

RAPPORT D'ETUDE

Programme CARA – Nogent-sur-Oise

2013-2016



Auteur : Shouwen ZHANG
Vérificateur : Nathalie DUFOUR
Diffusion : Novembre 2018

Avant-propos

Atmo Hauts-de-France est une association de type « loi 1901 » agréée par le Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire (décret 2007-397 du 22 mai 2007) au même titre que l'ensemble des structures chargées de la surveillance de la qualité de l'air, formant le réseau national ATMO. Ses missions s'exercent dans le cadre de la loi sur l'air du 30 décembre 1996. Atmo Hauts-de-France est agréée du 1^{er} janvier au 31 décembre 2019 au titre de l'article L.221-3 du Code de l'environnement.

Conditions de diffusion

Atmo Hauts-de-France communique publiquement sur les informations issues de ses différents travaux et garantit la transparence de l'information sur le résultat de ses travaux. A ce titre, les rapports d'études sont librement disponibles sur le site www.atmo-hdf.fr.

Responsabilités

Les données contenues dans ce document restent la propriété intellectuelle d'Atmo Hauts-de-France. Ces données ne sont pas rediffusées en cas de modification ultérieure.

Avertissement

Atmo Hauts-de-France n'est en aucune façon responsable des interprétations et travaux intellectuels, publications diverses ou de toute œuvre utilisant ses mesures et ses rapports d'études pour lesquels aucun accord préalable n'aurait été donné.

Toute utilisation partielle ou totale de ce document (extrait de texte, graphiques, tableaux, ...) doit faire référence à l'observatoire dans les termes suivants : © **Atmo Hauts-de-France – Rapport N°01/2016/SZ/V0**.

En cas de remarques sur les informations ou leurs conditions d'utilisation, prenez contact avec Atmo Hauts-de-France :

- depuis le formulaire de contact disponible à l'adresse <http://www.atmo-hdf.fr/contact.html>
- par mail : contact@atmo-hdf.fr
- par téléphone : 03 59 08 37 30

Réclamations

Les réclamations sur la non-conformité de l'étude doivent être formulées par écrit dans les huit jours de la livraison des résultats. Il appartient au partenaire de fournir toute justification quant à la réalité des vices ou anomalies constatées. Il devra laisser à Atmo Hauts-de-France toute facilité pour procéder à la constatation de ces vices pour y apporter éventuellement remède. En cas de litige, un accord amiable sera privilégié. Dans le cas où une solution n'est pas trouvée la résolution s'effectuera sous l'arbitrage des autorités compétentes.

	Nom	Qualité	Visa
Approbation	Nathalie Dufour	Responsable du Service Etudes	

Version du document : V0 basé sur trame vierge : EN-ETU-20

Date d'application : 11 janvier 2018

Sommaire

1. Synthèse de l'étude	7
2. Enjeux et objectifs de l'étude	8
3. Particules atmosphériques	9
3.1. Granulométrie des particules	9
3.2. Origines et composition chimique des particules	9
4. Contexte environnemental	11
4.1. Zone d'étude : Nogent-sur-Oise	11
4.2. Emissions connues	12
4.3. Contexte météorologique	14
5. Matériels et méthodes	16
5.1. Méthodologie de caractérisation des PM10	16
5.2. Modèle source récepteur	18
6. Résultats de l'étude	21
6.1. Concentration massique et composition chimique	21
6.2. Analyse par le modèle PMF	36
6.3. Episodes de pollution	56
7. Conclusion et perspectives	66

Annexes

Annexe 1 : Glossaire	67
Annexe 2 : Autres paramètres météorologiques	69
Annexe 3 : Roses des vents saisonnières	71
Annexe 4 : Coefficient « a » utilisé pour estimer des incertitudes PMF	73
Annexe 5 : Liste des contraintes appliquées aux facteur PMF identifiés	73
Annexe 6 Concentration moyenne en SO₂ en région Hauts-de-France	74
Annexe 7 : Tableau des valeurs réglementaires en air ambiant	75

Illustrations

Figure 1 Répartition des sources des particules PM10 à Nogent-sur-Oise (2013-2016).....	7
Figure 2 Illustration de la taille des particules PM10 et PM2.5 (source : U.S.EPA).....	9
Figure 3 Schéma des principales polluants atmosphériques (source : Atmo HdF)	10
Figure 4 a) Géolocalisation de la station Nogent-sur-Oise ( : station de mesure ; ligne orange : voie de circulation ; ligne rouge : voie ferrée ; ligne bleue : canal) ; b) Photo de la station Nogent- sur-Oise.....	12
Figure 5 a) Répartition des souces d'émissions PM10 dans la communauté de l'agglomération creilloise b) Repartition des sources d'émissions dans le secteur industriel (source : inventaire d'émissions par Atmo Hauts-de-France , version Base_A2012_M2012_V5HDF).....	13
Figure 6 Localisation la station de mesure et la station météo (source : Google Maps)	14
Figure 7 Paramètres météorologiques pour le site Nogent-sur-Oise (2013-2016) : a) précipitation et température ; b) roses des vents (axe x et y : fréquence du vent en pourcentage, couleur : vitesse du vent m/s). Source : Météo-France.....	15
Figure 8 Préleveur à haute débit DA80 (DIGITEL) et ses filtres quartz	16
Figure 9 Analyseur TEOM-FDMS	17
Figure 10 PM10 en moyenne journalière a) jours de prélèvement par filtres (1 jour sur 3) ; b) tous les jours	21
Figure 11 Comparaison des concentrations massiques en PM10 mesurées par TEOM-FDMS à celles reconstituées par bouclage chimique	23
Figure 12 Concentrations en PM10 reconstituées et fractions non déterminées (inconnues) par saison	24
Figure 13 Corrélation entre la somme des anions et la somme des cations (microéquivalent par mètre cube)	25
Figure 14 Composition chimique moyenne des PM10 (globale et saisonnière).....	28
Figure 15 Composition chimique moyenne des PM10 en concentration massique, par saison.....	29
<i>Figure 16 Corrélation entre OC et EC</i>	30
Figure 17 Variation saisonnière du ratio OC/EC.....	31
Figure 18 Contributions relatives moyennes des 9 espèces organiques identifiées dans cette étude	32
Figure 19 Variation saisonnière des 9 espèces organiques identifiées dans cette étude.....	33
Figure 20 ratio molaire Cl ⁻ /Na ⁺ moyen pour différents sites en fonction de leur distance à la mer	34
Figure 21 Contributions relatives moyennes des espèces individuelles à la fraction ionnique des PM10	35
Figure 22 Variation saisonnière des ions.....	36
Figure 23 Démarches PMF réalisées pour différentes bases de données (contour en ligne continue : déjà réalisé ; contour en ligne pointillée : en perspective).....	37

Figure 24 Contributions relatives moyennes aux PM10 des facteurs identifiés pour la base de données globale (sans contrainte et avec contrainte)	38
Figure 25 Comparaison des résultats obtenus avec ceux d'autres études.....	39
Figure 26 Profil chimique et évolution temporelle du facteur combustion de la biomasse.....	40
Figure 27 Profil chimique et évolution temporelle du facteur trafic routier primaire	41
Figure 28 Profil chimique et évolution temporelle du facteur nitrate-rich.....	42
Figure 29 Profil chimique et évolution temporelle du facteur sulfate-rich	43
Figure 30 Profil chimique et évolution temporelle du facteur biogénique primaire.....	43
Figure 31 Profil chimique et évolution temporelle du facteur biogénique secondaire marin	44
Figure 32 Profil chimique et évolution temporelle du facteur poussières minérales/industries.....	45
Figure 33 Profil chimique et évolution temporelle du facteur sels marins.....	46
Figure 34 contribution des sources pour certaines espèces chimiques	47
Figure 35 Solutions PMF obtenues par la base de données 4 ans et annuelle pour 2013-2016.....	49
Figure 36 Comparaison des facteurs obtenus par PMF 4 ans et annuelle : a) le facteur combustion de la biomasse et le lévoglucosan ; b) le facteur nitrate-rich et le nitrate.....	50
Figure 37 Evolution de concentration des sources identifiées par PMF entre 2013-2016.....	52
Figure 38 Variation saisonnière des facteurs identifiés par le PMF 4 ans	55
Figure 39 Nombre de jours où PM10 (en moyenne journalière) > 50 µg/m ³ (filtres analysés).....	57
Figure 40 Cartes de modélisation PREV'AIR pour les jours où la concentration moyenne journalière en PM10 à Nogent-sur-Oise dépasse 50 µg/m ³	58
Figure 41 Composition chimique des PM10 et les espèces organiques identifiées pendant les épisodes de pollution de 2013.....	60
Figure 42 Composition chimique des PM10 et les espèces organiques identifiées pendant les épisodes de pollution de 2014.....	61
Figure 43 Episode 2015 a) composition chimique ; b) espèces organiques identifiés	62
Figure 44 Roses des vents pour les épisodes printaniers de 2015.....	62
Figure 45 Episodes de 2016 a) composition chimique ; b) espèces organiques identifiées.....	63
Figure 46 Contribution des sources pendant et hors-épisodes	64
Figure 47 Contribution des sources pendant les épisodes printaniers et hivernaux.....	65

Tableaux

Tableau 1 Méthodologies de spéciation chimique des PM10	17
Tableau 2 Nombre de jours où la moyenne journalière en PM10 dépasse 50 µg/m ³ et les valeurs moyennes annuelles des PM10.....	22
Tableau 3 Comparaison de la masse PM10 mesurée et estimée par le modèle PMF.....	51
Tableau 4 Contribution des sources pour la solution PMF globale et saisonnière	56

1. Synthèse de l'étude

La compréhension de la pollution atmosphérique et l'amélioration de la qualité de l'air nécessitent l'identification et la quantification des contributions des principales sources d'émission.

L'objectif de cette étude est de caractériser la composition chimique des particules PM10 et de quantifier les principales sources sur le site de Nogent-sur-Oise pendant la période 2013-2016. Cette étude s'inscrit dans le cadre du programme CARA « caractérisation chimique des particules ».

Les particules PM10 ont été prélevées sur filtres tous les jours et leurs concentrations massiques sont mesurées en continu (résolution 15 min) en parallèle ; leurs compositions chimiques (>30 espèces chimiques : carbone organique/élémentaire, ions solubles, métaux, sucres) ont été analysées 1 jour sur 3. Les résultats montrent que la matière organique (OM) est le composé dominant (en moyenne 42% de la masse) des PM10. Les particules inorganiques secondaires (nitrate d'ammonium et sulfate d'ammonium) contribuent en moyenne pour 38% de la masse des PM10.

En 2013, 42 jours de dépassements (PM10 > 50 µg/m³ moyenne journalière) ont été observés ; cette valeur est donc supérieure à la réglementation (35 jours autorisés). Les valeurs réglementaires pour les particules PM10 ont en revanche été respectées sur la période 2014-2016.

Les principales sources d'émissions PM10 ont été identifiées et quantifiées à l'aide d'un modèle de type source-récepteur Positive Matrix Factorisation (PMF) (EPA PMF v5.0).

Huit sources principales ont été identifiées (1) : combustion de la biomasse (12% de la masse des PM10), trafic routier primaire (16%), nitrate-rich (17%), sulfate-rich (19%), biogénique primaire (3%), biogénique secondaire marin (5%), poussières minérales (19%) et sels marins (9%).

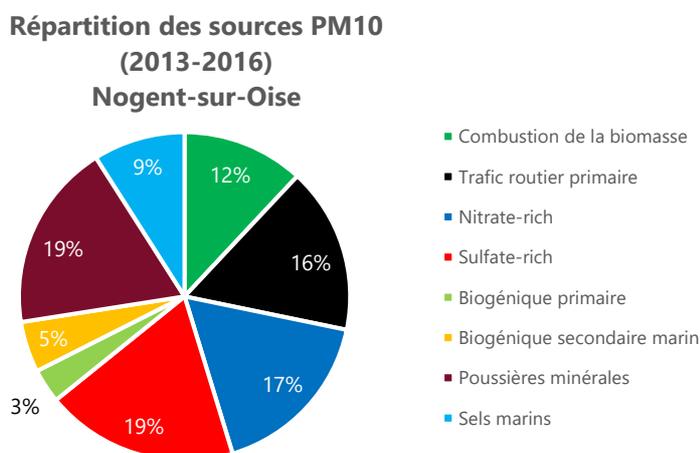


Figure 1 Répartition des sources des particules PM10 à Nogent-sur-Oise (2013-2016)

Les évolutions temporelles de chaque source ont également été étudiées ; elles montrent une variation saisonnière significative pour la plupart des sources. La nature des épisodes de pollution a également été analysée pour comprendre leurs origines. La combustion de la biomasse est majoritairement responsable des épisodes hivernaux tandis que le nitrate d'ammonium est le composé dominant pendant les épisodes printaniers. Les différences entre les années sont généralement liées aux conditions météorologiques (température, direction du vent...).

Les résultats obtenus peuvent aider à la définition de stratégies de surveillance de la pollution particulaire, et à la mise en œuvre d'actions visant à améliorer la qualité de l'air de la région. Dans de futures études, la recherche de la localisation géographique des sources permettra de répondre la question : d'où viennent-elles ?

2. Enjeux et objectifs de l'étude

Les particules atmosphériques sont connues pour leurs effets sur la santé publique et l'environnement. De nombreuses études scientifiques ont montré que l'exposition aux particules fines augmente les risques de contracter des maladies respiratoires et cardio-vasculaires¹. En conséquence, la législation européenne renforce le contrôle sur les niveaux de particules et fixe des objectifs pour l'amélioration de la qualité de l'air. Afin de réduire de manière ciblée et efficace les émissions de particules les plus importantes, il est nécessaire d'identifier et de quantifier ces sources aussi finement que possible.

Cette étude s'inscrit dans le cadre du programme CARA « caractérisation chimique des particules », qui a été mis en place en 2008, en réponse au besoin de compréhension et d'information sur l'origine des épisodes de pollution en PM10. Ce programme a été créé et est géré par le laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air (LCSQA). Son fonctionnement est assuré en étroite collaboration avec les AASQA et un certain nombre d'unités de recherche. Les objectifs principaux du programme CARA sont :

- Déterminer les principales sources de PM10 tant en « situation normale » que lors des épisodes de pollution, afin d'aider à l'élaboration de plans d'actions adaptés.
- Apporter un appui technique et scientifique aux AASQA dans la mise en œuvre de campagnes de spéciation chimique des PM (dont mesures automatiques).
- Elaborer des guides méthodologiques et des protocoles QA/QC (assurance qualité / contrôle qualité) pour différentes techniques pertinentes pour la spéciation chimique des PM et l'étude de leurs sources.
- Réaliser un retour d'expérience et assurer une veille scientifique sur les méthodologies et projets visant l'amélioration des connaissances.
- Réaliser des exercices de Comparaisons Inter-Laboratoires portant sur la mesure d'espèces chimiques (majeures et traces).
- Optimiser les modèles de chimie-transport via des exercices de comparaison des mesures aux sorties de modèles, afin de permettre une meilleure anticipation des épisodes de pollution particulaire.

Plus spécifiquement, les objectifs de cette étude sont :

- Caractériser la composition chimique des particules PM10 mesurées sur le site de Nogent-sur-Oise pendant la période 2013-2016 et les évolutions temporelles des concentrations en particules.
- Identifier et quantifier les sources principales à l'aide d'un modèle statistique PMF et de l'analyse des variations des contributions saisonnières/pluriannuelles.
- Mieux comprendre la composition chimique et les sources principales des PM10 pendant les épisodes de pollution.

¹ C. Arden Pope and Douglas W. Dockery, "Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines That Connect," *Journal of the Air & Waste Management Association* 56, no. 6 (June 1, 2006): 709-42, <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464485>.

3. Particules atmosphériques

Les particules atmosphériques sont constituées des matières solides et/ou liquides en suspension dans l'air. Elles sont généralement composées d'un mélange complexe de substances chimiques organiques et inorganiques. Ces particules en suspension sont souvent désignées par l'abréviation PM qui provient de l'anglais "Particulate Matter".

3.1. Granulométrie des particules

Dans le cadre de l'étude de la qualité de l'air, les particules atmosphériques sont classées en fonction de leur diamètre aérodynamique. L'ensemble des particules dont le diamètre est inférieur à 10 micromètres (μm) est appelé **PM10**. De manière similaire, les termes **PM2.5** et **PM1** désignent les particules dont le diamètre est inférieur à 2.5 et à 1 μm , respectivement. Figure 2 illustre la taille des particules atmosphériques en les comparant à un cheveu humain (50 à 70 μm).

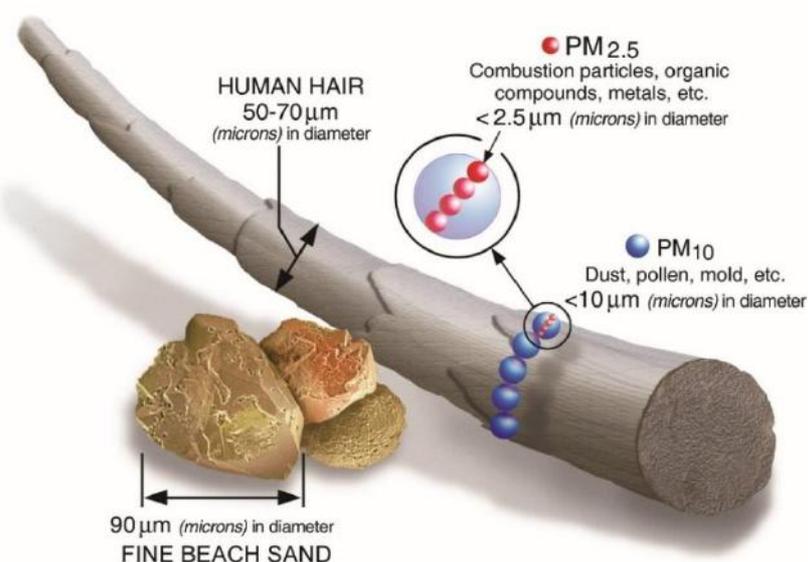


Figure 2 Illustration de la taille des particules PM10 et PM2.5 (source : U.S.EPA)

3.2. Origines et composition chimique des particules

Les particules atmosphériques sont émises par des sources naturelles et anthropiques.

Les particules naturelles proviennent des phénomènes comme : les éruptions volcaniques et les activités sismiques, les embruns marins, les poussières du désert portées par le vent, l'érosion des sols, les feux de forêts, la végétation (e.g., pollens) ...

Les principales sources anthropiques provenant de divers secteurs : le trafic routier (échappement et hors échappement), les autres transports (transport aérien, ferroviaire, maritime et fluvial...), la production et la distribution d'énergie, le chauffage résidentiel (notamment au bois), les activités industrielles et agricoles, le traitement des déchets, les activités de la construction...

Selon leurs procédures de formation, on peut distinguer deux catégories de particules (Figure 3) :

- Particules primaires : elles sont émises directement dans l'atmosphère par différentes sources anthropiques et naturelles.
- Particules secondaires : elles sont formées par des réactions physico-chimiques à partir de précurseurs gazeux (i.e. SO₂, NO_x, NH₃, COV (composés organiques volatils) ...).



Figure 3 Schéma des principales polluants atmosphériques (source : Atmo HdF)

Les particules ont des compositions chimiques très variées selon leur origine. Elles sont généralement composées de :

- Carbone organique (OC). Le carbone organique est la fraction qui contient tous les composés organiques. Il peut être émis directement dans l'atmosphère (OC primaire), et aussi être formés par condensation ou nucléation des composés organiques volatils (OC secondaire).
- Carbone suie (ou black carbon noté BC). Le carbone suie est un polluant primaire par la combustion incomplète de combustibles fossiles, de biocarburants et de biomasse.
- Ions inorganiques : nitrates, sulfates, carbonates, chlorures, ammonium etc. Ils peuvent être émis directement dans l'atmosphère (e.g. NaCl par les embruns marins) ou être formés à partir des précurseurs gazeux (e.g. le nitrate est formé à partir de NO_x gazeux).
- Éléments métalliques. Ils peuvent être émis par des sources naturelles (e.g. Ca, Al, Fe...dans la croûte terrestre), et par des sources anthropiques (e.g. As, Cd, Pb...par les processus industriels).

4. Contexte environnemental

4.1. Zone d'étude : Nogent-sur-Oise

Nogent-sur-Oise est une commune située dans le sud du département de l'Oise, en région Hauts-de-France. La ville est logée dans l'unité urbaine de Creil regroupant 116 662 habitants en 2009 (3 208 hab./km²), et est la première du département de l'Oise. De plus, la ville est entourée par plusieurs agglomérations urbaines importantes : elle est à 48 km au nord de Paris, à 70 km au sud d'Amiens, à 33 km au sud-est de Beauvais, et à 37 km au nord-est de Pontoise.

La station de mesure (Longitude : 2° 28' 56" E ; Latitude : 49° 16' 36" N ; Altitude : 30 m) est située entre une zone industrielle au nord-est, et des quartiers résidentiels (Figure 4a). Ceux-ci sont composés de maisons particulières aux alentours immédiats de la station, puis d'immeubles collectifs plus au sud. La voie de circulation la plus proche est la D1016 (voie rapide) à une distance d'environ 200 m et une intersection à 1,5 km très fréquentée entre la D1016 et la D200 (trafic > 15 000 véhicules/jour). On compte aussi une voie ferrée à 160 m au nord du site et un canal de transport fluvial au sud-est à 1 km. A 300 m au sud se trouve une zone d'activité commerciale, source d'une circulation automobile importante.

Les sources locales de pollution sont donc constituées d'un fond urbain important (chauffages résidentiels et circulation automobile) et des quelques industries voisines.





b)

Figure 4 a) Géolocalisation de la station Nogent-sur-Oise ( : station de mesure ;  : voie de circulation ;  : ligne rouge : voie ferrée ;  : canal) ; b) Photo de la station Nogent-sur-Oise

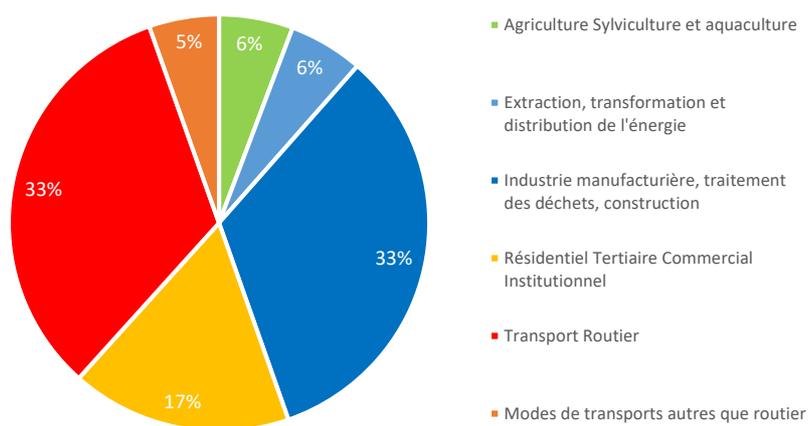
4.2. Emissions connues

Les sources d'émissions connues pour les PM10 dans la communauté de l'agglomération Creil Sud Oise (ACSO) sont représentées par secteur d'activité sur la Figure 5a. Le secteur industriel et le transport routier sont les sources principales, et contribuent chacun à 33% des émissions de PM10. Le secteur résidentiel contribue à 17% de la masse émise. Les autres secteurs (agriculture, production d'énergie et les autres transports) représentent chacun environ 5-6% des émissions de PM10.

Un regard plus approfondi sur le secteur industriel (Figure 5b) montre que les minéraux non-métalliques et matériaux de construction (fabrication) dominent avec 63% des émissions industrielles de PM10. La construction (notamment chantiers, Bâtiments et Travaux Publics – BTP), l'industrie agro-alimentaire, et la sidérurgie contribuent à hauteur de 19%, 10% et 7%, respectivement. Le secteur chimie ne représente que 1% des émissions industrielles.

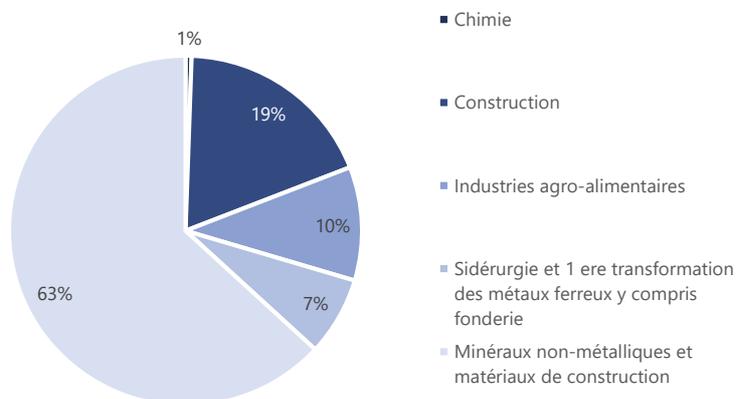
Ces répartitions d'émissions permettent de donner une vision globale sur les activités anthropiques qui contribuent aux concentrations de PM10. Il ne faut en revanche pas les confondre avec les concentrations de PM10 observées sur un site récepteur, qui sont fortement influencées par les conditions météorologiques, les polluants transportés sur de longues distances, et les réactions physico-chimique dans l'atmosphère.

Répartition des sources d'émissions PM10



a)

Industries



b)

Figure 5 a) Répartition des sources d'émissions PM10 dans la communauté de l'agglomération creilloise b) Répartition des sources d'émissions dans le secteur industriel (source : inventaire d'émissions par Atmo Hauts-de-France , version Base_A2012_M2012_V5HDF)

4.3. Contexte météorologique

Les paramètres météorologiques utilisés dans cette étude sont mesurés par la station Météo France de Creil. Cette station est située à 4 km au sud-est du point de mesure des PM10 (Figure 6).



Figure 6 Localisation la station de mesure et la station météo (source : Google Maps)

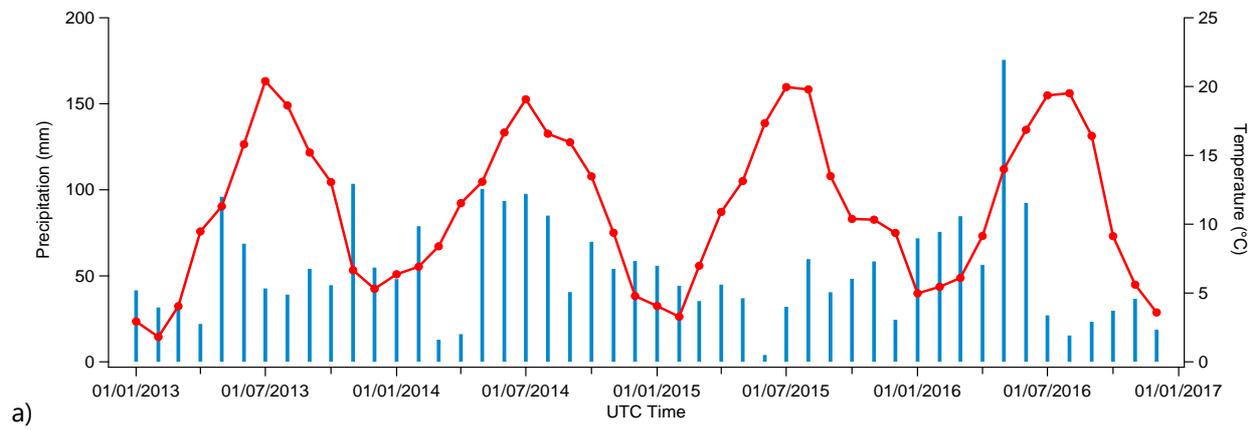
Nogent-sur-Oise connaît un climat océanique dégradé. Les précipitations (en bleu) et la température (en rouge) sont indiquées sur la Figure 7a. Les autres paramètres météorologiques (humidité relative et pression atmosphérique) sont présentés en Annexe 2.

La température moyenne entre 2013 et 2016 est de 11,2°C, avec une valeur moyenne de 4,7°C pour les hivers et de 18,2°C pour les étés. L'hiver 2013 est le plus froid des 4 ans étudiés, avec 2,8°C en moyenne. Les précipitations moyennes sont de 53,7 mm par mois, avec un maximum de 172,5 mm en mai 2016 et un minimum de 4 mm en juin 2015.

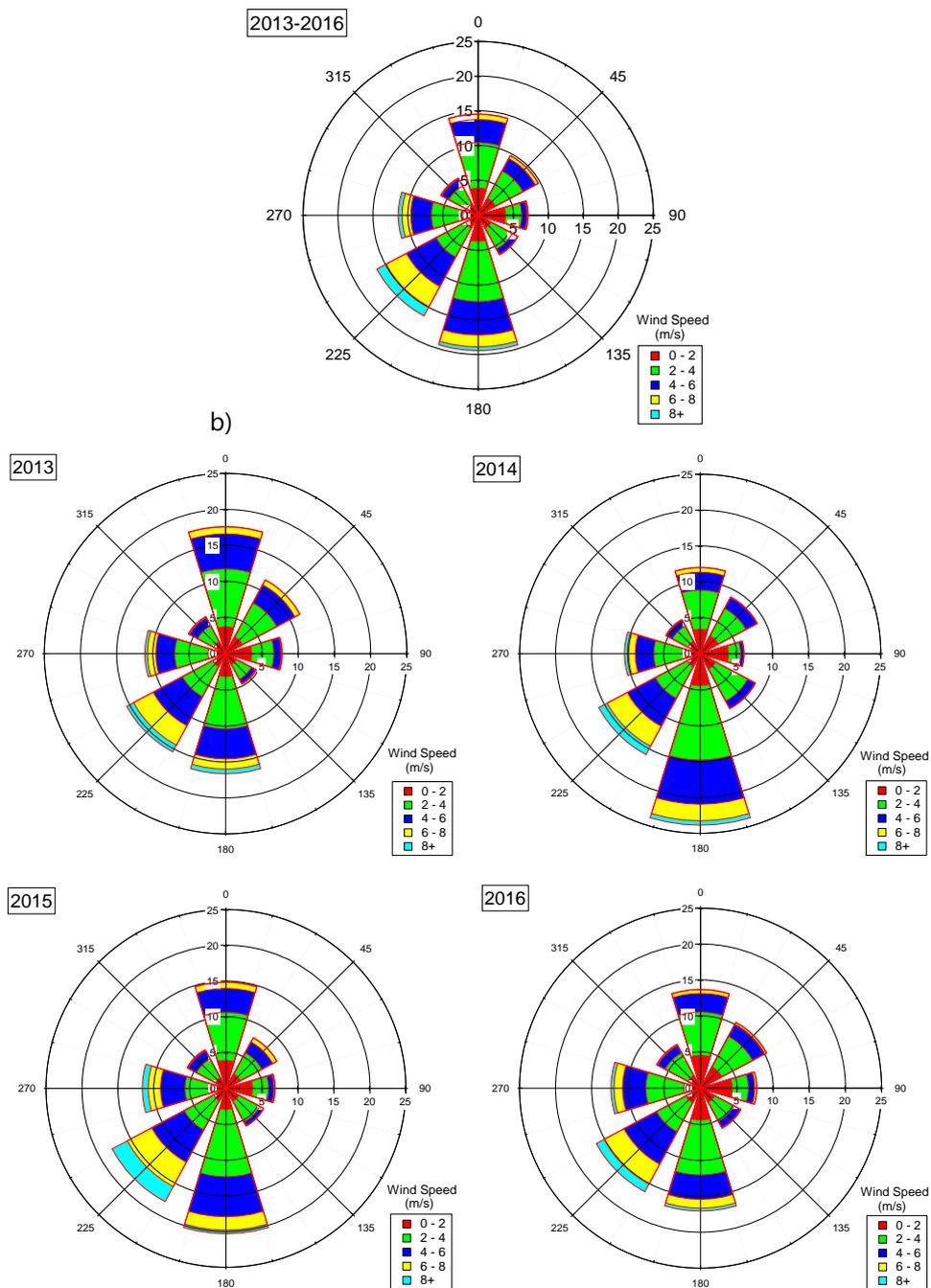
Les roses des vents sont présentées pour la période totale et par année (Figure 7b). La distance par rapport au centre de la rose représente la fréquence du vent en pourcentage (0-25%). La vitesse du vent (m/s) est représentée par les différentes couleurs.

