

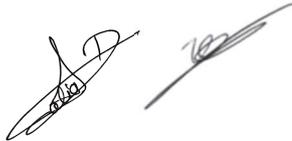
# ANDRA

« **Caractérisation chimique à long-terme des  $PM_{10}$  et  $PM_{2.5}$  sur le site rural de l'OPE** »

**Quantification des sources de  $PM_{2.5}$  sur les séries de 2012 à 2015**



**Rapport au 18 / 07 / 2016**

	<b>Rédacteur</b>	<b>Vérificateur</b>	<b>Approbateur</b>
Nom	Dalia Salameh Samuel Weber	Jean-Luc Besombes	Jean-Luc Jaffrezo
Signature(s)			
Date	18/07/2016	22/07/2016	

- Rapport : Contrat
- Destinataire :  
Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs  
Sébastien CONIL
- Nombre de volume : 1
- Nombre de pages du rapport hors annexes : 36

**Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement**  
 Bâtiment OSUG-B  
 460 rue de la piscine  
 38402 Saint-Martin d'Hères

**Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement**  
 Université Savoie Mont Blanc  
 Bâtiment Chartreuse 2<sup>ème</sup> étage  
 73370 Le Bourget du Lac

# Sommaire

<b>1. OBJECTIFS ET CONTEXTE .....</b>	<b>4</b>
<b>2. METHODOLOGIE DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE .....</b>	<b>4</b>
2.1. PROTOCOLE DE PRELEVEMENT ET DE CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS.....	4
2.2. ANALYSES CHIMIQUES REALISEES .....	5
2.3. ASSURANCE QUALITE ET SUIVI DE LA VALEUR DES BLANCS.....	7
<b>3. CHIMIE DES PM SUR LE SITE DE L'OPE DE 2012 A 2015 .....</b>	<b>12</b>
3.1. COMPOSITION CHIMIQUE DES PM.....	12
3.2. EVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE .....	14
3.2.1. <i>Matière carbonée : OC et EC</i> .....	14
3.2.2. <i>Les espèces ioniques majeures</i> .....	16
3.3. SPECIATION DE LA FRACTION METALLIQUE .....	17
3.4. SPECIATION DE LA FRACTION ORGANIQUE.....	19
3.4.1. <i>Levoglucosan, polyols et MSA</i> .....	19
3.4.2. <i>Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et Hopanes</i> .....	20
<b>4. ETUDE DES SOURCES DE PM PAR L'APPROCHE PMF.....</b>	<b>21</b>
4.1. MODELE STATISTIQUE « POSITIVE MATRIX FACTORISATION » (PMF).....	21
4.1.1. <i>Description du modèle</i> .....	21
4.1.2. <i>Choix des variables d'entrée</i> .....	22
4.2. DECONVOLUTION DES SOURCES DE PM .....	23
4.2.1. <i>Validation statistique des résultats</i> .....	23
4.2.2. <i>Caractéristiques chimiques et identification des sources</i> .....	23
4.2.3. <i>Contributions et évolutions temporelles des sources</i> .....	24
<b>5. SIMULATION MONTE CARLO POUR LA REPARTITION DES SOURCES D'EMISSION.....</b>	<b>27</b>
5.1. PERSPECTIVES D'APPLICATION AUX MESURES ISOTOPIQUES.....	28
5.2. APPORT DU MODELE MONTE-CARLO POUR LA SEPARATION DES SOURCES D'AMMONIUM .....	29
5.2.1. <i>Étude de série annuelle de l'ANDRA OPE de 2013</i> .....	29
5.3. COUPLAGE ISOTOPIE-CHIMIE A TRAVERS L'UTILISATION D'UN MODELE DE SOURCE APPORTIONMENT TYPE PMF .....	30
5.3.1. <i>Choix du site et des variables d'entrées</i> .....	31
5.3.2. <i>Études de 2012-2014 et 2013 : différences et résultats</i> .....	31
5.3.3. <i>Apport de l'isotopie dans la PMF</i> .....	32
<b>6. PROVENANCE GEOGRAPHIQUE DES MASSES D'AIRS (PSCF) .....</b>	<b>35</b>
6.1. METHODOLOGIE.....	35
6.2. PROVENANCE GEOGRAPHIQUE DES FACTEURS PMF .....	36
<b>7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>38</b>
<b>ANNEXE A .....</b>	<b>40</b>
<b>ANNEXE B .....</b>	<b>40</b>

## 1. Objectifs et contexte

Le présent rapport, expose les résultats obtenus sur l'année 2015 concernant la spéciation chimique des PM<sub>10</sub> (prélèvements bas-volumes) et PM<sub>2.5</sub> (prélèvements haut-volume) réalisée dans le cadre de l'accord avec l'ANDRA sur le site rural de l'OPE (Observatoire Pérenne de l'Environnement) situé dans la commune de Houdainlecourt (55) dans le Nord-Est de la France. Une comparaison de la composition chimique des PM de 2015 avec celles des années précédentes (2012, 2013, et 2014) est également fournie afin d'établir une vue d'ensemble sur l'évolution de la chimie des PM sur ce site. Les évolutions temporelles pluriannuelles des espèces chimiques majeures (matière carbonée, ions majeurs, fraction métallique) des PM, et de certains composés organiques traceurs de sources spécifiques (comme les polyols, le MSA, les hydrocarbures aromatiques polycycliques) sont également discutées.

De plus, les principaux résultats de la déconvolution des sources de PM obtenus suite à l'application du modèle récepteur PMF sur la large base de données OPE-ANDRA (de 2012 à 2015) sont aussi présentés.

Enfin, et dans le but de séparer les sources d'ammonium, une méthodologie novatrice consistant à coupler les mesures isotopiques de l'azote et la chimie des PM dans la PMF a été appliquée sur une partie de la série 2013 de l'OPE. Ce dernier volet constitue à l'heure actuelle et au mieux de notre connaissance, la première application du couplage isotopie-chimie dans la PMF.

## 2. Méthodologie de prélèvement et d'analyse

### 2.1. Protocole de prélèvement et de conditionnement des échantillons

Sur le site de l'OPE, les particules fines PM<sub>2.5</sub> sont collectées sur une période d'une journée une fois tous les 6 (en 2013, 2014, et 2015) ou 7 jours (en 2011 et 2012) (de 09h00 à 09h00) sur un filtre en quartz non-teflonné (Tissuquartz, 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 et peuvent provoquer un ensemble d'artéfacts de prélèvement lié à la dépression sur le filtre et à la température de prélèvement. Ainsi, une perte importante de ces composés peut être observée selon la saison considérée. Afin de limiter au maximum les pertes de ces composés dues à une élévation de la température, le préleveur est placé dans une station climatisée à une température proche de 20°C. Ces conditions (fréquence, durée, ..) sont les mêmes que celles utilisées dans les différents programmes auxquels les laboratoires LGGE et LCME participent (CAMERA, Particul'air, Part Aéra...) et ont montré leur validité pour l'analyse des différents composés ciblés dans ce rapport.

En ce qui concerne les PM<sub>10</sub>, l'aérosol est collecté sur ce même site sur un filtre en quartz (Tissuquartz 47 mm de diamètre) à l'aide d'un préleveur bas débit (Partisol 1 m<sup>3</sup>/h équipé d'une tête de prélèvement PM<sub>10</sub>), mais sur une durée hebdomadaire (du mardi 09h00 au mardi 09h00).

L'analyse de composés à l'état de trace impose un protocole strict de préparation et de

conditionnement des échantillons afin de minimiser les contaminations éventuelles. Les deux types de filtres sont préalablement calcinés à 500 °C pendant 8 h au LGGE afin d'éliminer toute trace de matière organique. Ils sont chargés sur les portes filtres (eux-mêmes conditionnés au LGGE), qui sont ensuite emballés dans un film aluminium, et stockés sous gaines scellées et sacs étanches (Ziplock) en attente de leur utilisation sur le terrain. Chaque lot est repéré par un code sur les étiquettes de suivi des filtres. Afin de prendre en compte la contamination éventuelle des filtres durant leurs stockages « pré et post » prélèvement dans les différents appareils, des blancs « terrain » sont effectués régulièrement. Ces filtres « blancs » sont exposés dans les mêmes conditions que les filtres impactés. Ils permettent ainsi d'estimer le taux de contamination des filtres lié à leur stockage, particulièrement pour les espèces semi-volatiles. Les blancs une fois effectués sont traités de la même manière que les échantillons pour les procédures d'extraction et d'analyse.

Dans l'attente de l'expédition mensuelle vers le laboratoire, les échantillons sont conservés à basse température (au congélateur de préférence ou au moins au freezer d'un réfrigérateur) après déchargement et emballage selon une procédure standard : pliage avec la face exposée en interne, emballage dans une feuille d'aluminium propre, emballage individuel dans un sac ziploc avec une étiquette spécifique. Les filtres et les porte filtres sont expédiés au LGGE 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 les différentes analyses.

## **2.2. Analyses chimiques réalisées**

Au sein des laboratoires partenaires (LGGE et LCME), le parc analytique disponible permet une quantification fine de la composition chimique de l'aérosol prélevé couvrant une large gamme de composés (environ 120-150 espèces chimiques quantifiables). Ainsi, les analyses effectuées permettent l'identification et la quantification :

- de la matière carbonée (carbone organique et carbone élémentaire),
- d'espèces ioniques,
- de sucres et de polyols,
- de métaux en trace, analysés par ICP-MS,
- d'une large gamme espèces organiques analysées par GC-MS,
- de la série des HAP analysés par HPLC-Fluorescence UV.

Ci-dessous sont présentées les procédures et l'instrumentation analytique concernant le traitement de ces différentes fractions.

### Analyse 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 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 la norme CEN 16 243. Une calibration journalière est effectuée.

### Analyse 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 **chlorure, nitrate, sulfate. Les concentrations d'oxalate sont aussi accessibles, ainsi que celles du MSA.** L'analyse des cations permet la quantification du **sodium, de l'ammonium, du potassium, du magnésium et du calcium.** La calibration est réalisée chaque jour d'analyse à partir de solutions standards certifiées. Le protocole analytique est conforme à la norme CEN 16 269.

#### Analyse 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 par détection 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 (arabitol, sorbitol, mannitol) et sucre (glucose), soit des espèces d'origine biogénique. La calibration est réalisée tous les jours à partir de solutions standards. Il n'existe pas de norme pour la réalisation de cette mesure, mais nous avons un protocole détaillé au laboratoire, et nous avons participé (avec ce protocole) à une intercomparaison internationale dans le cadre d'ACTRIS2, avec de très bons résultats. <http://www.lcsqa.org/rapport/2013/ineris/comparaison-inter-laboratoires-organisee-laboratoires-europeens-impliques-analys>

#### Analyse de métaux et éléments en trace

Cette action inclut l'ensemble des phases nécessaires à l'analyse d'un ensemble d'éléments-traces métalliques, 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 propose une prestation d'analyse chimique (<http://www.tera-environnement.com/>). Ce laboratoire est accrédité COFRAC selon la norme NF EN ISO/CEI 17025 : 2005 et a participé à l'exercice d'inter-comparaison récemment organisé par l'Ecole des Mines de Douai. 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. Cette liste inclut donc les 4 métaux réglementés (As, Cd, Ni, Pb). Le protocole analytique est réalisé selon la norme la norme NF EN14902.

#### Analyse d'autres traceurs organiques

La spéciation de la matière organique particulaire (MOP) est réalisée en deux temps. Une première fraction est obtenue après extraction solide/liquide sous hautes pressions et hautes températures. L'extraction est réalisée par un système ASE 200, Dionex fonctionnant à 100°C et 100 bars. En raison de la grande diversité des composés organiques cibles à extraire, des mélanges de solvants organiques dans différentes proportions sont utilisés. L'appareil effectue 3 cycles d'extraction selon la procédure optimisée dans le cadre de la thèse de Benjamin Golly (Golly, 2014) au LCME pour les composés organiques ciblés (2 cycles : 10/90 MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et 1 cycle : 50/50 Ace/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Cette fraction est analysée directement par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse fonctionnant en mode SIFI (GC Clarus 500 associée à un MS 560 – Perkin Elmer). Cette méthode d'analyse permet la quantification de 67 composés organiques dont la liste des familles de composés est résumée dans le tableau 1. Cette liste comporte l'analyse de composés apolaires et polaires dont les hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés (HAPS) considérés comme potentiellement traceurs de certains types d'activités industrielles (Golly, 2014). Les HAP sont quant à eux analysés par chromatographie liquide couplée à une détection par fluorescence UV. De plus à 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-pentadécanone (abréviation : TMPD) proposé dans la littérature comme potentiellement indicateur de l'aérosol organique secondaire (Shrivastava et al., 2007).

Ces analyses sont conduites sur des surfaces poinçonnées dans les filtres (surface totale exposée de 153,94 cm<sup>2</sup>), à l'aide d'emporte-pièces calibrés en acier. Les surfaces utilisées pour chaque analyse sont de :

- ECOC : 1,5 cm<sup>2</sup>
- Extraction en phase aqueuse utilisée pour les analyses en chromatographie ionique et en HPLC-PAD, re-filtrée à 0,22µm : 14,80 cm<sup>2</sup>
- Analyses des métaux en trace par ICP-MS : 22,68 cm<sup>2</sup>
- Analyses de spéciation organique (GC-MS + HPLC-Fluo) : 103,61 ou 92,27 cm<sup>2</sup>
- Poinçon de réserve : 11,34 ou 22,68 cm<sup>2</sup>

Les poinçons de réserve sont conservés à 2°C quelques semaines (le temps des analyses au LGGE), puis au congélateur à -15°C. Ces poinçons de réserve ont été utilisés en partie pour les analyses isotopiques présentées dans la seconde partie de ce rapport. Ils seront utilisés en partie dans les prochaines années pour les mesures du Potentiel Oxydant des PM.

**Tableau 1** : Liste des familles de composés organiques analysés en mode SIFI avec leurs m/z de quantification correspondants.

Composés		Nombre de composés	Mode d'acquisition	m/z de quantification
Alcanes linéaires et ramifiés	C <sub>11</sub> -C <sub>40</sub>	30	SCAN	85
	Pristane / Phytane	2		85
Etalon interne	Tétracosane-d50	1		66
Hopanes	Hopanes	10	SIR	191
HAP méthylés	2-méthyl-naphthalène	1		165
	1-méthyl-fluorène	1		142
	Méthyl-phénanthrène/anthracène	5		192
	Méthyl-fluoranthène/Pyrène	6		216
	Méthyl-chrysène/Benzo(a)anthracène	2		242
HAP soufrés	Dibenzothiophène	1		184
	Phenanthro(4,5-bcd)thiophène	1		208
	Benzo(b)naphthothiophène	3		234
	Dinaphtho(2,1-b;1',2'-d)thiophène	1		284
	Benzo(b)phénanthro(2,1-d)thiophène	1		
Etalon interne	Benzo(a)anthracène-d12	1	240	

### 2.3. Assurance qualité et suivi de la valeur des blancs

Environ 52 et 60 échantillons ont été collectés et analysés durant la campagne 2015 pour les deux types de prélèvement bas volume (BV) et haut volume (HV), respectivement. De plus, un nombre important de blancs de terrain a été également analysé, et représentant entre 44% des échantillons BV et 48% des échantillons HV en 2015 (Dans le but d'estimer l'importance des contaminations sur les concentrations atmosphériques mesurées dans les échantillons, les concentrations moyennes des blancs ont été calculées sur les années 2012, 2013, 2014, et 2015 et pour chaque type de prélèvement. Les limites de quantification (LQ) pour chaque espèce sont déterminées comme « moyenne des blancs de terrain + 2 \* écart type de la série des blancs de terrain ». Ainsi, les concentrations atmosphériques des échantillons analysés de Janvier 2012 à Décembre 2015 ont pu être

comparées aux valeurs moyennes estimées pour les blancs de terrain (calculées pour un volume théorique de 720 m<sup>3</sup> pour les HiVol et 24 m<sup>3</sup> pour les Low Vol) et aux valeurs de LQ. Les résultats ainsi obtenus pour l'OC, EC, les ions majeurs (nitrate, ammonium, sulfate), et pour certains ions mineurs (comme le chlorure, potassium, magnésium) sont présentés ci-après. Pour les métaux et les éléments traces analysés, le pourcentage des valeurs supérieures aux limites de quantification (LQ) de 2012 à 2015 et pour les prélèvements HV et BV est présenté.

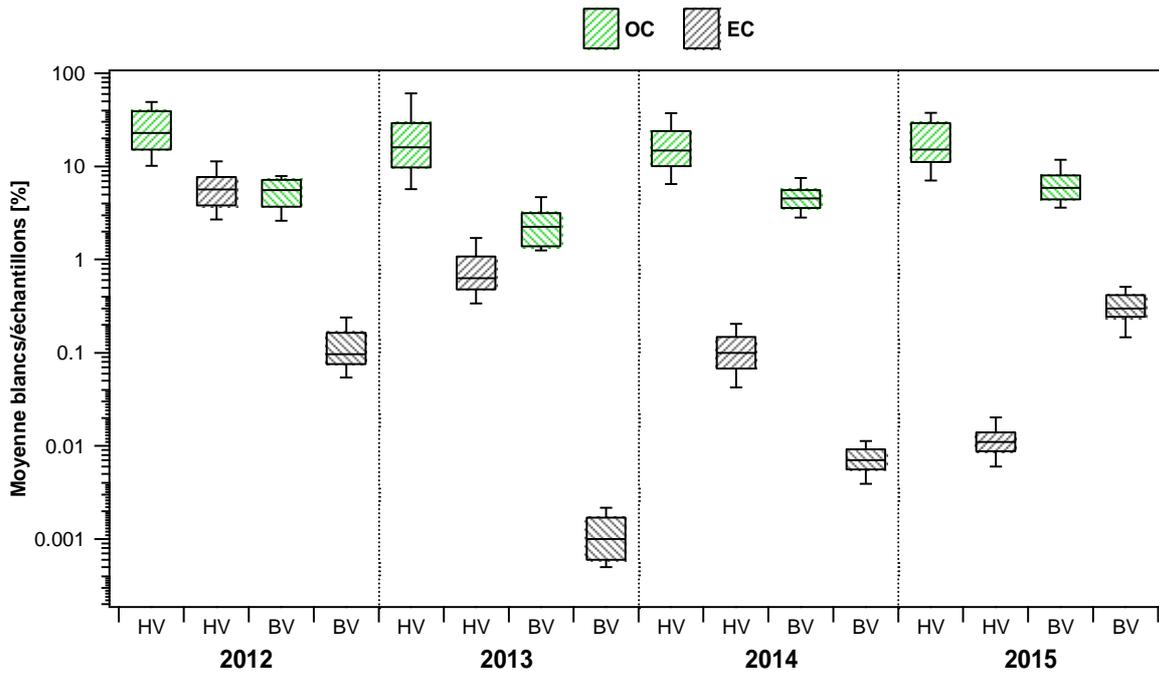
**Tableau 2).** Ce nombre est beaucoup plus important que ce qui est prévu au contrat, mais une telle précaution est nécessaire pour garantir la validité des analyses. En effet, l'analyse des blancs de terrain permet d'évaluer la qualité des prélèvements, de suivre les éventuelles contaminations, et d'estimer les limites de quantification des différentes espèces chimiques analysées.

