les HAP et 1,9  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  pour les hopanes sur les deux sites. Si le levoglucosan suit globalement la même

progression, son évolution est plus nuancée sur le site de Maîche (Cf Annexe 11). Ces premières observations semblent indiquer un épisode à grande échelle qui s'installe progressivement sur une grande partie du territoire. L'étude des rétrotrajectoires sur les deux sites fait apparaître des origines de masse d'air similaires plutôt issues de nord est de l'Europe.

Les profils chimiques des PM10 (cf Figure 139) ne montrent pas de différences très marquées entre la situation du 11/02/2010 et la moyenne de la semaine. On observe une augmentation de la part du sulfate sur le site de Maîche et dans une moindre mesure sur le site de Verneuil. La part non déterminée de l'aérosol est plus importante sur le site de Franche Comté (20%).

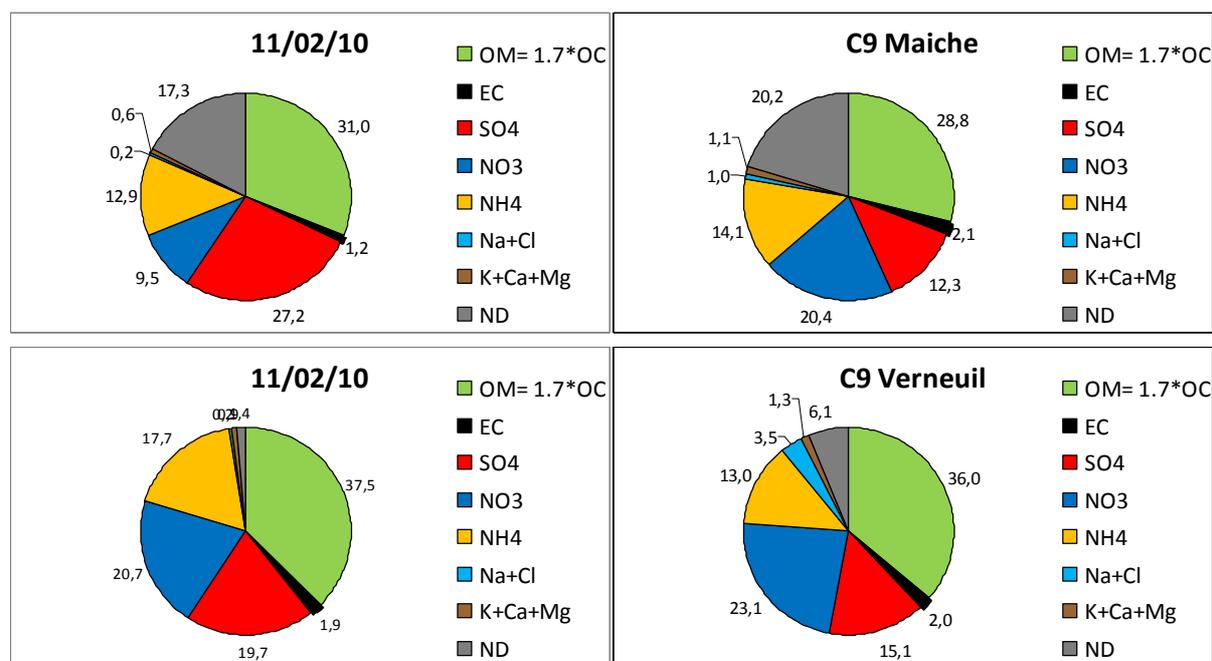


Figure 139 : Profils chimiques des PM10 pour les sites de Verneuil et de Maîche

De la même façon, les profils chimiques de la matière organique sont peu modifiés au cours de cet épisode. Les contributions à l'OM des familles chimiques étudiées ne font pas apparaître d'évolution marquée (Tableau 21), hormis la diminution très forte des phtalates. La part de l'acide oxalique est en moyenne assez semblable sur les 2 sites ( $11 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$ ) et augmente légèrement sur le site de Maîche au cours de l'épisode. Ainsi, ces différentes considérations conduisent à l'hypothèse d'un processus à grande échelle gouvernant les caractéristiques des PM10 sur les deux sites, sans que l'on puisse clairement identifier des influences de phénomènes locaux spécifiques le 11/02/09.

	Phtalates	Hopanes	HAP	Alcanes	Monosaccharides anhydres	Methoxy phénols	Acide oxalique
Verneuil C9 hors épisode	8,2	0,1	0,2	2,2	52	0,2	11
Episode du 11/02/10	0,5	0,1	0,5	1,9	41	0,0	10
Maîche C9 hors épisode	2,76	0,04	0,25	1,01	39	0,20	12
Episode du 11/02/10	0,33	0,09	0,41	1,58	15	0,02	17

Tableau 21 : Contributions des principales familles chimiques à l'OM sur les sites de Verneuil et de Maîche (en  $\text{mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$ )

### 7.5.2 Episode du 05/02/2010 : La Coulonche

La date du 05/02/2010 correspond au niveau le plus faible en PM10 observé sur ce site ( $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Les jours suivants sont caractérisés par une augmentation de la concentration en PM10 culminant à  $33 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  le 10/02. Les évolutions des espèces chimiques majeures montrent (cf annexe 11) que l'on retrouve la situation, déjà présentée dans l'étude de l'épisode précédent, différenciant les sites les plus proches de la façade océanique de ceux plus continentaux pour ce qui est des profils chimiques globaux. Les concentrations des éléments majeurs de l'aérosol (OC, EC, ions majeurs) sont aux niveaux les plus bas sur la site de La Coulonche le 05/02/10 avec, à l'opposé, de fortes concentrations en sel de mer qui présentent les valeurs les plus fortes de la semaine. L'étude des rétrotrajectoires met nettement en évidence l'influence des masses d'air d'origine maritime pour cette journée, avec des transports rapides vers le site de La Coulonche (cf annexe 23).

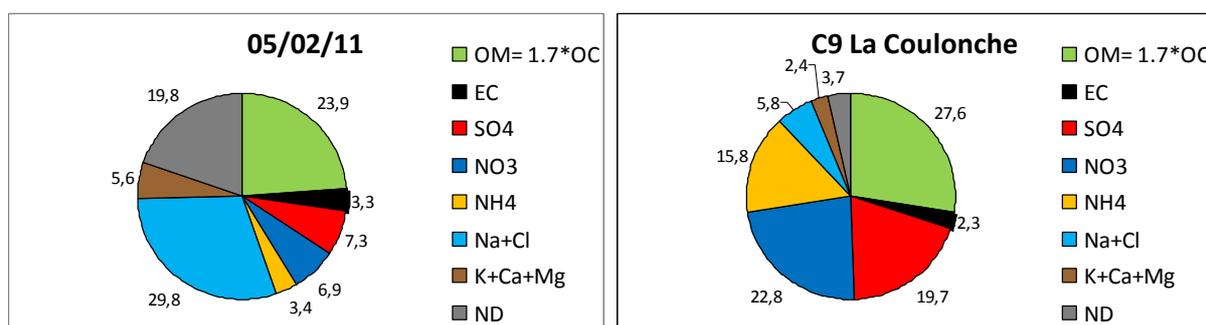


Figure 140 : Profils chimiques des PM10 sur le site de La Coulonche pour la campagne C9

Les profils chimiques des PM10 confirment l'influence accrue des embruns marins sur la composition des PM10 (30% de la masse) pour cette journée du 05/02/10 (Figure 140) par rapport au reste de la semaine. Ce profil chimique moyen sur le reste de la semaine (et qui prend donc en compte l'augmentation des niveaux des PM au cours de jours suivants) se caractérise par une fraction importante en ions majeurs ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ). Par ailleurs, la composition de la matière organique fait également apparaître une contribution plus forte de l'acide oxalique avec une valeur de  $15 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{OM}}$  en moyenne, pour seulement  $9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{OM}}$  lors de la journée du 05/02/10 (Tableau 22). On peut supposer que les jours suivant ce 5 Février, le site de la Coulonche a été sous l'influence de masses d'air d'origine plus continentale rechargées en composés anthropiques.

	Phtalates	Hopanes	HAP	Alcanes	Monosaccharides anhydres	Methoxy phénols	Acide oxalique
La Coulonche C9 hors épisode	1,7	0,10	0,24	1,8	43,5	0,6	15,3
Episode du 05/02/10	7,7	0,03	0,05	1,7	18,7	3,1	8,6

Tableau 22 : Contributions des principales familles chimiques à l'OM sur le site de La Coulonche (en  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{OM}}$ )

En conclusion de ce chapitre VII, on peut considérer que la prise en compte détaillée des profils chimiques (profils des espèces majeures et profils des espèces quantifiées dans la matière organique) permet de très bien caractériser les évolutions des masses d'air et de donner des indications pertinentes sur les origines des évolutions constatées. On a pu montrer là encore que, pour de nombreux épisodes, ces évolutions étaient simultanées sur plusieurs sites, et liées à des évolutions des situations météorologiques à grande échelle. Ainsi, au-delà même d'une confrontation avec des sorties de modèles déterministes donnant la chimie de base des PM (ie, les constituants majeurs), la base de données Particul'Air est susceptible d'être comparée à des modélisations utilisant les

modules chimiques les plus évolués. La réanalyse des spectres de GC-MS pourrait sans doute conduire encore plus loin dans l'identification d'espèces spécifiques.

## 7.6 Conclusions sur les études d'épisodes spécifiques :

### ***Etudes d'épisodes spécifiques : Les points essentiels***

Quelques épisodes particuliers ont été plus spécifiquement considérés, en mettant en regard l'ensemble des données disponibles : profils chimiques détaillés, rétro-trajectoires des masses d'air, ... Dans la quasi-totalité des cas, la prise en compte détaillée des profils chimiques (profils des espèces majeures et profils des familles chimiques quantifiées dans la matière organique) permet de dégager des informations supplémentaires pour la compréhension de ces épisodes, de très bien caractériser les évolutions des masses d'air et de donner des indications pertinentes sur les origines des évolutions constatées. Pour de nombreux épisodes, ces études complémentaires ont permis de montrer que les évolutions étaient simultanées sur plusieurs sites et liées à des évolutions des situations météorologiques à grande échelle. Ainsi, au-delà même d'une confrontation avec des sorties de modèles déterministes donnant la chimie de base des PM (ie, les constituants majeurs), la base de données Particul'Air est susceptible d'être comparée à des modélisations utilisant les modules chimiques les plus évolués.

## VIII. VALORISATIONS POSSIBLES

Tout au long des différents chapitres précédents, nous avons soulevé quelques pistes concernant de possibles extensions de la valorisation des travaux qui ont été menés jusqu'à présent dans le cadre de ce programme. Nous essayons ici de systématiser ces propositions et de montrer ce à quoi elles pourraient conduire.

