



FORMES : Fraction organique des aérosols – Méthodologie d'estimation des sources

FORMES : ORGANIC FRACTION OF AEROSOL : METHODOLOGY FOR SOURCE APPORTIONMENT

Programme Primequal
Rapport de fin de contrat

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement
LGGE - UMR 5183
54 Rue Molière 38 402 Saint Martin d'Hères Cedex

Jean-Luc Jaffrezo
LGGE/CNRS
jaffrezo@lgge.obs.ujf-grenoble.fr

Date : 01/03/2010

N° de contrat : 0001135
Date du contrat : 24/12/2007

TABLE DES MATIERES

Synthèse	3
Résumé.....	18
Rapport scientifique.....	20
I - Introduction et rappel des objectifs.....	21
II - Campagnes de mesure et travail effectué.....	21
III - Méthodologies d'estimations des sources.....	24
A - Méthode CMB.....	24
B - Approche AMS / PMF.....	42
C – Utilisation des mesures de l'aéthalomètre.....	50
D – VHTDMA.....	51
IV - Comparaison des méthodologies d'estimation des sources.....	54
V - Réflexions sur les méthodologies opérationnelles.....	57
VI - Perspectives à la suite de ce programme.....	60

Annexe I

Liste des productions et des travaux liés à FORMES

Annexes non confidentielles

- I - Bilan de l'instrumentation déployée pendant les campagnes
- II - Conditions météorologiques pendant les campagnes
- III - Test d'un dispositif de type « denuder » pour l'analyse des HAP
- IV - Mesures associées des COV
- V - Mesures de la fonctionnalité de la matière organique
- VI - Mesures des HULIS
- VII - Sucres et alcools de sucres
- VIII - Travaux associés sur la modélisation des PM (Atmo PACA)
- IX - Campagne FORMES et modèle CHIMERE (Atmo Rhône-Alpes)
- X - Base de données et site ftp
- XI - Liste des productions et des travaux liés à FORMES
- XII - Personnels en formation impliqués dans FORMES

SYNTHESE

FORMES : Fraction organique des aérosols – Méthodologie d'estimation des sources

PROGRAMME PRIMEQUAL



Responsables scientifiques

N Marchand (LCP - Marseille)
et
JL Jaffrezo (LGGE - Grenoble)

Avec les contributions de

ATMO PACA (Marseille) (resp D Robin)
ASCOPARG (Grenoble) (resp MB Personnaz)
LCME (Chambéry) (resp JL Besombes)
IRCELyon (Lyon) (resp C George)
LaMP (Clermont-Ferrand) (resp P Laj)

Et les participations de

LSCE (Gif S Yvette) (resp J Sciare)
ISM- LPTC(Bordeaux) (resp E Villenave)
INERIS (Verneuil) (resp G Aymoz)

CONTEXTE GENERAL

Depuis quelques décennies, les relations entre santé publique et particules atmosphériques se sont précisées et le rôle important de l'aérosol organique et de certaines sources de combustion a progressivement été mis en évidence, particulièrement pour les sites de proximité en zone urbaine. Si un important travail, à mener sur le long terme, est encore nécessaire pour établir des relations claires entre santé et pollution particulaire, la réduction du risque sanitaire passe impérativement par une réduction des niveaux d'exposition moyens. Or, la mise en place de politiques efficaces visant à la réduction des niveaux de concentrations en PM (directive 1999/30/CE et 2008/50/CE) exige la connaissance préalable des sources de l'aérosol à l'immission. Cette connaissance des sources primaires est encore très parcellaire en France, ou des programmes d'envergure pour la déconvolution de ces sources n'ont pas encore été mis en place. Cette méconnaissance se double de grandes incertitudes sur la détermination de l'influence des sources secondaires, pour laquelle il n'existe pas de méthodologie de référence.

OBJECTIFS GENERAUX DU PROJET

Dans ce contexte, les objectifs généraux proposés pour le programme FORMES étaient donc de développer une étude de démonstration pour une méthodologie de détermination quantitative de l'influence des différentes sources sur la fraction organique de l'aérosol urbain (primaires et secondaires). Il avait été proposé de mener une telle étude dans des environnements urbains et conditions météorologiques et photochimiques très différenciés : Marseille l'été, et Grenoble l'hiver. **Les objectifs spécifiques du programme FORMES étaient de :**

- Déterminer quantitativement l'évolution des contributions relatives des principales sources primaires de l'aérosol organique par une approche de type CMB,
- Evaluer la contribution des processus secondaires par confrontation de plusieurs approches (chimiques et physiques) permettant de prendre en compte les principales caractéristiques des particules atmosphériques,
- Au terme du programme, de proposer une méthodologie simplifiée d'étude des sources de matière organique à la fois primaires et secondaires, opérationnelle pour une large gamme de sites.

QUELQUES ELEMENTS DE METHODOLOGIE (ET EVENTUELLES DIFFICULTES RENCONTREES)

La méthodologie adoptée était ambitieuse et pluri approches. Tout d'abord, il était proposé que la spéciation des sources primaires soit réalisée au moyen de l'approche CMB (Chemical Mass Balance), méthode de référence pour l'US EPA, qui s'appuie principalement sur des traceurs organiques (hopanes, stéranes, lévoglucosan, alcanes linéaires, acides carboxyliques, HAP, ...). Cette méthodologie peut être contrainte par d'autres approches complémentaires, comme principalement, l'étude des isotopes du carbone. Ensuite, nous avons proposé que la contribution de la fraction secondaire, beaucoup plus complexe à appréhender, soit évaluée principalement selon deux approches. La première est basée sur les résultats obtenus par AMS (Aerosol Mass Spectrometer, Aerodyne) pouvant être traités en termes de fractions primaires et secondaires. La seconde était beaucoup plus exploratoire et visait à étudier les relations entre les propriétés physiques des particules (volatilité et hygroscopicité) et les processus photochimiques donnant naissance à l'aérosol organique secondaire. Au terme du programme, nous avons aussi testé une autre méthode de déconvolution de certaines sources de la matière carbonée, utilisant les propriétés optiques des PM.

Le programme prévoyait que ces méthodologies de déconvolution des sources des aérosols soient testées sur les jeux de données obtenues lors de deux campagnes de terrain présentant des

caractéristiques bien différenciées. Ces deux campagnes de 15 jours effectifs se sont tenues en Juillet 08 (Marseille) et Janvier 09 (Grenoble), avec un très bon taux de réussite des expériences prévues. La communication publique organisée autour du programme lors de ces campagnes a aussi été une bonne réussite dans chacun des cas. Les campagnes ont mobilisé chacune un total d'une vingtaine de personnes dont au moins 8 en permanence sur site, en impliquant 10 laboratoires, organismes de recherche, et AASQA. Le bilan de l'instrumentation déployée sur les sites au cours de ces campagnes indique qu'a été mis en œuvre l'ensemble de l'instrumentation nécessaire pour atteindre des objectifs de FORMES ainsi qu'un nombre important de dispositifs complémentaires permettant une étude plus approfondie des propriétés de l'aérosol et de la phase gazeuse associée.

La détermination quantitative des sources en site récepteur par **méthodologie CMB** (« Chemical Mass Balance ») repose sur une approche statistique résolvant de manière itérative des équations de bilan de matière. L'approche consiste à décrire la concentration des constituants d'un échantillon ambiant donné comme une combinaison linéaire des compositions chimiques relatives des sources. La validité statistique de cette résolution repose entre autres sur les hypothèses que (1) les profils à l'émission des sources sont connus et constants dans le temps, (2) les espèces chimiques utilisées sont inertes chimiquement, (3) toutes les sources significatives sont incluses.

Un spectromètre de masse pour Aérosols (**AMS Aerodyne c-TOF**) a donc été déployé pendant les deux campagnes FORMES. C'est un instrument qui permet l'analyse chimique et granulométrique des aérosols en temps réel sur site. Une analyse fine des constituants des PM peut être obtenue au travers d'une analyse statistique des spectres de masses de type PMF (Positive Matrix Factorization) : les spectres de masse AMS créent une matrice pouvant s'écrire comme une combinaison linéaire d'un certain nombre de spectres de masse référents (ou *factor* en anglais). L'objectif est ensuite de relier ces spectres à des sources spécifiques des PM.