Dans le but d'estimer l'importance des contaminations sur les concentrations atmosphériques mesurées dans les échantillons, les concentrations moyennes des blancs ont été calculées sur les années 2012, 2013, 2014, et 2015 et pour chaque type de prélèvement. Les limites de quantification (LQ) pour chaque espèce sont déterminées comme « moyenne des blancs de terrain + 2 \* écart type de la série des blancs de terrain ». Ainsi, les concentrations atmosphériques des échantillons analysés de Janvier 2012 à Décembre 2015 ont pu être comparées aux valeurs moyennes estimées pour les blancs de terrain (calculées pour un volume théorique de 720 m<sup>3</sup> pour les HiVol et 24 m<sup>3</sup> pour les Low Vol) et aux valeurs de LQ. Les résultats ainsi obtenus pour l'OC, EC, les ions majeurs (nitrate, ammonium, sulfate), et pour certains ions mineurs (comme le chlorure, potassium, magnésium) sont présentés ci-après. Pour les métaux et les éléments traces analysés, le pourcentage des valeurs supérieures aux limites de quantification (LQ) de 2012 à 2015 et pour les prélèvements HV et BV est présenté.

**Tableau 2:** Récapitulatif du nombre d'échantillons et du nombre blancs collectés par année.

	2012		2013		2014		2015	
	OPE HV	OPE BV						
<b>Echantillons</b>	51	41	60	47	60	50	60	52
<b>Blancs</b>	22	22	23	18	26	24	29	23

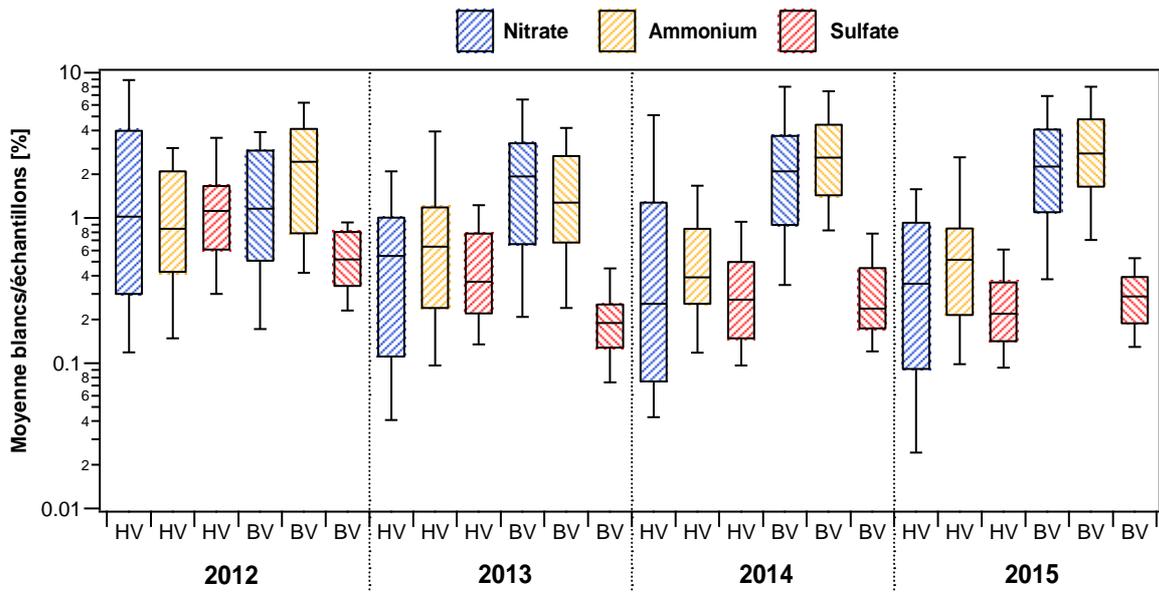
### La matière carbonée (OC, EC)



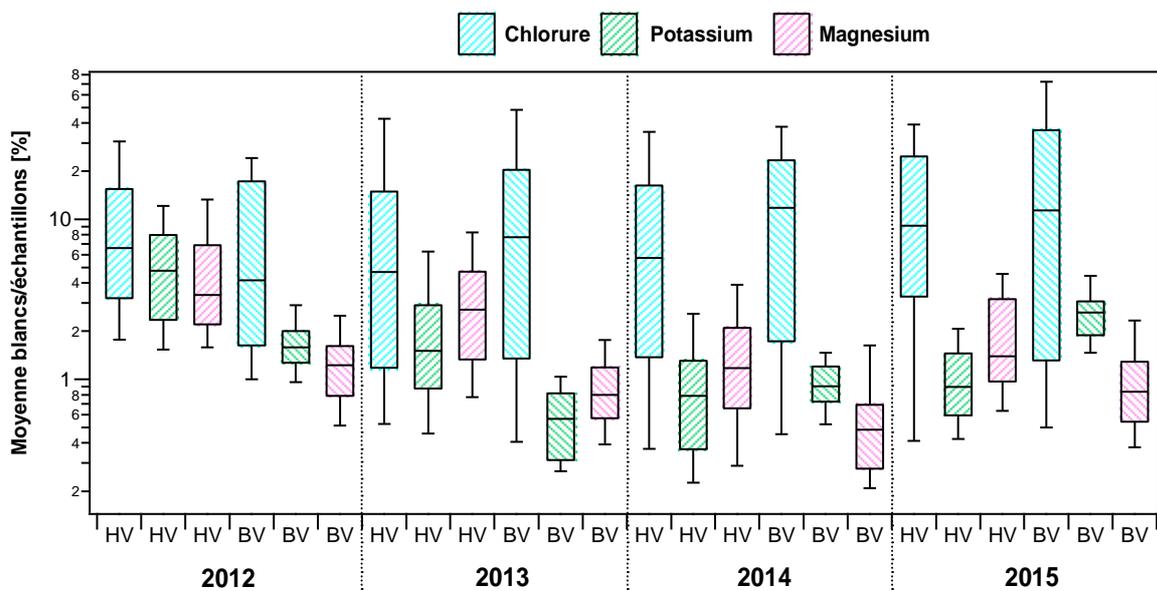
**Figure 1:** Rapport (%) entre les concentrations moyennes en OC et EC mesurées sur les blancs et les échantillons pour les deux types de prélèvements.

La **Figure 1** présente les rapports entre les concentrations moyennes en OC et EC mesurées sur les blancs et les concentrations des échantillons analysés pour chaque année (de 2012 à 2015) et chaque type de prélèvement (HV et BV). Une diminution significative des contaminations des blancs sur les 4 années est principalement observée pour l'EC en HV, qui ne représente pas plus que 0.3% (BV) et 0.01% (HV) des concentrations en EC mesurées en 2015. En revanche, le signal des blancs pour l'OC reste quasi constant entre 2012 et 2015, et représente en moyenne 20% et 6.7% pour les prélèvements HV et BV, respectivement (**Figure 1**). Ces valeurs se situent dans l'ordre de grandeurs des valeurs de blancs observées sur plusieurs programmes réalisés en milieux ruraux (Waked et al., 2014). Les contaminations lors des manipulations des filtres sont donc négligeables (EC) ou raisonnablement faibles (OC) par rapport aux teneurs en OC et EC mesurées dans les échantillons sur l'OPE.

### Les espèces ioniques



**Figure 2:** Rapport (%) des concentrations moyennes en ions majeurs mesurées sur les blancs et les échantillons pour les deux types de prélèvements.



**Figure 3:** Rapport (%) des concentrations moyennes en ions mineurs mesurées sur les blancs et les échantillons pour les deux types de prélèvements.

La **Figure 2** présente les rapports entre les concentrations moyennes en ions majeurs, tels que le nitrate, l'ammonium et le sulfate mesurées sur les blancs et les concentrations des échantillons analysés. Les contaminations des blancs pour les espèces nitrates et ammonium sont constantes selon les années et suivant chaque type de prélèvement, et présentent des rapports moyens compris entre 0.6% et 3.6%. Toutefois, les concentrations de sulfate mesurées dans les blancs (principalement en BV) sont plus faibles que pour les deux autres espèces ioniques majoritaires, et ne représentent en moyenne que 0.3% en 2015.

Concernant les espèces ioniques se trouvant en plus faibles proportions dans les PM comme les chlorures, le potassium et le magnésium, la **Figure 3** met en évidence l'amélioration de la qualité des blancs à compter de 2013 pour le potassium et le magnésium, avec des valeurs moyennes en 2015 de 1% et 2.3% pour les prélèvements HV et de 2.7% et

1.2% pour les prélèvements BV, respectivement. Toutefois, les ions chlorures ne montrent aucune diminution du rapport blancs/échantillons avec des rapports moyens en 2015 de 14% pour HV et de 22% pour BV, qui sont plus élevés que ceux obtenus sur la période 2012-2014 (11-15%).

### **Les espèces organiques**

Les espèces organiques analysées au LGGE à savoir les sucres (levoglucosan, mannosan et galactosan), les polyols (arabitol, sorbitol, mannitol et glucose), et l'acide méthane sulfonique (MSA), ne montrent aucune contamination des blancs, avec la quasi-totalité des valeurs mesurées en dessous de la limite de détection des appareillages. De même, les autres composés organiques non solubles ne présentent pas d'évolution notable de phénomènes de contamination depuis 2012. Ainsi pour les HAP particulières les valeurs du rapport blanc/échantillons en 2015 s'étendent de 2 à 4% suivant les composés.

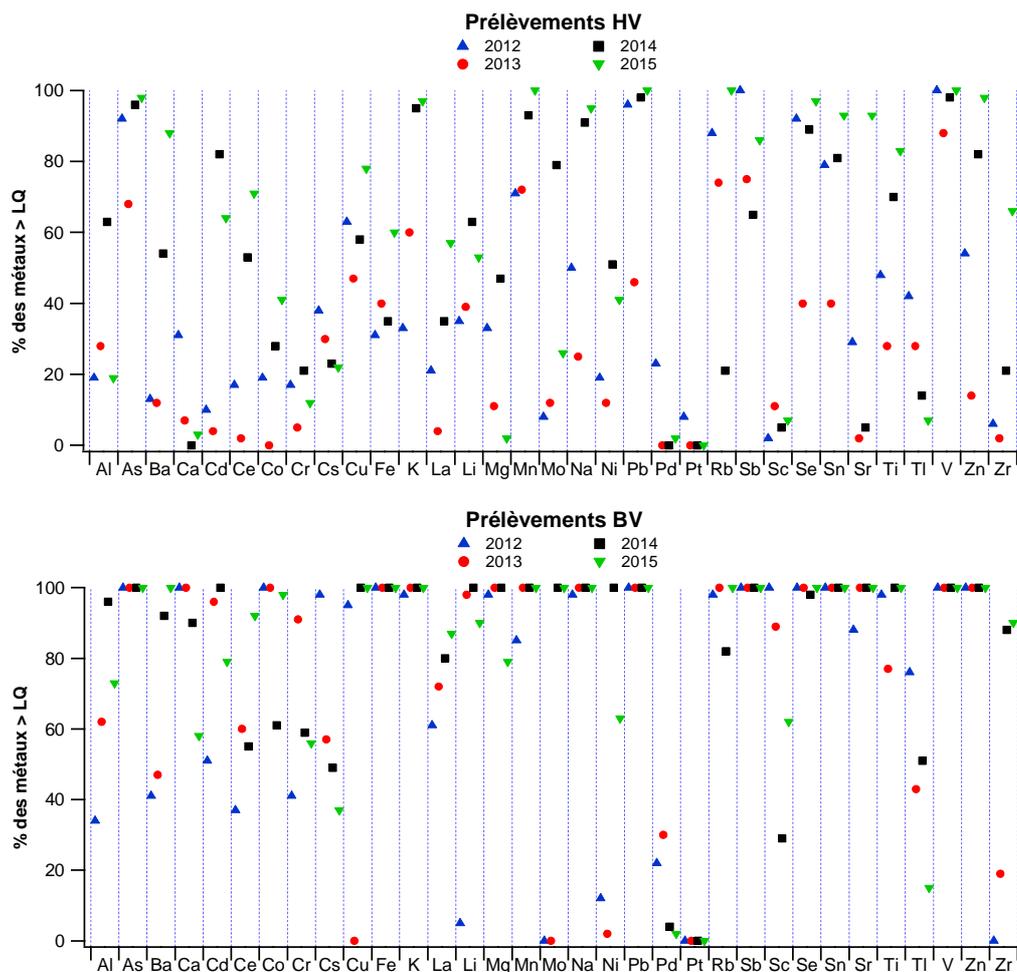
La qualité des blancs est donc satisfaisante et permet une quantification robuste de ces espèces chimiques sur l'ensemble des échantillons collectés de 2012 à 2015.

### **Les éléments-traces métalliques (ETM)**

Parmi les 33 espèces ETM analysées sur le site de l'Andra-OPE, une grande partie présente des rapports moyens blancs/échantillons supérieurs à 80% pour la série de prélèvements haut débit, ce qui rend leur quantification particulièrement difficile. Ces faibles valeurs du rapport signal/bruit s'expliquent par les très faibles concentrations de métaux quantifiées sur ces filtres et non pas par des valeurs des blancs plus élevées que celles mesurées. Toutefois, nous pouvons noter que certains éléments métalliques restent exploitables avec des rapports acceptables (<40%) pour cette typologie de site de fond atmosphérique rural, à savoir les espèces métalliques As, Pb, Rb, Sn, V, Zn.

La **Figure 4** présente le pourcentage des valeurs supérieures à la limite de quantification (LQ) de 2012 à 2015 pour chaque ETM analysé sur le site de l'OPE pour les prélèvements HV et BV. Il est à noter que les prélèvements BV montrent des pourcentages nettement plus élevés d'ETM ayant des valeurs > LQ par rapport aux prélèvements HV, comme les éléments Cu, Fe, Mg, Mo. Cette différence entre les deux types de prélèvements est liée à la charge des filtres (m<sup>3</sup> collectés / cm<sup>2</sup> de filtre), 3 à 4 fois plus élevée pour les prélèvements hebdomadaires BV.

De plus, une amélioration des valeurs de blancs à compter de 2014 est également observé avec un nombre plus important de métaux ayant des valeurs supérieures à LQ quel que soit le type de prélèvement considéré (**Figure 4**). Pour ces espèces métalliques, cette amélioration est à lier au changement de la méthode de digestion des filtres avant analyse pratiquée à partir des échantillons de 2014, où l'attaque acide est devenue moins agressive afin de ne solubiliser que les dépôts en surface des filtres et non pas la totalité de la matrice. A titre d'exemple, pour les prélèvements HV en 2015, les pourcentages de valeurs > LQ pour les éléments As, Ba, Cu, K sont de 98%, 88%, 78%, 97%, respectivement, contre 68%, 12%, 47%, 60%, en 2013, respectivement.



**Figure 4:** Pourcentage des valeurs supérieures à la limite de quantification de 2012 à 2015 pour chaque ETM analysé sur le site de l'Andra-OPE pour les prélèvements HV et BV.