### 8.1 Travaux de valorisation sur les inventaires d'émissions

Au début de l'étude Particul'air, les inventaires d'émissions des AASQA n'existaient pas sur tout le territoire de la métropole, et les méthodologies employées n'étaient pas homogènes. Depuis, de nombreux travaux d'homogénéisation et de couverture de l'ensemble du territoire national ont été entrepris, assurant la disponibilité de données plus exhaustives et comparables entre les régions. Ces travaux devraient se poursuivre durant l'année 2011. **On peut ainsi à l'heure actuelle ou à brève échéance disposer de données détaillées et harmonisées sur toutes les communes de l'étude, ce qui permettra entre autre de tenir compte du secteur tertiaire.** Ce dernier n'a pas été pris en compte dans la première phase de l'étude, alors que des émissions non négligeables peuvent être à considérer, notamment pour les communes de la façade Atlantique pour lesquelles la branche du tourisme n'est pas négligeable.

Les émissions du secteur agricole sont probablement surestimées par la méthodologie utilisée (CITEPA). Il serait donc intéressant **d'analyser l'ordre de grandeur de cette surestimation** en appliquant d'autres méthodologies proposées dans la littérature internationale (United States – Environmental Protection Agency – National Emission Inventory 2001), (California Air Resources Board; CARB, 2003)) aux cas des communes de Particul'air.

Les sources industrielles devraient également être recensées de manière plus exhaustive. Mais les cadastre régionaux se basant le plus souvent sur des statistiques globales pour ce qui est des petits établissements industriels, il reste possible **d'améliorer le calcul des émissions industrielles sur les communes de Particul'air**, en réalisant des recherches plus approfondies des sites industriels sur les différents territoires en élargissant par exemple le rayon de recherche à  $\pm 20$  kms, pour les stations rurales exposées notamment, puis en estimant les émissions de tous les industriels identifiés. Avec l'ensemble de ces actions, on disposerait alors d'un inventaire plus précis et plus complet sur l'ensemble des communes de l'étude.

Enfin, il serait intéressant de creuser les relations qui peuvent exister entre les résultats de l'inventaire et les analyses de chimie réalisées. Il existe pour cela deux échelles d'étude :

- Etant donné l'importance des niveaux de fond globaux sur les concentrations en particules, il est pertinent d'étudier ces relations sur une large échelle, départementale, régionale voire nationale,
- En revanche les valeurs de pointe rencontrées peuvent être associés à des sources locales, il est donc alors pertinent d'étudier les relations entre les émissions et la chimie à une échelle locale (communale). Il peut être pertinent alors d'utiliser dans ces raisonnements les résultats de l'enquête IPSOS qui fournissent des informations très détaillées sur le parc d'appareil de chauffage, dont la composition peut avoir une influence déterminante sur les émissions de particules.

Il est proposé d'appliquer des méthodes statistiques simples de traitements croisés de ces données (classification des variables, afc,...) pour tenter de mettre à jour des relations entre les émissions et

les analyses chimiques. Ces études constitueraient un bon préliminaire à des travaux de modélisation déterministe.

## 8.2 Continuation de l'exploitation

De nombreuses pistes ont été proposées pour la continuation de l'exploitation de la très large et très complète base de données qui a été générée lors de ce programme. Une première voie est celle de la continuation du travail sur **les métaux**. On a pu montrer que l'estimation de la fraction crustale était très certainement plus fiable si elle était réalisée via le Titane plutôt que via le  $nssCa^{2+}$ . Il conviendrait maintenant de tenter de dégager des constantes dans les facteurs de proportionnalité entre les 2 estimations, qui soient dépendants des sites ou des campagnes. On pourrait ainsi réappliquer une variante de la méthode 1 « améliorée » avec des facteurs plus spécifiques que le seul coefficient 5.6, afin d'obtenir pour notre étude des valeurs journalières des parts crustales, mais aussi, éventuellement proposer une telle méthode améliorée applicable de façon générale en tenant compte de catégories de typologies de sites.

Une seconde voie est celle de la continuation de l'exploitation des **spectres GC-MS**. Les spectres acquis lors de l'analyse par GC-MS des échantillons des campagnes C5 à C9 contiennent énormément d'informations qui n'ont pour l'instant pas été exploitées à leur juste mesure. Ainsi, à l'instar du travail (non prévu initialement) qui a été réalisé sur les phtalates et les pesticides (cf Annexes 19 et 21), un travail systématique de dépouillement concernant des familles chimiques telles que les stéranes, les acides et diacides carboxyliques, des stérols, ou encore des espèces secondaires biogéniques pourrait être entrepris. Un tel travail serait tout à fait pionnier en France (et quasiment en Europe), mais est parfaitement envisageable compte tenu de la qualité des analyses. De même, des investigations sur ces mêmes spectres pour des épisodes spécifiques qui se sont révélés particuliers avec l'ensemble des observations conduites pour ce rapport pourraient être poursuivies dans la même veine que les cas pour lesquels un début d'exploitation a été proposé dans le chapitre précédent. De telles recherches peuvent éventuellement permettre d'identifier des sources influençant certains prélèvements, avec des profils particuliers de la matière organique.

Nous avons aussi évoqué la possibilité de continuer les **analyses statistiques**, entre autres les analyses de type ACP pour tenter de mieux cerner les associations entre espèces (en vue d'une meilleure connaissance de leurs sources et des processus d'évolution) selon par exemple les typologies de situations. Pour l'instant, ces analyses ACP n'ont été réalisées que sur la base de données dans son ensemble, sans vraiment tenir compte de la connaissance, par exemple, des différenciations entre groupes de sites qui ont pu être mises en évidence. Elles n'ont pas non plus pris en compte l'ensemble des espèces chimiques disponibles.

Finalement, deux types de travaux tentant de relier plus finement les caractéristiques physico chimiques des PM à des données météorologiques peuvent être envisagés. On pense d'une part à une série de travaux incluant des considérations sur **les rétrotrajectoires des masses d'air**, avec une classification par nuées dynamiques des rétro-trajectoires en fonction de leur provenance, et détermination des caractéristiques physico-chimiques associées (application au programme Particul'air, à partir de la base de données actuelle, des méthodologies mises en œuvre dans le programme MERA). La classification, appliquée aux rétrotrajectoires des campagnes de mesures, doit permettre d'identifier des classes représentatives de situations types, auxquelles on peut tenter d'associer des profils chimiques si la représentativité des prélèvements est suffisante. Ce type d'approche a pour but l'étude des phénomènes de grande échelle, essentiel dans le cas des particules. Ces travaux nécessiteraient l'élaboration d'outils de récupération et de traitement statistique des données de rétro-trajectoires, qui pourraient ensuite être ré-utilisés dans d'autres cadres, en particulier pour améliorer la connaissance et la surveillance des sites de mesure de particules.

D'autre part, l'exemple de Lescheraines a montré qu'on pouvait tirer de l'information pertinente de données issues du modèle Arome pour la compréhension de **l'influence des profils verticaux de température, en particulier des inversions de températures**. Un tel travail serait sans doute à systématiser pour d'autres sites, pour déboucher sur des propositions de prises en compte dans les modèles déterministes.

### 8.3 Valorisation scientifique

Le rythme extrêmement rapide de ce programme a mobilisé toutes les forces des laboratoires et des AASQA pour la génération des données et le travail de réflexion ayant conduit à ce rapport. Nous n'avons pas eu de temps pour une vraie **valorisation scientifique** de l'ensemble du travail accompli. Pour l'instant, seules ont été proposées 3 participations à des conférences internationales (qui ont d'ailleurs été très bien accueillies). Les seuls résultats exposés dans ce rapport méritent déjà la rédaction de plusieurs publications scientifiques pour présenter le travail de haut niveau accompli par l'ensemble des partenaires, et positionner les équipes françaises dans le contexte européen très évolutif sur ce domaine. On rappelle le défaut de visibilité de la France sur ce sujet dans des publications de synthèse plutôt récentes (Viana et al., 2008 ; Putaud et al., 2010), que ce travail permettrait de combler aisément. Ainsi, si des forces sont dégagées pour le faire, on peut penser en particulier à des publications sur :

- La variabilité des PM et les liens avec les épisodes météorologiques,
- La chimie des espèces majeures et mineures non organiques,
- Les caractéristiques de la Matière Organique,
- Les résultats des analyses CMB.

De même, la valorisation scientifique et la publicité pour les résultats de ce programme seront menées en collaboration par les laboratoires de recherches et les AASQA dans le cadre d'actions européennes (programmes ACTRIS, APICE, voire EMEP / type EUCAARI, ...). En particulier, dans le cadre de ACTRIS, nous participerons très activement à un WP sur la normalisation des méthodologies d'analyse de traceurs nécessaires aux techniques d'attribution des sources.

### 8.4 Valorisation future de la base de données

La base de données générée dans le cadre de ce programme est à notre connaissance la plus large et la plus pointue disponible en Europe concernant la caractérisation des PM et a bénéficié de premiers travaux sur la détermination des sources par méthode CMB relativement poussés. Une première partie de nouveaux travaux envisageables est celle de **l'optimisation des sorties CMB** au fur et à mesure de la génération des profils de sources qui prennent place dans notre groupe de laboratoires (LCME, LGGE, et LCP-IRA). Entre autres, seront bientôt disponibles des profils de chauffage au fuel et de différents types de combustion de bois (travail de thèse de C Piot (LCME-LGGE)), et nous espérons obtenir rapidement de meilleures informations sur les émissions véhiculaires directes et indirectes (travail de thèse de L Polo (LGGE-INRETS)). Un travail plus spécifique directement dirigé vers la **déconvolution des sources des HAP** pourrait également être envisagé sur la base de la méthodologie CMB.

Une des valorisations les plus intéressantes de la BdD qui pourraient être conduites concerne son utilisation en support de développements des **outils de modélisation déterministe**. Cette base est particulièrement bien adaptée pour cela :

- elle contient une description des espèces chimiques en accord avec les sorties du module chimique de Prév'Air (Chimère v2008b),
- la spatialisé des sites de mesures couvre une très large partie du territoire permettant d'étudier les évolutions de la chimie des PM lors d'épisodes de transport,

- les caractérisations réalisées dans Particul’Air indiquent que les sites ruraux sont bien représentatifs de leur environnement régional, et non pas soumis à des sources hyper locales,
- les périodes de mesures permettent un travail approfondi sur les évolutions temporelles. Même si la période estivale n’est représentée que par une seule période de 7 jours, la BdD couvre néanmoins une bonne diversité de situations,
- cette BdD est aussi adossée à un très gros travail sur les consommations liées aux modes de chauffage qu’il faudrait réinvestir dans les cadastres (cf section VII.1),
- finalement, tout le travail réalisé pour la détermination des sources primaires et des fractions secondaires (espèces inorganiques et carbone organique), avec l’application d’une méthodologie CMB sur plus de la moitié des journées de prélèvement, représente un benchmark fondamental pour la comparaison des approches CMB vs modèle déterministe.