La troisième méthodologie employée utilise les mesures par **aéthalomètre**. Cet appareil procède à une mesure de l'atténuation de l'énergie lumineuse provoquée par les particules collectées sur un filtre. En se basant sur les propriétés d'absorption des aérosols, l'aéthalomètre est classiquement utilisé pour estimer les concentrations de BC. Mais il est proposé que l'emploi d'un aéthalomètre multi longueurs d'onde puisse notamment permettre la détection de particules issues de feux de biomasse, ainsi que l'estimation de différentes sources de matière carbonée. Cette méthode basée sur les propriétés optiques s'applique essentiellement aux aérosols de combustion en permettant de différencier les sources émettant des aérosols organiques absorbant la lumière dans le proche UV et les sources n'en émettant pas.

RESULTATS OBTENUS

Le taux de fonctionnement des appareillages sur les deux campagnes a été excellent, conduisant à une base de données de très grande qualité. Une première analyse conduit à considérer la composition chimique des PM_{2,5} (cf figure 1 pour le cas de Marseille). Pour les deux campagnes, la matière carbonée (EC+OM) représente largement plus que 50 % de la masse des espèces mesurées dans les PM_{2,5} (env 60 % pour Marseille ; env 63 % pour Grenoble). Les espèces ioniques majeures (sulfate, nitrate, ammonium) constituent la seconde composante importante en masse. Les fractions crustales et les métaux ne représentent finalement qu'une faible part de la masse analysée. La fraction soluble de la matière carbonée est plus grande à Marseille qu'à Grenoble et, dans chacun des cas, environ 30 % de cette fraction soluble est constituée par les HULIS (cf Annexe VI). On retiendra que ces HULIS représentent en définitive de 3 à 5 fois plus de masse que les espèces organiques identifiées dans cette fraction organique. Parmi ces dernières, on note la prépondérance des acides organiques et des phtalates pour Marseille, et la part majoritaire des saccharides anhydrides sur Grenoble.

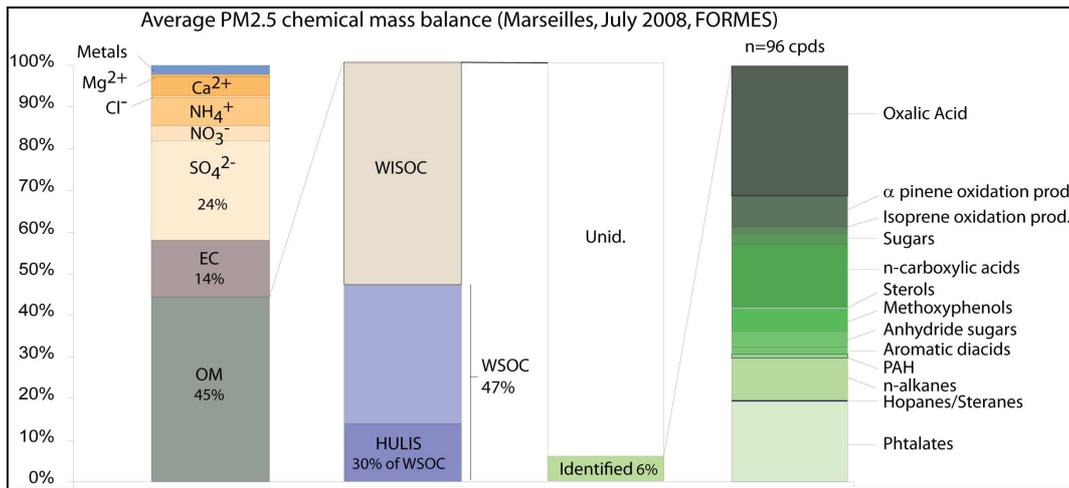


Figure 1 : Bilan de masse moyen des PM_{2,5} sur l'ensemble de la campagne de Marseille

La mise en œuvre de la méthode CMB sur les données des campagnes a nécessité un important travail, qui est fondamental, sur la détermination des espèces cibles, ainsi que sur les profils de sources inclus dans le traitement. Ces étapes demandent des allers-retours permanents avec des moyens de validation (deux exemples sont donnés ci-dessous pour le cas de Grenoble). Pour les deux campagnes, les résultats finaux acquièrent ainsi un très bon degré de certitude.

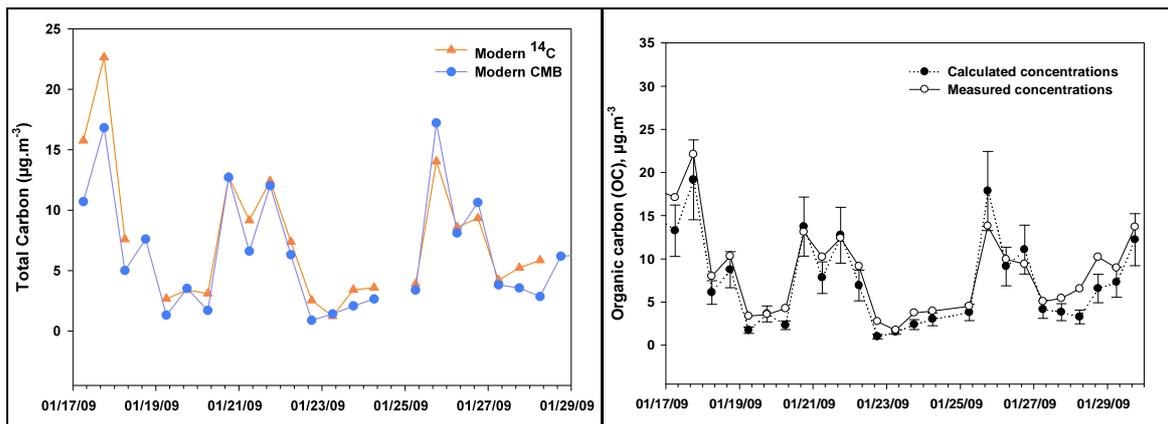


Figure 2 : Validation des déconvolutions CMB obtenues sur Grenoble a) comparaison de la fraction moderne du carbone (approches CMB et approche 14C) et b) comparaison entre masse totale de carbone reconstituée par CMB et mesurée.

Pour Grenoble, la figure 3 montre que l'estimation des masses obtenues grâce à l'analyse CMB permet de très bien reconstruire la quantité de PM_{2.5} mesurée. La principale source de PM observée est la combustion de biomasse, représentant en moyenne 41 % des PM_{2.5}. Cette contribution atteint 74 % pendant la nuit du 25/01/09. Les émissions véhiculaires, les autres sources organiques, et les espèces ioniques secondaires représentent respectivement en moyenne 10%, 16 % et 31 % de la masse des PM_{2,5}. Pour Marseille, on montre que les émissions véhiculaires constituent la source majoritaire contribuant à 17 % de l'OC et des PM_{2.5}. Les sources industrielles contribuent à 2.5 % de l'OC et à 7.1 % des PM_{2.5} en moyenne sur la période. Contrairement à Grenoble, la combustion de bois ne constitue qu'une source minoritaire, contribuant à 0.4 % des PM_{2.5}. Toutefois, la principale information révélée par la déconvolution de sources par CMB est que les sources primaires considérées ne permettent d'expliquer en moyenne que 22 % de l'OC mesuré, 78 % du carbone restant non expliqués. Même si d'autres sources primaires non considérés dans les modélisations CMB peuvent expliquer une fraction de ce carbone non attribué, il est très probable que la très grande majorité de ce carbone soit d'origine

secondaire, c'est-à-dire résultant de transfert gaz-particules suite à des processus de photo oxydation en phase gazeuse. Cette hypothèse est totalement validée par les mesures du ^{14}C , qui montrent que 66 % du carbone organique est de type biogénique secondaire et seulement 12 % serait de type anthropique secondaire. Ainsi, même dans un milieu très anthropisé comme Marseille, la source biogénique secondaire apparaît, en été, comme une source prépondérante.

