

# **CAMERA**

## **« Caractérisation chimique des PM<sub>2.5</sub> sur deux sites du réseau MERA : Revin et Peyrusse-Vieille »**

---

**Rapport final v0**

**Convention 1062 c 0008**

**18/12/2014**

**COORDINATION TECHNIQUE :** Nathalie Poisson

Service Evaluation de la Qualité de l'Air

Direction Villes et Territoires Durables

ADEME Paris

**TRAVAUX ET REDACTION :**

Jean-Luc Jaffrezo, Antoine Waked, Benjamin Golly (LGGE)

Jean-Luc Besombes, Christine Piot (LCME)

### **L'ADEME EN BREF**

L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) est un établissement public sous la triple tutelle du ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du Logement, du ministère de l'Industrie, de l'Energie et de l'Economie numérique et du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche. Elle participe à la mise en œuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable.

Afin de leur permettre de progresser dans leur démarche environnementale, l'agence met à disposition des entreprises, des collectivités locales, des pouvoirs publics et du grand public, ses capacités d'expertise et de conseil. Elle aide en outre au financement de projets, de la recherche à la mise en œuvre et ce, dans les domaines suivants : la gestion des déchets, la préservation des sols, l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables, la qualité de l'air et la lutte contre le bruit. [www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)

### **Copyright :**

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par la caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie

## Contenu

1. Objectifs et contexte .....	4
2. Description des sites de mesures.....	5
3. Mise en place du programme .....	6
3.1 Protocoles de prélèvements et de transport .....	6
3.2 Types d'analyses réalisés.....	7
4. Mise en place de l'assurance qualité.....	9
4.1 Mise en place des prélèvements.....	9
4.2 Suivi de la qualité des blancs.....	10
5. Concentrations atmosphériques mesurées sur les deux sites .....	12
5.1 Mesures des PM <sub>2.5</sub> .....	12
5.2 Composition chimique globale.....	14
5.2.1 Matière carbonée.....	16
5.2.1 Espèces ioniques .....	19
5.2.3 Sucres et polyols.....	22
5.3 Spéciation métallique.....	24
5.4 Spéciation organique.....	27
6. Détermination et impact des sources .....	31
6.1 Etude des sources par approche mono-traceur.....	31
6.1.1 Source marine .....	31
6.1.2 Estimation de la contribution crustale .....	33
6.1.3 Les sources « combustion de biomasse » et « véhiculaire ».....	34
6.2 Etude des sources par approche PMF.....	36
6.2.1 Description du modèle .....	37
6.2.2 Choix des données et des paramètres d'entrées.....	37
6.2.3 Les sources identifiées et leurs caractéristiques.....	38
6.2.4 Contribution des sources et leurs variabilités saisonnières et temporelles .....	42
6.2.5 Validation des résultats obtenus à l'aide d'indicateurs et de tests statistiques.....	48
6.3 Apport de l'utilisation d'espèces organiques sur les résultats de PMF.....	50
6.3.1 Les sources identifiées et leurs caractéristiques.....	50
6.3.2 Contributions des sources et leurs variabilités saisonnières et temporelles.....	54
6.3.3 Validation des résultats à l'aide d'indicateurs et des tests statistiques.....	58
7. Synthèse, conclusion et perspectives .....	59
8. Annexes.....	62
8.1. Comparaison des blancs.....	62

## 1. Objectifs et contexte

Ce rapport qui constitue le rapport final pour ce programme « CAMERA » présente les résultats des travaux effectués dans le cadre de cette étude de janvier 2011 à janvier 2014. Les interprétations finalisées concernant les jeux de données, la caractérisation chimique des particules fines  $PM_{2.5}$  sur des cycles annuels et saisonniers ainsi que l'influence des sources de pollution potentiels seront considérablement évoquées dans ce rapport. L'objectif général de cette étude se concentre sur une meilleure caractérisation de l'évolution chimique des particules fines  $PM_{2.5}$  pour le fond rural national sur des cycles annuels et de moyen terme (3 ans), ainsi que celle de la détermination de la contribution de différentes sources d'émission de ces espèces chimiques à la constitution de ces PM. En particulier, les résultats des travaux effectués durant ce programme vont permettre :

- d'une part, de fournir les données nécessaires à l'ADEME pour le reporting à EMEP des caractéristiques chimiques des  $PM_{2.5}$  sur les deux sites MERA retenus et,
- d'autre part, de mener un travail de recherche sur l'évolution de l'impact de certaines des principales sources de ces PM (marine, crustale, combustion de la biomasse, véhiculaire, biogénique, industrielles, ..) sur la constitution des PM, sur ces deux sites pour des cycles annuels.

Ces travaux de recherche tel que fournis dans le cadre de ce programme vont permettre de mieux appréhender les éventuelles contraintes réglementaires qu'il pourrait être nécessaire de mettre en place pour l'implémentation de la Directive européenne 2008/50/CE. Par ailleurs, cette large base de données pour les  $PM_{2.5}$  sur une période de 3 ans dans des sites de typologies rurales peut être utilisée aussi pour alimenter des travaux de modélisation utilisant des modèles déterministes et constitue une base de données très importante pour des sites à fond rural en France et en Europe. Il est évident de rappeler que la proposition faite dans le cadre de la convention intègre des prélèvements hebdomadaires des  $PM_{2.5}$  et des analyses des composantes chimiques principales (en masse) ainsi que celles de traceurs permettant un travail géochimique sur la détermination des sources influençant les sites. La convention intégrait aussi une première phase d'expertise sur la mise en place de tels prélèvements réalisés en France pour la première fois pour un programme pluriannuel.

## 2. Description des sites de mesures

Les deux sites retenus pour cette étude sont ceux de Révin (Ardenne) et Peyrusse-Vieille (Gers), gérés respectivement par ATMO-Champagne Ardenne et ORAMIP. Leur localisation est présentée sur la carte suivante (Figure 1).



**Figure 1 : Localisation des sites de prélèvements.**

Le site de Révin, un site à fond rural se situe au Nord-Est de la France et est intégré dans deux programmes. Un programme national MERA-Mesures des Retombées Atmosphériques et un programme européen EMEP-European Monitoring and Evaluation Programme. Cette station de mesure se trouve implantée à l'intérieur de la forêt ardennaise au Nord de la France. Le climat dans la région de Champagne-Ardenne est un climat océanique doux avec une température moyenne annuelle aux alentours de 10 °C. Les précipitations sont importantes dans la région et varient de 1000 à 1200 mm par an alors que les hivers sont assez rigoureux avec des températures moyennes de -1 °C en janvier. Le 2<sup>ème</sup> site à fond rural, celui de Peyrusse-Vieille se situe au Sud-Ouest de la France à une altitude de 175 m. Ce site est aussi intégré dans le programme national MERA et le programme Européen EMEP. Le climat dans la région de Peyrusse-Vieille est plutôt un climat méditerranéen avec une température moyenne annuelle aux alentours de 13 °C. Par ailleurs, et en 2013 la commune a connu 1 560 heures d'ensoleillement. Les précipitations annuelles aux alentours de 700-800 mm sont moins importantes que celles enregistrées sur le site de fond rural de Révin.

### 3. Mise en place du programme

#### 3.1 Protocoles de prélèvements et de transport

Cette partie du travail a fait l'objet d'un accord avec l'EMD, auquel l'ADEME confie la gestion technique du dispositif MERA, les opérateurs des sites (AASQA) et le responsable qualité du dispositif MERA (Patrice Coddeville, EMD). Elle est très largement basée sur les préconisations déjà établies par l'EMD, mais aussi sur notre expérience dans le cadre du programme ADEME Particul'Air.

La fréquence de prélèvement est établie à 1 jour par semaine sur les deux sites. Le prélèvement est assuré sur une durée de 24 h, du lundi de 9h TU au lendemain 9h TU afin que les opérateurs de site des AASQA puissent intervenir le mardi matin pour relever le filtre dès la fin du prélèvement et limiter ainsi le temps de présence sur site du filtre exposé. Le filtre est placé dans le préleveur le mardi précédent son exposition. Depuis 2013, des prélèvements de 1 jour/6 son entrain d'être effectués.

Les aérosols qui font l'objet d'une analyse sont collectés sur un filtre en quartz non téflonné (150 mm de diamètre) à l'aide d'un préleveur haut débit (DA80, Digitel, 30 m<sup>3</sup>/h avec tête PM<sub>2.5</sub>). Le débit de prélèvement est réglé à 30 m<sup>3</sup>/h +/- 2% dans les conditions ambiantes de température et de pression (T et P). La régulation est assurée en aval du filtre par un rotamètre équipé d'une cellule photoélectrique régulant la fréquence de la turbine de la pompe d'aspiration. Les conditions environnementales de Température et Pression lors du prélèvement sont enregistrées en continu. Certains aérosols inorganiques ou organiques sont particulièrement volatils. Cette volatilisation est liée à la dépression sur le filtre et à la température de prélèvement. Pour limiter au maximum les pertes de ces composés dues à une élévation de la température, le préleveur est placé en station climatisée le plus proche possible de 20°C.

Les deux stations ont été équipées de ce matériel au 1<sup>er</sup> janvier 2011. L'échantillonnage est fait sur un seul filtre. Le LGGE se charge d'effectuer les poinçonnages nécessaires pour les différentes analyses. Les filtres utilisés sont du type TissuQuartz (Pallflex), ils présentent un niveau de fond plus bas pour les espèces ioniques que les filtres de type QMA. Particulièrement, ils permettent la détermination du sodium, dont la détermination est impossible avec des filtres QMA. Ces filtres sont fournis et préparés par nos soins. Les filtres utilisés dans le cadre de CAMERA sont calcinés à 500°C pendant 5 h au laboratoire, avant exposition, puis emballés dans du film aluminium et avec un stockage / transport sous gaine scellée et sacs étanches (Ziplock). Ils sont emballés ensuite par lots de 10, à plat. Chaque lot est repéré par un code sur les étiquettes de suivi des filtres. Une traçabilité des lots est établie. Les filtres vierges doivent être conservés par les AASQA dans leur sac scellé, dans un local propre à l'abri de l'humidité, mais pas nécessairement au froid. En cas de doute sur la qualité de conservation, les lots sont renvoyés au LGGE pour être reconditionnés. Au démarrage du programme il avait été convenu avec les AASQA qu'elles assuraient le chargement et déchargement des filtres sur les porte-filtres ainsi que le nettoyage du matériel entre deux prélèvements suivant le protocole établi conjointement. Cependant, le LGGE effectue à sa charge depuis maintenant juin 2011 le chargement, déchargement et nettoyage des porte-filtres pour les deux sites. En plus de la main d'œuvre nécessaire pour ces opérations, ce changement nécessite des envois mensuels de colis non prévu au contrat.

De plus, il avait été convenu qu'un blanc terrain par semaine et par site soit réalisé pour la première année du programme. Le blanc terrain est obtenu en réalisant un prélèvement sur une durée nulle. Le filtre blanc terrain subit le même cheminement qu'un filtre échantillon. Il est installé / retiré de son porte-filtre et placé dans le DA 80 en même temps que le filtre

prélevé associé. Nous verrons que nous avons réalisé beaucoup plus de blancs de terrain que ce qui est généralement pratiqué, afin de garantir une excellente qualité des données.

En attendant l'expédition mensuelle vers le laboratoire d'analyse, les échantillons sont conservés à une température négative (au congélateur de préférence ou au moins au freezer d'un réfrigérateur). Les filtres sur leur support sont expédiés au LGGE (procédure organisée et coûts de transport supportés par le laboratoire) par série, une fois par mois. Les expéditions se font en utilisant les boîtes réfrigérées et les blocs gel eutectiques fournis par le LGGE. Les expéditions doivent se faire au plus tard les mercredis suivant le dernier prélèvement afin de garantir une arrivée pendant les jours ouvrables. Le responsable qualité du laboratoire est informé par mail du départ des filtres.

A leur arrivée au LGGE, les filtres sont référencés puis découpés à l'emporte-pièce en sous-échantillons pour :

- une extraction des particules en vue d'une analyse par chromatographie ionique des espèces inorganiques,
- une extraction pour les analyses des sucres par HPLC-PAD,
- une mesure de EC et OC par méthode thermo-optique,
- une extraction pour les analyses par GC-MS de traceurs organiques et par HPLC-Fluorescence pour les HAP,
- une extraction pour la mesure de métaux traces par ICP-MS

### 3.2 Types d'analyses réalisés

Afin de caractériser la composition chimique des aérosols, les analyses effectuées permettent la quantification :

- de la matière carbonée (carbone organique et carbone élémentaire),
- d'espèces ioniques,
- de métaux et éléments en trace,
- d'une large gamme de composés organiques.

Les techniques analytiques employées pour cette caractérisation sont détaillées ci-après.

#### Analyses de la matière carbonée

L'analyse de la matière carbonée (carbone organique (OC) et carbone élémentaire (EC)) est réalisée directement sur un poinçon issu du filtre, à l'aide d'un analyseur thermo-optique « Sunset Laboratory ». Le principe de mesure est basé sur la détection par détecteur FID du CH<sub>4</sub> issue de la combustion puis réduction de la fraction carbonée présente dans l'échantillon. Une fraction d'échantillon (1 ou 1,5 cm<sup>2</sup>) est placée dans un four à quartz et soumise à différents plateaux de température et sous des atmosphères plus ou moins oxydantes. La méthode thermique d'analyse utilisée est la méthode EUSAAR2, avec une correction de pyrolyse à la fois par absorption et par transmission, comme préconisé par le projet de norme CEN 16 243. Une calibration journalière est effectuée.

#### Analyses des espèces ioniques par chromatographie

L'analyse de la fraction ionique des aérosols et des acides organiques légers est réalisée sur la phase aqueuse par chromatographie ionique (modèle Dionex ICS 3000) avec une colonne CS16 pour l'analyse des cations et colonne AS11 HC pour l'analyse des anions. L'analyse des anions permet la quantification des ions **chlorures, nitrate, sulfate. Les concentrations d'oxalate sont aussi accessibles.** L'analyse des cations permet la quantification du **sodium, de l'ammonium, du potassium, du magnésium et du calcium.** La calibration est réalisée



tous les jours à partir de solutions standard certifiées. Le protocole analytique est conforme à la norme CEN 16 269.

### **Analyses des sucres et polyols par HPLC-PAD**

L'analyse de la fraction soluble des sucres et des polyols est réalisée sur la phase aqueuse, par une méthode HPLC avec détection par PAD (Pulsed Amperometric Detection) (modèle Dionex DX500 + ED40) avec des colonnes Metrosep (Carb 1 – Guard + A Supp 15 – 150 + Carb 1 – 150). Cette analyse permet la quantification des saccharides anhydrides (lévoglucosan, mannosan, galactosan) (soit des traceurs de combustion de biomasse) et des polyols (xylitol, arabitol, sorbitol, mannitol) et sucres (glucose), soit des espèces d'origine biogénique. La calibration est réalisée tous les jours à partir de solutions standards.

### **Analyses de métaux et éléments en trace**

Cette action inclut l'ensemble des phases nécessaires à l'analyse d'une liste d'éléments en trace, depuis le poinçonnage des filtres jusqu'à la constitution d'une base de données des résultats de ces analyses. Les analyses sont réalisées dans un laboratoire qui participe à l'exercice d'inter comparaison organisé actuellement par l'Ecole des Mines de Douai, et qui assure les analyses des échantillons issus de sites MERA (dans le cadre du programme CAMERA). Ces analyses sont réalisées par ICP-MS après digestion acide. La liste des éléments mesurés en une seule analyse comprend 33 espèces, incluant : Al , As, Ba , Ca , Cd , Ce , Co , Cr , Cs , Cu , Fe , K , La , Li , Mg , Mn , Mo , Na , Ni , Pb , Pd , Pt , Rb , Sb , Sc , Se , Sn , Sr , Ti , Tl , V , Zn , Zr , soit une liste incluant les 4 métaux réglementés (As, Cd, Ni, Pb).

### **Analyses des traceurs organiques**

La spéciation de la MOP est réalisée par chromatographie gazeuse et détection par spectrométrie de masse (GC Clarus 500 associée à un MS 560 – Perkin Elmer) après extraction solide/liquide filtre/solvants organiques (acétone/dichlorométhane 1:1) à 100°C et 100 bar à l'aide d'un Accelerated Solvent Extractor (ASE 200 – Dionex). L'analyse est faite en deux temps : une fraction est analysée directement et permet la quantification de composés apolaires : 30 n-alcanes et 10 hopanes. Les 15 HAP (dont 13 classés prioritaires par l'US-EPA) sont quant à eux analysés à partir de la même fraction en HPLC-Fluorescence ; une deuxième fraction est analysée après dérivation par le N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA) + TMCS (99:1) et permet la quantification des composés polaires : 3 monosaccharides anhydres dont le lévoglucosan, composé traceur de la combustion de biomasse.

A l'ensemble de ces composés qui constituent les éléments de base de la spéciation organique a été rajoutée la quantification du 6,10,14-triméthyl 2-pentadecanone (abréviation : TMPD) proposé dans la littérature comme indicateur de l'Aérosol organique Secondaire (Shrivastava, 2007).



## 4. Mise en place de l'assurance qualité

En liaison avec le responsable qualité du dispositif MERA, nous avons mis en place une chaîne de traçabilité des prélèvements et des analyses, comparable à celle mise en place pour Particul'Air. En particulier, en sus des « bonnes pratiques » générales d'un laboratoire, elle comprend :

- traçabilité sur les lots de filtres et leur date de nettoyage,
- traçabilité sur les envois et réceptions de filtres,
- traçabilité concernant les opérateurs (terrain et laboratoire),
- traçabilité sur les dates d'analyses, les données brutes, les procédures de calibration et de calcul,
- traçabilité d'éventuels incidents sur la chaîne de collecte et d'analyse,
- sauvegarde dupliquée de ces données.

### 4.1 Mise en place des prélèvements

Les premiers prélèvements sur site ont finalement été effectués le 10 janvier 2011 sur le site de Revin et le 24 janvier 2011 sur le site de Peyrusse-Vieille. Les nombres d'échantillons collectés sur l'ensemble du programme de janvier 2011 à décembre 2013 pour chaque site ainsi que les blancs de filtres réalisés sont présentés sur le Tableau 1 en détaillant chaque type d'analyses.

Le site de Revin comporte un nombre d'échantillons légèrement plus élevé que sur le site de Peyrusse-Vieille du fait que les prélèvements ont commencé deux semaines plus tard et que le site de Revin présente une plus grande variabilité des blancs. De plus, le nombre de blancs analysés pour la caractérisation chimique globale (OC, EC, ions) est important puisque qu'il correspond au nombre d'échantillons collectés. Ce taux est exceptionnellement important pour de tels programmes (par ex, sur Particul'Air nous avons collecté 1 blanc / 7 filtres effectifs), mais permet d'assurer un bon niveau de qualité pour des analyses à très bas niveau sur des sites de type MERA.

En effet, cela permet une bonne évaluation de la qualité des prélèvements, de la conservation, du suivi d'éventuelles contaminations et une très bonne estimation des limites de quantification pour les différentes espèces chimiques étudiées. Pour les spéciations des composantes métallique et organique, le nombre de blancs analysés est légèrement inférieur mais très suffisant pour obtenir une bonne représentativité des limites de quantification tout en limitant le coût en temps et en prix de ce type d'analyse. Ainsi pour la spéciation organique, le nombre de blanc analysés correspondait au nombre d'échantillons jusqu'en mai 2011. Par la suite, un filtre blanc composite a été réalisé à partir des 4 blancs collectés par mois pour chacun des deux sites.

Nombre d'analyses effectuées	OC, EC		Ions		Métaux, éléments en trace		Spéciation organique		Sucres et Polyols	
	Ech.	Blancs	Ech.	Blancs	Ech.	Blancs	Ech.	Blancs	Ech.	Blancs
Revin	173	144	173	144	173	75	127	46	163	34
Peyrusse-Vieille	159	100	159	100	159	72	117	42	149	31

*Tableau 1: Nombres d'échantillons et de blancs analysés pour chaque site.*

## 4.2 Suivi de la qualité des blancs

Afin d'évaluer le poids que représente les contaminations sur les concentrations atmosphériques en composés mesurés dans les échantillons, les concentrations atmosphériques des blancs ont été calculées pour un volume théorique de prélèvement de 720 m<sup>3</sup> (représentant un prélèvement journalier à haut-débit tels que ceux réalisés dans le cadre de ce programme). Ainsi, les concentrations atmosphériques moyennes des échantillons de janvier 2011 à décembre 2013 ont été comparées aux valeurs estimées pour les blancs.

### *Matière carbonée*

La matière carbonée est constituée de deux fractions : la matière organique quantifiée à partir de la mesure du carbone organique et le carbone élémentaire (appelé également carbone suie). Le carbone élémentaire (EC) présent dans l'atmosphère provient d'émissions de combustion. Sa présence dans des blancs de terrain est de manière générale très rare. Dans les conditions auxquelles ont été réalisés les prélèvements, les concentrations en EC mesurées dans les blancs étaient inférieures à la limite de détection de l'appareil qui est de 0,3 µg.cm<sup>-2</sup>.

Le carbone organique provient quant à lui de différentes sources d'émissions à la fois naturelles et anthropiques et des contaminations en OC des échantillons peuvent être possibles, soit par une phase particulaire, soit par une phase gazeuse (par des COV). Les concentrations en OC et EC mesurées dans les blancs de terrain et dans les échantillons montrent que les concentrations dans les blancs de l'ordre de 0,26 et 0,23 µg.m<sup>-3</sup> à Revin et Peyrusse-Vieille, respectivement, sont largement inférieures à ceux des échantillons pour OC et sont presque négligeable pour EC. Par ailleurs, ils ne dépassent pas une dizaine de % (Tableau 2) en moyenne pour OC sur les sites de Revin et Peyrusse-Vieille, respectivement. Sur le site d'Andra-OPE, un autre site de fond rural d'un autre programme, les concentrations mesurées dans les blancs de novembre 2011 à décembre 2013 de l'ordre de 0,32 µg.m<sup>-3</sup> pour OC sont plutôt équivalentes à ceux reportées pour le site de Revin du programme CAMERA. Par ailleurs, à Andra-OPE aussi, les concentrations en OC mesurées dans les blancs sont largement inférieures à ceux mesurées dans les échantillons et ne dépassent les quelques % et sont presque négligeables pour OC. Les contaminations lors des manipulations de filtres sont donc négligeables par rapport aux teneurs mesurées dans les échantillons pour ces deux espèces dans des sites de typologie de fond rural.

% moy blk/moy ech						
Revin	OC	10,34	NO <sub>3</sub>	0,50	Cl	4,48
	EC	0,07	SO <sub>4</sub>	0,66	K	3,06
			NH <sub>4</sub>	0,63	Mg	2,70
Peyrusse-Vieille	OC	10,69	NO <sub>3</sub>	1,08	Cl	7,78
	EC	0,49	SO <sub>4</sub>	0,75	K	4,28
			NH <sub>4</sub>	0,87	Mg	4,94
Andra-OPE	OC	12,78	NO <sub>3</sub>	0,24	Cl	2,91
	EC	0,10	SO <sub>4</sub>	0,47	K	2,19
			NH <sub>4</sub>	0,40	Mg	2,06

**Tableau 2.** % de moyenne des blancs/ moyennes des échantillons pour les espèces carbonées et ioniques à Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE

Par ailleurs, une comparaison des moyennes des blancs de ces 3 sites à fond rural à d'autres sites à fond urbains (Annexe 1) montre que les niveaux des blancs à Peyrusse-Vieille et Revin sont inférieures à ceux mesurées dans le site rural à Andra-OPE et supérieures aux niveaux des blancs mesurées dans les deux sites à fond urbain à Lyon et Bordeaux. Il est à noter que sur le site de Revin, les concentrations moyennes des blancs sont légèrement supérieures à ceux mesurées à Peyrusse-Vieille du fait que sur le site de Revin présente une plus grande variabilité des blancs.

### *Espèces ioniques majeures et mineures*

Pour les espèces ioniques majeures tel que le nitrate (NO<sub>3</sub>), le sulfate (SO<sub>4</sub>) et l'ammonium (NH<sub>4</sub>), les concentrations moyennes mesurées dans les blancs de terrain de janvier 2011 à décembre 2013 et sur les 3 sites ruraux (Peyrusse-Vieille, Revin et Andra-OPE) sont aussi très inférieures par rapport aux niveaux des concentrations mesurés dans les échantillons et ne dépassent les quelques pourcentages (0,22 à 1% de la valeur moyenne mesurée dans les échantillons). La qualité des blancs en espèces ioniques est donc très bonne pour ces types de prélèvements. Il en est de même pour les autres espèces ioniques telles que le Cl, le Ca et le Mg sur ces 3 sites ruraux avec des concentrations moyennes mesurées dans les blancs qui ne dépassent les quelques pourcentages (3 à 8% de la valeur moyenne mesurée dans les échantillons). Par comparaison à d'autres sites ruraux et urbains (Annexe 1), on remarque que les concentrations mesurées dans les blancs pour NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub> et NH<sub>4</sub> sont légèrement supérieures à celles mesurées sur le site de fond rural d'Andra-OPE mais inférieures à celles observées sur le site de fond urbain de Lyon si le SO<sub>4</sub> est exclu. Il est à signaler que les concentrations en SO<sub>4</sub> dans les blancs sont importantes sur le site de Revin (Le site qui présente une plus grande variabilité des blancs) mais plutôt du même ordre de grandeur du site rural d'Andra-OPE. Par conséquent, les résultats montrent qu'il est nécessaire de maintenir un protocole adéquat de stockage et de manipulation des filtres afin d'obtenir une bonne qualité des blancs avec des valeurs mesurées comparables à ceux observées en général dans des sites de type ruraux.

### *Métaux et éléments en trace*

L'analyse des métaux et éléments en trace permet de quantifier une large gamme de composés : 33 espèces sont ainsi mesurées dans les échantillons atmosphériques, la qualité des blancs est très variable pour ces espèces. Les concentrations moyennes mesurées dans les échantillons varient entre 0,1 et 300 ng.m<sup>-3</sup>. Dans ces conditions, les valeurs des blancs peuvent représenter plus de 50% de la valeur de l'échantillon notamment pour les espèces les moins concentrées et les éléments crustaux (Tableau 3) qui leur niveau de fond demeure élevé et possèdent des concentrations plutôt importantes dans les blancs de terrain pour ce type de prélèvement off-line sur filtre.

% moy blk/moy ech							
	Revin	Peyrusse-Vieille	Andra-OPE		Revin	Peyrusse-Vieille	Andra-OPE
<b>Al</b>	67,56	64,18	52,30	<b>Mo</b>	55,99	61,77	51,67
<b>As</b>	14,23	25,41	54,08	<b>Na</b>	20,81	27,52	52,01
<b>Ba</b>	66,99	67,09	52,13	<b>Ni</b>	44,53	17,36	51,48
<b>Ca</b>	31,26	38,54	51,73	<b>Pb</b>	8,19	19,08	51,42
<b>Cd</b>	47,40	71,47	50,26	<b>Pd</b>	24,41	26,63	50,49

<b>Ce</b>	66,17	68,74	51,32	<b>Pt</b>	46,04	100,00	54,93
<b>Co</b>	45,93	47,94	51,12	<b>Rb</b>	15,92	28,52	51,19
<b>Cr</b>	57,83	29,90	51,30	<b>Sb</b>	9,28	16,60	52,55
<b>Cs</b>	5,91	2,20	62,85	<b>Sc</b>	9,67	4,24	51,02
<b>Cu</b>	29,79	45,81	51,22	<b>Se</b>	8,06	17,70	51,64
<b>Fe</b>	36,27	6,43	51,45	<b>Sn</b>	15,33	30,24	51,25
<b>K</b>	60,32	47,92	52,43	<b>Sr</b>	66,34	72,67	51,51
<b>La</b>	65,06	73,13	51,28	<b>Ti</b>	43,58	51,31	51,32
<b>Li</b>	25,74	40,65	53,44	<b>Tl</b>	7,78	14,89	60,84
<b>Mg</b>	56,24	8,35	51,82	<b>V</b>	5,04	7,06	51,19
<b>Mn</b>	35,13	56,63	51,34	<b>Zn</b>	15,95	36,08	51,25
				<b>Zr</b>	65,05	72,05	51,46

**Tableau 3.** % de moyenne des blancs/ moyennes des échantillons pour les métaux à Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE.

Les concentrations mesurées dans les blancs et les échantillons à Revin et à Peyrusse-Vieille montrent des contaminations fortes pour certaines espèces crustales tel que l'Al et le Ba et pour certaines espèces les moins concentrées telles que le Ce et le Zr. Par ailleurs, une comparaison des valeurs des blancs mesurées à Peyrusse-Vieille et Revin à un autre site rural tel que le site d'Andra-OPE et un autre site à fond urbain tel que à Lyon (Annexe 1) pour Al, Fe, Mg et Mo et pour les polluants règlementés aussi (As, Pb, Cd et Ni) montre des valeurs mesurées dans les blancs plutôt équivalentes entre ces sites. Cette observation indique que les protocoles de stockage et manipulation des filtres sont acceptables et que ces contaminations sont dues à la présence de ces espèces en général dans les blancs de terrain pour ce type de prélèvement off-line.

### **Composés organiques**

Les espèces organiques quantifiées sont à des concentrations relativement faibles dans l'aérosol atmosphérique sur ces deux sites ruraux. Les concentrations individuelles de ces espèces n'excèdent pas rarement 80 ng/m<sup>3</sup>. Dans ces conditions et comme certains métaux et éléments en trace, les valeurs des blancs peuvent représenter plus de 100% de la valeur de l'échantillon notamment pour les espèces les moins concentrées. De plus, certaines de ces espèces sont soumises à des variabilités saisonnières relativement importante. C'est particulièrement le cas des HAP qui présentent des concentrations évoluant sur plusieurs ordres de grandeurs au cours d'une année. Il résulte de ces comportements des variabilités qui peuvent être importantes suivant les composés dans la contamination des blancs.