### 3. Chimie des PM sur le site de l'OPE de 2012 à 2015

#### 3.1. Composition chimique des PM

D'une façon générale, 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 traces. Ces trois fractions permettent de réaliser un bilan chimique global des PM en introduisant des premières notions de type de source. La composition chimique globale des PM<sub>x</sub> pour les deux types de prélèvements HV (PM<sub>2.5</sub>) et BV (PM<sub>10</sub>) est ainsi reconstruite en utilisant la formule suivante:

$$[\text{PM}_x] =$$

$$[\text{OM}] + [\text{EC}] + [\text{nss-sulfate}] + [\text{nitrate}] + [\text{ammonium}] + [\text{sels marins}] + [\text{poussières}]$$

avec :

✓ [nss-sulfate] représentant la part du sulfate auquel a été retranchée la composante d'origine marine selon l'équation  $[\text{nss-sulfate}] = [\text{SO}_4^{2-}] - 0.252 \cdot [\text{Na}^+]$  ;

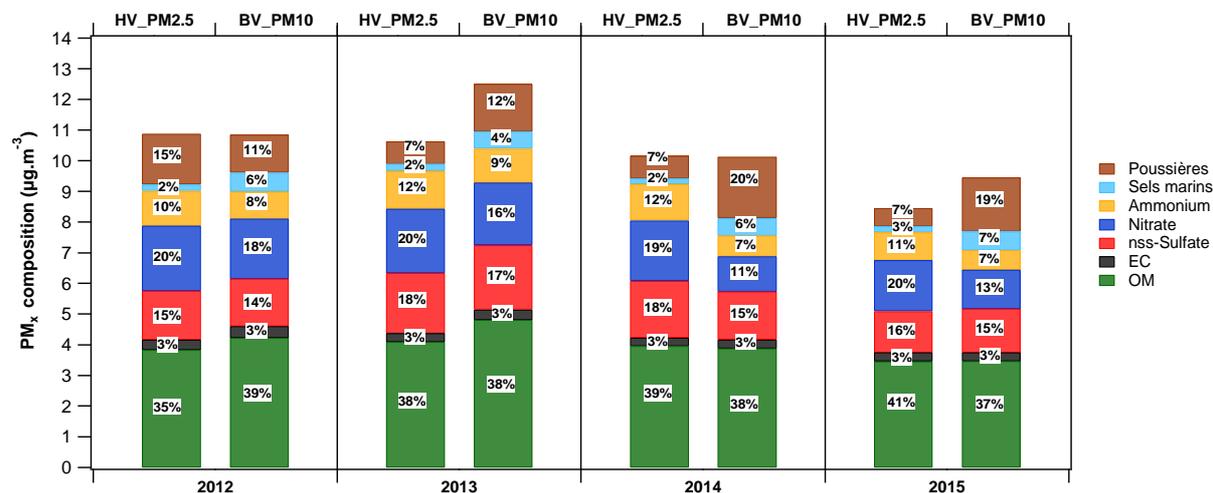
✓ La matière organique (OM) est estimée à l'aide d'un facteur de conversion OC-OM qui permet de prendre en compte les fonctionnalités potentielles de cette fraction. Le ratio utilisé

est de 1.8 en accord avec les valeurs utilisées pour les sites ruraux dans la littérature (Puxbaum et al., 2007; Sheesley et al., 2003) ;

✓ la fraction de sels marins est estimée à partir du chlorure et du sodium selon l'équation  $[Cl^-] + 1.47*[Na^+]$  ;

✓ la fraction crustale est estimée selon Alastuey et al. (2016)

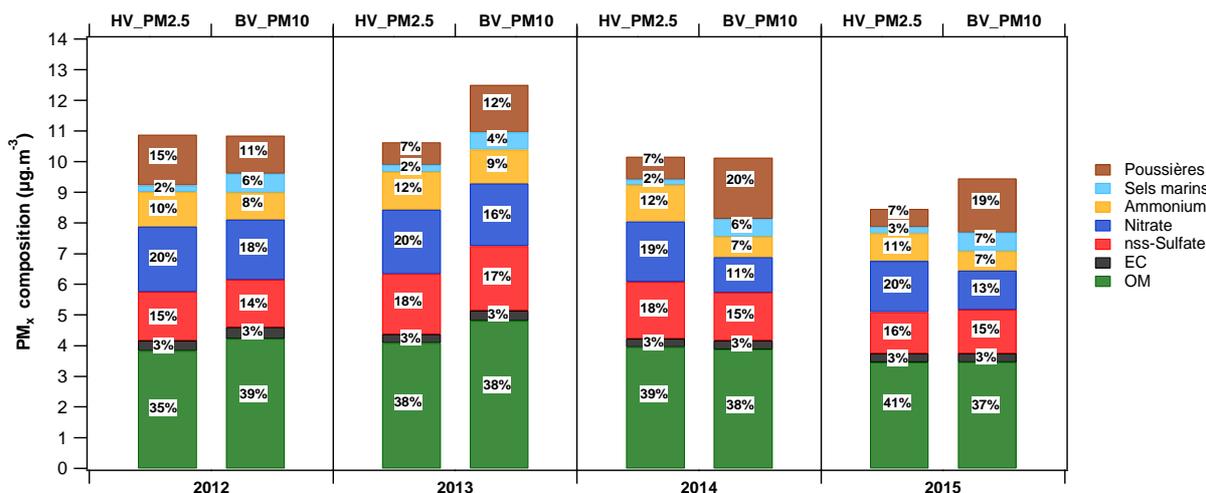
La



**Figure 5** présente les bilans de masse moyens annuels (de 2012 à 2015) des  $PM_{2.5}$  et  $PM_{10}$  reconstituées chimiquement sur le site de l'OPE. Sur l'ensemble des 4 années étudiées, les  $PM_{2.5}$  et  $PM_{10}$  se caractérisent par une composition chimique stable et relativement homogène. Les espèces ioniques majoritaires (nitrate, sulfate et ammonium) constituent la fraction majoritaire des PM avec des contributions de l'ordre de 33% à 50% de la masse totale des PM. Cette fraction ionique majoritaire est classiquement observée sur les sites à typologie similaire en France et en Europe (Putaud et al., 2004).

La fraction organique (OM) est également un contributeur important aux PM avec des proportions variant entre 35% et 41% de la masse des PM. Ces pourcentages élevés et quasi-constants de 2012 à 2015 sont en accord avec la typologie de site « fond rural » et la présence de sources d'émissions importantes d'OM d'origine biogéniques (e.g. émissions de plantes) mais aussi anthropiques (combustion du bois).

Il est à noter que la contribution de l'EC aux PM reste constante quel que soit le type de prélèvement (HV et/ou BV) et l'année étudiée, et ne représente que 3% de la masse des PM (**Figure 5**). Ce résultat est cohérent avec la typologie du site de l'OPE en tant que fond atmosphérique rural, donc éloigné des principales sources d'émissions primaires (e.g. trafic routier).



**Figure 5:** Bilans de masse annuels moyens (2012 à 2015) des  $PM_x$  reconstituées chimiquement pour les deux types de prélèvement HV ( $PM_{2.5}$ ) et BV ( $PM_{10}$ ) sur le site de l'OPE.

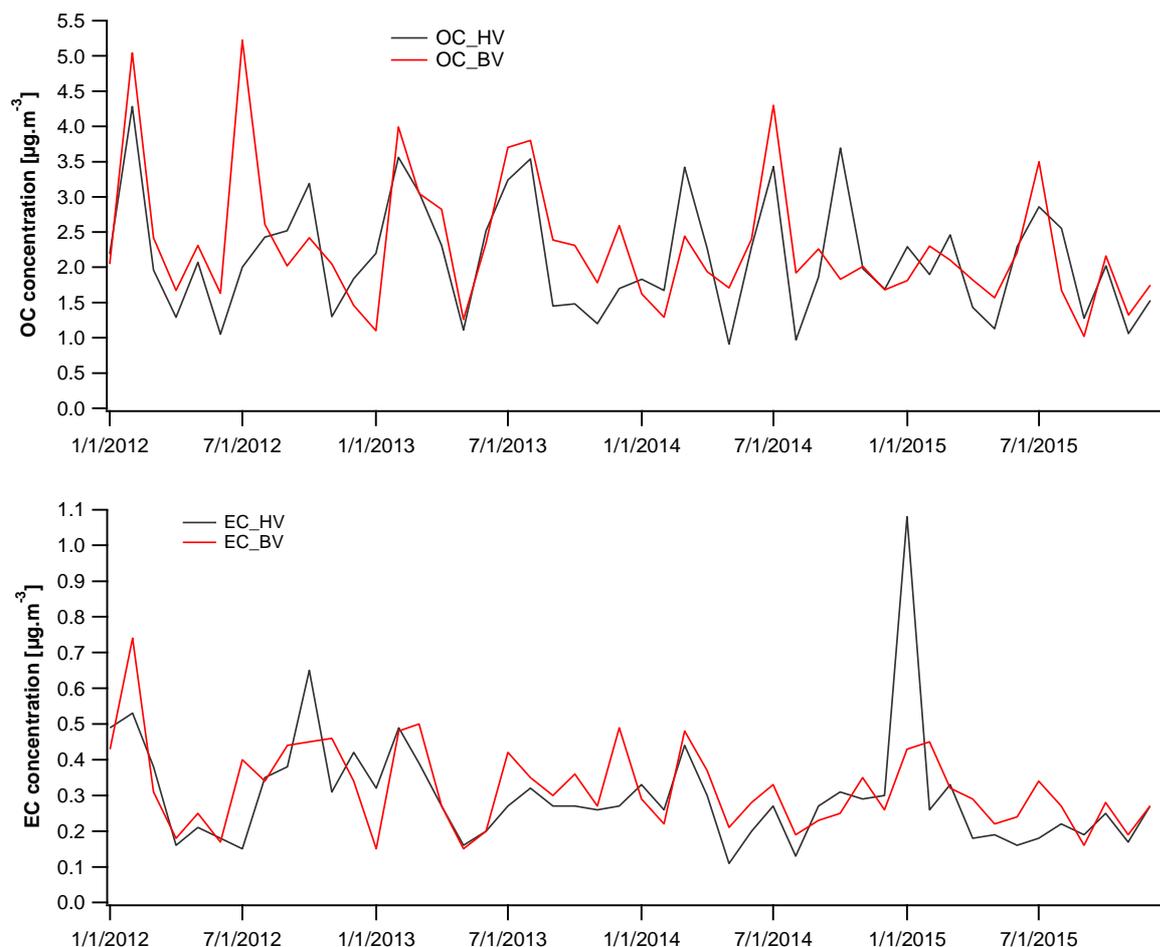
De plus, sur les 4 années étudiées, les sels marins présentent une contribution plus importante pour les prélèvements BV ( $PM_{10}$ ) que HV ( $PM_{2.5}$ ), avec des contributions moyennes annuelles variant de 4-7% en BV et de 2-3% en HV, en accord avec une part plus grande de ces espèces dans la fraction grossière des PM. Il en est de même pour la fraction poussières (« dust ») qui présente des contributions moyennes plus importantes en BV variant de 11% à 20% en BV. Il est à noter que l'année 2012 se caractérise par une proportion de dust relativement comparable entre HV et BV, avec 15% et 11%, respectivement.

### 3.2. Evolution de la composition chimique

Dans cette partie est présentée la composition chimique globale des PM prélevées sur le site de l'OPE depuis Janvier 2012 jusqu'à Décembre 2015. Un focus est ainsi réalisé sur les évolutions temporelles des différentes espèces chimiques majoritaires des PM (fraction carbonée et ionique) et celles qui véhiculent une information sur les sources (fractions métallique et organique). Une comparaison succincte est faite entre les prélèvements HV et BV pour les données moyennes mensuelles de la matière carbonée en raison des différences de fréquence d'échantillonnage.

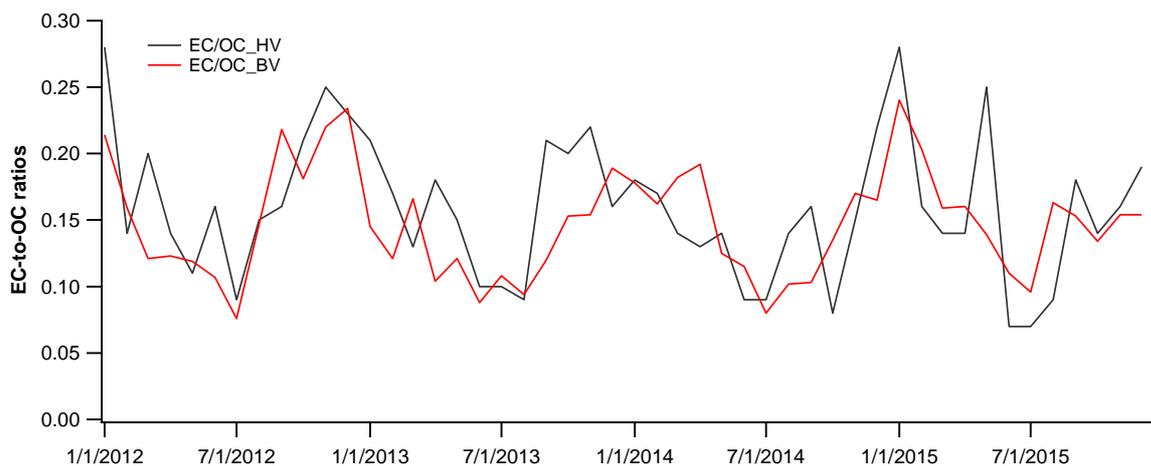
#### 3.2.1. Matière carbonée : OC et EC

La **Figure 6** présente les concentrations mensuelles moyennes en OC et EC mesurées de 2012 à 2015 en HV et BV sur le site de l'OPE. Un bon accord est globalement observé entre les valeurs mensuelles moyennes entre les deux types de prélèvement avec un coefficient de corrélation  $r=0.65$  pour l'OC et de  $r=0.68$  pour l'EC en excluant la valeur moyenne en Janvier 2015 pour l'EC (avec une valeur journalière qui sort nettement du lot pour les prélèvements  $PM_{2.5}$ ). Les différences observées pour les deux types de prélèvements sont liées à la différence des diamètres de coupure ( $PM_{10}$  pour BV et  $PM_{2.5}$  pour HV), avec l'EC essentiellement dans les  $PM_{2.5}$ , alors qu'une fraction de l'OM peut être localisée dans la fraction  $PM_{10}$ - $PM_{2.5}$ .



**Figure 6:** Concentrations mensuelles moyennes en OC et EC mesurées de 2012 à 2015 en HV et BV sur le site de l'OPE.

Les évolutions mensuelles moyennes du rapport EC/OC de 2012 à 2015 en HV et BV sont représentées **Figure 7**. Les ratios moyens EC/OC se caractérisent par une variabilité saisonnière bien marquée et présentent de plus faibles valeurs en période estivale, ce qui est cohérent avec l'augmentation des concentrations en OC via des processus secondaires plus importants à cette période, ainsi qu'avec des concentrations en EC plus faibles en été. Ces ratios varient en moyenne autour de 0.1 en été et de 0.2 en hiver, qui sont des valeurs basses par rapport à des valeurs urbaines, témoignant ainsi du peu d'impact des processus de combustion (particulièrement en été) pour le site de l'OPE.



**Figure 7:** Evolutions mensuelles moyennes du ratio EC/OC de janvier 2012 à décembre 2015 sur le site de l'OPE.

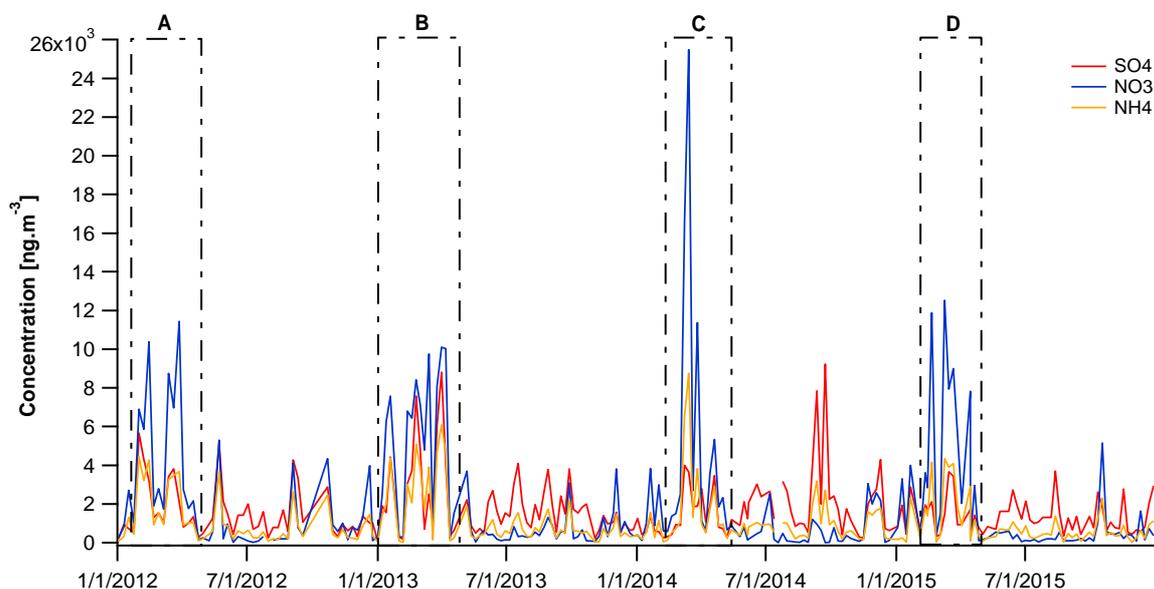
### 3.2.2. Les espèces ioniques majeures

Sur la **Figure 8** sont représentées les évolutions des concentrations journalières des espèces ioniques majeures ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) de Janvier 2012 à Décembre 2015 pour le prélèvement haut-débit (HV) sur le site de l'OPE. Sur l'ensemble des 4 années étudiées, les concentrations moyennes annuelles de ces 3 espèces restent similaires (**Figure 5**), même s'il est important de noter l'épisode de fortes concentrations en nitrates observé le 15 Mars 2014 avec une concentration journalière maximale de  $25.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Les évolutions temporelles des nitrates présentent d'importantes variabilités avec des concentrations plus élevées en période « froide ». Cette évolution est typique du comportement de cette espèce en raison de sa volatilité plus importante en période « chaude » et est similaire aux évolutions observées sur plusieurs sites ruraux français (rapport ADEME ; (Waked et al., 2014)). Sur l'ensemble de la période 2012-2015, on peut distinguer les périodes A, B, C, et D situées sur les mois de Février à Avril de chaque année, et qui présentent de fortes augmentations des concentrations en nitrate, et qui sont classiquement accompagnées d'une augmentation significative des concentrations en ammonium indiquant que le nitrate se trouve sous la forme de nitrate d'ammonium.

Les coefficients de détermination  $R^2$  calculés sur l'ensemble de ces événements montrent une meilleure corrélation du  $\text{NH}_4^+$  avec  $\text{NO}_3^-$  qu'avec  $\text{SO}_4^{2-}$ , avec des valeurs de 0.91 et de 0.62, respectivement. Ce résultat indique la prédominance de la formation du nitrate d'ammonium sur le sulfate d'ammonium, et reflète ainsi une influence possible des activités d'origine agricole émettrices importantes d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) pendant les périodes d'épandages au cours des mois de mars et d'avril, comme sur une large part du territoire national. La dernière partie de ce rapport abordera ce point selon une technique très novatrice.