Les objectifs plus spécifiques d’un tel travail seraient d’une part de réaliser des travaux sur différents aspects de la chaîne de modélisation pour tenter de mettre en lumière les causes des éventuelles faiblesses de cette chaîne (représentation des sources dans les cadastres, des processus dans le module de chimie, des processus de transport des panaches, ...). D’autre part, l’utilisation de la modélisation déterministe permettrait de proposer des caractérisations et/ou des quantifications de certains points (impacts respectifs des apports locaux et du transport longue distance, évolution de la production des espèces secondaires pendant le transport, parts respectives des différentes sources primaires, ...).

## 8.5 Propositions de mesures complémentaires

Même si le programme a parfaitement rempli ses objectifs initiaux, il a amené certaines autres interrogations pour lesquelles des mesures complémentaires seraient intéressantes.

Ainsi, les mesures de **dioxines et furannes** sur le site de Maïche en Franche Comté ont donné des résultats très faibles, mais associés à un impact des combustions de biomasse globalement peu élevé. Il serait intéressant de reconduire ces mesures sur un ou plusieurs sites plus influencés par cette source, comme Lescheraines. Des investigations complémentaires semblent nécessaires sur ce site, entre autre afin d’évaluer leur représentativité par rapport à celles qui pourraient être obtenues dans **d’autres vallées** (Alpes, Pyrénéennes, Massif Central, voire des sites encaissés hors zones de montagne). Dans ce contexte, il paraît nécessaire également de mieux évaluer les émissions de « petits » émetteurs industriels dont l’impact sur la qualité de l’air pourrait être accentué pour ces typologie de site.

D’une façon générale, les mesures ont montré qu’il n’y avait sans doute pas de « **problématique HAP** » sur ces sites ruraux, sauf sur le site Rhône Alpin, et que cette dernière spécificité n’était pas directement liée au site lui-même mais sans doute plus au contexte plus général de localisation en vallée. Compte tenu des niveaux observés, il y a très certainement des actions à mener rapidement pour une meilleure connaissance de l’ampleur du phénomène, de sa temporalité, et des sources d’émissions concernées. En plus de mesures menées de façon plus continue et dirigées vers la connaissance des sources et des variations de concentrations, des prélèvements totaux (PM + gaz) et incluant des approches de distributions en taille devraient être envisagés afin de mieux cerner les aspects sanitaires et la géochimie de ces espèces. Une étude complète dans ce cadre devrait aussi sans doute inclure des mesures des produits d’oxydation (par ex nitro HAP) (Albinet et al., 2007a,b) et des déterminations isotopiques.

Dans le **cas spécifique de Lescheraines**, il semble indispensable de mieux appréhender l’influence de l’activité industrielle, qui pourrait être un émetteur responsable de certaines mesures épisodiques atteignant des niveaux très élevés (HAP, mais aussi métaux, plastifiants, etc ..). Des études complémentaires plus axées sur une problématique d’impact industriel pourraient être opportunes à mener sur ce site.

L'étude de la granulométrie des particules sur Nanteuil, croisée avec les analyses chimiques a montré qu'il était possible d'obtenir des indications plutôt bien différenciées sur des situations types, avec une certaine cohérence sur les caractéristiques chimiques des PM10. Il serait pertinent d'aller plus loin dans ce type d'interprétation, en augmentant par de nouvelles mesures, ou par le regroupement de données existantes, la représentativité des résultats. Il ne s'agit pas de définir des profils chimiques précis à partir d'une mesure GRIMM, mais de permettre de fournir des indications sur la chimie des particules à partir de cette seule mesure (mesure de la granulométrie et données météorologiques associées (mesure GRIMM de la pression de l'humidité et de la température)); épisodes d'embruns marins, impact des remises en suspension, épisodes de nitrate sulfate et ammonium,... Ce type d'approche ne peut en rien remplacer les analyses de prélèvements, mais un compteur optique de type GRIMM peut être facilement mis en œuvre sur un site de surveillance dans les AASQA, il est donc pertinent de présenter des pistes d'exploitations des résultats, en relation avec la chimie des particules atmosphériques mesurées.

## 8.6 Autres campagnes et valorisation dans un cadre national

Les quelques mesures d'été sur les sites « exposés » Particul'Air ont montré qu'ils n'étaient très certainement pas soumis à des problématiques réglementaires pendant ces périodes, et donc que des mesures plus poussées en période chaude ne se justifiaient sans doute pas sur ce plan. Par contre, le programme a montré la qualité et l'intérêt de ces sites pour des études des processus à grande échelle qui, elles, pourraient justifier des campagnes plus poussées hors saisons hivernales. On pense entre autres à des investigations sur l'impact des activités agricoles, qui n'a pas été mis en évidence au travers des mesures de cette étude, mais dont le rôle serait primordial si l'on en croit les cadastres d'émission.

On pense aussi à des caractérisations plus poussées des épisodes à grande échelle liés aux espèces ioniques secondaires (nitrate, sulfate, ammonium), pour lesquels on pourrait envisager des prélèvements en milieu rural venant sans doute utilement compléter le dispositif CARA, et sur lequel pourraient par exemple être réalisées des mesures d'isotopie du nitrate. De telles actions demanderaient en parallèle une intégration poussée des différents dispositifs en place (CARA, MERA, CAMERA, ORAURE, etc ..., voire les futures ZAPA), dont le recensement est en cours par le LCSQA (fiche Veille Particules, 2011), ou à tout le moins une centralisation des résultats de mesure.

On pense enfin à des campagnes supplémentaires en période d'été plus spécifiques qui pourraient concerner par exemple des sites exposés au tourisme (sites bretons ?) pour en évaluer l'impact sur la qualité de l'air, ou encore des sites côtiers exposés au trafic maritime.

Enfin, tel qu'abordé lors de la réunion de coordination technique du 20 avril 2009 portant sur les travaux menés sur les particules atmosphériques, il serait nécessaire d'aborder l'intérêt et la faisabilité d'une interprétation commune des résultats de mesure des différents projets menés sur des périodes proches (CARA, campagnes Airfobep, Rhône Alpes, Atmo PACA, Airparif, ...). Il avait également été abordé lors de cette réunion la possibilité de coordonner la publication des résultats scientifiques (ex. numéro spécial de la revue Pollution Atmosphérique ?)

## IX. CONCLUSION

Au terme officiel de ce programme, de nombreuses conclusions peuvent être tirées. Tout d'abord, on notera que le programme Particul'air s'est déroulé sur une période de temps très réduite et a parfaitement atteint ses objectifs dans ce très court laps de temps. Les campagnes de mesures ont débuté en mars 2009, pour finir en février 2010. L'exploitation des résultats a débuté dès la réception des premières valeurs d'analyses. Le suivi et les résultats de l'étude ont été présentés au comité de suivi Particul'air tout au long du projet, au travers de 5 rapports d'étape. L'exploitation de la première phase du projet s'est achevée avec le rendu du rapport final en février 2011.

Les phases de prélèvements et d'analyse ont été réalisées sans encombre ; au final le taux de fonctionnement a largement dépassé les objectifs puisque le pourcentage de prélèvements analysés a dépassé les 100%, en raison notamment de la réalisation d'une campagne supplémentaire au mois d'août et qui n'avait pas été prévue à l'origine du projet. La collaboration entre les AASQA et les organismes de recherche a très bien fonctionné sur l'ensemble des étapes du projet, depuis la définition des protocoles de prélèvements, jusqu'à l'exploitation des données. Les résultats d'analyse sont régulièrement venus alimenter la base de données dédiée au projet, accessible à l'ensemble des partenaires via Internet. Cette base, d'une qualité exceptionnelle atteint aujourd'hui avec plus de 900 filtres analysés une ampleur jusque-là inégalée en Europe.

Les différents travaux accomplis conduisent à des résultats très novateurs chacun dans leur domaine. L'inventaire des émissions communales a permis d'identifier pour chacune des neuf communes le secteur d'activité prépondérant dans le rejet de particules. Il apparaît que le secteur agricole émet en moyenne deux tiers des poussières totales et qu'il rejette principalement des grosses particules (diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$ ), à hauteur de 79% en moyenne. Il est également montré la prépondérance du secteur résidentiel vis-à-vis des particules les plus fines, puisqu'il rejette en moyenne sur l'ensemble des sites 55% des PM<sub>2,5</sub>, principalement en raison de la combustion de biomasse pour le chauffage. Le secteur des transports routiers ne représente en revanche qu'une faible proportion des émissions de particules (10% en moyenne), n'est jamais majoritaire et émet principalement des PM<sub>2,5</sub>. Enfin, l'industrie, partiellement identifiée sur les communes, peut y amener des taux d'émissions de particules non négligeables.

Le bilan des émissions ne fait pas ressortir la commune de Lescheraines en Savoie (site pour lequel les valeurs moyennes en PM sont les plus élevées sur les campagnes) comme principale émettrice de particules, sauf pour le secteur résidentiel où elle occupe la seconde position des émissions ramenées au nombre d'habitants, en lien avec le chauffage au bois. La configuration du site, la météorologie locale et les caractéristiques de l'atmosphère au niveau régional contribuent très probablement à l'accumulation significative des polluants, notamment durant la période hivernale. Enfin, les inventaires communaux affichent des résultats globalement cohérents, en ordre de grandeur, avec les inventaires départementaux du CITEPA. La prise en compte de la part du bois consommé en chauffage d'appoint, estimée grâce à l'enquête locale sur les pratiques de chauffage résidentiel, a doublé l'estimation des quantités de bois consommées par les foyers. La biomasse représenterait ainsi en moyenne 22% des émissions de poussières totales, 34% des émissions de PM<sub>10</sub> et 53% des émissions de PM<sub>2,5</sub>. Les taux les plus élevés ont été estimés pour la commune de Lescheraines (respectivement 88%, 80%, et 82%).

Les concentrations en particules indiquent une relative bonne homogénéité sur l'ensemble des sites malgré leurs fortes disparités liées aux émissions, à la topographie ou à la météorologie. Certaines régions observent même sur leur site Particul'air des niveaux en particules équivalents à la zone urbaine la plus proche (Rhône-Alpes, Poitou-Charentes, Auvergne). Les épisodes sont donc essentiellement gouvernés par des transports à grande échelle avec des influences locales plus ou

moins variées comme l'ont montré les comparaisons horaires des concentrations. Les valeurs moyennes par campagne mettent en relief la saisonnalité des mesures sur tous les sites, avec des concentrations plus fortes en hiver liées à l'ajout supplémentaire de la source chauffage et à des conditions climatiques plus défavorables à la dispersion atmosphérique. La comparaison entre les mesures PM10 et PM2.5 n'a pas mis en valeur des singularités non connues à ce jour. On retiendra que le site MERA de la Coulonche (Basse Normandie) est bien représentatif d'un fond national en PM10. Les mesures de la distribution en taille des particules obtenues sur le site de Nanteuil en Vallée (Poitou-Charentes) apportent des indications plutôt bien différenciées selon les conditions (été, hiver...), avec une certaine cohérence avec les caractéristiques chimiques des PM10.