Les vents dominants sont de sud, sud-ouest et nord. Ils drainent la pollution des quartiers résidentiels proches et de l'agglomération de Creil, qui s'étend au sud et à l'ouest du site, ainsi que celle du trafic de la voie de circulation D1016. Le vent du nord-est et du nord-ouest apporte aussi les émissions de la zone industrielle.

Les roses des vents par année diffèrent peu l'une de l'autre. En 2013, le vent du nord est un peu plus fréquent que les autres années (vent en provenance des maisons individuelles). En 2014, le vent du sud (en provenance du centre de Creil) est très fréquent (25%), au détriment du vent du nord (12%). En 2015, des vents forts (>8m/s) provenant du sud-ouest sont mesurés. En 2016, la fréquence d'occurrence est inférieure à 15% pour toutes les directions.



a)



b)

Figure 7 Paramètres météorologiques pour le site Nogent-sur-Oise (2013-2016) : a) précipitation et température ; b) roses des vents (axe x et y : fréquence du vent en pourcentage, couleur : vitesse du vent m/s). Source : Météo-France

5. Matériels et méthodes

5.1. Méthodologie de caractérisation des PM10

5.1.1. Prélèvements sur filtres

Les échantillons des particules sont collectés sur des filtres à quartz (150 mm de diamètre, Pall Tissu Qz filters) en utilisant un "High Volume Sampler" (HVS, Digitel DA80) avec une tête de prélèvement PM10 (Figure 8). Le débit est à 30 m³/h. La durée de collecte est de 24 h (de 9h00 à 9h00 UTC) pour chaque filtre. Afin de minimiser les pertes de certains constituants volatiles, les filtres sont à une température -18°C avant d'être analysés par des laboratoires sous-traitants (section 5.1.3).



Figure 8 Préleveur à haute débit DA80 (DIGITEL) et ses filtres quartz

5.1.2. Mesures en continu

En parallèle des prélèvements sur filtre, la concentration massique en PM10 est mesurée en continu (résolution temporelle = 15 min) par un analyseur TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) couplé avec un module FDMS (Filter Dynamics Measurement System) (Thermo Fisher Scientific). La photo de l'appareil est présentée dans la Figure 9.

La période de mesure est identique à celle des prélèvements sur filtres.



Figure 9 Analyseur TEOM-FDMS

5.1.3. Analyse chimique

Afin de déterminer la composition chimique des particules, différentes méthodes sont utilisées en fonction des composés analysés. Les filtres prélevés sont analysés 1 jour sur 3 sur la période 2013-2016 (458 échantillons analysés au total). Le Tableau 1 présente les techniques d'analyse de la composition des particules utilisées dans cette étude.

Tableau 1 Méthodologies de spéciation chimique des PM10

Espèces chimiques mesurée	Méthode d'analyse	Laboratoires d'analyse
Carbone élémentaire (EC) et Carbone organique (OC)	TOT (analyse thermo-optique en transmission) à l'aide du Sunset lab analyzer (EUSAAR2 protocol)	IMT (Département SAGE) INERIS (Institut national de l'environnement industriel et des risques)
Anions et Cations solubles (SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺ , et Ca ²⁺ , MSA (Acide méthylsulfonique), oxalate)	IC (Chromatographie ionique)	LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement)
Eléments métalliques (Al, Ca, Fe, K, As, Ba, Cd, Co, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, V, Zn)	ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) et ICP-AES (inductively coupled atomic emission spectrometry) après digestion acide	IMT (Département SAGE)
Sucres Sucres monosaccharides : mannose et glucose Sucres polysaccharides : lévoglucosan, mannosan et galactosan Polyols : arabitol et mannitol	HPLC-PAD (high performance liquid chromatography coupled to a pulsed amperometric detection)	LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement)

5.1.4. Limite de détection

La limite de détection (LD) est définie comme 3 fois de l'écart type des échantillons blancs (σ_b) :

$$LD = 3 \times \sigma_b \quad (1)$$

On parle de « blanc » pour les filtres vierges qui n'ont pas été soumis à un flux d'air mais ont été manipulés exactement de la même manière que les autres échantillons, y compris le transport sur le terrain, la manipulation, le stockage et la procédure d'analyse. Les valeurs des blancs sont ensuite utilisées pour corriger et valider toutes les concentrations brutes obtenues à partir des méthodes analytiques. Si la concentration brute (C_i) est supérieure à au moins deux fois la concentration moyenne des blancs (\overline{C}_b), la concentration finale (C) est obtenue par la soustraction de la moyenne des blancs. En cas contraire, la concentration finale sera remplacé par LD/2.

5.2. Modèle source récepteur

5.2.1. Principe de la méthode

Le modèle PMF (*Positive Matrix Factorization*) est une méthode d'analyse factorielle multivariée qui permet de quantifier la contribution des principales sources². Cet outil statistique est largement utilisé pour l'analyse de jeux de données PM à l'échelle mondiale^{3,4,5}.

La méthode est basée sur l'équation (2) :

$$X = G \times F + E \quad (2)$$

Les données d'entrée X sont une matrice de dimension $m \times n$, consistant en n espèces chimiques analysées dans m échantillons. Le nombre de facteurs p est défini par l'utilisateur. Dans notre étude, il correspond au nombre de sources qui ont été identifiées. G est la quantité de masse qui contribue à chaque source (dimension $m \times p$) et F est la matrice des profils pour chaque source (dimension $p \times n$). La matrice E (dimension $m \times n$) est le résidu du modèle (la partie non expliquée de X).

L'objectif de la solution PMF est de minimiser la fonction « Q » définie comme :

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (3)$$

Où e_{ij} (égale à la matrice E) et σ_{ij} sont des matrices qui correspondent aux résidus du modèle et aux incertitudes de mesure, respectivement.

Le logiciel EPA PMF version 5.0 a été utilisé pour cette étude.

² Pentti Paatero and Unto Tapper, "Analysis of Different Modes of Factor Analysis as Least Squares Fit Problems," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 18, no. 2 (February 1, 1993): 183–94, [https://doi.org/10.1016/0169-7439\(93\)80055-M](https://doi.org/10.1016/0169-7439(93)80055-M).

³ Laurent Y. Alleman et al., "PM10 Metal Concentrations and Source Identification Using Positive Matrix Factorization and Wind Sectoring in a French Industrial Zone," *Atmospheric Research* 96, no. 4 (June 1, 2010): 612–25, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2010.02.008>.

⁴ Eugene Kim, Philip K. Hopke, and Eric S. Edgerton, "Source Identification of Atlanta Aerosol by Positive Matrix Factorization," *Journal of the Air & Waste Management Association* 53, no. 6 (June 1, 2003): 731–39, <https://doi.org/10.1080/10473289.2003.10466209>.

⁵ Yan Cheng et al., "PM2.5 and PM10-2.5 Chemical Composition and Source Apportionment near a Hong Kong Roadway," *Particology* 18 (February 1, 2015): 96–104, <https://doi.org/10.1016/j.partic.2013.10.003>.

5.2.2. Sélection des espèces chimiques

Les variables d'entrée (espèces chimiques) ont été sélectionnées selon les critères suivants :

- Les espèces chimiques présentent une faible fraction de valeurs inférieures à la limite de détection (les valeurs > LD doivent représenter plus de 60%).
- Le ratio signal sur bruit (S/N ; S : Signal ; N : Bruit (*Noise* en Anglais)) est supérieur à 1. Le ratio S/N pour une espèce chimique j est calculé en utilisant l'équation (4) :

$$\left(\frac{S}{N}\right)_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_{ij} \quad (4)$$

La différence (d_{ij}) entre la concentration (x_{ij}) et l'incertitude (σ_{ij}) est calculée à partir de l'équation (5) :

$$d_{ij} = \begin{cases} \left(\frac{x_{ij} - \sigma_{ij}}{\sigma_{ij}}\right) & \text{si } x_{ij} > \sigma_{ij} \\ 0 & \text{si } x_{ij} \leq \sigma_{ij} \end{cases} \quad (5)$$

- En cas de duplication de mesures : le double comptage se produit si des paires d'espèces élémentaires et ioniques sont utilisées, telles que Ca et Ca²⁺, K et K⁺. Les espèces élémentaires Ca et K sont sélectionnées car ces espèces ont des coefficients de variation (CV) moins élevés. Les coefficients de variation (CV) sont calculés comme l'écart-type des analyses répétées divisé par la valeur moyenne de ces analyses répétées. Le carbone organique peut également être compté deux fois en incluant les espèces organiques (par exemple, lévoglucosan, MSA...). Le calcul est détaillé dans la section 5.2.3.
- L'oxalate a été exclu dans la base d'entrée en raison d'une influence négative sur la stabilité des solutions.

Finalement, 32 espèces (EC, OC, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, MSA, lévoglucosan, mannosan, polyols, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, V, Zn) ont été utilisées dans la matrice d'entrée de la méthode PMF, y compris la concentration massique de PM10 qui a été définie comme une variable totale.

5.2.3. Prétraitements des données

Un prétraitement statistique de la matrice des données est rendu nécessaire par la présence de valeurs inférieures à la limite de détection (LD), de valeurs manquantes, et de valeurs dites « extrêmes ». Les valeurs inférieures à la limite de détection sont remplacées par LD/2, comme recommandé par le guide d'utilisateur du modèle EPA PMF 5.0. Les valeurs manquantes sont remplacées par un code « -999 » dans la matrice d'entrée, et le logiciel remplacera ces valeurs par la moyenne géométrique de cette espèce. Les valeurs extrêmes liées à des événements ponctuels (par exemple, feux d'artifice du 14 juillet), qui sont souvent mal reconstituées par la PMF, doivent être exclues du modèle.

Le carbone organique (OC) est recalculé (afin d'éviter un double comptage des espèces organiques) selon l'équation (6) :

$$OC^* = OC - ([MSA \times 0.12] + [polyols \times 0.40] + [levoglucosan \times 0.44] + [mannosan \times 0.44]) \quad (6)$$

OC* est déterminé par la différence entre la concentration totale d'OC et les concentrations équivalentes Carbone (eqC) des espèces organiques. C'est cette espèce *OC qui est utilisée dans la PMF.

5.2.4. Estimation d'incertitudes

Les incertitudes des différentes espèces d'entrée sont déterminées à partir de la méthode proposée par Gianini et al.,(2012)⁶ :

$$\sigma_{ij} = \sqrt{(DL_j)^2 + (x_{ij} \times CV_j)^2 + (x_{ij} \times \mathbf{a})^2} \quad (7)$$

où DL_j est la limite de détection ($3\sigma_{\text{blancs}}$) ; x_{ij} est la concentration de l'espèce j à l'instant i ; CV_j est le coefficient de variation de l'espèce j ; et \mathbf{a} est le coefficient de variation additionnel, qui représente les incertitudes supplémentaire selon la catégorie/famille d'espèces chimiques.

Le coefficient de variation additionnel \mathbf{a} appliqué à chaque catégorie/famille d'espèces est indiqué dans l'Annexe 4 (LCSQA 2017)⁷.

Pour les valeurs inférieures à la limite de détection, une incertitude égale à 5/6 LD de cette espèce est utilisée (recommandation du guide d'utilisateur du modèle EPA PMF 5.0). Pour les valeurs manquantes et remplacées (c.f. section 5.2.3), une incertitude égale à 4 fois la moyenne géométrique est attribuée par le modèle.

5.2.5. Définition de contraintes

Dans cette étude, le logiciel EPA PMF 5.0 permet d'appliquer deux types de contraintes dans les solutions du modèle :

- Ratio : dans un même profil de source, le ratio entre deux espèces peut être défini par l'utilisateur ;
- Les contraintes sur les contributions d'une espèce chimique en utilisant le forçage doux (« *soft pulling* »), qui autorise une limite de changement dans la valeur de Q (%dQ = 0.5 par défaut) (équation 3).

Les contraintes imposées par utilisateurs peuvent avoir une influence subjective sur les solutions calculées par le modèle PMF. Dans cette étude, des contraintes chimiques spécifiques sont définies selon le guide LCSQA « Traitement harmonisé de jeux de données multi-sites pour l'étude de sources de PM par PMF » (2017). La liste des contraintes est présentée dans l'Annexe 5.

⁶ M.F.D. Gianini et al., "Chemical Composition of PM10 in Switzerland: An Analysis for 2008/2009 and Changes since 1998/1999," *Atmospheric Environment* 54 (July 1, 2012): 97–106, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.02.037>.

⁷ Olivier Favez, Dalia Salameh, and Jean-Luc Jaffrezo, "Traitement Harmonisé de Jeux de Données Multi-Sites Pour L'étude Des Sources de PM Par Positive Matrix Factorization" (LCSQA, December 2017).

6. Résultats de l'étude

6.1. Concentration massique et composition chimique

6.1.1. Concentration massique

La concentration massique journalière des PM10 sur la période 2013-2016 est présentée dans la Figure 10. Ces moyennes journalières ont été calculées à partir des mesures de PM10 en continu (par analyseur TEOM-FDMS, section 5.1.2).

Figure 10a montre ces concentrations pour les jours où un prélèvement par filtre a été effectué. Figure 10b montre ces concentrations pour tous les jours de la période 2013-2016. L'échelle de couleurs représente les concentrations : les plus faibles concentrations sont en bleu, celles qui sont $> 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sont en rouge.

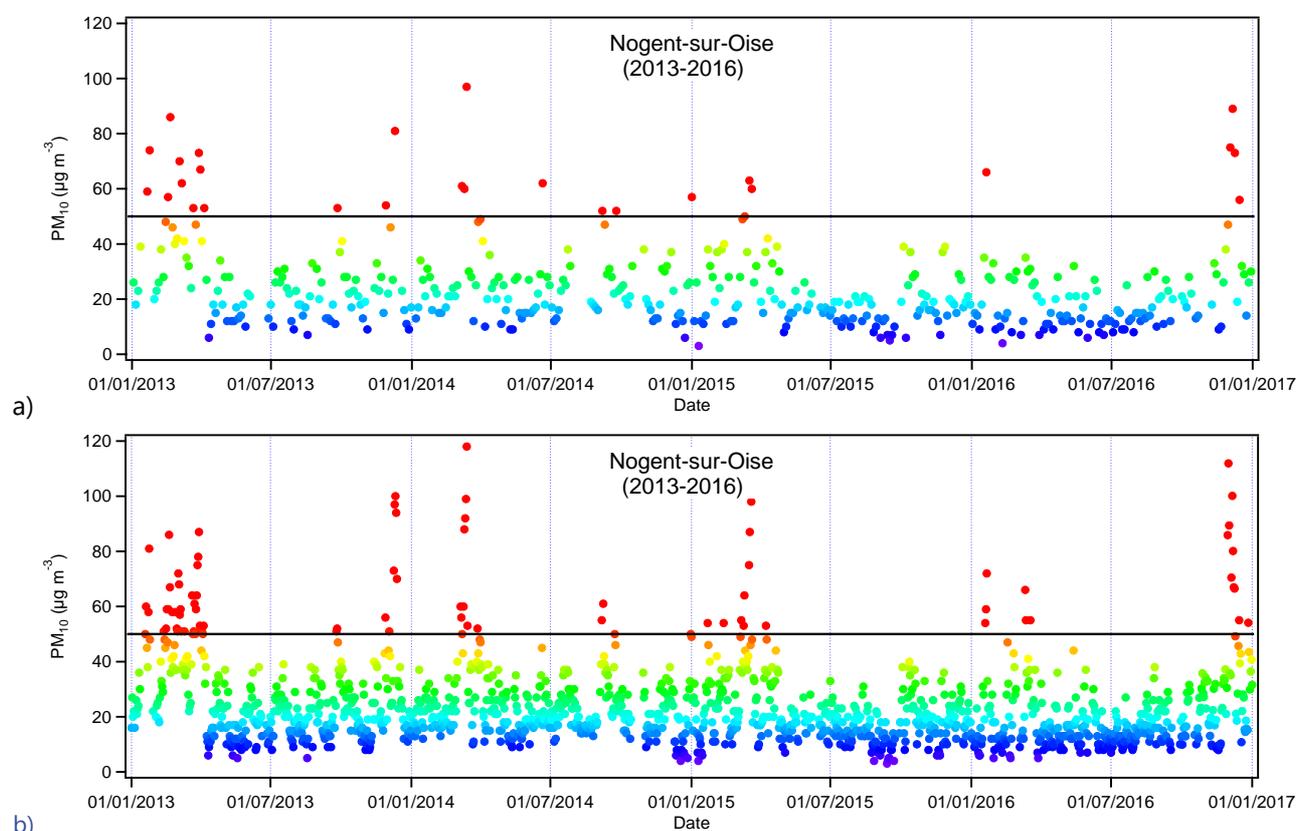


Figure 10 PM10 en moyenne journalière a) jours de prélèvement par filtres (1 jour sur 3) ; b) tous les jours

Le nombre de jours où la moyenne journalière en PM10 dépasse $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ est comptabilisé pour chaque année de la période étudiée (Tableau 2). Le ratio global est 0,33, ce qui indique une bonne représentativité des filtres (1 jour sur 3). Ce ratio est le plus élevé en 2014 (0,45) et le plus faible en 2015 (0,22).

Du point de vue réglementaire, le nombre de jours qui dépasse $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne journalière doit être inférieur à 35 par an. En 2013, 42 jours de dépassement de ce seuil ont été observés. Parmi eux, 14 jours de prélèvements par filtre ont été analysés. Beaucoup de ces jours se situent dans le premier trimestre 2013. Entre 2014 et 2016, le nombre de jours de dépassement respecte la réglementation (9-16 jours). En moyenne annuelle, les PM10 doivent être inférieures à $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, cette concentration est respectée pour ces 4 ans.

Tableau 2 Nombre de jours où la moyenne journalière en PM10 dépasse 50 µg/m³ et les valeurs moyennes annuelles des PM10

	PM10 moyenne journalière > 50 µg m ⁻³ (Nb j)			PM10 moyenne annuelle
	Jours où un prélèvement par filtre a été effectué	Tous les jours	Ratio	(µg/m ³)
2013-2016	26	78	0,33	23,4
2013	14	42	0,33	27,6
2014	5	11	0,45	24,0
2015	2	9	0,22	21,2
2016	5	16	0,31	18,2

6.1.2. Bouclage chimique

Le bouclage chimique consiste à reconstituer la concentration totale des PM10 en calculant la somme des concentrations des espèces chimiques mesurées individuellement. Le résultat de ce calcul est ensuite comparé avec la concentration totale mesurée par TEOM-FDMS.

Le bouclage chimique est réalisé par une méthode de reconstitution utilisant les espèces chimiques suivantes :

$$PM10 = EC + f^* \times OC + 3 \times Na + 10 \times Ca + NO_3 + nssSO_4 + NH_4 \quad (8)$$

Cette méthode a précédemment été utilisée pour une étude des sources de PM10 à un site urbain de Lens⁸. La contribution du sulfate de sel de mer (ssSO₄²⁻) est calculée par multiplication de la concentration massique de Na par un facteur 0,252, selon la méthodologie décrite par Seinfeld et Pandis (2016)⁹. La contribution du sulfate non lié au sel de mer (nssSO₄²⁻) est estimée par la différence entre le sulfate total et ssSO₄²⁻.

$$nssSO_4 = SO_4 - ssSO_4 ; (ssSO_4 = 0,252 * Na) \quad (9)$$

f* est le facteur de conversion OC-à-OM, qui est estimé en suivant la méthodologie décrite par Turpin et Lim (2001)¹⁰. Ce facteur est plus faible si le site est proche des sources d'émission et plus élevé pour les sites éloignés des sources. La valeur de 1,75 a été choisie pour Nogent-sur-Oise (un site de type urbain et sous influence de la combustion de biomasse).

⁸ A. Waked et al., "Source Apportionment of PM₁₀ in a North-Western Europe Regional Urban Background Site (Lens, France) Using Positive Matrix Factorization and Including Primary Biogenic Emissions," *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, no. 7 (2014): 3325–3346, <https://doi.org/10.5194/acp-14-3325-2014>.

⁹ J.H. Seinfeld and S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change* (Wiley, 2016), <https://books.google.fr/books?id=XqDcCwAAQBAJ>.

¹⁰ Barbara J. Turpin and Ho-Jin Lim, "Species Contributions to PM_{2.5} Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass," *Aerosol Science and Technology* 35, no. 1 (January 1, 2001): 602–10, <https://doi.org/10.1080/02786820119445>.

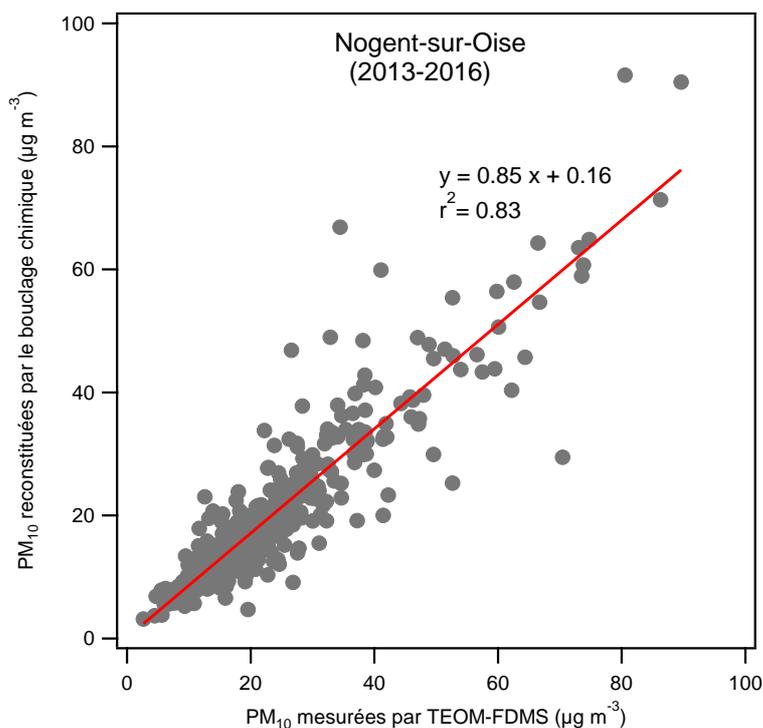


Figure 11 Comparaison des concentrations massiques en PM10 mesurées par TEOM-FDMS à celles reconstituées par bouclage chimique

La concentration en PM10 reconstituée par (Eq.8) est comparée avec la concentration massique mesurée par TEOM-FDMS (Figure 11). La corrélation linéaire est forte ($R^2=0,83$), mais environ 15% de masse n'est pas reconstituée par la méthode du bouclage chimique (pente = 0,85).

Ces valeurs de PM10 reconstituées sont utilisées dans le modèle PMF quand la mesure de PM10 par TEOM-FDMS n'est pas disponible.

La Figure 12 montre la répartition des masses non déterminées. Le plus grand décalage se trouve en hiver 2013 (28%) et automne 2016 (27%), quand les concentrations massiques sont les plus élevées. Les masses non déterminées restent relativement importantes en 2014 (21% en moyenne).

La différence entre la masse reconstituée et la masse mesurée peut être liée :

- Aux incertitudes sur la masse mesurée par la méthode TEOM-FDMS (jusqu'à 25%).
- Aux incertitudes liées au choix du facteur de conversion (1,75) entre le carbone organique (OC) et la matière organique (OM).
- À la quantité d'eau contenue dans l'aérosol, qui n'est pas prise en compte dans l'analyse chimique mais qui est incluse dans les mesures de masse totale¹¹.

¹¹ S. G. Tsyro, "To What Extent Can Aerosol Water Explain the Discrepancy between Model Calculated and Gravimetric PM10 and PM2.5?," *Atmos. Chem. Phys.* 5, no. 2 (February 16, 2005): 515–32, <https://doi.org/10.5194/acp-5-515-2005>.

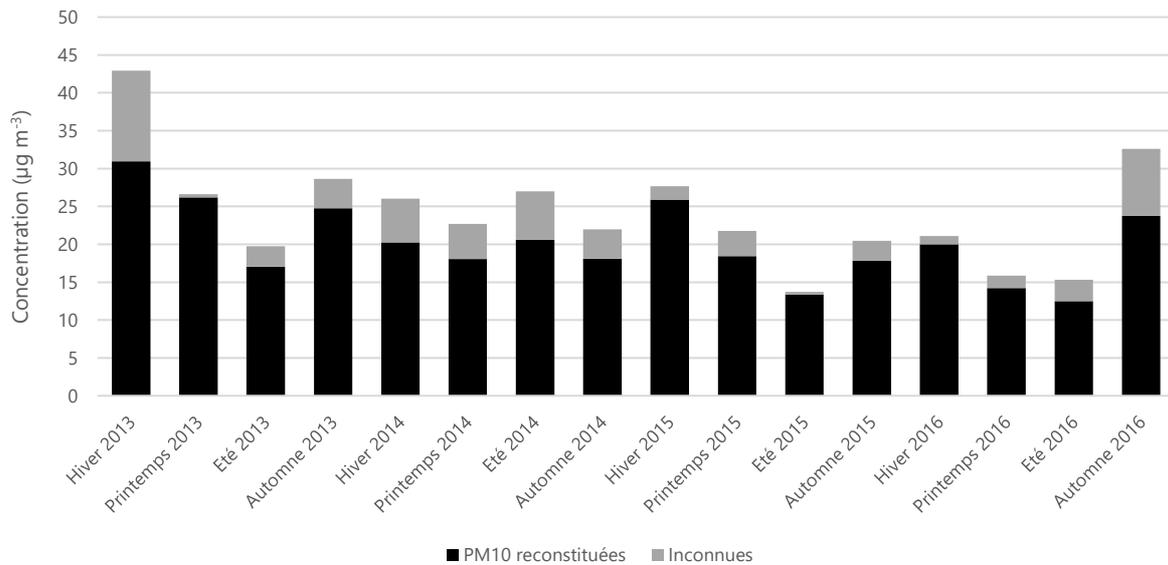


Figure 12 Concentrations en PM10 reconstituées et fractions non déterminées (inconnues) par saison

6.1.3. Balance ionique

La balance ionique a été réalisée pour évaluer la nature des particules collectées. Les études précédentes ont montré que la fraction fine de l'aérosol (< 2,5 µm) est légèrement acide ou neutre, tandis que la fraction grossière (2,5 - 10 µm) est alcaline. Si la proportion des cations est plus élevée que les anions, les espèces manquantes pourraient être des carbonates qui ne sont pas déterminés (en raison des limites de la méthode analytique ionique) ou des cations organiques. Cependant, pendant les épisodes de pollution, le sulfate et le nitrate secondaires augmentent la proportion des anions, ce qui peut causer une concentration des anions plus élevée que les cations.

Entre 2013 et 2016, la somme des cations (sodium, ammonium, potassium, calcium et magnésium) est comparée avec la somme des anions (chlorure, nitrate et sulfate) (Figure 13). Il y a une très bonne corrélation dans la balance ionique avec un $R^2=0.94$; la pente de cette régression linéaire est de 0.996. En conclusion, l'analyse des ions montre que la particule est quasi-neutre.

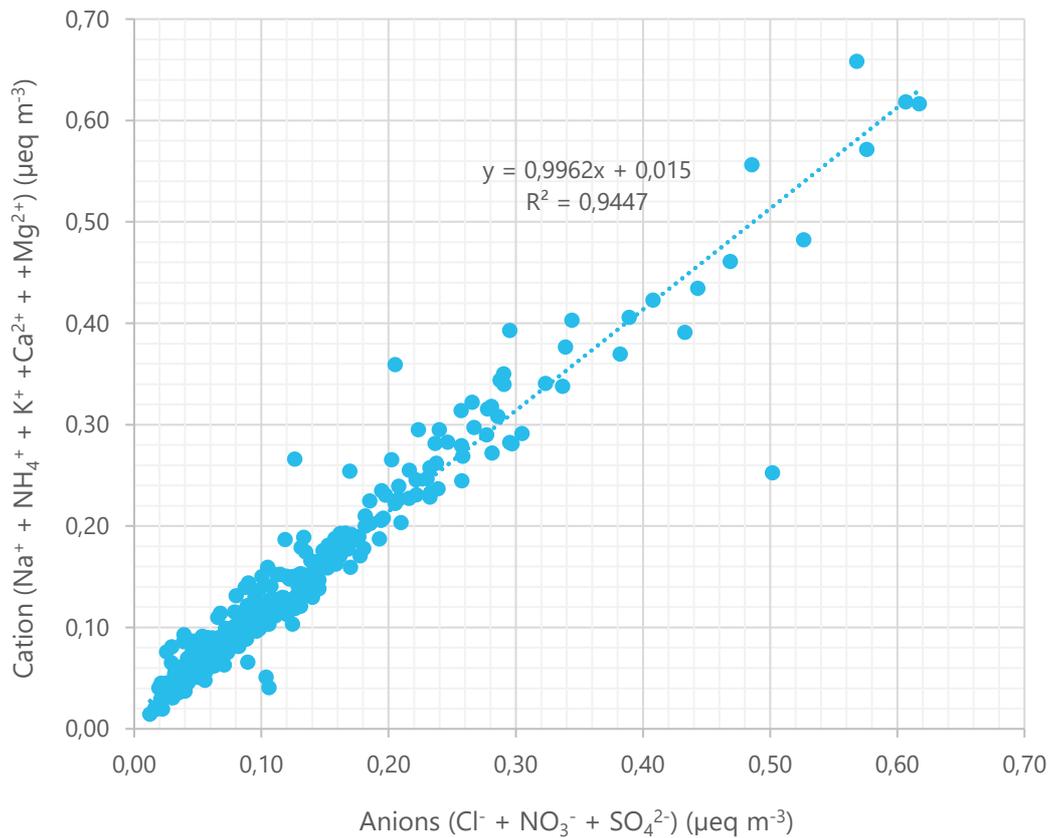


Figure 13 Corrélation entre la somme des anions et la somme des cations (microéquivalent par mètre cube)

6.1.4. Composition chimique

La composition moyenne des PM10 (globale et saisonnière) est présentée sur la Figure 14. L'OM (matière organique), l'EC (carbone élémentaire), le nitrate, le sulfate, l'ammonium, le sodium, le chlorure, la somme des autres ions et la somme des métaux sont pris en compte pour calculer la composition.

Pour la composition moyenne sur 4 ans, la matière organique (OM) est le composé dominant dans les PM10, en contribuant 42% de la masse mesurée. L'EC contribue à environ 8% de la masse ; celui-ci est émis par la combustion incomplète des combustibles fossiles et de la biomasse. Le nitrate, le sulfate et l'ammonium sont les composés majeurs dans la fraction inorganique, à hauteur de 20%, 11% et 7% de la masse totale, respectivement. La contribution du sodium et du chlorure, supposés avoir une origine marine, est de 7%. Le rapport molaire chlorure/sodium est égal à 0,76. Cette valeur est généralement plus proche de 1 pour un site situé plus proche de la mer. Les autres ions et les métaux contribuent environ 5% de la masse totale des PM10.