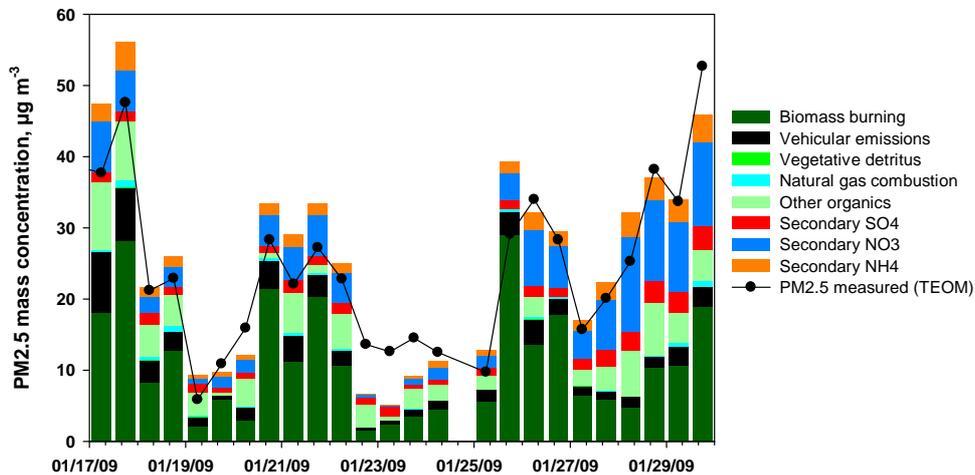


Figure 3 : Contributions des sources d'émissions aux PM2.5 à Grenoble en janvier 2009

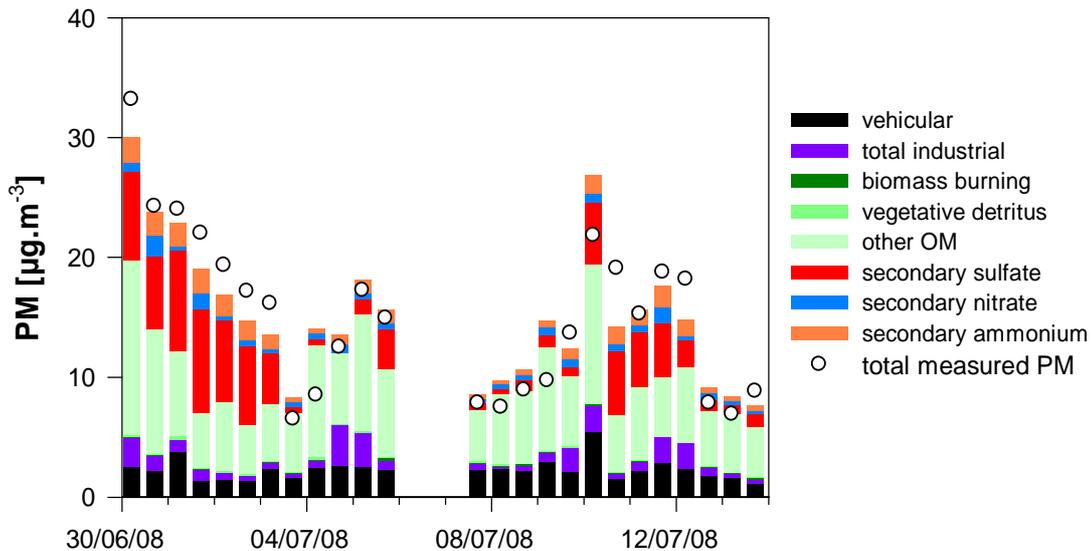


Figure 4 : Sources des PM2.5 estimées par le CMB et concentration totale en PM2.5 mesurée par TEOM-FDMS

Les données obtenues par le **couplage AMS + aéthalomètre** permettent de détailler la composition chimique de l'aérosol submicroniques sur un pas de temps de quelques minutes. La figure 5 présente la variation temporelle des composants majeurs de l'aérosol à Grenoble, à savoir la fraction organique, les ions nitrate, sulfate et ammonium ainsi que la fraction réfractaire BC_{PM1} (la fraction $\text{BC}_{\text{PM}_{2.5}}$ est mesurée par aéthalomètre et la fraction PM_1 recalculée grâce aux comparaisons avec les mesures par impacteur). On note une très bonne correspondance des valeurs moyennes sur l'ensemble de la campagne obtenues par AMS + aéthalomètre et par analyses off line des filtres haut volumes. C'est aussi le cas pour la campagne de Marseille.

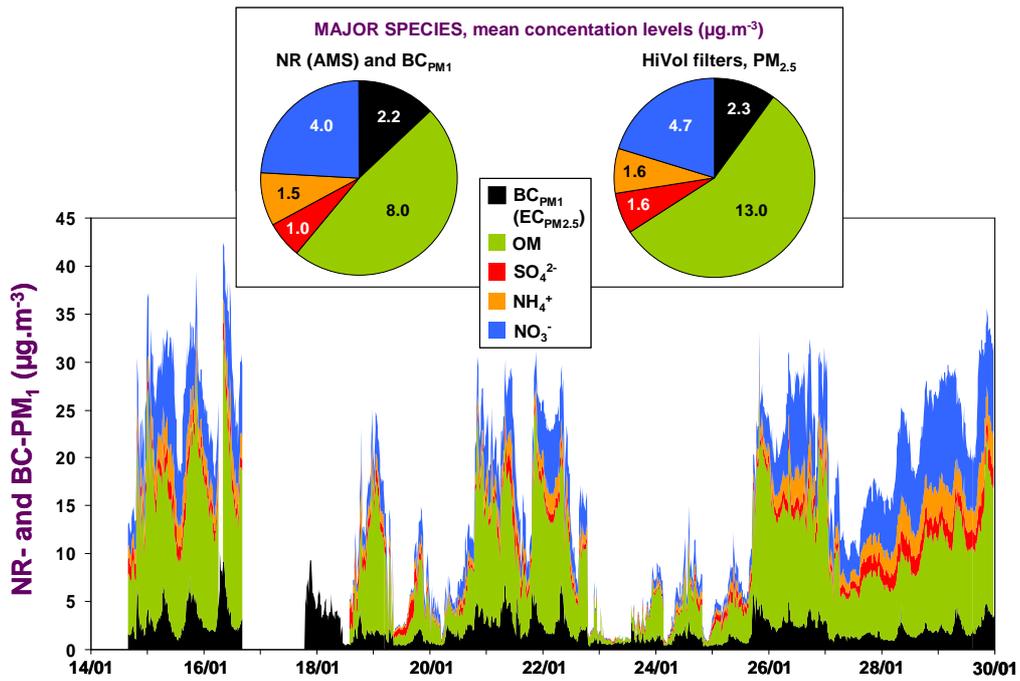


Figure 5: Evolution temporelle et moyenne des teneurs des éléments majeurs des aérosols à Grenoble.