La mesure des polluants réglementés indique qu'il n'y a pas de problématique de pollution d'ampleur nationale liée à l'utilisation du bois comme source d'énergie puisque pratiquement tous les sites respectent les valeurs réglementaires définies, à l'exception de Lescheraines (Rhône-Alpes). Bien que la comparaison à la réglementation ne soit pas possible compte tenu d'une représentativité temporelle non conforme à ce qu'imposent les directives, il paraît quasiment improbable que ce site respecte la valeur cible pour le BaP tant les niveaux de concentrations peuvent être élevés. La caractérisation chimique des particules sur Lescheraines indique en l'état que la combustion du bois est la principale source des émissions mais n'a pas permis de définir la part de responsabilité entre le secteur industriel et domestique. Toutefois, le cas de Lescheraines met en exergue la nécessité de mieux connaître la situation de « petits émetteurs » industriels, nombreux et disséminés sur le territoire, vis-à-vis du contexte réglementaire des émissions. Enfin, les mesures de dioxines et furannes réalisés sur Maïche (Franche-Comté) ont donné des résultats très faibles, mais associés à un impact des combustions de biomasse globalement peu élevé.

Les concentrations chimiques moyennes des espèces majeures sont dans la gamme basse des normes des valeurs rurales européennes, sauf pour EC et OC pour lesquels les concentrations sont plutôt dans une gamme s'apparentant à celle de zones péri-urbaines. La matière organique est en moyenne presque systématiquement la composante majeure des PM10 et sa part augmente assez nettement en hiver, surtout sur les sites « influencés ». Ce n'est cependant pas elle qui est à l'origine de la majorité des épisodes de fortes concentrations de PM10, mais les ions nitrate, ammonium et sulfate, hormis dans le cas du site savoyard (Lescheraines) qui se distingue par une très nette augmentation de la fraction de matière organique lors de tels épisodes.

Les co-variations sont très fortes entre nitrate et ammonium ; le sulfate présente des comportements sensiblement différents, mais les trois espèces semblent très liées aux fluctuations du « bruit de fond à grande échelle » (avec de fortes co-variations entre sites). On observe des relations très marquées mais non linéaires entre ces trois espèces et la température, ce qui témoigne des processus de formation en phase particulaire aux températures les plus basses liés aux caractères soit secondaire soit volatil de ces espèces. Des relations existent également entre la température et le lévoglucosan ; l'augmentation des concentrations de ce traceur de la combustion de biomasse en dessous de 18°C tend à montrer l'influence de l'utilisation de bois de chauffage. Aux températures les plus basses, viennent se rajouter des conditions hivernales stables, favorables à l'accumulation des particules et du lévoglucosan. L'encaissement en fond de vallée de Lescheraines expose le site à des situations d'inversions fréquentes, qui participent à l'accumulation des particules et aux valeurs mesurées très sensiblement plus élevées que sur les autres sites. Une étude des profils verticaux de températures réalisées sur les sorties de Arome met bien en évidence l'influence possible des inversions de température à Lescheraines dans le cas d'épisodes de particules et BaP.

Les analyses des constituants chimiques des PM ont permis de réaliser une étude assez poussée de la connaissance de l'origine des particules impactant les sites étudiés dans le cadre de ce programme, tant d'un point de vue qualitative que quantitative. A ce titre, plusieurs méthodologies de quantification ont été utilisées, s'appuyant sur la richesse des données acquises. Ainsi, les méthodologies de type mono-traceurs ont été employées sur l'ensemble des campagnes d'observation et la méthodologie de type CMB a permis de compléter cette approche pour les

campagnes hivernales ayant bénéficié d'une extension du nombre de composés analysés au sein de la matière organique particulaire. Les émissions naturelles qui ont pu être identifiées concernent essentiellement les sources crustale et marine. Leurs influences respectives sur les sites étudiés sont assez variées. La source marine représente de 1 à 16% de la masse des PM, avec une forte décroissance (attendue) entre la façade ouest et les sites implantés à plus à l'est du domaine d'étude Particul'Air. La contribution de la source crustale présente une variabilité saisonnière marquée avec la mise en évidence de processus de remise en suspension plus importants en été. Elle peut représenter alors jusqu'à 40% de la masse des PM en période estivale pour n'être seulement que de l'ordre de 10% en hiver. Cependant, il a également été montré que les valeurs de ces contributions diffèrent assez fortement suivant la méthode mise en œuvre, mettant en lumière la nécessité de poursuivre l'évaluation des méthodologies de quantification des sources.

Les sources liées aux émissions véhiculaires et la combustion de biomasse participent fortement à l'apport de matière organique. De plus, les approches qualitatives de type ratio-ratio semblent montrer que ces deux types de sources expliquent pour une grande part les concentrations en HAP sur ces sites ruraux. Le rôle accru des émissions véhiculaires sur les concentrations en carbone élémentaire a été mis en évidence et ce, même en période hivernale. En revanche, la combustion de biomasse influence très fortement la charge en matière organique mais avec des amplitudes assez variables suivant les sites. Si sa contribution est relativement faible sur les campagnes estivales, elle peut rapidement augmenter dès les saisons intermédiaires et hivernales. Pour cette dernière période, la part de la combustion de biomasse évolue entre 2 et 90% de la masse des PM. Les sites les plus impactés par cette source sont Lescheraines et Eymoutiers. Les contributions les plus faibles sont quant à elle observées sur les sites de type MERA ou IV<sup>ème</sup> Directive Fille. Dans le même temps les émissions véhiculaires peuvent représenter jusqu'à 20% de cette masse de PM, mais là aussi avec des différences assez notables entre les sites.

La part secondaire de l'aérosol apparaît également particulièrement importante sur la majorité des sites étudiés même en période hivernale et peut représenter jusqu'à plus de 50% de la masse des PM. L'hypothèse de l'influence majeure du fond régional à grande échelle sur les taux de particules observés sur les sites ruraux semble donc être confirmée par cette observation. L'étude spécifique via une approche CMB réalisée lors des campagnes hivernales fait de même apparaître une contribution importante à la fraction organique issue de sources indéterminées. Si une partie de cette matière organique peut être associée à l'aérosol organique secondaire, elle peut également avoir pour origine des sources primaires supplémentaires non prises en compte dans la méthodologie CMB. Des travaux ultérieurs sur l'acquisition de nouveaux profils d'émissions permettront d'affiner nos connaissances sur l'impact de ces sources à partir du même jeu de données.

A l'issue de ce programme, quelques points de portée plus générale peuvent également être mis en avant. Tout d'abord, ce travail a montré qu'il était possible de réaliser une spéciation chimique très poussée et multi polluants des PM, sur des prélèvements journaliers de type DA80. Ce type de spéciation est possible, même pour des sites de type MERA et donc avec des concentrations de PM10 de l'ordre de 10-15  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , pour autant que les procédures mises en œuvre permettent des niveaux de blancs faibles. Les protocoles qui ont été établis et suivis ont conduit à ces bons niveaux de blancs (collecte, transport, analyses). Ces analyses donnent accès à une image très précise des concentrations et de leurs évolutions pour de très nombreux constituants des PM, dont beaucoup ont été quantifiés pour la première fois en France, voire en Europe.

Ensuite, on notera que les méthodes de détermination des sources primaires des constituants des PM ont été appliquées pour la première fois en France sur des sites ruraux, très peu de temps après leur première application sur des sites urbains (dans le cadre du programme FORMES, en 2009). Il a ainsi été montré que ces méthodologies (tant celle, de type CARA, utilisant une approche monotraces, que celle plus complexe, basée sur une analyse CMB) étaient aussi applicables sur des sites de ce type, avec des performances (reconstruction des PM et des traceurs) généralement assez

bonnes. Des imperfections ont été notées, pour certains sites ou certaines situations, dont il conviendra de faire une discussion critique, selon des pistes qui ont déjà été soulevées dans ce rapport. Le travail de recherche doit continuer de façon intensive sur ces aspects.

Ceci constitue un des points, parmi de nombreux autres, qui fait l'objet de propositions pour la valorisation du très important travail accompli dans ce programme. Ces propositions concernent tout autant les cadastres d'émission, la valorisation (en termes de production scientifique ou de communication vers différents publics), que des idées de nouvelles mesures qui découlent des résultats obtenus. Une attention particulière est portée à des propositions pour l'utilisation de la base de données dans le cadre d'études de développement des outils de modélisation déterministe, tant le format et le contenu des données sont adaptés à ce type de travail.

Finalement, l'implication forte des différents partenaires a permis d'atteindre les objectifs du programme Particul'Air et ceci dans le calendrier initialement fixé. La richesse des résultats obtenus contribue très fortement à une meilleure connaissance à la fois des niveaux et de la composition chimique et des sources de particules en zone rurale. Elle a de plus permis de mettre en lumière les voies de développement nécessaire pour améliorer encore notre expertise dans ces domaines. Enfin, dans un contexte d'importantes évolutions réglementaires et scientifiques, ce programme a bénéficié de la forte complémentarité entre d'une part les acteurs opérationnels et locaux que constituent les AASQA et d'autre part les laboratoires de recherche engagés dans cette thématique.

## X. DISCUSSION

### *1. Existe-il une problématique "Particules" et "HAP" sur la qualité de l'air des communes rurales Françaises?*

Les mesures acquises semblent indiquer l'absence d'une problématique de type pollution atmosphérique généralisée en poussières ou HAP sur les communes rurales françaises. Toutefois, des pollutions locales importantes peuvent être enregistrées sur ces zones rurales en fonction des émetteurs présents, des pratiques locales ou à la faveur de conditions climatiques et topographiques défavorables à la dispersion des masses d'air. C'est ce qui a pu être constaté sur Lesheraines (73) qui a enregistré les moyennes en PM10 et BaP les plus importantes des sites prospectés dans le cadre de Particul'air avec une variabilité qui peut être importante d'un jour à l'autre. La pollution est notamment particulièrement significative en BaP puisque la moyenne a été plus de 4 fois supérieure à la valeur cible (Bien que l'échantillonnage ne soit pas représentatif pour une stricte comparaison à la réglementation au sens des directives qui demandent 14% de temps de prélèvement également répartis dans l'année).

### *2. Les concentrations en poussières mesurées sur une commune rurale sont elles différentes d'un fond rural ? d'une zone urbaine?*

La comparaison des concentrations mesurées sur les sites Particul'air avec quelques sites ruraux de fond localisés dans les régions prospectées indique une bonne homogénéité. De plus, la grande majorité des différents épisodes enregistrés est visible sur pratiquement tous les sites, de la façade Atlantique à la façade Est, en passant par le centre de la France. Quelques disparités existent mais on retrouve des tendances similaires.