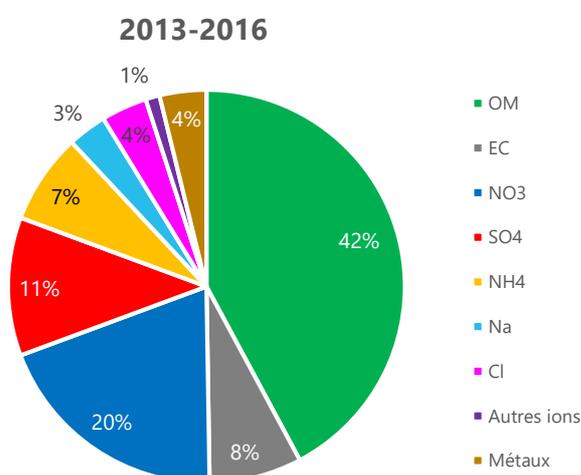
Les analyses saisonnières sont effectuées en comparant entre eux les résultats des différentes années de la période d'étude.

En hiver, la composition chimique des PM10 s'approche de la composition moyenne, avec l'OM dominant (39-42%), le nitrate en seconde place (19-25%), et le sulfate en troisième (7%-12%). En particulier, l'hiver 2013 est dominé par le nitrate d'ammonium et le sulfate d'ammonium (somme = 47% contre 32 à 38% les autres années).

Au printemps, le nitrate est plus élevé par rapport autres saisons, notamment en 2013, puisqu'il contribue à 32% de la masse des PM10. La somme de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium atteint 59% de la masse des PM10 au printemps 2013. Rappelons que les jours de dépassement ($PM_{10} > 50 \mu g/m^3$) en 2013 sont observés plutôt dans le premier trimestre. On suppose que ces composés inorganiques secondaires (NH_4NO_3 et $(NH_4)_2SO_4$) sont responsables majoritairement de ces dépassements. Plus de détails concernant les épisodes seront discutés dans la section 6.3.

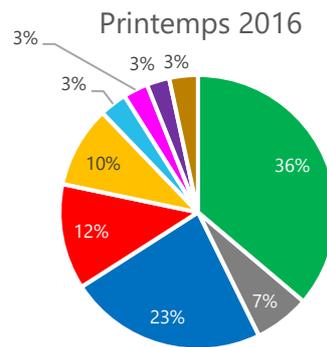
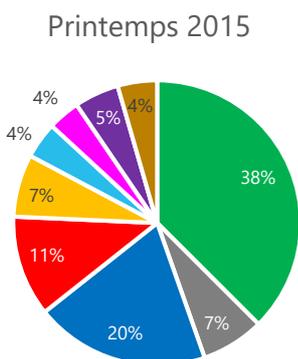
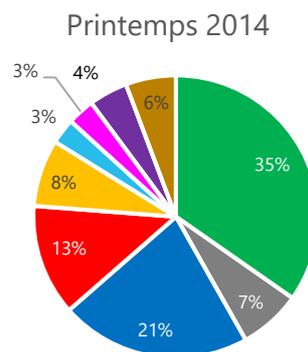
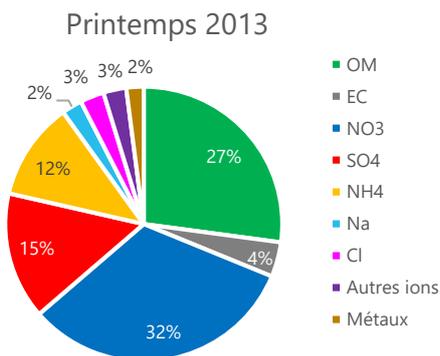
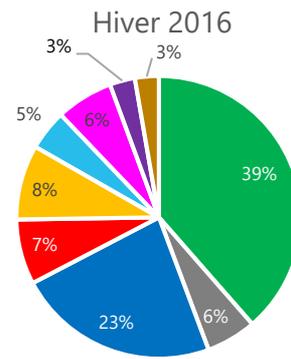
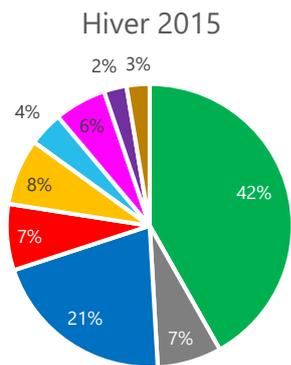
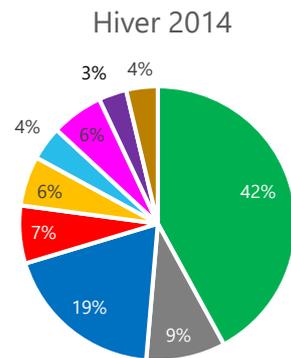
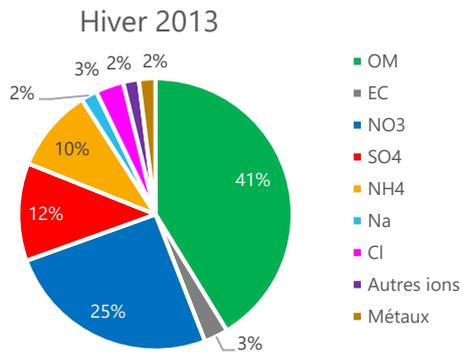
En été, l'OM est à nouveau majoritaire (45-46%, sauf pour l'été 2014 avec une valeur un peu plus faible : 39%). Les composés organiques peuvent être formés à partir de précurseurs COV (composés organiques volatils) en lien avec les réactions photochimiques. Quand la température est plus élevée, les COV se vaporisent plus facilement dans l'atmosphère, pour les sources naturelles (i.e. biogénique) comme pour les sources anthropiques (i.e. stockage des solvants). De plus, les oxydants dans l'atmosphère comme l'ozone et les radicaux OH sont plus abondants en été, qui permettent de former plus de AOS (aérosols organiques secondaires)¹². En été 2014, les précipitations (222 mm) sont plus importantes que les autres étés (97-147 mm), ce qui pourrait réduire les réactions photochimiques. En revanche, le nitrate diminue sa contribution au total de 9-16%. Le nitrate d'ammonium est instable thermodynamiquement, et forme de l'acide nitrique en phase gazeuse si la température dépasse 20°C. Les concentrations de sulfate les plus élevées ont été observées pendant la saison estivale (14-17%). Cela peut être dû aux activités photochimiques plus élevées et à la concentration d'ozone, qui augmente l'oxydation du SO_2 et son taux de conversion en sulfate¹³.

En automne, les EC sont plus élevés (9-12%) par rapport aux autres saisons (3-9%). L'EC est considéré comme une source primaire locale, qui peut être émise par la combustion de la biomasse ou la combustion de combustible fossile (trafic).



¹² M. Hallquist et al., "The Formation, Properties and Impact of Secondary Organic Aerosol: Current and Emerging Issues," *Atmos. Chem. Phys.* 9, no. 14 (July 29, 2009): 5155–5236, <https://doi.org/10.5194/acp-9-5155-2009>.

¹³ M.I Khoder, "Atmospheric Conversion of Sulfur Dioxide to Particulate Sulfate and Nitrogen Dioxide to Particulate Nitrate and Gaseous Nitric Acid in an Urban Area," *Chemosphere* 49, no. 6 (November 1, 2002): 675–84, [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00391-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00391-0).



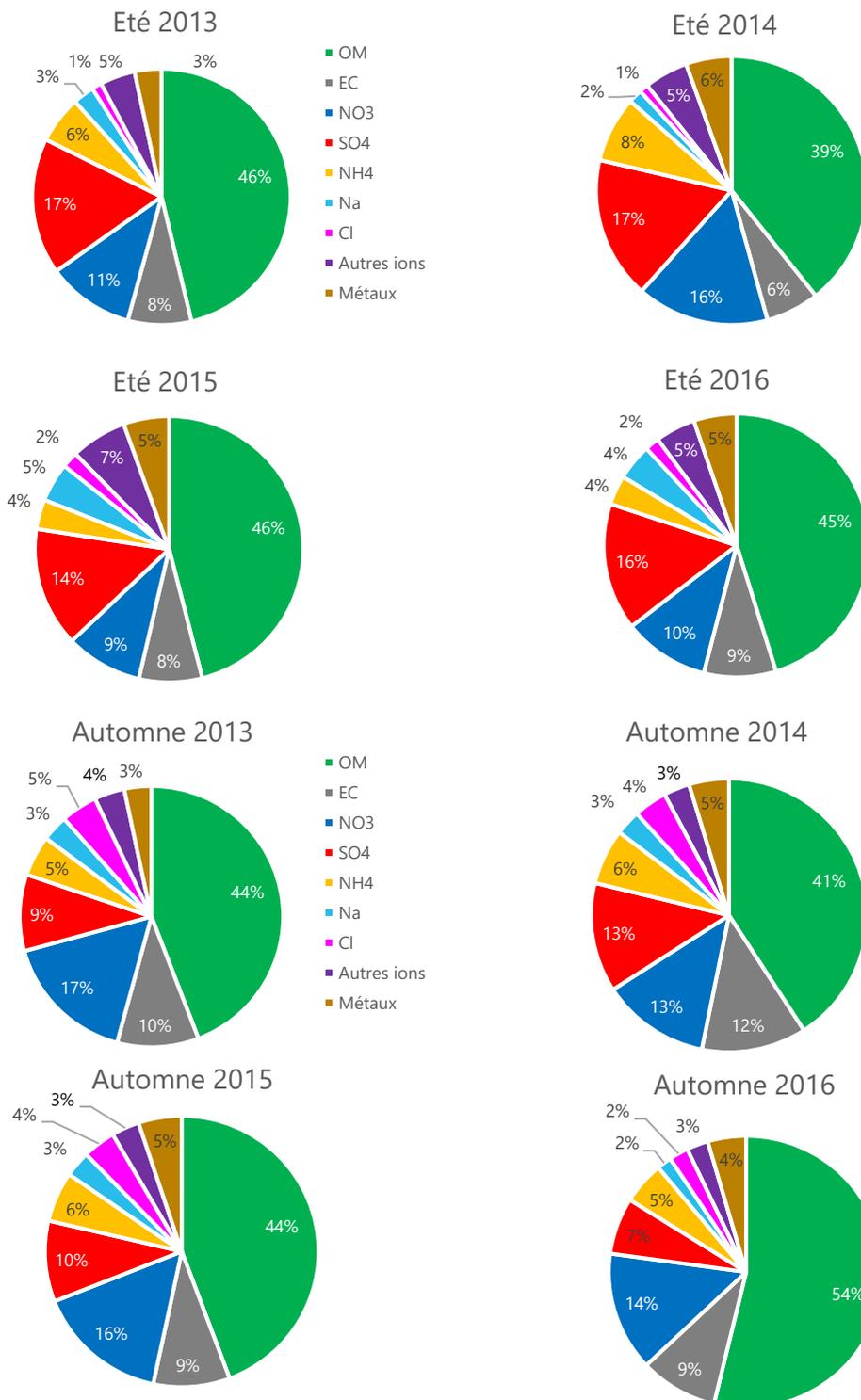


Figure 14 Composition chimique moyenne des PM10 (globale et saisonnière)

La variation saisonnière de la composition chimique de la concentration massique ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) est présentée sur la Figure 15. Au niveau des concentrations totales, l'hiver 2013, l'hiver 2015 et l'automne 2016 sont les plus élevées ($>25 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Les saisons estivales représentent les concentrations plus faibles ($< 15 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

En général, les périodes froides présentent une concentration plus élevée que les périodes chaudes, avec une forte concentration en nitrate et matière organique. L'année 2014 est relativement peu variée dans sa saisonnalité. Ceci peut être lié à sa rose du vent qui est dominée par la direction sud (moins de représentativité dans les sources).

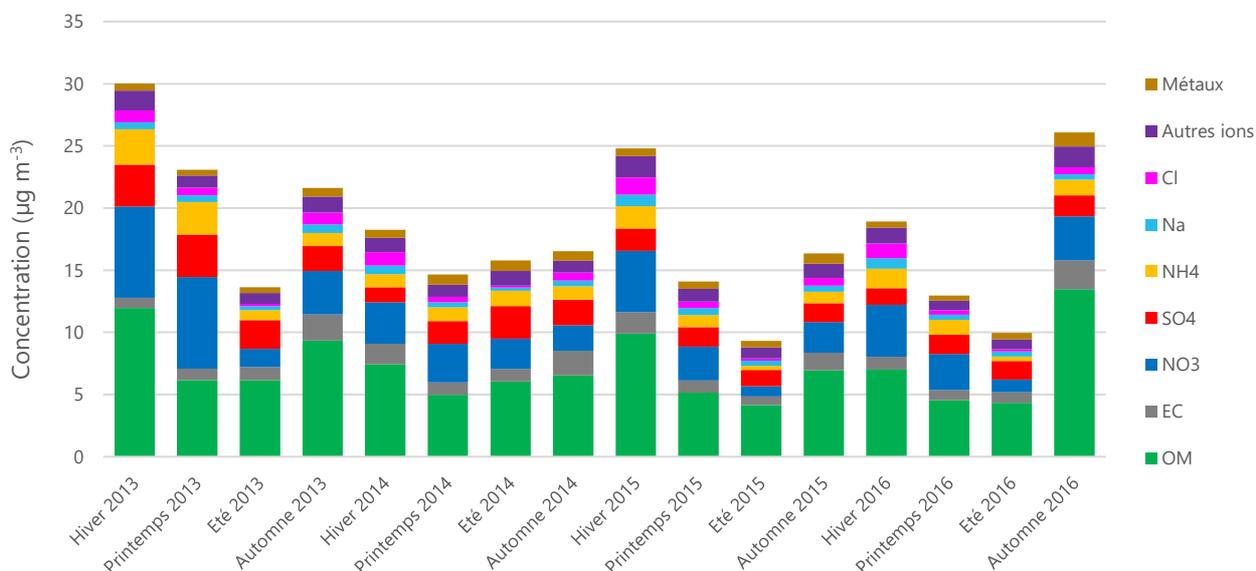


Figure 15 Composition chimique moyenne des PM10 en concentration massique, par saison

6.1.5. Carbone élémentaire (EC) et carbone organique (OC)

Comme indiqué dans la section 3.2, les particules carbonées sont constituées de carbone organique (OC), de carbone élémentaire (EC), et d'espèces minérales (telles que le carbonate de calcium). Le carbone minéral n'est généralement pas pris en compte dans ce type d'étude, en raison notamment de la difficulté de mesurer les carbonates par chromatographie ionique (interférences analytiques liées au CO_2 de l'air) et de leurs faibles concentrations en milieu urbain. Au contraire, la somme de l'OC et l'EC peut représenter environ la moitié des PM10 et peut être un indicateur de l'origine des particules atmosphériques.

L'EC est directement émis dans l'atmosphère (EC primaire) par la combustion incomplète des combustibles fossiles et de la biomasse. L'OC peut être émis directement sous forme de particules (OC primaires) ou formé à partir de la conversion de gaz en particules (OC secondaire).

Une méthode couramment utilisée pour l'évaluation de l'OC secondaire est basée sur les ratios OC/EC.

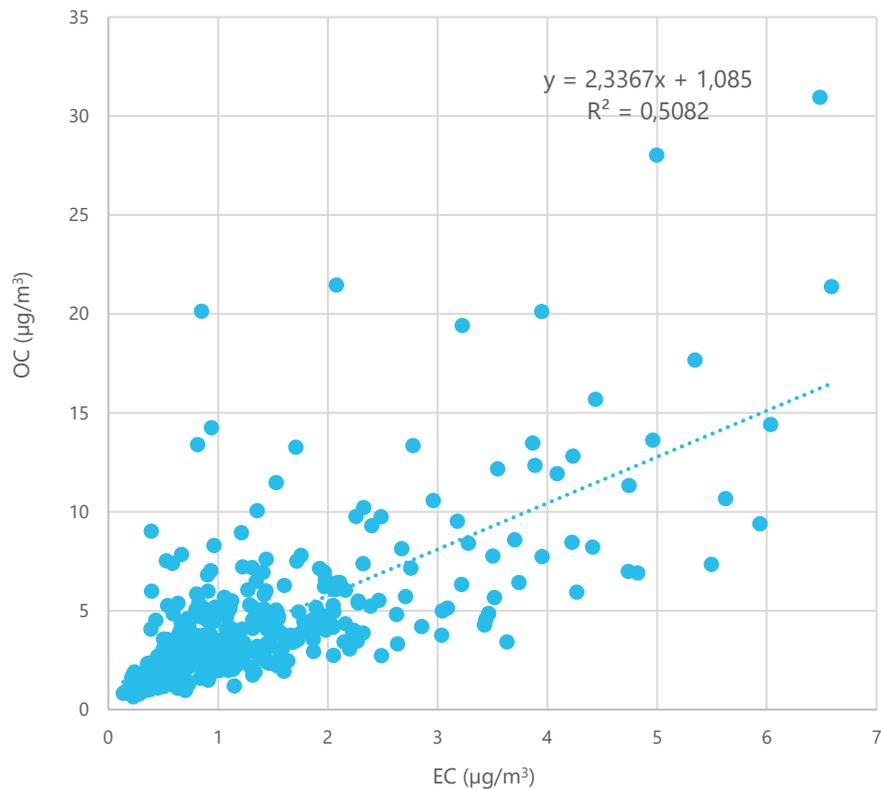


Figure 16 Corrélation entre OC et EC

En général, les travaux précédents sur les sites européens montrent que les ratios OC/EC sont < 2 sur les sites fortement influencés par le trafic routier (excepté dans les tunnels), sont compris entre 2 et 9 pour les sites urbains de fond, et augmentent avec la diminution des émissions anthropiques, atteignant ainsi des valeurs > 10 dans les sites ruraux¹⁴. Il semble donc probable que le vieillissement de l'air pollué à l'échelle urbaine et régionale entraîne une augmentation du ratio OC/EC d'une manière cohérente entre de nombreuses villes européennes¹⁵.

En moyenne sur l'étude, le rapport OC/EC est de l'ordre de 5, correspondant à un site urbain de fond.

La variation saisonnière du ratio OC/EC (Figure 17) indique qu'il est beaucoup plus élevé (8,8) pour l'hiver 2013 que pour les autres années (2,2-4,7). Le ratio OC/EC plus important peut être causé par :

- L'abondance des composés organiques secondaires qui peuvent être transportés sur de longues distances ;
- Une contribution importante de la combustion de la biomasse ;
- Les émissions biogéniques qui peuvent aussi augmenter ce ratio.

Pour notre site d'étude, on remarque que ce ratio est élevé en hiver 2013 avec la contribution de l'EC qui est plus faible par rapport aux autres hivers. La cause de cette faible valeur d'EC reste inexpliquée pour l'instant.

¹⁴ M. Viana et al., "Organic and Elemental Carbon Concentrations in Carbonaceous Aerosols during Summer and Winter Sampling Campaigns in Barcelona, Spain," *Atmospheric Environment* 40, no. 12 (April 1, 2006): 2180–93, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.12.001>.

¹⁵ Casimiro Pio et al., "OC/EC Ratio Observations in Europe: Re-Thinking the Approach for Apportionment between Primary and Secondary Organic Carbon," *Atmospheric Environment* 45, no. 34 (November 1, 2011): 6121–32, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.08.045>.

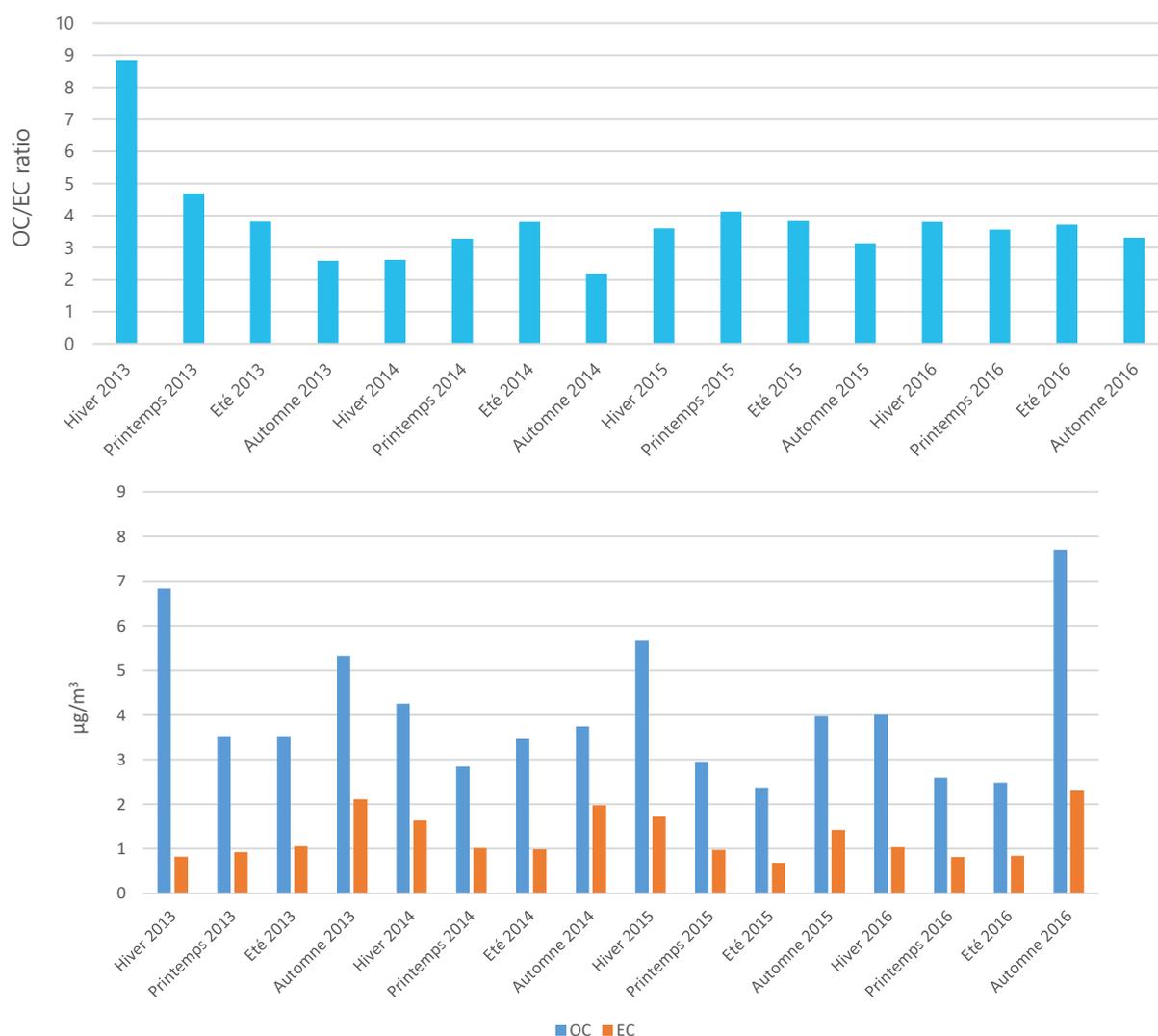


Figure 17 Variation saisonnière du ratio OC/EC

6.1.6. Espèces organiques

Parmi les composés organiques, 9 espèces ont été identifiées : l'acide méthylsulfonique (MSA), l'oxalate et le lévoglucosan, 2 polysaccharides (mannosan et galactosan), 2 polyols (arabitol et manitol), et 2 monosaccharides (mannose et glucose). Ces espèces identifiées représentent environ 8% de la masse organique dans les PM10. Les résultats suivants en pourcentage sont calculés à partir de la masse de l'espèce divisée par la somme de ces 9 espèces organiques (Figure 18).

Parmi ces neuf espèces, le lévoglucosan est le composé dominant (53%). Il est considéré comme un traceur de la combustion de la biomasse¹⁶, ainsi que les polysaccharides. Il dérive de la pyrolyse de la cellulose (présente dans tous les types de bois) et de l'hémicellulose à haute température (> 300 °C)¹⁷. C'est un marqueur moléculaire qui offre de nombreux avantages car il est relativement stable dans l'atmosphère et émis en grandes quantités lors de la combustion de biomasse. Les principales sources connues de

¹⁶ Timothy B. Jordan, Andrew J. Seen, and Geraldine E. Jacobsen, "Levoglucosan as an Atmospheric Tracer for Woodsmoke," *Atmospheric Environment* 40, no. 27 (September 1, 2006): 5316–21, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.03.023>.

¹⁷ Ting Zhang et al., "Identification and Estimation of the Biomass Burning Contribution to Beijing Aerosol Using Levoglucosan as a Molecular Marker," *Atmospheric Environment* 42, no. 29 (September 1, 2008): 7013–21, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.04.050>.

lévoglucosan sont la combustion du bois de chauffage en hiver et l'agriculture (via le brûlage de déchets verts et l'écobuage), la combustion des déchets de jardin et les incendies de forêt.

L'oxalate est largement mentionné dans la littérature comme l'un des principaux composants de l'aérosol organique. Il peut être émis directement par la combustion de combustibles fossiles et de la biomasse, et l'activité biogénique. En même temps, une grande partie de l'oxalate est produite à partir de ses précurseurs gazeux : composés organiques volatils (COV) comme l'éthène, le toluène, l'isoprène, etc. Une étude au Royaume-Uni montre que le comportement de l'oxalate est compatible avec une source secondaire régionale : les concentrations moyennes sont très similaires sur les sites urbains et ruraux. L'oxalate est significativement corrélé avec les composants inorganiques secondaires sulfate et nitrate¹⁸.

Dans cette étude, il représente 22% (en concentration massique moyenne) des composés organiques identifiés.

Le sulfure de diméthyle (DMS) est le principal gaz contenant du soufre biogénique ; il est émis dans l'atmosphère par le phytoplancton marin¹⁹. L'acide méthanesulfonique (MSA) est produit par l'oxydation du DMS, et il est considéré comme un traceur secondaire des émissions biogéniques de composés soufrés naturels.

Les polyols (arabitol et manitol), qui sont émis par les spores fongiques²⁰, sont considérés comme des traceurs des sources biogéniques primaires terrestres. Le MSA et les polyols contribuent à 8% et 7% respectivement des espèces organiques identifiées. Les monosaccharides (mannose et glucose) sont aussi émis par des sources biogéniques primaires, avec une contribution plus faible (3%) en moyenne.

Espèces organiques identifiées 2013-2016

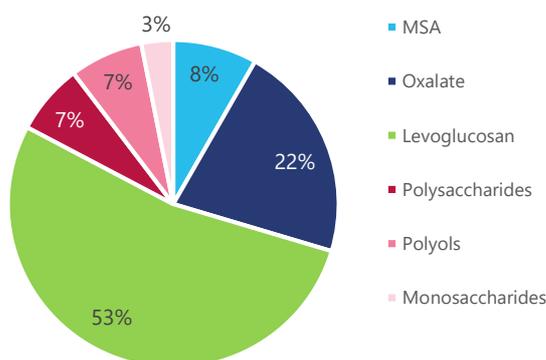


Figure 18 Contributions relatives moyennes des 9 espèces organiques identifiées dans cette étude

¹⁸ Bunthoon Laongsri and Roy M. Harrison, "Atmospheric Behaviour of Particulate Oxalate at UK Urban Background and Rural Sites," *Atmospheric Environment* 71 (June 1, 2013): 319–26, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.02.015>.

¹⁹ Andreae M. O. et al., "Dimethyl Sulfide in the Marine Atmosphere," *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 90, no. D7 (December 20, 1985): 12891–900, <https://doi.org/10.1029/JD090iD07p12891>.

²⁰ Heidi Bauer et al., "Arabitol and Mannitol as Tracers for the Quantification of Airborne Fungal Spores," *Atmospheric Environment* 42, no. 3 (January 1, 2008): 588–93, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.013>.

Les variations temporelles des contributions de ces 9 espèces sont représentées sur la Figure 19.

Le lévoglucosan, qui est fortement influencé par le chauffage résidentiel (combustion de la biomasse), montre des variations saisonnières typiques avec des maximums observés durant la période froide. Il représente 45-67% des 9 composés organiques en automne, 67-75% en hiver. A contrario, il présente un minimum en été (6-8%). Les polysaccharides, qui sont aussi un traceur de la combustion de la biomasse, montrent une variation saisonnière similaire (7-11% en hiver, et 1-2% en été).

La concentration d'oxalate est plutôt stable durant toute l'année (~0.12 µg/m³)

Le MSA présente des évolutions saisonnières significatives avec des concentrations maximales observées pendant le printemps (16-23%) et l'été (23-29%), qui sont principalement dues au fort ensoleillement et à la température élevée qui favorisent les émissions du phytoplancton. Il est réduit à 1% pendant l'hiver.

La concentration maximale des polyols est aussi observée en période estivale (17-25%). Les activités biogéniques sont plus importantes (émissions des spores fongiques, des grains de pollen...) avec le rayonnement solaire plus intense et les températures plus élevées. Les monosaccharides montrent la même variation que les polyols, avec de plus faibles quantités.

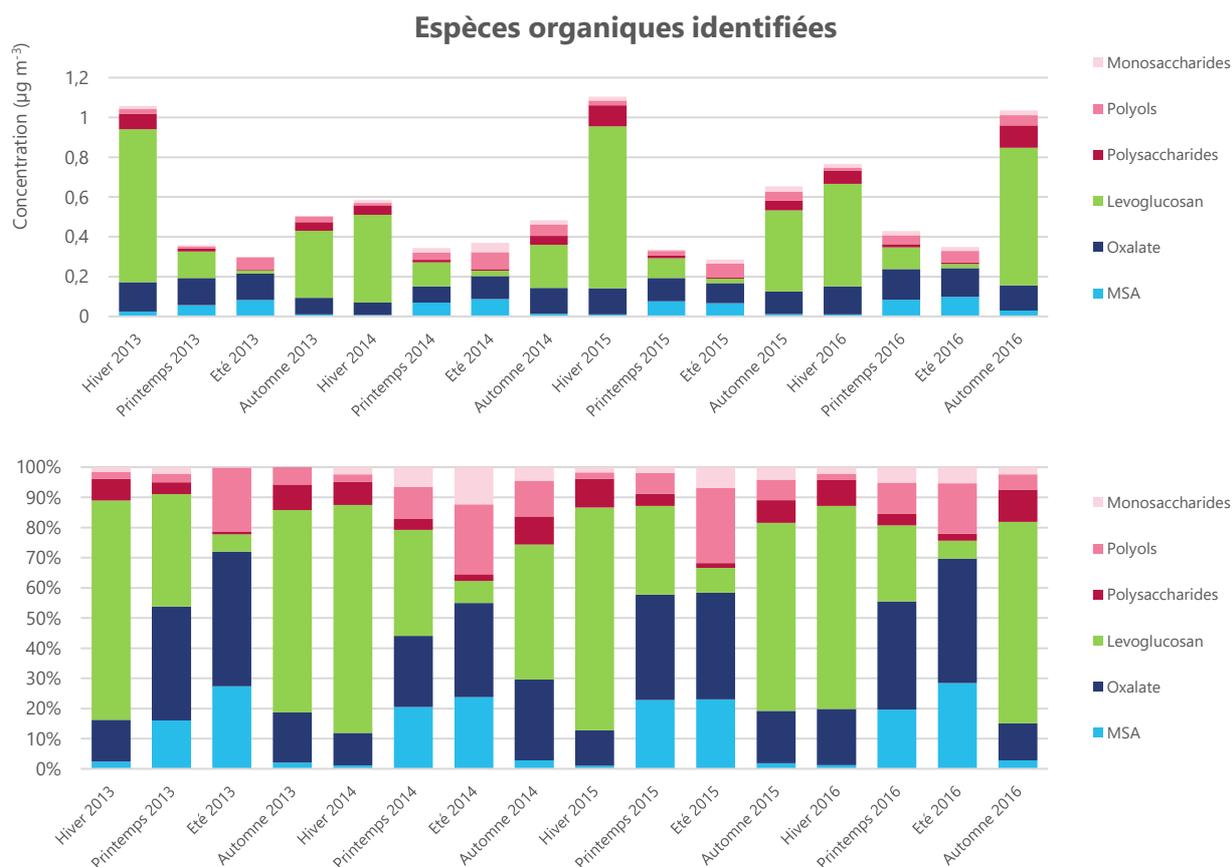


Figure 19 Variation saisonnière des 9 espèces organiques identifiées dans cette étude

6.1.7. Ions inorganiques

Dans cette partie, les ions inorganiques (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , et Ca^{2+}) sont discutés. Leurs contributions sont calculées comme la proportion d'une espèce dans la somme des ions (Figure 21).