Les concentrations en sulfate sur les périodes A, B, C, et D semblent être synchrones avec les concentrations d'ammonium et de nitrate ce qui pourrait indiquer un processus physico-chimique proche impactant ces espèces. Outre ces 4 périodes de fortes concentrations en espèces ioniques majoritaires, les concentrations les plus importantes en sulfate sont observées en périodes chaudes et semblent être sous la forme de sulfate d'ammonium. A titre d'exemple, la période de Septembre à Octobre de 2014 se caractérise par des concentrations importantes en sulfate de l'ordre de  $8-9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  et en ammonium de  $2-3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Ces augmentations des concentrations de ces deux espèces sont asynchrones aux

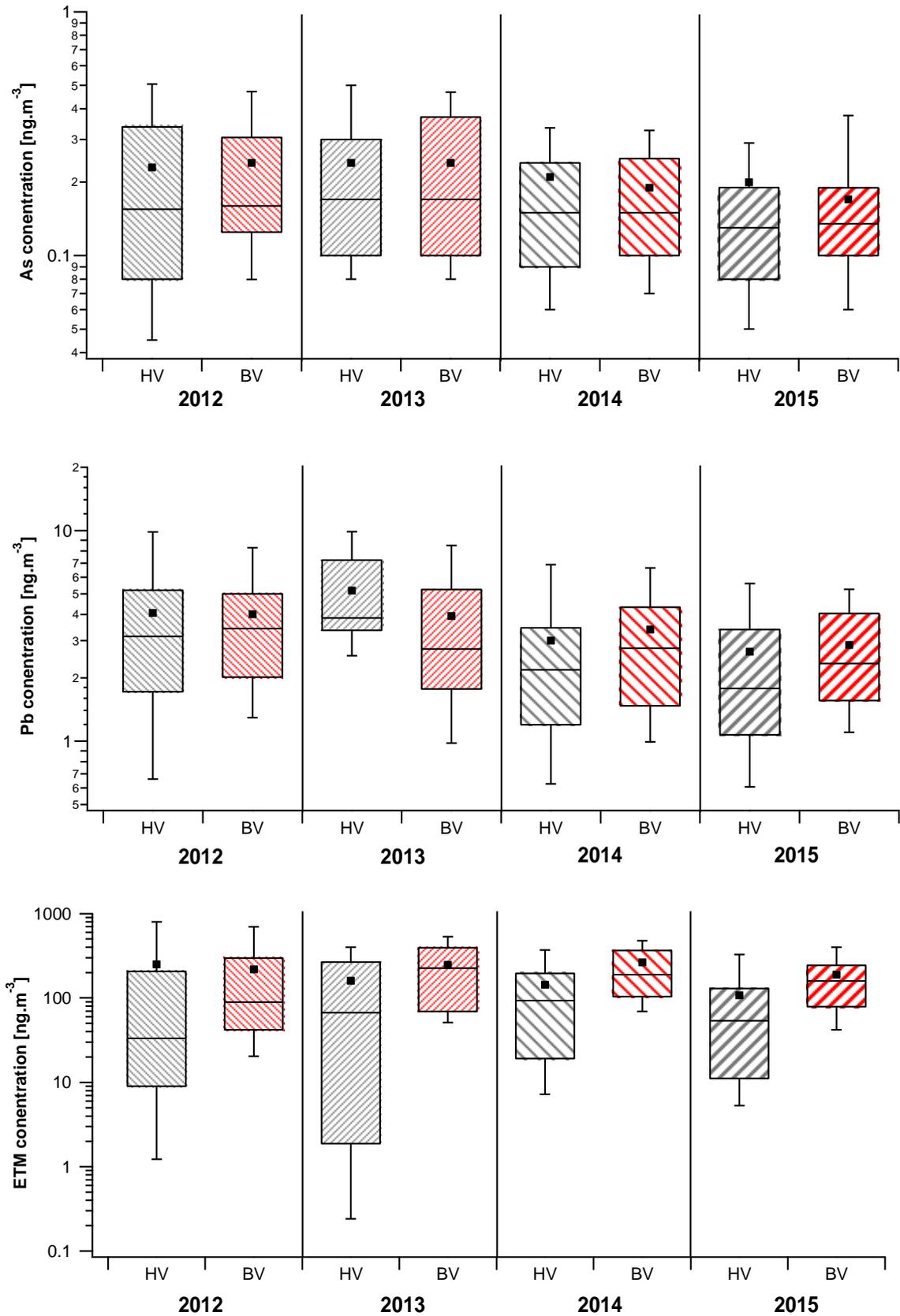
concentrations en nitrate (**Figure 8**), confirmant ainsi l'association évidente entre le sulfate et l'ammonium pendant cette période.



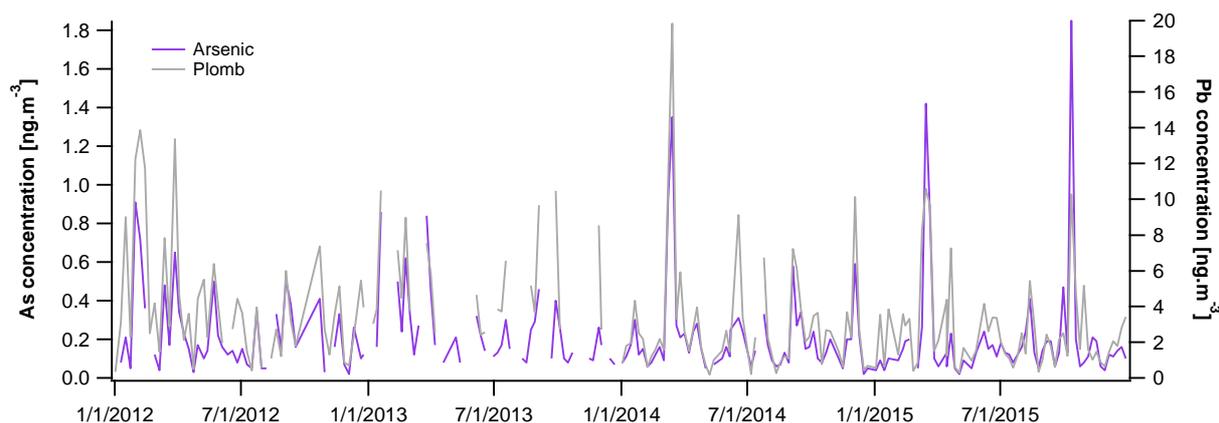
**Figure 8:** Evolutions temporelles des concentrations HV ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) des espèces ioniques majeures sur le site de l'OPE 2012-2015.

### 3.3. Spéciation de la fraction métallique

La **Figure 9** présente sous forme de « boîtes à moustaches » les concentrations annuelles des métaux réglementés arsenic et plomb, et de la somme des concentrations des éléments traces métalliques (ETM) mesurées sur le site de l'OPE de 2012 à 2015. Sur l'ensemble des 4 années d'étude, les concentrations annuelles mesurées pour As et Pb sont relativement homogènes entre les prélèvements HV et BV, avec une différence plus marquée observée en 2013 pour Pb (rapport HV/BV moyen de 1.32). Il est à noter que les concentrations moyennes annuelles de ces 2 éléments sont largement inférieures aux valeurs cibles fixées à  $6 \text{ ng.m}^{-3}$  et  $500 \text{ ng.m}^{-3}$  pour As et Pb, respectivement. Les évolutions temporelles des concentrations en HV de ces deux espèces présentées **Figure 10** montrent une dynamique très similaire (coefficient de corrélation  $r=0.79$ ), suggérant des processus d'émissions ou de transport communs sur ce site. Des épisodes de fortes concentrations ont été observés aux mois de Mars 2014 et 2015, et d'Octobre 2015. D'autres éléments traces comme le Sb, Se, Rb, Mn, et V sont aussi bien quantifiés sur le site de l'OPE avec environ plus de 70% de valeurs au-dessus des limites de détection (DL). Leurs concentrations moyennes annuelles en HV de ces espèces sur la période 2012-2015 varient de  $0.17\text{-}0.35 \text{ ng.m}^{-3}$  (Sb) ;  $0.32\text{-}0.77 \text{ ng.m}^{-3}$  (Se) ;  $0.21\text{-}0.43 \text{ ng.m}^{-3}$  (Rb) ;  $2.57\text{-}4.21 \text{ ng.m}^{-3}$  (Mn) ; et  $0.44\text{-}0.63 \text{ ng.m}^{-3}$  (V).



**Figure 9:** « Boîtes à moustaches » des concentrations de l'arsenic, du plomb, et de la somme des concentrations des éléments traces métalliques (ETM en ng.m<sup>-3</sup>) sur le site de l'OPE 2012-2015.



**Figure 10:** Evolutions temporelles des concentrations HV ( $\text{ng.m}^{-3}$ ) du plomb et de l'arsenic sur le site de l'OPE 2012-2015.

Concernant la somme des ETM (**Figure 9**), les concentrations moyennes mesurées sur la période 2012-2015 varient de 188-265  $\text{ng.m}^{-3}$  (BV) et de 107-250  $\text{ng.m}^{-3}$  (HV), avec de variabilités plus importantes observées en HV. Ces concentrations moyennes sont globalement plus élevées que celles mesurées précédemment sur d'autres sites de typologie similaire comme Revin (108  $\text{ng.m}^{-3}$ ) et Peyrusse-vieille (80  $\text{ng.m}^{-3}$ ) en 2012-2013, mais restent toutefois inférieures aux concentrations moyennes mesurées en 2012 sur les sites urbains de Lens (364  $\text{ng.m}^{-3}$ ) ou de Bordeaux (306  $\text{ng.m}^{-3}$ ).

### 3.4. Spéciation de la fraction organique

#### 3.4.1. Levoglucosan, polyols et MSA

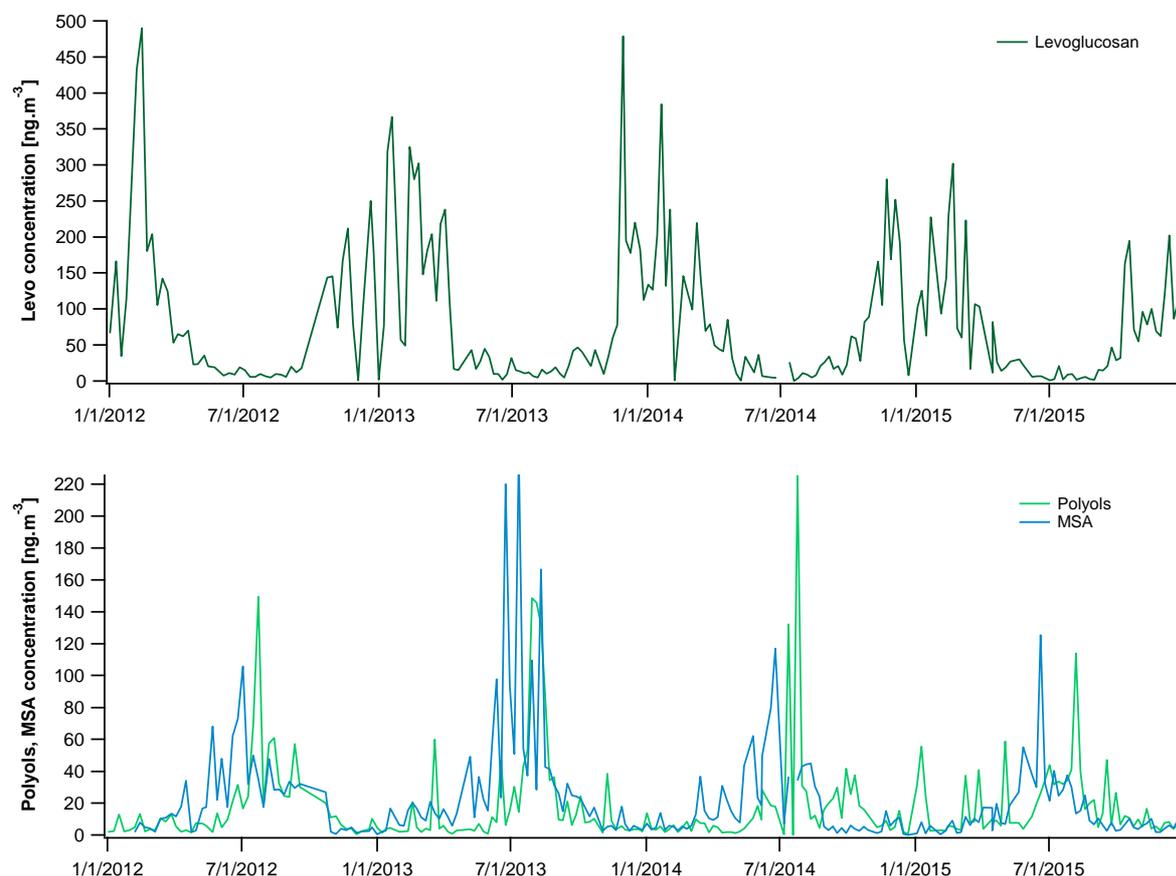
Plusieurs composés organiques marqueurs spécifiques de sources ont été également quantifiés sur le site de l'OPE, dont les sucres (levoglucosan, mannosan et galactosan), les polyols (somme de l'arabitol, sorbitol et mannitol), et l'acide méthane sulfonique (MSA). Ces composés sont des traceurs des sources de la combustion du bois, des émissions biogéniques primaires liées aux processus fongiques des sols, et des émissions biogéniques marines non associées aux sels de mer, respectivement. Les évolutions temporelles de ces différents traceurs pour les prélèvements HV sont représentées **Figure 11**.

Le levoglucosan montre de plus fortes concentrations durant la période hivernale avec des maxima entre 302 et 490  $\text{ng.m}^{-3}$  sur la période 2012-2015, en accord avec la saisonnalité importante de la source de combustion de bois. Ces valeurs sont comparables à celles mesurées en 2013 sur d'autres sites de fond en milieu rural comme Revin (364  $\text{ng.m}^{-3}$ ), Dieulefit (581  $\text{ng.m}^{-3}$ ) ou encore Verneuil (964  $\text{ng.m}^{-3}$ ) (*cf.* rapport 2013). En comparaison, les valeurs du levoglucosan observées sur le site de l'OPE sont d'un facteur 10 à 20 plus faibles que celles mesurées sur des sites très impactés par la combustion du bois comme les sites de la vallée de l'Arve (avec des maxima de l'ordre de 4000 à 8000  $\text{ng.m}^{-3}$  mesurés ces dernières années (Golly, 2014; Piot, 2011)). En période hivernale, le levoglucosan représente en moyenne 9% de la masse totale du carbone organique, et présente une contribution maximale de 20% à l'OC.

L'acide méthane sulfonique (MSA), traceur des émissions biogéniques marines, se caractérise par une variabilité saisonnière bien marquée avec des maxima mesurés en périodes « chaudes », essentiellement d'avril à septembre sur l'ensemble des 4 années (**Figure 11**). Les concentrations maximales observées varient entre 106 et 235  $\text{ng.m}^{-3}$  avec

des pics plus importants observés en été 2013.

Les polyols (qui regroupent principalement l'arabitol, le sorbitol et le mannitol) présentent des concentrations plus importantes entre mi-Juillet et fin Aout sur l'ensemble des 4 années. Les concentrations maximales varient entre 114 et 225  $\text{ng.m}^{-3}$  selon l'année concernée avec un épisode plus important observé le 25 Juillet 2014 (**Figure 11**). Lors des épisodes d'émissions biogéniques des sols (mi-Juillet et fin Aout), les polyols contribuent de manière significative à l'OC et représentent entre 3 et 8% de la masse totale de l'OC analysé.

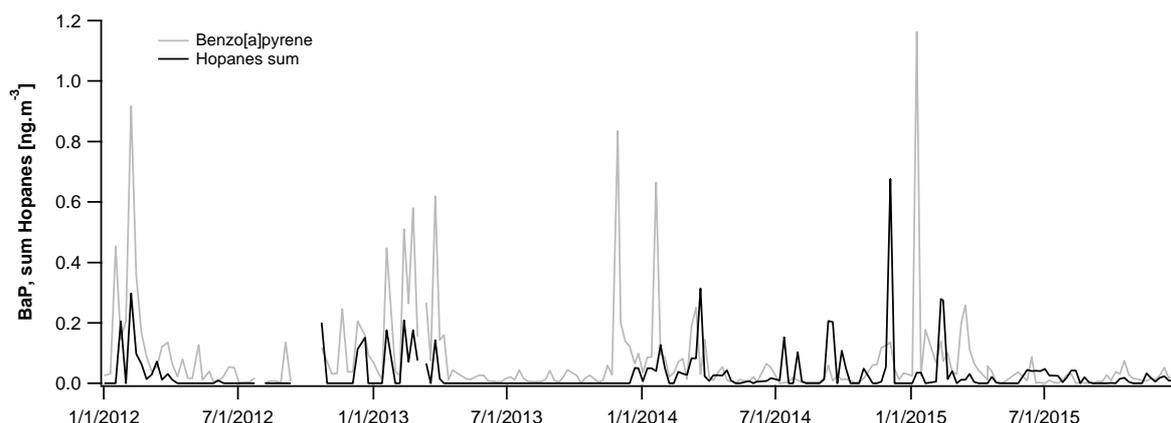


**Figure 11:** Evolutions temporelles des concentrations HV ( $\text{ng.m}^{-3}$ ) du levoglucosan, des polyols, et du MSA et sur le site de l'OPE 2012-2015.

### 3.4.2. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et Hopanes

Les HAP sont principalement émis par des processus de combustion de la matière fossile et de biomasse. Actuellement, seul le benzo(a)pyrène (BaP) fait l'objet d'une réglementation avec une valeur cible à respecter de 1  $\text{ng.m}^{-3}$  en moyenne annuelle. Sur la période 2012-2015, les concentrations en BaP les plus importantes ( $> 0.4 \text{ ng.m}^{-3}$ ) sont mesurées en période hivernale (**Figure 12**). Il est à noter que les concentrations en BaP sont toujours inférieures à la valeur cible à l'exception d'un dépassement observé le 09 Janvier 2015 avec un maximum journalier de 1.16  $\text{ng.m}^{-3}$ . Cet épisode correspond aussi à la valeur maximale en EC, discutée précédemment. Les HAP particuliers ( $>$  Chrysène) présentent des évolutions temporelles comparables à celle du levoglucosan avec des coefficients de détermination moyens de 0.9 en hiver, et de 0.6 sur les 4 années. Ces résultats mettent en évidence l'impact hivernal probablement significatif de la combustion de bois sur les concentrations en HAP mesurées sur ce site rural.

Les hopanes sont largement considérés comme des traceurs des émissions véhiculaires dans la littérature. Ils se trouvent en proportion importante dans les émissions de combustion d'huile et par extension celles des moteurs à combustion. La **Figure 12** montre que des concentrations significatives sont mesurées sur l'OPE avec des maxima pouvant atteindre  $0.68 \text{ ng.m}^{-3}$  en Décembre 2014. Il est à noter que ces composés présentent une variabilité saisonnière avec de très faibles concentrations en périodes chaudes en raison de potentielle dégradation photochimique en été, et aux processus de stabilité thermique en hiver limitant la dispersion des polluants et augmentant ainsi leurs concentrations dans l'atmosphère.