La comparaison de la moyenne du site Particul'air avec le centre urbain le plus proche indique parfois une certaine similarité comme cela a été le cas en Auvergne, Rhône-Alpes ou Poitou-Charentes. Cela met en avant le caractère « grande échelle » de la pollution en particules et indique que dans de très nombreuses situations, le fond régional et les phénomènes météorologiques sont très importants pour la compréhension des niveaux de concentration.

### *3. Quelles sont les sources majeures de particules sur les communes rurales ?*

L'étude de l'origine des particules basée sur leur caractérisation chimique a montré à la fois la diversité des sources mises en jeu mais également leur influence variable suivant les saisons et la situation géographique du site rural considéré. Ainsi les sources naturelles présentent des influences assez variées.

La contribution de la **source crustale** montre une variabilité saisonnière marquée avec la mise en évidence de processus de remise en suspension plus importants en été. Cette source peut alors constituer une source majeure (jusqu'à 40% de la masse des PM) en cette saison alors que sa part ne représente que 10% en période hivernale.

Autre source naturelle, la **source marine** présente une contribution relativement faible (de 1 à 16%) et avec une forte décroissance entre les sites de la façade ouest et les sites localisés plus à l'est de domaine d'étude.

L'augmentation de l'influence des sources primaires d'aérosol organique est clairement observée sur l'ensemble des sites en période hivernale. Cependant les contributions des sources anthropiques (émission véhiculaire et combustion de biomasse) sont relativement variables suivant la situation les

sites. La contribution de **la combustion de biomasse** peut représenter entre 2 et 90% de la masse en PM. La contribution **de la source véhiculaire** montre quant à elle une variabilité d'une moindre ampleur avec des contributions maximales de l'ordre de 10 à 20%.

Enfin, l'influence des **sources secondaires** apparaît relativement importante sur la majorité des sites puisqu'elle peut représenter jusqu'à 50% de la masse des PM. Ce constat illustre l'influence majeure du fond régional à grande échelle sur les taux de particules en milieu rural.

#### **Quelle est la représentativité des sites de mesures ?**

Les résultats de l'étude Particul'air sont basés sur neuf sites de mesure choisis selon des critères communs, (faible densité de population et éloignement des sources urbaines, industrielles ou routières) sensés assurer la représentativité rurale des communes choisies. Le site auvergnat (Les Martres de Veyres) est un cas à part; situé à proximité de l'agglomération de Clermont-Ferrand, il subit l'influence des émissions urbaines comme ont pu le montrer les analyses, en particulier celles de métaux lourds (cf paragraphe 5.4.1).

Au-delà des critères de ruralité, les sites ont également été choisis dans des communes où les consommations de bois pour le chauffage résidentiel pouvaient être potentiellement élevées (relativement à chaque région concernée). Les résultats sont donc représentatifs de communes rurales dont les habitations privilégient le bois comme énergie de chauffage.

#### **4. Quel est l'impact des combustions de biomasse sur les particules et sur les HAP en zone rurale, Peut-on faire la part du chauffage au bois ?**

Comme indiqué à la question 3, la contribution de la combustion de biomasse peut représenter entre 2 et 90% de la masse des **particules**. Pour ce qui concerne les **HAP** l'étude n'a pas permis de déterminer quantitativement la contribution de cette source à la concentration de ces contaminants. Toutefois les approches ratio-ratio confrontant des rapports caractéristiques des traceurs de combustion (l'EC et les HAP associés à la phase particulaire) observés sur site avec des données similaires issues des sources donnent des indications relativement intéressantes sur l'influence de cette source. Ainsi ce type de représentation montre que les sources véhiculaires et la combustion de biomasse sont les sources majoritaires de ces traceurs de combustion. Si les parts relatives des ces deux sources semblent assez variables entre les sites on observe sur l'ensemble du domaine d'étude une influence de la combustion du bois plus marquée en période hivernale.

#### **5. Quelles sont les phénomènes à l'origine des pics de particules observés durant l'étude ...** **5.1. ...sur l'ensemble des sites (hors Lescheraines en Savoie) ?**

Sur ces sites, les moyennes des concentrations de particules sur la durée des campagnes ont été largement inférieures à 30µg/m<sup>3</sup> (cf paragraphe 5.2.1), mais durant les mesures, des valeurs plus élevées en PM<sub>10</sub> ont pu être ponctuellement enregistrées, en particulier durant les périodes hivernales. On s'est alors intéressé à détailler la composition chimique des particules pour les épisodes correspondants (cf paragraphe 5.3.5).

Les « pics » observés pour les PM<sub>10</sub> sur les sites étudiés, qu'il s'agisse de sites de fond ou de sites dit « exposés », sont le plus souvent associés à une augmentation des concentrations de sulfate, nitrate, et ammonium observée de manière relativement simultanée sur l'ensemble des sites. Au final, sur tous les sites Particul'air hors Lescheraines, la part relative de ces trois espèces dans les PM<sub>10</sub> est nettement supérieure lors des épisodes de « pic » de PM<sub>10</sub>, en comparaison des proportions observées pour des valeurs de particules plus proches de la moyenne.

Au vu de ces résultats, on peut dire que le nitrate, l'ammonium et le sulfate participent de manière conséquente aux augmentations ponctuelles de niveaux de fond en PM<sub>10</sub>. Ces résultats sont le reflet d'influences à grande échelle observées sur les sites de fond comme sur les sites dit "exposés".

#### **5.2. ...sur Lescheraines ?**

Les mêmes épisodes liés à des augmentations de masse de sulfate, nitrate et ammonium ont été observés simultanément sur Lescheraines et les autres sites (cf paragraphe 5.3.5). Les trois espèces ont donc ponctuellement contribué à des augmentations de masse de particules. On observe aussi sur ce site une nette augmentation entre les périodes estivale et hivernale de la proportion de OM et EC, résultant des émissions liées aux processus de combustion (cf figure 72), et qui participent également à l'augmentation de la masse PM10. En revanche sur Lescheraines, contrairement aux autres sites, la composition chimique moyenne des PM10 reste relativement similaire pendant et hors pic de PM10. Ainsi, les ions nitrate, sulfate et ammonium ou encore les émissions liées à la combustion, ne sont plus seuls à l'origine des fortes valeurs de PM10 observées. Le fait que la composition chimique moyenne des particules reste semblable pendant et hors pics tend à montrer que les phénomènes d'accumulations en fond de vallée et les inversions de température (cf paragraphe 5.3.6) contribuent largement à l'apparition des pics de PM10.

### **6. Peut-on différencier la part des sources locales et celles liées au transport des masses d'air avec les méthodes employées dans Particul'Air ?**

D'une façon générale, la réponse est non. Dans de très nombreux environnements, les sources locales présentent des signatures chimiques très similaires à celles de sources éloignées, et l'analyse chimique ne permet donc pas de distinguer, par exemple, une molécule de lévoglucosan provenant d'une source « combustion de biomasse locale » ou d'une source « combustion de biomasse régionale ». Par contre, plusieurs cas pourraient se rencontrer ou des éléments de réponse à cette question peuvent être obtenus grâce à des analyses chimiques réalisées sur un seul site :

a) le cas de sources très spécifiques : si une source locale avec une signature chimique très spécifique (via un traceur ou un profil chimique) est identifiée sur un site donné, on pourra identifier les occurrences d'épisodes impliquant cette source sur ce site, voire quantifier la part de cette source à la masse globale des PM, en repérant cette signature dans les mesures. Des exemples concrets déjà rencontrés concernent par exemple la mesure du fluor en Vallée de la Maurienne (Programme Primequal POVA), des mesures de métaux en trace indiquant des influences de Fos-Berre à Marseille (Programme Primequal FORMES), ou encore des mesures de NaCl pour identifier / quantifier la source marine en site de bord de mer (par ex, ce programme ADEME Particul'Air).

b) le cas d'une source locale très dominante : si des mesures sont faites dans un environnement où l'on sait que les apports d'une source locale donnée sont très dominants par rapport aux apports issus de ce même type de source pour des sources éloignées, on peut espérer quantifier l'impact de la source locale dans les PM en mesurant les traceurs appropriés. Un exemple concret est la mesure de l'apport des émissions du trafic véhiculaire sur un site de bord de voie de circulation (par ex, programme ADEME-CORTEA PM-Drive) en mesurant des traceurs véhiculaires.

c) le cas d'espèces secondaires : on peut déduire une tendance globale entre les influences des sources locales et régionales à partir de la mesure des concentrations d'espèces organiques secondaires et de la proportion qu'elles représentent dans la matière organique. Une proportion faible sera associée à des sources plutôt proches, et inversement. Un cas concret est la mesure de l'oxalate dans le cadre de ce programme, avec les différences observées par exemple sur l'épisode étudié pour Les Martres de Veyres (section 7.4.2).

Finalement, cette distinction entre sources locales et régionales (qui n'était pas parmi les objectifs du programme) peut être réalisée via des méthodologies différentes : mesures de la chimie des PM en plusieurs points (type programme ADEME AirPar), modélisation déterministe, ....

### ***7. Pourquoi les valeurs de HAP sur Lescheraines sont-elles si élevées ? Quels sont les facteurs de confusions sur les sources? Quelle est la représentativité de ce site de mesure ?***

Lescheraines observe une concentration moyenne en BaP plus de 10 fois supérieure aux autres sites. Ces concentrations importantes sont donc avant tout la résultante d'émissions anthropiques de BaP. L'encaissement de la zone peut également jouer un rôle important, notamment en hiver, en bloquant les masses d'air, donc la pollution, au niveau du sol.

Les HAP proviennent des processus de pyrolyse et en particulier de la combustion incomplète de matières organiques. La principale source identifiée sur Lescheraines est la combustion biomasse : chauffage au bois pour le résidentiel (principalement les cheminées avec foyers ouverts et les anciens inserts...), le brûlage à l'air libre et les quelques émetteurs artisanaux de la zone toute proche qui brûlent également du bois pour leur processus ou pour se chauffer. »

Il n'a pas été possible de définir précisément la part de responsabilité entre les secteurs particulier et professionnel. Pour approfondir ce dernier point, il faudrait qualifier et quantifier précisément les émissions dites "industrielles" et connaître avec plus d'exactitude la part du bois comme moyen de chauffage sur la zone. Enfin, le brûlage à l'air libre des déchets végétaux peut également constituer une source importante selon la saison. Par conséquent, un bilan d'émission précis sur une zone de vallée de montagne devrait prendre en compte cette source.