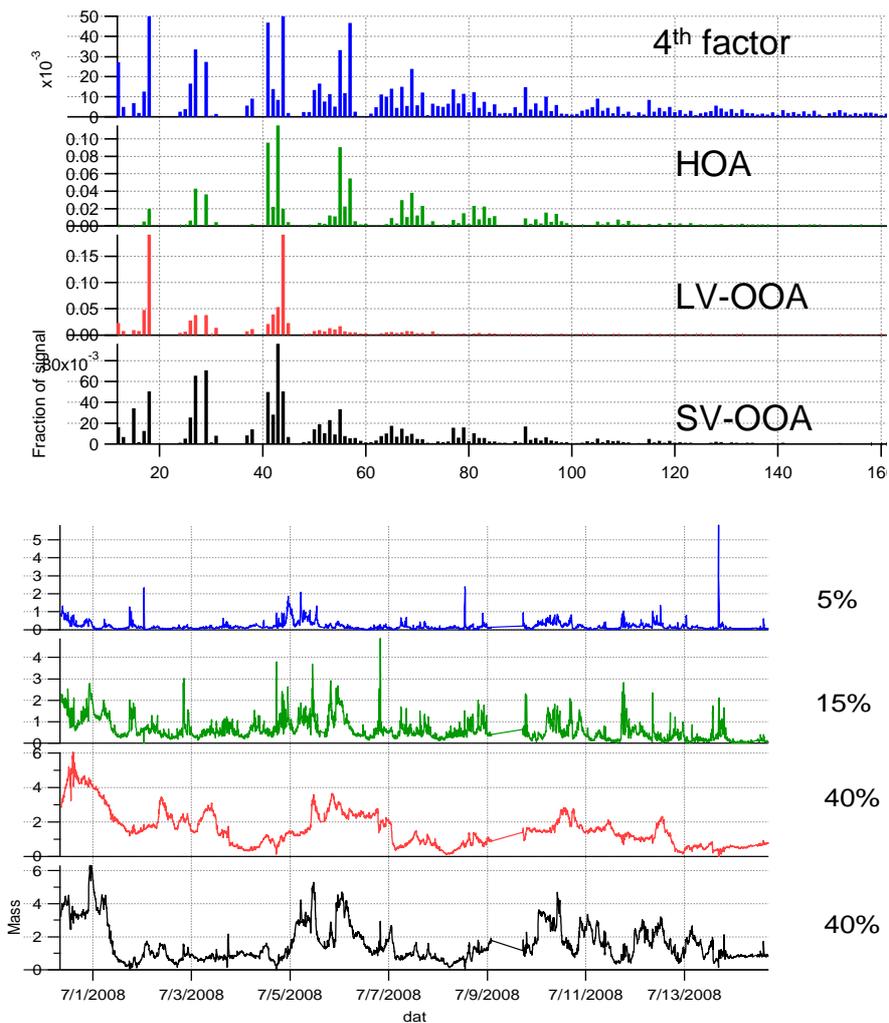


Figure 6 : Facteurs PMF et leur contribution relative à la fraction organique PM_{10} .

La déconvolution de type PMF des données de la campagne de Grenoble conduit à une analyse en trois composants permettant de reconstruire 99 % de la fraction organique mesurée tout en obtenant 3 spectres référents connus, à savoir OOA (*Oxygenated Organic Aerosols*), HOA (*Hydrocarbon-like Organic Aerosols*) et pBBOA (*primary Biomass Burning Organic Aerosols*). La fraction OOA est clairement dominante comme cela a été fréquemment observé, suggérant l'importance des aérosols organiques secondaires. Cette hypothèse est confortée par la corrélation entre OOA et différents éléments inorganiques secondaires. Ce facteur OOA peut néanmoins inclure une fraction non négligeable de particules issues de la combustion du bois. L'élément pBBOA est associé avec la fraction primaire liée aux feux de bois, hypothèse confortée par une bonne corrélation avec les mesures sur filtres du lévoglucosan, et représente la fraction principale de la fraction organique primaire avec un rapport pBBOA/HOA proche de 5. Cette fraction HAO est corrélée aux NOx et est associée aux émissions primaires plutôt d'origine véhiculaires. Cette meilleure solution donne une contribution moyenne sur l'ensemble de la période de 10 %, 38 % et 50 %, respectivement, des constituants HOA, pBBOA et OOA.

L'approche PMF aboutit dans le cas de Marseille à une description des spectres de masses en quatre facteurs distincts (cf figure 6), dont un hautement corrélé aux HAP observés durant certains épisodes particuliers. L'apparition de fortes teneurs en HAP n'est pas corrélée aux émissions du trafic mais à des épisodes issus de la zone industrielle de l'étang de Berre. C'est la présence de ces pics qui a conduit à une analyse en quatre facteurs (HOA, LV-OOA, SV-OOA et un 4^{ème} facteur de nature chimique indéterminée) donc la composition chimique est montrée dans les spectres de masse de la figure 6. La fraction HOA est primaire et issue du trafic routier, elle est parfaitement corrélée à la teneur en NOx. Le second facteur est SV-OOA (ou OOA-2), qui correspond à une fraction organique semi-volatile. La fraction LV-OOA (Low Volatility) plus oxydée et moins volatile, est fortement secondaire de nature. La fraction secondaire (LV-OOA + SV-OOA) représente donc à Marseille 80 % de la masse organique totale (OM) de la fraction PM1.

Enfin, la déconvolution des propriétés optiques de la fraction organique totale obtenue via les mesures **par aéthalomètre** a permis d'estimer sur Grenoble les contributions relatives de ces principales sources. Cette approche montre que la combustion d'énergie fossile (OM_{ff}), de bois (OM_{wb}) et sources non liée à la combustion (OM_{other}) représentent respectivement 13 %, 60 %, et 28 % de la matière organique totale, en moyenne sur l'ensemble de la période de mesure. Une forte variation diurne est observée (figure 7), très similaire à celle mise en évidence par les résultats AMS - PMF. Clairement, là encore, la source principale identifiée est liée à la combustion du bois, conclusion validée par l'intercomparaison avec les mesures de lévoglucosan (figure 8). De même, on obtient de très bonnes corrélations entre les fractions « fossil fuel » et les NOx (figure 8).

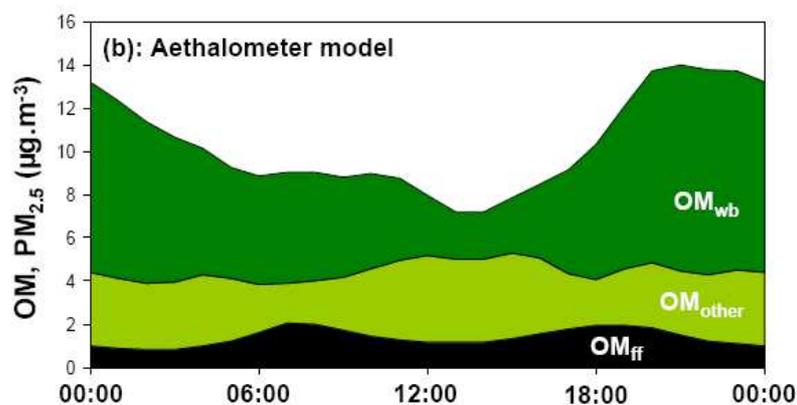


Figure 7 : Evolution journalière moyenne de chaque constituant de la fraction organique avec les analyses par aéthalomètre.

FORMES : fraction organique des aérosols : méthodologie d'estimation des sources

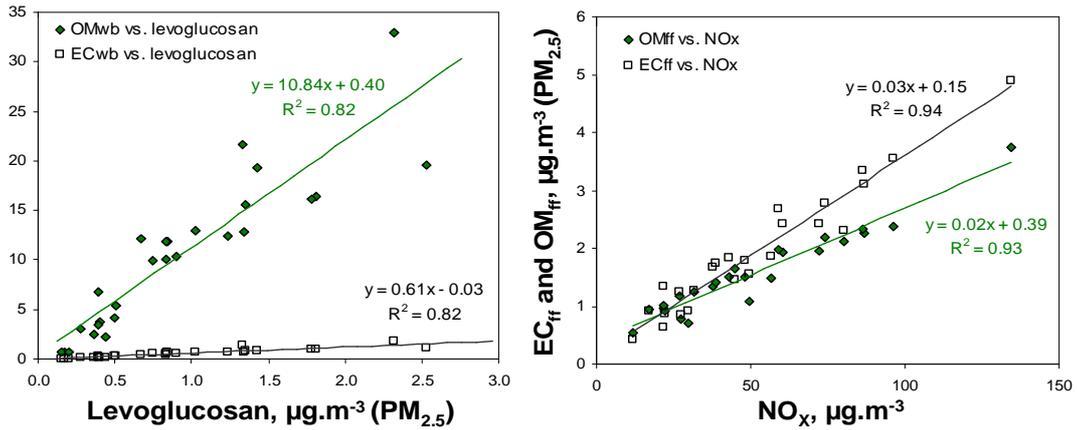


Figure 8 : Comparaisons des mesures par l'aethalomètre et de traceurs (lévoglucosan et NOx).