**Figure 12:** Evolutions temporelles des concentrations HV ( $\text{ng.m}^{-3}$ ) du Benzo[a]pyrene et de la somme des hopanes sur le site de l'OPE 2012-2015.

#### 4. Etude des sources de PM par l'approche PMF

Afin de remonter aux sources d'émissions des PM, la dernière version du modèle statistique PMF (Positive Matrix Factorisation), à savoir PMF5.0, distribuée gratuitement par l'agence américaine de protection de l'environnement (US-EPA) est utilisée ici. Ce modèle a été appliqué sur les séries de données chimiques collectées en HV (i.e.  $\text{PM}_{2.5}$ ) sur la période allant de 2012 à 2015 sur le site de l'OPE.

##### 4.1. Modèle statistique « Positive Matrix Factorisation » (PMF)

###### 4.1.1. Description du modèle

Conceptuellement, le modèle PMF se base sur une analyse factorielle qui prend en compte l'évolution de la concentration des espèces chimiques mesurées 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 par l'utilisateur en se basant sur les données de la littérature et la connaissance géochimique des caractéristiques des sources en termes d'espèces chimiques.

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 (nombreuses espèces chimiques, incluant en particulier des traceurs et indicateurs des sources majeures) et sur une large série temporelle d'échantillons. L'équation générale résolue en utilisant ce modèle 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

Ce qui peut s'exprimer sous la forme matricielle simplement par l'équation :

$$X = G \times F + E$$

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., 2013) et adaptée d'(Anttila et al., 1995):

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

Avec :

$DL_j$  , la limite de détection pour l'espèce j (2 fois l'écart-type des blancs)

$CV_j$  ,le coefficient de variation de l'espèce j (calculé à partir de plusieurs analyses successives d'un même échantillon)

$CV_{PM}$  , le coefficient de variation de la mesure des PM ( $CV_{PM} = 3\%$ )

Pour certaines espèces, il a été nécessaire d'utiliser une incertitude élargie qui prend en compte l'erreur analytique et l'erreur liée au prélèvement, qui peuvent être utilisées à la place de la méthodologie proposée par Gianini (Gianini et al., 2013).

#### 4.1.2. Choix des variables d'entrée

Le jeu d'espèces chimiques utilisé pour la détermination des sources de PM sur l'OPE pour la période 2012-2014 (cf. rapport 2015), et qui a été défini après une série de tests incluant différentes combinaisons de variables est également utilisé ici. Ce jeu de données regroupe les espèces carbonées, les espèces ioniques, et organiques, avec une très faible proportion d'espèces métalliques (4 ETM) compte tenu de leurs très faibles concentrations sur ce site. Le **Tableau 3** résume les espèces chimiques sélectionnées avec leurs incertitudes associées dans le modèle. Ces espèces ont été sélectionnées principalement pour leur intérêt en termes de « traceur spécifique » de source, et de la qualité de détection dans les échantillons collectés.

**Tableau 3:** Espèces chimiques sélectionnées comme variables d'entrée dans la PMF

Site de mesure	Matière carbonée	Métaux	Ions	Composés organiques	
Espèces	OC, EC	As, Pb, Ti, V	MSA, NO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> , Oxalate, Na, Ca, Mg, et K	Levoglucosan et $\Sigma$ Polyols (Arabitol, Sorbitol et Mannitol)	HAP particuliers
Incertitudes associées	Elargie (10%, 15%)	Méthode proposée par (Gianini et al., 2013)			

Pour l'analyse PMF, les PM<sub>2.5</sub> reconstruites chimiquement (§ 3.1) ont été choisies comme variable totale afin de pouvoir déterminer la contribution des sources. Pour le choix du nombre de facteurs, l'analyse géochimique préalable permet tout d'abord de définir un nombre approximatif de sources potentielles. Ensuite, le nombre de facteurs est augmenté

progressivement jusqu'à ce qu'une même source soit fractionnée entre plusieurs facteurs ou qu'un profil chimique d'un facteur donné ne puisse pas être identifié correctement comme une source d'émission. En fonction de ces critères et des paramètres statistiques et de stabilité des solutions, le choix d'un nombre de facteur optimal est alors effectué.

## 4.2. Déconvolution des sources de PM

### 4.2.1. Validation statistique des résultats

La matrice d'entrée utilisée dans l'analyse PMF regroupe 19 espèces chimiques et 199 échantillons collectés sur le site de l'Andra-OPE. Ce nombre d'échantillons représente 86% de la totalité des échantillons analysés de Janvier 2012 à Décembre 2015, et dont les 14% restants ont été exclus en raison de problèmes de prélèvement ou de la présence d'humidité sur les filtres.

Après plusieurs tests effectués sur le choix du nombre de facteurs, et après avoir examiné les profils chimiques obtenus, et les paramètres de performances statistiques et de stabilité des différentes solutions à 9, 10, et 11 facteurs (**Tableau 6**, annexe B), une solution à 9 facteurs a été retenue comme optimale pour la série 2012-2015 de l'OPE (**Tableau 4**). Cette solution présente un ratio  $Q_{\text{true}}/Q_{\text{robust}}$  de 1.12 ( $<1.5$ ), avec une bonne répétabilité obtenue dans 85% des itérations (permutation de la matrice d'entrée), ce qui est acceptable pour ce type de site présentant de faibles concentrations. De plus, la majorité des espèces sont bien reconstituées par le modèle ( $R^2 > 0.7$ ), à l'exception du MSA et de Ti qui sont très faiblement reconstitués ( $R^2 \approx 0.2$ ).

**Tableau 4** : Récapitulatif des paramètres de performances statistiques obtenues pour la solution à 9 facteurs sur l'OPE.

Site	ANDRA OPE		
Nombre de facteurs	9	« Bootstrap » minimum	85
Q true/ Q robust	1.12	Facteurs non attribués	0%
Espèces	R <sup>2</sup>		R <sup>2</sup>
PM2.5	0.902	K	0.430
OC*	0.833	Mg	0.767
EC	0.757	Ca	0.555
MSA	0.180	As	0.737
NO3	1.000	Pb	0.954
SO4	0.822	Ti	0.194
Ox	0.726	V	0.995
Na	0.916	Polyols	1.000
NH4	0.970	Levo	0.995
		HAP_part	0.570

### 4.2.2. Caractéristiques chimiques et identification des sources

Les 9 facteurs identifiés par la PMF ont été attribués aux différentes sources grâce aux profils chimiques les caractérisant (**Figure 13**). Il est à noter que la composition chimique d'une grande partie des facteurs obtenus sur la série 2012-2015 est similaire à celle reportée dans l'étude PMF réalisée sur l'OPE pour la période 2012-2014. L'identification des différents facteurs obtenus est présentée ci-après :

- ✓ « **Poussières crustales/MSA** » est caractérisé par la prédominance de Ti (92% de sa

masse),  $\text{Ca}^{2+}$  (65%), et  $\text{Mg}^{2+}$  (22%) qui sont des éléments omniprésents dans la croute continentale et peuvent donc être considérés comme des éléments traceurs des phénomènes de remises en suspension des poussières de roches et de sols (Almeida et al., 2005; Dall'Osto et al., 2013; Moreno et al., 2011). Ce facteur explique également 60% de la masse du MSA qui est un produit d'oxydation du DMS émis principalement par les algues. Toutefois, des composés soufrés comme le DMS peuvent être également émis par les bactéries présentes dans les sols, ce qui pourrait expliquer le mélange avec les poussières des sols.

✓ « **Sels de mer** » est principalement constitué du sodium (85% de sa masse), du magnésium (55%), et dans une moindre mesure du calcium (15%).

✓ « **Secondaire organique** » est bien marqué par la présence prédominante de l'oxalate et de l'OC qui met en évidence le vieillissement de l'OC et par extension la production probable d'aérosol organique secondaire (AOS).

✓ **Facteur « Nitrate-rich »** : est principalement représenté par la présence d'ions  $\text{NO}_3^-$  (90%) avec de  $\text{NH}_4^+$  (44%) indiquant la présence du nitrate sous la forme de nitrate d'ammonium.

✓ « **Combustion fossile/biomasse** » est un facteur particulier car fortement représenté par le traceur de la combustion de la biomasse, le levoglucosan (86% de sa masse). Il contient également une part importante des composés HAP particuliers (62%), et de l'EC (32%) ce qui peut indiquer un mélange de sources de combustion et ne peut donc pas être attribué uniquement à de la combustion de biomasse.

✓ « **Industries/trafic** » est identifié par la présence d'espèces métalliques comme Pb (78% de sa masse) et As (52%) principalement d'origine anthropique comme les émissions industrielles ou du trafic routier (Alleman et al., 2010).

✓ « **Fioul lourd** » est principalement caractérisé par l'unique présence du vanadium dans ce facteur (73% de masse). Le vanadium est bien identifié dans la littérature comme étant lié aux émissions de combustion de fioul lourd (Moreno et al., 2011; Pandolfi et al., 2011; Querol et al., 2002).

✓ « **Biogénique primaire** », est bien représenté par les composés de type polyols (sommés d'arabitol, sorbitol et mannitol) qui sont des marqueurs des sources biogéniques primaires reliés aux émissions des champignons, spores, pollens (Bauer et al., 2008; Jia et al., 2010) et débris de végétaux (Yttri et al., 2007).

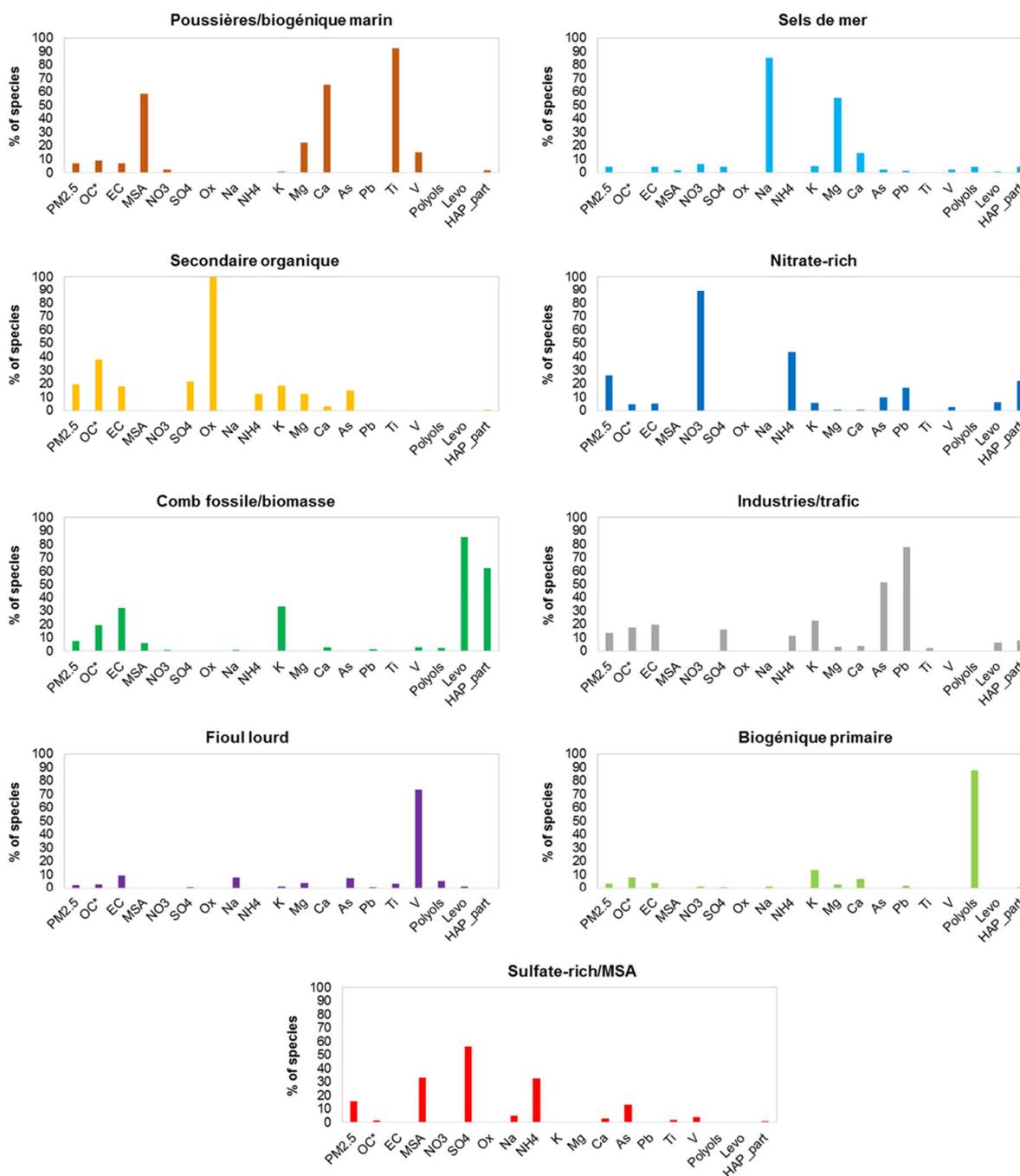
✓ **Facteur « Sulfate-rich »** atteste de la présence de  $\text{SO}_4^{2-}$  associé couramment à l'ion  $\text{NH}_4^+$  confirmant la présence du sulfate sous la forme de sulfate d'ammonium. Ce facteur contient également une part significative du MSA (33% de sa masse).

#### 4.2.3. Contributions et évolutions temporelles des sources

La **Figure 14** présente les contributions moyennes pluriannuelles (2012-2015) et saisonnières des 9 sources identifiées par la PMF. Les périodes « chaudes » et « froides » sont définies du mois de mai à septembre et de novembre à mars, respectivement.

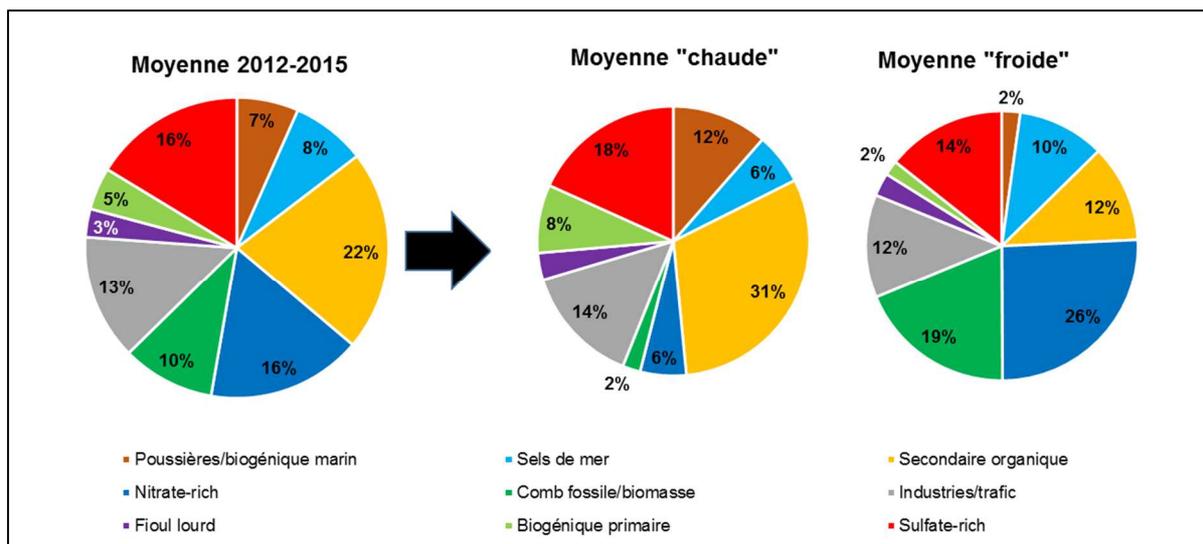
Nous pouvons constater que sur la période moyenne de 4 ans, les sources majoritaires des  $\text{PM}_{2.5}$  sont les sources secondaires notées « organique secondaire », « sulfate-rich », « nitrate-rich » et qui ont des contributions respectives de 22%, 16% et 16% de la masse totale des PM. Ces valeurs sont représentatives des contributions de ces sources observées sur différents sites de fond en Europe (entre 16% et 24%) (Belis et al., 2013). Les sources anthropiques, telles les « industries/trafic » et les « combustions fossile/biomasse » contribuent en moyenne à 13% et 10%, respectivement. Les sources de « poussières

crustales/biogénique marin » et de « sels de mer », présentent des contributions similaires, avec 7% et 8%, respectivement. Les sources « biogénique primaire » et de « combustion de fioul lourd » constituent les plus faibles contributeurs, et représentent en moyenne 5% et 3% respectivement.