Le nitrate et le sulfate sont majoritairement associés à l'ammonium, sous la forme de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), et de sulfate d'ammonium (NH_4HSO_4 ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Ce sont des aérosols inorganiques secondaires (AIS), qui se forment à partir de réactions entre leurs précurseurs gazeux : NO_x et SO_2 avec l'ammoniac (NH_3).

Le nitrate d'ammonium est un composé semi-volatile en équilibre entre la phase gazeuse et la phase particulaire, en fonction de la température et de l'humidité ambiantes. Sa formation dépend également des concentrations de ses précurseurs gazeux. Le transport routier est considéré comme le premier émetteur de NO_x . La principale source de SO_2 dans l'air est l'activité industrielle qui traite les matériaux contenant du soufre, par exemple la production d'électricité à partir de charbon, de pétrole ou de gaz sulfuré, et les transports maritimes et fluviaux. Le SO_2 naturel est produit par les volcans et il peut aussi dériver du sulfure de diméthyle (DMS) émis par le phytoplancton.

Les émissions d'ammoniac sont très majoritairement liées aux activités agricoles. Cependant, des études récentes montrent que les émissions des véhicules à moteur à essence équipés de convertisseurs catalytiques peuvent être une source importante d'ammoniac dans les zones urbaines²¹.

Les concentrations de sels de mer sont estimées à partir des mesures de Na^+ et Cl^- , avec Na^+ comme traceur spécifique stable pour cette source. Le ratio molaire Cl^-/Na^+ est de 0.76 (pour rappel, il est plus proche de 1 pour un site très proche de la mer, et diminue avec la distance à la mer). La distance entre Nogent-sur-Oise et la mer est 115 km.

On compare cette valeur avec autres sites (thèse D. Oliveira 2017)²² :

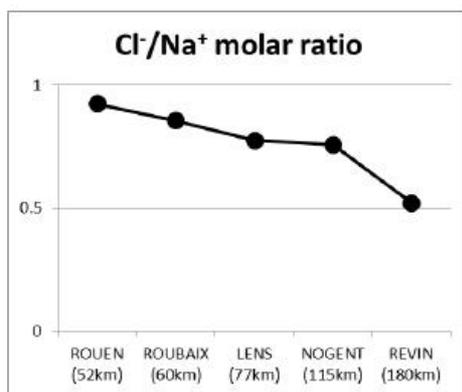


Figure 20 ratio molaire Cl^-/Na^+ moyen pour différents sites en fonction de leur distance à la mer

²¹ C Perrino et al., "Gaseous Ammonia in the Urban Area of Rome, Italy and Its Relationship with Traffic Emissions," *Atmospheric Environment* 36, no. 34 (November 1, 2002): 5385–94, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00469-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00469-7).

²² Diogo Oliveira, "Identification of the Main Sources and Geographical Origins of PM10 in the Northern Part of France" (Université de Lille 1, 2017), <https://www.theses.fr/201433516>.

Le nitrate est l'ion dominant avec 42% de contribution massique. Le nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, Cl⁻ et Na⁺ sont les autres ions majeurs, et représentent 23%, 16%, 8% et 7% de la masse, respectivement. Les autres ions K⁺, Mg²⁺ et ss-SO₄²⁻ contribuent peu : 1-2% en masse (Figure 21).

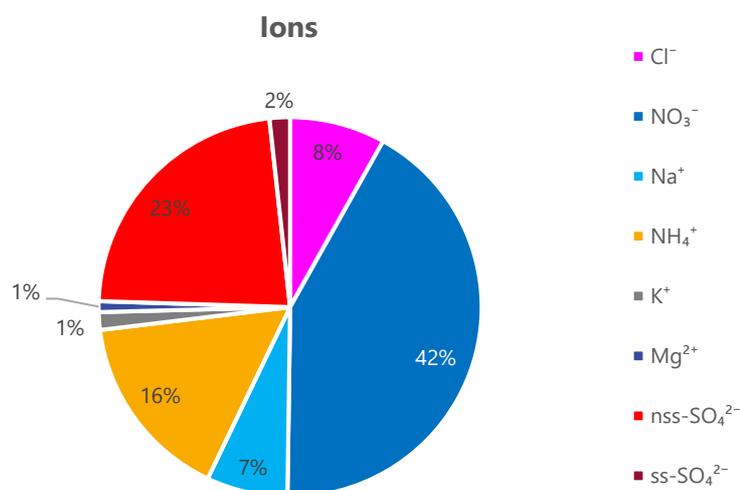


Figure 21 Contributions relatives moyennes des espèces individuelles à la fraction ionique des PM10

La variation saisonnière des ions est présentée sur la Figure 22.

La concentration de nitrate particulaire est fonction des conditions météorologiques et des émissions de NO_x et de NH₃. En hiver et au printemps (périodes de fortes émissions liées aux épandages agricoles), sous des conditions anticycloniques (froids et globalement ensoleillés), le nitrate d'ammonium se forme en quantités importantes en phase particulaire. La concentration la plus élevée est relevée en hiver et au printemps 2013 (>7 µg/m³). La contribution est de 40-50% en hiver. En été, avec les températures élevées, le nitrate d'ammonium s'est volatilisé en phase gazeuse et sa concentration en phase particulaire diminue à 1-2 µg/m³.

Les concentrations moyennes de sulfate présentent également des variations saisonnières bien marquées, avec des contributions plus importantes en été (40%). Les concentrations estivales élevées sont liées au plus fort ensoleillement favorisant l'oxydation photochimique du SO₂ qui est ainsi transformé en acide sulfurique (H₂SO₄). Contrairement au nitrate d'ammonium, le sulfate d'ammonium n'est pas semi-volatile. Il est donc plus stable en phase particulaire, et peut être transporté sur de longues distances à partir de sa source d'origine.

Cl⁻ et Na⁺ dans les PM10 sont considérés comme provenant des sels marins. En hiver, la concentration en Cl⁻ est plus élevée. La combustion de la biomasse est aussi une source de Cl⁻ qui peut potentiellement expliquer cette hausse hivernale²³.

²³ Timothy E. Reinhardt and Darold E. Ward, "Factors Affecting Methyl Chloride Emissions from Forest Biomass Combustion," *Environmental Science & Technology* 29, no. 3 (March 1, 1995): 825-32, <https://doi.org/10.1021/es00003a034>.

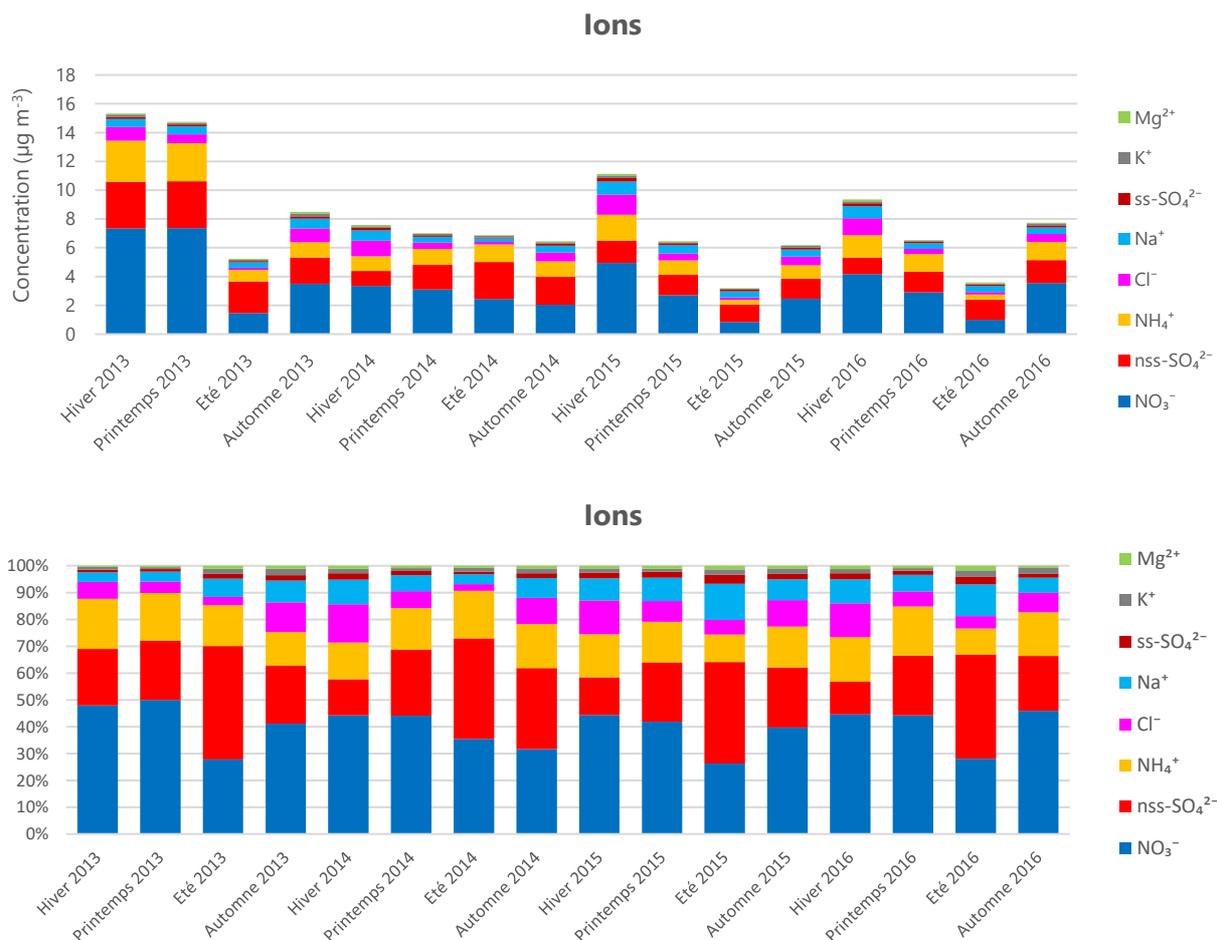


Figure 22 Variation saisonnière des ions

6.2. Analyse par le modèle PMF

Le principe de la méthode PMF et les prétraitements nécessaires sont décrits dans la section 5.2. Les 32 espèces chimiques mesurées dans cette étude ont été utilisées dans l'analyse PMF afin d'identifier et quantifier les sources principales des PM10 à Nogent-sur-Oise.

Les démarches PMF a été appliquée pour l'ensemble de la période 4 ans, ainsi que pour chaque année de la période d'étude séparément. En perspective, elle sera appliquée sur une base de données incluant uniquement les métaux pour la période entière, afin de chercher les facteurs mineurs riches en métaux (e.g. émissions industrielles et combustion de fuel lourd) (Figure 23).

6 à 12 facteurs ont été testés pour chaque base de données. La solution finale correspondant à chaque base de données a été évaluée d'une part sans aucune contrainte et ensuite avec des contraintes définies (voir la section 5.2.5 et l'Annexe 5).

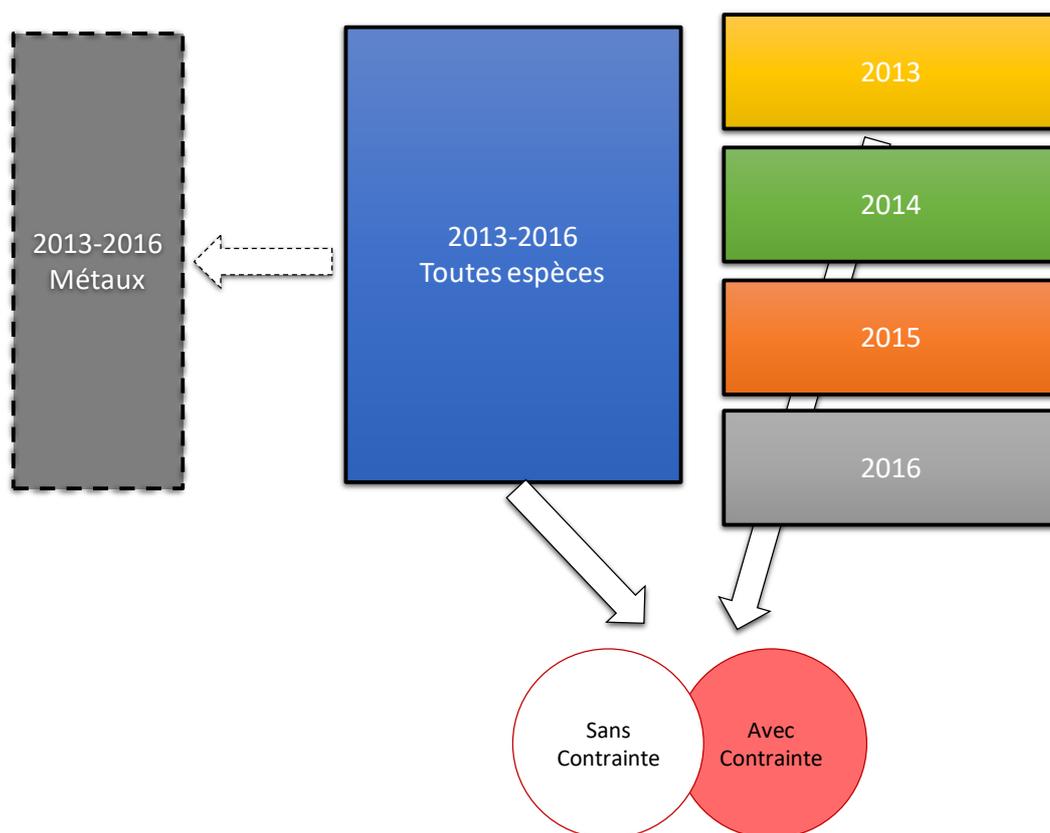


Figure 23 Démarches PMF réalisées pour différentes bases de données (contour en ligne continue : déjà réalisé ; contour en ligne pointillée : en perspective)

L'interprétation des résultats est séparée en deux parties : 1) une analyse globale sur la période de 4 ans ; 2) une analyse par année.

6.2.1. Analyse sur les 4 années d'étude

Pour la base de données globale sans contrainte, 8 facteurs ont été identifiés par le modèle PMF :

- Combustion de la biomasse (10%),
- Trafic routier primaire (17%),
- Nitrate-rich (17%),
- Sulfate-rich (18%),
- Biogénique primaire (5%),
- Biogénique secondaire marin (5%),
- Poussières minérales/industries (19%) et
- Sels marins (9%).

Ces sources ont été identifiées à partir de leurs profils chimiques et avec des traceurs spécifiques, qui sont documentés dans la littérature scientifique et qui seront discutés en détail dans cette section.

À l'issue d'une inter-comparaison des solutions avec et sans contrainte, les contributions de certains facteurs ont été modifiées légèrement (1-2%).

Dans les sections suivantes, les résultats avec contrainte sont interprétés.

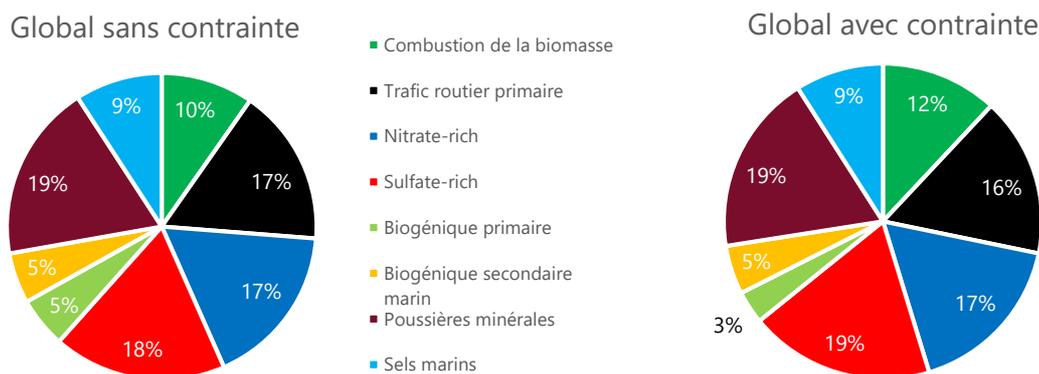


Figure 24 Contributions relatives moyennes aux PM10 des facteurs identifiés pour la base de données globale (sans contrainte et avec contrainte)

Comparaison avec les résultats d'études précédentes

Une même période de résultats (01/2013-06/2014) a été sélectionnée et comparée avec les résultats obtenus dans des travaux précédents : la thèse de D. Oliveira (2017)²² et l'étude dans le cadre du projet SOURCES (2017)⁷.

8-9 facteurs ont été identifiés par ces études. Parmi eux, 7 facteurs sont en commun (combustion de la biomasse, trafic routier primaire, nitrate-rich, sulfate-rich, biogénique primaire, biogénique secondaire marin, et sels marins). Dans notre étude, un seul facteur « sels marins » (9%) est identifié, alors que les autres études séparent ce facteur en « sels marins frais » (7-9%) et « sels marins vieillis » (8-22%). Le facteur poussières minérales (16%) est bien identifié dans notre étude, mais n'a pas été trouvé par les travaux précédents.

Dans la thèse de D. Oliveira, l'oxalate a été pris en compte comme une variable d'entrée. Il est considéré comme un marqueur incertain de la formation d'AOS (Aérosols organiques secondaires) continentaux. Un facteur d'oxalate-rich est identifié et représente 13% de la masse des PM10.

La combustion de la biomasse est similaire entre cette étude (12%) et le projet SOURCE (11%), et il est plus élevé dans la thèse de D. Oliveira (15%). Le trafic routier est estimé à 15-21% de contribution. Dans notre étude, les facteurs nitrate-rich (20%) et sulfate-rich (22%) sont plus élevés que dans les deux autres études (13-16%).

Des éléments pouvant contribuer à cette différence sont :

- i) Différent choix des variables d'entrée. Le facteur oxalate-rich peut induire une diminution de la contribution du facteur sulfate-rich, qui contient aussi des AOS.
- ii) Le choix de la solution PMF par différents opérateurs. Dans l'étude SOURCE, le facteur sels marins vieillis peut contenir une fraction importante de nitrate et de sulfate, et représente une contribution importante des PM10 (22%).
- iii) La période d'analyse. Notre étude prend en compte 4 ans de données, soit un total de 4 fois chacune des 4 saisons. Les études précédentes sont basées sur une période de 1 an et demi, soit 2 hivers, 2 printemps, 1 été et 1 automne.

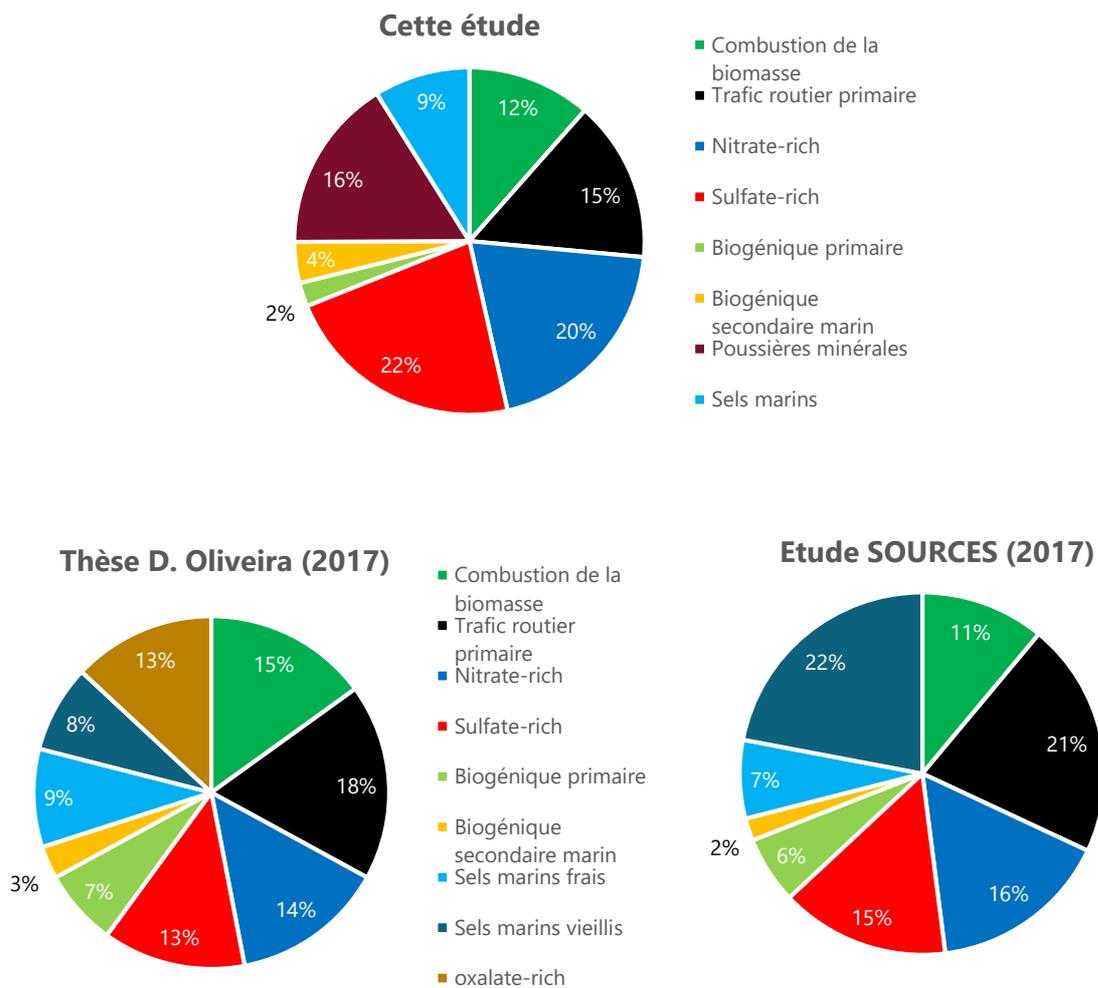


Figure 25 Comparaison des résultats obtenus avec ceux d'autres études

Profil chimique et série temporelle du facteur identifié

Combustion de la biomasse

Ce profil est caractérisé par deux traceurs majeurs : le lévoglucosan (100% de sa masse totale se trouve dans ce facteur) et le mannosan (97%), avec des contributions importantes d'OC (35%), de K (29%) et de Rb (32%). Ce facteur contribue 12% des PM10 en moyenne.

La série temporelle de la combustion de la biomasse aux PM10 montre de fortes variations saisonnières avec les valeurs les plus élevées en hiver. Ce facteur est significatif uniquement en période froide (Octobre-Avril), ce qui est cohérent avec sa source d'origine : chauffage au bois résidentiel. En même temps, la combustion de la biomasse peut émettre des composés organiques volatils (COV) qui pourraient être précurseurs des aérosols organiques secondaires.

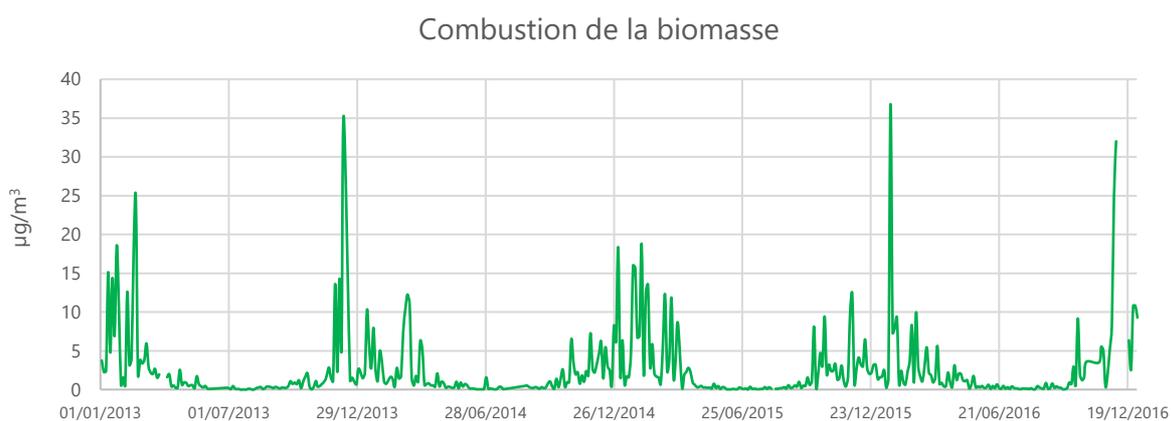
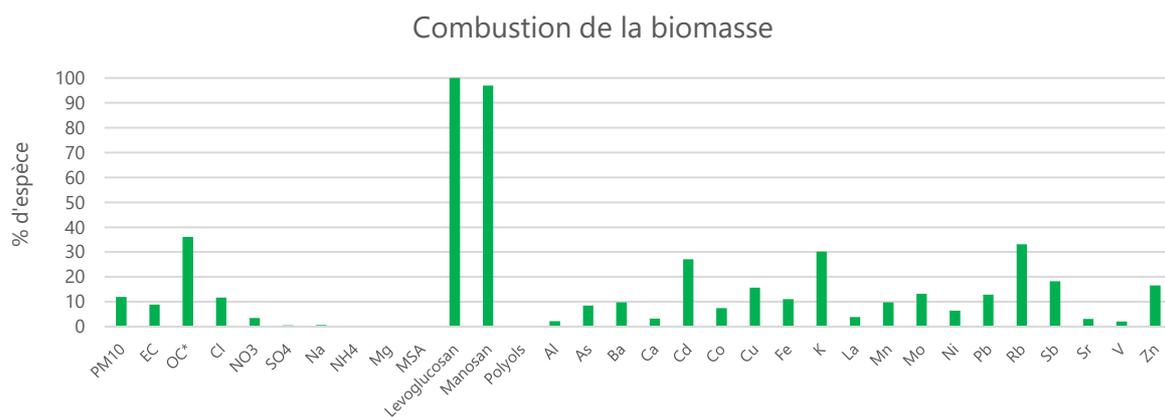


Figure 26 Profil chimique et évolution temporelle du facteur combustion de la biomasse

Trafic routier primaire

Ce facteur est caractérisé par la forte présence d'EC, avec 78% de sa masse totale (émis par la combustion de combustibles fossiles). Le ratio OC/EC calculé sur l'étude est égal à 0,58. La fraction élevée de l'EC et un ratio OC/EC inférieur à 0,7 sont de bons indicateurs pour les émissions d'échappement²⁴.

Ce facteur comprend également différents métaux, notamment Ba (50%), Cu (52%), Fe (40%), Mo (39%), Pb (28%), Sb (44%) et Zn (28%). Ces métaux peuvent être émis par l'abrasion de certaines pièces mécaniques des véhicules, des pneus et des freins.

Ce facteur trafic routier primaire est considéré comme une combinaison des émissions du trafic à l'échappement et hors échappement. Il contribue à 15% de la masse des PM10 en moyenne.

Le trafic routier est également un secteur émetteur important de NO_x, qui est un précurseur de nitrate particulaire. De plus, les émissions de composés organiques volatils (COV) par les véhicules peuvent également être transformées en une fraction importante des aérosols organiques secondaires.

Sa variation temporelle montre que ce facteur contribue plus en hiver/automne qu'au printemps/en été.

²⁴ F. Amato et al., "Size and Time-Resolved Roadside Enrichment of Atmospheric Particulate Pollutants," *Atmos. Chem. Phys.* 11, no. 6 (March 29, 2011): 2917–31, <https://doi.org/10.5194/acp-11-2917-2011>.

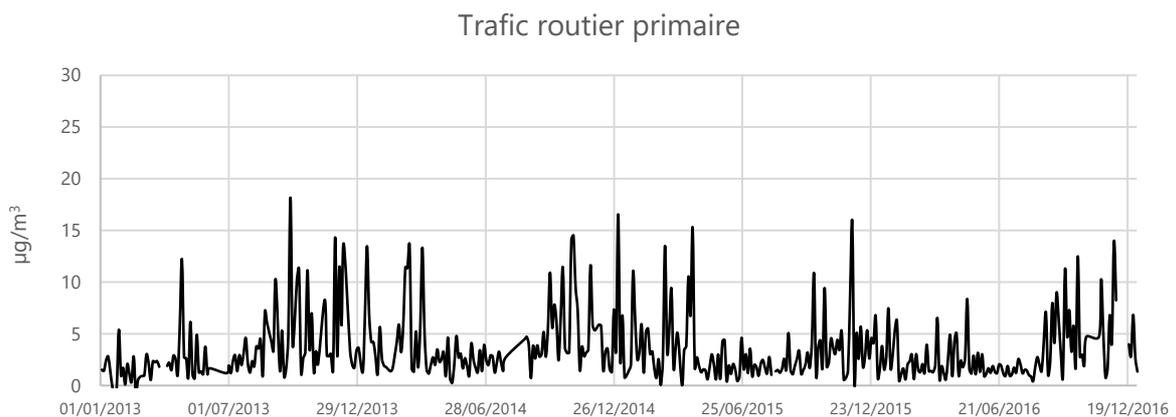
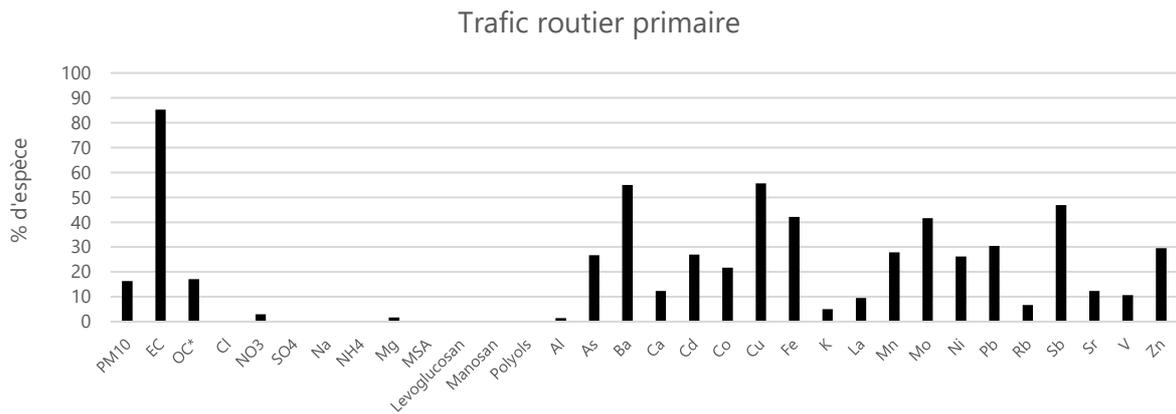


Figure 27 Profil chimique et évolution temporelle du facteur trafic routier primaire

Nitrate-rich

Ce facteur regroupe les particules secondaires enrichies en nitrate d'ammonium. Il est caractérisé par la forte présence de NO_3^- (73% de la masse de cette espèce) et NH_4^+ (70%), indiquant la présence du nitrate sous forme de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3). Il est considéré comme une source secondaire. La présence des métaux (Mo, Ni, Pb et Zn) dans ce facteur est probablement liée aux sources industrielles au niveau régional. La PMF n'a pas permis de les séparer, leurs concentrations étant faibles.

Ce facteur contribue 17% de la masse des PM10.

Sa série temporelle montre une forte concentration au printemps, quand les émissions de NO_x et NH_3 sont fortes et que les conditions météorologiques favorisent sa formation. Plus de détails sont discutés dans la section 6.1.7.