La présence de sources ponctuelles (activités artisanales) en plus des émissions résidentielles sur la commune n'autorise pas à donner une réponse tranchée sur la représentativité du site par rapport aux autres vallées Rhône-Alpines, d'autant plus que la part de responsabilité de ces activités artisanales n'a pu être clairement différenciée. Mais ce type de contexte (vallée encaissée abritant des activités humaines) est fréquent, et beaucoup d'autres communes de fond de vallée pourraient potentiellement rencontrer des situations vis-à-vis de qualité de l'air semblables à celles de Lescheraines. Ainsi l'Air de l'Ain et des Pays de Savoie réalise des études en vallées de montagne depuis de nombreuses années et a déjà eu l'occasion de mettre en avant cette problématique en enregistrant des niveaux de concentrations en BaP comparables à ce qui a été observé sur Lescheraines (73). Des études complémentaires seraient nécessaires, mettant en oeuvre un nombre de sites plus conséquent avec diverses situations (sources, configuration géographique), pour étudier cette problématique HAP en fond de vallée.

### ***8. Les résultats de l'étude des sources de particules à travers les analyses chimiques sont-ils comparables avec les inventaires d'émissions ? Quels sont les limites des inventaires d'émissions ? Quelles sont les limites de l'étude des sources ?***

Deux types d'études complémentaires ont été menés dans le cadre de Particul'air pour identifier les sources de particules sur les sites de prélèvement :

- la première est l'inventaire des émissions, qui ne fait pas appel à des mesures mais à des calculs et estimations basés sur des données statistiques. L'inventaire permet de fournir un bilan des émissions sur un territoire donné (commune, département). Cette méthode comporte de nombreux avantages ; les sources sont spatialisées, la durée et le calendrier d'émissions sont connus et les différents émetteurs peuvent être finement détaillés (par type de combustibles, etc...). Elle comporte toutefois des inconvénients, comme celui de manquer parfois de précision dans le recensement des sources (difficulté par exemple de prendre en compte le brûlage épisodique de déchets verts) ou d'être associé à de fortes incertitudes pour certaines activités sur lesquelles les données nécessaires aux estimations sont manquantes (activités artisanales, etc...).

Enfin, les quantités de polluants réellement présentes dans l'air résultent de nombreux processus de transport, transformation et dispersion qui interviennent après l'émission; l'inventaire des émissions n'est donc pas à lui seul suffisant pour étudier l'origine des polluants présents dans l'air ambiant.

- la seconde approche est basée sur l'étude des sources à travers les résultats des mesures et analyses chimiques (approche monotracteur, Chemical Mass Balance,...). L'étude des composants chimiques des particules permet d'associer une fraction des particules à certaines sources d'émission. Cette approche a l'intérêt d'être basée sur des mesures et d'être en conséquence le reflet de la réalité sur un lieu et une durée donnée. Elle ne permet pas en revanche d'avoir un détail précis des différents émetteurs, ni de différencier simplement les sources locales du fond régional (cf question 6).

Ces deux approches ont chacune leurs avantages et leurs limites et se complètent lors de la recherche des contributions locales des différentes sources, dont la combustion de biomasse et autres sources anthropiques, sur les niveaux de particules observés.

### **9. Les estimations actuelles réalisées dans les inventaires des émissions sont-elles correctes vis à vis des consommations de bois ?**

Il existe généralement dans les inventaires d'émissions une lacune souvent pointée du doigt concernant l'estimation des quantités de bois consommées dans le secteur résidentiel. Les estimations sont le plus souvent basées sur les recensements de l'INSEE qui ne fournissent des informations que sur l'énergie principale de chauffage du logement ; la part des consommations liées au chauffage d'appoint est en conséquence souvent sous-estimée voire négligée.

Dans le cadre de Particul'air, l'estimation des consommations de bois de chauffage a été réalisée sur la base d'une enquête sur les pratiques locales réalisée par IPSOS auprès des habitants des neuf communes concernées.

La comparaison réalisée entre l'estimation des émissions par une méthode « classique » basée sur les recensements de l'INSEE et une méthode faisant intervenir des données locales précises (enquête IPSOS) montre que l'emploi de la première méthode engendre une forte sous-estimation des consommations de bois. Or, comme on peut le voir dans le chapitre IV, la combustion du bois de chauffage est une source majeure d'émissions de particules fines. Sur les communes de Particul'air, les émissions totales du secteur résidentiel varient globalement de 0,1 à 5 kg/an/habitant avec la méthodologie basée sur l'INSEE contre 0,6 à 13 kg/an/habitant avec les enquêtes locales. Les émissions calculées sur la base de l'enquête locale sont toujours supérieures aux émissions calculées sur la base du recensement INSEE (sauf cas particulier de Lescheraines en Savoie), les écarts peuvent atteindre voire dépasser 50%.

Ces résultats ne concernent que 9 communes rurales et ne peuvent en conséquence être considérés comme représentatifs du territoire national. Toutefois, ils illustrent bien les erreurs qui peuvent exister sur les inventaires des émissions de particules et qui résultent du manque d'information à fine échelle sur les pratiques de chauffage au bois, en particulier sur l'utilisation de bois pour le chauffage d'appoint.

Lorsqu'une enquête locale est réalisée, une autre donnée permet de mieux évaluer la consommation de bois : le type de chauffage au bois (cheminée à foyer ouvert, poêle ou insert ancien, poêle ou insert récent, chaudière à bois...). En effet, une cheminée à foyer ouvert a un rendement de 10% alors qu'un ancien insert de 2001 aura un rendement de 60% et un insert récent de 80% (70% de consommation de bois en plus pour une cheminée à foyer ouvert par rapport à un insert récent type label Flamme Verte). Par ailleurs, en terme d'émissions, les inserts récents rejettent six fois moins de PM10 que les cheminées ouvertes et deux fois moins que les inserts anciens.

## Liste des tableaux et figures

Tableau 1 : Caractéristiques générales des sites.....	15
Tableau 2 : Calendrier des campagnes et des mesures .....	17
Tableau 3 : Typologie des prélèvements des PM.....	17
Tableau 4 : Localisations et caractéristiques des sites météo .....	18
Tableau 5 : Les émissions de particules du secteur industriel à Lescheraines en t/an.....	31
Tableau 6 : Les émissions de particules du secteur industriel à Maiche en t/an.....	31
Tableau 7 : Statistiques sur les PM10.....	43
Tableau 8 : Statistiques sur les PM2.5.....	46
Tableau 9 : Caractéristiques du site urbain pris pour la comparaison avec le site Particul'air.....	49
Tableau 10: Concentrations moyennes des métaux réglementés.....	83
Tableau 11 : Périodes de prélèvement des dioxines.....	91
Tableau 12 : Concentrations relevées pour les dioxines et furanes .....	92
Tableau 13 : Valeur de l'indice équivalent toxique pour les dioxines et les furanes. ....	92
Tableau 14 : Concentrations de dioxines et furanes mesurées par différentes AASQA (Source : AASQA, 2006). ....	92
Tableau 15 : résultats de l'ACP sur l'ensemble des sites et des campagnes de prélèvements. ....	95
Tableau 16 : Capacité de reconstitution des PM10 obtenu par le modèle CMB (logiciel CMB8.2 de l'US EPA) sur l'ensemble des sites durant les 5 campagnes hivernales. La valeur entre parenthèses représente le nombre d'échantillon disponible.....	121
Tableau 17: Rapport entre la masse moyenne de PM reconstituée et la masse moyenne de PM mesurée pour l'ensemble des sites durant les campagnes hivernales. (n. d. : non déterminée) .....	121
Tableau 18 : Récapitulation des dates choisies pour une étude spécifique .....	128
<b>Tableau 19 : Part des familles chimiques identifiées à l'OM (en mg.g<sup>-1</sup><sub>OM</sub>) .....</b>	<b>129</b>
Tableau 20 : Part des familles chimiques identifiées à l'OM (en mg.g <sup>-1</sup> <sub>OM</sub> ) .....	133
Tableau 21 : Contributions des principales familles chimiques à l'OM sur les sites de Verneuil et de Maïche (en mg.g <sup>-1</sup> <sub>OM</sub> ).....	144
Tableau 22 : Contributions des principales familles chimiques à l'OM sur le site de La Coulonche (en mg.g <sup>-1</sup> <sub>OM</sub> ).....	145
Figure 1 : Carte de France des sites de prélèvement avec fond relief (BD ALTI, IGN) .....	15
Figure 2 : Emissions départementales de particules en tonnes/an, tous secteurs d'activités confondus (Source : CITEPA 2000) .....	21
Figure 3 : Répartition des émissions départementales de particules en % (Source : CITEPA 2000).....	22
Figure 4 : Emissions départementales de particules en kg/an/habitant (Source : CITEPA 2000).....	22
Figure 5 : Les émissions départementales de particules totales TSP en tonnes/an (à gauche) et leur répartition en % (à droite) (source : CITEPA 2000) .....	22
Figure 6 : Les émissions départementales de particules fines PM10 en tonnes/an (à gauche) et leur répartition en % (à droite) (source : CITEPA 2000) .....	22
Figure 7 : Les émissions départementales de particules très fines PM2,5 en tonnes/an (à gauche) et leur répartition en % (à droite) (source : CITEPA 2000) .....	23
Figure 8 : Taux d'utilisation du combustible bois selon son usage (source : IPSOS, décembre 2009)..	24
Figure 9 : Consommation unitaire de bois en kWh par logement (source : IPSOS, décembre 2009)...	24
Figure 10 : Taux d'utilisation d'appareils de chauffage au bois labélisés Flamme Verte (source : IPSOS, décembre 2009) .....	24
Figure 11 : Les émissions de particules du secteur résidentiel en tonnes/an.....	25
Figure 12 : Emissions de particules du secteur résidentiel (écarts entre les deux méthodologies) .....	25