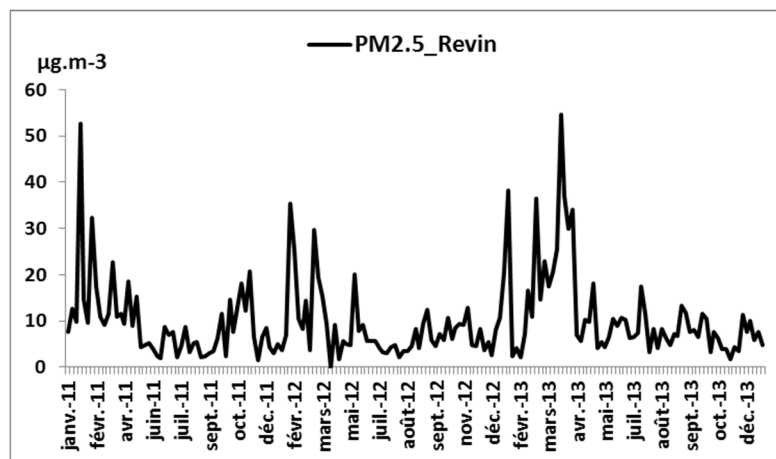
## **5. Concentrations atmosphériques mesurées sur les deux sites**

### **5.1 Mesures des PM<sub>2.5</sub>**

Les concentrations en PM<sub>2.5</sub> reconstruites sur les deux sites Revin et Peyrusse-Vieille ont été calculées de janvier 2011 à décembre 2013. Pour estimer les concentrations en PM<sub>2.5</sub> sur ces deux sites ruraux, la formule ci-dessous a été appliquée :

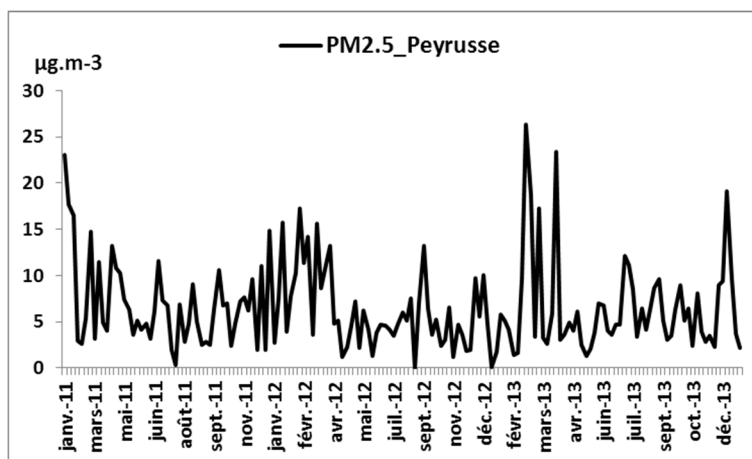
$$[PM_{2.5}] = [OC*1,75] + [EC] + [nss-sulfate] + [nitrate] + [ammonium] + [3*Na] + [10*Ca].$$

Cette même formule a été utilisée lors d'une étude de catégorisation des sources à Lens en France (Waked et al., 2014) et a donné un coefficient de détermination ( $R^2 = 0.97$ ) entre les PM mesurées et les PM reconstruits. Les *[nss-sulfate]* sont calculées à partir des *[ss-sulfate]* qui correspondent aux sulfates liés aux sels de mers et sont calculées à partir d'un ratio entre le Na et les *[ss-sulfate]* égal à 0.252 (Seinfeld et Pandis, 2006). Les *[nss-sulfate]* sont calculées par la suite en déduisant la valeur des *[ss-sulfate]* de la valeur totale du sulfate mesuré. La concentration moyenne entre janvier 2011 et décembre 2013 à Revin est de  $9,97 \mu\text{g.m}^{-3}$  ne dépassant pas la valeur moyenne annuelle de  $10 \mu\text{g.m}^{-3}$  recommandée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS ; WHO, 2006) ni la valeur cible de  $25 \mu\text{g.m}^{-3}$  fixé par l'union Européenne par la directive « 2008/50/CE ». Par ailleurs, les valeurs moyennes annuelles montrent des variations des concentrations en  $PM_{2.5}$  avec  $9,90 \mu\text{g.m}^{-3}$  en 2011,  $8,10 \mu\text{g.m}^{-3}$  en 2012 et  $11,44 \mu\text{g.m}^{-3}$  en 2013. Les séries temporelles de Revin présentés sur la Figure 13 montrent des épisodes de pollution avec des concentrations en  $PM_{2.5}$  dépassant la valeur moyenne journalière de  $25 \mu\text{g.m}^{-3}$  recommandé par l'OMS et pour 2 fois en 2011, en janvier et en février, 3 fois en 2012, en janvier, en février et en mars et 7 fois en 2013, une fois en janvier, une fois en février et 5 fois en mars et avril. L'occurrence des épisodes de dépassement en janvier et février pour 3 années consécutives est une indication d'épisodes de combustion du bois pour le chauffage en hiver. Cette hypothèse pourra être confirmée par la suite par le moyen de traceurs et ratio spécifiques à la combustion de la biomasse pour le chauffage, spécialement dans la région d'Ardenne. Par ailleurs, les dépassements observés durant le mois de mars en 2013 peuvent aussi être liés à la combustion de la biomasse et aux activités agricoles qui augmentent durant cette période et dans cette région de l'Europe (Dall'Osto et al., 2009).



**Figure 13.** Evolutions temporelles des concentrations journalières reconstruites en  $PM_{2.5}$  (en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) de 2011 à 2013 sur le site de Revin.

Sur le site de Peyrusse-Vieille situé plutôt au sud de la France, la concentration moyenne des  $PM_{2.5}$  reconstruits aussi pour la même période (Janvier 2011 à décembre 2013) est de  $6,51 \mu\text{g.m}^{-3}$  largement inférieure à la valeur moyenne de  $10 \mu\text{g.m}^{-3}$  recommandée par l'OMS. Les valeurs moyennes annuelles à Peyrusse-Vieille de  $7,01 \mu\text{g.m}^{-3}$  en 2011,  $6,20 \mu\text{g.m}^{-3}$  en 2012 et  $6,38 \mu\text{g.m}^{-3}$  en 2013 ne montrent pas des variations significatives. Par ailleurs, il est à noter un dépassement de la valeur journalière de  $25 \mu\text{g.m}^{-3}$  recommandée par l'OMS en février 2013. Les concentrations plus élevées en 2013 à Revin et à Peyrusse-Vieille de janvier à avril peuvent aussi indiquer la présence d'un épisode spécifique lié à des sources de pollution locales ou bien régionales.



**Figure 14.** Evolutions temporelles des concentrations journalières reconstruites en  $PM_{2.5}$  (en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) de 2011 à 2013 sur le site de Peyrusse-Vieille.

Sur d'autres sites de fond ruraux tel que le site d'Andra de l'OPE (Observatoire Perenne de l'Environnement) qui se situe au Nord-Est de la France ou des mesures de  $PM_{2.5}$  sont effectuées de novembre 2011 à décembre 2013, la valeur moyenne des  $PM_{2.5}$  reconstruite est de l'ordre de  $10,88 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Cette valeur se trouve comparable à la valeur de  $9,97 \mu\text{g.m}^{-3}$  reportée à Revin et largement supérieure à la valeur de  $6,51 \mu\text{g.m}^{-3}$  estimée à Peyrusse-Vieille. Par ailleurs, la localisation géographique du site d'Andra-OPE à 154 km Sud-Est de Revin et à 704 km Nord-Est de Peyrusse-Vieille suggère que les sources de pollution à Andra-OPE sont plus proches de celles de Revin et non de Peyrusse-Vieille. La variation annuelle des concentrations moyenne en  $PM_{2.5}$  entre 2012 de  $10,26 \mu\text{g.m}^{-3}$  et 2013 de  $11,69 \mu\text{g.m}^{-3}$  semblable à celle du site de Revin indique aussi l'occurrence d'un épisode de pollution dans la région de Nord-Est de la France. De plus, les dépassements de la valeur journalière de  $25 \mu\text{g.m}^{-3}$  des  $PM_{2.5}$  recommandée par l'OMS sur le site d'Andra-OPE ont eu lieu durant l'hiver 2012 et l'hiver 2013 de façon comparable au site de Revin.

Au sein du programme Particul'Air qui a été effectué sur 9 sites ruraux en France métropolitaine de Mars 2009 à Février 2010, les valeurs moyennes quasi annuelles mesurées des  $PM_{2.5}$  à la Coulonche ( $11 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) au Nord-Ouest de la France, les Martyres de Veyres ( $13 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) et Verneuil ( $14 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) au centre de la France sont plutôt comparables à ceux reportées à Revin et à Andra-OPE, alors que les valeurs moyennes mesurées dans le cadre du même programme Particul'Air sur le site de Maiches ( $19 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) à l'Est de la France et Sarzeau ( $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) au Nord-Ouest de la France sont plutôt plus élevées. Par ailleurs, il est à noter que les valeurs estimées de  $PM_{2.5}$  sur le site de Peyrusse-Vieille dans le cadre de ce programme CAMERA sont faibles et inférieures à celles mesurées dans plusieurs sites à fond ruraux en France. Cependant, ces valeurs moyennes de  $PM_{2.5}$  se trouvent dans la marge de ( $3-35 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) reportée pour l'Europe (Putaud et al., 2010).

## 5.2 Composition chimique globale

La composition chimique globale des PM peut être divisée en trois grandes composantes : la matière carbonée, les espèces ioniques, et une composante métallique et éléments en trace, ces trois fractions permettant de réaliser un bilan chimique global des PM. Les concentrations présentées sont donc calculées en retranchant les valeurs des blancs de

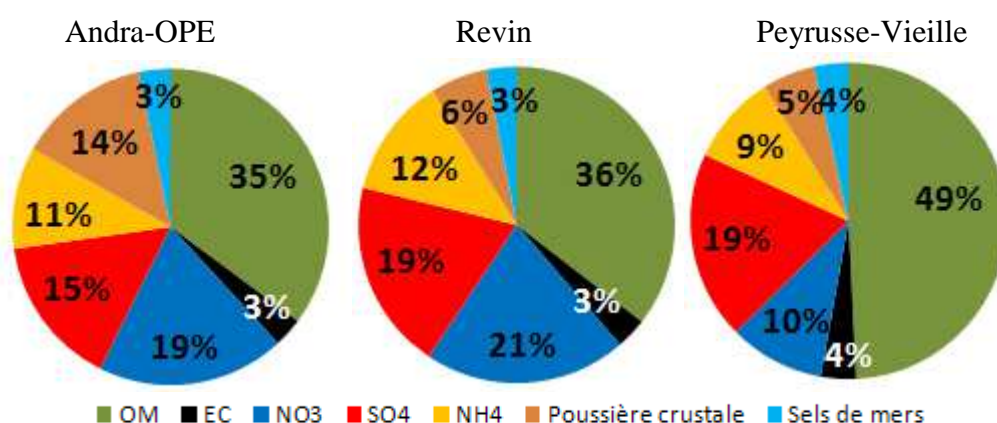
terrain, comme discuté ci-dessus. La composition chimique globale des PM<sub>2.5</sub> est ainsi reconstruite en utilisant la formule suivante:

$$[PM_{2.5}] = [OC * 1,75] + [EC] + [nss-sulfate] + [nitrate] + [ammonium] + 3*[Na] + 10*[Ca],$$

avec  $[nss-sulfate] = [SO_4] - 0,252*[Na]$ , et la matière organique (OM) = 1,75 \* OC pour tenir compte d'un fort vieillissement sur ces sites ruraux. Cette reconstruction moyenne pour les 3 sites ruraux est présentée sur la Figure 15.

Les composés majeurs des PM<sub>2.5</sub> identifiés sont, très traditionnellement, la matière organique (OM), les sulfates et les nitrates. Ces 3 espèces majoritaires représentent des contributions aux PM<sub>2.5</sub> qui varient de 69 à 78%.

On notera finalement une contribution importante de l'OM sur le site de Peyrusse-Vieille situé au Sud de la France. En revanche, le taux des nitrates est plus important dans les deux sites de Revin et Peyrusse-Vieille situés plutôt dans le Centre et le Nord de la France. Ces sites peuvent être plus influencés par les activités agricoles de la région. Les contributions marines sont en moyennes similaires sur les 3 sites et assez faibles dans cette gamme de taille de PM, alors que la composante crustale apporte quand même une fraction massique non négligeable, particulièrement pour le site d'Andra-OPE.



**Figure 15.** Bilan de masse des PM<sub>2.5</sub> sur les 3 sites ruraux en 2012 et 2013, respectivement.

La variation annuelle des espèces chimiques présentes dans les PM<sub>2.5</sub> et pour les 3 sites à fond ruraux de cette étude sont présentés dans le Tableau 6. Il est à signaler que les mesures à Andra-OPE en 2011 couvrent uniquement les mois de novembre et décembre et donc ne seront pas incluses dans l'interprétation des résultats. Les résultats montrent à Revin des concentrations plutôt importantes en 2013 pour les espèces secondaires tel que le sulfate, le nitrate et l'ammonium. En revanche, l'année 2012 se caractérise par des concentrations minimales pour ces espèces et également pour la matière organique représenté par OC et l'oxalate. Les ratios 2012/2013 varient de 0,58 à 0,61 pour ces espèces secondaires. L'année 2011 se caractérise plutôt par des concentrations importantes en Cl et Ca.



Site	Année	OC	EC	MSA	Cl	NO3	SO4	Oxalate
Revin	2011	2288.3	371.0	N.A	149.1	2133.0	1925.2	81.4
	2012	1805.8	310.6	29.3	35.7	1536.7	1520.0	42.4
	2013	2167.2	308.4	37.0	74.8	2610.4	2508.0	71.6
Peyrusse-Vieille	2011	2161.3	297.2	N.A	49.0	633.7	1400.8	73.9
	2012	1860.3	240.1	25.0	40.3	582.2	1224.1	52.3
	2013	1694.9	197.1	31.8	44.2	743.1	1324.9	60.7
Andra-OPE	2011	2374.8	610.1	N.A	53.1	1268.8	853.2	62.8
	2012	2128.9	330.5	22.4	52.1	2332.8	1560.4	76.7
	2013	2258.9	286.3	32.7	49.6	2078.0	1982.5	82.6
		<b>Na</b>	<b>NH4</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Arabitol</b>	<b>Levo</b>
Revin	2011	94.1	1133.4	60.3	15.1	82.6	1.8	65.9
	2012	94.1	971.8	48.3	10.5	50.2	3.2	84.9
	2013	122.7	1601.0	78.7	15.4	53.5	3.4	92.8
Peyrusse-Vieille	2011	82.1	567.5	59.6	12.5	33.2	2.9	48.9
	2012	84.9	595.3	63.4	8.9	21.2	3.5	118.1
	2013	73.0	683.4	59.5	9.2	50.6	3.2	122.1
Andra-OPE	2011	112.5	877.3	119.4	23.6	83.5	3.3	199.5
	2012	116.1	1095.9	62.6	13.1	140.1	8.8	88.5
	2013	122.6	1224.0	65.5	16.9	165.8	10.2	89.8
		$\Sigma$ Métaux	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Mo</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Zn</b>
Revin	2011	386.9	143.2	88.0	10.5	5.2	0.6	32.2
	2012	414.6	248.9	129.6	21.7	4.9	0.8	23.0
	2013	514.2	193.1	231.1	73.4	8.5	0.5	26.0
Peyrusse-Vieille	2011	398.9	156.7	1244.4	12.8	6.6	0.7	9.5
	2012	375.9	410.3	712.5	31.1	5.3	0.5	36.1
	2013	98.9	<LQ	55.1	<LQ	6.6	0.5	12.8
Andra-OPE	2011	567.4	<LQ	406.8	<LQ	17.1	0.3	79.5
	2012	755.2	789.8	427.1	<LQ	14.7	0.6	42.3
	2013	669.0	229.3	194.2	32.0	10.7	0.4	29.0

**Tableau 6:** Concentrations moyennes (en ng.m<sup>-3</sup>) des espèces chimiques mesurées sur les 3 sites ruraux en 2011, 2012 et 2013.

Sur le site de Peyrusse-Vieille, pas d'évolutions annuelles importantes pour la majorité des espèces ont été observées à part pour le Levoglucosan (un traceur de la combustion de la biomasse) avec des concentrations plus importantes en 2012 et 2013 par rapport à l'année 2011. Sur le site d'Andra-OPE, l'année 2013 se caractérise plutôt par des teneurs en sulfate plus importantes et des teneurs de quelques espèces crustales tel que l'Al et le Fe beaucoup moins élevées. Cependant, il est à signaler que pour ces espèces les teneurs plus basses en 2013 peuvent être dues à des contaminations en blancs de terrain plus élevées.

### 5.2.1 Matière carbonée

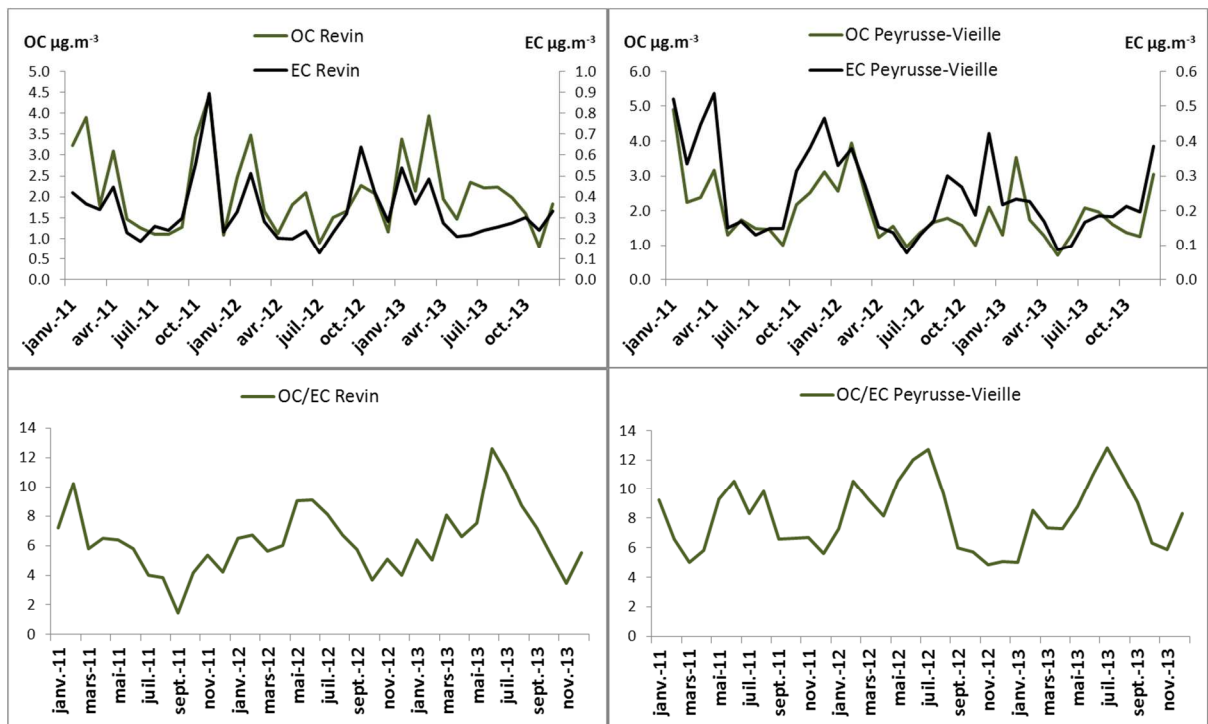
La matière carbonée est constituée d'une fraction organique (OM) et d'une fraction élémentaire appelée également carbone suie (EC). La Matière Organique Particulaire (MOP) représente une fraction importante des aérosols : de 10 à 70% de la masse de PM (Turpin et

al., 2000). Elle est émise par différentes sources à la fois naturelles et anthropiques. Le carbone élémentaire est quant à lui émis lors de combustions. La concentration en matière organique (OM) est déterminée à partir de la mesure du carbone organique (OC) à laquelle est appliqué un facteur correctif prenant en compte les atomes autres que le carbone formant la matière organique (en particulier l'oxygène). Ce facteur correctif est classiquement de 2,2 pour la combustion de bois et de 1,2 pour les émissions véhiculaires (Turpin and Lim, 2001).

Pour la matière carbonée ne provenant pas exclusivement d'une de ces deux sources spécifiques, tel que c'est généralement le cas pour une atmosphère de fond rural ou urbain, un facteur médian de 1,4 est utilisé en période printanière et estivale (mars à septembre). En périodes automnale et hivernale (octobre à février), lorsque les émissions dues à la combustion du bois sont plus importantes, le facteur utilisé est alors de 1,7. De plus, les ratios entre le carbone élémentaire et le carbone organique (EC/OC) contenus dans les PM sont différents selon les sources d'émissions. En particulier, la combustion du bois émet en grande proportion de l'OC alors que les émissions véhiculaires émettent majoritairement de l'EC. Ainsi, le ratio EC/OC est de 0,04 pour les émissions de combustion du bois (Fine et al., 2004) et 1,89 pour les émissions véhiculaires (El Haddad et al., 2009). Cependant, ces ratios à la source sont fortement modifiés pour des atmosphères de fond, ou l'on peut observer des augmentations importantes d'OM liées à la formation d'AOS.

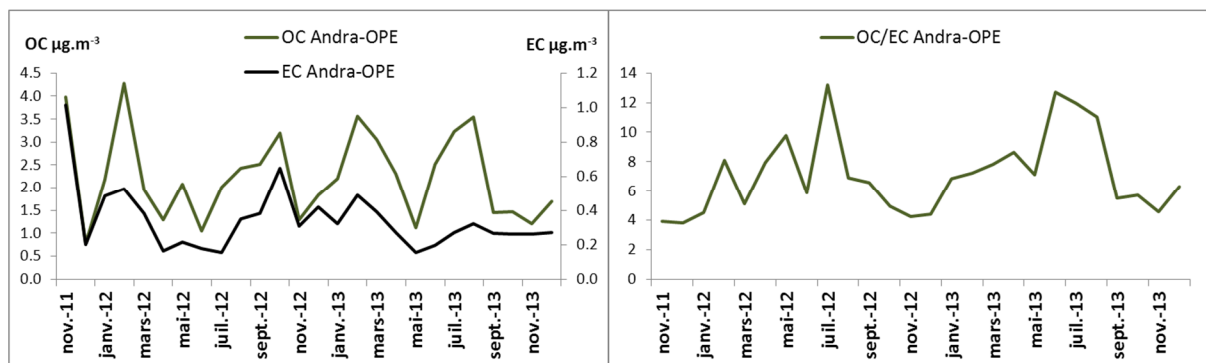
Sur le site de Revin, les concentrations moyennes mesurées pour le carbone organique (OC) et le carbone élémentaire (EC) entre janvier 2011 et décembre 2013 sont égales à 2,08 et 0,33  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , respectivement. Des variations annuelles significatives n'ont pas été remarquées pour EC avec des valeurs moyennes de 0,37  $\mu\text{g.m}^{-3}$  en 2011, 0,31  $\mu\text{g.m}^{-3}$  en 2012 et 0,31  $\mu\text{g.m}^{-3}$  en 2013. Quant à l'OC, des variations annuelles peuvent être observées avec une diminution de ces concentrations moyennes en 2012 (1,81  $\mu\text{g.m}^{-3}$  d'OC) par comparaison à une valeur moyenne de 2,29  $\mu\text{g.m}^{-3}$  en 2011 et une valeur de 2,17  $\mu\text{g.m}^{-3}$  en 2013. Cette évolution annuelle des concentrations d'OC suit celle des  $\text{PM}_{2.5}$  ce qui indique que cette espèce impacte largement les PM. Pour le ratio OC/EC, il est de 6,33 entre Janvier 2011 et Décembre 2013. Ce ratio atteint un maximum de 6,95 en 2013 et un minimum de 5,81 en 2012, alors qu'en 2011 la valeur moyenne de ce ratio était de l'ordre de 6,17.

Sur le site de Peyrusse-Vieille, les concentrations moyennes mesurées pour le carbone organique (OC) et le carbone élémentaire (EC) entre janvier 2011 et décembre 2013 sont égales à 1,90 et 0,24  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , respectivement. Des variations annuelles ont été observées pour EC avec des valeurs moyennes de 0,30  $\mu\text{g.m}^{-3}$  en 2011, 0,24  $\mu\text{g.m}^{-3}$  en 2012 et 0,20  $\mu\text{g.m}^{-3}$  en 2013. Pour OC, des évolutions annuelles similaires ont aussi été observées avec des concentrations moyennes annuelles maximales en 2011 de 2,16  $\mu\text{g.m}^{-3}$  et des concentrations moyennes annuelles minimales de 1,69  $\mu\text{g.m}^{-3}$  en 2013. En 2012, les concentrations moyennes annuelles enregistrées pour OC étaient de l'ordre de 1,86  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . Pour le ratio de OC/EC moyen à Peyrusse-Vieille, il est de l'ordre de 8,15 supérieur à celui enregistré sur le site de Revin. Une valeur moyenne annuelle minimale de 7,49 pour ce ratio a été atteinte en 2011 alors que des valeurs plutôt équivalentes de l'ordre de 8,42 et 8,49 ont été enregistrées en 2012 et 2013, respectivement. Les séries temporelles (Figure 15) sur les deux sites du programme CAMERA (Revin et Peyrusse-Vieille) montrent des concentrations importantes en OC et EC durant les saisons d'hiver ce qui indique une influence de la combustion de la biomasse sur ces sites ruraux en hiver. L'EC évolue de façon synchrone avec l'OC à Peyrusse-Vieille et Revin et durant les 3 épisodes hivernaux ce qui indique que ces épisodes sont plutôt influencés par des sources locales et primaires.



**Figure 15.** Evolutions temporelles des concentrations mensuelles en OC et EC (en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) et du ratio OC/EC de 2011 à 2013 sur les sites de Revin et Peyrusse-Vieille.

Quant au ratio OC/EC, ses valeurs augmentent significativement sur le site de Peyrusse-Vieille durant les 3 saisons d'été de 2011 à 2013 ce qui indique une influence de sources d'origines secondaires tel que les Aérosols Organiques Secondaires (AOS) et les Aérosols Inorganiques Secondaires (AIS). Sur le site de Revin, les valeurs du ratio OC/EC augmentent significativement plutôt durant l'été 2013 et pas durant l'été 2011 et l'été 2012 ce qui indique que les deux sites sont influencés par des sources non-locales voir régionales qui peuvent être différentes. Sur le site d'Andra-OPE, les concentrations moyennes mesurées pour le carbone organique (OC) et le carbone élémentaire (EC) entre novembre 2011 et décembre 2013 sont égales à 2,22 et 0,33  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , respectivement et se trouvent très comparables à ceux mesurées sur le site de Revin. Les variations annuelles à Andra-OPE ne sont pas significatives avec des concentrations de l'ordre de 2,13  $\mu\text{g.m}^{-3}$  en 2012 et 2,26  $\mu\text{g.m}^{-3}$  en 2013, respectivement pour OC et des concentrations de l'ordre de 0,33  $\mu\text{g.m}^{-3}$  en 2012 et 0,29  $\mu\text{g.m}^{-3}$  en 2013, respectivement pour EC. Le ratio OC/EC a enregistré une valeur moyenne de 7,00 sur le site d'Andra-OPE comparable à la valeur de 6,33 enregistré à Revin et inférieure à la valeur de 8,15 de Peyrusse-Vieille.

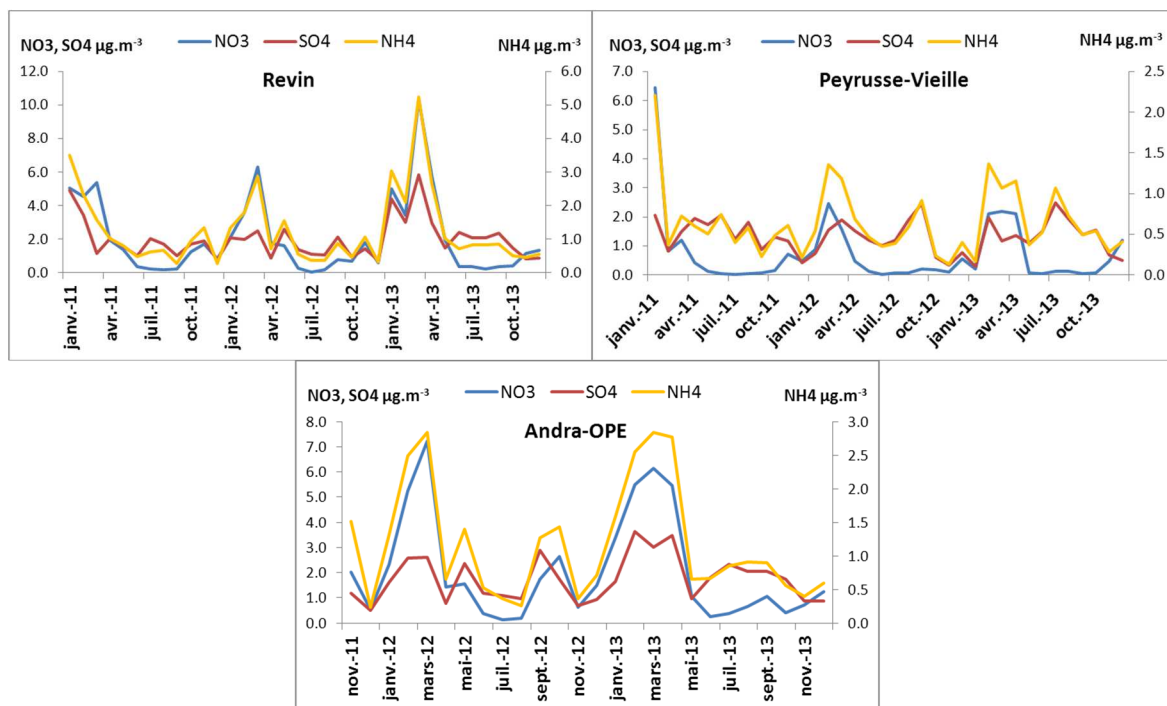


**Figure 16.** Evolutions temporelles des concentrations mensuelles en OC et EC (en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et du ratio OC/EC de 2011 à 2013 sur le site d'Andra.

Les évolutions temporelles sur les sites d'Andra-OPE (Figure 16) montrent aussi comme à Peyrusse-Vieille et Revin des cycles annuels bien marqués avec des concentrations maximales durant les saisons hivernales de 2011/2012 et 2012/2013. Durant l'hiver, les évolutions temporelles d'OC et EC sont plutôt synchrones alors que durant les saisons estivales (été 2012 et été 2013), une augmentation significative des concentrations en OC a été signalée alors que les concentrations d'EC étaient plutôt basses ce qui indique que la part d'OC formée durant l'été peut être liée à des processus secondaires. Par ailleurs, durant ces saisons estivales, le ratio OC/EC a atteint son maximum ce qui indique une influence nette des sources secondaires tel que les Aérosols Organiques Secondaires (AOS). Ces mêmes évolutions du ratio OC/EC ont aussi été aperçues sur les deux sites de Revin et Peyrusse-Vieille ce qui indique une influence possible de sources plutôt non-locales.