**Figure 13:** Profils chimiques des 9 facteurs identifiés sur le site de l'OPE 2012-2015.

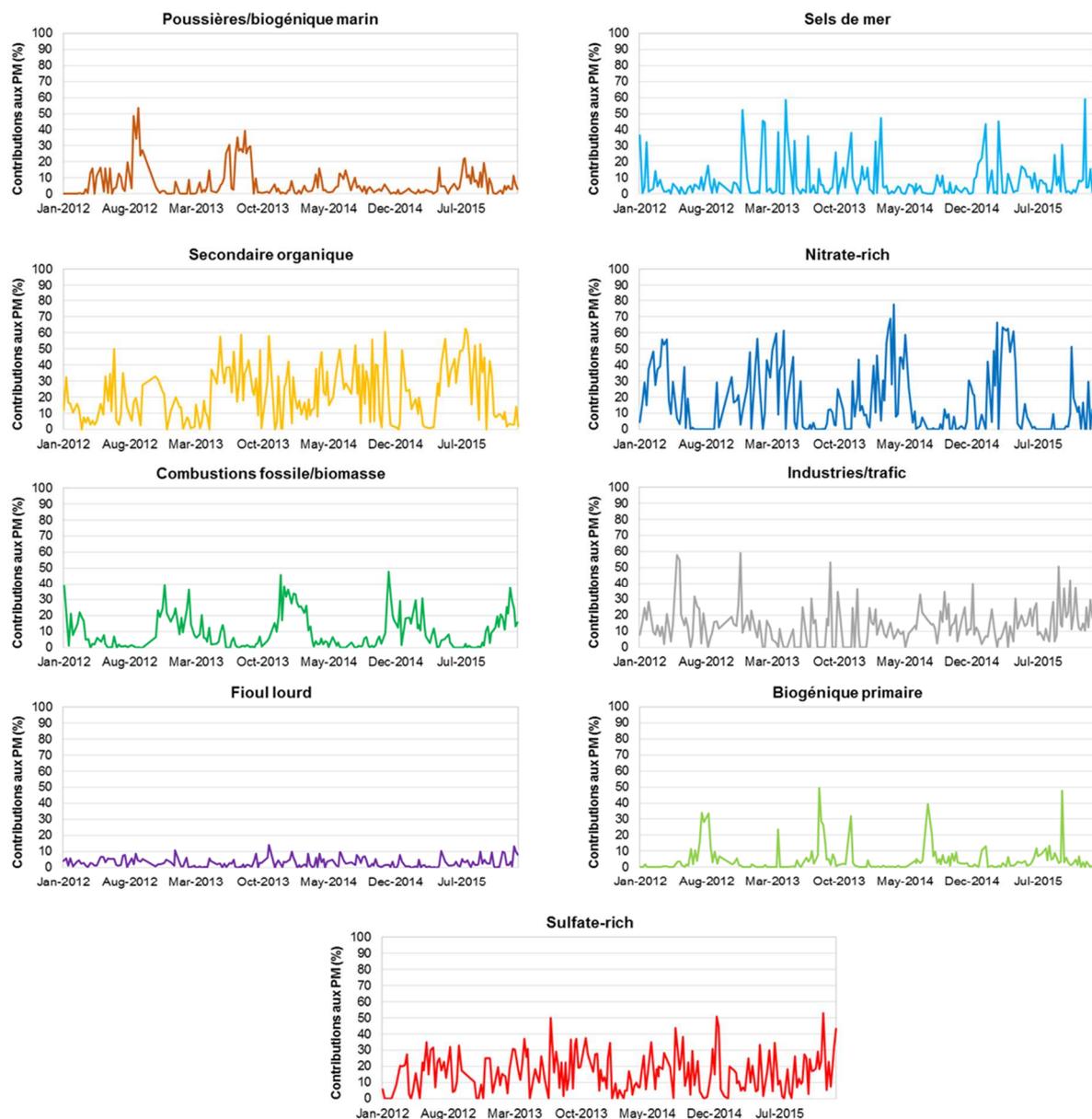
La séparation entre périodes « chaude » et « froide » met en évidence la présence de sources saisonnières avec des influences plus ou moins marquées sur le site. Il est constaté des contributions plus importantes en hiver du « nitrate-rich » (26%), des sources de « combustions fossile/biomasse » (19%), et durant les périodes plus chaudes des sources « secondaire organique » (31%), et des « poussières crustales/biogénique (12%).



**Figure 14:** Contributions moyennes pluriannuelles (2012-2015) et saisonnières des 9 facteurs identifiés par la PMF sur le site de l'OPE.

Les évolutions temporelles des contributions des 9 facteurs identifiés sont représentées **Figure 15**, et mettent également en évidence les variabilités saisonnières marquées de certaines sources. A titre d'exemple, les contributions saisonnières moyennes des sources de « combustions fossile/biomasse » sont quasiment constantes chaque hiver et représentent entre 40% et 50% de la masse des PM. De même, les contributions saisonnières moyennes du « nitrate-rich » sont relativement constantes d'une année à l'autre, avec respectivement 16% en moyenne de la masse totale des PM.

La source « biogénique primaire », présente des contributions plus importantes en période plus chaude, avec de fortes contributions autour de 50% en Juillet 2013. Les « poussières crustales/MSA » montrent des évolutions temporelles plus anecdotiques avec des événements ponctuels pouvant atteindre des contributions élevées avec des maxima autour de 55% des PM en aout 2012. Les événements de « sels de mer » sont plus importants en 2013 et 2015 par rapport à 2012, 2014. Toutefois, les contributions moyennes annuelles sur les 4 années d'études sont relativement comparables (5-10%). La source « sulfate-rich » présente une évolution saisonnière moins marquée (14-18% en moyenne saisonnière). Le facteur « industries/trafic » et de « combustion fioul lourd » présentent des évolutions temporelles quasi constantes au cours de l'année, avec des contributions moyennes de 13% et 3%, respectivement.



**Figure 15:** Evolutions temporelles pluriannuelles (2012-2015) des 9 facteurs identifiés par la PMF sur le site de l'OPE.

## 5. Simulation Monte Carlo pour la répartition des sources d'émission

Les méthodes de simulation Monte Carlo sont des approches numériques qui s'appuient sur la génération aléatoire des variables d'entrée afin de réaliser des calculs complexes (Casella and Robert, 2004; Gilks, 2005). Ces méthodes sont très couramment utilisées dans des domaines aussi variés que la finance, la médecine, la biologie ou les sciences de l'univers. Dans le domaine de l'environnement, elles trouvent une utilité dans l'estimation des degrés de liberté et des incertitudes des modèles numériques utilisés (Chen et al., 2012; Godsill, 2001). Pour exemple, nous pouvons citer l'évaluation de la stabilité des solutions obtenues lors de l'utilisation du modèle-récepteur de type Positive Matrix Factorization (PMF) et sa paramétrisation de permutation de la matrice d'entrée (Bootstrap).

Récemment, des modèles de répartition des sources de polluants organiques (e.g. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) fondés sur ces méthodes de simulation couplées

à des approches par ratios spécifiques de source, ont été développées (Sheesley et al., 2011). Les auteurs mettent en lumière l'intérêt de ce type de couplage par la prise en compte des variabilités des paramètres d'entrée du modèle de répartition des sources. En effet, les variables d'entrée sont ainsi représentées par une distribution normale caractérisée par la valeur moyenne de chaque variable et de leur incertitude respective. Pour tenir compte de la variabilité de la source, un très grand nombre d'itération est effectué. Ainsi, cette méthode permet la prise en compte de source n'ayant pas des signatures ponctuelles mais possédant une gamme de variabilité.

### 5.1. Perspectives d'application aux mesures isotopiques

Dans la littérature, des modèles de mélange basés sur les valeurs isotopiques de différentes sources de l'ammoniac permettent d'estimer une répartition des sources de manière statistique par simulation Monte Carlo (David Felix et al., 2014). Une application de ces méthodologies aux programmes INACS1 et 2 (programmes financés par l'ADEME) constitue une perspective intéressante privilégiée. L'algorithme Monte Carlo (MCA) a pour but la résolution de l'équation de mélange, c'est-à-dire trouver les  $f_{src}$  qui satisfont l'équation :

$$\delta^{15}N(NH_4)_{obs} + \epsilon_{NH_4-NH_3} = \sum_{src=1}^n f_{src} \times \delta^{15}N(NH_3)_{src} \quad (1)$$

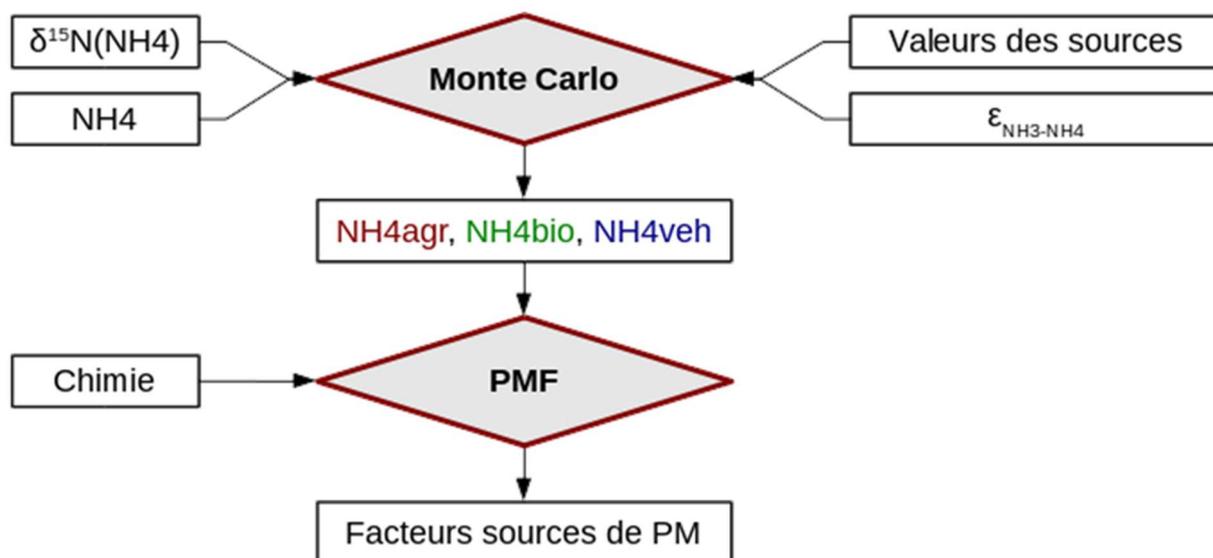
avec  $\delta^{15}N(NH_4)_{obs}$  et  $\delta^{15}N(NH_3)_{src}$  les valeurs isotopiques des échantillons d'air ambiant observées lors des campagnes de mesures et des  $n$  sources étudiées dans le cadre d'INACS et  $f_{src}$  la contribution de la source  $src$ . La conservation de la masse nous apprend également que chaque  $f_{src}$  appartient à  $[0, 1]$ , et que

$$\sum_{src} f_{src} = 1. \quad (2)$$

L'utilisation d'un algorithme de type source-récepteur nous amène à assumer trois hypothèses :

1. les ratios isotopiques ne changent pas durant le transport ;
2. les  $n$  sources choisies suffisent à expliquer l'observation ;
3. les incertitudes et les limitations de la méthode Monte Carlo sont dues aux incertitudes du diagnostics des sources.

En fonction de la cohérence des résultats obtenus pour cette première déconvolution de l'ammonium, une seconde étape dans le processus est une utilisation de ces différentes fractions d'ammonium comme variables d'entrée d'un modèle de type PMF sous la forme de concentrations de  $NH_4$  associées à chacune des sources prises en compte (e.g.  $[NH_4]_{(trafic)}$ ,  $[NH_4]_{(biomasse)}$ ,  $[NH_4]_{(agricole\ biogénique)}$ ,  $[NH_4]_{(agricole\ chimique)}$  ...) comme le résume la **Figure 16**. L'un des enjeux qui apparaît est alors de définir correctement la propagation de l'incertitude entre le modèle de fractionnement isotopique et le modèle récepteur pour pouvoir envisager une utilisation robuste de ce type de couplage. Ces travaux sont à l'extrême pointe de la recherche sur les méthodologies de déconvolution des sources via des approches sources – récepteur, et demandent de développements statistiques poussés.



**Figure 16** : Schéma de principe d'intégration des données isotopique dans la PMF grâce à un prétraitement de type Monte-Carlo.

## 5.2. Apport du modèle Monte-Carlo pour la séparation des sources d'ammonium

### 5.2.1. Étude de série annuelle de l'ANDRA OPE de 2013

Du point de vue des évolutions des concentrations de nitrate d'ammonium, le site rural de l'OPE est un site typique des tendances générales de l'ensemble des sites étudiés dans le cadre des programmes INACS, pour un grand quart Nord Est de la France. Dans le cadre du programme INACS2, une partie des filtres OPE de 2013 (56 sur les 60 filtres collectés) ont été analysés pour les isotopes de l'azote (pour chacune des espèces ammonium et nitrate). Nous ne nous intéressons ici qu'aux isotopes de l'ammonium. La **figure 17** propose la déconvolution de l'ammonium selon les 3 sources mentionnées, en utilisant cette méthode Monte Carlo.

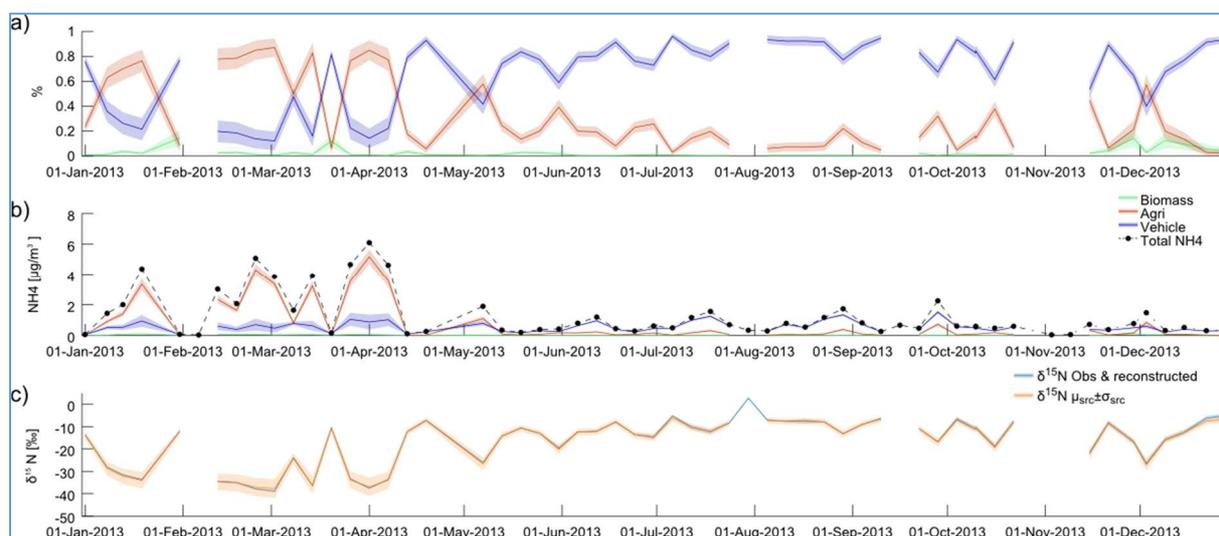
Durant la période chaude (de mai à septembre) le fond atmosphérique est très majoritairement dû au secteur véhiculaire qui explique à lui seul  $90 \pm 8$  % du  $\text{NH}_4$  total (**Figure 17a**). La quantité d'ammonium apportée par cette source est sensiblement constante autour  $0.6 \pm 0.4 \mu\text{g.m}^{-3}$  tout au long de l'année (**Figure 17b**).

D'après le modèle, les épisodes de printemps (mars et avril) sont imputables à l'agriculture. En effet durant ces événements l'apport en  $\text{NH}_4$  provenant de l'agriculture explique  $80 \pm 10$  % de la totalité de l'ammonium. Ce secteur apporte jusqu'à  $5 \mu\text{g.m}^{-3}$  d'ammonium le 2 avril, soit plus de 8 fois l'apport moyen du véhiculaire.

Une observation intéressante concerne le pic de pollution de janvier, attribué à l'agriculture. La quantité d'ammonium provenant de la combustion de biomasse reste négligeable ( $< 0.2 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) mais peut expliquer 10 % de l'ammonium total certains jours de faible concentration. Il est également important de signaler que la quantité totale de  $\text{NH}_4$  est bien reproduite chaque jour d'observation. La différence entre l'observation et la somme des moyennes des prédictions est toujours inférieure à quelques nano grammes.

L'observation isotopique est également toujours retrouvée (en bleu sur la **Figure 17c**). Cependant certains jours où la valeur de  $\delta^{15}\text{N}$  est proche de 0 ‰, particulièrement en été, des valeurs des sources éloignées de leurs moyennes sont nécessaires pour expliquer l'observation. La courbe orange de la Figure 17.c présente la reconstruction de la valeur

isotopique étant donnée les concentrations de  $\text{NH}_{4\text{bio}}$ ,  $\text{NH}_{4\text{agr}}$  et  $\text{NH}_{4\text{veh}}$  et les distributions des valeurs isotopiques de chaque source. Ainsi lorsque des valeurs isotopiques extrêmes d'une source sont impliquées, les deux courbes divergent. Par exemple le 27 juillet des valeurs de la source  $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{\text{veh}}$  éloignées de 3 écart-types de la moyenne sont nécessaires pour reconstruire la valeur isotopique observée.



**Figure 17 :** Série temporelle du site de l'OPE. Sont représentés la moyenne de la densité de probabilité et l'écart-type ( $1\sigma$ ) associé. **a)** Contribution relative de chaque source à l'observation. **b)** Contribution absolue de chaque source. Le trait noir pointillé est le  $\text{NH}_4$  observé. **c)**  $\delta^{15}\text{N}$  observé et reconstruit en bleu,  $\delta^{15}\text{N}$  reconstruit à partir de la totalité des valeurs des sources en oranges.

Deux hypothèses sont avancées pour expliquer ces « improbabilité » : 1) la source véhiculaire est insuffisamment connue et sa valeur réelle est plus élevée que ne le présente les 3 échantillons de mesure et 2) le coefficient de fractionnement  $\varepsilon_{\text{NH}_4-\text{NH}_3}$  est trop modéré. En effet l'étude de (Urey 1947) suggère une valeur de -37 ‰ au lieu de -30 ‰. Les deux hypothèses sont possibles mais ne sont pas étudiées plus en avant ici. Cette inconnue est actuellement la limitation principale de la méthode. Il est cependant important de voir qu'actuellement, l'estimation de la contribution de la source agricole est donc l'estimation la plus basse. Si l'une des deux hypothèses ci-dessus devait être confirmée, la contribution de l'agricole augmenterait.

### 5.3. Couplage isotopie-chimie à travers l'utilisation d'un modèle de source apportionnement type PMF

Une fois le  $\text{NH}_4$  séparé en trois variables distinctes, cette information peut être utilisée dans une approche de type Positive Matrix Factorization (PMF) pour mieux comprendre la dynamique des différents facteurs. Cela nous permettra également de mieux identifier certaines sources, comme la source agricole par exemple. L'avantage majeur de l'utilisation de la PMF sera aussi de faire le lien entre les sources du nitrate d'ammonium et les sources de PM.

Il est également important de rappeler que ce type d'étude est à notre connaissance la première cherchant à coupler l'isotopie et la chimie dans une approche PMF. Cela fait donc encore l'objet de tests et de développements. Elle représente néanmoins une avancée méthodologique pour la littérature scientifique.