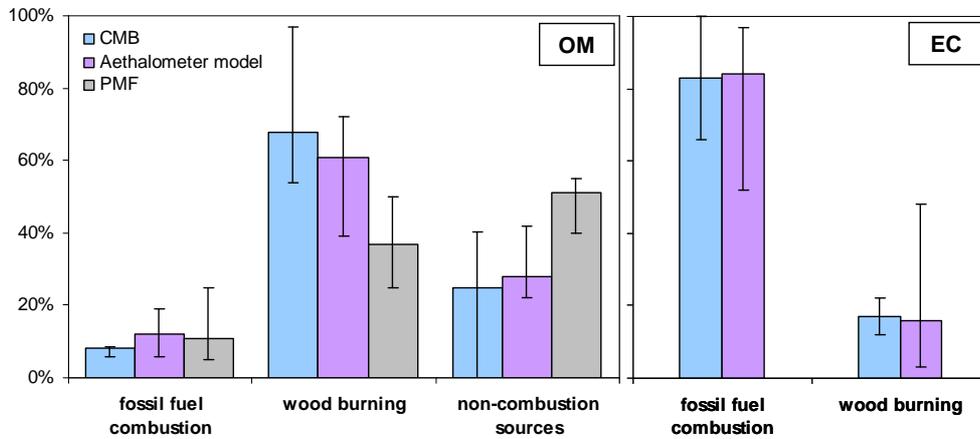


Figure 9 : Comparaisons des approches d'estimations des sources par les 3 approches : CMB, modèle Aethalomètre, et AMS/PMF pour la campagne de Grenoble.

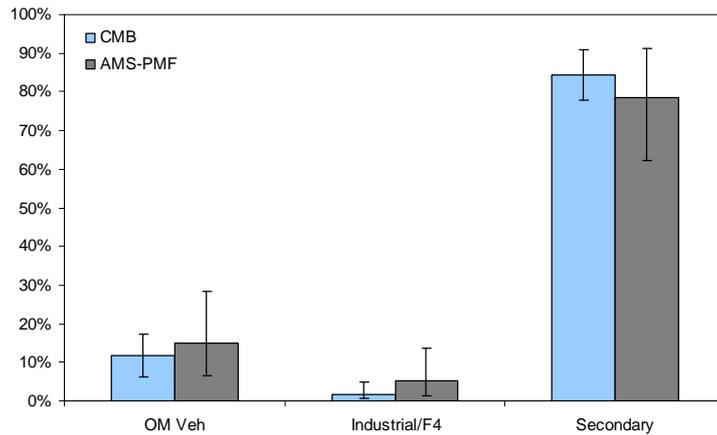


Figure 10 : Comparaisons des approches d'estimations des sources par les 2 approches : CMB et AMS - PMF pour la campagne de Marseille.

À Grenoble, 3 approches d'estimations des sources ont été comparées pour OM et 2 pour EC (l'AMS ne pouvant pas détecter EC) (figure 9). Globalement, un très bon accord entre les méthodes est observé. La principale différence réside dans l'estimation de la contribution de la

combustion de biomasse, et par extension celle des sources autres que la combustion, entre les approches CMB (en très bon accord avec les mesures de ^{14}C et en bon accord avec la méthode aethalomètre), et l'approche AMS - PMF. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces différences.

Pour Marseille, seules ont été comparées les méthodes CMB et AMS – PMF. Un très bon accord entre les deux approches est observé (figure 10) pour la source véhiculaire et les AOS. Différents arguments indiquent qu'il est probable que la source véhiculaire soit légèrement sous estimée par l'approche CMB. Les deux approches confirment le caractère majoritairement secondaire de la fraction organique rencontrée dans un environnement tel que celui de Marseille en été. La comparaison de l'impact du 4^{ème} facteur de la déconvolution AMS (attribué à la source industrielle) avec la quantification de cette source par CMB, indique un ratio entre 1.2 et 2 (selon les épisodes, avec de plus fortes concentrations rendues par l'approche AMS - PMF en dépit d'un diamètre de coupure des aérosols échantillonnés plus faible. Bien que, là encore, il soit impossible de trancher entre ces deux estimations, un travail spécifique sur les profils de sources apparaît nécessaire pour mieux contraindre ces sources sur Marseille. Ce travail est en projet dans nos laboratoires. Il est également important de garder à l'esprit que les sources industrielles comptent parmi les plus complexes à appréhender compte tenu de leur variabilité.

IMPLICATIONS PRATIQUES, RECOMMANDATIONS, REALISATIONS PRATIQUES, VALORISATION

Les comparaisons des méthodes présentées ci-dessus indiquent d'assez bons accords des résultats obtenus par les différentes approches, ainsi que leur validation par d'autres types de données (mesures ^{14}C , détermination des groupements fonctionnels, approche ratio-ratio, ...). Associé aux nombreux travaux internationaux qui sont maintenant présentés dans la littérature, on est autorisé à penser que le stade initial de démonstration est dépassé et que ces méthodes peuvent être mises en œuvre de façon plus large. Cela nécessite cependant une vision critique de leurs avantages et inconvénients respectifs.

A la suite de ce programme, on peut présenter quelques réflexions sur le caractère plus ou moins opérationnel des méthodes de détermination des sources employées, c'est-à-dire en particulier leur capacité respectives à apporter des réponses aux problématiques nationales de dépassement de seuils réglementaires et de diminution des niveaux d'exposition moyens, problématiques qui se posent à l'ensemble du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air.

Dans ce cas, la notion d'opérationnalité est directement reliée à plusieurs facteurs. Ces méthodes doivent, en premier lieu, pouvoir être appliquées à des classes de particules soumises à réglementations (PM10 et PM2.5, dans un avenir proche) et ce dans des environnements variés et simultanément sur plusieurs sites si besoin. Elles doivent également pouvoir renseigner sur des problématiques aussi bien locales (impact d'une source ponctuelle, par exemple) que nationales (impact du transport longue distance, par exemple). Enfin, elles doivent être raisonnablement simples à mettre en œuvre et d'un coût limité. Par ailleurs, et de façon implicite, leur résultat doit pouvoir être validé par un certain recul scientifique. Le tableau ci-dessous propose une synthèse de l'adéquation entre les principales méthodes d'estimations des sources utilisées dans le cadre du programme FORMES et le cahier des charges imposé par une telle opérationnalité.

	AMS/PMF	Méthode optique (Aéthalomètre)	Spéciation/CMB
PM10/PM2.5	<p>Le fonctionnement même des AMS (focalisation de l'aérosol) fait qu'ils ne peuvent analyser les particules de diamètre supérieur à 0.8 - 1µm,</p> <p>L'approche PMF ne permet de déconvoluer que les sources de la matière organique. (Impossibilité de mesurer EC dans la configuration actuelle ; des développements sont en cours)</p>	<p>Possible, mais l'approche Aéthalomètre n'est relative qu'à la fraction carbonée (OM+BC).</p>	<p>Possible.</p> <p>Il faut cependant noter que les profils de référence aujourd'hui disponibles dans la littérature sont pour la plupart relatifs aux PM2.5. Leur application à la fraction PM10 nécessite quelques hypothèses.</p>
Multi sites	<p>La principale limitation à l'application de cette approche à plusieurs sites simultanément est la disponibilité et le coût de l'instrument (entre 350 et 450 k\$ selon la version).</p> <p>En France, il n'existe pour le moment que 3 instruments de ce type (IRCELyon/LaMP, LCP, et Ecole des Mines de Douai).</p> <p>Des « mini »-AMS (ACSM) sont en cours de développement et commencent à être commercialisés. Leur coût demeure conséquent (~150 k\$).</p>	<p>Possible à condition de disposer de plusieurs instruments, ou de travailler off line sur des filtres prélevés in situ.</p> <p>Il est difficile de faire un inventaire de tous les instruments de ce type disponible en France, mais ces derniers sont beaucoup plus répandus que ne le sont les AMS.</p>	<p>Possible, via des prélèvements simultanés par DA80.</p> <p>La réduction du jeu de données et la rationalisation des surfaces de filtres nécessaires à l'analyse effectuées au cours de ce projet montre qu'il est possible de travailler sur un échantillon haut volume unique de 24h (diamètre 150mm) ; 12h pour les zones polluées ou en périodes hivernales.</p> <p>Possibilité de s'appuyer sur les prélèvements réalisés par les ASQAA (mesures HAP, dispositif CARA...)</p> <p>Il n'est pas nécessaire de disposer d'une longue série de données ; dans l'absolu, 1 seul échantillon peut suffire</p>
Multi sources	<p>Les approches AMS- PMF permettent de déconvoluer des facteurs. La difficulté réside dans l'attribution de ces facteurs à une source (individuelle ou groupe de sources de types similaire) ou à des processus.</p> <p>Sans trop d'ambiguïté, il est maintenant possible de quantifier les émissions véhiculaires (HOA) et la combustion de biomasse (BBOA). En fonction des spécificités du territoire étudié d'autres sources peuvent être déconvoluées, mais il apparaît nécessaire de disposer de données complémentaires. La richesse des données AMS permet d'aborder plus finement les fractions secondaires de l'OA, sans qu'il soit toutefois encore possible de discriminer</p>	<p>Ne permet d'estimer que les sources véhiculaires et la combustion de biomasse (pour OM et BC).</p> <p>La quantification d'autres sources apparaît, à l'heure actuelle, comme peu probable.</p>	<p>Conceptuellement, l'approche CMB permet de déconvoluer l'ensemble des sources primaires (majeures).</p> <p>La difficulté majeure réside dans l'existence des profils d'émissions correspondant.</p> <p>La principale limitation de l'approche CMB réside dans sa capacité à appréhender la fraction secondaire. Cette fraction ne peut être estimée que de façon indirecte (à condition que l'ensemble des sources primaires ait pu être estimé).</p> <p>Les problématiques de pollution transfrontière ne peuvent être abordées par cette approche (sauf source primaires très spécifiques)</p>