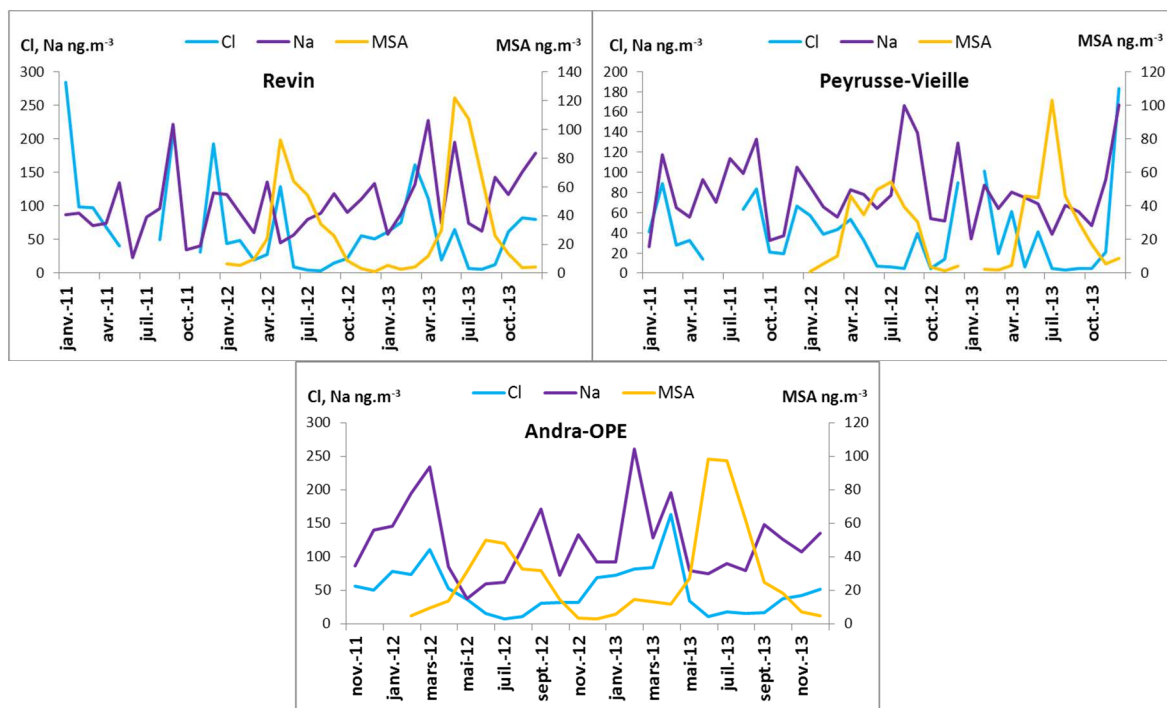
### 5.2.1 Espèces ioniques

Il en est de même pour les trois ions majoritaires ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NH}_4^+$ ) qui avec les espèces carbonées constituent la partie majeure des PM mesurées. Leurs concentrations moyennes mesurées montrent des valeurs plutôt comparables à Revin et Andra-OPE et des concentrations plutôt plus basses sur le site de Peyrusse-Vieille. Les évolutions annuelles à Revin montrent un maxima en 2013 pour ces 3 espèces et un minima durant l'année 2012. Sur le site de Peyrusse-Vieille, les maxima pour le nitrate et l'ammonium ont été observés aussi durant l'année 2013 tandis que leurs concentrations en 2011 et 2012 étaient plutôt équivalentes. Pour le sulfate, pas de variations annuelles importantes ont été observées. En revanche et sur le site d'Andra-OPE, des évolutions annuelles avec des maxima ont été observés et pour ces 3 espèces durant l'année 2013 de façon comparable à Revin. Les évolutions temporelles de ces 3 espèces et sur les 3 sites ruraux montrent plutôt des cycles annuels bien marqués avec des concentrations plus élevées entre février et avril. Par ailleurs, il est à signaler que ces évolutions saisonnières marquées sont moins perçues sur le site de Peyrusse-Vieille que sur les deux sites de Revin et d'Andra-OPE. Cette évolution de ces concentrations de ces espèces durant le printemps peut être liée à la présence d'épisodes d'origine non-locale comme les poussières crustales du fait que ces espèces sont issus de processus d'origines secondaires et de l'activité agricole qui augmente significativement durant cette saison dans la région d'Europe centrale. Certes, les coefficients de détermination de février à avril 2013 montrent que durant cette période, le nitrate est plutôt plus associé à l'ammonium que le sulfate avec des  $R^2$  de 0,95 à Peyrusse-Vieille, 0,92 à Revin et 0,90 à Andra-OPE par comparaison à des corrélations entre le sulfate et l'ammonium de 0,67, 0,83 et 0,84 à Peyrusse-Vieille, Revin et Andra-OPE, respectivement. Ce résultat indique une possibilité d'influence des activités agricoles sur les évolutions de ces espèces durant la saison du printemps.



**Figure 17.** Evolutions temporelles des concentrations journalières en  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NH}_4^+$  (en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) de 2011 à 2013 sur les sites de Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE.

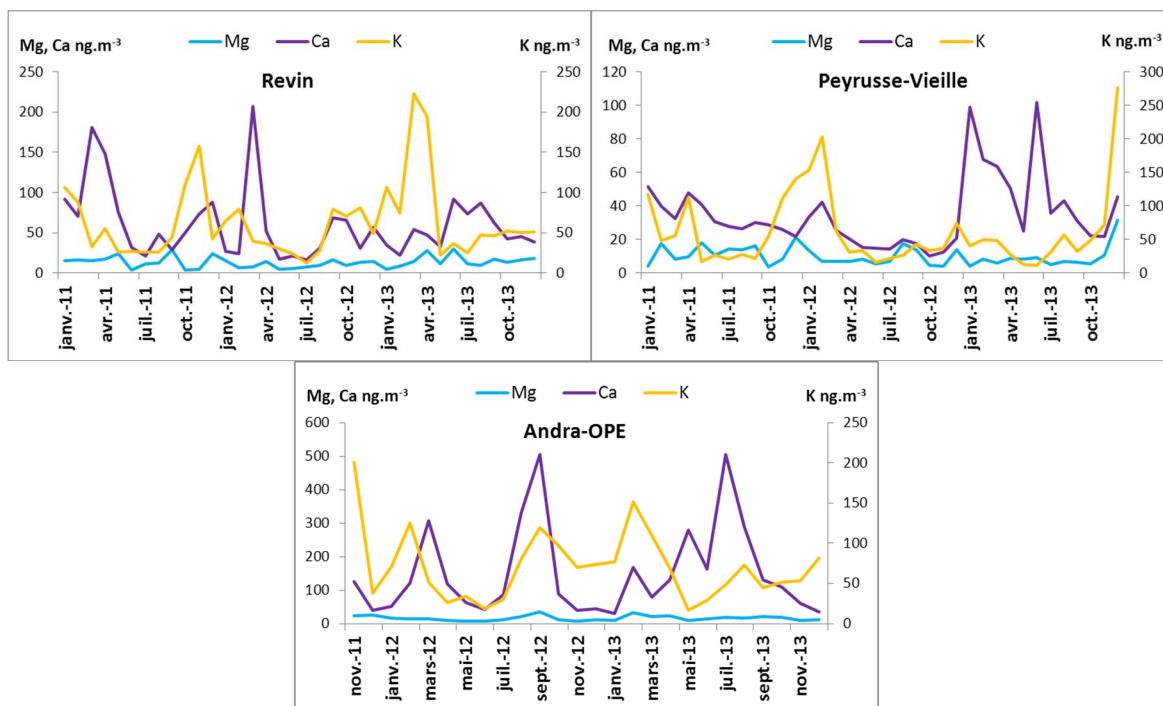
Les autres espèces ioniques telles que le Cl, le Na et le MSA (Acide Methane Sulfonique) qui sont des marqueurs d'épisodes marins (Cl et Na sont liés à des épisodes de sels marins alors que le MSA est liée à des épisodes marins non liés à des sels), leurs évolutions temporelles sur les 3 sites (Peyrusse-Vieille, Revin et Andra-OPE) sont présentées sur la figure 18. Les concentrations moyennes mesurées en Cl sont plutôt équivalentes à Andra-OPE ( $51 \text{ ng.m}^{-3}$ ) et à Peyrusse-Vieille ( $44 \text{ ng.m}^{-3}$ ) alors que à Revin, les valeurs moyennes mesurées sont plus importantes ( $72 \text{ ng.m}^{-3}$ ). En revanche et pour le Na, les valeurs moyennes mesurées sont équivalentes à Andra-OPE et Revin alors que à Peyrusse-Vieille, les valeurs sont moins élevées. Pour le MSA, les valeurs moyennes mesurées sont plutôt comparables à Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE et ils sont de l'ordre de  $30 \text{ ng.m}^{-3}$ . Les évolutions temporelles pour ces espèces montrent que pour le MSA qui peut être issu du DMS (diméthyle sulfide) émis par les algues marines atteint son maxima durant l'été entre mai et septembre et sur les 3 sites de mesures. Par ailleurs, en 2013, les concentrations mesurées en MSA étaient plus importantes que celles mesurées en 2012 et sur les 3 sites. En effet, les concentrations observées en MSA ont augmenté d'un facteur de 1,5 à Andra-OPE, 1,3 à Peyrusse-Vieille et 1,3 à Revin ce qui montre que l'année 2013 était plus influencée par les épisodes biogéniques marins. Pour le Cl et Na, les évolutions de leurs concentrations sont observées plutôt durant l'hiver, début du printemps de novembre à mars en accordance avec les épisodes de sels de mers qui ont lieu durant ces saisons, tout en signalant que le Na peut aussi provenir des épisodes de poussières minérales qui ont lieu généralement en printemps et en été. A Andra-OPE et à Peyrusse-Vieille, pas de variations annuelles remarquables ont été observées pour Cl et Na. En revanche et à Revin, les concentrations en Cl en 2013 ont augmenté d'un facteur de 2,07 et ceux de Na d'un facteur de 1,3.



**Figure 18.** Evolutions temporelles des concentrations mensuelles en Cl, Na et MSA (en  $\text{ng.m}^{-3}$ ) de 2011 à 2013 sur les sites de Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE.

Les espèces ioniques tel que le Mg et le Ca (figure 19) qui sont liées plutôt à des épisodes de poussières minérales mais aussi à des épisodes de sels de mers, leurs concentrations ont augmenté significativement et sur les 3 sites durant l'été 2013, en particulier pour le Ca. Par ailleurs, à Andra-OPE et Revin, une augmentation significative des concentrations en Ca a été observée courant mars-avril 2012 durant la saison de printemps ou des épisodes de poussières minérale ont lieu en général. Sur le site de Peyrusse-Vieille, une augmentation significative des concentrations en Ca a été observée durant l'hiver 2013 de façon plutôt comparable à l'évolution des concentrations en Cl et Na ce qui indique une influence possible des épisodes de sels de mers durant cette période. Pour le K, un traceur de la combustion de la biomasse mais peut être aussi émis par de nombreuses autres sources, il présente une évolution saisonnière avec des maxima en hiver et des minima en été. Cette évolution saisonnière est observée sur les 3 sites de façon comparable. Ces évolutions pourront être comparées à celles observées pour le lévoglucosan qui est un traceur univoque de la combustion de la biomasse. Par ailleurs, sur le site de Revin, une évolution significative des concentrations du K a été perçue durant les mois de mars et avril 2013 ce qui témoigne une influence de sources plutôt différentes telles que les épisodes de poussières minérales et les activités agricoles.



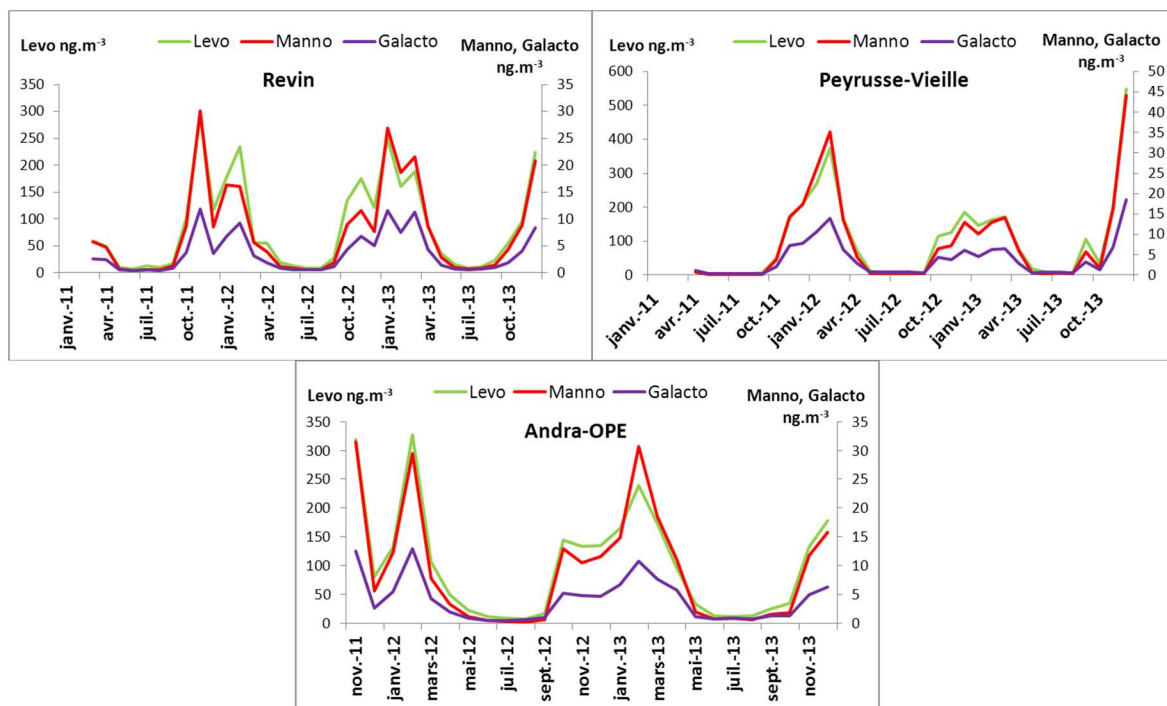


**Figure 19.** Evolutions temporelles des concentrations mensuelles en Mg, Ca et Na (en  $\text{ng.m}^{-3}$ ) de 2011 à 2013 sur les sites de Revin, Peyrusse et Andra

### 5.2.3 Sucres et polyols

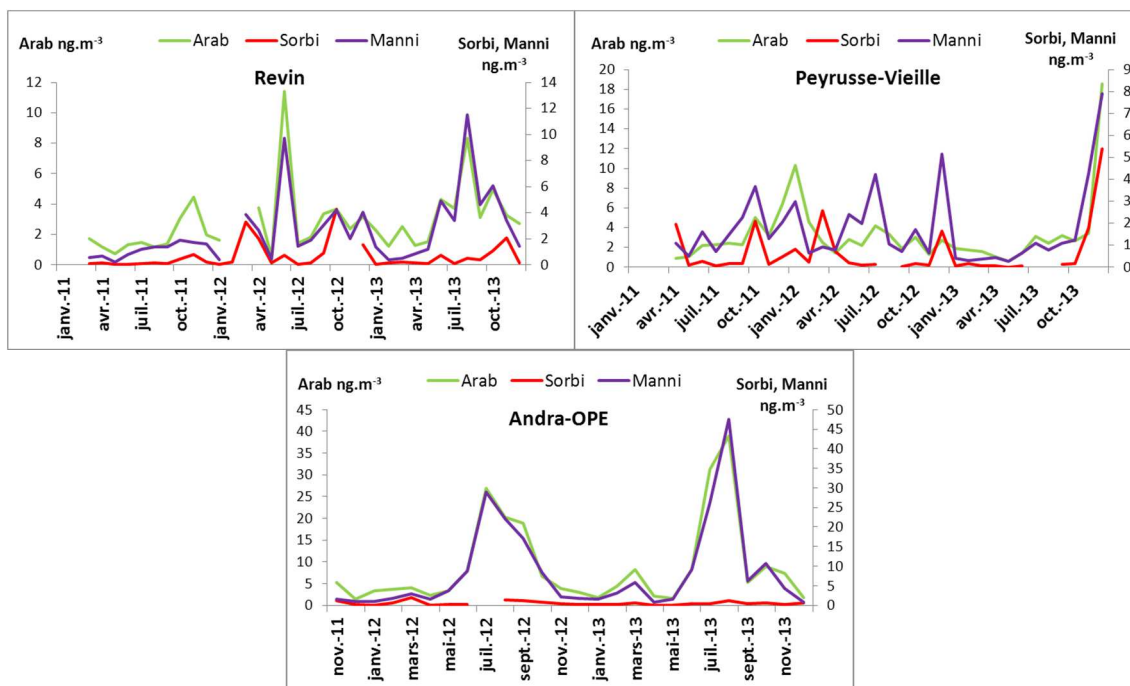
Les sucres (Lévoglucosan, mannosan et galactosan) mesurés par HPLC/PAD et qui sont des traceurs de la combustion de la biomasse sont présentés sur la figure 20. Leurs évolutions temporelles montrent des variations saisonnières bien marquées avec des maxima atteints durant les saisons d’hivers de façon synchrone et sur les 3 sites de mesures. Les bons coefficients de corrélations R de ces 3 espèces et sur les 3 sites qui dépassent 0,85 indiquent que ces 3 espèces proviennent d’une même source. Pour ces 3 espèces, pas de variations annuelles remarquables ont été observées à Revin et Andra-OPE. Par ailleurs, et sur le site de Peyrusse-Vieille, les concentrations mesurées pour ces espèces étaient plus importantes en 2013 par comparaison aux concentrations observées en 2012. Durant ces hivers, les ratios OC/Levoglucosan qui varient dans la marge de 8-13 et sur les 3 sites sont typiques des ratios trouvés à l’émission dans la littérature et qui varient de 6-13 (Gelenscer et al., 2007). De plus, le ratio Levo/manno qui varie plutôt dans la marge de 11-20 se trouve proche du ratio de 15 reportée par Fine (Fine et al., 2002) pour la combustion du bois dure. Ces résultats indiquent l’occurrence d’épisodes de combustion excessive du bois en hiver pour le chauffage.





**Figure 20.** Evolutions temporelles des concentrations mensuelles en Levoglucosan, Mannosan et Galactosan (en  $\text{ng.m}^{-3}$ ) de 2011 à 2013 sur les sites de Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE

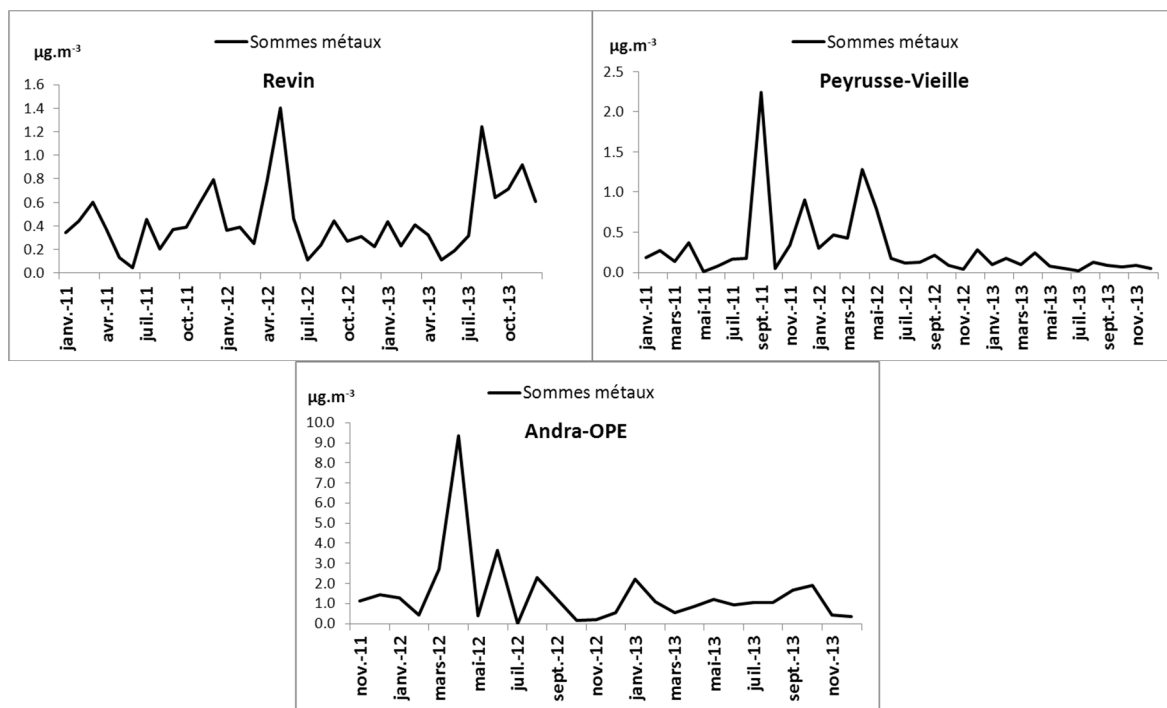
Quant aux polyols (Arabitol, Sorbitol et Mannitol) qui sont plutôt identifiés comme des marqueurs des émissions biogéniques primaires mais qui peuvent aussi être liées à d'autres sources, leurs évolutions temporelles (Figure 21) montrent des maxima durant l'été entre mai et septembre en 2012 et 2013 sur les sites d'Andra, Revin et Peyrusse-Vieille. Ces maxima observés durant ces périodes estivales sont plutôt liés à l'augmentation de l'activité biologique des spores et pollens et à des températures plus élevées qui favorisent la formation de ces composés. Par ailleurs, et sur le site de Peyrusse-Vieille, les concentrations de ces polyols ont augmenté de façon significative durant les mois de décembre de 2011, 2012 et 2013. Ces évolutions de ces concentrations sont liées à l'occurrence d'un épisode spécifique. La connaissance géochimique très fragmentaire de ces espèces ne nous permet pas d'avoir plus d'informations sur les sources responsables de l'occurrence de ces épisodes. Les résultats montrent aussi des niveaux de concentrations moyennes à Andra-OPE de l'ordre de  $9 \text{ ng.m}^{-3}$  pour l'Arabitol et le Mannitol qui dépassent d'un facteur de 3 les valeurs mesurées pour ces espèces à Revin et à Peyrusse-Vieille. Ce qui indique que les sources liées à ces polyols étaient plus significatifs sur le site d'Andra-OPE.



**Figure 21.** Evolutions temporelles des concentrations mensuelles en Arabitol, Sorbitol et Mannitol (en  $\text{ng.m}^{-3}$ ) de 2011 à 2013 sur les sites de Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE.

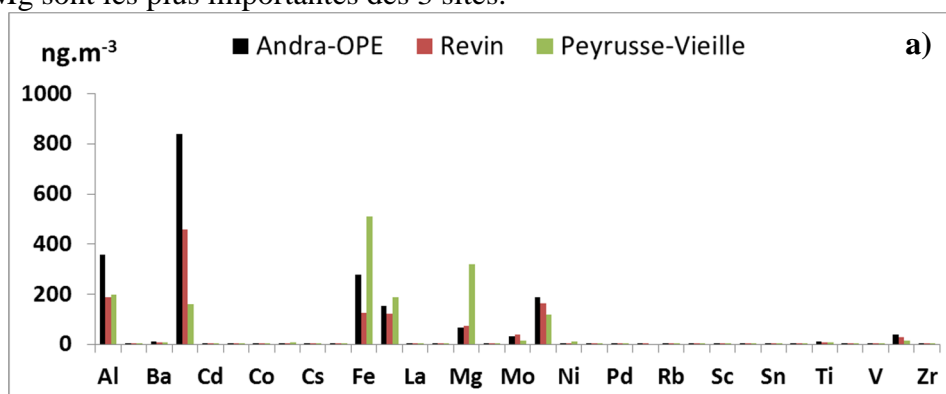
### 5.3 Spéciation métallique

Les analyses de métaux et éléments en trace mesurés par ICP/MS permettent l'identification et la quantification de 33 composés. Les connaissances géochimiques sont moins bien développées pour cette classe d'éléments que pour les précédents, et de nombreux composés peuvent avoir des sources d'émissions très variées. Les concentrations moyennes de la somme de ces métaux mesurées entre 2011 et 2013, et sur les 3 sites (Peyrusse-Vieille, Revin et Andra-OPE) montrent une valeur moyenne de  $691 \text{ ng.m}^{-3}$  à Andra-OPE,  $280 \text{ ng.m}^{-3}$  à Peyrusse-Vieille et  $437 \text{ ng.m}^{-3}$  à Revin. Les évolutions temporelles de la somme des métaux (Figure 22) montrent plutôt l'occurrence d'un épisode spécifique de mars à mai 2012 de façon synchrone et sur les 3 sites.



**Figure 22.** Evolutions temporelles des concentrations mensuelles de la somme des métaux (en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) de 2011 à 2013 sur les sites de Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE.

Par ailleurs, les concentrations des métaux ont aussi augmenté durant l'été 2011 de juillet à septembre à Peyrusse-Vieille et en été 2013 de juillet à septembre à Revin indiquant l'occurrence d'autres types d'épisodes. Ces épisodes peuvent être liés à des épisodes de poussières minérales vues leurs occurrences durant les saisons de printemps et d'été. L'épisode ayant lieu en printemps 2012 et sur les 3 sites de mesures peut indiquer une origine plutôt régionale tandis que les épisodes estivales observés dans l'un ou l'autre des sites de mesures peuvent indiquer plutôt des origines locales. Les profils moyens calculés sur ces 3 sites en moyenne et présentés sur la figure 23, montrent une prédominance de 6 éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg et Na). Les profils sont donc présentés également sans ces espèces dans la partie b de la figure 23. Sur le site d'Andra-OPE, des concentrations plus importantes en Ca, Al et Fe ont été observées alors que sur le site de Peyrusse-Vieille, les concentrations en Fe et Mg sont les plus importantes des 3 sites.



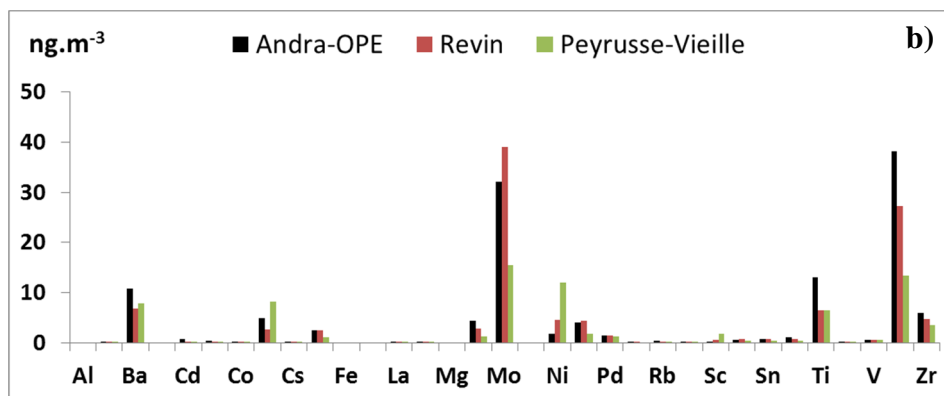


Figure 23 : Profils moyens en métaux et éléments en trace à Andra, Revin et Peyrusse sur tous les composés (a) et sans les majeurs (sans Al, Ca, Fe, K, Mg, Ca) (b).

Si les 6 éléments majeurs sont exclus (figure 23b), les profils sont plutôt caractérisés par Mo, Zn, Ti, Ba, Cr, Ni, Zr, Cu, Mn et Pb. Les concentrations en Mo et Zn sont plutôt plus importantes à Andra-OPE et Revin avec des maxima atteints à Revin pour Mo et à Andra-OPE pour Zn. Sur le site de Peyrusse-Vieille, des concentrations importantes en Cr et Ni ont été observées, tandis que pour les autres espèces, les concentrations sont plutôt comparables sur les 3 sites sauf pour le Ti où les concentrations sur le site d'Andra-OPE sont largement plus importantes. Ces profils différents entre les sites indiquent des signatures chimiques de sources plutôt différentes.

Parmi les métaux et éléments en trace majoritairement présents, les évolutions temporelles d'Al, Fe et Ti montrent des évolutions importantes durant le printemps 2012 de mars à mai et sur les 3 sites et des évolutions importantes en été 2013 à Revin et en été 2011 à Peyrusse-Vieille de façon synchrone avec les évolutions de la somme de métaux. Ces composés (Al, Fe et Ti) sont plutôt des marqueurs de poussières minérales. En été, les sources de poussières minérales sont plus importantes et durant la saison de printemps, des épisodes de poussières minérales d'origine régionale peuvent provenir du Sahara du Nord de l'Afrique.

Pour les autres espèces telles que le Zn, le Mo et le Ba, leurs évolutions temporelles ne sont pas synchrones. Le Mo présente beaucoup de valeurs <DL, alors que pour le Ba, des maxima ont été observés durant les périodes estivales en 2011, 2012 et 2013 à Peyrusse-Vieille et Revin. Le Ba qui est un traceur de poussières de routes, une augmentation significative de ces concentrations durant les périodes estivales est plutôt attendu. Pour le Zn, des maxima ont été observés durant les périodes hivernales et sur les 3 sites de mesures. Les autres espèces tel que le Ni et le V qui sont des marqueurs de combustion de fioul lourd mais aussi d'autres sources, leurs évolutions temporelles montrent tout d'abord des concentrations importantes durant l'épisode printanier de 2012 à Revin pour Ni et V, à Peyrusse-Vieille pour Ni et à Andra-OPE pour le V. Par ailleurs, et pour le V, des maxima ont été aussi perçus durant l'été 2011 et 2012 à Peyrusse-Vieille et l'été 2012 à Andra-OPE.

## 5.4 Spéciation organique

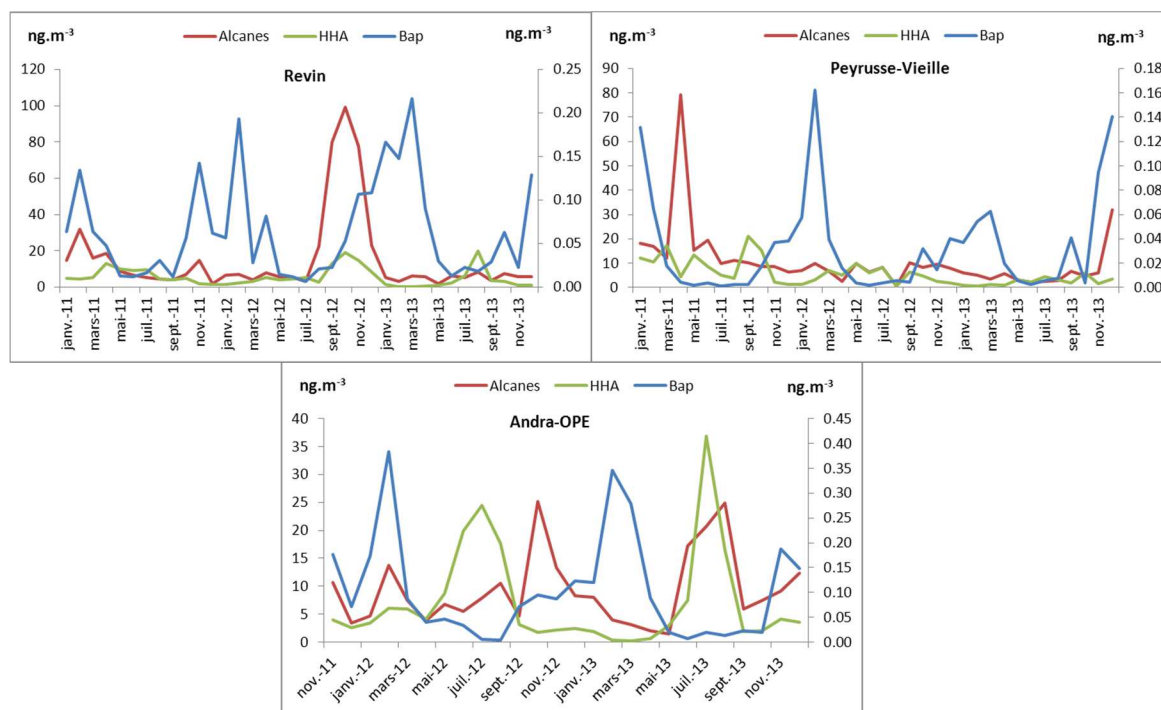
Une large spéciation organique a été réalisée sur l'ensemble des échantillons prélevés sur les 3 sites de mesures (Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE). Cette spéciation permet la quantification de 61 composés appartenant à de grandes familles chimiques, notamment des composés ou traceurs de sources d'émissions des PM. Ces composés mesurés incluent des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), des Alcanes, des traceurs d'Aérosols Organiques Secondaires Biogéniques (AOSB) tel que la HHA (6,10,14-triméthyl-penta-2-decanone) et des Hopanes. Les concentrations moyennes annuelles des  $\Sigma$ HAP,  $\Sigma$ Alcanes,  $\Sigma$ Hopanes, du Bap (Benzo-a-pyrène) un polluant réglementé et de la HHA sont résumés dans le Tableaux 7. Les HAP qui sont des traceurs de tout type de combustion (Biomasse, Charbon, etc) montrent des concentrations plus importantes en 2013 à Revin et Peyrusse-Vieille d'un facteur de l'ordre de 1,5-2. En revanche, et sur le site d'Andra-OPE, pas de variations annuelles remarquables pour les HAP ont été signalés. Il est à noter que puisque l'année 2011 au site d'Andra-OPE a commencé en novembre, les résultats obtenus ne peuvent pas être comparés à ceux de 2012 et 2013. Il en est de même pour le Bap qui est un HAP utilisé comme traceur de risque cancérigène lié aux HAP avec des concentrations moyennes annuelles plus importantes en 2013 à Revin et Peyrusse-Vieille, respectivement. Les valeurs moyennes annuelles mesurées (0,1-0,13 ng.m<sup>-3</sup>) pour ce composé sont plutôt plus importantes à Andra-OPE qu'à Revin (0,05-0,09 ng.m<sup>-3</sup>) et à Peyrusse-Vieille (0,02-0,04 ng.m<sup>-3</sup>). Ces valeurs sont donc largement inférieures à la valeur cible de 1 ng.m<sup>-3</sup> en moyenne annuelle. Par ailleurs, ces valeurs mesurées sont plutôt inférieurs aux valeurs reportées dans des sites ruraux Français en région alpines à Feissons/Isère et en Montanges et qui varient de 0,19-0,72 ng.m<sup>-3</sup> et aux valeurs reportées dans des sites de fond urbain à Neuilly-sur-Seine et Gennevilliers et qui varient de 0,23-0,32 ng.m<sup>-3</sup> (Air Paris, 2011 ; Air Rhones-Alpes, 2013).