### 5.3.1. Choix du site et des variables d'entrées

Avant d'étendre l'analyse à tous les sites étudiés dans le cadre de INACS2, un site doit être choisi afin de tester les méthodologies. Le site se doit d'être suffisamment représentatif de l'ensemble des sites et présenter un signal « simple ». Le site rural de l'OPE présente ses caractéristiques. De plus, une étude PMF intégrant les données chimiques de 2012 à 2014 a déjà été conduite sur ce site. Ainsi, cela offre un comparatif intéressant pour le couplage isotopie/PMF.

Les variables chimiques d'entrées utilisés sont donc les mêmes que celles de l'étude précédente de (Golly, Besombes et Jaffrezo 2015) auxquelles s'ajoute l'ion chlorure et sont rappelées dans le Tableau 5. Pour l'étude couplée chimie et isotopie seul diffère le  $\text{NH}_4$  qui est séparé en trois espèces  $\text{NH}_{4\text{bio}}$ ,  $\text{NH}_{4\text{agr}}$  et  $\text{NH}_{4\text{veh}}$ .

**Tableau 5 :** Espèces chimiques sélectionnées comme variables d'entrée dans les PMF. Les incertitudes proviennent de (Gianini, et al. 2013).

	Matière carbonnée	Métaux	Ions	Composés organiques
PMF	OC, EC	As, Pb, Ti, V	MSA, $\text{NO}_3$ , $\text{SO}_4$ , Oxalate, K, Na, Cl, Na, Mg, $\text{NH}_4$	Levoglucosan, $\Sigma$ polyols, PAH
PMF couplée	OC, EC	As, Pb, Ti, V	MSA, $\text{NO}_3$ , $\text{SO}_4$ , Oxalate, K, Na, Cl, Na, Mg, $\text{NH}_{4\text{bio}}$ , $\text{NH}_{4\text{agr}}$ , $\text{NH}_{4\text{veh}}$	Levoglucosan, $\Sigma$ polyols, PAH
Incertitudes	Elargie (10 %, 15 %)	Méthode proposée par (Gianini, et al. 2013), sauf pour les $\text{NH}_{4\text{src}}$ où $\sigma_{\text{src}}/4$ est utilisé.		

### 5.3.2. Études de 2012-2014 et 2013 : différences et résultats

L'étude de (Golly, Besombes et Jaffrezo 2015) montre 10 facteurs. En restreignant l'étude à la seule année 2013 uniquement 8 facteurs sont identifiés. Ces différences s'expliquent par des conditions de l'année 2013 qui ne sont pas exactement les mêmes que les années 2012 et 2014 mais également par un nombre d'échantillons différents entre les deux études.

- Le facteur fioul lourd n'est pas retrouvé : l'importance du vanadium (V) étant plus faible sur l'année 2013 que 2012 et 2014 il ne suffit pas à être isolé comme source.
- Les facteurs « poussières crustales » (Ca et Mg) et « biogénique primaire » (polyols) fusionnent en un seul facteur.
- Le facteur « sulfate rich » ( $\text{SO}_4$ ) est réparti dans les facteurs « secondaire organique », « nitrate rich » mais surtout dans le facteur « industrie/trafic ».
- L'ajout du chlore permet cependant une séparation entre le « sels de mer » et le « sels de mer vieilli » où le chlore est absent.

L'étude PMF sans isotopie et restreinte à l'année 2013 est présentée en bleu sur la **Figure 18**. Les différents facteurs obtenus sont :

- **Combustion de biomasse/fossile** identifié par la grande proportion d'OC et d'EC ainsi

que par la contribution du lévoglucosan, des HAP et d'une partie du potassium.

- **Poussières/polyols** est bien représenté par les composés de type polyols (sommés d'arabitol, sorbitol et mannitol) qui sont des marqueurs des sources biogéniques primaires reliés aux émissions des champignons, spores, pollens, mais également par du Ca ou du Ti qui sont des éléments omniprésents de la croûte continentale et peuvent être considérés comme éléments traceurs de remises en suspension des poussières de roches et de sols.
- **Sels de mer** est principalement constitué d'ions apportés par les sels marins (Na, Mg, Cl).
- **Sels de mer vieilli** qui est constitué de Na et Mg mais le chlore s'est volatilisé. De plus des substitutions ont pu avoir lieu et du Calcium, du Nitrate et du Sulfate sont également présents.
- **Industrie/trafic** est identifié par la présence d'espèces métalliques comme Pb et As principalement d'origine anthropique comme les émissions industrielles ou du trafic routier. Une part importante du SO<sub>4</sub>, de NH<sub>4</sub> et de l'EC s'y retrouvent également.
- **Secondaire organique** est bien marqué par la présence prédominante de l'oxalate et de l'OC qui met en évidence le vieillissement de l'OC et par extension la production probable d'aérosol organique secondaire (AOS).
- **Biogénique marin** est un facteur spécifique largement représenté par son traceur moléculaire, l'acide méthanesulfonique (MSA). Ce composé provient de l'oxydation d'un précurseur, le DMS, émis dans l'atmosphère par le phytoplancton.
- « **Nitrate-rich** » est principalement représenté par la présence d'ions à savoir l'ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> avec la présence de l'ion NH<sub>4</sub> indiquant la présence du nitrate sous la forme de nitrate d'ammonium.

La stabilité statistique de ces facteurs est bonne (Bootstrap > 85 %,

**Tableau 7**, Annexe B) et indique un résultat robuste. Cette solution est prise comme référence pour l'étude PMF couplée avec l'isotopie.

### 5.3.3. Apport de l'isotopie dans la PMF

L'ensemble des résultats discutés ici sont **Figure 18**.

En substituant le NH<sub>4</sub> par ses trois contributions NH<sub>4src</sub> dans la PMF, il n'y a pas de changement significatif pour les facteurs ne présentant pas déjà du NH<sub>4</sub>. Ces facteurs indépendants du NH<sub>4</sub> sont les facteurs Secondaire organique, Sels de mer, Sels de mer vieilli, Biogénique marin et Poussières/Biogénique primaire. Les variations de contribution aux PM<sub>2.5</sub> observées entre la PMF et la PMF couplée pour les Sels de mer ne sont pas dues à l'ajout de l'ammonium mais à une incertitude propre à ces facteurs. En effet, ces variations se retrouvent également entre deux solutions de PMF non couplées.

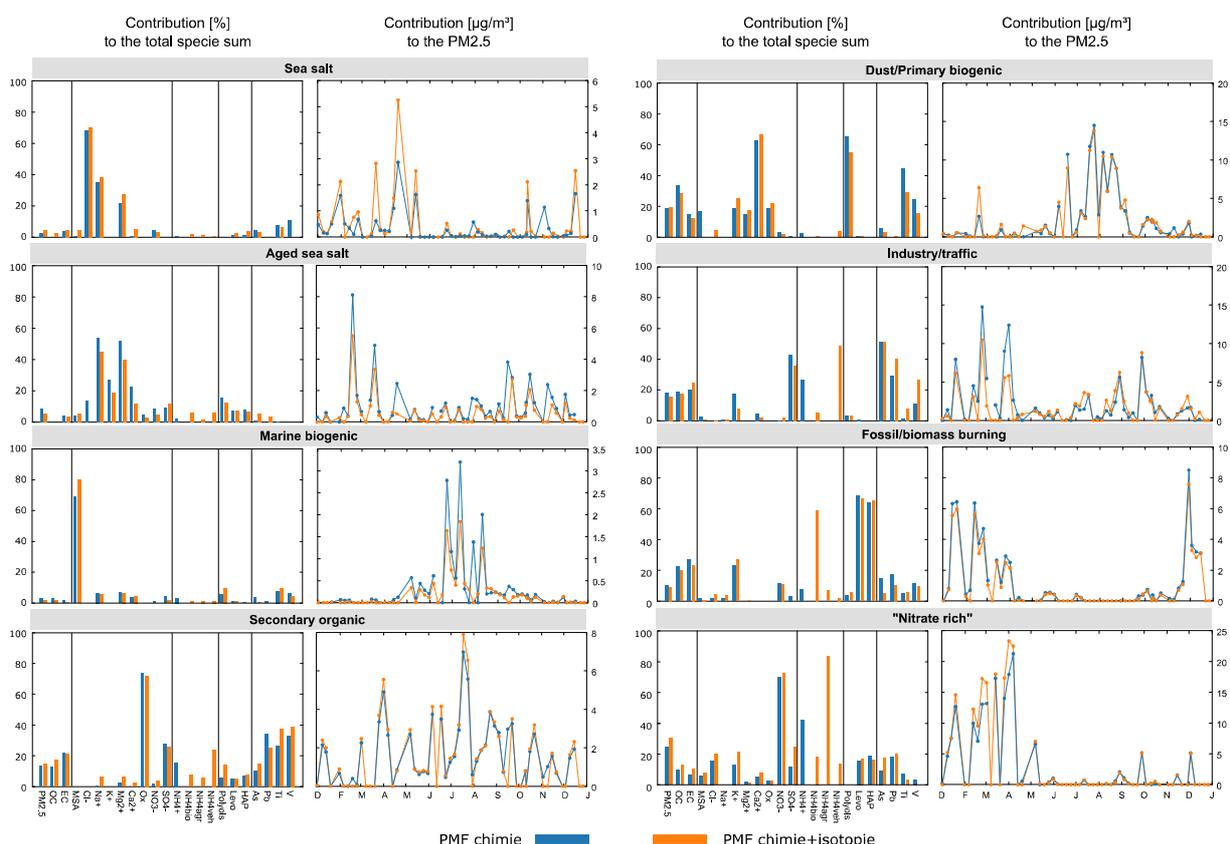
Le NH<sub>4bio</sub> se retrouve bien dans le facteur de combustion de biomasse à raison de 70 % du NH<sub>4bio</sub> total. Ce résultat était attendu car par construction le modèle Monte-Carlo introduit une dépendance forte entre le lévoglucosan et le NH<sub>4bio</sub>. Il est également intéressant de voir que *seul* l'ammonium issu de la combustion de biomasse se retrouve dans ce facteur. Il faut cependant noter que le NH<sub>4bio</sub> n'est pas entièrement attribué à ce facteur mais également au facteur « Nitrate rich » (20 %) et dans une moindre mesure au sel de mer vieilli (10 %). Enfin, le potassium a une contribution plus importante dans cette source (+5 % par rapport à la solution chimique seule) et les métaux une influence réduite, ce qui est en cohérence avec

nos connaissances des émissions de la combustion de biomasse.

La source Industrie/trafic se voit attribuer 45 % de l'ammonium dit véhiculaire. De plus, aucune des deux autres sources d'ammonium n'est présente dans ce facteur, ce qui tend à affirmer davantage l'étiquette « trafic » de ce facteur. Une autre observation importante concerne l'activité de cette source au long de l'année : l'industrie et le trafic sont connus pour avoir une activité constante, ou du moins non saisonnière. Or, en n'utilisant pas les données isotopiques, deux pics étaient observés fin février et fin mars. L'utilisation de l'isotopie diminue l'importance de ces pics, qui étaient vraisemblablement une erreur d'attribution du  $\text{NH}_4$  entre le  $\text{NH}_{4\text{veh}}$  et le  $\text{NH}_{4\text{agr}}$ .

Une part non négligeable de l'ammonium dit véhiculaire est également retrouvée dans le facteur Secondaire organique (>20 %). Il serait intéressant d'investiguer plus en avant cet ammonium afin de savoir s'il s'agit véritablement d'ammonium véhiculaire. Sinon, nous émettons l'hypothèse que les aérosols organiques secondaire peuvent être une source d'ammonium en tant que telle (activité biogénique ?) ou simplement un support de fixation de l'ammonium sous forme de sulfate d'ammonium.

Enfin, le résultat sans doute le plus important réside dans l'identification du facteur « Nitrate rich ». La quasi-intégralité (>80 %) de l'ammonium agricole est dans ce facteur.



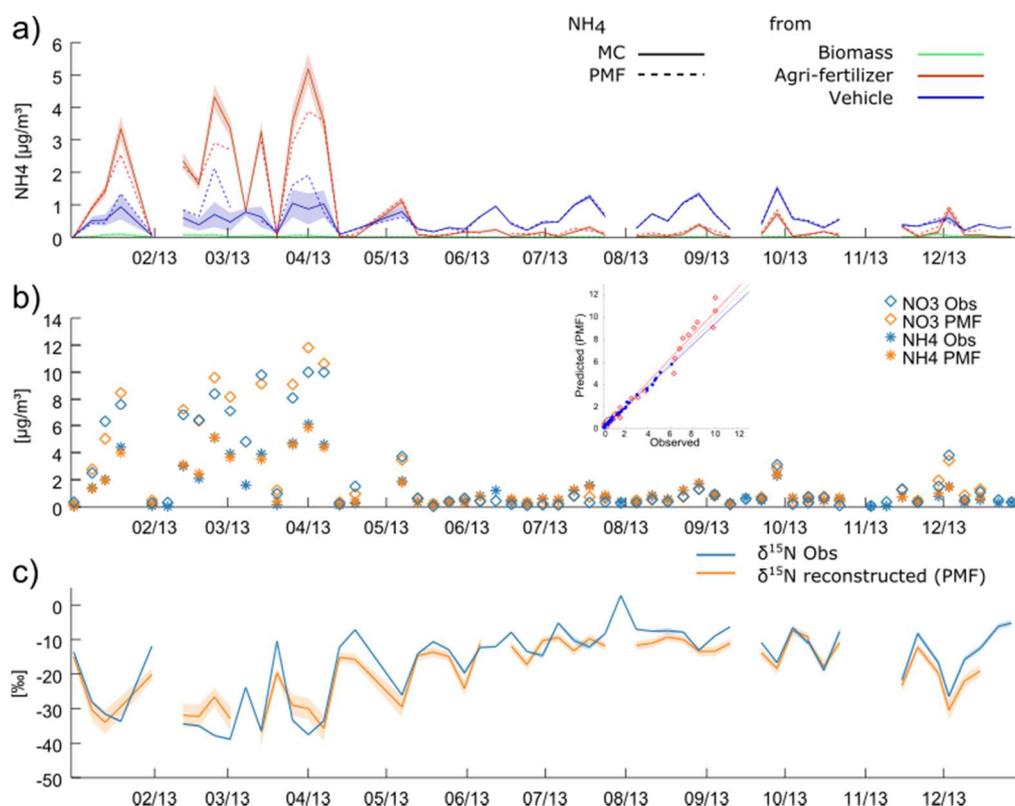
**Figure 18** : Profils PMF pour une solution à 8 facteurs. Les histogrammes représentent la contribution de l'espèce dans chaque facteur par rapport à la masse de l'espèce totale et les courbes la contribution temporelle du facteur aux  $\text{PM}_{2.5}$  [ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ].

Or il n'existe pas à notre connaissance une autre source ayant une signature voisine ou plus négative en  $\delta^{15}\text{N}$  que la source agricole. Ainsi, il n'y a pas d'ambiguïté de source possible et le facteur « Nitrate rich » peut être identifié et renommé Agriculture. En plus de

l'ammonium, l'importance du nitrate et du sulfate augmente légèrement dans ce facteur. Aussi, 10 % supplémentaires du potassium sont présents, ce qui est également cohérent pour une source agricole, le potassium faisant parti des trois macro-nutriments du base des engrais (Azote (N), Potassium (K) et Phosphore (P)). Notons aussi que la contribution aux  $PM_{2.5}$  de ce facteur augmente en prenant en compte l'information isotopique : de moins de  $15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  à plus de  $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en mars 2013.

Finalement, la confrontation entre la prédiction du modèle Monte-Carlo et celle issue de la PMF couplée est importante à mener afin de s'assurer que les contraintes données par Monte-Carlo ont été respectées par la PMF.

La **Figure 19a** nous apprend qu'en été les différents  $NH_4$  prédits par la PMF sont sensiblement les mêmes que ceux prédits par Monte-Carlo. En revanche, durant les épisodes de pollutions hivernaux et printaniers, alors que l'information isotopique montre clairement une grande séparation entre la source véhiculaire et agricole, la PMF atténue cette ségrégation. Plus important encore, les prédictions de la PMF sont en dehors des écart-types du modèle Monte-Carlo pour les pics de pollutions de fin février et fin mars-début avril.



**Figure 19** : Reconstruction des variables **a)**  $NH_{4src}$ , **b)**  $NO_3$  et  $NH_4$  total et **c)**  $\delta^{15}N$  par modèle inverse d'après les données de sorties de PMF. **b)** Le  $NO_3$  prédit est celui reconstruit par la PMF et le  $NH_4$  est la somme des trois  $NH_{4src}$  donnés par la PMF. **c)** La ligne bleue est la mesure et la marge d'erreur associé ; la modélisation PMF est le trait orange : il correspond à la moyenne pour 2000 valeurs de sources et la zone orangée l'écart type associé.

Alors que la quantité totale d'ammonium est respectée (**Figure 19b**), la séparation entre les trois sources par la PMF n'est pas suffisamment acquise. Le corolaire de cette mauvaise attribution des sources par la PMF est une reconstruction de la valeur isotopique qui respecte

les tendances générales mais qui n'est pas exacte (cf. **Figure 19c**), notamment durant les épisodes de pollution.

Il est donc important de noter que les résultats de la PMF couplée vont dans le sens d'une meilleure attribution des sources mais possèdent néanmoins encore une marge d'évolution importante. En « forçant » davantage la PMF d'après les données issues de Monte-Carlo, l'importance du facteur agricole augmenterait et celle du trafic/industrie diminuerait. L'estimation PMF présentée ici est donc une estimation basse de l'importance du facteur agricole.

## 6. Provenance géographique des masses d'airs (PSCF)

### 6.1. Méthodologie

L'origine géographique des masses d'air peut également être une source d'information importante pour la compréhension des émissions et des concentrations. Pour ce faire, la méthodologie PSCF (Potential Source Contribution Function) utilise les rétro-trajectoires calculées pour la station de mesure du site récepteur étudié.