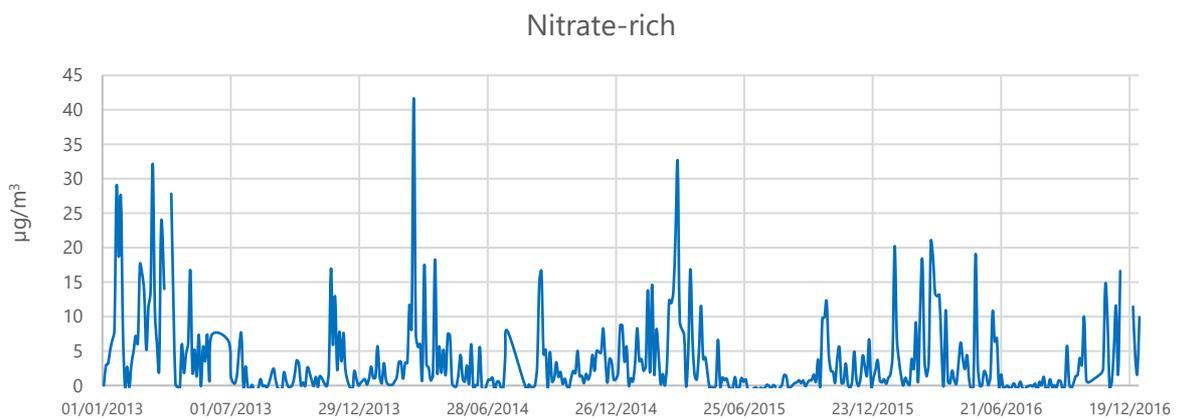
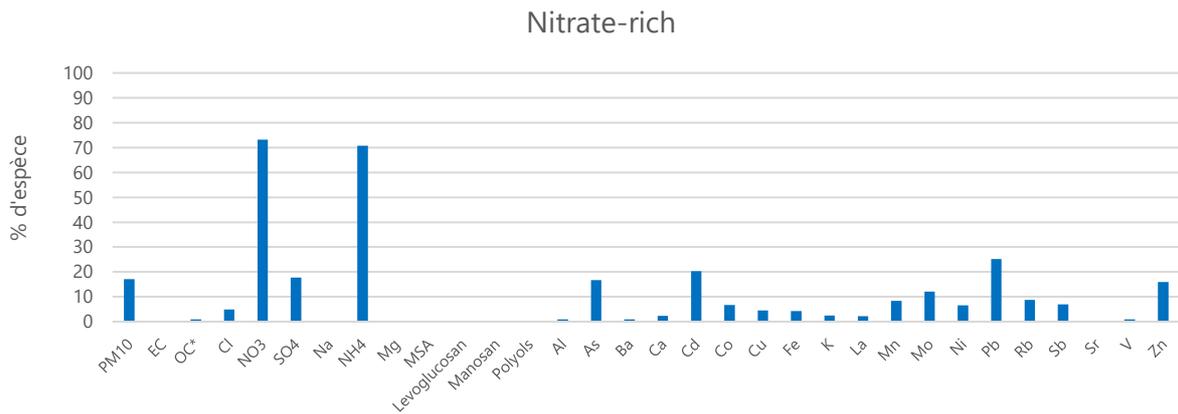


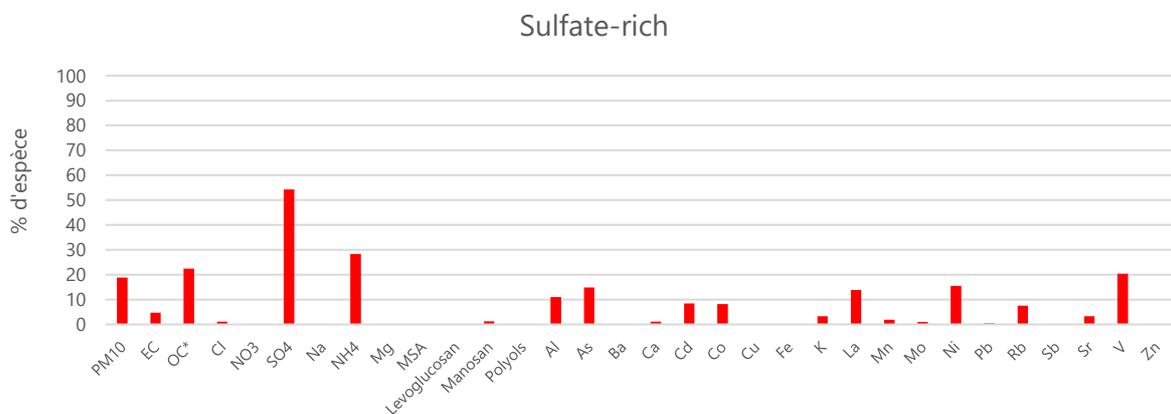
Figure 28 Profil chimique et évolution temporelle du facteur nitrate-rich

Sulfate-rich

Ce facteur est caractérisé par la présence de SO_4^{2-} (54% de sa masse) et NH_4^+ (28%). Le ratio molaire NH_4/SO_4 environ égal à 2 confirme la présence de sulfate sous forme de sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Une contribution importante de l'OC (23%) est également observée dans ce facteur. Elle est probablement liée à la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) par des processus de réaction photochimiques et de conversions gaz-particules assez similaires à ceux conduisant à la formation du sulfate d'ammonium.

Ce facteur contribue 19% de la masse des PM10 ; c'est la deuxième source la plus importante.

Sa variation temporelle ne montre pas une saisonnalité marquée. Mais en 2013, la concentration moyenne est plus élevée ($6,42 \mu\text{g}/\text{m}^3$) par rapport aux autres années ($2,95 - 3,86 \mu\text{g}/\text{m}^3$).



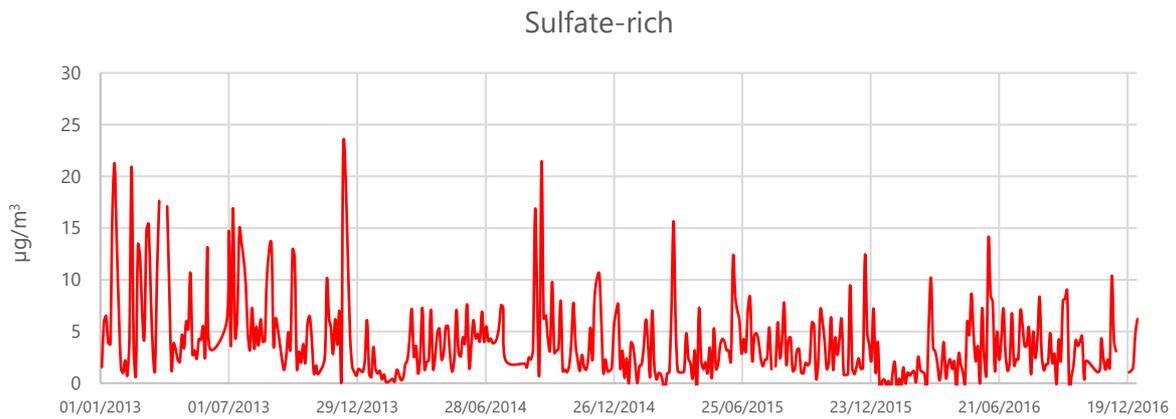


Figure 29 Profil chimique et évolution temporelle du facteur sulfate-rich

Biogénique primaire

Selon les études récentes, ce facteur est considéré comme lié aux spores fongiques des plantes et émissions de pollens. Il est dominé par la présence des polyols (100%) avec la présence une partie d'OC (5%) et une fraction de K (14%).

Sa variation temporelle montre une forte contribution pendant la période estivale et un minimum pendant l'hiver. En effet, les activités biologiques sont liées au rayonnement solaire et à la température, qui peuvent accroître les émissions de spores fongiques et de grains de pollen.

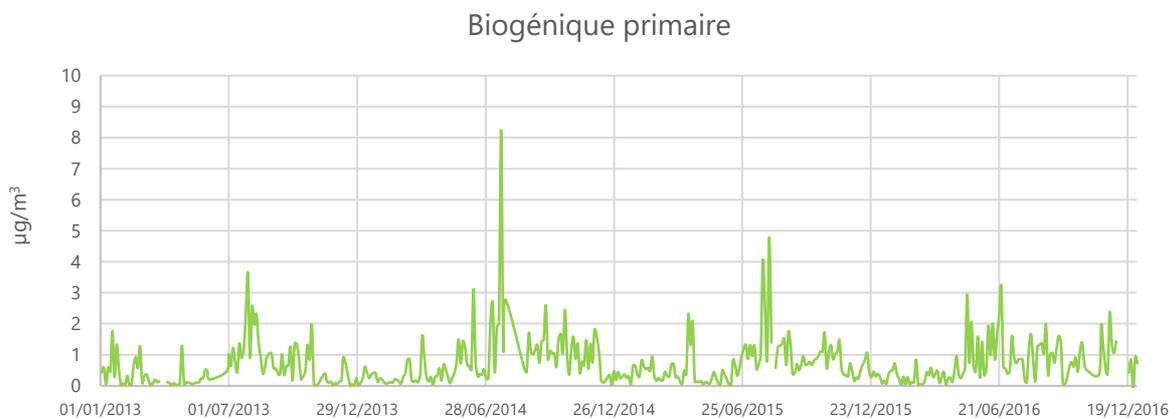
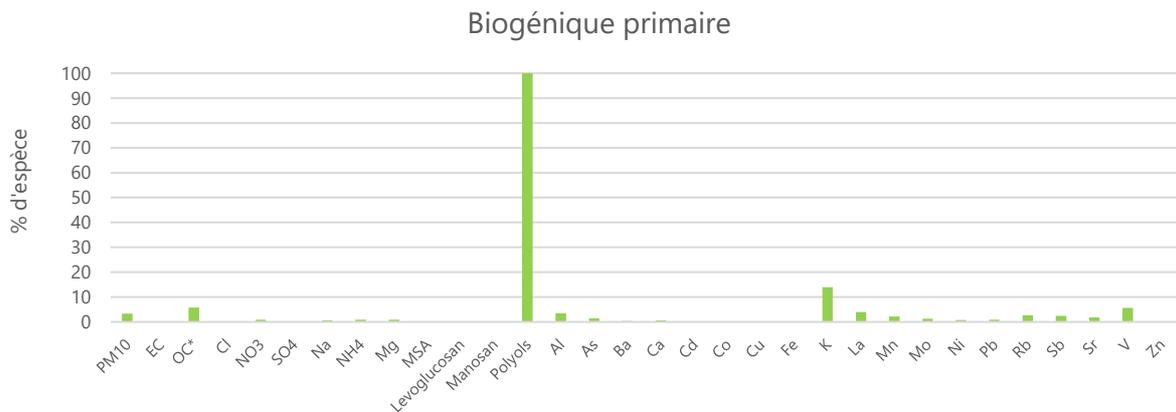


Figure 30 Profil chimique et évolution temporelle du facteur biogénique primaire

Biogénique secondaire marin

Ce facteur est caractérisé par la présence d'acide méthylsulfonique (MSA) (100%). Celui-ci est produit par l'oxydation du DMS (sulfure de diméthyle), qui est émis dans l'atmosphère par le phytoplancton marin.

Sa variation saisonnière est très marquée et similaire d'une année sur l'autre. On note en particulier une forte contribution en période estivale. Ceci est directement lié aux processus photosynthétiques qui sont plus intenses pendant les journées ensoleillées et chaudes.

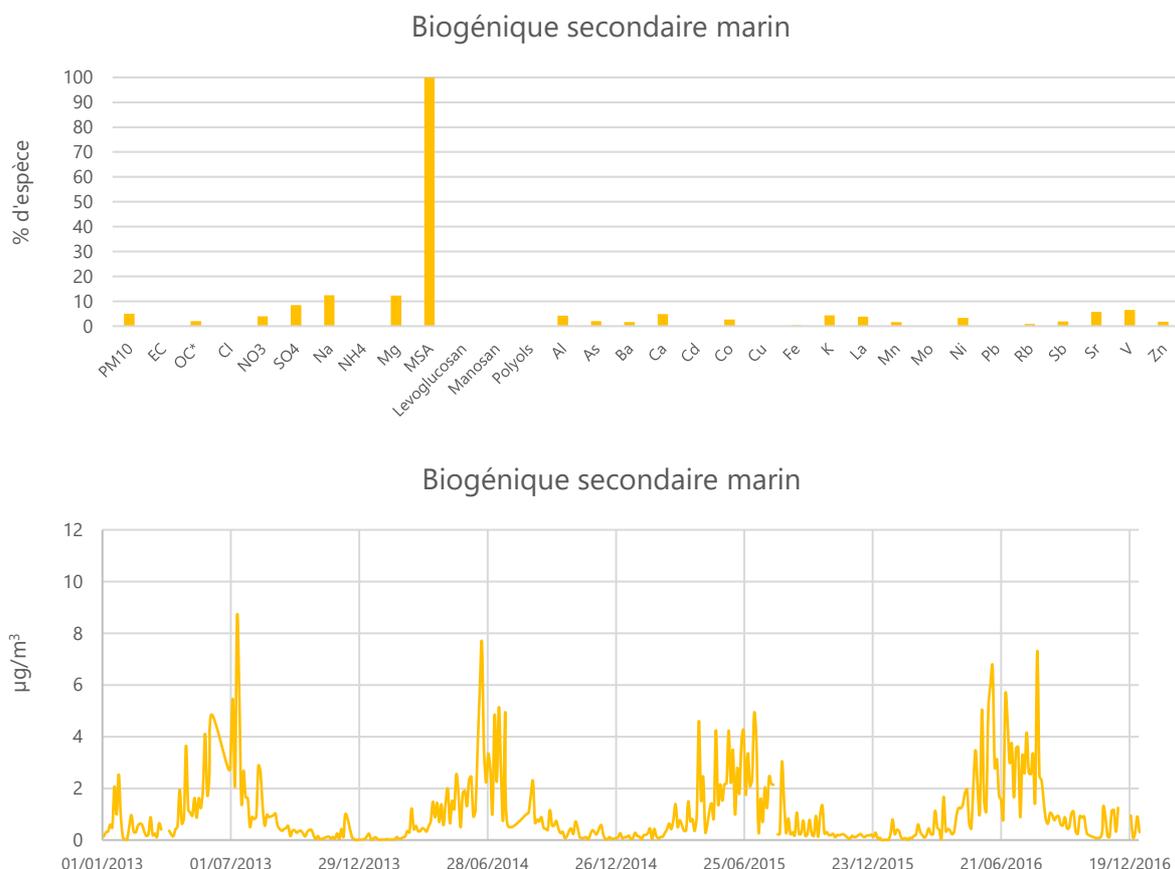


Figure 31 Profil chimique et évolution temporelle du facteur biogénique secondaire marin

Poussières minérales/industrielles

Ce facteur est caractérisé par la présence des éléments de la croûte terrestre, tels que Al (77%), Ca (72%), Fe (46%) ainsi que les métaux remis en suspension et émis par l'usure des pneus et des freins, tels que Ba (39%), Co (54%), Cu (30%), Mn (51%) et Zn (38%). Le profil chimique indique ainsi les processus de remise en suspension des poussières à partir de sources variées : l'érosion des sols, les chantiers de construction, la circulation routière, les aires de stationnement. Dans la section 4.2, les informations relatives aux inventaires d'émissions (Figure 5b) indiquent que les minéraux non-métalliques et matériaux de construction représentent 63% des émissions industrielles ; ils entrent ainsi dans la composition des poussières minérales.

La présence de certains métaux traceurs de sources industrielles, tels que As (32%), Cd (20%), Co (54%), Ni (39%), Pb (34%), Rb (40%) et V (50%) indique une contribution de sources industrielles à ce facteur.

Ainsi, les poussières minérales telles qu'estimées par la PMF contiennent non seulement des matériaux cristallins naturels, mais aussi un mélange de poussières anthropiques.

La méthode utilisée pour la séparation de ces deux facteurs sera discutée dans la section 7.

Ce facteur ne présente pas une variation saisonnière significative.

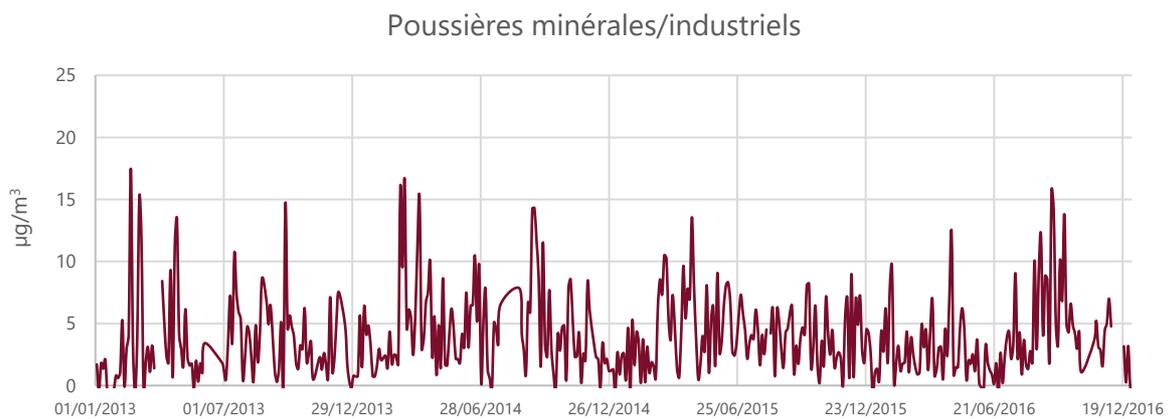
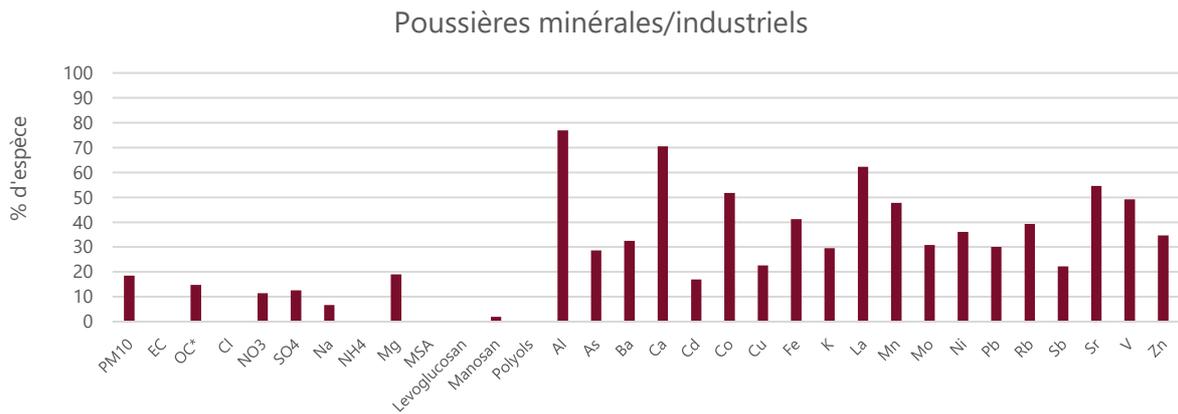


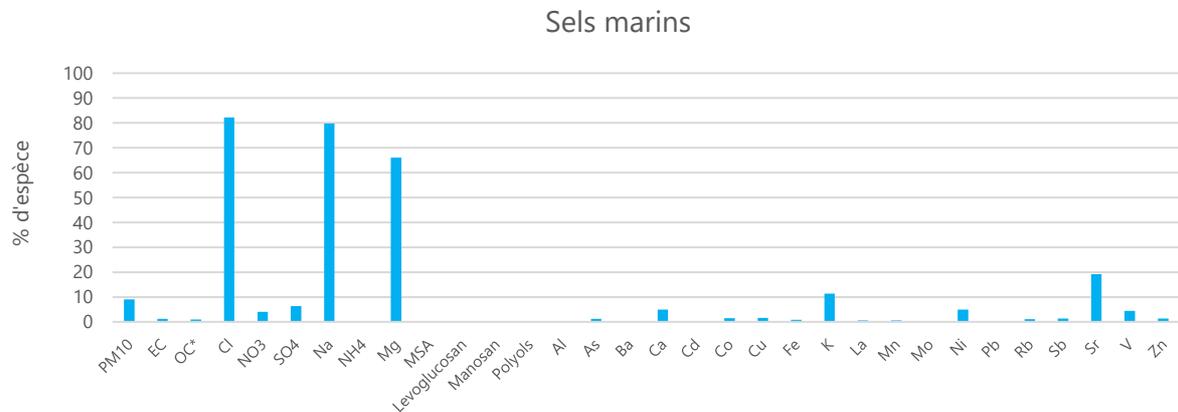
Figure 32 Profil chimique et évolution temporelle du facteur poussières minérales/industriels

Sels marins

Ce facteur est caractérisé par la prédominance de Cl^- (82%), Na^+ (80%) et Mg^{2+} (66%).

La présence du NO_3^- (4%) et SO_4^{2-} (6%) indique les réactions entre NaCl , H_2SO_4 et HNO_3 conduisant à la formation de Na_2SO_4 et NaNO_3 . Ce facteur peut ainsi contenir des sels marins frais et des sels marins vieillis (Na_2SO_4 et NaNO_3).

Les sels marins sont plus élevés en période froide qu'en période chaude, car les sels marins (NaCl) sont plus stables sous forme particulaire quand la température est faible. De plus, la vitesse du vent est plus forte en hiver, ce qui permet d'apporter les sels marins à l'intérieur du continent.



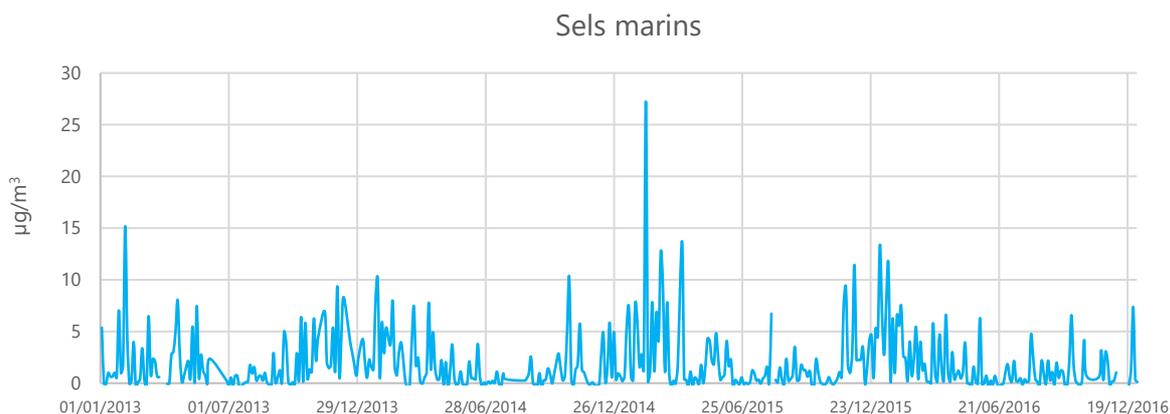


Figure 33 Profil chimique et évolution temporelle du facteur sels marins

Commentaire général sur les espèces

La répartition des sources pour certaines espèces est présentée sur la Figure 34.

L'OC est associé avec des sources différentes : la combustion de la biomasse (36%), le sulfate-rich (AOS) (22%), le trafic (17%) et les poussières minérales/industrie (15%). On estime que l'organique primaire est la somme de la combustion de la biomasse, du trafic et du biogénique primaire (59%), et l'organique secondaire est égal à la somme des sources secondaires (40%).

L'EC est dominé par le trafic routier (85%). Les autres contributeurs sont la combustion de la biomasse (9%) et le facteur sulfate-rich (5%).

Le NH₄ est associé à deux facteurs secondaires : le nitrate-rich (71%) et le sulfate-rich (28%).

Le lévoglucosan, le MSA et les polyols contribuent à 100% à leurs profils principaux.

L'aluminium (77%) et le calcium (71%) est principalement lié avec les poussières minérales/industriels.

Les métaux Ba et Cu (traceurs du trafic) sont repartis en 2 sources principales : trafic (> 50%) et poussière minérale/industriels (23-32%).



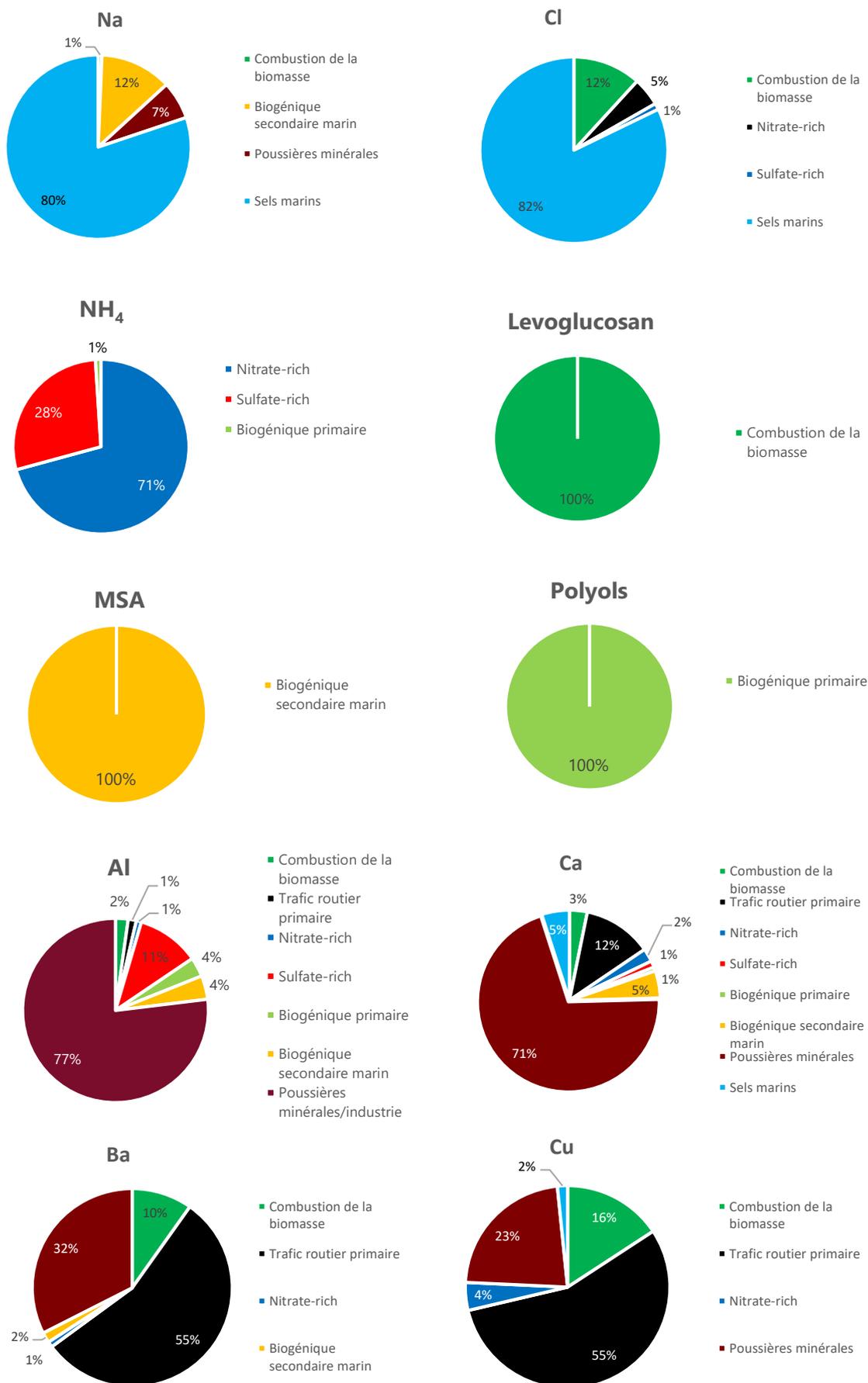


Figure 34 contribution des sources pour certaines espèces chimiques

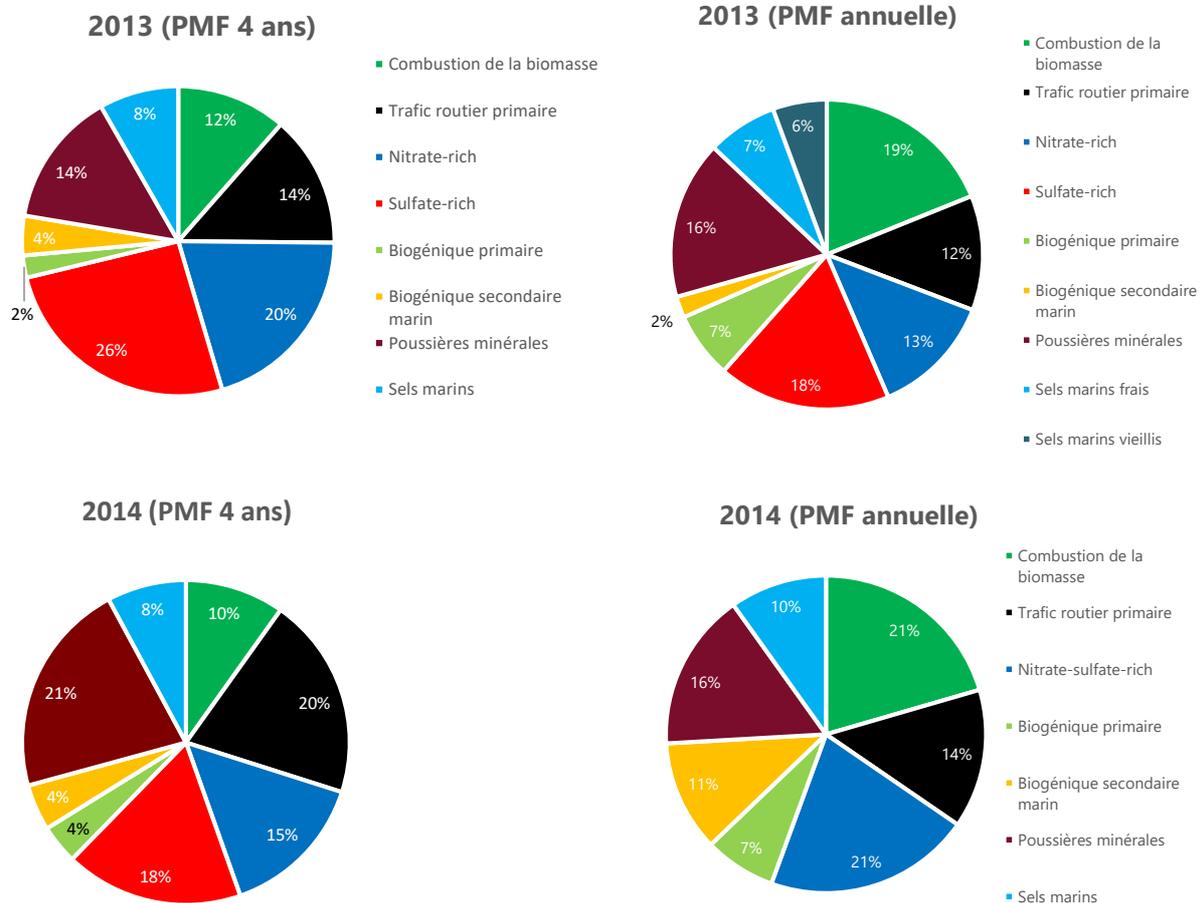
6.2.2. Comparaison entre les années

Les résultats obtenus par la PMF avec les bases de données annuelles sont présentés sur la Figure 35.

L'application de la PMF conduit à plusieurs solutions possibles, parmi lesquelles il faut choisir la ou les meilleures (i.e. la plus proche de la situation réelle).

En général, un grand nombre d'échantillon aide le modèle à trouver la solution plus proche de la réalité. Mais il est toujours intéressant d'effectuer une analyse annuelle pour identifier les facteurs mineurs qui pourraient être « cachés » par la grande quantité de données.