Site	Année	$\Sigma$ HAP	$\Sigma$ Alcanes	$\Sigma$ Hopanes	Bap	HHA
<b>Revin</b>	2011	0,914	10,963	0,063	0,054	6,213
	2012	0,929	27,950	0,058	0,056	7,274
	2013	1,665	5,597	0,048	0,091	4,020
<b>Peyrusse-Vieille</b>	2011	0,342	17,585	0,024	0,021	9,269
	2012	0,484	7,489	0,005	0,032	4,778
	2013	0,756	6,729	0,050	0,041	2,474
<b>Andra-OPE</b>	2011	2,15	7,48	0,10	0,13	3,35
	2012	1,62	8,62	0,03	0,10	8,28
	2013	1,45	10,07	0,02	0,10	7,07

**Tableaux 7 :** Concentrations moyennes (en ng.m<sup>-3</sup>) de quelques composés organiques mesurées sur les 3 sites ruraux en 2011, 2012 et 2013.

Les hopanes largement évoqués dans la littérature comme traceurs de combustion de carburants fossiles liés plutôt au trafic routier ne montrent pas de variations annuelles remarquables et sur les 3 sites de mesures à l'exception du site de Peyrusse-Vieille où les valeurs mesurées en 2012 étaient inférieures d'un facteur de 10 par rapport à l'année 2013 et d'un facteur 5 par rapport à l'année 2011. Les Alcanes sont identifiés comme des traceurs de sources biogéniques et Anthropiques à la fois. Ils ont été mesurés durant cette étude de C11 à C40, les alcanes ayant un nombre de carbone <25 sont plutôt liés aux activités anthropiques tandis que ceux qui possèdent un nombre de carbone >26 sont plutôt d'origine biogéniques (Alves et al., 2001). Cependant, la HHA, un composé de la famille des cétones, a été proposé dans la littérature comme un indicateur d'AOS puisqu'il provient de l'oxydation du phytol et

de la chlorophylle d'origine biogénique ou de l'oxydation d'hydrocarbures isoprénoïdes issues des émissions véhiculaires (Shrivastava et al., 2007). Ces composés ( $\Sigma$ Alcanes et HHA) montrent plutôt des variations annuelles comparables à Revin et Peyrusse-Vieille, respectivement avec des maxima atteints en 2012 à Revin et en 2011 à Peyrusse-Vieille. Sur le site d'Andra-OPE, pas de variations annuelles remarquables ont été signalés.



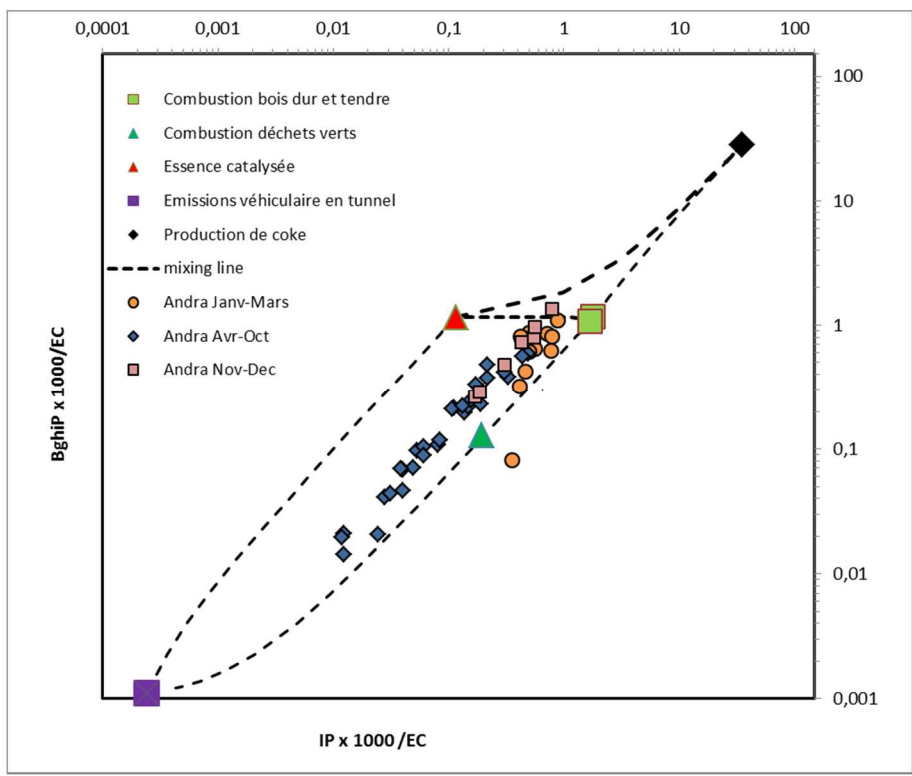
**Figure 24 :** Evolutions temporelles des concentrations mensuelles des sommes des Alcanes, du Bap et du HHA (en  $\text{ng.m}^{-3}$ ) de 2011 à 2013 sur les sites de Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE.

Les variations mensuelles des composés organiques de la  $\Sigma$ Alcanes, du Bap et du HHA de janvier 2011 à décembre 2013 à Revin et Peyrusse-Vieille et de novembre 2011 à décembre 2013 à Andra-OPE montrent (Figure 24) des cycles annuels remarquables pour le Bap (valeurs du Bap représentés par les échelles à droite de la figure) et sur les 3 sites durant les périodes plutôt hivernales. Ceci est dû au fait à la combustion du bois et des énergies fossiles pour le chauffage durant les saisons hivernales mais aussi au processus de dégradation photochimiques qui sont a priori les plus faibles durant cette saison. Par ailleurs, l'évolution temporelle du Bap semble être comparable à celle des traceurs de la combustion de la biomasse (Levoglucosan, mannosan et galactosan) avec des coefficients de corrélations R entre le Bap et le Lévo-glucosan de 0,87 à Revin, 0,93 à Peyrusse-Vieille et 0,76 à Andra-OPE. Egalement, les coefficients de corrélation entre le Bap et la  $\Sigma$ HAP et qui varient de 0,96 à 0,98 indiquent que les évolutions temporelles du Bap sont représentatifs de ceux des HAP. Les séries temporelles montrent aussi très clairement une co-évolution relativement étroite entre les sites de Revin et de l'OPE avec des épisodes d'augmentation des concentrations en HAP durant les mêmes périodes, en particulier pour l'année 2013. Sur le site de Peyrusse-Vieille, une évolution bien plus démarquée des 2 autres sites au nord avec des concentrations plus faibles même durant l'hiver de 2013 a été signalée. Ce comportement indique un découplage entre les sites situés les plus au nord du territoire national et celui de Peyrusse-Vieille situé au sud, au cours de cette période. Par ailleurs, l'influence à l'échelle régionale de sources de combustion apparaît donc plus marquée sur les 2 sites du nord de la France pour l'année 2013.

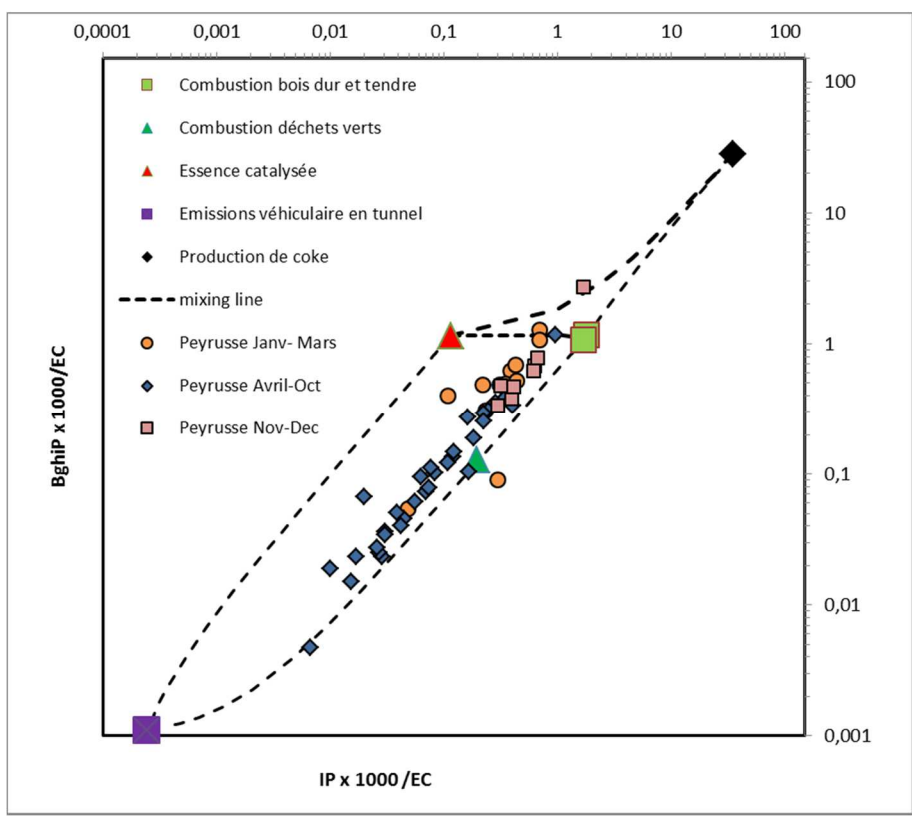
Pour la HHA, un traceur des AOS biogéniques, son évolution temporelle montre plutôt des maxima durant les périodes estivales en particulier à Revin et Andra-OPE en 2012 et en 2013 (mai à septembre) et en 2011 et 2012 sur le site de Peyrusse-Vieille. Ces évolutions temporelles et qui représentent des cycles annuels bien marqués avec des maxima estivaux sont dues au processus photochimiques d'oxydation et aux températures plus élevées qui favorisent la formation des AOS. Ces évolutions sont aussi synchrones avec les évolutions de leurs précurseurs tel que l'arabitol (un traceur des émissions biogéniques primaires) et les alcanes qui possèdent un nombre de carbones  $>26$  et qui sont liées aux activités biogéniques. Par ailleurs, les coefficients de corrélation entre le HHA et les Alcanes de C26 à C40 sont de 0,61 à Revin et 0,44 à Andra-OPE et indiquent plutôt une influence de sources biogéniques. En revanche, sur le site de Peyrusse-Vieille, des corrélations importantes entre ces espèces n'ont pas été détectées. Entre le HHA et l'Arabitol durant les deux années 2012 et 2013, respectivement, les coefficients de corrélations sont plutôt satisfaisante à Andra-OPE ( $R = 0,61$ ) et Revin ( $R = 0,40$ ) alors que sur le site de Peyrusse-Vieille, ces deux espèces sont plutôt mal corrélées ce qui indique une influence de sources différentes. Pour les alcanes, et comme ils contiennent des traceurs de sources anthropiques et biogéniques à la fois ils évoluent quelquefois de façon comparables aux évolutions des traceurs biogéniques tel que la HHA et l'arabitol en particulier durant les étés 2012 et 2013 et quelquefois de façon comparable aux évolutions des traceurs anthropiques tel que les HAP en particulier, durant l'hiver 2011 à Revin et Peyrusse-Vieille, respectivement et l'hiver 2012 à Andra-OPE. En effet, durant ces hivers, des coefficients de corrélations entre les HAP et les Alcanes de 0,69 à Revin, 0,61 à Peyrusse-Vieille et de 0,93 à Andra-OPE ont été calculés.

Une approche qualitative de l'influence des sources de combustion peut être appréhendée via une représentation de type ratio-ratio entre certains HAP et l'EC. Cette approche a été précédemment décrite et utilisée dans des études telles que Particul'Air. Elle consiste à comparer les valeurs des rapports entre espèces mesurées en site ambiant avec les valeurs des mêmes rapports obtenues à l'émission. Cette représentation est donnée sur la figure 25 pour les sites de l'OPE (panneau du haut) et Peyrusse-Vieille (panneau du bas). Sur les 2 sites, les ratios HAP/EC sont localisés dans des zones très proches de la courbe de mélange entre la source combustion du bois et la source des émissions véhiculaires directes caractéristique des émissions de véhicules légers. En période « froide » (de janvier à mars et de novembre à décembre), les nuages de points se rapprochent plus fortement de la source combustion du bois montrant l'influence plus forte de ce type de combustion sur les concentrations en HAP et EC sur ces sites. Ceci est en accord avec les coévolutions montrées précédemment entre ces composés et le lévoglucosan en période hivernale. En revanche, sur la période d'avril à octobre, le nuage de point s'étire très nettement vers le point caractéristique de la source véhiculaire, illustrant une influence bien plus marquée de cette source en cette saison. On ne peut cependant pas exclure ici que ce comportement puisse être également dicté en partie par un effet de réactivité du BghiP et de l'IP. Même si ces 2 composés présentent une réactivité faible, l'étude de ce type de représentation appliquée à des sites de fond ruraux soumis à des phénomènes de transport à grande échelle nécessite de prendre en compte les phénomènes potentiels de dégradations photochimiques.





(cont)



**Figure 25.** Représentation des ratios BghiP/EC en fonction de IP/EC sur les sites OPE (haut) et Peyrusse-Vieille (bas) pour 3 périodes de l'année 2013 (janv.-mars, avril-oct. et nov.-déc.). (Les valeurs des points sources sont issues de Fine et al (2004), El Haddad et al (2009), Piot (2011), Rogge et al (1993), Golly (2014))

## 6. Détermination et impact des sources

La détermination et la quantification des sources des aérosols des 3 sites à fond-rural ont été effectuées en utilisant deux approches. Une 1<sup>ère</sup> approche mono-traceur qui se base sur des rapports d'espèces chimiques marqueurs de sources spécifiques mesurés à l'émission et une 2<sup>ème</sup> approche en utilisant une analyse par composante principale positive en utilisant le logiciel PMF (Positive Matrix Factorisation) version 3.0 de l'EPA (Environmental Protection Agency). Les résultats obtenus par ces deux approches différentes seront présentés dans ce qui suit.

### 6.1 Etude des sources par approche mono-traceur

#### 6.1.1 Source marine

Les contributions de la source sels de mers sont estimées ainsi en calculant le rapport entre la teneur en sels marins des aérosols et la masse totale des PM. Trois méthodes différentes sont ainsi proposées dans la littérature. Afin d'appliquer ces méthodes de calculs, le sodium et le chlorure sont considérés provenir des sels de mers uniquement. La première méthode, proposée par Chan et al. (1997) et appliquée en Europe dans Marelli (2007), est la suivante :

$$\boxed{[sea\ salt] = [Na^+] \times 2,54} \quad \text{Méthode 1}$$

avec  $[Na^+]$  : concentration en sodium

Le facteur 2,54 est le ratio entre la masse molaire du chlorure de sodium et la masse molaire du sodium. Cette méthode est basée sur l'hypothèse que les sels marins sont constitués majoritairement de chlorure de sodium.

La seconde méthode, utilisée en Europe par Putaud et al. (2010) et proposée auparavant par Eriksson (1957), prend en compte les autres ions formant les sels marins et la composition chimique de référence de l'eau de mer. La formule est la suivante :

$$\boxed{[sea\ salt] = [Na^+] \times \left( 1 + \left( \frac{K^+}{Na^+} \right)_{sw} + \left( \frac{Mg^{2+}}{Na^+} \right)_{sw} + \left( \frac{Ca^{2+}}{Na^+} \right)_{sw} + \left( \frac{Cl^-}{Na^+} \right)_{sw} + \left( \frac{SO_4^{2-}}{Na^+} \right)_{sw} \right)}$$
$$\Leftrightarrow [sea\ salt] = [Na^+] \times 3,25$$

#### Méthode 2

avec  $[Na^+]$  : concentration en sodium mesurées  
et les ratios de concentrations massiques de l'eau de mer :  $(K^+/Na^+)_{sw}$ ,  
 $(Mg^{2+}/Na^+)_{sw}$ ,  $(Ca^{2+}/Na^+)_{sw}$ ,  $(Cl^-/Na^+)_{sw}$ ,  $(SO_4^{2-}/Na^+)_{sw}$

Pendant, ces deux premières méthodes ne prennent pas en compte la perte en chlorure pouvant avoir lieu lors du prélèvement des aérosols, et qui peut affecter une très grande fraction de cet ion (Jaffrezo, 1987). Putaud et al. (2010) proposent donc une méthode prenant en compte la concentration en chlorure mesurée. Ainsi, la troisième méthode, proposée par Putaud et al. (2010) s'appuie sur la composition chimique de référence de l'eau de mer et les concentrations en sodium et en chlorures mesurées. La formule utilisée est la suivante :

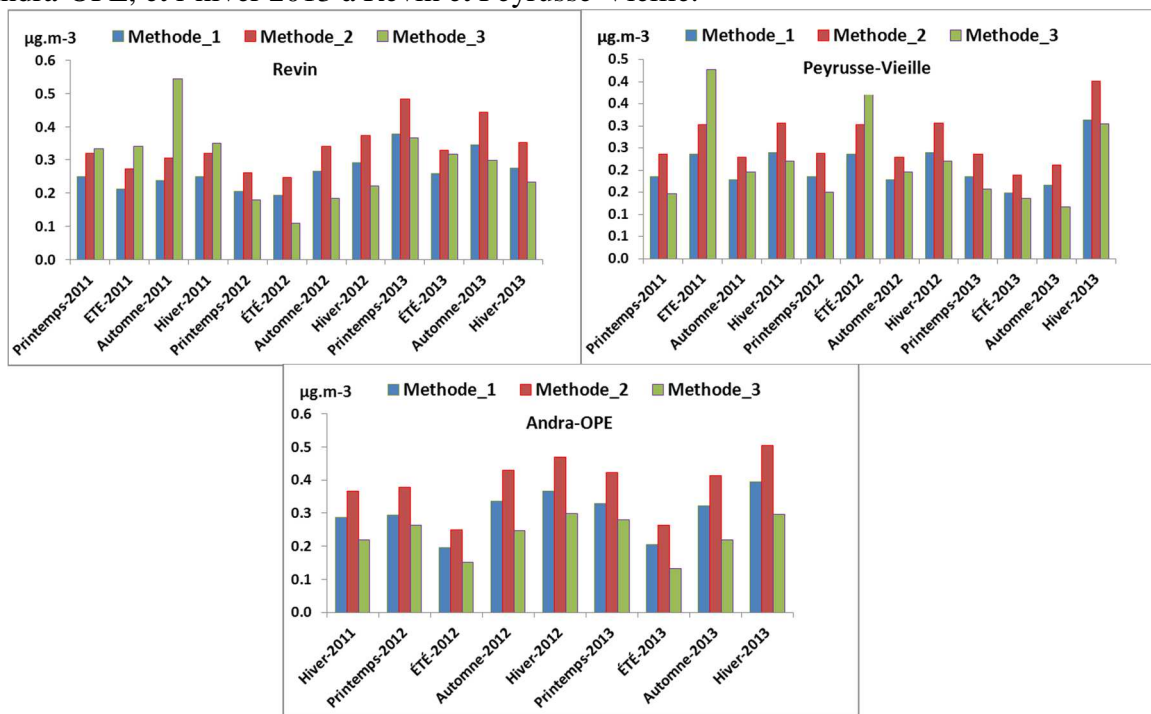
$$[sea\ salt] = [Cl^-] + [Na^+] \times \left( 1 + \left( \frac{K^+}{Na^+} \right)_{sw} + \left( \frac{Mg^{2+}}{Na^+} \right)_{sw} + \left( \frac{Ca^{2+}}{Na^+} \right)_{sw} + \left( \frac{SO_4^{2-}}{Na^+} \right)_{sw} \right)$$

$$\Leftrightarrow [sea\ salt] = [Cl^-] + [Na^+] \times 1,47$$

### Méthode 3

avec  $[Cl^-]$  : concentration en chlorures mesurée  
 $[Na^+]$  : concentration en sodium mesurée  
et les ratios de concentrations de l'eau de mer :  $(K^+/Na^+)_{sw}$ ,  $(Mg^{2+}/Na^+)_{sw}$ ,  $(Ca^{2+}/Na^+)_{sw}$ ,  $(SO_4^{2-}/Na^+)_{sw}$

Les résultats de calculs pour la contribution de la source marine selon les 3 méthodes et sur les 3 sites de mesures sont présentés sur la figure 27. Ainsi, les teneurs moyennes observés varient de 0,27 à 0,34  $\mu\text{g.m}^{-3}$  à Revin, 0,20 à 0,30  $\mu\text{g.m}^{-3}$  à Peyrusse-Vieille et de 0,24 à 0,39  $\mu\text{g.m}^{-3}$  à Andra-OPE. Les teneurs observées sont plutôt plus importantes à Revin et Andra-OPE de façon compatible avec les teneurs observées de leurs marqueurs (Cl, Na et Mg). Par ailleurs, il est à signaler que les teneurs observées selon les méthodes 1 et 3 sont plutôt équivalentes alors que avec la méthode 2, les teneurs sont plus importantes. Durant ces maxima, des teneurs de l'ordre de 2  $\mu\text{g.m}^{-3}$  sont estimés à Revin et Andra-OPE et des teneurs de l'ordre de 1,4  $\mu\text{g.m}^{-3}$  à Peyrusse-Vieille. Les évolutions temporelles de cette source marine montrent plutôt des concentrations plus importantes durant les hivers de 2012 et 2013 à Andra-OPE, et l'hiver 2013 à Revin et Peyrusse-Vieille.



**Figure 27. Evolutions temporelles des teneurs en sels de mers à Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE et selon les 3 méthodes.**

Durant cette période de l'année, des épisodes de sources marines sont en général perçues à cause d'une météo plutôt hivernale et une vitesse de vent plus importante (Pio et al., 1996). Par ailleurs, l'occurrence de ces mêmes épisodes sur plusieurs sites de fond-ruraux du territoire Français indique que ces sources marines sont plutôt d'origine régionale. En effet, les ratios du rapport massique de Mg/Na (Figure 28) montrent des valeurs moyennes de l'ordre de 0,14 à Revin, 0,14 à Peyrusse-Vieille et 0,17 à Andra-OPE. Ces valeurs moyennes se trouvent comparables à la valeur de 0,12 mesurée pour ce rapport dans des échantillons de sels marins (Seinfeild et Pandis, 2006). Il est à signaler aussi que les concentrations

maximales de la source marine observées sur ces 3 sites durant les hivers 2012 et 2013 (Figure 27) sont caractérisés par des rapports massique du Mg/Na qui varient de 0,10 et 0,15 et donc typiques des sources marines.

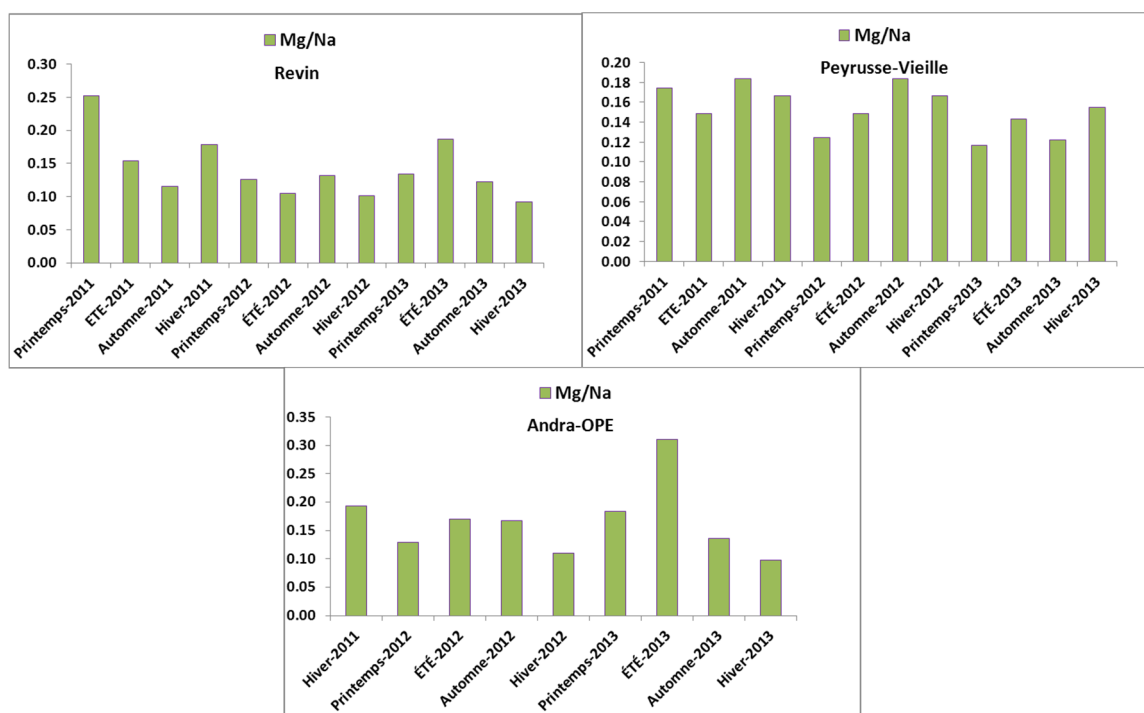


Figure 28. Evolutions temporelles du rapport massique Mg/Na à Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE.

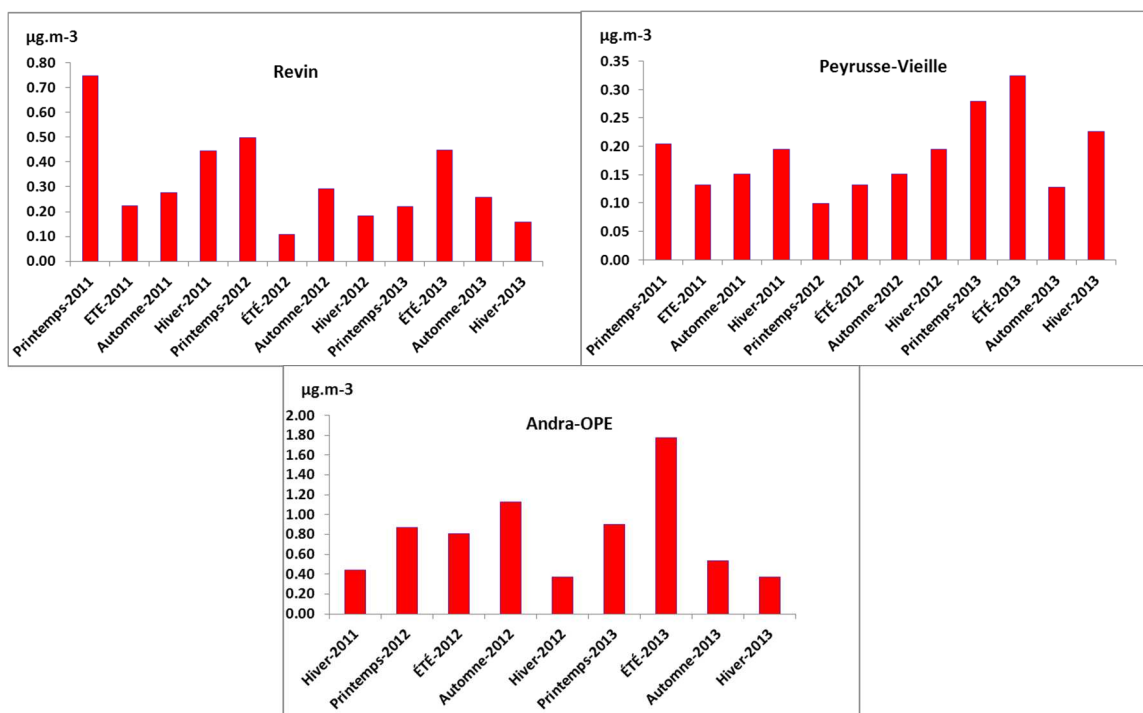
### 6.1.2 Estimation de la contribution crustale

Les contributions des apports crustaux non marins (« dust nss») aux PM sont estimées en calculant le rapport entre les teneurs en dust nss et la masse totale de PM. La fraction dust nss peut être calculée à partir d'une méthode issue de la littérature utilisant les concentrations en calcium et sodium mesurées. Cette méthode, reprise par Putaud et al. (2004), est la suivante :

$$[dust\ nss] = \left( [Ca^{2+}] - \frac{[Na^+]}{26} \right) \times 5,6$$

avec  $[Ca^{2+}]$  : concentration en calcium mesurée  
 $[Na^+]$  : concentration en sodium mesurée

Dans cette méthode, le facteur 26 correspond au ratio  $Na^+/Ca^{2+}$  mesuré pour l'eau de mer et permet ainsi de soustraire à la concentration en calcium mesurée la concentration en calcium provenant des sels marins ; le facteur 5,6 tente de prendre en compte les autres espèces minérales présentes dans les poussières, et est basé sur une composition plus ou moins standard (mais en réalité établie avec très peu d'échantillons et de mesures). Cette méthode permet d'estimer la fraction dust nss des aérosols simplement à partir des concentrations en deux éléments majeurs des espèces ioniques. Elle est donc utilisée couramment et nécessite une identification simple de la composition chimique des PM (généralement par chromatographie ionique). Une de ses limites principales est directement liée à cette mesure, la fraction soluble ionique du calcium ne représentant pas l'ensemble du calcium présent dans les échantillons.