	sans ambiguïté l'AOS (traditionnel) du vieillissement. Les problématiques de pollution transfrontières peuvent être abordées qualitativement en considérant l'état d'oxydation de l'OA.		
Simplicité et coûts	L'AMS est un instrument de haute technologie qui nécessite l'emploi de personnel hautement qualifié. Il en est de même pour l'analyse des résultats. Le coût de ces instruments demeure très élevé (voir section Multi sites).	L'aethalomètre est un instrument robuste et simple d'utilisation. Son coût demeure modéré pour de l'instrumentation scientifique (~ 25 k€). La déconvolution du signal est, en soi, raisonnablement aisée (par rapport aux autres méthodes), mais repose sur des hypothèses non triviales. La validité des résultats est encore en débat au sein de la communauté scientifique internationale. Manque de recul.	Cette approche repose principalement sur la spéciation de la fraction organique. La qualité de ces mesures est un point essentiel. Ces analyses ne sont pas triviales et leur coût demeure relativement élevé. Ces méthodes ne sont pour l'heure maîtrisées que par un faible nombre de laboratoires en Europe (intercomparaison en cours pour certaines fractions et marqueurs organiques). L'application du CMB nécessite une très bonne connaissance de la synergie entre les marqueurs organiques et des spécificités locales en termes d'émissions.

Tableau 1 : Bilan sur l'opérationnalité des méthodes.

Ce tableau de synthèse permet de montrer que chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients et qu'aucune ne peut être considérée comme universelle. Quoiqu'il en soit, aucune n'est totalement simple à mettre en œuvre (sinon elles seraient beaucoup plus répandues qu'elles ne le sont actuellement !) et l'application en routine de l'une ou l'autre de ces méthodes dans le cadre du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ne peut être envisagée à l'heure actuelle sans le maintien de collaborations étroites avec des laboratoires de recherche.

PARTENARIATS MIS EN PLACE, PROJETS OU ENVISAGES

Toujours à la suite de ce programme de démonstration, il convient de mettre plus avant ces méthodologies à l'épreuve du terrain, pour continuer à en tester les limites et les points faibles. Cette démarche est en cours pour la méthodologie CMB, avec notre implication actuelle dans plusieurs programmes déjà en place : travaux avec ATMO PACA sur la vallée du Peillon, travaux dans le cadre du programme MEGAPOLI (subventions EU-FP7 et ANR, implication d'AirParif), et développement de cette méthodologie dans le cadre du programme Particul'Air (8 AASQA régionales et financement ADEME). On voit que les situations envisagées sont très différentes : impact industriel pour le premier cas, grande zone urbaine pour le second, séries de zones rurales bien différenciées pour le dernier. Cette diversité de situations devrait constituer un très bon test pour la méthode. De plus, cette méthode CMB continuera à être confrontée à l'approche AMS – PMF dans le cadre du projet MEGAPOLI.

Finalement, l'envergure des programmes MEGAPOLI et Particul'Air, impliquant la constitution de bases de données de bonne qualité, est aussi une opportunité à saisir pour un couplage de plus en plus étroit entre observations détaillées de la chimie des PM et modélisation

déterministe. Si ce point est au cœur des objectifs généraux du programme MEGAPOLI, il reste encore à mettre en place pour Particul' Air.

POUR EN SAVOIR PLUS (QUELQUES REFERENCES)

- Aiken, A. C., DeCarlo, P. F., Kroll, J. H., et al.: O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 12, 4478-4485, 2008.
- Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Sarda-Estève, R., and Martinon, L.: Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM_{2.5} during the winter season in Paris, France, *Atmos. Environ.*, 43, 3640-3644, 2009.
- Lanz, V.A., Alfarra, M.R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., and Prévôt, A.S.H.: Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1503-1522, 2007.
- Lewandowski, M.; Jaoui, M.; Offenberg, J. H.; Kleindienst, T. E.; Edney, E. O.; Sheesley, R. J.; Schauer, J. J.: Primary and secondary contributions to ambient PM in the midwestern United States, *Environmental Science & Technology*, 9, 3303-3309, 2008.
- Robinson, A. L.; Subramanian, R.; Donahue, N. M.; Rogge, W. F.: Source Apportionment of Molecular Markers and Organic Aerosol. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Methodology for Data Visualization, *Environmental Science & Technology*, 24, 7803-7810, 2006.

LISTE DES OPERATIONS DE VALORISATION ISSUES DU CONTRAT (ARTICLES DE VALORISATION, PARTICIPATIONS A DES COLLOQUES, ENSEIGNEMENT ET FORMATION, COMMUNICATION, EXPERTISES...)

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES	
Publications scientifiques à paraître	<p>Albinet A, Suptil J, Combet E, Piot C, El Haddad I, Marchand N, and Besombes JL (2009) Development and evaluation of a high flow atmospheric denuder (HFAD) for the study of organic particulate matter. <i>Atmos. Envir.</i>, submitted.</p> <p>Baduel C, Voisin D, and Jaffrezo JL (2009) Water-soluble atmospheric HULIS in urban environments. <i>ACPD</i>, 9, 21561-21579. http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/9/21561/2009/acpd-9-21561-2009.pdf</p> <p>Dron J, El Haddad I, Temime-Roussel B, Jaffrezo JL, Wortham H, and Marchand N (2009) Functional group composition of ambient and source aerosols determined by tandem mass spectrometry. <i>ACPD.</i>, submitted.</p> <p>Favez O, El Haddad I, Piot C, Boréave A, Abidi E, Marchand N, Jaffrezo JL, Besombes JL, Personnaz MB, Sciare J, Wortham H, George C, and D'Anna B (2010) Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France). <i>ACPD</i>, 10, 559-613. http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/10/559/2010/acpd-10-559-2010.pdf</p> <p>Lanz VA, Prévôt ASH, Alfarra MR, Mohr C, DeCarlo PF, Weimer S, Gianini MFD, Hueglin C, Schneider J, Favez O, D'Anna B, George C, and Baltensperger U. (2010) Characterization of aerosol chemical composition by aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview. <i>ACPD</i>, 9, 24985-25021. http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/9/24985/2009/acpd-9-24985-2009.pdf</p>
Publications scientifiques prévues/en cours d'écriture	<p>Piot C, Jaffrezo JL Besombes JL, Pissot N, Cozic J, El Haddad I, and Marchand N (2010) Determination of levoglucosan and its isomers by High Performance Liquid Chromatography-Electrospray Ionization tandem Mass Spectrometry and its application to atmospheric and soils samples. In</p>

preparation.