Dans notre étude, la solution obtenue par la base de données 4 ans a été retenue comme la solution finale. Les solutions annuelles (2013, 2015 et 2016) permettent de séparer les facteurs sels marins en 2 facteurs : sels marins frais et sels marins vieillis, alors que seulement 7 facteurs ont été identifiés en 2014 : les facteurs nitrate-rich et sulfate-rich n'ont pas été séparés. Les solutions pour 2015 et 2016 obtenues avec les bases de données annuelles sont assez proches des solutions obtenues pour ces mêmes années à partir de la base de données 4 ans. En 2013 et 2014, les différences les plus importantes sont observées pour les facteurs combustion de la biomasse, nitrate-rich et sulfate-rich.



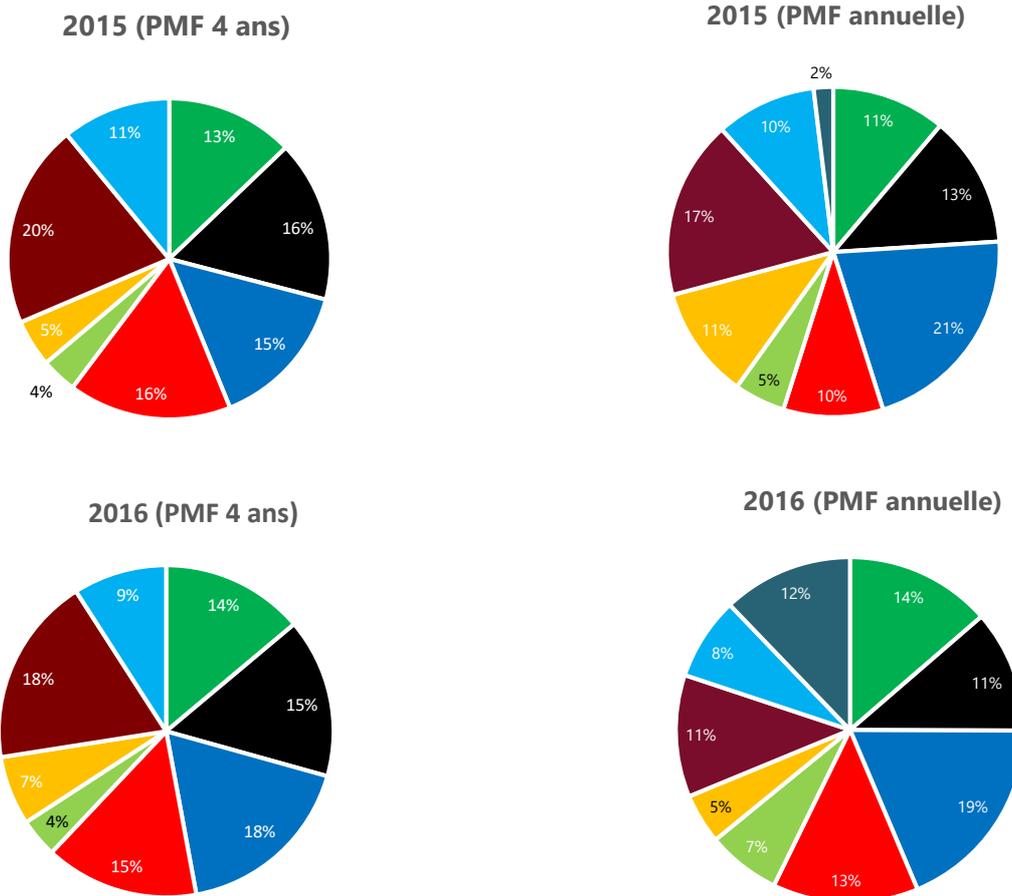


Figure 35 Solutions PMF obtenues par la base de données 4 ans et annuelle pour 2013-2016

Le facteur combustion de la biomasse et le traceur levoglucosan ont été comparés pour les différentes bases de données utilisées : 4 ans et annuelle. La PMF utilisant la base de données 4 ans montre une meilleure corrélation (R^2 plus élevé) que les résultats obtenus par la PMF annuelle. De plus, le ratio 7.99 est proche de la valeur proposée (7,35) par Puxbaum et al. (2007)²⁵ qui estiment les émissions issues de la combustion de bois dans les régions européennes. Le facteur nitrate-rich a été aussi comparé avec la concentration du nitrate mesurée.

²⁵ Hans Puxbaum et al., "Levoglucosan Levels at Background Sites in Europe for Assessing the Impact of Biomass Combustion on the European Aerosol Background," *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112, no. D23 (September 26, 2007), <https://doi.org/10.1029/2006JD008114>.

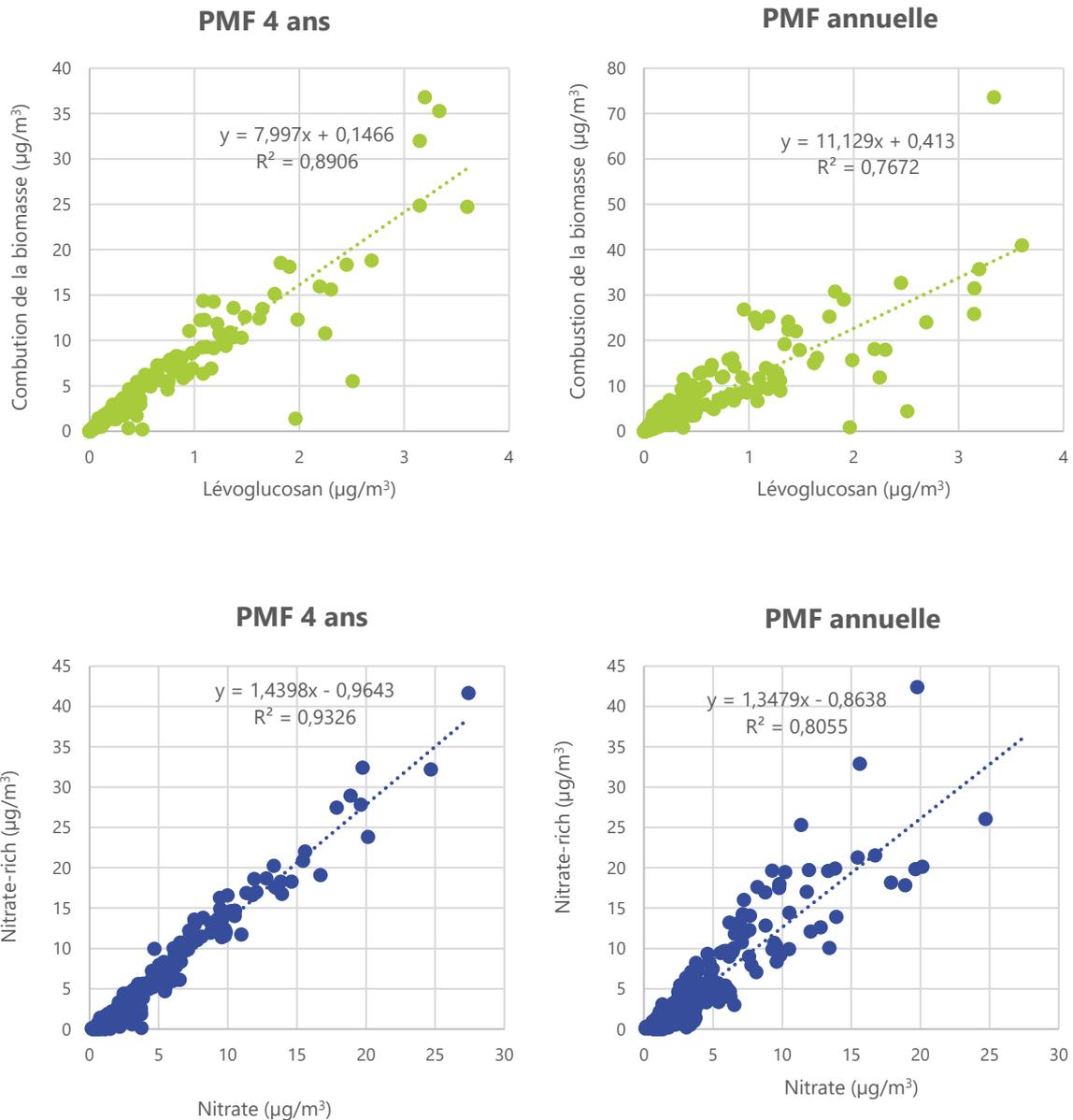


Figure 36 Comparaison des facteurs obtenus par PMF 4 ans et annuelle : a) le facteur combustion de la biomasse et le lévoglucosan ; b) le facteur nitrate-rich et le nitrate

Ces différences peuvent être expliquées par le nombre d'échantillons utilisé et les paramètres météorologiques.

La base de données 4 ans contient 458 échantillons, mais la base de données pour chaque année contient environ 120 échantillons.

Les conditions météorologiques peuvent aussi influencer la séparation de certaines sources. Par exemple, en 2014, la rose des vents est dominée par la direction du sud : zone urbaine de Creil. La PMF n'arrive pas à séparer les facteurs nitrate-rich et sulfate-rich.

La concentration moyenne des PM10 mesurée par TEOM-FDMS (journalière et jours correspondant aux prélèvements) est comparée avec la concentration reconstituée par le modèle PMF (somme des concentrations moyennes de tous les facteurs). D'après les données du Tableau 3, la concentration moyenne des PM10 1 jours sur 3 est représentative de la concentration annuelle de cette année (calculée à partir de mesures en continu). Les concentrations de PM10 reconstituées par la PMF (4 ans et annuelle) sont aussi très proches des valeurs mesurées.

Tableau 3 Comparaison de la masse PM10 mesurée et estimée par le modèle PMF

	PM10 (tous les jours) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM10 (1 jour sur 3) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM10 reconstituées par PMF 4 ans ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM10 reconstituées par PMF annuelle ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Global	23,4	23,5	21,3	23,5
2013	27,6	28,5	24,4	26,5
2014	24,0	24,9	21,2	22,7
2015	21,2	20,6	20,0	19,9
2016	18,2	20,6	19,6	18,7

L'évolution pluriannuelle de chaque facteur (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) est présentée sur la Figure 37. La combustion de la biomasse et le trafic sont relativement stables durant ces 4 ans. L'année 2014 est un peu particulière à cause de sa rose des vents (voir la section 4.3 et l'Annexe 3), qui est dominée par la direction du sud, où se situe le centre-ville de Creil. En conséquence, le type de chauffage utilisé dans la zone en amont est plutôt collectif (moins de combustion de biomasse par rapport aux maisons individuelles du nord) et on observe plus de particules d'origine trafic provenant de la zone urbaine. De plus, l'hiver 2014 est le plus doux (température moyenne : 7°C) parmi ces 4 ans, ce qui résulte en une utilisation réduite du chauffage par rapport aux autres années.

Le nitrate-rich et le sulfate-rich voient leurs concentrations diminuer au cours du temps, notamment le sulfate-rich, qui décroît significativement. Ces variations indiquent que les stratégies mises en œuvre en France et en Europe pour réduire les émissions de précurseurs de sulfate (c.-à-d. SO_2) ont un impact positif sur la diminution des particules en sulfate. La concentration moyenne de SO_2 dans la région Hauts-de-France est présentée dans l'Annexe 6.

Les émissions biogéniques et des sels marins restent stables pendant ces années. Les poussières minérales, plus élevées en 2014/2015, peuvent être influencées par les sables du Sahara transportés en Europe par des phénomènes atmosphériques.

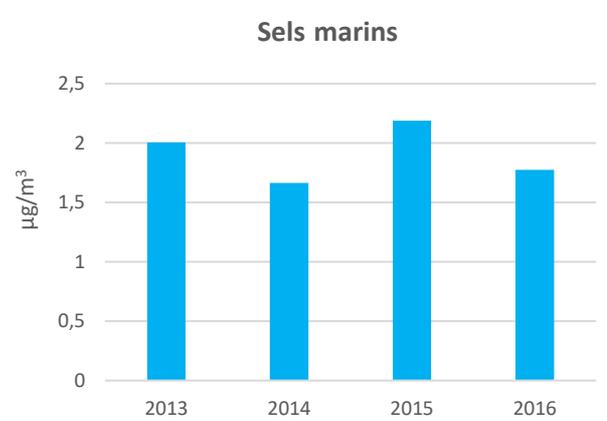
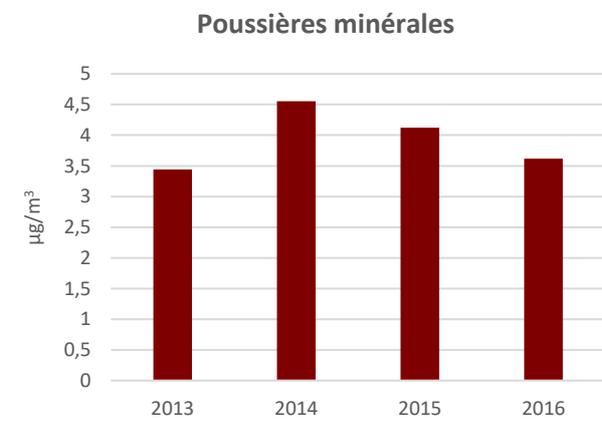
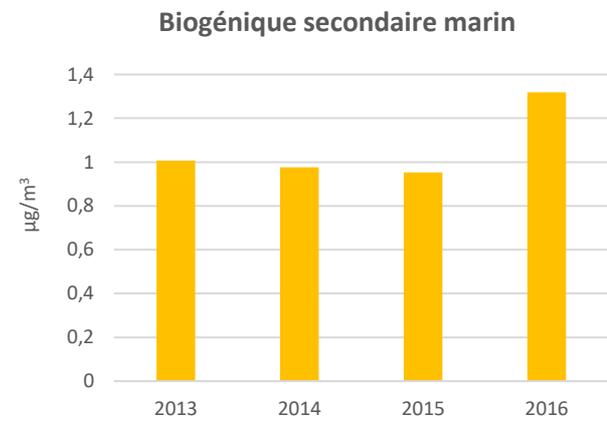
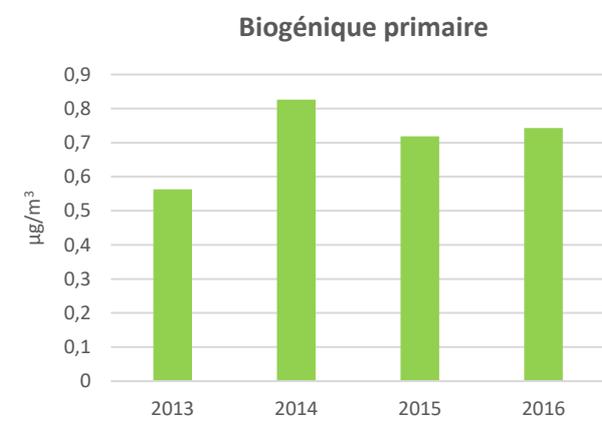
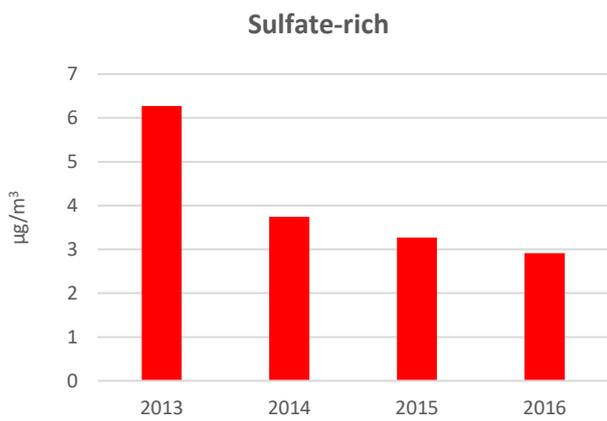
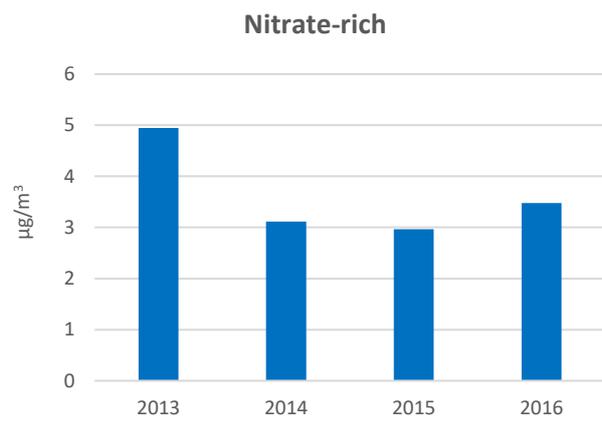
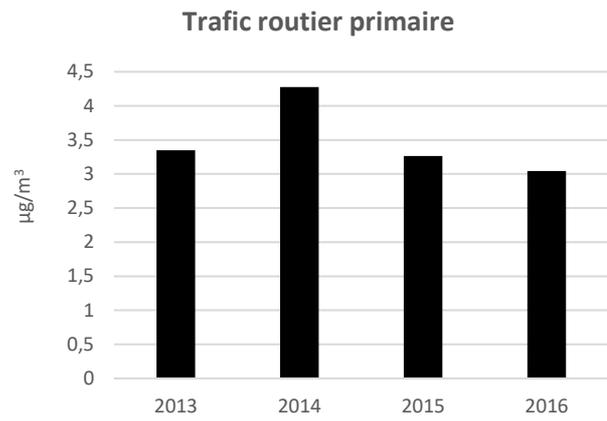
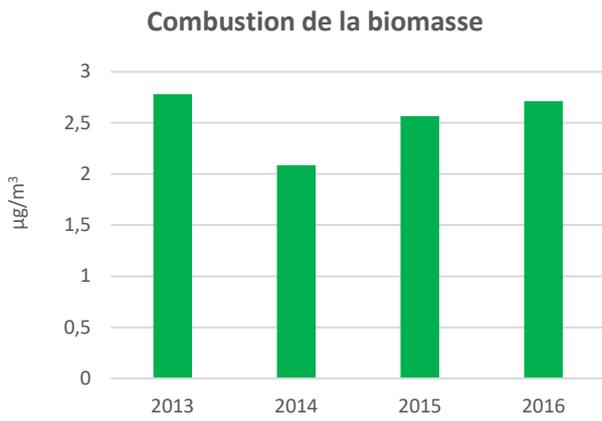


Figure 37 Evolution de concentration des sources identifiées par PMF entre 2013-2016

6.2.3. Comparaison entre les saisons

La comparaison entre les saisons est présentée sur la Figure 38.

En hiver, la combustion de la biomasse représente 17-22% de la masse des PM10. La contribution du trafic routier primaire est dominée par l'EC. En hiver 2013, ce secteur ne représente que 4% à cause d'une faible concentration d'EC mesurée. En 2014, sa contribution augmente pour atteindre 21%, en lien avec la direction du vent urbain dominant. En 2015-2016, elle est proche de la valeur moyenne globale (11-14%). Les facteurs nitrate-rich (32%) et sulfate-rich (24%) sont très élevés en 2013 par rapport aux autres années. La faible température (2.8°C) et une humidité relative plus élevée (86%) en hiver 2013 favorisent la stabilité de ces particules. Il serait intéressant d'étudier l'origine géographique de leurs sources dans une prochaine étude. Le nitrate-rich reste important pour les autres années (20-28%). Entre 2014-2016, Les sels marins et les poussières minérales représentent aussi une fraction importante en hiver (12-29%). Ces deux facteurs sont relativement faibles en 2013 en pourcentage, mais leurs concentrations en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sont très proches. En général, les émissions biogéniques sont faibles (1-2%) en hiver.

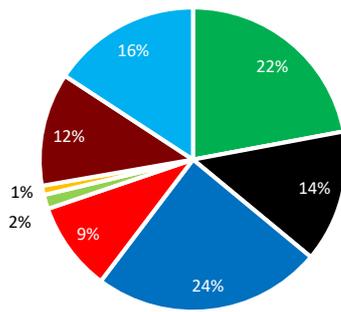
Au printemps 2013, le nitrate-rich (29%) et le sulfate-rich (25%) sont encore très importants. Les poussières minérales, le sulfate-rich et les émissions biogéniques marins sont plus élevés qu'en hiver. Le facteur combustion de la biomasse diminue jusqu'à 3-6% et le facteur trafic reste stable (11-15%).

En été, le facteur sulfate-rich (24-37%) et les poussières minérales (21-31%) sont dominants. Les émissions biogéniques atteignent leurs maximums (16-20%). Cependant, le nitrate-rich (1-4%) et la combustion de la biomasse (1-2%) sont réduits à leurs minimums. En 2014, le nitrate-rich représente 13%, ce constat est probablement lié au transport à longue distance par des masses d'air chargées en nitrates.

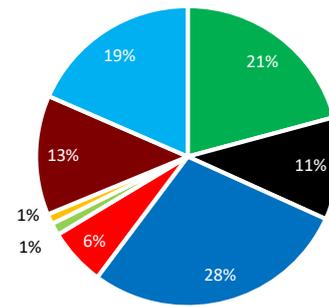
En automne, le trafic routier est la source la plus importante (20-28%), ce qui peut être expliqué par la direction du vent du sud dominant (zone urbaine). Comme la température diminue, la combustion de la biomasse et le nitrate-rich deviennent plus importants.



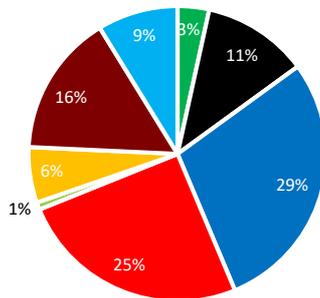
Hiver 2015



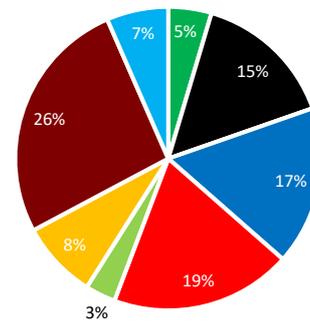
Hiver 2016



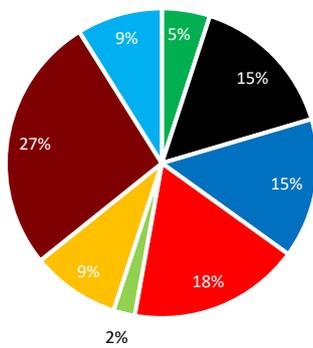
Printemps 2013



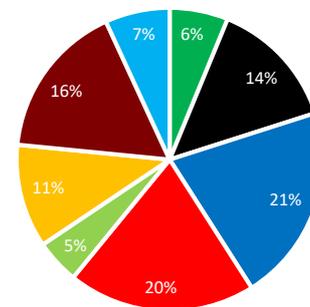
Printemps 2014



Printemps 2015



Printemps 2016



- Combustion de la biomasse
- Trafic routier primaire
- Nitrate-rich
- Sulfate-rich
- Biogénique primaire
- Biogénique secondaire marin
- Poussières minérales
- Sels marins

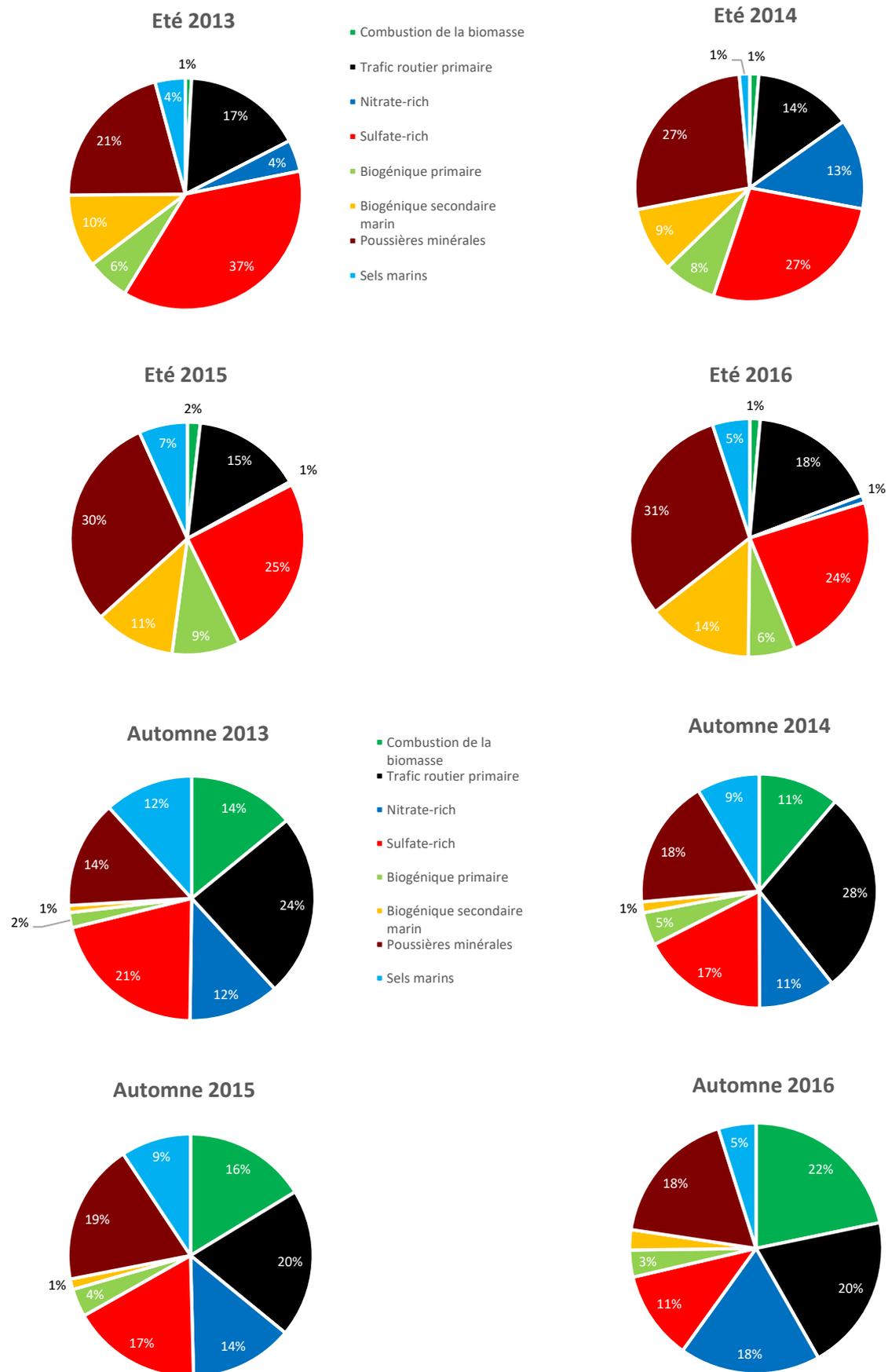


Figure 38 Variation saisonnière des facteurs identifiés par le PMF 4 ans

Dans le Tableau 4, les facteurs identifiés et leurs contributions sont résumés pour la solution PMF globale. Ils sont aussi classés par saison. Pour chaque facteur, la valeur saisonnière la plus élevée est marquée en rouge.

Tableau 4 Contribution des sources pour la solution PMF globale et saisonnière

	Global	Hiver	Printemps	Été	Automne
Combustion de la biomasse	12%	20%	5%	1%	16%
Trafic routier primaire	16%	14%	13%	15%	23%
Nitrate-rich	17%	26%	21%	5%	14%
Sulfate-rich	19%	12%	21%	28%	17%
Biogénique primaire	3%	1%	4%	6%	4%
Biogénique secondaire marin	5%	1%	9%	10%	2%
Poussières minérales	19%	15%	21%	24%	21%
Sels marins	9%	12%	11%	5%	9%

6.3. Episodes de pollution

Comme indiqué dans la section 6.1.1, le seuil d'information et de recommandation pour les PM10 est fixé à 50 µg/m³ en moyenne journalière.

Les filtres analysés permettent d'apporter des informations sur la composition chimique des particules, ce qui nous aide à identifier les principales sources en situation de fortes concentrations. Cette section présente et discute le nombre de jours dépassant le seuil (50 µg/m³), les cartes de modélisation des jours associés, leurs compositions chimiques et les principales sources identifiées.

6.3.1. Jours de dépassement

Le nombre de jours de dépassement pour chaque mois de l'année est montré sur la Figure 39, uniquement pour les jours pour lesquels les compositions chimiques sont disponibles. En décembre 2016, les analyses d'espèces ioniques et des sucres ne sont pas disponibles pour les 3 derniers épisodes. Comme leurs compositions chimiques ne sont pas analysées complètement, ils ne seront pas discutés dans les sections 6.3.3 et 6.3.4.

La distribution des épisodes pendant ces 4 ans est concentrée sur la période froide (Nov. - Février) et notamment le mois de mars, qui dénombre le plus de jours d'épisodes (10 jours) durant l'année. Aucun dépassement n'est observé pendant la période chaude (Mai-Août).

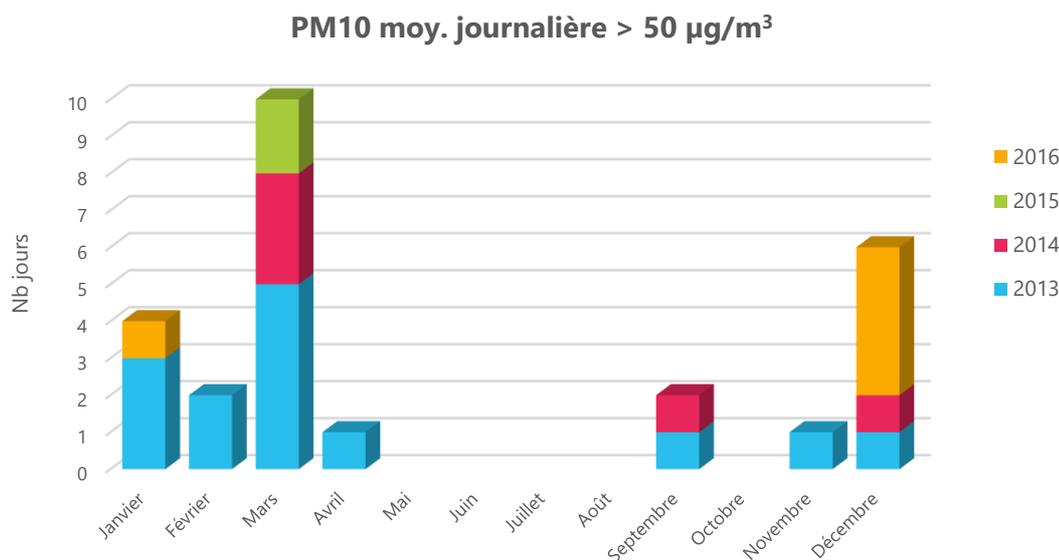


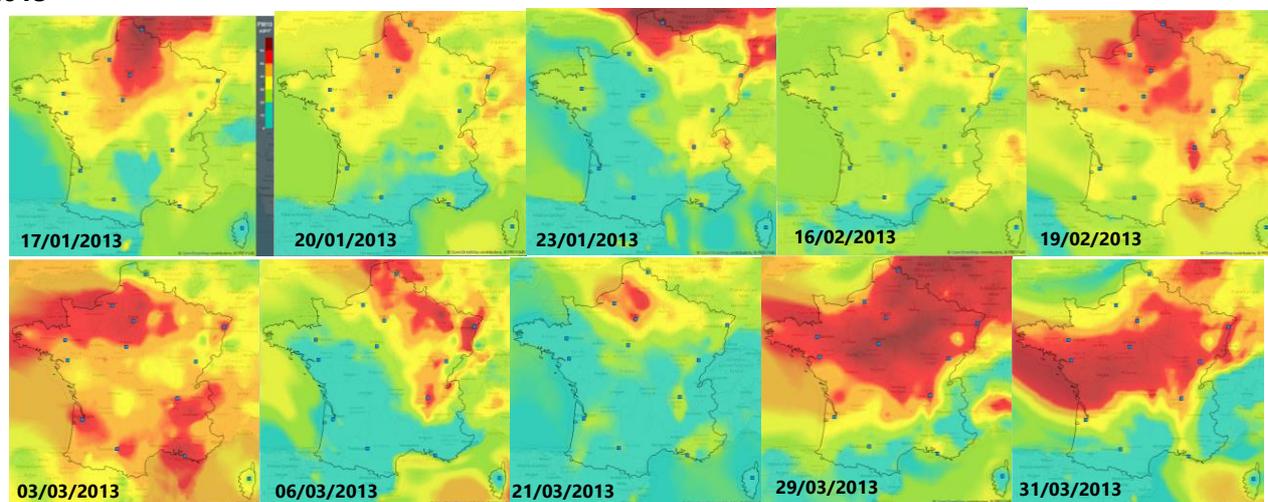
Figure 39 Nombre de jours où PM10 (en moyenne journalière) > 50 µg/m³ (filtres analysés)

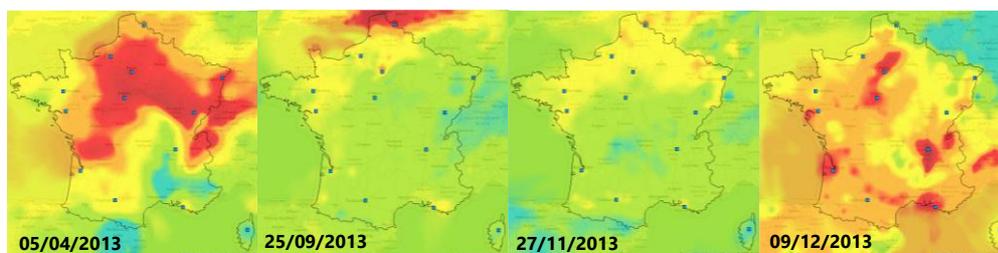
6.3.2. Carte de modélisation (PREV'AIR)

PREV'AIR, c'est la plate-forme nationale de prévision de la qualité de l'air. Elle est basée sur le résultat de simulations numériques et d'observations sur le terrain pour prédire les concentrations de polluants atmosphériques réglementés.