**Figure 29. Evolutions temporelles des teneurs en source crustale en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  à Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE.**

Ainsi, les évolutions de concentrations obtenues pour la source crustale (Figure 29) indiquent une teneur moyenne de l'ordre de  $0,32 \mu\text{g.m}^{-3}$  à Revin,  $0,19 \mu\text{g.m}^{-3}$  à Peyrusse-Vieille et  $0,83 \mu\text{g.m}^{-3}$  à Andra-OPE. Sur le site de Revin, l'évolution des concentrations ne montrent pas de gros épisodes d'intensité importante et ressemblent plus à des valeurs de fond modulés par des processus plus au moins stables si le pic observé durant le mois de mars 2012 a été exclu. A Andra-OPE, les valeurs sont nettement plus élevées qu'à Revin avec des cycles annuels bien marqués ou des maxima sont observées en printemps et été 2012 et 2013. Durant ces épisodes, des concentrations maximales de l'ordre de  $7 \mu\text{g.m}^{-3}$  ont été perçues. Ces évolutions temporelles sont plutôt attendues durant ces saisons à cause d'une pluviométrie moins intense en été qui diminue le lessivage des poussières et de l'occurrence des épisodes de poussière crustale du Sahara au nord de l'Afrique durant les saisons de printemps. Sur le site de Peyrusse-Vieille, des concentrations maximales ont été distinguées plutôt en été 2013 mais aussi durant l'hiver. Cependant, il est à signaler, des concentrations moyennes des poussières crustales en 2013 assez importantes ( $0,27$  et  $0,90 \mu\text{g.m}^{-3}$  à Peyrusse-Vieille et Andra-OPE, respectivement) par comparaison aux concentrations moyennes estimées durant le reste de la campagne ( $0,13$  et  $0,72 \mu\text{g.m}^{-3}$  à Peyrusse-Vieille et Andra-OPE, respectivement). Ces résultats indiquent que l'année 2013 a été plus marquée par ces sources de poussières crustales en particulier sur le site de Peyrusse-Vieille.

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

En utilisant une approche mono-traceur, il est possible d'estimer les contributions de la combustion de la biomasse et des émissions véhiculaires au carbone organique ou à la matière organique contenue dans les PM à partir des concentrations du carbone organique, du carbone élémentaire et du lévoglucosan. Cependant, estimer la part de ces sources anthropiques par rapport au PM directement en utilisant cette méthode n'est pas évident à ce jour et des travaux de recherches sont menés afin de pouvoir déterminer la contribution de ces sources

directement par rapport aux PM en appliquant cette approche. Par ailleurs, le principe de cette méthode consiste à utiliser les ratios obtenus entre ces espèces (OC, EC, lévoglucosan) à l'émission de ces deux sources. Cette approche est fortement dépendante du choix des ratios utilisés, eux-mêmes fortement influencés par les conditions de réalisation des profils de sources, pouvant entraîner au final une surestimation des contributions des deux sources considérées. La surestimation constitue une des limites de cette méthode. Néanmoins, cette approche reste une approche rapide et facile à utiliser. La contribution de la combustion de la biomasse à OC est estimée à partir de la relation suivante :

$$[Combustion\ biomasse] = (Lévoglucosan) \times 7,35$$

avec (lévoglucosan) : Concentration atmosphérique en Lévoglucosan en  $\mu\text{g.m}^{-3}$

Le facteur 7,35 est un facteur issu de mesures d'OC et de lévoglucosan effectuées à l'émission pour des bois durs par Fine et al. (2004). Ce facteur est couramment utilisé pour les études européennes. A partir des concentrations en carbone élémentaire et en lévoglucosan, et en utilisant les données à l'émission de la littérature (El Haddad et al., 2009 ; Fine et al., 2004), la contribution des émissions véhiculaires à l'OC peut être estimée à partir de la formule :

$$[Emissions\ véhiculaires] = ([EC]véhiculaire) / 1,65$$

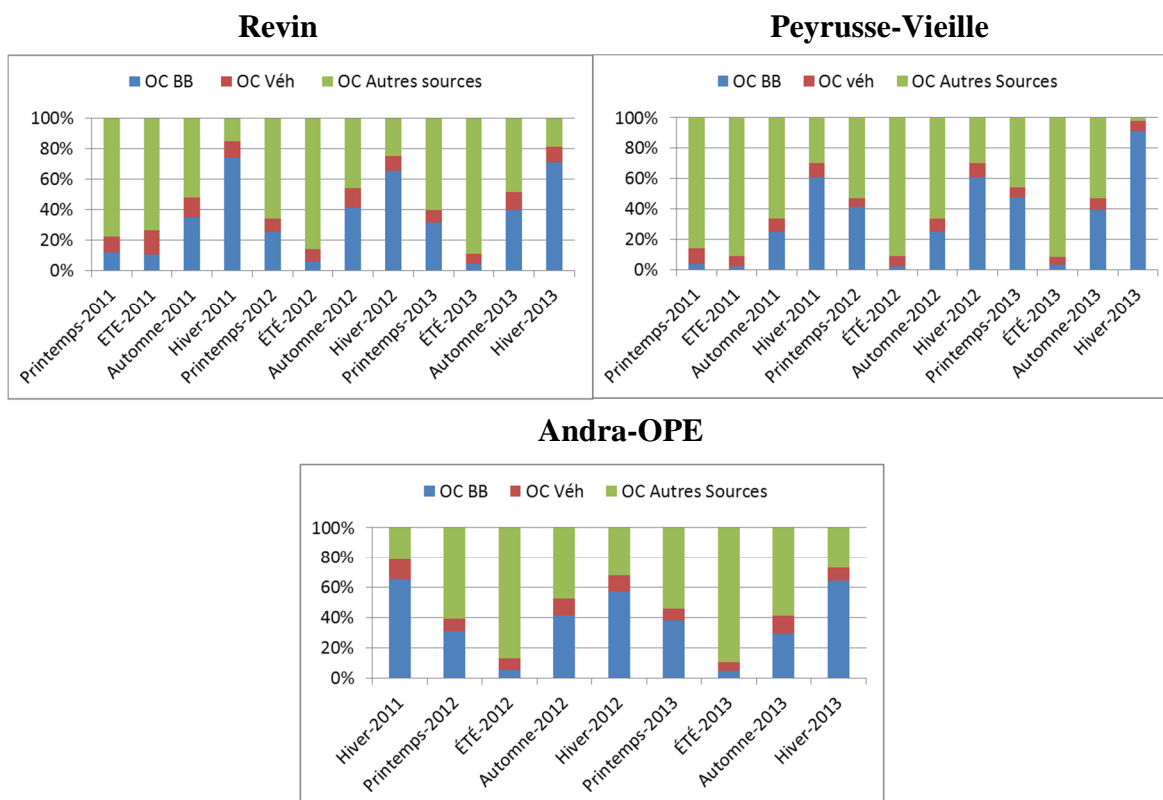
avec  $[EC]véhiculaire = [EC] - [EC]_{combustion\ bois}$

$[EC]$  : concentration en carbone élémentaire (en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ )

$[EC]_{combustion\ bois} = [lévoglucosan] / 2,72$

$[lévoglucosan]$  : concentration en lévoglucosan (en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ )

Le facteur 1,65 est le ratio entre l'EC et l'OC pour des mesures à la source des émissions véhiculaires (El Haddad et al., 2009) et le facteur 2,72 est issu de mesures d'EC et de lévoglucosan à l'émission pour des bois durs (Fine et al., 2004). La contribution des émissions véhiculaires obtenue par cette approche mono-traceur est basée sur l'hypothèse que l'EC mesuré provient très majoritairement de la combustion du bois et des émissions véhiculaires. La part des autres sources du carbone organique (OC) se calcule ainsi en soustrayant les parts de la combustion de la biomasse et des émissions véhiculaires à la concentration en OC mesuré et sera appelé « OC Autres Sources ». Il est à signaler que lorsque la contribution de la combustion de la biomasse à l'OC calculé dépasse les 100%, cette surestimation traduit alors une forte influence de la combustion de la biomasse et les facteurs de calculs utilisés sont alors inadaptés. Dans ce cas, la contribution des émissions véhiculaires à l'OC est donc calculée en premier et la contribution de la combustion de la biomasse représente la fraction d'OC restante. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 30 avec les moyennes saisonnières de 2011 à 2013 en % par rapport à l'OC total mesuré.



**Figure 30. Evolutions temporelles des teneurs en combustion de la biomasse et sources véhiculaires en % par rapport à l'OC mesuré à Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE.**

Les résultats montrent ainsi que la source de combustion de la biomasse « OC BB » est plutôt la source la plus importante sur les 3 sites (Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE) et pour les saisons de printemps, automne et hiver. Cette source atteint son maximum durant les hivers à cause d'une consommation excessive du bois pour le chauffage pendant cette saison. Par ailleurs, des cycles annuels de contributions de cette source bien définis ont été observés. Il est à noter que sur le site de Peyrusse-Vieille et durant l'hiver 2013, la contribution de la combustion de la biomasse était plus importante. Pour la source émissions véhiculaires, sa contribution ne dépasse largement les 10%. Par ailleurs, peu de variations saisonnières sont observées pour cette source. Pour la source « OC Autres Sources » et qui regroupe les autres sources de OC, en particulier, les sources secondaires de OC, sa contribution et sur les 3 sites atteint son maximum durant les saisons d'été. Ceci peut être dû à l'insolation intense en été qui favorise les réactions de photo-oxydation aboutissant à la formation du carbone organique secondaire. Certes, de nombreuses études de catégorisation des sources ont montré que plus que 50% de la part de OC sont liés à des sources secondaires en été (Yttri et al., 2011 ; El-Haddad et al., 2011 ; Waked et al., 2013). La comparaison des contributions obtenues durant cette étude avec une autre étude du programme Particul'Air effectué pour 9 sites instrumentaux en France, montre des contributions de la source véhiculaire selon la même méthode mono-traceur qui ne dépassent largement les 10% et des contributions de la combustion de la biomasse qui peuvent atteindre les 70% de façon comparable de ceux obtenues durant cette étude du programme CAMERA.

## 6.2 Etude des sources par approche PMF

Une étude des sources des PM<sub>2.5</sub> a été aussi effectuée sur les sites de Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE de janvier 2012 à décembre 2013 en appliquant le modèle récepteur Positive



Matrix Factorisation (PMF ; Paatero et Tapper, 1993). Ce modèle a été appliqué en utilisant le logiciel EPA-PMF3.0 proposé par l'US-EPA. La description du modèle et les principaux résultats obtenus seront présentés dans ce qui suit.

### 6.2.1 Description du modèle

Le modèle PMF se base sur une analyse factorielle qui prend en compte l'évolution de la concentration des espèces chimiques mesurés et rassemble ainsi dans un même facteur les fractions des espèces évoluant de la même manière. Chaque facteur sera par la suite attribué à une source en se basant sur la littérature et la connaissance géochimique des caractéristiques des sources en termes d'espèces chimiques. Par ailleurs, l'application de ce modèle ne nécessite pas de connaissance préalable des profils chimiques des sources mais son application doit être réalisée sur un vaste jeu de données et une série temporelle des variables. L'équation générale résolue en utilisant ce modèle de PMF est la suivante :

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

avec  $x_{ij}$  : concentration de l'espèce j le jour i  
 $g_{ik}$  : contribution du facteur k le jour i  
 $f_{kj}$  : fraction du facteur k provenant de l'espèce j  
 $e_{ij}$  : fraction de l'espèce j le jour i non expliquée par le modèle

ou en termes de matrices de données :  $X = G \times F + E$ . Dans sa résolution d'équation, le modèle cherche à minimiser la matrice E pondérée par la matrice S contenant les incertitudes sur les mesures. La matrice S est calculée en utilisant l'équation suivante proposée par Gianini et al. (2012) et adaptée d'Anttila et al. (1995) :

$$s_{ij} = \sqrt{(DL_j)^2 + (CV_j x_{ij})^2 + (CV_{PM} x_{ij})^2}$$

avec  $DL_j$  : détection limite pour l'espèce j (2 fois l'écart-type des blancs)  
 $CV_j$  : coefficient de variation de l'espèce j (calculé à partir de plusieurs analyses successives d'un même échantillon)  
 $CV_{PM}$  : coefficient de variation de la mesure des PM ( $CV_{PM} = 3\%$ )

### 6.2.2 Choix des données et des paramètres d'entrées

Les variables utilisés dans le modèle PMF sont alors les espèces chimiques, leurs concentrations atmosphériques et leurs incertitudes. Le choix des variables utilisées a été optimisé finalement en excluant les doublons des concentrations des espèces chimiques (K, Na, Mg et Ca) qui sont issus à la fois des analyses en ICP/MS et en chromatographie ionique. Les composés pour lesquels les concentrations inférieures à la limite de détection étaient plus importantes et selon la méthode de mesure (ICP/MS ou chromatographie ioniques) ont été exclus. Par ailleurs, et pour chaque site de mesure, les espèces chimiques, en particulier issus de l'analyse de métaux par ICP/MS pour lesquels les concentrations étaient en majeure partie inférieures à la limite de détection expérimentale ont été aussi exclus. Le glucose a été également exclu de l'analyse par PMF car il n'apportait pas d'information à la résolution d'équation, ne permettant pas de distinguer un facteur spécifique et augmentait la fraction résiduelle de la matrice (E). Les espèces finalement choisis à Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE sont résumés dans le tableau 5.

Site de mesure	Matière carbonée	Ions	Sucres et Polyols	Métaux
Revin	OC, EC	MSA, Cl, NO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> , Oxalate, NH <sub>4</sub> , Na, K et Mg	Levoglucosan et $\Sigma$ Polyols (Arabitol, Sorbitol et Mannitol)	Ca, Mo, Rb, Sn et V
Peyrusse-Vieille	OC, EC	MSA, Cl, NO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> , Oxalate, NH <sub>4</sub> , Na, K et Mg	Levoglucosan et $\Sigma$ Polyols (Arabitol, Sorbitol et Mannitol)	Ba, Cd, Ce, Cr et La
Andra-OPE	OC, EC	MSA, Cl, NO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> , Oxalate, NH <sub>4</sub> , Na, K, Mg et Ca	Levoglucosan et $\Sigma$ Polyols (Arabitol, Sorbitol et Mannitol)	As, Mo, Rb, Sn et V

**Tableau 5:** Les espèces chimiques choisis pour les essais PMF à Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE.

Pour toutes les analyses PMF effectuées, l'espèce PM<sub>2.5</sub> a été choisie comme variable totale afin de pouvoir déterminer la contribution des sources et sur chaque site par rapport à cette variable totale. Pour le calcul des incertitudes, la formule de Gianini (Section 6.2.1) a été utilisée pour les ions et les métaux. Une incertitude élargie de 15% de la concentration mesurée a été utilisé pour EC, le lévoglucosan, les Polyols et les PM<sub>2.5</sub> et une valeur de 10% pour l'OC. Cette méthode de calculs des incertitudes a été utilisée dans une étude de PMF menée à Lens (Waked et al., 2014). Au final, le nombre d'échantillons total inclus dans l'analyse PMF est de 121 à Revin, 100 à Andra-OPE et 110 à Peyrusse-Vieille. Ce nombre d'échantillons dépasse le nombre d'échantillons minimal de 100 recommandé pour une analyse PMF robuste et fiable (Belis et al., 2013). Pour le choix du nombre de facteurs, une analyse géochimique préalable permet tout d'abord de définir un nombre de sources potentiel. Par la suite, le nombre de facteurs est augmenté progressivement jusqu'à ce qu'une même source soit dispatchée entre deux facteurs ou un profil d'un facteur ne peut pas être attribué correctement à une source. En fonction de ces critères, le choix d'un nombre de facteur optimal est alors effectué.

### 6.2.3 Les sources identifiées et leurs caractéristiques

Après plusieurs tests effectués sur le choix des facteurs et des espèces, une solution optimale à 8 facteurs a été obtenue à Revin, Peyrusse-Vieille et à Andra-OPE. Les profils chimiques de ces facteurs et pour les 3 sites sont présentés sur les figures 31 à 33 pour Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE, respectivement.

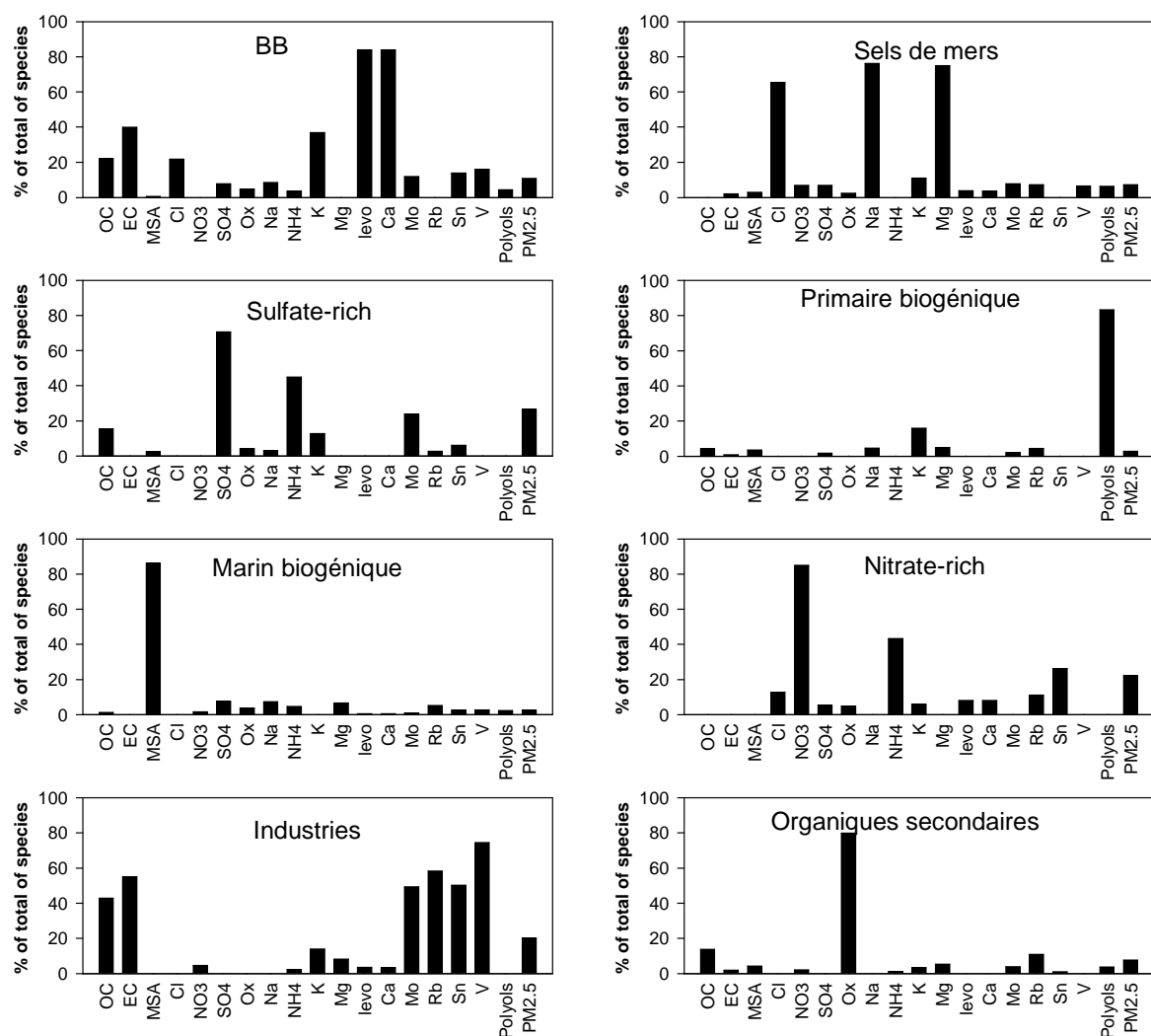


Figure 31 : Profils chimiques des 8 facteurs identifiés par le modèle PMF sur la série de Revin.

Ainsi, l'identification des 8 facteurs à Revin a été réalisée grâce aux composés chimiques (Figure 31) les caractérisant :

- **Combustion de la biomasse « BB »** : facteur bien représenté par le lévoglucosan (un traceur de la combustion de la biomasse), mais par le K et le Ca ;
- **Primaires biogéniques** : facteur bien représenté par les Polyols (Sommes d'arabitol, sorbitol et mannitol) qui sont des marqueurs des sources biogéniques primaires reliés aux émissions des spores, pollens et débris de végétaux ;
- **Sulfate secondaire « Sulfate-rich »** : marqué essentiellement par la présence de  $\text{SO}_4^{2-}$  et contenant également un peu de  $\text{NH}_4^+$  ;
- **Organiques secondaires** : bien marqué par la présence de l'oxalate, un traceur secondaire de l'aérosol organique et aussi par la présence d'OC ;
- **Marin biogénique** : bien représenté par le MSA, un composé émis par le DMS provenant plutôt des algues marines ;
- **Industries**: ce facteur est plutôt un facteur industriel bien représenté par le V (un marqueur de combustion de fioul lourd) mais aussi par un ratio  $\text{EC}/\text{OC} > 1$ , du Rb un indicateur de tout type de combustion et des traceurs industriels tel que le Mo et le Sn ;

- **Nitrate secondaire « Nitrate-rich »** : caractérisé par la forte présence de  $\text{NO}_3^-$  mais également de  $\text{NH}_4^+$  confirmant la présence du nitrate sous forme de nitrate d'ammonium.
- **Sels de mers** : marqué essentiellement par la présence du Cl, Na et Mg qui sont des traceurs des sels de mers et sont bien appréhendés dans la littérature.

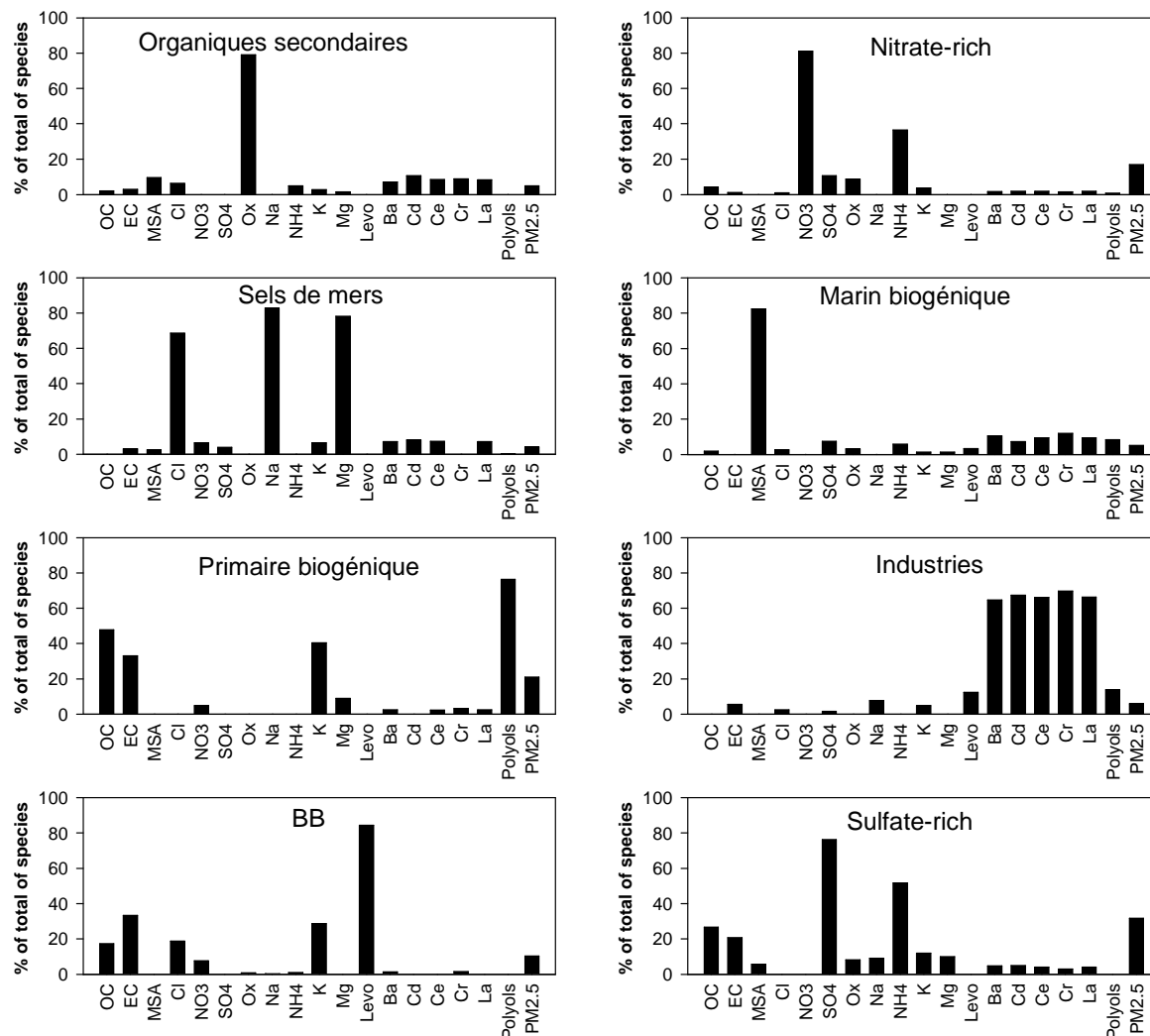


Figure 32 : Profils chimiques des 8 facteurs identifiés par le modèle PMF sur la série de Peyrusse.

A Peyrusse-Vieille, la solution obtenue avec 8 facteurs (Figure 32) présente exactement les mêmes facteurs identifiés à Revin (Marin biogénique, organiques secondaires, sulfate-rich, primaires biogéniques, sels de mers, BB, nitrate-rich et industries). La seule différence qu'on peut observer entre ces deux sites réside au niveau du profil chimique du facteur industriel qui est présenté par Ba, Cd, Ce, Cr et La. En particulier, le La est un traceur de la combustion du fioul lourd alors que Cd, Ce et Cr sont des traceurs industriels.

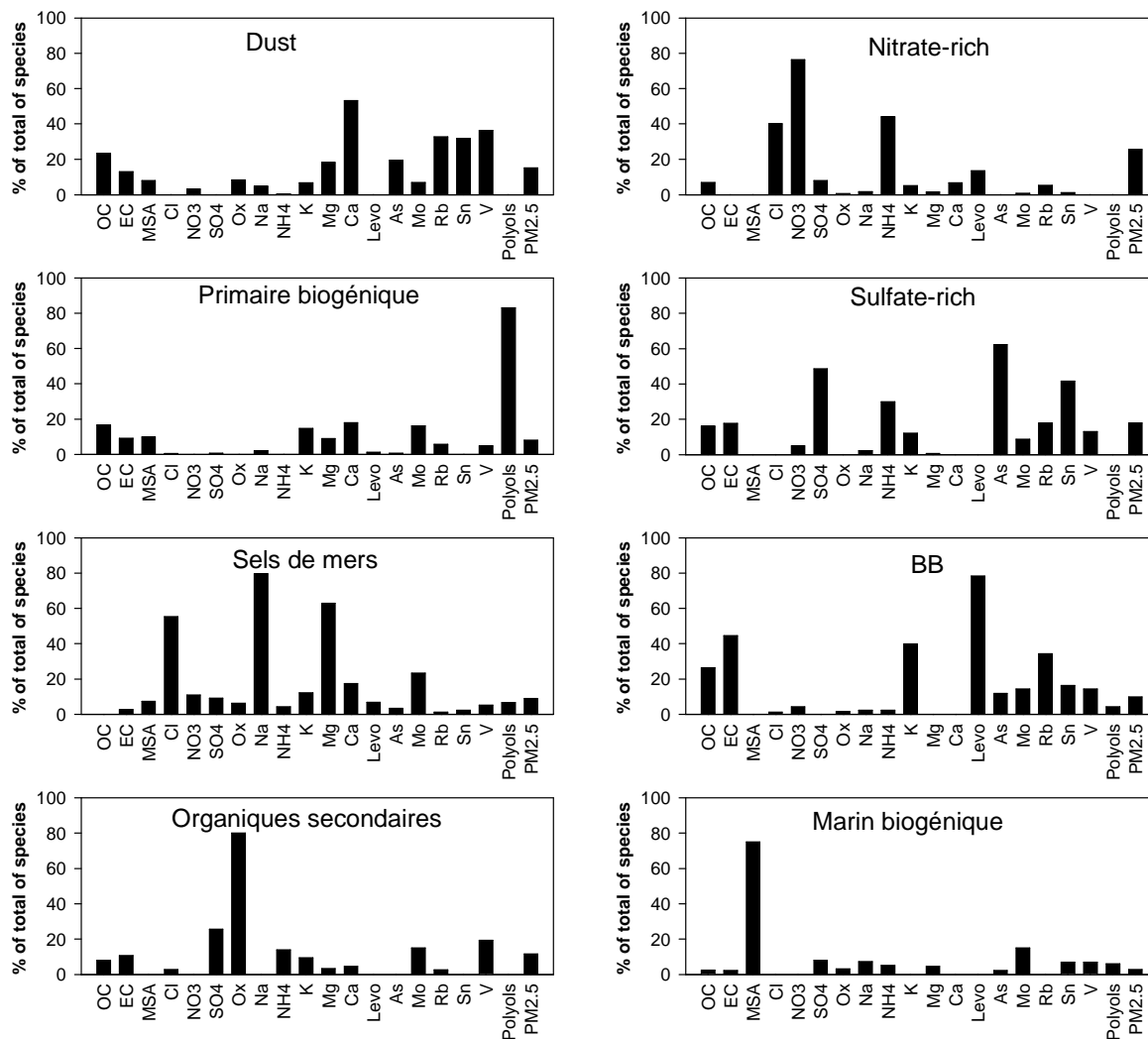


Figure 33 : Profils chimiques des 8 facteurs identifiés par le modèle PMF sur la série d'Andra-OPE.

Il en est de même pour le site d'Andra-OPE avec 7 facteurs identifiés identiques à ceux de Revin et Peyrusse-Vieille (organiques secondaires, sulfate-rich, primaires biogéniques, sels de mers, BB, nitrate-rich et marin biogénique) auxquels s'ajoutent une source de poussière crustale « dust ». Ils ont été identifiés (Figure 33) grâce aux espèces chimiques les caractérisant. On note cependant que à Andra-OPE le profil chimique de la source Sulfate-rich contient des traceurs industriels tel que As, Sn et V ce qui indique qu'une bonne partie du sulfate secondaire formé peut être d'origine industrielle. La source « dust » a été identifié à partir d'un profil chimique bien caractérisé par du Ca, Mg, Sn et V.