El Haddad I, Marchand N, Wortham H, Piot C, Besombes JL, Jaffrezo JL and Robin D (2010) Sources of PM2.5 particles in an industrial Mediterranean city, Marseille; Part I. Primary sources. In preparation.

El Haddad I, Marchand N, Wortham H, Piot C, Besombes JL, Jaffrezo JL and Robin D (2010) Sources of PM2.5 particles in an industrial Mediterranean city, Marseille; Part II. Secondary sources and chemical processes. In preparation.

El Haddad I, Marchand N, Dron J, Temime-Roussel B, Wortham H and Jaffrezo JL (2010) Influences of sources and chemical processes on the functionalization of organic aerosol. In preparation.

Michaud et al. (2010) Fermeture chimie/hygroscopicité de l'aérosol en zone urbaine (Marseille) : influence de l'état de mélange. In preparation

Piot et al. (2010) Caractérisation chimique de l'aérosol et études de la contribution des différentes sources sur Grenoble et la Région Rhône-Alpes. In préparation

D'Anna et al. (2010) Analyse des influences industrielles sur la campagne FORMES Marseille : étude par AMS PMF et comparaison avec la méthode CMB.

COLLOQUES

Participations passées à des colloques

Marchand N, D'Anna B, Jaffrezo JL, Sellegri K, Besombes JL, El Haddad I, Michaud V, Piot C, Temime-Roussel B, George C, Laj P, Wortham H, Voisin D, Armengaud A, Gille G and Robin D (2009) Influence of petrochemical activities on fine particles and VOC observed in a Mediterranean urban area. European Atmospheric Conference (EAC), Karlsruhe, Germany (September 6 – 11, 2009).

Favez O, D'Anna B, Boréave A, El Haddad I, Marchand N, Piot C, Besombes JL, Voisin D, Jaffrezo JL, Sciare J, Cachier H and George C (2009) Strong wintertime influences of residential wood burning in urban environments: Grenoble and Paris, France. Ibid

Piot C, Jaffrezo JL, Pissot N, and Besombes JL (2009) Comparison between LC-MS and GC-MS measurements for the determination of levoglucosan and its application to rural and urban atmospheric samples. Ibid

Baduel C, Voisin D, Jaffrezo JL, Personnaz MB, and Marchand N (2009) The « HUMic Like Substances » in biomass burning emissions. Ibid

Baduel C, Voisin D, Jaffrezo JL, Marchand N, Personnaz MB, and Robin D (2009) HULIS characterisation and attribution to potential source by UV-Vis measurement. Ibid

D'Anna B., Favez O., Boreave A., Nicolas M., Jaffrezo J.L., Marchand N., Besombes J.L., Sciare J., and George C. (2009) AMS study of submicron particles during FORMES: summer campaign 2008 in Marseille (France) Ibid

D'Anna B, Favez O, ME Monge, El Haddad I, Piot C, Baduel C, Boréave A, Besombes JL, Voisin D, Marchand N, Jaffrezo JL, and George C (2009) Organic aerosols in urban environments (Grenoble): their sources and light induced reactivity. 8th Workshop in the Series "Urban Air Quality and Traffic" : Multiphase Reactivity of Atmospheric VOCs and its Impact on Climate, Health and Materials, Paris, France (October 6 – 7, 2009).

Piot C, Jaffrezo JL, Besombes JL, El Haddad I, Marchand N, et Personnaz

	<p>MB (2010) Caractérisation chimique des aérosols à l'échelle régionale : étude de l'influence des différentes sources d'émissions par une approche multi-traceurs. JIQA 2010, 4-5/02/10, Villeneuve d'Ascq.</p> <p>Piot C, Jaffrezo JL, Besombes JL, El Haddad I, Marchand N, and Personnaz MB (2010) Development of wood energy for domestic heating : impact on the ambient air quality. 1st Intern. Cong. on "Urban and Environmental Issues and Policies", June 23-24, 2010, Lyon, France.</p>
Participations futures à des colloques	<p>Piot C, El Haddad I, Cozic J, Jaffrezo JL, Besombes JL, Combet E, Marchand N, Personnaz MB, and Chapuis D (2010) Estimations of winter sources apportionment in various valleys sites in French Alps: molecular organic tracers determinations and multitracers approach applications. IAC 2010, 08/29 – 09/03, 2010, Helsinki, Finland (soumis)</p> <p>El Haddad I, Marchand N, Wortham H, Piot C, Besombes JL, Jaffrezo JL and Robin D (2010) Sources of PM2.5 particles in an industrial Mediterranean city, Marseille; Primary sources and chemical processes. Ibid (soumis)</p>
THESES (INCLUANT DES DONNEES FORMES)	
Thèses soutenues	<p><u>Michaud Vincent</u> « Etude des propriétés hygroscopiques des aérosols atmosphériques ». Thèse de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand. Direction P Laj et K Sellegri. Soutenue le 10/12/2009.</p> <p><u>Baduel Christine</u> « Fraction organique de l'aérosol : quantification et caractérisation de la fraction HUmic Like ». Thèse de l'Université de Grenoble. Direction D Voisin et M Legrand. Soutenue le 14/01/10.</p>
Thèses en cours	<p><u>El Haddad Imad</u> « Etude des sources de l'aérosol en milieu urbain » Thèse de l'Université de Provence. Direction N Marchand et H Wortham. Soutenance prévue fin 2010.</p> <p><u>Piot Christine</u> « Polluants atmosphériques organiques particuliers en Rhône Alpes : caractérisation chimique et sources d'émission ». Thèse de l'Université de Chambéry. Direction JL Besombes et JL Jaffrezo. Soutenance prévue fin 2011.</p> <p><u>Guillon Amélie</u> « Etude des sources des HAP atmosphériques par isotopie ¹³C ». Thèse de l'Université Bordeaux 1. Direction : E. Villenave et H. Budzinski. Soutenance prévue fin 2011.</p> <p><u>Ringuet Johany</u> « Etude des artéfacts de mesure dans l'évaluation du Benzo(a)pyrène atmosphérique ». Thèse de l'Université Bordeaux 1. Direction : E. Villenave et E. Leoz-Garziandia. Soutenance prévue fin 2011.</p>
ARTICLES DE VALORISATION-VULGARISATION	
Articles de valorisation parus	<u>ASCOPARG</u>
Articles de valorisation à paraître	« Les poussières grenobloises au crible » Bulletin Oxygène
Articles de valorisation prévus	
AUTRES ACTIONS VERS LES MEDIAS	

Actions vers les médias (interviews...) effectuées	Communiqué de presse pour chacun des sites, avec articles de journaux et reportages télé. L'ensemble est rassemblé à l'adresse ci-dessous. http://www.univprovence.fr/gsite/document.php?pagendx=7301&project=lcp-ira
Actions vers les médias prévues	
ENSEIGNEMENT – FORMATION	
Enseignements/formations dispensés	
Enseignements/formations prévus	
EXPERTISES	
Expertises menées	
Expertises en cours	
Expertises prévues	
METHODOLOGIES (GUIDES...)	
méthodologies produites	
méthodologies en cours d'élaboration	
méthodologies prévues	
AUTRES	
Précisez...	

RESUMES

RESUME

Le projet de démonstration FORMES (Fraction ORganique de l'aérosol urbain : Méthodologies d'Estimation des Sources) avait pour objectifs d'évaluer et de contraindre les principales méthodes de quantification des sources des particules en milieu récepteur et d'en optimiser les procédures. Un effort sans précédent en France de caractérisation physico-chimique de l'aérosol a été entrepris dans deux environnements très contrastés (Marseille en été, et Grenoble en hiver). Plus de 150 espèces chimiques particulaires, principalement organiques, ont ainsi été quantifiées sur un pas de temps de 12h. Cette spéciation chimique de l'aérosol a été complétée par des approches plus globale, comme les mesures d'OC (Organic Carbon), d'EC (Elemental Carbon), de ^{14}C , d'HULIS (Humic Like Substances) et de la fonctionnalité des matériaux organiques. A ce dispositif off line ont été associés des instruments de très haute technologie tel que principalement un AMS (Aerosol Mass Spectrometer), un VHD-TMA (Volatility and Hygroscopicity Tandem Differential Mobility Analyser) et un SMPS (Scanning Mobility Particles Sizer) offrant une caractérisation en temps réel de l'aérosol.