Après avoir définie une grille de  $0.5^\circ$ , le dénombrement des rétro-trajectoires par maille de la grille fournit une matrice  $N$ . Sur cette même grille est également compté le nombre de rétro-trajectoires associées au dépassement d'une concentration seuil, notée alors matrice  $M$ . La PSCF est le résultat de l'opération  $M_{ij}/N_{ij}$ . Les valeurs les plus proches de 1 sont les mailles où les rétro-trajectoires associées aux fortes concentrations sont les plus fréquentes et au contraire, les mailles de valeurs 0 sont les mailles où aucune de ces rétro-trajectoires n'est passée. La méthodologie est illustrée **Figure 20**.

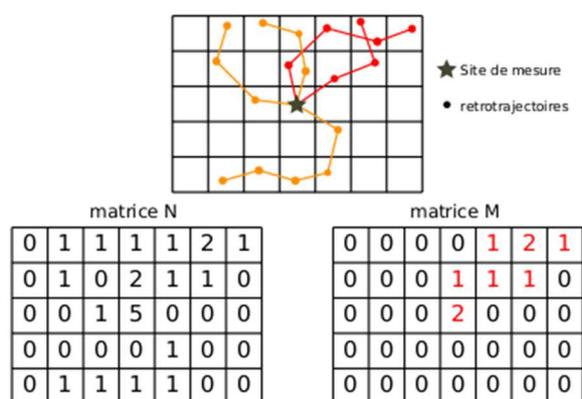
Afin d'avoir un nombre significatif de rétro-trajectoires, pour chaque jour d'observations, les rétro-trajectoires entre l'heure du départ d'acquisition moins 9 heures et la fin d'acquisition sont prises en compte par pas de 3 heures. Il y a donc 11 rétro-trajectoires utilisées pour une journée d'observation.

Une fonction de poids intervient ensuite. En effet, si seule une rétro-trajectoire passe par une maille et qu'elle est également associée à une forte concentration, la PSCF lui attribuera la valeur de 1 ( $M_{ij} = N_{ij} = 1$ ). Or, cette situation n'est absolument pas représentative de la climatologie mais bien plus d'un phénomène météorologique ponctuel. La fonction de poids a donc pour effet d'attribuer moins d'importance à ce type de rétro-trajectoire. Plusieurs fonction de poids sont possibles et sont laissées au jugement de l'utilisateur. Ici une fonction continue de la forme

$$WF_{ij} = \frac{\log(M_{ij})}{\log(\max(N))} \quad (3)$$

est utilisée, où  $WF$  est la fonction de poids.

Enfin, un filtre gaussien lisse les résultats car les masses d'airs ne sont pas ponctuelles mais ont une ampleur spatiale supérieure à  $0.5^\circ$ . En définitive, les résultats sont présentés sous forme d'échelle de couleur, où la couleur foncée indique une forte proportion de rétro-trajectoires passant par cette maille et la couleur claire une faible proportion.



**Figure 20** : Principe de la PSCF. Les rétrotrajectoires rouges sont celles pour lesquelles la concentration seuil a été observée sur le site de mesure.

## 6.2. Provenance géographique des facteurs PMF

En utilisant la méthodologie PSCF appliquée aux concentrations des facteurs de la PMF, des provenances distinctes des masses d'airs apparaissent (**Figure 21**). Le seuil du 75<sup>e</sup> centile des concentrations est choisi pour retenir les rétro-trajectoires de la matrice M. Les rétro-trajectoires sont calculées sur 72 heures et à raison de 9 rétro-trajectoires par jour de mesure, soit une toutes les 3 heures.

La carte de la provenance de toutes les rétro-trajectoires ne présente pas de direction privilégiée. Il est intéressant cependant de noter que les Alpes forment une barrière importante et que les masses d'air de la plaine du Pô n'impactent pas le site de l'OPE.

Les facteurs Biogénique marin et Sels de mer proviennent toujours des mers ou de l'océan, ce qui conforte l'identification de ces facteurs.

Notons également la provenance Alpine du facteur Combustion de biomasse/fossile. Cette provenance rejoint les observations de (Piot 2011) et (B. Golly 2014) qui montrent que les vallées alpines de l'Arve sont des sources importantes de combustion de biomasse. Ce résultat semble ici s'étendre au-delà de la vallée du Rhône.

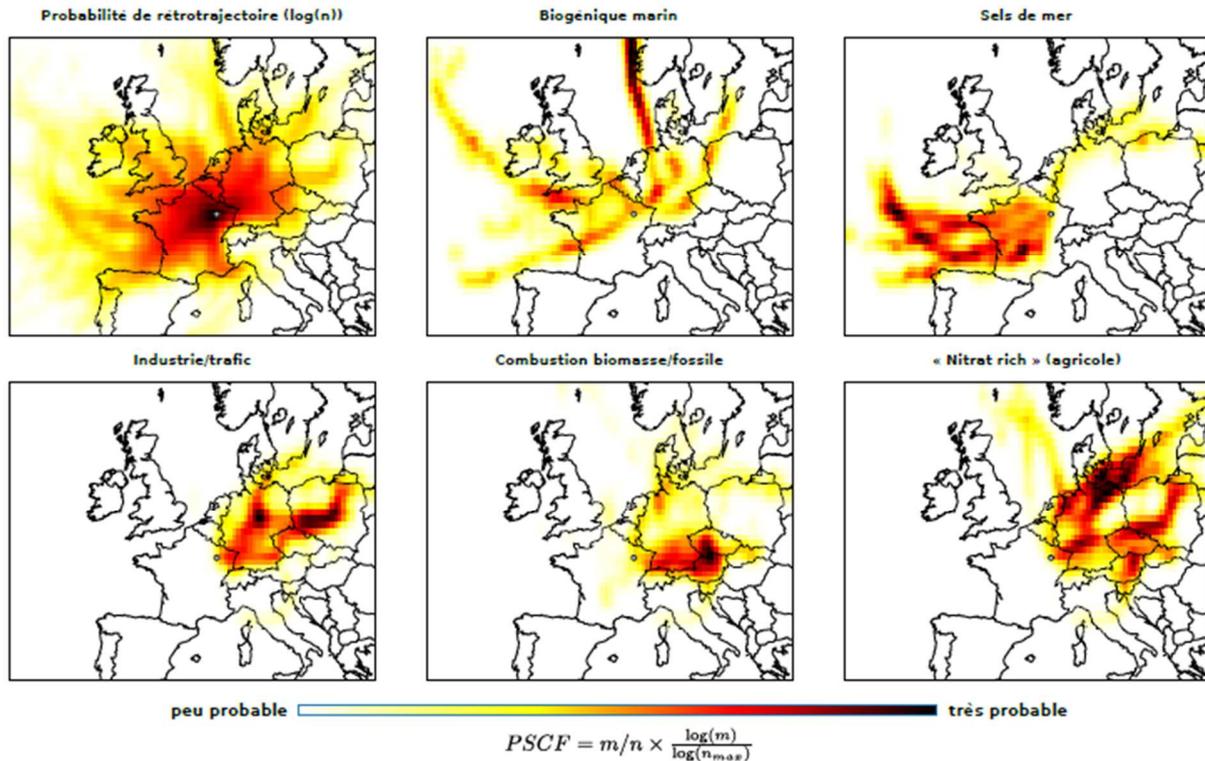
Le facteur identifié comme agricole est toujours associé à une provenance des masses d'air Est/Nord-Est. Deux hypothèses sont ici avancées, l'une proposant un lien causal et l'autre une simple simultanéité :

- L'advection de nitrate d'ammonium depuis les plaines agricoles d'Allemagne, de la Hollande et des pays de l'Est de l'Europe.
- Les conditions météorologiques de type anticyclonique, apportant de fait les masses d'airs Est/Nord-Est, qui sont favorables à la formation de nitrate d'ammonium par photochimie dans les basses couches de l'atmosphère, les espèces possédant des sources plus « locales »

Il est probable que ces deux hypothèses agissent conjointement et conduisent aux fortes concentrations observées lors des pics printaniers.

Enfin, le facteur Industrie/Trafic semble provenir également de l'Est/Nord-Est mais d'une source plus proche du site de mesure. De plus, en abaissant le critère de seuil de concentration dans la PSCF, la provenance de ce facteur est beaucoup plus homogène (non

présenté ici). Ceci tendrait à montrer que les fortes valeurs du facteur Industrie/Trafic sont plutôt liées à l'industrie et proviennent donc de la vallée du Rhin alors que la part véhiculaire de ce facteur est beaucoup plus homogène autour du site de mesure et constitue une partie du fond atmosphérique comme suggéré précédemment.



**Figure 21 :** Provenance géographique des masses d'airs présentant une concentration supérieure au 75<sup>e</sup> centile des concentrations de chaque facteur pour 5 des 8 facteurs identifiés de la PMF couplée. Le point représente la station de mesure de l'OPE.

## 7. Références bibliographiques

- Alastuey, A., Querol, X., Aas, W., Lucarelli, F., Perez, N., Moreno, T., Cavalli, F., Areskoug, H., Balan, V., Catrambone, M., Ceburnis, D., Cerro, J. C., Conil, S., Gevorgyan, L., Hueglin, C., Imre, K., Jafrezo, J.-L., Leeson, S. R., Mihalopoulos, N., Mitosinkova, M., Pey, J., Putaud, J.-P., Riffault, V., Ripoll, A., Sciare, J., Sellegri, K., Spinder, G. and Yttri, K. E.: Geochemistry of PM<sub>10</sub> over Europe during the EMEP intensive measurement periods in summer 2012 and winter 2013, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 1–37, doi:10.5194/acp-2016-42, 2016.
- Alleman, L. Y., Lamaison, L., Perdrix, E., Robache, A. and Galloo, J.-C.: PM<sub>10</sub> metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone, *Atmos. Res.*, 96(4), 612–625, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2010.02.008, 2010.
- Almeida, S., Pio, C., Freitas, M., Reis, M. and Trancoso, M.: Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast, *Atmos. Environ.*, 39(17), 3127–3138, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.01.048, 2005.
- Anttila, P., Paatero, P., Tapper, U. and Järvinen, O.: Source identification of bulk wet deposition in Finland by positive matrix factorization, *Atmos. Environ.*, 29(14), 1705–1718, doi:10.1016/1352-2310(94)00367-T, 1995.
- Bauer, H., Claeys, M., Vermeylen, R., Schueller, E., Weinke, G., Berger, A. and Puxbaum, H.: Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores, *Atmos. Environ.*, 42(3), 588–593, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.013, 2008.
- Belis, C. A., Karagulian, F., Larsen, B. R. and Hopke, P. K.: Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe, *Atmos. Environ.*, 69(0), 94–108, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.009, 2013.
- Casella, G. and Robert, C. P.: *Monte Carlo Statistical Methods*, 2004.
- Chen, H., Teng, Y. and Wang, J.: Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Rizhao coastal area (China) using diagnostic ratios and factor analysis with nonnegative constraints, *Sci. Total Environ.*, 414, 293–300, doi:10.1016/j.scitotenv.2011.10.057, 2012.
- Dall’Osto, M., Querol, X., Amato, F., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G. and Chiari, M.: Hourly elemental concentrations in PM<sub>2.5</sub> aerosols sampled simultaneously at urban background and road site during SAPUSS – diurnal variations and PMF receptor modelling, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(8), 4375–4392, doi:10.5194/acp-13-4375-2013, 2013.
- David Felix, J., Elliott, E. M., Gish, T., Maghirang, R., Cambal, L. and Clougherty, J.: Examining the transport of ammonia emissions across landscapes using nitrogen isotope ratios, *Atmos. Environ.*, 95, 563–570, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.06.061, 2014.
- David Felix, J., E. M. Elliott, T. J. Gish, L. L. McConnell, and S. L. Shaw. "Characterizing the isotopic composition of atmospheric ammonia emission sources using passive samplers and a combined oxidation-bacterial denitrifier approach." *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2013: 2239-2246.
- Gianini, M. F. D., Piot, C., Herich, H., Besombes, J.-L. and Hueglin, C.: Source apportionment of PM<sub>10</sub>, organic carbon and elemental carbon at Swiss sites: An intercomparison of different approaches, *Sci. Total Environ.*, 454–455(0), 99 – 108, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.043, 2013.
- Gilks, W. R.: Markov Chain Monte Carlo, in *Encyclopedia of Biostatistics*, John Wiley & Sons, Ltd., 2005.
- Godsill, S. J.: On the Relationship Between Markov chain Monte Carlo Methods for Model Uncertainty, *J. Comput. Graph. Stat.*, 10(2), 230–248, doi:10.1198/10618600152627924, 2001.
- Golly, B.: Etude des sources et de la dynamique atmosphérique de polluants organiques particuliers en vallées alpines : apport de nouveaux traceurs organiques aux modèles récepteurs, [online] Available from: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01089232> (Accessed 4 May 2015), 2014.

- Golly, B., J.-L. Besombes, et J.-L. Jaffrezo. «Caractérisation chimique des PM10 et PM2.5 sur le site rural de l'OPE : comparaison des résultats des séries annuelles 2012, 2013 et 2014.» 2015.
- Jia, Y., Bhat, S. and Fraser, M. P.: Characterization of saccharides and other organic compounds in fine particles and the use of saccharides to track primary biologically derived carbon sources, *Atmos. Environ.*, 44(5), 724–732, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.10.034, 2010.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Reche, C., Cusack, M., Amato, F., Pandolfi, M., Pey, J., Richard, A., Prévôt, A. S. H., Furger, M. and Gibbons, W.: Variations in time and space of trace metal aerosol concentrations in urban areas and their surroundings, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(17), 9415–9430, doi:10.5194/acp-11-9415-2011, 2011.
- Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Alastuey, A., Rosa, J., Mantilla, E., Campa, A. S., Querol, X., Pey, J., Amato, F. and Moreno, T.: Source apportionment of PM10 and PM2.5 at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 18(2), 260–269, doi:10.1007/s11356-010-0373-4, 2011.
- Piot, C.: Polluants atmosphériques organiques particuliers en Rhône-Alpes: caractérisation chimique et sources d'émissions, Université de Grenoble., 2011.
- Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Brink, H. ten, Tørseth, K. and Wiedensohler, A.: A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmos. Environ.*, 38(16), 2579–2595, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.01.041, 2004.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S. and Pio, C.: Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 112(D23), D23S05, doi:10.1029/2006JD008114, 2007.
- Querol, X., Alastuey, A., Rosa, J. de la, Sánchez-de-la-Campa, A., Plana, F. and Ruiz, C. R.: Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain, *Atmos. Environ.*, 36(19), 3113–3125, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00257-1, 2002.
- Sheesley, R. J., Schauer, J. J., Chowdhury, Z., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Characterization of organic aerosols emitted from the combustion of biomass indigenous to South Asia, *J. Geophys. Res.*, 108(D9), doi:10.1029/2002JD002981, 2003.
- Sheesley, R. J., Andersson, A. and Gustafsson, Ö.: Source characterization of organic aerosols using Monte Carlo source apportionment of PAHs at two South Asian receptor sites, *Atmos. Environ.*, 45(23), 3874–3881, 2011.
- Shrivastava, M. K., Subramanian, R., Rogge, W. F. and Robinson, A. L.: Sources of organic aerosol: Positive matrix factorization of molecular marker data and comparison of results from different source apportionment models, *Atmos. Environ.*, 41(40), 9353–9369, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.016, 2007.
- Urey, H. C. "The thermodynamic properties of isotopic substances." *J. Chem. Soc.*, 1947: 562-581.
- Waked, A., Piot, C., Besombes, J.-L. and Jaffrezo, J.-L.: CAMERA«Caractérisation chimique des PM2.5 sur deux sites du réseau MERA : Revin et Peyrusse-Vieille », Rapport final ADEME., 2014.
- Yttri, K. E., Aas, W., Bjerke, A., Cape, J. N., Cavalli, F., Ceburnis, D., Dye, C., Emblico, L., Facchini, M. C., Forster, C., Hanssen, J. E., Hansson, H. C., Jennings, S. G., Maenhaut, W., Putaud, J. P. and Tørseth, K.: Elemental and organic carbon in PM10: a one year measurement campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP, *Atmos. Chem. Phys.*, 7(22), 5711–5725, doi:10.5194/acp-7-5711-2007, 2007.

## ANNEXE A

### PMF robustesse statistique (séries 2012 à 2015)

**Tableau 6 : Paramètres statistiques des solutions à 9, 10, et 11 facteurs.**

	<b>9f</b>	<b>10f</b>	<b>11f</b>
Qtrue/Qrobust	1.12	1.07	1.09
Boot min	85	52	43
Reconstruction des espèces	MSA, Ti ( $R^2 \approx 0.2$ )	MSA, Ti ( $R^2 \approx 0.2$ )	MSA ( $R^2 \approx 0.55$ ) Ti ( $R^2 \approx 0.2$ )
DISP (drop of Q)	No swap (-0.034)	No swap (0.000)	No swap (-0.232)

## ANNEXE B

### PMF robustesse statistique (série 2013)

**Tableau 7 : Bootstrap PMF chimie**

	Industry & traffic	Aged sea salt	Marine biogenic	Fossil & biomass burning	Dust & primary biogenic	Nitrate-rich	Secondary organic	Sea salt	Unmapped
Boot Factor 1	83	1	1	1	7	2	3	0	2
Boot Factor 2	0	99	0	0	1	0	0	0	0
Boot Factor 3	2	1	91	1	4	0	1	0	0
Boot Factor 4	2	0	0	95	0	0	0	0	3
Boot Factor 5	0	9	0	0	88	0	3	0	0
Boot Factor 6	0	0	0	0	0	99	0	0	1
Boot Factor 7	0	2	0	0	0	0	97	0	1
Boot Factor 8	0	4	0	0	1	0	0	95	0

**Tableau 8 : Bootstrap PMF chimie + isotopie**

	Sea salt	Aged sea salt	Marine biogenic	Industry & traffic	Dust & primary biogenic	Secondary organic	Fossil & biomass burning	Nitrate-rich	Unmapped
Boot Factor 1	89	3	0	0	4	0	1	2	0
Boot Factor 2	14	79	0	1	1	0	0	2	2
Boot Factor 3	0	0	78	2	5	3	0	5	6
Boot Factor 4	0	1	1	73	1	8	6	9	0
Boot Factor 5	3	4	0	2	76	2	4	6	2
Boot Factor 6	0	0	0	0	3	94	0	2	0
Boot Factor 7	0	0	0	0	2	0	96	0	1
Boot Factor 8	0	0	0	0	0	0	0	99	0