## 6.2.4 Contribution des sources et leurs variabilités saisonnières et temporelles

Les contributions des sources par rapport aux  $PM_{2.5}$  en moyenne de janvier 2012 à décembre 2013 (Figure 34) montrent une prédominance des sources secondaires (Sulfate-rich, nitrate-rich, organiques secondaires et marin biogénique) avec une contribution de 59% à Revin, 59% à Peyrusse-Vieille et 60% à Andra-OPE. Le site de Peyrusse-Vieille est par ailleurs plus influencé par les sources secondaires de sulfate avec une contribution de 32% et par les sources primaires biogéniques (21% de la masse totale des  $PM_{2.5}$ ). La combustion de la biomasse possède une contribution plutôt identique sur les 3 sites de mesures. La contribution des sources industrielles est plutôt plus importante à Revin qu'à Andra-OPE et à Peyrusse-Vieille. La source de poussière crustale « dust » présente à Andra-OPE avec une faible contribution se trouve absente à Revin et à Peyrusse-Vieille. Par ailleurs, cette source de poussière crustale peut se présenter sous forme indirecte « remise en suspension » au niveau de la source « industrielle » et les sources secondaires de nitrates et sulfates qui sont en général liés à des épisodes de poussières régionales.

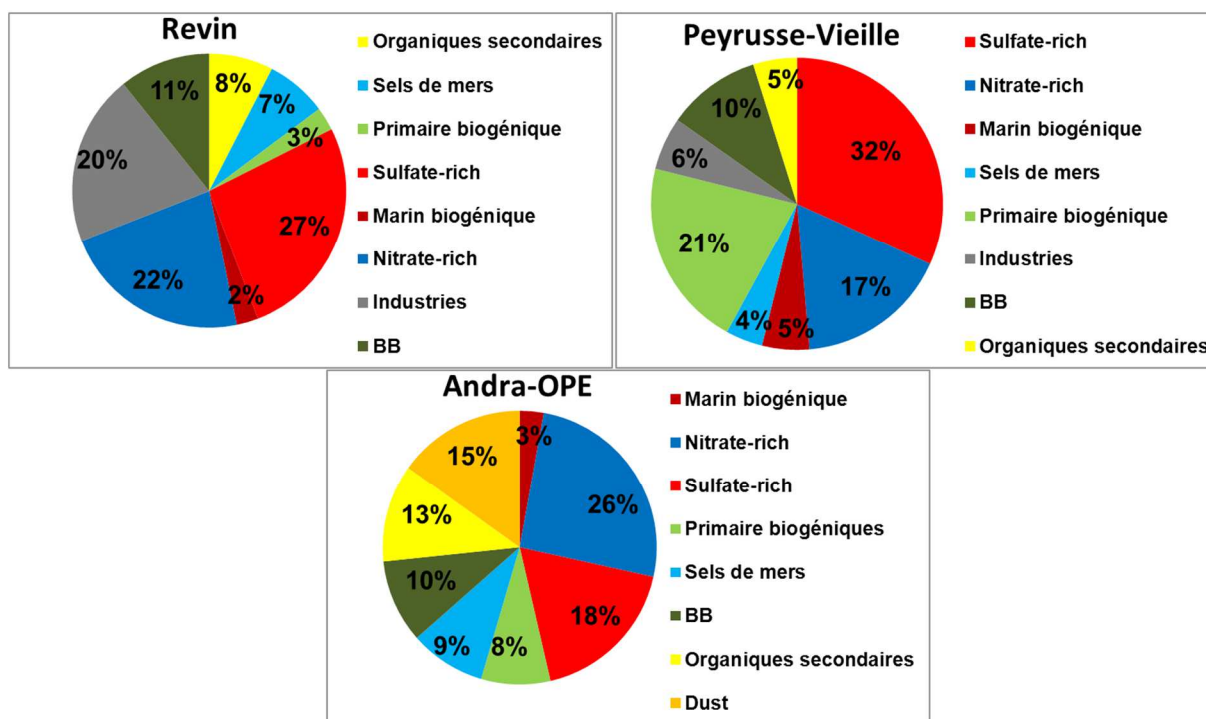


Figure 34 : Contribution des sources en % au  $PM_{2.5}$ , à Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE.

Les contributions des sources obtenues durant cette étude peuvent être comparées à ceux reportées dans d'autres sites ruraux en Europe. Le sulfate-rich qui contribue entre 18 à 32% de la masse totale des  $PM_{2.5}$  durant cette étude se trouve dans la marge des valeurs de 25-30% reportés dans des sites ruraux aux Pays-bas (Mooibroeck et al., 2011). Les sources secondaires qui varient de 59 à 60% sont aussi comparables à ceux reportés à des sites ruraux en Italie (Perrone et al., 2011) et qui varient de 50 à 65%. Quant aux sources primaires tel que les sels de mers, ils varient de 3 à 9% dans des sites ruraux en Europe alors que le trafic routier varie de 5 à 9% (Mooibroeck et al., 2011 ; Perrone et al., 2011). Ces résultats obtenus montrent que les contributions de plusieurs sources primaires et secondaires sur les sites ruraux français se trouvent dans la marge des valeurs reportées en Europe. Sur des sites ruraux en Europe continentale et à notre connaissance, une identification des sources

biogéniques (Primaires et marines) en utilisant le PMF n'a pas été effectué à ce jour. Par ailleurs, l'identification de ces sources biogéniques durant cette étude du programme CAMERA constitue une originalité pour cette étude.

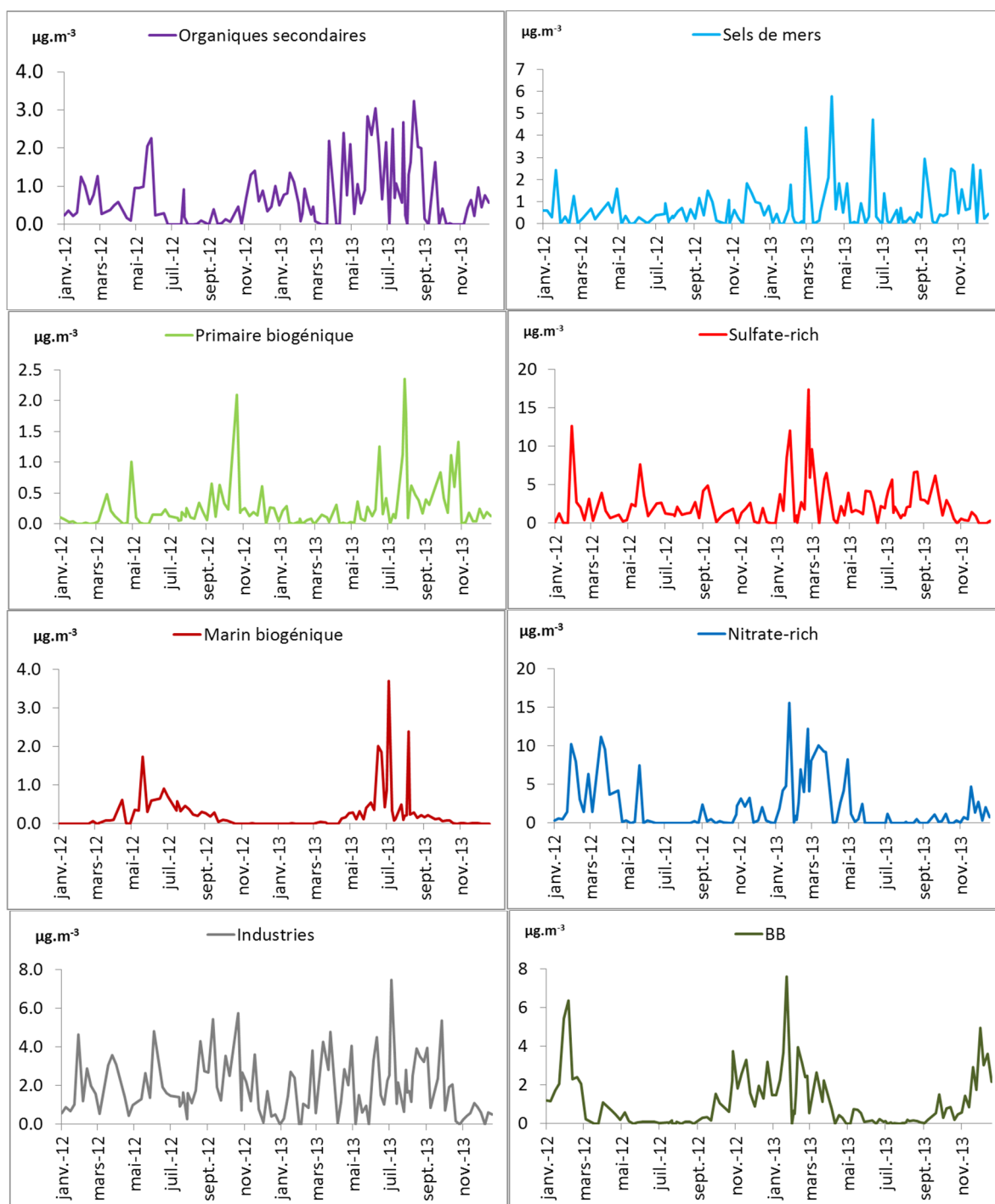
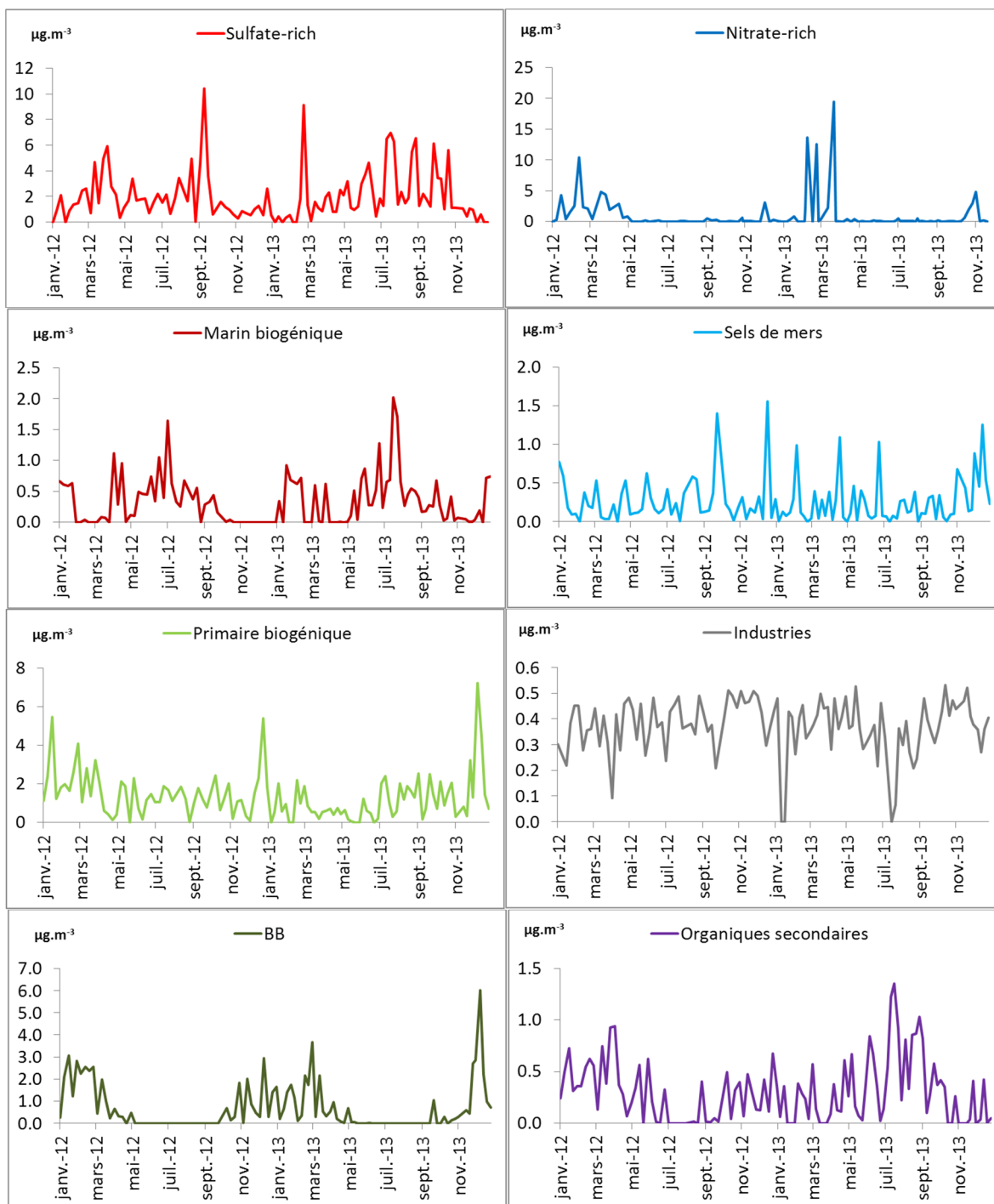


Figure 35 : Evolution temporelle en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  des sources identifiées à Revin.

Les évolutions temporelles des sources identifiées sur le site de Revin (Figure 35) permettent de distinguer des périodes en fortes concentrations en nitrate secondaire durant les printemps 2012 et 2013. Ces évolutions temporelles peuvent être liées aux activités agricoles et aux épisodes de poussières régionales « érosion des sols, Sahara, etc.. » qui atteignent leurs maximums durant la saison du printemps. Pour le sulfate, ces concentrations sont plutôt importantes durant les hivers et peuvent être liées aux activités des centrales électriques. Les



saisons estivales de 2012 et 2013 sont plutôt typiques des sources organiques secondaires et des sources primaires biogéniques à cause de l'insolation intense et des températures plus élevées. Par ailleurs, les réactions de photo-oxydation aboutissant à la formation de l'Aérosol Organique Secondaire (AOS) ainsi que les émissions biogéniques des débris de plantes, des spores et des pollens atteignent leurs maximums durant cette saison. Cette évolution temporelle est aussi typique de la source biogénique marine avec des émissions importantes du DMS (Sulfure de diméthyle) marin qui aboutissent à la formation du MSA, un traceur secondaire des émissions biogéniques marine. La combustion de la biomasse « BB » montre des cycles annuels bien marqués avec des maxima atteint durant les saisons hivernales à cause de la consommation excessive du bois pour le chauffage alors que pour les sels de mers, un épisode spécifique a été perçu plutôt durant le printemps-été 2013 de façon compatible avec les épisodes de pollution régionales.



**Figure 36 : Evolution temporelle en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  des sources identifiées à Peyrusse-Vieille.**

Sur le site de Peyrusse-Vieille (Figure 36), les évolutions du nitrate secondaire avec des maxima en printemps sont comparables à ceux observés sur le site de Revin. Ces observations montrent que les sources du nitrate secondaires sont en bonne partie d'origine régionale. Pour le sulfate, des maxima sont observés plutôt en printemps 2013 et été 2012. En été, les sources du sulfate peuvent être aussi liées à l'insolation intense. Les sources organiques secondaires, la combustion de la biomasse et la source marin biogénique possèdent les mêmes évolutions à Revin et Peyrusse-Vieille. Il est à noter par ailleurs une spécificité de la source primaire biogénique qui possède des maxima durant les saisons plutôt hivernales et non estivales. Cette

évolution spécifique de cette source nécessite par ailleurs plus de travail aux niveaux des polyols afin de pouvoir expliquer ces maxima hivernaux. Il est à noter que pour ces polyols, la connaissance de leurs sources d'émissions à ce jour n'est pas bien cernée et plusieurs études de recherches se concentrent sur ces traceurs. Pour les sels de mers, des épisodes sont plutôt perçus durant l'automne et l'hiver 2013. Cette période observée est plutôt typique d'épisodes de sels de mers à cause d'une météo plus intense et des vitesses de vent plus importants. Les pics observés aussi en mai et juillet 2013 peuvent être liés à des sources de poussières crustales. Pour la source industrielle, pas de variations temporelles remarquables ont été perçus.

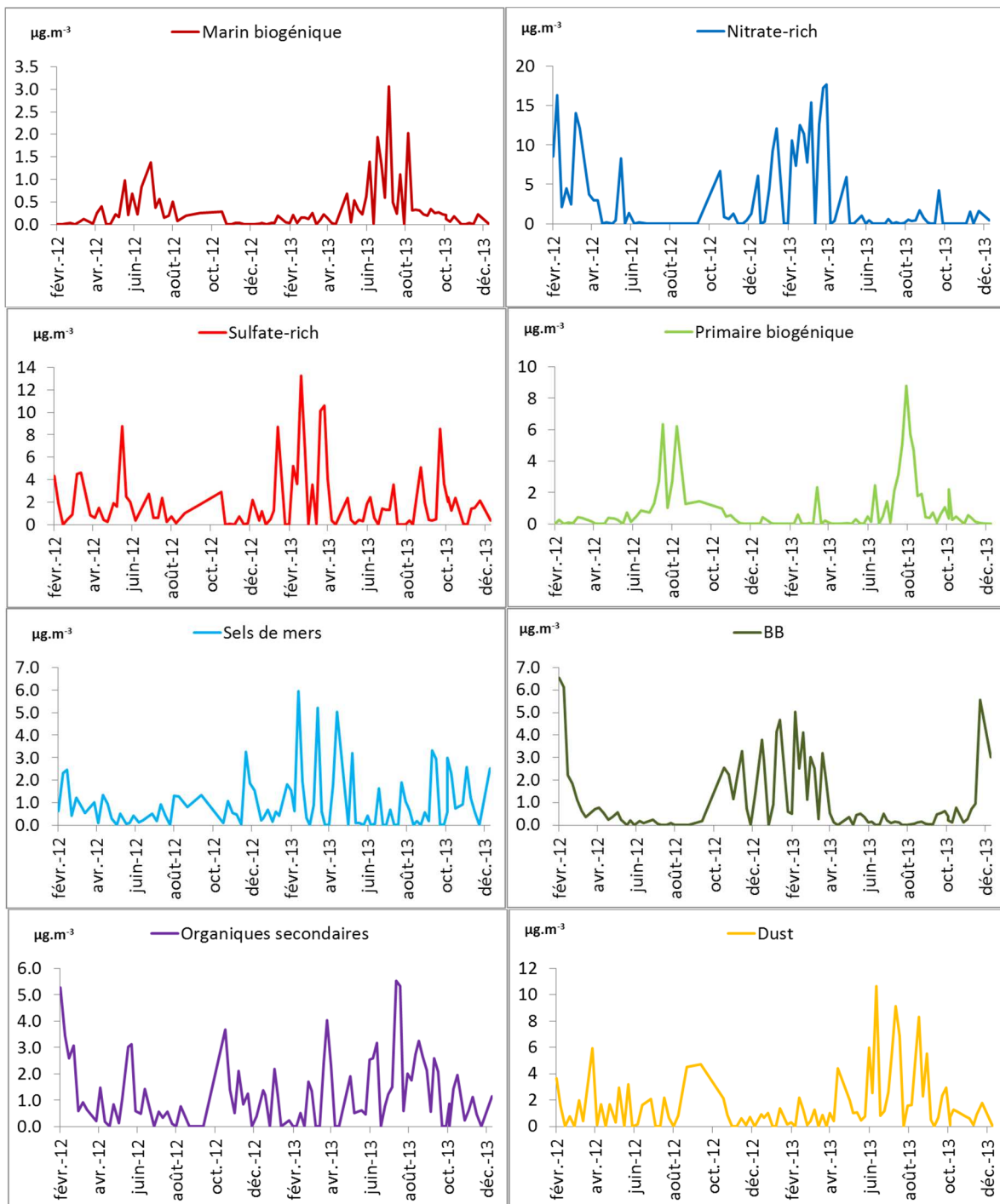


Figure 37 : Evolution temporelle en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  des sources identifiées à Andra-OPE.

A Andra-OPE (Figure 37), l'évolution des sources de sulfate et nitrate secondaires est plutôt comparable à l'évolution observée pour ces sources à Revin et Peyrusse-Vieille avec des maxima atteints durant les saisons de printemps de 2012 et 2013, respectivement. La source « dust » montre plutôt un épisode durant l'été 2013 (Mai-octobre). Ce type d'épisode est plutôt lié à des sources de poussières crustales régionales et locales liés à des sources naturelles et anthropiques. En particulier, l'érosion des sols provenant du Sahara peut être responsable de l'occurrence de ces types d'épisodes. Pour les sels de mers, un maxima a été observé durant la saison du printemps 2013 de façon compatible avec l'évolution temporelle de cette source à Revin. La source combustion de biomasse présente des évolutions typiques avec des maxima en hiver alors que la source primaire biogénique présente ces maxima durant les saisons d'étés. Pour les organiques secondaires, ils présentent une évolution identique que Revin et Peyrusse-Vieille pour les mêmes raisons évoquées auparavant. La source marin biogénique présente des évolutions temporelles typiques avec des maxima atteints durant les périodes estivales. Il est à noter par ailleurs, que l'année 2013 est bien marquée par des épisodes de pollutions.

Concentration moyenne $\mu\text{g.m}^{-3}$	Revin	Peyrusse	Andra-OPE
Sels de mers (monotraceur)	0,27-0,34	0,18-0,26	0,24-0,39
Sels de mers (PMF)	0,69	0,26	0,96
Dust (monotraceur)	0,32	0,27	0,72
Dust (PMF)	N.A	N.A	1,63
BB par rapport à OC (monotraceur)	0,57	0,62	0,71
BB par rapport à OC (PMF)	0,41	0,29	0,53

**Tableau 6:** Comparaison des concentrations moyennes des sources en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  obtenus selon la méthode mono-traceur et la méthode PMF par rapport au  $\text{PM}_{2.5}$  pour les dust et sels de mers et par rapport à OC pour la combustion de la biomasse « BB »

Une comparaison entre les deux méthodes « mono-traceur et PMF » en moyennes en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  par rapport aux  $\text{PM}_{2.5}$  pour les sources « sels de mers et dust » et à l'OC pour la source « combustion de la biomasse » (Tableau 6) montre que la source de « dust » est plutôt sous-estimée à Andra-OPE par la méthode mono-traceur par rapport à la méthode PMF. Pour les sels de mers, une sous-estimation d'un facteur supérieur à 2 est observée à Revin et Andra-OPE pour la méthode mono-traceur par rapport à la méthode PMF. En revanche, à Peyrusse-Vieille, les deux méthodes donnent une contribution des sels de mers plutôt comparable. En ce qui concerne la contribution de la combustion de la biomasse par rapport à OC, les résultats montrent une surestimation d'un facteur 2 avec la méthode mono-traceur à Peyrusse-Vieille, 1,4 à Andra-OPE et 1,4 à Revin. Ces différences observées sont dues au fait que la méthode mono-traceur qui est basé uniquement sur les concentrations en calcium et en chlore sous-estime généralement les sources « sels de mers » et « poussière crustale » (Putaud et al., 2010 ; ADEME-Particul'Air). Concernant la combustion de la biomasse, les surestimations de la méthode mono-traceur sont dues plutôt au ratio OC/Levoglucosan qui peut être fortement influencés par les conditions de réalisation des profils de sources, pouvant entraîner au final une surestimation des contributions de cette source. En effet, durant cette étude et durant l'étude Particul'Air (ADEME-Particul'Air), des contributions de sources de la combustion de la biomasse dépassant les 100% de l'OC total ont été calculées pour certains échantillons et

selon cette méthode. Ces contributions ont été corrigées comme évoqués dans la section 6.1.3 du présent rapport.

### 6.2.5 Validation des résultats obtenus à l'aide d'indicateurs et de tests statistiques

La validation des résultats issus du modèle PMF sont validés par l'intermédiaire de plusieurs tests statistiques. D'après les recommandations du rapport du Joint Research Community (JRC, 2013) pour un protocole commun pour l'estimation des sources par l'intermédiaire des modèles récepteurs et d'après la littérature, une solution est stable lorsque ;

- Le ratio de Q true/Q robust est <1,5 (sachant que Q représente un rapport entre les résidus et les incertitudes) Q robust est la valeur calculée quand les outliers sont exclus alors que Q true prend en compte tous les valeurs sans correction. Quand la valeur de Q est très élevée le modèle remplace cette valeur par une valeur corrigée et c'est le cas des outliers ;
- La capacité du modèle a bien reproduire les concentrations mesurées ;
- Les sources identifiées doivent avoir une valeur positive de contribution et non une valeur négative ;
- Quand l'ordre des échantillons est bouleversé on arrive à identifier les mêmes résultats et les mêmes facteurs. Ce test ce fait par l'intermédiaire du bootstrap pour 100 essais. Par ailleurs, il faut pour la majorité des essais retrouver les mêmes facteurs entre le test initial et le test de bootstrap.

Les résultats de stabilité obtenus pour ces 3 sites de mesures montrent tout d'abord que les sources identifiées possèdent toujours des valeurs de contributions positives (Section 6.2.4). En ce qui concerne le ratio du Q true/Q robust, il est de 1,30 à Revin, 1,24 à Peyrusse-Vieille et 1,09 à Andra-OPE. Ces valeurs obtenus sont en effet <1,5 sur tous les sites ce qui indique une bonne stabilité des résultats. Le modèle aussi arrive à reproduire de façon satisfaisante les concentrations observées et pour la majorité des espèces (Tableau 7) avec des coefficients de détermination « R<sup>2</sup> » qui dépassent les 0.7.

Espèces	R <sup>2</sup> Peyrusse	R <sup>2</sup> Andra-OPE	R <sup>2</sup> Revin	Espèces	R <sup>2</sup> Peyrusse	R <sup>2</sup> Andra-OPE	R <sup>2</sup> Revin
OC	0,96	0,84	0,89	Ce	0,58	N.A	N.A
EC	0,81	0,82	0,88	Cr	0,52	N.A	N.A
MSA	0,98	0,96	0,99	Cs	N.A	N.A	N.A
Cl	0,61	0,49	0,56	Cu	N.A	0,54	N.A
NO3	1,00	1,00	1,00	Mo	N.A	N.A	0,35
SO4	1,00	0,97	1,00	Mn	N.A	0,46	N.A
Ox	1,00	0,96	0,99	La	0,58	N.A	N.A
Na	0,98	0,75	0,99	Pb	N.A	0,79	N.A
NH4	1,00	0,99	0,99	Rb	N.A	N.A	0,19
K	0,36	0,82	0,58	Sb	N.A	0,51	N.A
Mg	0,64	0,92	0,98	Se	N.A	0,73	N.A
Ca	N.A	0,42	0,95	Sn	N.A	0,50	0,73
levo	0,90	0,96	0,95	V	N.A	0,24	0,65
As	N.A	0,77	N.A	Zn	N.A	N.A	N.A
Ba	0,33	N.A	N.A	ΣPolyols	0,91	0,83	0,97

**Tableau 7:** Coefficient de détermination « R<sup>2</sup> » entre les concentrations des espèces chimiques estimées par le modèle PMF et les concentrations mesurées.

En ce qui concerne les résultats des bootstrap, le modèle arrive à reproduire les mêmes facteurs entre l'essai initial et les essais des bootstrap ou l'ordre des échantillons a été bouleversé pour au moins 94% des runs effectués à Revin, 91% à Peyrusse et 76% à Andra-OPE (Tableau 8). Ces résultats obtenus montrent une robustesse acceptable et satisfaisante des résultats de PMF. Ces résultats obtenus sont comparables à ceux reportées dans la littérature. En effet, dans une étude menée à Lens, en France (Waked et al., 2014), le bootstrap minimal de 92% se trouve dans la marge de 76-94% reportée durant cette étude. Par ailleurs, le  $R^2$  pour OC (0,84-0,96),  $SO_4$  (0,97-1,00) et  $NO_3$  (1,00) sont aussi comparables aux valeurs reportées dans d'autres études PMF menées en Europe continentale (Beuck et al., 2011 ; Cusack et al., 2013 ; Waked et al., 2014).

<b>Revin</b>									
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Factor 8	Unmapped
Boot Factor 1	100	0	0	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 2	0	99	0	0	0	0	0	0	1
Boot Factor 3	0	0	100	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 4	0	1	0	98	0	0	0	0	1
Boot Factor 5	0	0	0	0	99	0	0	0	1
Boot Factor 6	0	0	0	0	0	100	0	0	0
Boot Factor 7	0	2	0	2	0	0	94	0	2
Boot Factor 8	0	0	0	0	0	0	0	100	0

<b>Peyrusse-Vieille</b>									
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Factor 8	Unmapped
Boot Factor 1	98	0	0	0	0	0	0	0	2
Boot Factor 2	0	99	0	0	0	0	0	0	1
Boot Factor 3	0	0	99	0	0	0	0	0	1
Boot Factor 4	0	0	0	99	0	0	0	0	1
Boot Factor 5	0	0	0	1	96	0	0	0	3
Boot Factor 6	0	0	0	0	0	91	0	0	9
Boot Factor 7	0	0	0	0	0	0	99	0	1
Boot Factor 8	0	0	0	0	0	0	0	99	1

<b>Andra-OPE</b>									
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Factor 8	Unmapped
Boot Factor 1	76	0	2	3	6	0	1	3	9
Boot Factor 2	0	100	0	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 3	0	0	91	0	2	2	0	1	4
Boot Factor 4	1	0	1	86	1	1	0	0	10
Boot Factor 5	0	0	0	0	98	0	0	0	2
Boot Factor 6	0	1	0	0	0	98	0	1	0
Boot Factor 7	1	0	1	0	0	0	97	0	1
Boot Factor 8	0	0	0	4	6	1	1	77	11

**Tableau 8:** Résultats de bootstrap à Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE.

## 6.3 Apport de l'utilisation d'espèces organiques sur les résultats de PMF

Des essais de PMF supplémentaires ont été effectués sur les 3 sites de mesures après l'ajout de traceurs organiques. L'objectif principal de ces essais était d'évaluer si l'ajout de ces espèces organiques va permettre une meilleure catégorisation des sources existantes ainsi qu'une identification de sources supplémentaires. Par ailleurs, de voir aussi la robustesse et la stabilité des résultats après ajout de ces traceurs organiques. Les traceurs organiques supplémentaires ajoutés sont les HAP particuliers, les alcanes « wax » et « non wax » et la HHA. Les HAP particuliers (Somme des concentrations mesurées du BaA, ChR, BeP, BbF, BkF, BaP, BghiP et IP) sont des traceurs de combustion de biomasse et d'énergies fossiles. Les alcanes « wax » sont plutôt liées à des sources biogéniques alors que les alcanes « non-wax » sont liés à des sources anthropiques. Pour la HHA, elle a été identifiée comme un traceur des AOS biogéniques issus de l'oxydation du phytol ou de la chlorophylle mais aussi des AOS anthropiques issus de l'oxydation d'hydrocarbures tel que les isoprénoïdes. Les résultats obtenus pour ces essais et sur les 3 sites de mesures seront présentés dans ce qui suit.