Figure 13 : Emissions de particules du secteur résidentiel en tonnes/an, ventilées par type de combustible.....	26
<b>Figure 14 : Proportion du chauffage au bois du secteur rési dans les émissions de particules.....</b>	<b>26</b>
Figure 15 : Facteur d'émissions pour le secteur résidentiel, sources : ADEME, DBIO, janv09, OMINEA 2010.....	27
Figure 16 : Trafic moyen journalier annuel des différents communes.....	28
Figure 17 : Les émissions de particules du secteur des transports routiers en tonnes/an.....	29
Figure 18 : Répartition des émissions de particules du secteur des transports routiers en %.....	29
Figure 19 : Les émissions de particules du secteur agricole, par granulométrie, en t/an.....	29
Figure 20 : Répartition des émissions de particules du secteur agricole, par granulométrie, en %.....	29
Figure 21 : Les émissions de particules du secteur agricole, par sous-secteur d'activités, en t/an.....	30
Figure 22 : Répartition des émissions de particules du secteur agricole, par sous-secteur d'activités, en %.....	30
Figure 23 : Les émissions de particules du secteur industriel en t/an.....	32
Figure 24 : Répartition des émissions de particules du secteur industriel en %.....	32
Figure 25 : Les inventaires d'émissions communaux, par granulométrie, en t/an.....	33
Figure 26 : La répartition des émissions communales, par granulométrie, en %.....	33
Figure 27 : Les émissions communales, par granulométrie, en kg/an/hab.....	33
Figure 28 : Les inventaires d'émissions communaux de poussières totales, par secteur d'activités ...	33
Figure 29 : Répartition des émissions communales de poussières totales, par secteur d'activités.....	33
Figure 30: Les inventaires d'émissions communaux de PM10, par secteur d'activités.....	34
Figure 31: Répartition des émissions communales de PM10, par secteur d'activités.....	34
Figure 32 : Les inventaires d'émissions communaux de PM2,5, par secteur d'activités.....	34
Figure 33 : Répartition des émissions communales de PM2,5, par secteur d'activités.....	34
Figure 34: Précipitations quotidiennes sur l'ensemble des sites et des campagnes de mesures (nb C2=C2a).....	37
Figure 35 : Températures moyennes quotidiennes sur l'ensemble des sites et des campagnes de mesures (nb C2=C2a).....	38
Figure 36 : Déficit de précipitations (en mm) par rapport à la normale calculée sur 2006-2008 (nb : C2=C2a).....	39
Figure 37 : Différence de températures moyennes par rapport à la normale calculée sur 2006-2008 (Température moyenne de la campagne – Température mensuelle moyennée sur 2006-2008) (nb : C2=C2a).....	40
Figure 38 : Différence de cumul de DJU par rapport à la normale calculée sur 2006-2008 Cumul DJU de la campagne – Cumul pondérée sur les moyennes mensuelles 2006-2008) (nb : C2=C2a) ....	40
Figure 39 : Moyenne des PM10.....	42
Figure 40 : Centile 90,4.....	42
Figure 41 : Evolutions des moyennes de campagne des PM10 non ajustées.....	43
Figure 42 : Evolutions des moyennes de campagne des PM10 ajustées.....	43
Figure 43 : Données statistiques sur les mesures de PM10 ajustées.....	44
Figure 44 : Moyennes en PM2.5.....	46
Figure 45 : Ratio entre PM2,5 et PM10 (nb : C2=C2a).....	47
Figure 46 : Comparaison des concentrations moyennes en PM10 sur les sites ruraux (nb : C2=C2a) .	48
Figure 47 : Comparaison des concentrations en PM10 entre le site Particul'air et un site urbain proche.....	48
Figure 48 : Comparaison des concentrations horaires entre Lescheraines et le site urbain proche (nb C2=C2a).....	49
Figure 49 : Profil granulométrique moyen sur l'ensemble des campagnes (en nombre/ m <sup>3</sup> et en ng/ m <sup>3</sup> ).....	50
Figure 50 : Classification des prélèvements par groupe et par campagne.....	51
Figure 51 : Profils granulométriques moyens en masse et bilan de masse des particules PM10 pour chacun des groupes (la part indéterminée apparaît en gris sur le graphique de droite).....	51

Figure 52 : Température et pressions atmosphériques moyennes observées selon les quatre groupes .....	52
Figure 53 : Comparaison des moyennes générales des concentrations mesurées sur chaque site pour les espèces majeures avec des données de la littérature .....	54
Figure 54 : Moyenne des périodes en Benzo(a)Pyrène .....	56
Figure 55 : Moyenne en Benzo(a)Pyrène sans Lescheraines .....	56
Figure 56 : Comparaison des résultats de Lescheraines avec d'autres sites situés en vallées (données Air APS) .....	57
Figure 57 : Moyennes des concentrations en EC et OC par site et par campagne .....	58
Figure 58 : Moyennes des concentrations en sulfate, nitrate, et ammonium par site et par campagne .....	59
Figure 59 : Moyennes des concentrations en sodium, chlore et magnésium par site et par campagne .....	60
Figure 60 : Moyennes des concentrations en calcium par site et par campagne .....	61
Figure 61 : Moyennes des concentrations en lévoglucosan, potassium, et oxalate par site et par campagne .....	62
Figure 62 : Quelques corrélations entre espèces chimiques .....	63
Figure 63 : balance ionique globale par campagne .....	64
Figure 64 : Bilan de masse par site et par campagne (PM10NC : PM10 non ajustées) .....	65
Figure 65 : Evolution par campagne du rapport OM/PM10 des sites de fond .....	66
Figure 66 : Comparaison des bilans de masses sur la Coulonche pour les $pm_{10} > 30 \mu g / m^3$ et les $pm_{10} < 30 \mu g / m^3$ .....	67
Figure 67 : Comparaison des bilans de masses sur la Coulonche en été (C2b) et en hiver (C4 à C9) ...	67
Figure 68 : Comparaison des bilans de masses sur Maïche pour les $PM_{10} > 30 \mu g / m^3$ et les $PM_{10} < 30 \mu g / m^3$ .....	68
Figure 69 : Evolutions des % OM / PM10 pour les sites « exposés » .....	68
Figure 70 : Bilan de masse été (C2b)/hiver (C4-C9) sur le site des Martes de Veyre .....	69
Figure 71 : Evolutions des rapports EC/OC moyens pour les différents sites. ....	69
Figure 72 : Bilan de masse été (C2a et C2b) et hiver (C4-C9) sur le site de Lescheraines .....	70
Figure 73 : Comparaison des bilans de masses sur Lescheraines pour les $PM_{10} > 40 \mu g / m^3$ et les $PM_{10} < 40 \mu g / m^3$ .....	70
Figure 74 : Corrélations entre les concentrations des composés analysés et les températures mesurées à l'échelle journalière .....	72
Figure 75 : Corrélations entre les concentrations des composés analysés et la pression atmosphériques et cumul pluviométrique associé. ....	73
Figure 76 : Répartition des concentrations de nitrate et d'ammonium par classes de température tous sites et campagnes confondus .....	73
Figure 77 : Répartition des concentrations de sulfate par classes de température tous sites et campagnes confondus .....	74
Figure 78 : Concentrations moyennes de lévoglucosan par classes de température, tous sites confondus .....	74
Figure 79 : Concentrations moyennes de lévoglucosan par classes de température sur le site de Lescheraines .....	75
Figure 80 : Concentrations de sodium et chlorure prélevées durant la campagne C4 .....	77
Figure 81 : 21 novembre 2009 (24h) .....	77
Figure 82 : 23 novembre 2009 (24h) .....	78
Figure 83 : Evolution des concentrations journalières en PM10 et Benzo(a)Pyrène sur Lescheraines du 16 au 21 janvier .....	79
Figure 84 : Moyennes par site et par campagnes des concentrations de Al et Fe (nb C2 = C2b) .....	81
Figure 85 : Moyennes par site et par campagnes des concentrations de Pb, As, et Cd (nb C2 = C2b) .....	82
Figure 86 : Moyennes par site et par campagnes des concentrations de V, Mn, Zn, et Cu (nb C2 = C2b) .....	84

Figure 87 : Concentrations moyennes de la somme des Hopanes sur l'ensemble des sites pour les campagnes hivernales .....	86
Figure 88 : Profils moyens en Hopanes sur chacun des sites (TS : trisnorneohopane, Tm : 17 $\alpha$ (H)-trisorhopane, H29 : 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-norhopane, H30 : 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-hopane, S-H31 : 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-22S-homohopane, R-H31 : 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-22R-homohopane, S-H32 : 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-22R-bishomohopane, R-H32 : 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-22R-bishomohopane, S-H33 : 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-22S-trishomohopane, R-H33 : 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-22R-trishomohopane.....	86
Figure 89 : Profils chimiques moyens en période hivernale (5 campagnes) sur les sites Particul'Air des PM10 et de la matière organique identifiée .....	88
Figure 90 : Profils chimiques moyens en période hivernale (5 campagnes) sur les sites Particul'Air des PM10 et de la matière organique identifiée .....	89
Figure 91 : Profils chimiques moyens en période hivernale (5 campagnes) sur le site de Lescheraines des PM10 et de la matière organique identifiée.....	90
Figure 92 : Profils chimiques moyens des HAP particuliers (plus le Retene) en période hivernale....	91
Figure 93 : Classification des variables en fonction de leur corrélation linéaire .....	94
Figure 94 : ACP sur l'ensemble des sites et des campagnes, projection sur le plan axe1/axe2 et axe1/axe3.....	96
Figure 95 : Projection des individus (prélèvements) sur le plan formé par l'axe 1 et 2 de l'ACP. ....	97
Figure 96 : Projection des individus (prélèvements) sur le plan formé par l'axe 1 et 3 de l'ACP. ....	97
Figure 97 : Régressions linéaires multiples pour les sites bretons.....	99
Figure 98 : Régressions linéaires multiples pour Les Martres de Veyre.....	99
Figure 99 : Régressions linéaires multiples pour Lescheraines .....	100
Figure 100 : Régressions linéaires multiples pour les autres sites .....	101
Figure 101 : Rapport Na <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup> par site .....	104
Figure 102 : Concentrations en sels marins en fonction de la distance à la façade Atlantique (approchée à partir des différences de longitudes entre les différents sites et Sarzeau).....	105
Figure 103 : Proportion de sels marins dans les PM10, par site et par campagne .....	106
Figure 104 : Facteurs d'enrichissement crustaux par rapport au fer .....	107
Figure 105 : Comparaison des estimations de la fraction crustale des PM10 par site selon les deux approches.....	108
Figure 106 : Comparaison des estimations de la fraction crustale des PM10 par campagne selon les deux approches (nb C2=C2b) .....	108
Figure 107 : Pourcentage moyen par site des contributions des sources "combustion de la biomasse" et "véhiculaire" à la matière organique .....	110
<b>Figure 108 : % moyen par campagne de contribution des sources "combustion de biomasse" et "véhiculaire" à la MO (nb C2=C2b).....</b>	<b>111</b>
Figure 109 : % moyen par site des contributions des sources "combustion de la biomasse" et "véhiculaire" au carbone élémentaire .....	112
Figure 110 : Pourcentage moyen par campagne des contributions des sources "combustion de la biomasse" et "véhiculaire" au carbone élémentaire (nb C2=C2b).....	112
Figure 111 : Pourcentage moyen par site des contributions des différentes fractions à la composition des PM10 ajustées.....	113
Figure 112 : Pourcentage moyen par campagne des contributions des différentes fractions à la composition des PM10 ajustées (nb C2=C2b).....	113
Figure 113 : (Page suivante) Evolutions des rapports moyens Benzo(ghi)perylene/EC en fonction du rapport Indenopyrene/EC pour chaque campagne et chaque site (nb C2=C2b) .....	114
Figure 114 : Evolution des rapports H30/EC en fonction de H29/EC pour chaque site et pour les campagnes hivernales (nb C2=C2b) .....	116
Figure 115 : Contributions moyennes des sources à la masse des PM10 pour les campagnes C5 et C6 .....	123
Figure 116 : Contributions moyennes des sources à la masse des PM10 pour les campagnes C7 et C8 .....	124