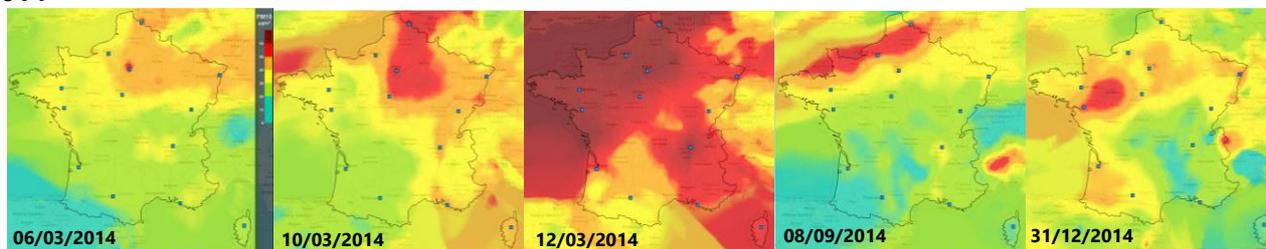
Les cartes de modélisation PREV'AIR correspondant aux jours où les moyennes journalières en PM10 sont > 50 µg/m³ sont présentées sur la Figure 40. La plupart des épisodes ont touché plusieurs régions françaises, et/ou les pays voisins (Belgique, Royaume-Uni, Allemagne...). Notamment, les épisodes de mars ont souvent touché toute la France. Certains jours montrent un impact très local, mais ils sont souvent accompagnés par des épisodes régionaux dans les jours suivants. Les masses d'air chargées en polluants peuvent provenir de différentes directions. Ceci indique que les fortes concentrations observées à Nogent-sur-Oise sont le résultat de multiples influences : sources d'émissions diverses, masses d'air déjà chargées, conditions météorologiques... Les sections suivantes étudient les compositions chimiques et les sources principales des PM10 durant ces épisodes.

2013

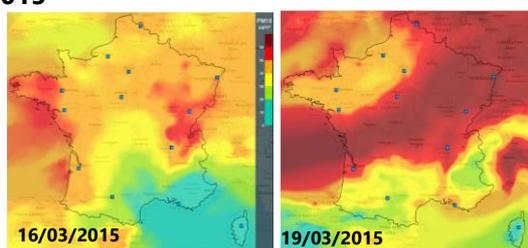




2014



2015



2016

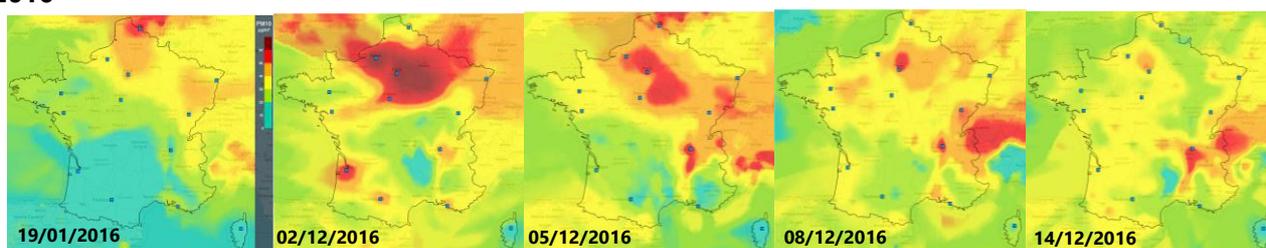


Figure 40 Cartes de modélisation PREV'AIR pour les jours où la concentration moyenne journalière en PM10 à Nogent-sur-Oise dépasse $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$

6.3.3. Composition chimique

2013

L'année 2013 est marquée par un nombre de dépassements (42 jours) dépassant la réglementation (35 jours maximum). 14 jours ont été analysés : 7 en hiver, 4 au printemps et 3 en automne. La composition chimique de chaque épisode est indiquée sur la Figure 41. La matière organique est le composé dominant pendant les épisodes hivernaux ($16\text{-}54 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 27-67% de la masse totale PM10). Le nitrate est le deuxième composé le plus important durant ces épisodes, notamment au printemps (fin mars-début avril), avec une valeur moyenne d'environ $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (30-40% des PM10). Le sulfate et l'ammonium sont aussi élevés pour la même période ($\sim 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour chaque espèce). La somme des nitrate et sulfate d'ammonium en mars atteint 75-80% de la masse totale des PM10. EC est plus élevé uniquement pendant les épisodes de fin d'année ($\sim 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Une remarque importante : la masse non déterminée par la spéciation chimique représente 5% à 58% de la masse totale des PM10 selon les épisodes. La masse de PM10 non déterminée peut-être liée à des

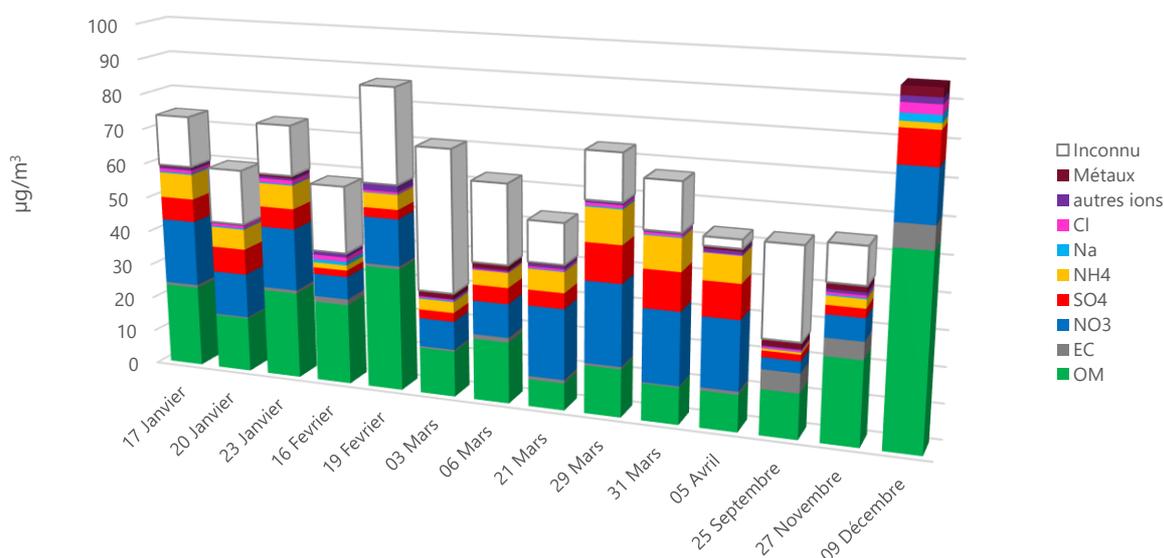
incertitudes liées au choix du facteur de conversion (1,75) entre carbone organique (OC) et la matière organique (OM), ou à des incertitudes d'échantillonnage et de mesure. De plus, une partie de la masse des particules non déterminée est probablement constituée d'eau (voir la section 6.1.2). Une seule exception : le 9 décembre, la somme des espèces chimiques ($95 \mu\text{g}/\text{m}^3$) est supérieure à la masse mesurée par le TEOM-FDMS ($80.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Ceci est probablement causé par les incertitudes sur la masse mesurée par la méthode TEOM-FDMS (25%) et lié au choix du facteur de conversion (1,75) entre carbone organique (OC) et la matière organique (OM).

Les espèces organiques traceurs nous indiquent les sources potentielles pendant les épisodes. La concentration de lévoglucosan est significativement élevée dans la période froide ($1-3,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 71-86% en masse organique). En revanche, sa concentration est inférieure à $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour la période plus chaude. Ceci indique que la combustion de la biomasse pourrait être une source très importante de PM10 en hiver/automne.

A partir de fin mars, l'oxalate devient plus important (42-47%) en même temps que la forte concentration en nitrate d'ammonium et sulfate d'ammonium. Ceci confirme la nature de ces épisodes issus de la pollution d'échelle régionale.

En résumé, il y a 6 épisodes liés à la combustion de la biomasse en 2013. Les températures moyennes pour janvier, février et mars sont de $2,9^\circ\text{C}$, $1,8^\circ\text{C}$ et $4,0^\circ\text{C}$ respectivement ; celles-ci sont plus froides que pour les autres années. De plus, les polluants secondaires régionaux (nitrate d'ammonium et sulfate d'ammonium) contribuent fortement aux épisodes printaniers.

Episodes 2013 : composition chimique



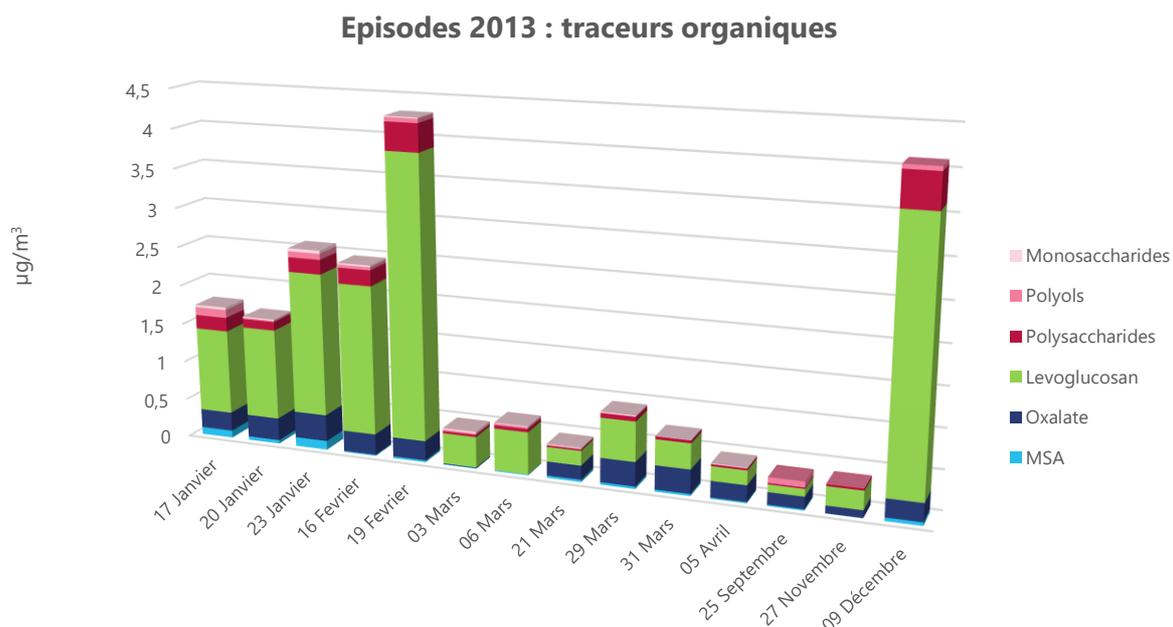


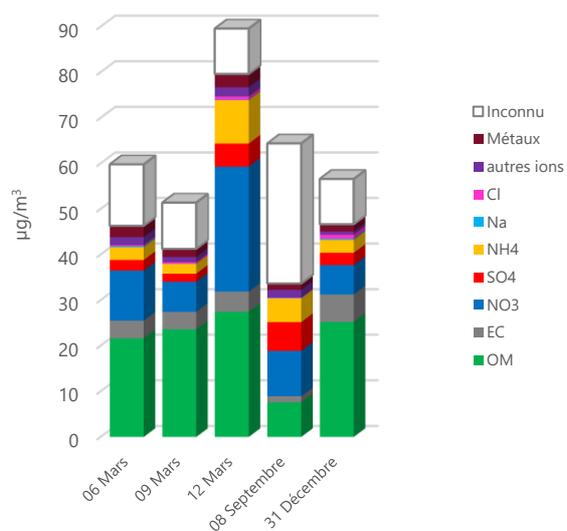
Figure 41 Composition chimique des PM10 et les espèces organiques identifiées pendant les épisodes de pollution de 2013

2014

Les épisodes de 2014 ont été constatés en mars, septembre et décembre. Il n'y a d'épisode ni en janvier ni en février. L'hiver 2014 est caractérisé par sa température relativement douce (7°C en moyenne) par rapport aux autres années. En début mars, la composition chimique indique une forte contribution de composés organiques associée avec de la combustion de la biomasse. Cependant, le 12 mars, le nitrate d'ammonium devient plus important, indiquant une modification de la composition chimique durant l'épisode.

L'épisode en mars est représentatif d'un épisode printanier avec un démarrage de type hivernal (chauffage), et une formation d'espèces inorganiques secondaires à partir des émissions anthropiques (notamment agricoles en cette saison) dans des conditions météorologiques favorables à cette formation (influence anticyclonique, températures froides et vents calmes).

Episodes 2014 : composition chimique



Episodes 2014 : traceurs organiques

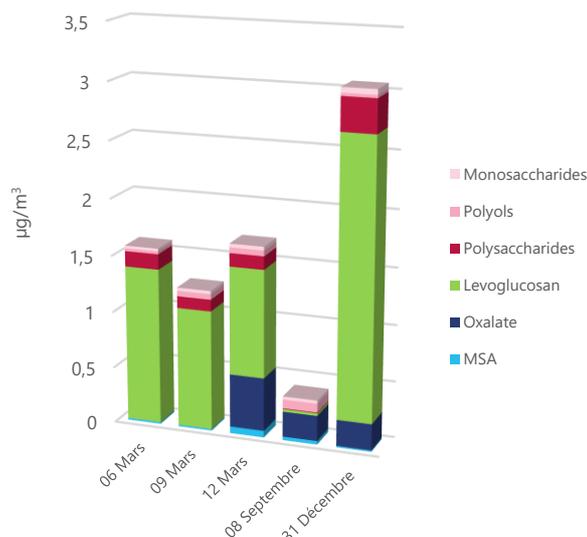


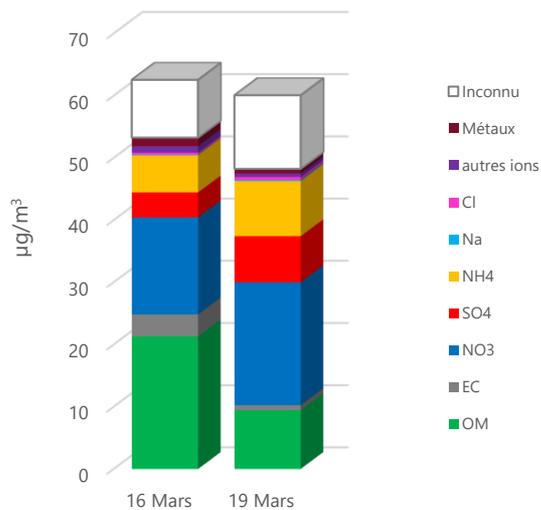
Figure 42 Composition chimique des PM10 et les espèces organiques identifiées pendant les épisodes de pollution de 2014

2015

En 2015, seulement 2 jours de dépassement ont été analysés. Les dates de ces 2 jours sont très proches (intervalle de 3 jours) et appartiennent à un même épisode de pollution. Mais les résultats sont très intéressants en comparant leurs compositions chimiques (Figure 43). Le premier jour de l'épisode est le 16/03 avec une concentration moyenne de 63 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM10, et le deuxième est 3 jours après, le 19/03, avec une concentration de 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Même si leurs concentrations sont proches, leurs signatures chimiques sont différentes. Le premier échantillon est dominé par l'OM (21,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 34%) et le nitrate (15,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 25%) et le deuxième échantillon est dominé par le nitrate d'ammonium et le sulfate d'ammonium (36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 60%).

Les espèces organiques apportent également des informations supplémentaires sur l'origine de la pollution. Le lévoglucosan du 16/03 est le composé majeur (71%) de l'organique identifié, ce qui indique que l'influence de la combustion de la biomasse est très importante. Pour le 19/03, en revanche, l'oxalate est le composé organique identifié le plus élevé (59%). Ce composé est considéré comme un marqueur d'aérosols organiques secondaires (AOS).

Episodes 2015 : composition chimique



Episodes 2015 : traceurs organiques

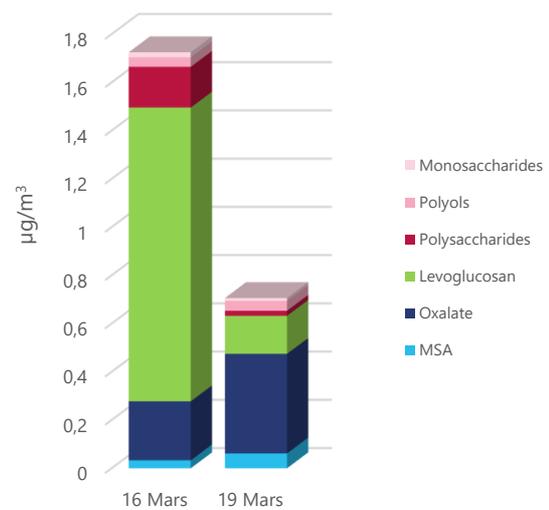


Figure 43 Episode 2015 a) composition chimique ; b) espèces organiques identifiés

Les roses de vents sont présentées sur la Figure 44. Le 16/03 est dominé par les vent calmes (1 à 2 m/s) qui favorisent une accumulation des émissions locales et le 19/03 est dominé par les vents de vitesse moyenne (4-6 m/s) qui pourraient apporter des masses d'air polluées de provenances plus lointaines (Figure 40). En résumé, le dépassement des PM10 du 16/03 est lié en majeure partie à la combustion de la biomasse locale d'une part, et par la contribution du nitrate d'ammonium secondaire d'autre part. Le 19/03 est plutôt issu de pollution interrégionale chargée en composés secondaires (nitrate d'ammonium, nitrate de sulfate et AOS).

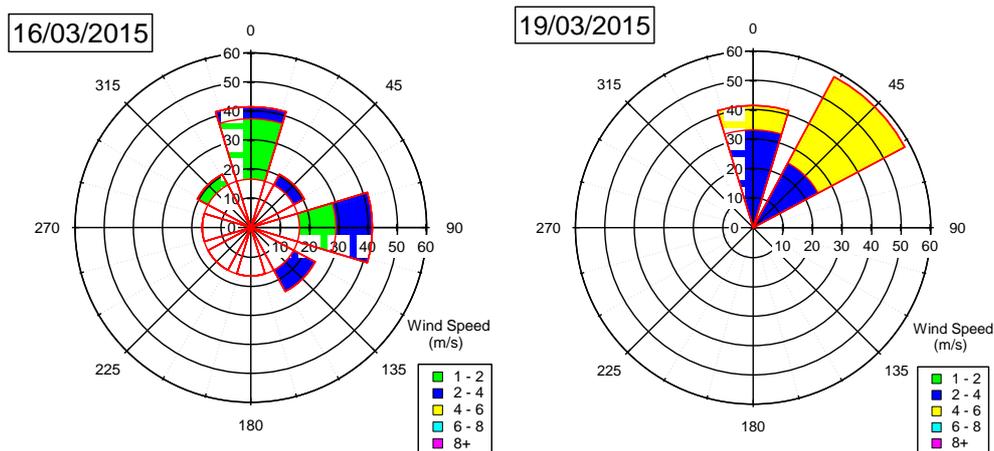
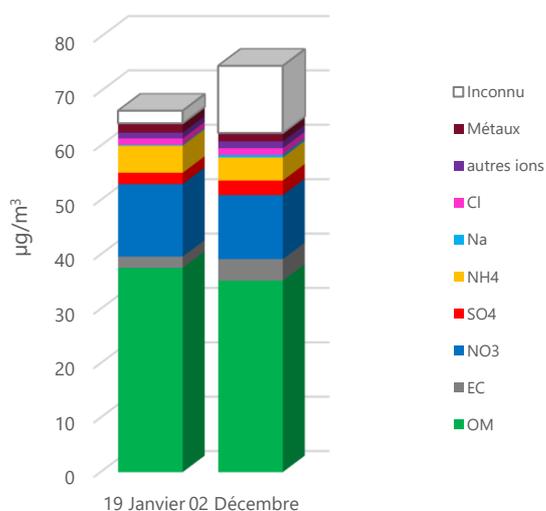


Figure 44 Roses des vents pour les épisodes printaniers de 2015

2016

En 2016, seulement 2 épisodes ont été analysés. Les 2 épisodes se trouvent en début (19/01) et fin d'année (02/12). Leur composition chimique est très similaire et est dominée par la matière organique (47-56%) et le nitrate (16-20%). Parmi les espèces organiques identifiées, le lévoglucosan est le composé majeur (80%), confirmant l'importance de la source de la combustion de la biomasse.

Episodes 2016 : composition chimique



Episodes 2016 : traceurs organiques

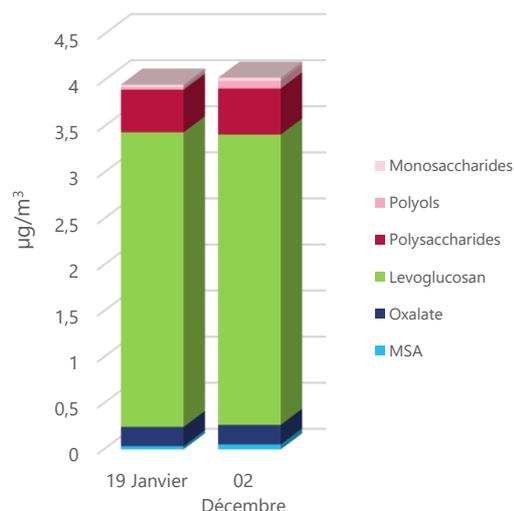


Figure 45 Episodes de 2016 a) composition chimique ; b) espèces organiques identifiées

6.3.4. Sources principales des épisodes

La solution PMF obtenue par la base de données 4 ans est appliquée pour estimer les contributions des sources principales pendant les épisodes de pollution discutés ci-dessus. La contribution moyenne des sources pendant les épisodes est comparée avec une période hors épisode sur la Figure 46.

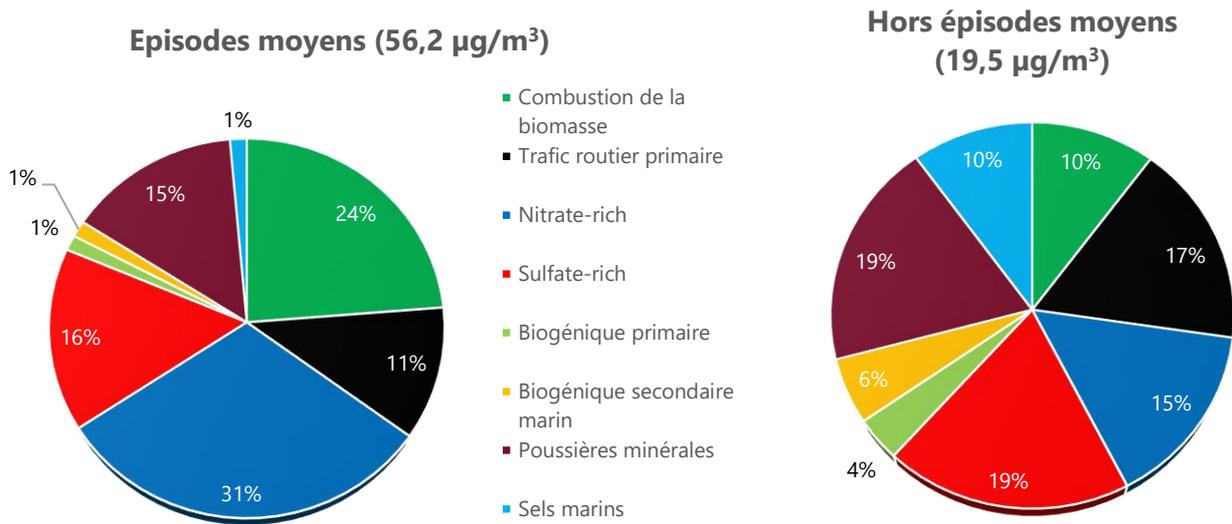


Figure 46 Contribution des sources pendant et hors-épisodes

La concentration massique moyenne pendant les épisodes est de 56,2 µg/m³, et la concentration moyenne hors épisode est 65% plus faible (19,5 µg/m³). La contribution des sources est également très différente.

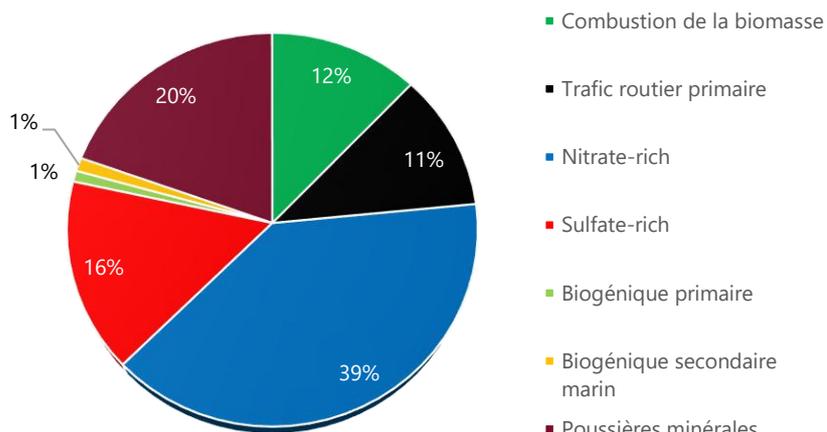
Pendant les épisodes, le nitrate-rich (31%) et la combustion de la biomasse (24%) sont les sources majeures. En dehors des épisodes, la distribution des sources est plus équilibrée. Le sulfate-rich (19%), les poussières minérales (19%) et le trafic (17%) sont les principales sources. Les sels marins (10%), les émissions biogéniques (10%) sont aussi plus importants hors épisodes.

Les épisodes de pollution sont discutés et regroupés en printaniers (mars-avril) et hivernaux (déc.-fév.).

Les épisodes printaniers sont prédominés par la présence du nitrate (39%), les poussières minérales (20%), et le sulfate (16%). Ces sources secondaires touchent généralement une très grande surface (interrégionale et internationale). Il est donc important d'entretenir une coopération étroite entre tous les territoires concernés.

Pour les épisodes hivernaux, on observe que la combustion de la biomasse (37%) et le nitrate (26%) sont les sources principales de PM10. Ces résultats montrent que l'optimisation du chauffage au bois ou le changement de type de chauffage pourra améliorer la qualité de l'air en hiver.

Episodes printaniers moyens (54,7 µg/m³)



Episodes hivernaux moyens (61,4 µg/m³)

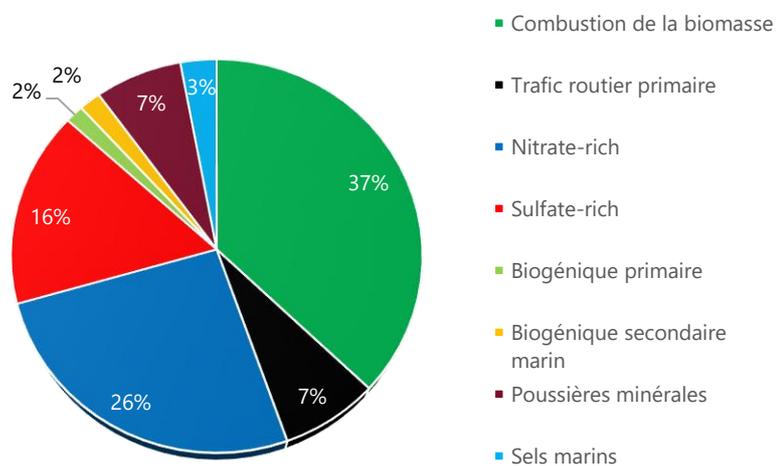


Figure 47 Contribution des sources pendant les épisodes printaniers et hivernaux

7. Conclusion et perspectives

La longue période (4 ans) sur laquelle porte cette étude a permis d'obtenir une base de données riche servant à fournir des informations pertinentes sur la caractérisation des particules PM10 à Nogent-sur-Oise. Les concentrations massiques des PM10 mesurées par prélèvements sur filtres ont été comparées à celles mesurées par la méthode TEOM-FDMS et à celles estimées par reconstitution par l'analyse chimique. La composition chimique des particules a été étudiée de manière temporelle et par groupe de composés chimiques (OC/EC, ions, traceurs organiques...).

La recherche des profils sources a été réalisée par un modèle source-récepteur PMF, permettant d'identifier et de quantifier les sources qui contribuent à la masse des PM10. Huit facteurs ont été identifiés pour la base de données 4 ans : combustion de la biomasse, trafic routier primaire, nitrate-rich, sulfate-rich, biogénique primaire, biogénique secondaire marin, poussières minérales/industries et sels marins.

Les épisodes de pollution ont été étudiés du point de vue de leurs compositions chimiques et leurs sources. Le nitrate d'ammonium est responsable majoritairement dans les épisodes printaniers, alors que la combustion de la biomasse est la source principale pendant les épisodes hivernaux.

Deux pistes sont proposées pour réduire la concentration PM10 pendant les épisodes :

- Optimiser le fonctionnement des appareils de combustion du bois et informer les usagers sur les bonnes pratiques de l'usage du bois (entretien de l'appareil, ramonage biannuel, usage de bois sec, privilégier la technique de l'allumage inversé...) afin diminuer les émissions de la combustion de la biomasse ;
- Réduire l'émission des gaz précurseurs : NH₃ (agriculture), NO_x (trafic), SO₂ (combustion des fiouls soufrés).

En perspective, il est possible d'améliorer la recherche des sources par :

- L'agrandissement du jeu de données d'entrée avec de nouveaux marqueurs organiques (e.g. n-alcanes, hopanes, oxy- et nitro-HAP dérivées, cellulose et/ou autres marqueurs de composés secondaires), et/ou des mesures isotopiques (e.g. ¹⁴C, ¹⁵N) ;
- L'utilisation d'analyseurs automatiques à plus haute résolution temporelle (e.g., ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor), Aéthalomètre, mesures de métaux en continu...).