### 6.3.1 Les sources identifiées et leurs caractéristiques

Après plusieurs tests effectués sur le choix des facteurs et des espèces, une solution optimale à 10 facteurs a été obtenue à Revin, 11 facteurs à Peyrusse-Vieille et 10 facteurs à Andra-OPE. Les profils chimiques de ces facteurs et pour les 3 sites sont présentés sur les figures 38 à 40 pour Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE, respectivement. Sur le site de Revin, et par comparaison aux résultats de « PMF classique » de la section 6.2.3, deux sources supplémentaires ont été identifiées. Une source « **Débris de plantes** » bien caractérisée par les traceurs organiques biogéniques tel que les « Alcanes wax » et la « HHA ». Par ailleurs, plus que 80% de ces espèces (Alcanes wax et HHA) sont expliquées par le profil de source de ce facteur. Cette source nommée débris de plantes inclue sans doute une signature secondaire des AOSB (Aérosols organiques secondaires biogéniques) à cause de la présence du HHA qui est un produit d'oxydation du phytol et de la chlorophylle. Par ailleurs, la présence aussi des « Alcanes non-wax » qui un traceur de sources anthropiques dans le profil de ce facteur indique aussi une signature de sources secondaires anthropiques. Une deuxième source « **Combustion fossile** » bien représentée par son profil chimique qui explique plus de 80% des HAP mais aussi une contribution non négligeable des autres traceurs de combustion tel que le levoglucosan, les alcanes non-wax et le K. L'absence des HAP dans le profil de source de « **BB, combustion de la biomasse** » indique une signature chimique pour la combustion d'énergies fossiles (Charbon, fioul lourd, etc...). En effet, le site de Revin se trouve à quelques kilomètres de la région de Benelux en Belgique où plusieurs centrales thermiques qui fonctionnent au charbon et autres types d'énergies fossiles sont localisées.

Sur le site de Peyrusse-Vieille, les traceurs organiques ajoutés ont permis l'identification de trois sources supplémentaires. La source « **Combustion fossile** » bien représentée par les HAP particulier et les alcanes non-wax à caractère anthropique, la source « **Débris de plantes** » qui explique à elle seule plus de 80% des concentrations en HHA et la source « **Trafic** » bien représentée par un ratio EC/OC supérieur à 1 mais aussi les alcanes non-wax et les quelques métaux typiques d'émissions véhiculaires tel que le Ba, Ce et Cr. Il est à signaler par ailleurs, une contribution faible des alcanes wax dans le profil de la source débris de plantes qui indique plutôt une signature secondaire pour cette source, en particulier des



AOSB. La présence des alcanes wax avec une contribution supérieure de 60% dans le profil de la source primaire biogénique avec les polyols permet une meilleure catégorisation de cette source et lui confère une caractéristique biogénique plutôt lié à des sources primaires. La présence des HAP dans le profil de source de BB même si avec une faible contribution indique une signature spécifique de la combustion tandis que la présence des alcanes non-wax dans le profil de source industriel montre un caractère anthropique pour cette source.

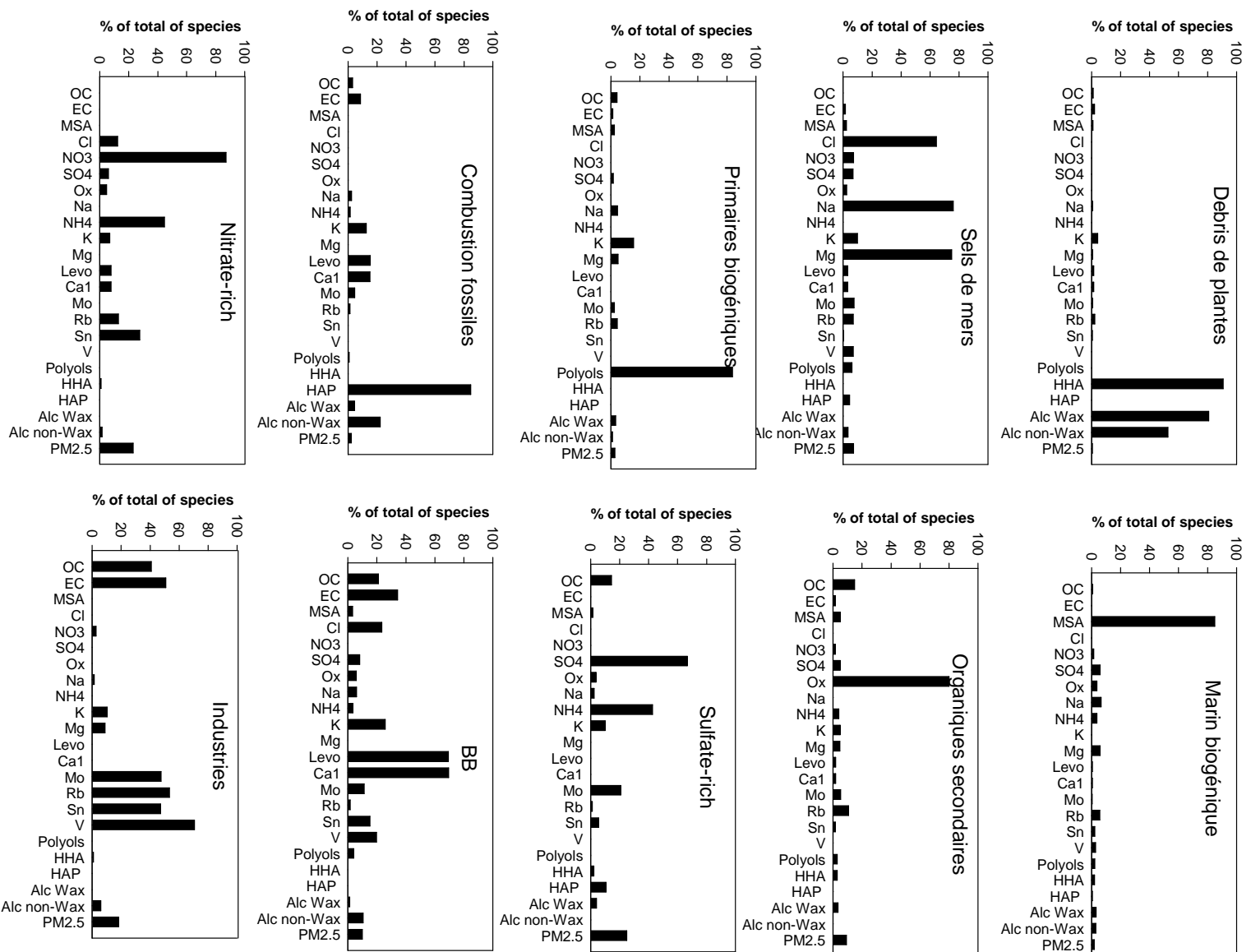


Figure 38 : Profils chimiques des 10 facteurs identifiés par le modèle PMF sur la série de Revin.

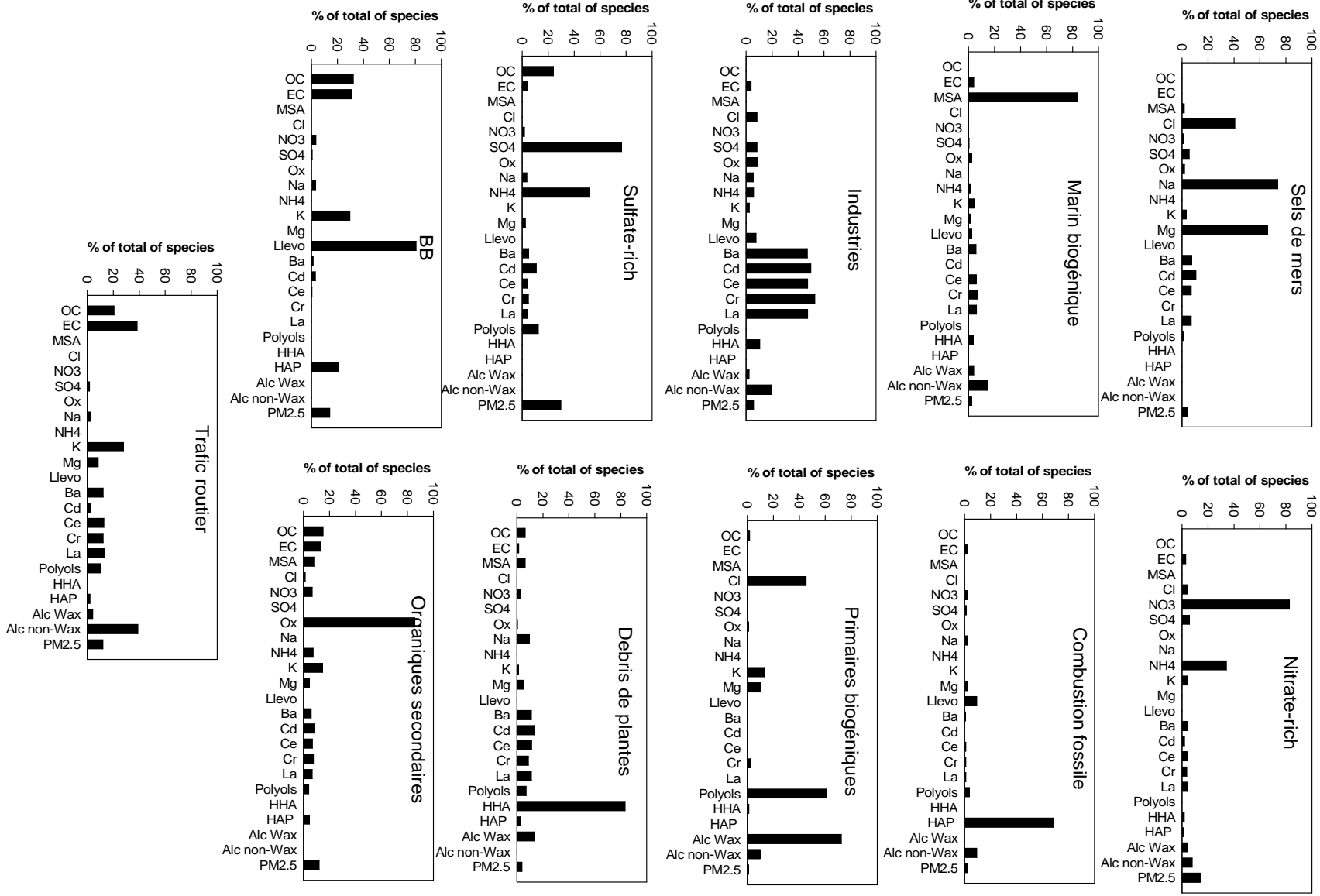


Figure 39 : Profils chimiques des 9 facteurs identifiés par le modèle PMF sur la série de Peyrusse Vieille.

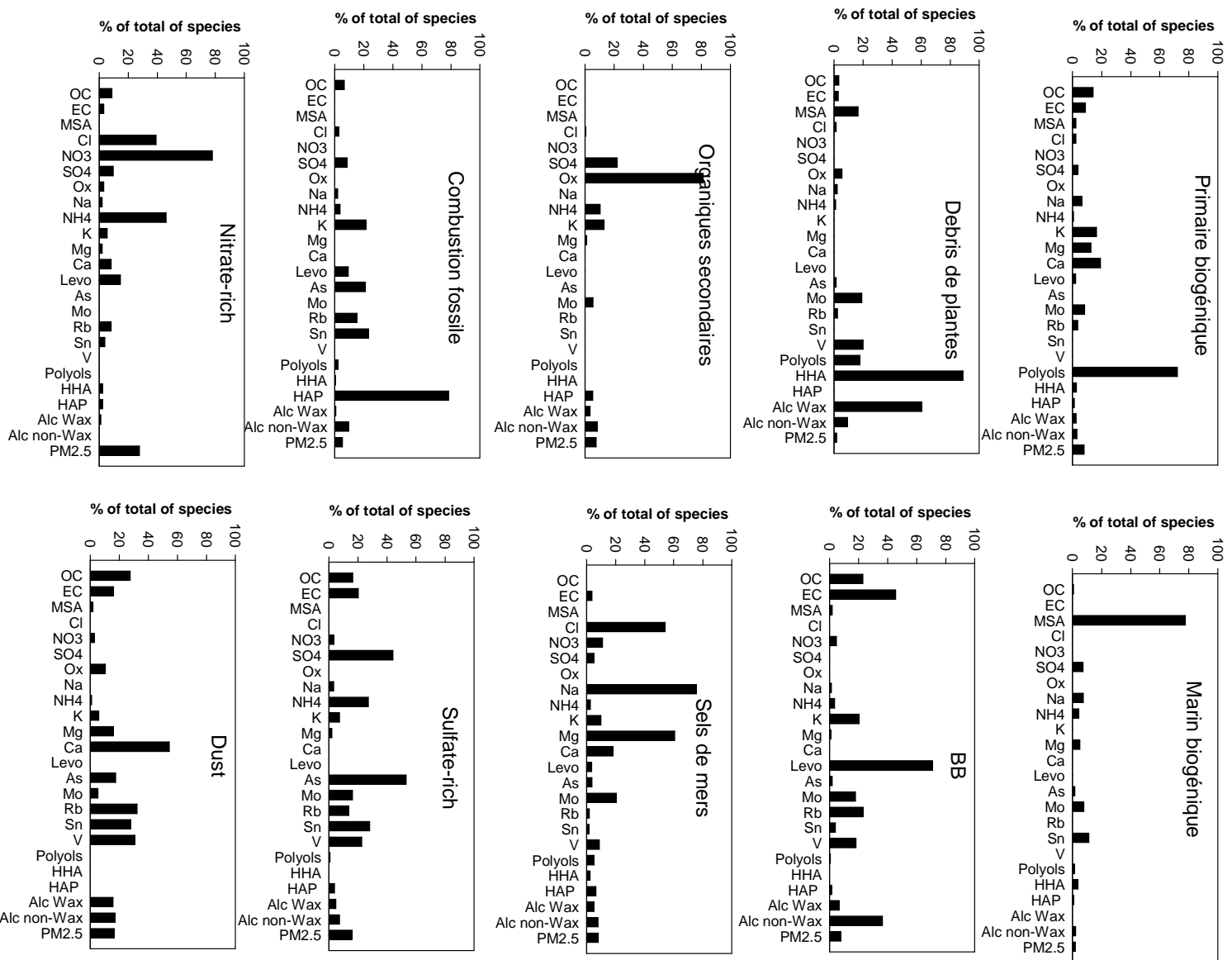


Figure 40 : Profils chimiques des 10 facteurs identifiés par le modèle PMF sur la série de Andra-OPE.

Sur le site d'Andra-OPE, les sources supplémentaires sont les sources « **Combustion fossile** » et « **Déchets de plantes** ». La source combustion fossile a été identifiée par la présence des HAP particuliers dans son profil mais aussi par la présence d'autres marqueurs de combustion de plusieurs types d'énergies fossiles telles que le K, l'As, le Rb et le Sn. La source déchets de plantes est plutôt bien représentée par la

présence du HHA et des alcanes wax. La présence d'une contribution des polyols dans le profil chimique de cette source montre sans doute une signature biogénique. Par ailleurs, et au niveau des autres sources, on remarque une présence des alcanes non-wax dans le profil de source de la combustion de la biomasse qui confère un caractère anthropique et les alcanes dans le source dust qui donne une signature à caractère naturelle non négligeable.

### 6.3.2 Contributions des sources et leurs variabilités saisonnières et temporelles

Les contributions des sources par rapport aux PM<sub>2.5</sub> en moyenne de janvier 2012 à décembre 2013 (Figure 41) et après ajout des espèces organiques montrent toujours une prédominance des sources secondaires (Sulfate-rich, nitrate-rich, organiques secondaires, débris de plantes et marin biogénique) avec une contribution de 60% à Revin, 59% à Peyrusse-Vieille et 56% à Andra-OPE. Ces contributions ont légèrement changé par rapport à ceux sorties par les essais de PMF sans ces traceurs organiques. Le site de Peyrusse-Vieille représente toujours la contribution maximale des sources de sulfates alors que le site d'Andra-OPE représente toujours la contribution maximale pour les sources de nitrates.

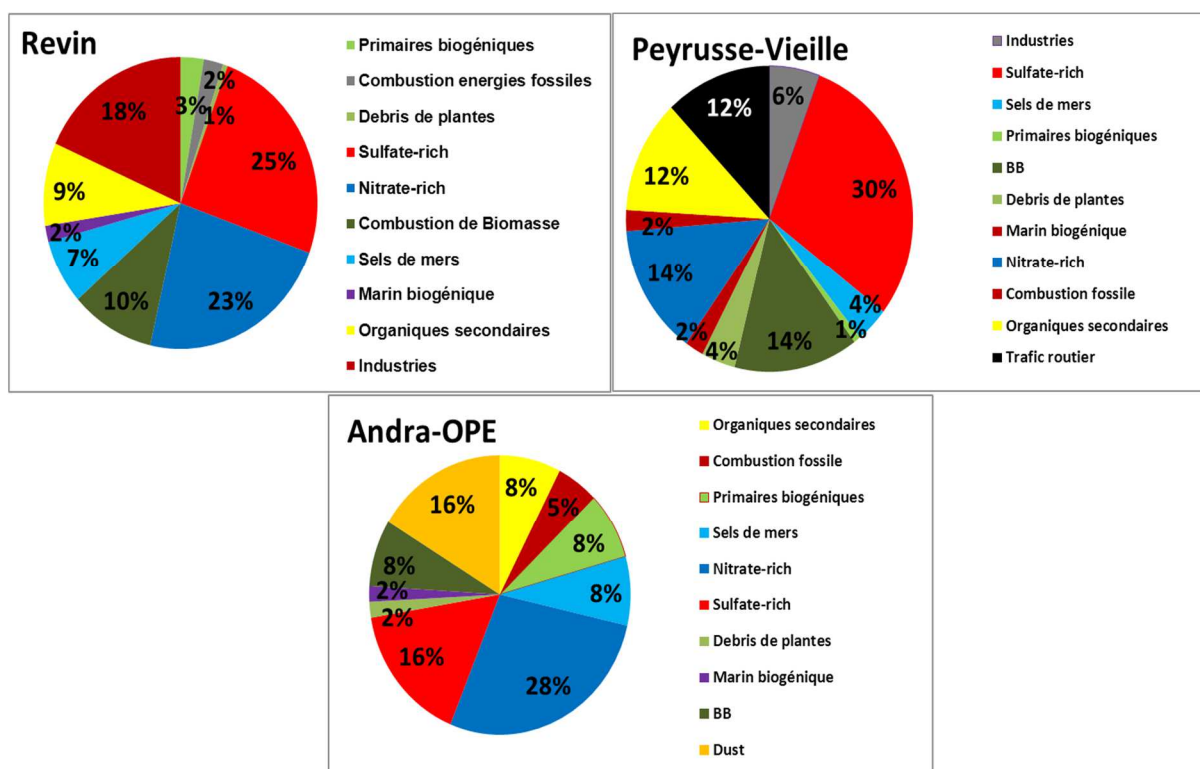
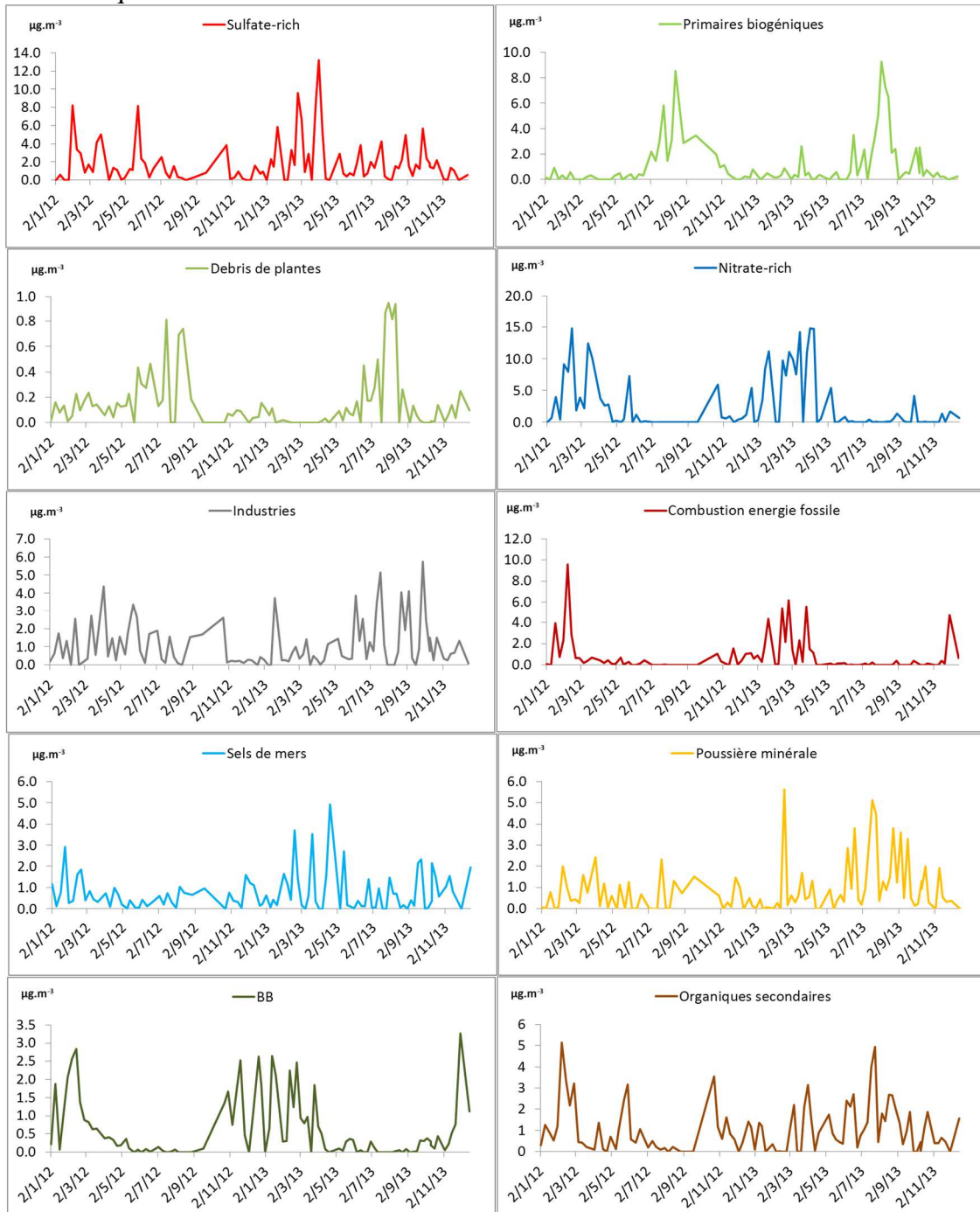


Figure 41 : Contribution des sources en % au PM<sub>2.5</sub>, à Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE.

La combustion de la biomasse possède plutôt une contribution équivalente entre les deux essais à Revin et Andra-OPE avec une légère diminution de 10% à 8% avec l'essai du PMF avec traceurs organiques à Andra-OPE. Ceci peut être dû au fait qu'une partie de la combustion des énergies fossiles a été masquée dans le profil combustion de biomasse dans l'approche classique sans les traceurs organiques. En revanche, et sur le site de Peyrusse-Vieille, la contribution de la source combustion de la biomasse a augmenté à 14% alors que celle des primaires biogéniques a diminué significativement de 21 à 4%. Cette diminution de la contribution des primaires biogéniques est due au fait que une partie de cette source possède un caractère secondaire. En effet, la contribution des organiques secondaires a

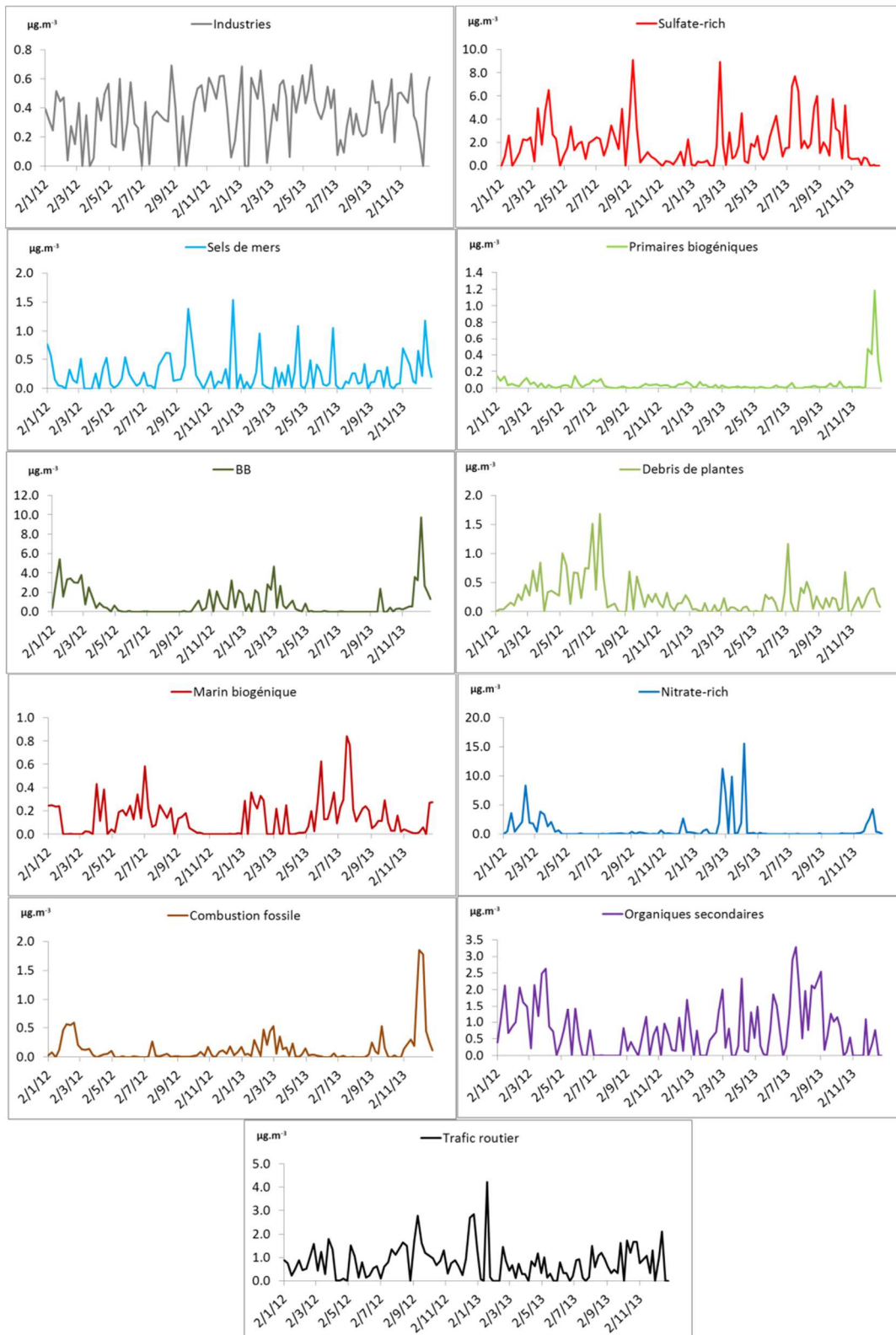
augmenté de 5 à 12% à Peyrusse-Vieille. Aussi, les séries temporelles de quelques polyols à Peyrusse-Vieille qui montrent des maxima en période hivernale et non estivale indiquent plutôt que certains de ces polyols peuvent être aussi liés à des sources de combustion ce qui explique en partie l'augmentation de la contribution de la source « BB ». Par ailleurs, et à Peyrusse-Vieille, l'ajout des traceurs organiques a permis l'identification d'une source « trafic » avec une contribution de 12%. De plus, ses traceurs organiques ont permis l'identification d'une source de combustion d'énergies fossiles et sur les 3 sites avec une contribution qui varie de 2 à 5%.



**Figure 42 : Evolution temporelles en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  des sources identifiées à Revin.**

Les évolutions temporelles pour les essais de PMF présentés sur les figures 42 à 44 montrent pour les sources supplémentaires identifiées des évolutions temporelles assez caractéristiques des sources et comparables sur les 3 sites de mesures. Par ailleurs, la source

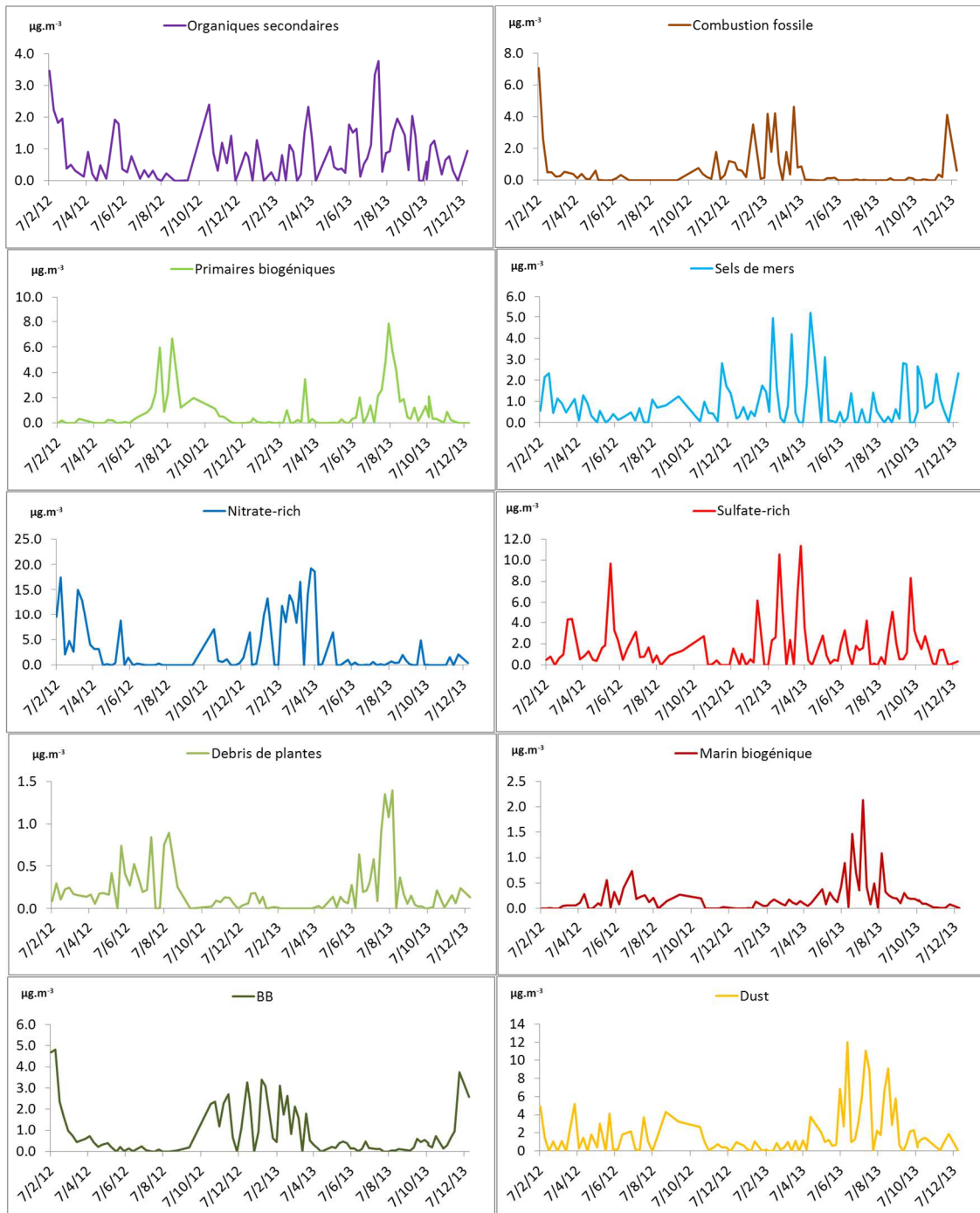
« **combustion fossile** » présente et sur les 3 sites des cycles annuels bien marqués avec des maxima atteints durant les périodes hivernales de décembre à février. Ces évolutions maximales en saisons hivernales sont dues à la consommation excessive de carburant autre que la biomasse tel que le charbon, le gaz naturel ou tout autre type de combustible pour le chauffage domestique. En effet, l'évolution temporelle de cette source et sur les 3 sites de mesures semble être comparable à l'évolution temporelle de la source « **BB** ».