Figure 117 : Contributions moyennes des sources à la masse des PM10 pour la campagne C9.....	125
Figure 118 : Profils chimiques des PM10 à Lescheraines pour le 22/12/09 et le 03/01/10 et profils moyen hors ces deux journées pour les campagnes correspondantes .....	129
Figure 119 : Evolutions des rapports B(ghi)P/EC en fonction du rapport IP/EC pour la C5 et la C6 et l'épisode du 22/12/2010 .....	130
Figure 120 : Profil chimique des PM10 du 19/12/2009 aux Martres de Veyres et profil chimique moyen hors épisode .....	131
Figure 121 : Profil chimique du 20/12/2009 à Eymoutiers et profil chimique moyen des PM10 hors épisode .....	131
Figure 122 : Bilan de masse de l'OM identifié pour le 19/12/09 aux Martres de Veyres et bilan moyen hors épisode. ....	132
Figure 123 : Bilan de masse de l'OM identifié pour le 20/12/09 à Eymoutiers et bilan moyen hors épisode .....	132
Figure 124 : Profil chimique des PM10 du 26/12/2009 et profil chimique moyen hors épisode .....	133
Figure 125 : Empreintes chimiques des HAP le 26/12/09 et hors épisode sur Nanteuil en Vallée (16) .....	134
Figure 126 : Profils chimiques des PM à Sarzeau et Guipry lors de la C6 .....	135
Figure 127 : Rétrotrajectoires des masses d'air finissant à Sarzeau lors de l'épisode considéré. ....	135
Figure 128: Profil chimique de OM identifié à Sarzeau et Guipry lors de la C6 .....	136
Figure 129 : Rétrotrajectoires finissantes à Sarzeau (à gauche), La Coulonche (centre) et Maiche (à droite) pour la journée du 26 janvier 2010. ....	136
Figure 130 : Profils chimiques des PM pour ces 3 sites sur la C8.....	137
Figure 131 : profils chimiques de la OM identifiée à Maiche et à Sarzeau pour la journée du 26 Janvier .....	138
Figure 132 : Rétrotrajectoires pour les sites de Nanteuil en Vallée (à gauche) et Les Martres de Veyre (à droite). ....	139
<b>Figure 133 : Profils chimiques des PM10 pour les épisodes choisis sur la C8.....</b>	<b>140</b>
Figure 134 : Profil chimique de la OM identifiée pour Les Martres de Veyre (63) et Nanteuil en vallée (17) .....	141
Figure 135 : Profil chimique de la OM pour Eymoutiers (87).....	141
Figure 136 : Profils chimique à Verneuil pour la journée du 24 Janvier .....	142
Figure 137 : Profil chimique de la OM à Verneuil pour la journée du 24 Janvier .....	142
<b>Figure 138 : Rétrotrajectoires des masses d'air finissantes à Verneuil pour la journée du 24 Janvier .....</b>	<b>143</b>
Figure 139 : Profils chimiques des PM10 pour les sites de Verneuil et de Maïche.....	144
Figure 140 : Profils chimiques des PM10 sur le site de La Coulonche pour la campagne C9 .....	145

## Bibliographie

- Albinet A, Leoz-Garziandia E, Budzinski H, Villenave E, and Jaffrezo JL (2007a) Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys. Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning, *Atm. Envir.*, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.009.
- Albinet A, Leoz-Garziandia E, Budzinski H, Villenave E, and Jaffrezo JL (2007b) Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys. Part 2: Particle size distribution. *Atm. Envir.*, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.008.
- Ayrault S, Senhou A, Moskura M, Gaudry A (2010) Atmospheric trace element concentrations in total suspended particles near Paris, France *Atmos. Envir.* 44 3700-3707.
- Baduel C, Voisin D, Jaffrezo JL (2009) Comparison of analytical methods for Humic Like Substances (HULIS) measurements in atmospheric particles. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5949-5962.
- Caseiro A, Bauer H, Schmidl C, Pio CA, Puxbaum H (2009) Wood burning impact on PM10 in three Austrian regions. *Atmos. Envir.*, 43, 2186–2195.
- Cavalli, F.; Viana, M.; Yttri, K. E.; Genberg, J.; Putaud, J. -. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmos. Meas. Tech.* 2010, 3, 79–89.
- Chauvel, C, Bureau, S, Poggi, C, (2010). *Comprehensive chemical and isotopic analyses of basalt and sediment reference materials*. Geostandards and Geoanalytical Research, in press.
- Chester R, Nimmo M, Fones GR, Keys S, and Zhang Z (2000) Trace metal chemistry of particulate aerosols from the UK mainland coastal rim of the NE Irish sea. *Atmos. Envir.* 34. 949-958.
- El Haddad, I., Marchand, N., Dron, J., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Wortham, H., Jaffrezo, J. L., Baduel, C., Voisin, D., Besombes, J. L. and Gille, G., 2009. Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France. *Atmospheric Environment* 43, 6190-6198.
- El Haddad I, Marchand N, Wortham H, Piot C, Besombes JL, Jaffrezo JL, Cozic J, and Robin D (2010a) Primary sources of PM2.5 particles in an industrial Mediterranean city, Marseille. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10, 25435-25490.
- El Haddad I, Marchand N, Temime-Roussel B, Wortham H, Piot C, Besombes JL, Baduel C, Voisin D, and Jaffrezo JL (2010b) Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10, 25491-25544.
- Jaffrezo JL (1987) Etude du lessivage des aérosols atmosphériques par les précipitations. Thèse de l'Université Paris VII. 183pp.
- Jaffrezo JL, Calas N and Boucher M (1998) Carboxylic acids measurements with ionic chromatography. *Atm. Envir.*, 32, 2705-2708.
- Jaffrezo JL, Aymoz G, Delaval C, and Cozic J (2005a) Seasonal evolution of the soluble fraction of particulate organic carbon in Alpine Valleys. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2809-2821.
- Kalaitzoglou M, Terzi E, Samara C, 2004, Patterns and sources of particle-phase aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of western Greece. *Atmospheric Environment* 38, 2545-2560.
- Malm, W. C., Sisler, J. F., Huffman, D., Eldred, R. A., and Cahill, T. A.: Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States, *J. Geophys. Res.*, 99(D1), 1347-1370, 10.1029/93JD02916, 1994.

Manders AMM, Schaap M, Querol X, Albert MFMA, Vercauteren J, Kuhlbusch TAJ, Hoogerbrugge R (2010), Sea salt concentrations across the European continent. *Atmos. Envir.*, 44, 2434-2442.

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

Piot C (2011) « Polluants atmosphériques organiques particulaires en Rhône Alpes : caractérisation chimique et sources d'émission ». Thèse de l'Université de Chambéry. In progress.

Piot C, Jaffrezo JL, Pissot N, Mettra B, Cozic J, El Haddad I, Marchand N, and Besombes JL (2011) Determination of atmospheric concentrations of levoglucosan with LC-MS and comparison with GC-MS measurements. *Atmos. Envir.*, soumis.

Pissot N. (2011) « Estimation de l'impact du chauffage au bois sur la qualité de l'air intérieur et extérieur : analyse de traceurs organiques spécifiques de la combustion de la biomasse au sein de l'aérosol atmosphérique ». Thèse de l'Université de Chambéry. Soutenance prévue le 15 février 2011.

Putaud JP, and 29 others (2003) A European aerosol phenomenology : physical and chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmos Envir.*, 2003.

Putaud JP, Van Dingenen R, Dell'Acqua A, Raes F, Matta E, Decesari S, Facchini MC, and Fuzzi S.: Size-segregated aerosol mass closure and chemical composition in Monte Cimone (I) during MINATROC, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 889–902., 2004.

Putaud JP and 38 others (2010) A European aerosol phenomenology- 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe, *Atmo. Env.*, 44 , 1308-1320.

Puxbaum H, Caseiro A, Sanchez-Ochoa A, asper-Giebl A, Claeys M, Gelencser A, Legrand M, Preunkert S, and Pio C (2007) Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, *J. Geophys. Res.*, 112, D23S05, doi:10.1029/2006JD008114.

Robinson, A. L.,Subramanian, R.,Donahue, N. M.,Bernardo-Bricker, A. and Rogge, W. F., 2006a. Source apportionment of molecular markers and organic aerosol. 3. Food cooking emissions. *Environmental Science and Technology* 40, 7820-7827.

Robinson, A. L.,Subramanian, R.,Donahue, N. M.,Bernardo-Bricker, A. and Rogge, W. F., 2006b. Source apportionment of molecular markers and organic aerosol-1. Polycyclic aromatic hydrocarbons and methodology for data visualization. *Environmental Science and Technology* 40, 7803-7810.

Robinson, A. L.,Subramanian, R.,Donahue, N. M.,Bernardo-Bricker, A. and Rogge, W. F., 2006c. Source Apportionment of Molecular Markers and Organic Aerosol. 2. Biomass Smoke. *Environmental Science and Technology* 40, 7811-7819.

Rogge, W. F.,Hildemann, L. M.,Mazurek, M. A.,Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., 1993. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.* 27, 636-651.

Schauer, J. J.,Kleeman, M. J.,Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., 1999. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1 through C30 organic compounds from medium duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology* 33, 1578-1587.

Schauer, J. J.,Kleeman, M. J.,Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., 2002. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1-C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. *Environmental Science and Technology* 36, 1169-1180.

Wahlin, P., Berkowicz, R., and Palmgren, F.: Characterisation of traffic-generated particulate matter in Copenhagen, *Atmospheric Environment*, 40, 2151, 2006.

Wang, Y.-F., Huang, K.-L., Li, C.-T., Mia, H.-H., Luo, J.-H., and Tsai, P.-J.: Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine, *Atmospheric Environment*, 37, 4637–4643, 2003.

Wedepohl, K.H.: The composition of the continental crust, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 59, No. 7, pp. 1217-1232, 1995.

Yan, B.; Zheng, M.; Hu, Y.; Ding, X.; Sullivan, A. P.; Weber, R. J.; Baek, J.; Edgerton, E. S.; Russell, A. G., Roadside, Urban, and Rural Comparison of Primary and Secondary Organic Molecular Markers in Ambient PM<sub>2.5</sub>. *Environmental Science & Technology* **2009**, 43, (12), 4287-4293.

Zheng, M.; Cass, G. R.; Schauer, J. J.; Edgerton, E. S., Source Apportionment of PM<sub>2.5</sub> in the Southeastern United States Using Solvent-Extractable Organic Compounds as Tracers. *Environmental Science & Technology* **2002**, 36, (11), 2361-2371.