Ces démarches pourraient optimiser l'identification et la quantification de certaines sources minoritaires (e.g., émissions industrielles et/ou combustion de fioul lourd), la séparation des émissions « échappement » et « hors échappement » des moteurs à combustion, ainsi que les facteurs liés aux aérosols secondaires (organiques et inorganiques).

Les résultats de la répartition des sources sont fréquemment complétés par des procédures permettant d'identifier la direction de provenance des masses d'air qui transportent de la pollution, et/ou la provenance de certains composés d'intérêt. La prochaine étape sera la combinaison des résultats PMF avec la recherche de la localisation géographique des sources par analyse de roses des vents et de rétro-trajectoires.

En 2018, le programme CARA s'étend à 4 sites de différentes typologies (urbaines/industrielles) dans la région pour une période de 5 mois. Cette observation de plusieurs sites permettra d'avoir une vision globale dans la région, notamment pour mieux comprendre la spéciation chimique des particules et leurs évolutions spatiales en cas d'épisode de pollution.

Annexes

Annexe 1 : Glossaire

µg/m³ : microgramme de polluant par mètre cube d'air. $1 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 0,001 \text{ mg}/\text{m}^3 = 0,001$ milligramme de polluant par mètre cube d'air.

µm : micromètre. $1 \mu\text{m} = 0,001 \text{ mm} = 0,001$ millimètre.

AASQA : Association Agréée pour la Surveillance de la Qualité de l'Air.

ACSM : Aerosol Chemical Speciation Monitor

ADEME : Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie.

Anthropique : Relatif à l'activité humaine. Qualifie tout élément provoqué directement ou indirectement par l'action de l'homme.

AIS : Aérosols inorganiques secondaires

AOS : Aérosols organiques secondaires

BC : Black Carbon ou Carbone noir

CARA : Caractérisation chimique des particules

CITEPA : Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique

COV : Composés Organiques Volatils

Concentration : la concentration d'un polluant représente la quantité du composé présent dans l'air et s'exprime en masse par mètre cube d'air. Les concentrations des polluants caractérisent la qualité de l'air que l'on respire.

Conditions de dispersion : ensemble de conditions atmosphériques permettant la dilution des polluants dans l'atmosphère et donc une diminution de leurs concentrations (vent, température, pression, rayonnement...).

DMS : Sulfure de diméthyle

EC : Carbone Elementaire

Emissions : rejets d'effluents gazeux ou particulaires dans l'atmosphère issus d'une source anthropique ou naturelle (exemple : cheminée d'usine, pot d'échappement, feu de biomasse...).

Episode de pollution : période pendant laquelle la procédure d'information et d'alerte a été déclenchée traduisant le dépassement du niveau d'information et de recommandation voire du niveau d'alerte pour l'un ou plusieurs des polluants suivants : SO₂, NO₂, O₃ et PM10.

LCSQA : Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air.

MSA : Acide méthanesulfonique

ng/m³ : nanogramme de polluant par mètre cube d'air. $1 \text{ ng}/\text{m}^3 = 0,000001 \text{ mg}/\text{m}^3 = 0,000001$ milligramme de polluant par mètre cube d'air.

Ni : nickel.

NH₃ : ammoniac

NO₂ : dioxyde d'azote.

NO_x : oxydes d'azote.

O₃ : ozone.

OC : Carbone Organique

OM : Matière Organique

Objectif à long terme : niveau d'ozone à atteindre à long terme et à maintenir, sauf lorsque cela n'est pas réalisable par des mesures proportionnées, afin d'assurer une protection efficace de la santé humaine et de l'environnement dans son ensemble.

Objectif de qualité : niveau à atteindre à long terme et à maintenir, sauf lorsque cela n'est pas réalisable par des mesures proportionnées, afin d'assurer une protection efficace de la santé humaine et de l'environnement dans son ensemble.

Pb : plomb.

PM₁₀ : particules en suspension de taille inférieure ou égale à 10 µm.

PM_{2.5} : particules en suspension de taille inférieure ou égale à 2,5 µm.

PMF : Positive matrix factorization

Polluant primaire : polluant directement émis par une source donnée.

Polluant secondaire : polluant non émis directement, produit de la réaction chimique entre plusieurs polluants présents dans l'atmosphère.

PRSQA : Programme Régional de Surveillance de la Qualité de l'Air.

SO₂ : dioxyde de soufre.

TEOM-FDMS : « Tapered Element Oscillating Microbalance » couplé avec un module « Filter Dynamics Measurement System »

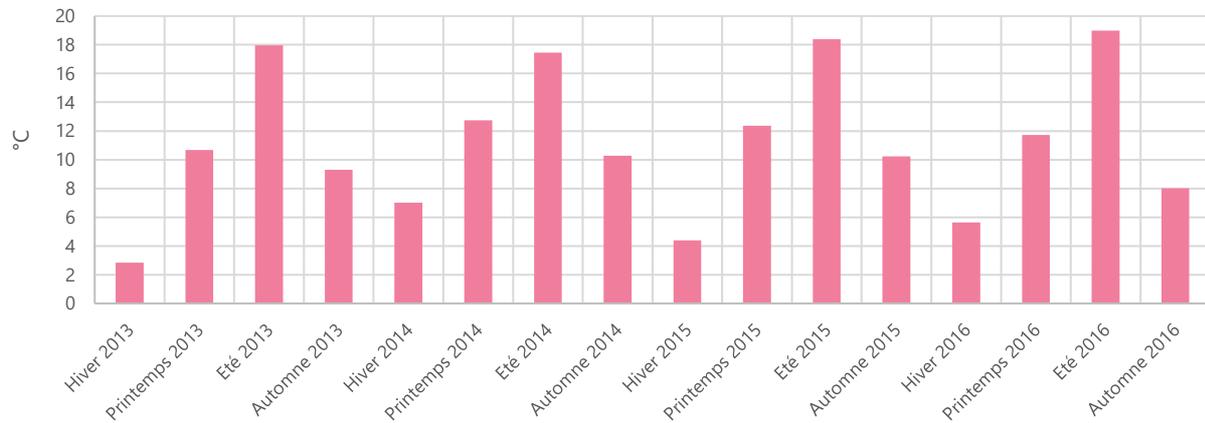
Valeur cible : niveau à atteindre, dans la mesure du possible, dans un délai donné, et fixé afin d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs sur la santé humaine ou l'environnement dans son ensemble.

Valeur limite : niveau à atteindre dans un délai donné et à ne pas dépasser, et fixé sur la base des connaissances scientifiques afin d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs sur la santé humaine ou sur l'environnement dans son ensemble.

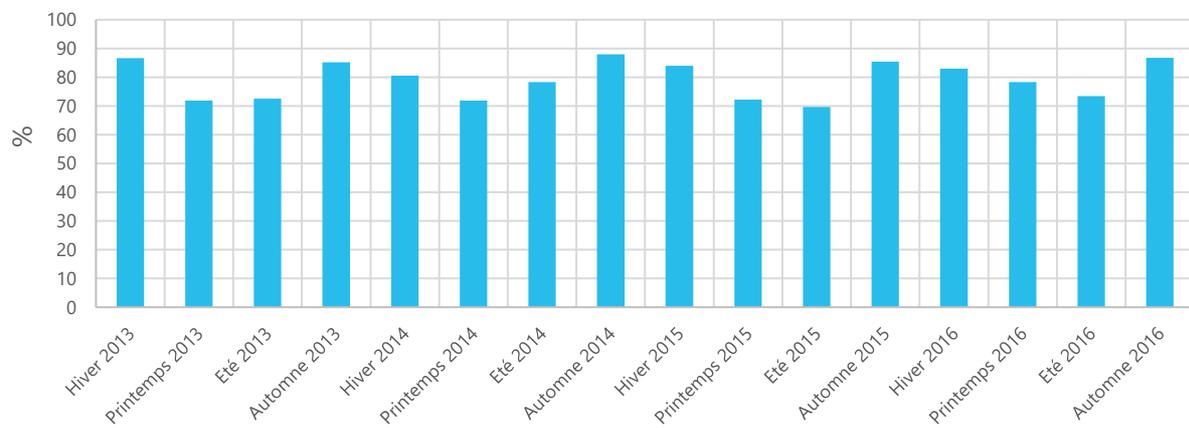
US EPA : United States Environmental Protection Agency

Annexe 2 : Autres paramètres météorologiques

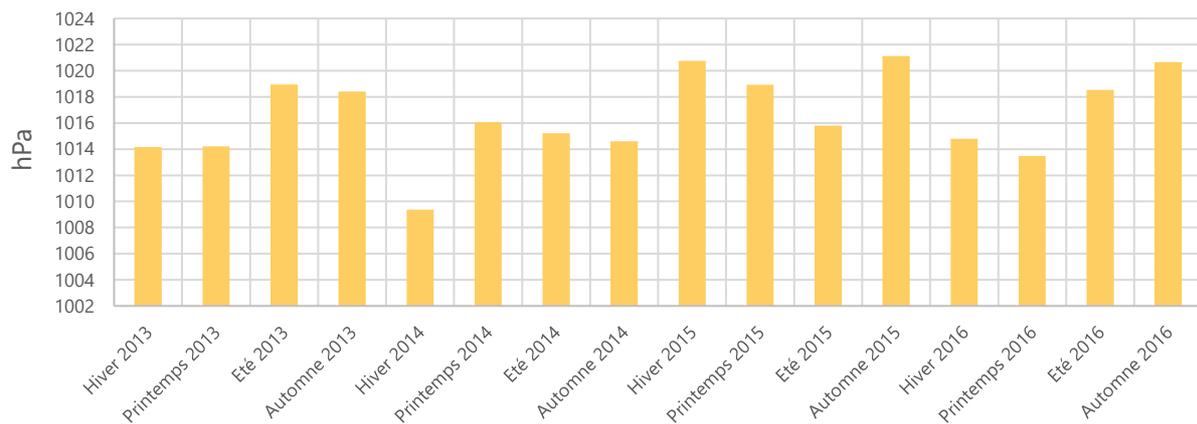
Température



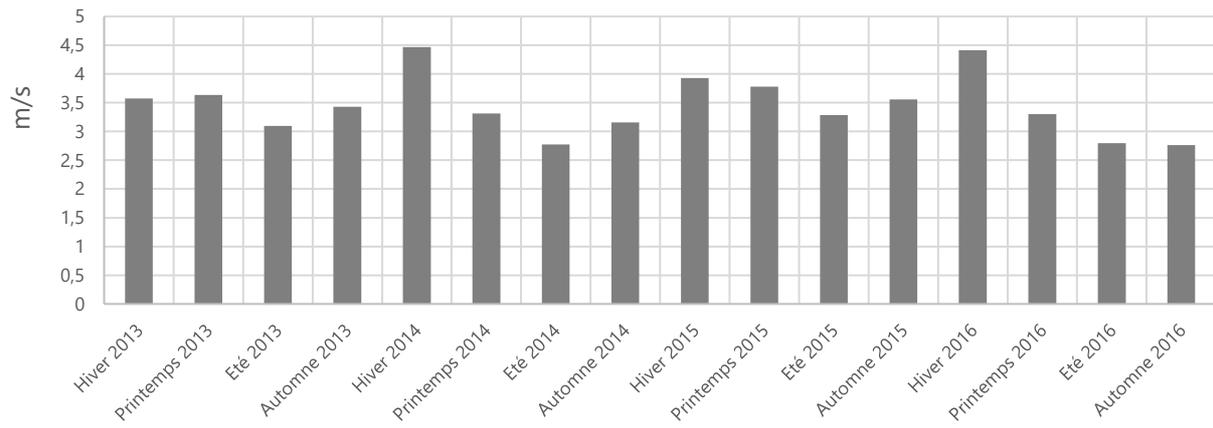
Humidité relative



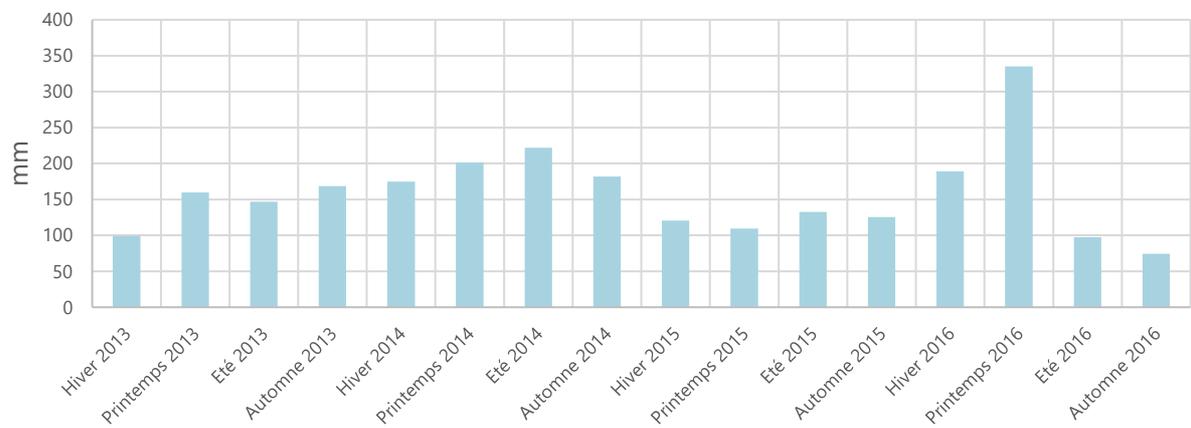
Pression



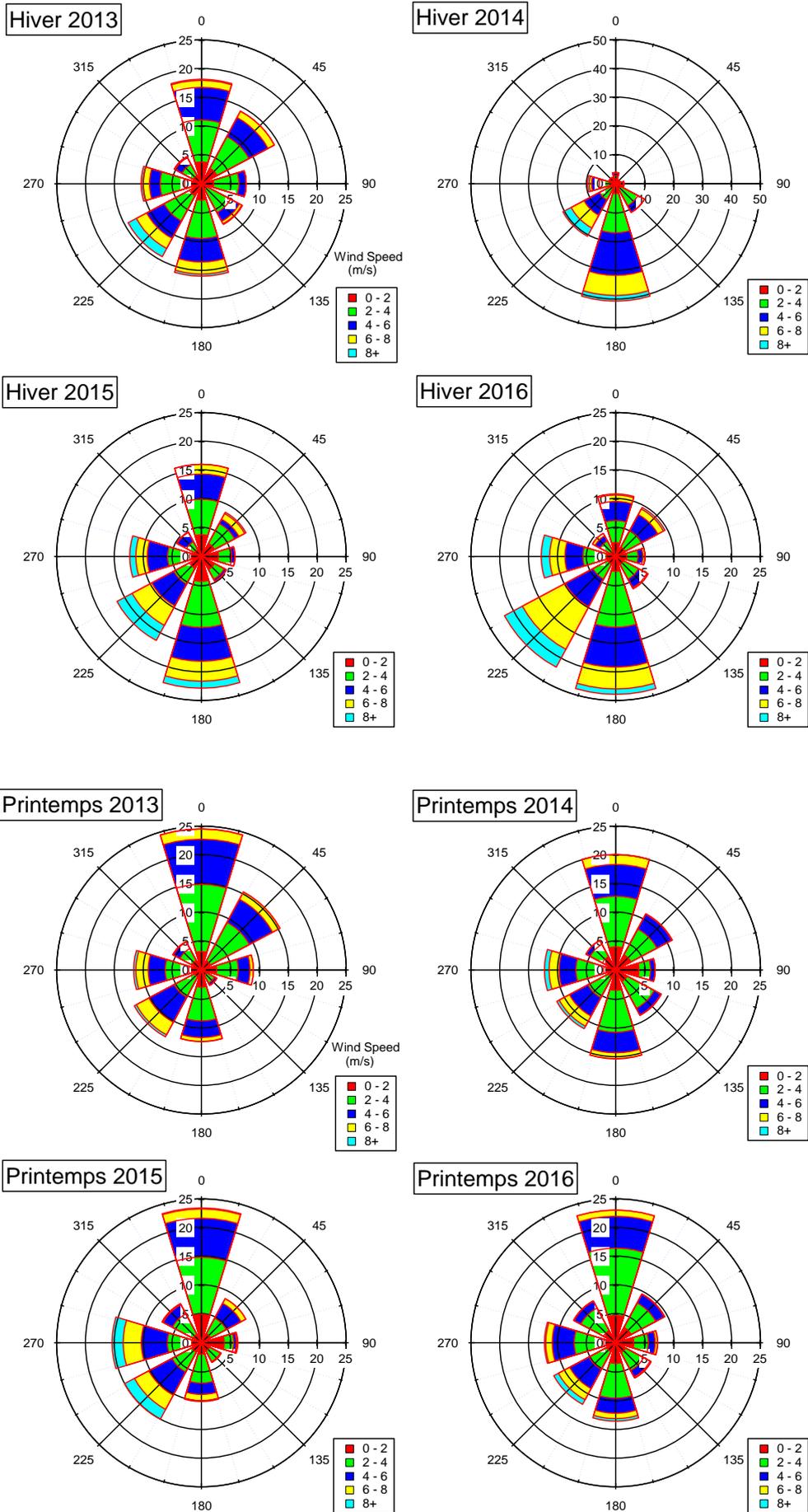
Vitesse du vent



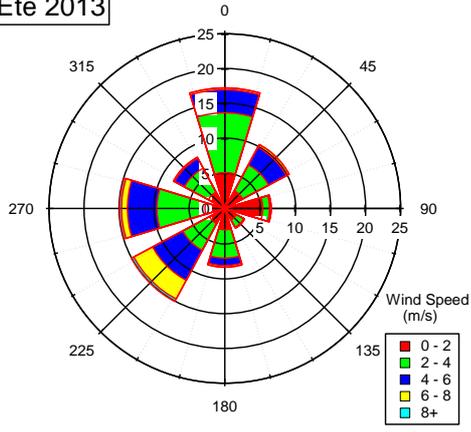
Précipitation



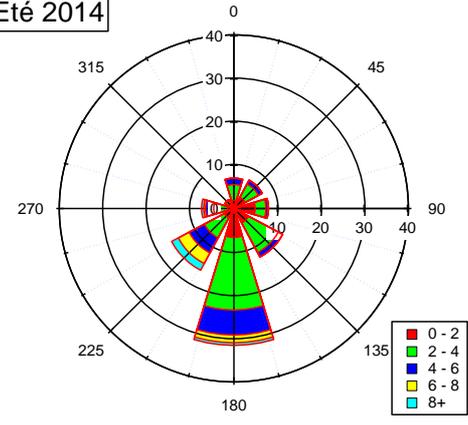
Annexe 3 : Roses des vents saisonnières



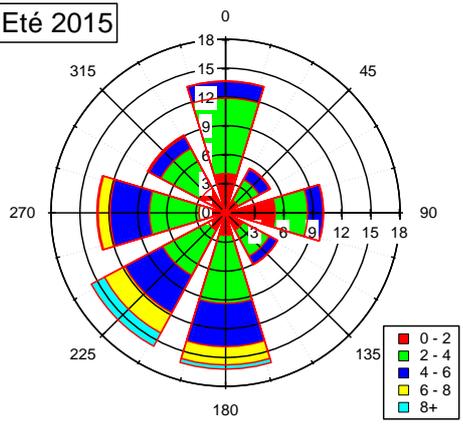
Eté 2013



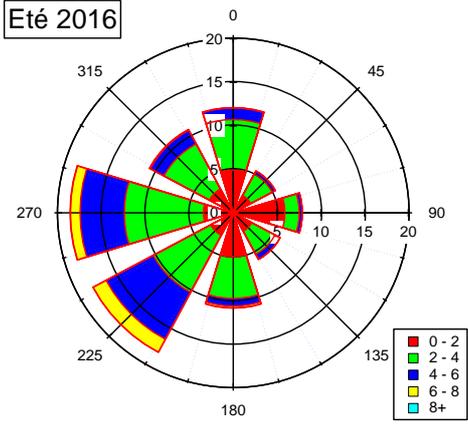
Eté 2014



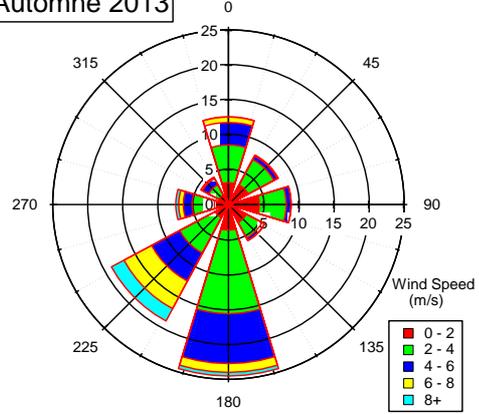
Eté 2015



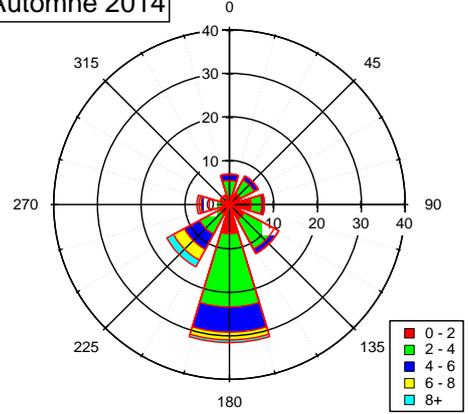
Eté 2016



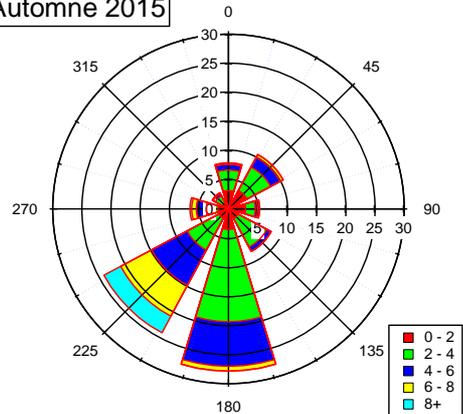
Automne 2013



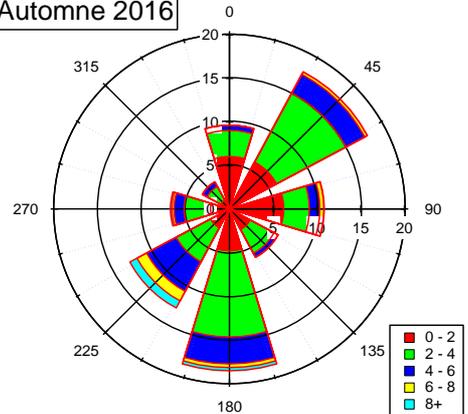
Automne 2014



Automne 2015



Automne 2016



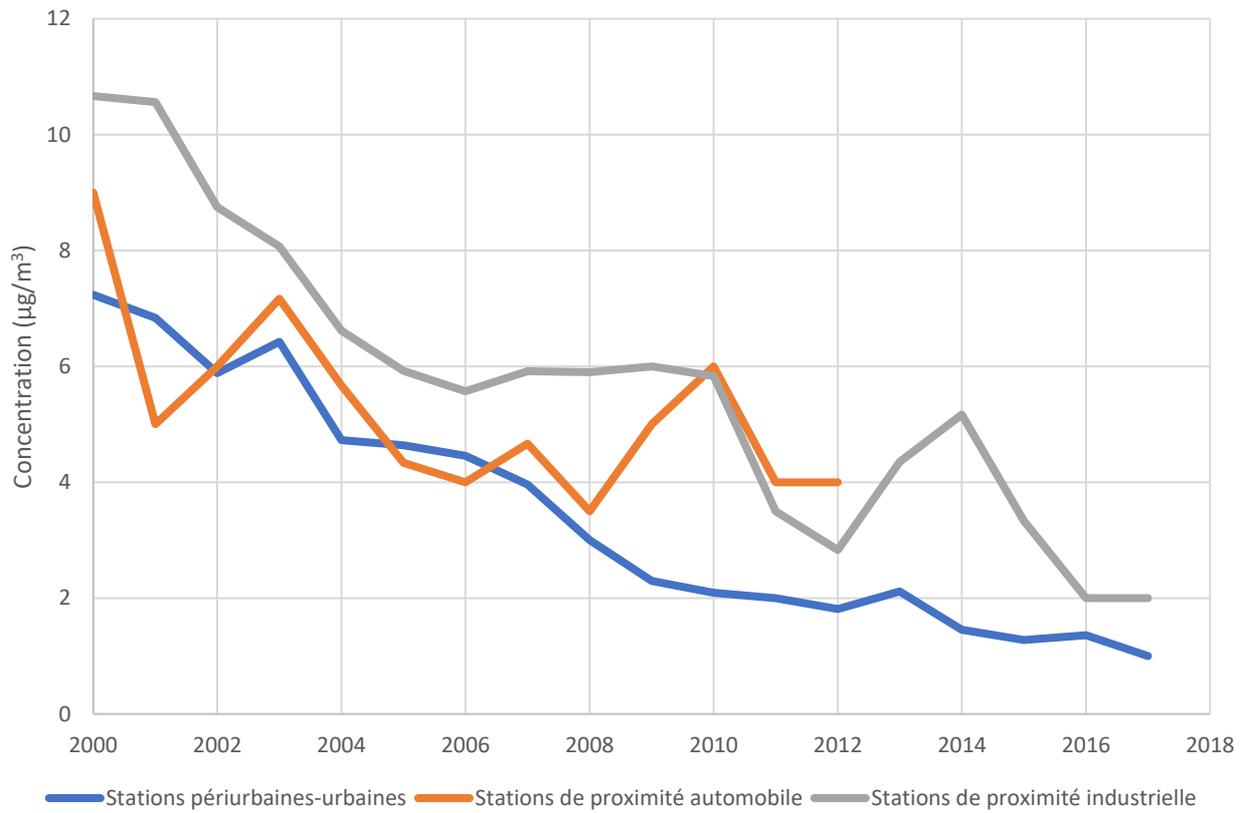
Annexe 4 : Coefficient « a » utilisé pour estimer des incertitudes PMF

Matrice de données d'entrée		Coefficient « a »
	PM10	Total variable
Fraction carbonée	OC*, EC	0,03
Ions	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	0,05
Traceurs organiques	MSA	0,05
	Polyols, Lévoglucozan, mannosan	0,1
Métaux	Al, Ca, Fe, K, As, Ba, Cd, Co, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, V, Zn	0,15

Annexe 5 : Liste des contraintes appliquées aux facteur PMF identifiés

Facteur identifié	Élément	Type de contrainte	Valeur
Combustion de la biomasse	Levoglucozan/mannosan	Pull up Maximally	(% dQ 0.50)
Combustion de la biomasse	EC	Pull up Maximally	(% dQ 0.50)
Trafic routier primaire	Levoglucozan/mannosan	Set to Zero	0
Biogénique primaire	Levoglucozan/mannosan	Set to Zero	0
Biogénique primaire	Polyols	Pull Up Maximally	(% dQ 0.50)
Biogénique primaire	EC	Pull Down Maximally	(% dQ 0.50)
Biogénique secondaire marin	Levoglucozan/mannosan	Set to Zero	0
Biogénique secondaire marin	Polyols	Pull Down Maximally	(% dQ 0.50)
Biogénique secondaire marin	MSA	Pull Up Maximally	(% dQ 0.50)
Biogénique secondaire marin	EC	Pull Down Maximally	(% dQ 0.50)
Sels marins	Mg/Na	Set to Value	0.119 (% dQ 0.50)

Annexe 6 Concentration moyenne en SO₂ en région Hauts-de-France



Annexe 7 : Tableau des valeurs réglementaires en air ambiant

Polluant	Normes en 2017				
	Valeur limite	Valeur cible	Objectif de qualité / Objectif à long terme	Seuil d'information et de recommandation	Seuil d'alerte
Dioxyde de soufre (SO ₂)	125 µg/m ³ en moyenne journalière à ne pas dépasser plus de 3 jours/an		50 µg/m ³ en moyenne annuelle	300 µg/m ³ en moyenne horaire	500 µg/m ³ en moyenne horaire pendant 3 heures consécutives
	350 µg/m ³ en moyenne horaire à ne pas dépasser plus de 24 heures/an				
Dioxyde d'azote (NO ₂)	40 µg/m ³ en moyenne annuelle			200 µg/m ³ en moyenne horaire	400 µg/m ³ en moyenne horaire pendant 3 heures consécutives ou 200 µg/m ³ en moyenne horaire ^{***}
	200 µg/m ³ en moyenne horaire à ne pas dépasser plus de 18 heures/an				
Ozone (O ₃)		Protection de la santé 120 µg/m ³ en moyenne sur 8 heures glissantes à ne pas dépasser plus de 25 jours/an (moyenne calculée sur 3 ans)	Protection de la santé 120 µg/m ³ en moyenne sur 8 heures glissantes	180 µg/m ³ en moyenne horaire	Seuil 1 : 240 µg/m ³ en moyenne horaire pendant 3 heures consécutives
		Protection de la végétation 18 000 µg/m ³ .h pour l'AOT40** (moyenne calculée sur 5 ans)	Protection de la végétation 6 000 µg/m ³ .h pour l'AOT40**		Seuil 2 : 300 µg/m ³ en moyenne horaire pendant 3 heures consécutives
Particules en suspension (PM10)*	40 µg/m ³ en moyenne annuelle		30 µg/m ³ en moyenne annuelle	50 µg/m ³ en moyenne journalière sur 24 heures****	80 µg/m ³ en moyenne journalière sur 24 heures
	50 µg/m ³ en moyenne journalière à ne pas dépasser plus de 35 jours/an				
Particules en suspension (PM _{2,5})*	25 µg/m ³ en moyenne annuelle	20 µg/m ³ en moyenne annuelle	10 µg/m ³ en moyenne annuelle		
Monoxyde de carbone (CO)	10 mg/m ³ en moyenne sur 8 heures glissantes				
Benzène (C ₆ H ₆)	5 µg/m ³ en moyenne annuelle		2 µg/m ³ en moyenne annuelle		
Plomb (Pb)	0,5 µg/m ³ en moyenne annuelle		0,25 µg/m ³ en moyenne annuelle		
Arsenic (As)		6 ng/m ³ en moyenne annuelle			
Cadmium (Cd)		5 ng/m ³ en moyenne annuelle			
Nickel (Ni)		20 ng/m ³ en moyenne annuelle			
Benzo(a)pyrène (C ₂₀ H ₁₂)		1 ng/m ³ en moyenne annuelle			

Source : Décret n°2010-1250 du 21 octobre 2010 relatif à la qualité de l'air et Arrêté du 26 mars 2014 relatif au déclenchement des procédures préfectorales en cas d'épisodes de pollution de l'air ambiant

* Les PM10 sont des particules en suspension dans l'air de taille inférieure ou égale à 10 micromètres.
Les PM_{2,5}, celles de taille inférieure ou égale à 2,5 micromètres.

**AOT40 (exprimé en µg/m³ par heure) signifie la somme des différences entre les concentrations horaires supérieures à 80 µg/m³ (= 40 parties par milliard) et 80 µg/m³ durant une période donnée en utilisant uniquement les valeurs sur une heure, mesurées quotidiennement entre 8h00 et 20h00.

*** 200 µg/m³ en moyenne horaire si la procédure d'information et de recommandation pour le dioxyde d'azote a été déclenchée la veille et le jour même et que les prévisions font craindre un nouveau risque de déclenchement pour le lendemain.

**** Pour les épisodes de pollution aux particules PM10, la procédure d'information et recommandation évolue en procédure d'alerte en cas de persistance de l'épisode. La persistance d'un épisode de pollution aux particules PM10 est caractérisé par constat de dépassement du seuil d'information et de recommandation (modélisation intégrant les données des stations de fond) durant deux jours consécutifs et prévision de dépassement du seuil d'information et de recommandation pour le jour même et le lendemain.

RETROUVEZ TOUTES
NOS **PUBLICATIONS** SUR :
www.atmo-hdf.fr

Atmo Hauts-de-France

Observatoire de l'Air

55, place Rihour

59044 Lille Cedex