**Figure 43 : Evolution temporelles en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  des sources identifiées à Peyrusse-Vieille.**

Par ailleurs, et durant cette période, les émissions des centrales électriques de charbon sont susceptible d'être augmenté aussi afin d'alimenter la demande excessive d'électricité pour le chauffage domestique. La source « **Débris de plantes** » qui a été aussi identifié au niveau des 3 sites a fond ruraux présente aussi des évolutions annuelles bien marquées avec des maxima durant la période estivale de façon comparable aux évolutions annuelles de la source primaire biogénique ce qui indique le caractère biogénique de cette source. Par ailleurs, la présence du HHA dans le profil chimique de cette source suggère que cette source caractérise les émissions biogéniques secondaires car le HHA est un produit d'oxydation de sources primaires plutôt biogénique. En effet les maxima observés pour cette source en période estivale peuvent être liés à l'insolation intense et les températures plus élevées qui favorisent les réactions de photo-oxydation aboutissant à la formation des AOS biogéniques.





**Figure 44 : Evolution temporelles en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  des sources identifiées à Andra-OPE.**

Par ailleurs, une particularité se présente sur le site de Peyrusse-Vieille avec des évolutions temporelles de la source « **Débris de plantes** » qui présente des maxima estivaux alors que la source « **Primaire biogénique** » présente des maxima plutôt hivernaux. Ce résultat indique que sur le site de Peyrusse-Vieille, les polyols utilisés comme traceurs de sources primaires biogéniques sont plutôt liées à d'autres sources, probablement à des sources de combustion de biomasse pour le chauffage, le brûlage agricole ou des événements spécifiques tel que les feux d'artifices. En effet, sur le site de Peyrusse-Vieille, des concentrations de la source primaire biogéniques ont atteint leurs maximums durant uniquement le mois de décembre et non en janvier ni en février ce qui renforce l'hypothèse de l'occurrence d'un événement spécifique.

### 6.3.3 Validation des résultats à l'aide d'indicateurs et des tests statistiques

Pour les résultats de stabilité obtenus pour ces 3 sites de mesures avec l'ajout des espèces organiques, ils montrent tout d'abord que les sources identifiées possèdent toujours des valeurs de contributions positives et un ratio du Q true/Q robust toujours <1,5 avec un ratio de 1,25 à Revin, 1,12 à Peyrusse-Vieille et 1,07 à Andra-OPE. Le modèle aussi arrive à reproduire de façon satisfaisante les concentrations observées et pour la majorité des espèces (Tableau 9) avec des coefficients de détermination «  $R^2$  » qui dépassent les 0.7.

Espèces	R <sup>2</sup> Peyrusse	R <sup>2</sup> Andra-OPE	R <sup>2</sup> Revin	Espèces	R <sup>2</sup> Peyrusse	R <sup>2</sup> Andra-OPE	R <sup>2</sup> Revin
OC	0,96	0,94	0,89	Ce	0,87	N.A	N.A
EC	0,88	0,83	0,88	Cr	0,61	N.A	N.A
MSA	0,98	0,98	0,99	Cs	N.A	N.A	N.A
Cl	0,60	0,51	0,55	Cu	N.A	N.A	N.A
NO3	1,00	1,00	1,00	Mo	N.A	0,15	0,35
SO4	0,99	0,98	1,00	Mn	N.A	N.A	N.A
Ox	0,99	0,97	0,98	La	0,87	N.A	N.A
Na	0,97	0,77	0,99	Pb	N.A	N.A	N.A
NH4	0,99	0,99	0,99	Rb	N.A	0,67	0,20
K	0,56	0,79	0,58	Sb	N.A	N.A	N.A
Mg	0,78	0,91	0,98	Se	N.A	N.A	N.A
Ca	N.A	0,42	0,97	Sn	N.A	0,33	0,73
levo	0,95	0,94	0,97	V	N.A	0,27	0,66
As	N.A	0,78	N.A	Zn	N.A	N.A	N.A
Ba	0,49	N.A	N.A	ΣPolyols	0,65	0,89	0,97
HAP	1,00	0,99	0,99	HHA	0,74	0,65	0,58
Alcanes wax	0,82	0,45	0,50	Alcanes non-wax	0,47	0,61	0,53

**Tableau 9:** Coefficient de détermination «  $R^2$  » entre les concentrations des espèces Chimiques estimées par le modèle PMF et les concentrations mesurées.

En ce qui concerne les résultats des bootstrap, le modèle arrive aussi à reproduire les mêmes facteurs entre l'essai initial et les essais des bootstrap ou l'ordre des échantillons a été bouleversé pour au moins 87% des runs effectués à Revin, 69% à Peyrusse-Vieille et 73% à Andra-OPE (Tableau 10). Les résultats montrent finalement des valeurs satisfaisantes même après l'ajout des espèces organiques.

<b>Revin</b>												
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Factor 8	Factor 9	Factor 10	Unmapped	
Boot Factor 1	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 2	0	98	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
Boot Factor 3	1	0	91	0	0	0	4	0	1	1	1	2
Boot Factor 4	0	0	0	98	0	0	0	0	0	0	0	2
Boot Factor 5	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 6	0	2	0	0	0	97	1	0	0	0	0	0
Boot Factor 7	0	0	0	0	0	0	99	0	0	0	0	1
Boot Factor 8	0	0	0	0	0	0	0	96	0	0	0	4
Boot Factor 9	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
Boot Factor 10	1	0	2	2	0	0	2	0	0	87	6	

<b>Peyrusse-Vieille</b>												
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Factor 8	Factor 9	Factor 10	Factor 11	
Unmapped												
Boot Factor 1	74	0	9	0	1	0	0	0	0	2	0	14
Boot Factor 2	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 3	1	0	69	0	0	9	0	0	0	2	0	19
Boot Factor 4	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 5	0	0	0	0	98	0	0	0	0	0	0	2
Boot Factor 6	0	0	0	1	0	93	0	0	0	2	0	4
Boot Factor 7	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0
Boot Factor 8	0	0	0	0	0	0	0	72	0	0	0	28
Boot Factor 9	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
Boot Factor 10	0	0	7	0	0	0	0	0	0	71	0	22
Boot Factor 11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	97	0

<b>Andra-OPE</b>												
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Factor 8	Factor 9	Factor 10	Unmapped	
Boot Factor 1	94	0	0	1	0	2	0	0	0	0	3	
Boot Factor 2	0	84	1	7	0	0	0	0	0	1	7	
Boot Factor 3	1	0	76	5	0	0	0	0	0	3	15	
Boot Factor 4	0	0	0	99	0	0	0	0	0	0	1	
Boot Factor 5	0	0	0	0	99	0	0	0	0	0	1	
Boot Factor 6	1	1	0	0	1	91	0	1	0	1	4	
Boot Factor 7	1	0	2	1	0	0	86	1	0	0	9	
Boot Factor 8	0	0	0	5	1	3	1	75	0	4	11	
Boot Factor 9	0	16	0	1	2	0	0	0	73	1	7	
Boot Factor 10	1	0	2	2	0	0	0	0	0	82	13	

**Tableau 10: Résultats de bootstrap à Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE.**

## 7. Synthèse, conclusion et perspectives

A la fin de ce programme « CAMERA », plusieurs conclusions peuvent être dégagées. Tout d'abord au niveau logistique, l'ensemble des objectifs a été atteint. Par ailleurs, une base de données extrêmement large d'espèces chimiques a été constituée sur deux sites du fond rural Français avec des mesures effectuées de janvier 2011 à décembre 2013. Cette performance a été réalisée grâce au travail coordonné de nombreux acteurs, au niveau des AASQA en 1<sup>er</sup> lieu puis des laboratoires. Il est à signaler aussi que sur un seul filtre DA 80 journalier, une identification et une quantification de plus de 100 espèces chimiques majeurs (OC/EC, ions...) de métaux en trace et de spéciation de la fraction organique a été effectué. Les résultats de ces mesures sont disponibles dans la base de données envoyée avec ce rapport de fin d'étude. Pour la majorité des espèces, les limites de quantification et les niveaux des blancs de terrain sont basses et comparables aux niveaux obtenus dans d'autres études que nous menons pour des sites à fond urbains et ruraux en France ce qui témoigne de la qualité et du soin apporté aux étapes de collectes et d'analyses. Cependant, il est vivement recommandé de maintenir une constante surveillance et un respect rigoureux des protocoles définis.

Les travaux ainsi effectués durant ce programme « CAMERA » ont permis de mettre en évidence plusieurs aspects novateurs. En effet, cette étude constitue une des 1<sup>ères</sup> en France pour la caractérisation des sources des PM<sub>2.5</sub> sur plusieurs sites de fond ruraux en France et

sur une période qui dépasse deux ans en utilisant le modèle récepteur PMF. Par ailleurs, les sites de mesures de cette étude constituent des sites du programme Européen d'EMEP et les résultats obtenus sont donc caractéristique de la région. L'étude de la composition chimique des PM<sub>2.5</sub> sur ces sites de mesures permet ainsi de mettre en valeur plusieurs conclusions :

- Les concentrations mesurées sont plutôt basses, mêmes si quelques épisodes peuvent être distinguées avec des dépassements de la valeur moyenne journalière de 25  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour les PM<sub>2.5</sub>, en particulier sur le site de Revin. Ces dépassements ont eu lieu plutôt durant les périodes hivernales avec des jours de dépassement plus nombreux en 2013 ;
- Les niveaux de concentrations des polluants sont plus basses sur le site de Peyrusse-Vieille et plutôt comparables pour plusieurs espèces chimiques à Revin et Andra-OPE ;
- Les concentrations chimiques moyennes des espèces majeurs se trouvent alors dans la gamme des valeurs reportées pour des sites ruraux Européen ;
- On observe pour plusieurs espèces des cycles annuels bien marqués avec des maxima hivernaux pour les traceurs de la combustion de la biomasse (OC, K, Levoglucosan ...) et des maxima estivaux pour les traceurs de sources biogéniques primaires (Arabitol, Mannitol) et marines (MSA, SO<sub>4</sub>...) ainsi que les espèces qui se forment par des processus secondaires (Oxalate, MSA ...) ;
- Les cycles annuels du MSA, un traceur des émissions biogéniques marines se trouvent comparables à ceux observés dans les régions polaires ;
- L'évolution temporelle des traceurs biogénique primaires (Arabitol, Mannitol) présente cependant une spécificité sur le site de Peyrusse-Vieille avec des pics observés durant les hivers 2012 et 2013. Ces observations sont dues sans doute à un évènement spécifique (feux d'artifices, combustion, ...) pour lequel plus d'investigation et de recherche seront nécessaires dans le futur afin de pouvoir le caractériser ;
- Le printemps 2012 (Mars à mai) a été marqué par un épisode spécifique plutôt régionale de poussière crustale. Cet épisode a été observé à Revin, Peyrusse-Vieille et Andra-OPE, respectivement. En effet et durant cette période des pics de pollution ont été détectés pour la  $\Sigma$ métaux, le Ca, le Na et le NO<sub>3</sub>. Des pics semblables ont été observés pour la même période en 2013. Ces résultats montrent une influence nette des sources de poussières crustale d'origine régionale.

Les méthodes d'estimation des sources et selon deux approches, l'approche mono-traceur et l'utilisation du modèle récepteur PMF effectués pour les 3 sites ruraux pour une période supérieure à deux ans ont mis en évidence :

- Une contribution de la combustion de la biomasse en % par rapport aux PM<sub>2.5</sub> (10-11% de la masse totale) plutôt équivalente sur les 3 sites ruraux ;
- Les sources secondaires (Sulfate, nitrate et organiques) constituent de façon générale plus de 50% de la masse totale des PM<sub>2.5</sub> et pour les 3 sites de mesures en parfait accord avec les résultats de catégorisation des sources évoqués dans la littérature ;
- Les site de Peyrusse-Vieille et Revin sont plutôt influencés par les sources secondaires du sulfate alors que à Andra-OPE, les sources secondaires du nitrate sont majoritaires ;
- Une contribution des sels de mers qui varie de 3 à 7% se trouve dans la marge des valeurs reportées dans la littérature ;

- Une importante contribution des sources biogéniques primaires de 21% à Peyrusse-Vieille avec une variation temporelle non typique des biogéniques primaires et des pics hivernaux, met en évidence l'occurrence d'un épisode spécifique ;
- Une contribution des sources marines biogéniques de 3 à 5% dans des sites ruraux en Europe continentale avec des évolutions temporelles identiques à ceux observées en région polaire constitue un aspect novateur de cette étude ;
- Des cycles annuels bien marqués pour la combustion de la biomasse avec des maxima hivernaux, pour les organiques secondaires et les sources biogéniques avec des maxima estivaux et pour les sources secondaires du nitrate et des poussières crustales avec des maxima printaniers;
- Une comparaison des deux approches de catégorisation des sources a mis en évidence une surestimation de la combustion de la biomasse par l'approche mono-traceur. Cette surestimation est plutôt liée au ratio OC/Levoglucosan qui peut être fortement influencé par les conditions de réalisation des profils de sources. La sous-estimation des sources sels de mers et poussière crustale par l'approche mono-traceur par rapport à l'approche PMF est due à l'utilisation d'un traceur univoque tel que le Cl ou le Ca pour l'estimation des sources. Par ailleurs, la contribution de la source sels de mers à Andra-OPE et Peyrusse-Vieille était plutôt comparable selon les deux approches (mono-traceur et PMF) ;
- La validation des résultats du modèle PMF par l'intermédiaire d'indicateurs et de tests statistiques a montré des résultats satisfaisants comparables voir meilleurs à ceux reportés dans la littérature. En effet, le modèle arrive à bien reproduire les concentrations mesurées et pour la majorité des espèces. Un ratio « Q true/Q robust » toujours inférieur à 1,5 ainsi qu'un « bootstrap » minimal de 76% et des contributions positives pour toutes les sources montrent une bonne robustesse et stabilité des résultats obtenus.
- L'ajout des espèces organiques (HAP, HHA, alcanes wax et non-wax) a permis de mieux appréhender certaines sources tel que les sources primaires biogéniques, d'identifier des sources supplémentaires tel que la combustion des énergies fossiles et de pouvoir mieux séparer les sources primaires des sources secondaires. Par ailleurs, à Peyrusse-Vieille, l'ajout de ces traceurs organiques a permis de confirmer que les polyols sont impliqués dans d'autres processus chimiques autre que les émissions biogéniques liées à des sources primaires.
- Après l'ajout des traceurs organiques, les résultats de stabilité demeurent toujours satisfaisants avec un « bootstrap » minimal de 69% même si ils paraissent légèrement moins satisfaisants que ceux obtenus lors des essais sans ces traceurs organiques.

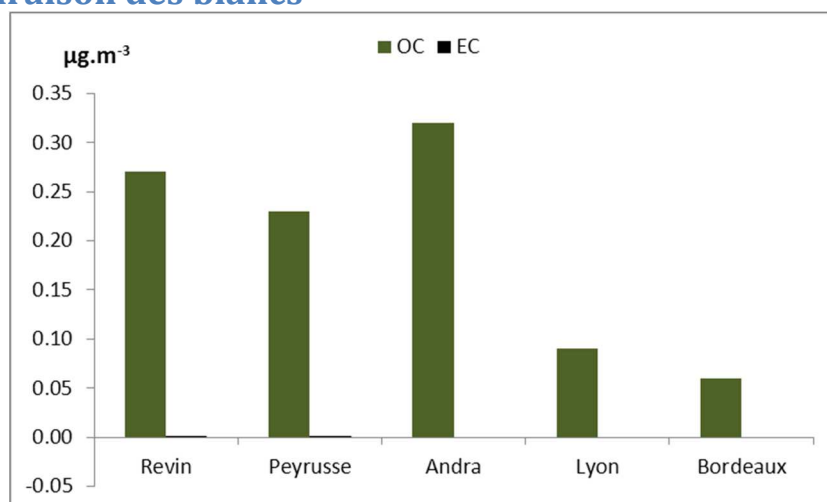
Finalement, l'implication des différents partenaires a permis d'atteindre les objectifs du programme « CAMERA » et ceci dans le calendrier initialement fixé. La richesse des résultats obtenus pour la composition chimique des PM<sub>2.5</sub> ainsi que l'identification et la quantification des sources de ces particules en milieu rural pour une période assez longue de trois ans à peu près a permis une meilleure connaissance de la chimie des particules. La mise en évidence des sources biogéniques primaires et marines qui constituent un aspect novateur de cette étude sera valorisé sans doute dans le futur par des publications scientifiques dans des journaux nationaux et internationaux. Il serait par ailleurs intéressant dans le futur de mieux cerner les précurseurs qui aboutissent à la formation de sources secondaires car en effet ses sources secondaires constituent plus de 50% de la masse totale des PM<sub>2.5</sub>. Cette tâche pourra être effectuée par l'identification de nombreuses espèces organiques afin de pouvoir les utiliser dans les exercices de PMF et pouvoir identifier plusieurs sources supplémentaires. En effet, les méthodes analytiques existantes, permettent uniquement de quantifier 20 à 30% de la

matière organique qui se trouve dans les  $PM_{2.5}$ . Ces développements vont permettre une meilleure compréhension de la chimie des particules fines, en particulier la matière organique qui contient de nombreux polluants toxiques pour la santé humaine telle que les HAP. Par ailleurs, ces résultats seront utiles pour l'élaboration des stratégies de réduction des émissions.

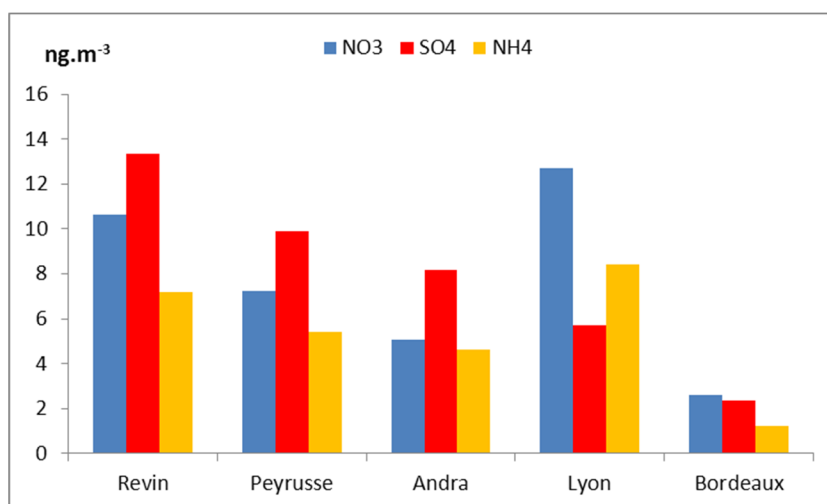
## 8. Annexes

### Annexe 1 : Suivi de la qualité des blancs :

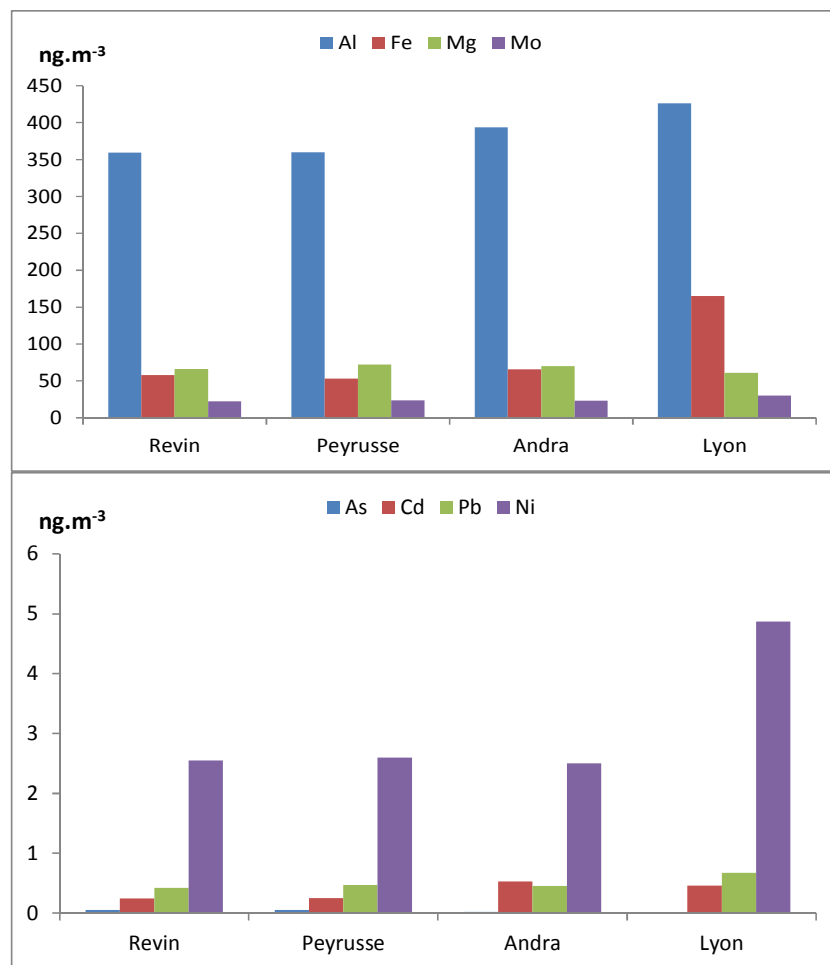
#### 8.1. Comparaison des blancs



**Figure 1.** Concentrations en OC et EC ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) en moyenne dans les blancs à Revin et Peyrusse-Vieille et comparaison aux valeurs obtenus dans d'autres sites ruraux et urbains.



**Figure 2.** Concentrations en  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $NH_4^+$  en moyenne dans les blancs collectés à Revin et à Peyrusse et comparaison aux valeurs obtenus dans d'autres sites ruraux et urbains.



**Figure 3.** Concentrations en Al, Fe, Mg, Mo, As, Cd, Pb et Ni en moyenne dans les blancs collectés à Revin et à Peyrusse-Vieille et comparaison aux valeurs obtenues dans d'autres sites ruraux et urbains.

## 8.2 Limite de quantification (LQ)

A partir des mesures des blancs, les limites de quantification (LQ) pour chaque composé peuvent être calculées selon la formule :  $LQ = Moyenne + 2 \times \text{Ecart-type}$  des blancs pour tous les espèces à l'exception des métaux où les LQ sont égales à la  $Moyenne + 3 \times \text{Ecart-type}$  des blancs. Les LQ calculées pour les sites de Revin et Peyrusse-Vieille ainsi que le site de fond rural d'Andra-OPE et le site de fond urbain de Lyon sont présentées dans le Tableau 1 pour la matière carbonée et les ions et dans le Tableau 2 pour les métaux.

Pour la matière carbonée, les limites de quantification d'OC pour les échantillons collectés à Revin et à Peyrusse-Vieille sont de l'ordre de  $0,69 \mu\text{g.m}^{-3}$  et  $0,39 \mu\text{g.m}^{-3}$ , respectivement. Pour EC, les LQ sont de l'ordre de  $0,003 \mu\text{g.m}^{-3}$  à Revin et de l'ordre de  $0,009 \mu\text{g.m}^{-3}$  à Peyrusse-Vieille. Pour les espèces ioniques, les LQ varient d'un composé à l'autre et sont comparables entre les deux sites Revin et Peyrusse-Vieille à l'exception des majeurs (Sulfate, nitrate et ammonium) qui sont plus élevées sur le site de Révin à cause d'une variabilité plus importante des blancs de terrain. Cependant, les niveaux des blancs pour le Ca sont plus élevés sur le site de fond rural de Peyrusse-Vieille. A Peyrusse-Vieille, les LQ des ions varient entre  $1 \text{ ng.m}^{-3}$  pour  $\text{Mg}^{2+}$  et  $29 \text{ ng.m}^{-3}$  pour  $\text{NO}_3^-$ . Par ailleurs, et à Revin, les LQ des ions varient entre  $1 \text{ ng.m}^{-3}$  pour  $\text{Mg}^{2+}$  et  $64 \text{ ng.m}^{-3}$  pour le  $\text{SO}_4^{2-}$ . D'une façon générale, ces LQ sont très basses comparées aux concentrations atmosphériques moyennes, mais il est

cependant nécessaire de maintenir cette qualité (voire de l'améliorer) pour pouvoir quantifier les concentrations dans les périodes de très faible charge atmosphérique.

Limite de quantification			Peyrusse-Vieille	Revin	Andra-OPE	Lyon
Matière carbonée	OC	$\mu\text{g.m}^{-3}$	0,39	0,69	0,56	0,36
	EC	$\mu\text{g.m}^{-3}$	0,009	0,003	0,01	0,000
Espèces ioniques	Cl <sup>-</sup>	$\text{ng.m}^{-3}$	13,23	15,07	4,62	15,49
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$\text{ng.m}^{-3}$	29,38	57,31	17,95	51,16
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\text{ng.m}^{-3}$	24,15	64,51	21,10	13,79
	Na <sup>+</sup>	$\text{ng.m}^{-3}$	16,80	12,11	6,34	11,45
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$\text{ng.m}^{-3}$	13,39	32,13	9,45	26,58
	K <sup>+</sup>	$\text{ng.m}^{-3}$	8,05	5,24	4,41	12,45
	Mg <sup>2+</sup>	$\text{ng.m}^{-3}$	1,47	1,39	0,78	1,00
	Ca <sup>2+</sup>	$\text{ng.m}^{-3}$	22,40	13,60	11,15	44,47

*Tableau 1. Limites de quantification des composés majeurs calculées pour les différents sites à fond rural et à fond urbain.*

Par comparaison aux sites ruraux et urbains d'Andra-OPE et Lyon, on remarque que pour la matière carbonée, les teneurs sont plutôt équivalentes entre Revin et Andra-OPE et entre Peyrusse-Vieille et Lyon. Il est en de même pour les ions majeurs et autres ions, à l'exception du sulfate qui possède des concentrations plus élevées sur le site de Revin par comparaison aux autres sites. Ceci est dû au fait de la grande variabilité des blancs signalée sur le site de Revin. Cependant, la valeur moyenne mesurée dans les blancs pour le sulfate ne dépasse les 1% de la valeur du sulfate mesurée dans les échantillons. Par conséquent, les résultats montrent qu'il est nécessaire de maintenir un protocole adéquat de stockage et de manipulation des filtres afin d'obtenir une bonne qualité des blancs du même ordre de grandeur à ceux observées en général dans des sites de type ruraux.

Limite de quantification			Peyrusse-Vieille	Revin	Andra-OPE	Lyon
Métaux et éléments en trace	Al	$\text{ng.m}^{-3}$	562.32	627.87	709.68	640.44
	As	$\text{ng.m}^{-3}$	0.12	1.04	0.08	0.03
	Ba	$\text{ng.m}^{-3}$	15.19	20.88	17.34	42.26
	Cd	$\text{ng.m}^{-3}$	1.15	1.31	1.27	0.79
	Ce	$\text{ng.m}^{-3}$	0.72	0.68	0.80	1.03
	Co	$\text{ng.m}^{-3}$	0.13	0.19	0.16	0.05
	Cr	$\text{ng.m}^{-3}$	7.95	6.31	4.60	5.08
	Cs	$\text{ng.m}^{-3}$	0.01	0.31	0.03	0.44
	Cu	$\text{ng.m}^{-3}$	1.81	9.34	2.21	2.88
	Fe	$\text{ng.m}^{-3}$	123.83	440.54	181.40	566.15
	La	$\text{ng.m}^{-3}$	0.35	0.37	0.41	0.51
	Li	$\text{ng.m}^{-3}$	0.11	0.21	0.10	0.04
	Mn	$\text{ng.m}^{-3}$	2.57	7.76	2.90	2.29
	Mo	$\text{ng.m}^{-3}$	50.81	45.32	42.74	57.94
	Ni	$\text{ng.m}^{-3}$	4.19	16.84	4.74	10.17
	Pb	$\text{ng.m}^{-3}$	0.93	14.71	0.89	1.96
	Pd	$\text{ng.m}^{-3}$	1.31	1.76	1.95	0.27



	Pt	ng.m <sup>-3</sup>	0.04	0.02	0.03	0.01
	Rb	ng.m <sup>-3</sup>	0.08	0.88	0.11	0.23
	Sb	ng.m <sup>-3</sup>	0.45	0.68	0.05	0.05
	Sc	ng.m <sup>-3</sup>	1.81	5.04	0.18	0.06
	Se	ng.m <sup>-3</sup>	0.35	2.35	0.37	0.07
	Sn	ng.m <sup>-3</sup>	0.24	1.60	0.25	0.17
	Sr	ng.m <sup>-3</sup>	1.66	1.98	2.08	3.12
	Ti	ng.m <sup>-3</sup>	9.64	19.66	8.48	5.94
	Tl	ng.m <sup>-3</sup>	0.00	0.19	0.03	0.04
	V	ng.m <sup>-3</sup>	0.10	2.28	0.09	0.07
	Zn	ng.m <sup>-3</sup>	12.58	96.04	17.01	59.85
	Zr	ng.m <sup>-3</sup>	15.68	10.49	15.84	18.11

**Tableau 2.** Limites de quantification des métaux et éléments en trace calculés pour les différents sites à fond rural et à fond urbain.

Pour les métaux et éléments en trace (cf Tableau 2), les LQ sont relativement équivalentes entre les deux sites tout en excluant quelques espèces métalliques telles que le Zn, le Ti, le Fe et le Pb qui sont plus élevées sur le site de Revin. Cependant, ces valeurs observées pour ces espèces restent plutôt inférieures voire comparables à ceux observées sur le site de fond urbain de Lyon. Par ailleurs, les espèces mesurées présentent une très large gamme de LQ, variant entre 0,001 ng.m<sup>-3</sup> pour Tl et 562 ng.m<sup>-3</sup> pour Al à Peyrusse-Vieille et entre 0.02 ng.m<sup>-3</sup> pour Pt et 628 ng.m<sup>-3</sup> pour Al à Revin. Une telle diversité est aussi retrouvée dans l'atmosphère avec une grande diversité de sources, de processus géochimiques conduisant aux concentrations atmosphériques. Ces dernières couvrent donc elles aussi de très larges gammes, mais la méconnaissance actuelle de ces concentrations pour les sites de fond en France ne permet pas encore de conclure si les LQ atteintes sont toujours suffisantes pour des déterminations systématiques. Elles correspondent cependant à l'état de l'art avec ce type de filtre. La comparaison avec les autres sites montrent des valeurs du même ordre de grandeur pour la majorité des métaux entre Revin et Lyon d'une part et entre Peyrusse-Vieille et Andra d'autre part. Ainsi, il est à signaler une contamination des blancs par des espèces métalliques plus remarquable à Revin qu'à Peyrusse-Vieille mais les valeurs observées à Revin restent plutôt comparables aux valeurs reportées à Lyon.