Les approches de quantification des sources les plus robustes ont été appliquées. La première est basée sur la spéciation moléculaire et l'utilisation de marqueurs organiques et métalliques. L'impact des sources primaires est quantifié à l'aide du modèle CMB (« Chemical Mass Balance ») à partir de profils de sources connus. La seconde approche consiste à déconvoluer le signal obtenu par l'AMS à l'aide d'une approche PMF (Positive Matrix Factorization). Une troisième approche, plus amont en termes de développement, basée sur les propriétés optiques de l'aérosol a été mise en place au cours de la campagne de Grenoble. On retiendra, parmi les principaux résultats :

- Un bon accord entre les méthodes de quantification des sources, bien que basées sur des concepts sensiblement différents ; souvent opposées dans la littérature ces approches ont montré leur complémentarité ;
- L'impact prépondérant des processus photochimique en été, à Marseille, ainsi qu'un impact significatif des émissions industrielles, particulièrement en considérant le nombre de particules et non la masse de l'aérosol ;
- L'impact prépondérant des combustions de biomasse en hiver, à Grenoble ;
- En termes méthodologiques pour le CMB,
 - une réduction du nombre de marqueurs organiques et métalliques à un jeu d'une quinzaine de composés, pouvant être analysés sur un même échantillon ;
 - la définition de profils de sources adaptés aux agglomérations françaises, ce jeu devant être affiner en fonction des spécificités locales ;
- L'apport de la méthode optique dans des situations hivernales simples, pour évaluer la contribution de la combustion de biomasse à la masse des matériaux organiques ;
- La nécessité de coupler les approches AMS/PMF et CMB pour tenter de mieux appréhender la fraction secondaire organique, et particulièrement distinguer l'aérosol organique secondaire (AOS) du vieillissement de la fraction primaire ;
- L'intérêt des ces approches en site récepteur pour la modélisation déterministe.

MOTS CLES

AEROSOL, PM2.5, FRACTION ORGANIQUE, SOURCES, TRACEURS, AMS, PMF, CMB, VHT-DMA, AETHALOMETRE, MARSEILLE, GRENOBLE

ABSTRACT

The objectives of the program FORMES (Organic Fraction of urban Aerosol : methods for source apportionment) were to assess several source apportionment methods in urban environments and to define the requirements for these methods. A very large effort was put into 2 field campaigns for the physico-chemical characterization of PM, one in Marseille during summer, and another in Grenoble during winter. The concentrations of more than 120 chemical species in PM2.5 were measured in each campaign with a

time resolution of 12hr for periods of 15 days. These also included measurements of EC, OC, ^{14}C , HULIS, and functional groups of organic matter. These off line measurements were completed by on line investigations conducted with AMS, VHT-DMA, aethalometer, and SMPS.

Several methods were tested : CMB (« Chemical Mass Balance ») using concentrations of chemical tracers ; deconvolution of the AMS signal with a PMF (Positive Matrix Factorization) approach ; deconvolution of the aethalometer signal. **Among the main results, one should note :**

- A rather good agreement between the different methods, despite their very different bases,
- The evidence of the large impact of photochemical production in summer in Marseilles, together with the impact of industrial sources (particularly when particle number is concerned),
- The very dominant impact of biomass burning sources in winter in Grenoble,
- The application of the CMB method is possible with a limited set of tracers (about 15), that can be measured on the same sample ; however, the extension of the method will require the development of a dedicated set of source profiles,
- The optical method using an aethalometer seems effective, providing further validation, in simple winter situations for the apportionment of biomass combustion,
- The efficient synergy between the CMB and AMS-PMF method for the apportionment of the secondary organic fraction, including the distinction between “actual AOS” and aging of a primary fraction,
- A real interest in the association of such studies in receptor sites with aerosol modelling.

KEY WORDS

AÉROSOL, PM2.5, ORGANIC AEROSOL, SOURCES, TRACERS, AMS, PMF, CMB, VHT-DMA, AETHALOMETER, MARSEILLE, GRENoble

RAPPORT SCIENTIFIQUE

FORMES : Fraction organique des aérosols

—

Méthodologie d'estimation des sources

PROGRAMME PRIMEQUAL



Responsables scientifiques

N Marchand (LCP - Marseille)
et
JL Jaffrezo (LGGE - Grenoble)

Avec les contributions de

ATMO PACA (Marseille) (resp D Robin)
ASCOPARG (Grenoble) (resp MB Personnaz)
LCME (Chambéry) (resp JL Besombes)
IRCELYon (Lyon) (resp C George)
LaMP (Clermont-Ferrand) (resp P Laj)

Et les participations de

LSCE (Gif S Yvette) (resp J Sciare)
ISM- LPTC(Bordeaux) (resp E Villenave)
INERIS (Verneuil) (resp G Aymoz)

I – Introduction et rappel des objectifs

Depuis quelques décennies, les relations entre santé publique et particules atmosphériques se sont précisées et le rôle important de l'aérosol organique et de certaines sources de combustion a progressivement été mis en évidence, particulièrement pour les sites de proximité en zone urbaine. Si un important travail, à mener sur le long terme, est encore nécessaire pour établir des relations claires entre santé et pollution particulaire, la réduction du risque sanitaire passe impérativement par une réduction des niveaux d'exposition moyens. Or, la mise en place de politiques efficaces visant à la réduction des niveaux de concentrations en PM (directive 1999/30/CE et 2008/50/CE) exige la connaissance préalable des sources de l'aérosol à l'immission. Cette connaissance des sources primaires est encore très parcellaire en France, ou des programmes d'envergure pour la déconvolution de ces sources n'ont pas encore été mis en place. Cette méconnaissance se double de grandes incertitudes sur la détermination de l'influence des sources secondaires, pour laquelle il n'existe pas de méthodologie de référence.

Dans ce contexte, les objectifs généraux proposés pour le programme FORMES étaient donc de développer une étude de démonstration pour une méthodologie de détermination quantitative de l'influence des différentes sources sur la fraction organique de l'aérosol urbain (primaires et secondaires). Il avait été proposé de mener une telle étude dans des environnements urbains et conditions météorologiques et photochimiques très différenciés : Marseille l'été, et Grenoble l'hiver. **Les objectifs spécifiques du programme FORMES étaient de :**

- Déterminer quantitativement l'évolution des contributions relatives des principales sources primaires de l'aérosol organique par une approche de type CMB,
- Evaluer la contribution des processus secondaires par confrontation de plusieurs approches (chimiques et physiques) permettant de prendre en compte les principales caractéristiques des particules atmosphériques,
- Au terme du programme, de proposer une méthodologie simplifiée d'étude des sources de matière organique à la fois primaires et secondaires, opérationnelle pour une large gamme de sites.

La méthodologie adoptée était ambitieuse et pluri approches. Tout d'abord, il était proposé que la spéciation des sources primaires soit réalisée au moyen de l'approche CMB (Chemical Mass Balance), méthode de référence pour l'US EPA, qui s'appuie principalement sur des traceurs organiques (hopanes, stéranes, lévoglucosan, alcanes linéaires, acides carboxyliques, HAP, ...). Cette méthodologie peut être contrainte par d'autres approches complémentaires, comme l'étude des isotopes du carbone, ou l'utilisation de méthodes statistiques plus souples en termes de connaissance des profils de sources (UNMIX, PMF). Ensuite, nous avons proposé que la contribution de la fraction secondaire, beaucoup plus complexe à appréhender, soit évaluée principalement selon deux approches. La première est basée sur les résultats obtenus par AMS (Aerosol Mass Spectrometer, Aerodyne) pouvant être traités en termes de fractions primaires et secondaires. La seconde était beaucoup plus exploratoire et visait à étudier les relations entre les propriétés physiques des particules (volatilité et hygroscopicité) et les processus photochimiques donnant naissance à l'aérosol organique secondaire.

II – Campagnes de mesure et travail effectué

Au terme du programme, tous les travaux se sont déroulés comme prévu et annoncé. La quantité de travail effectuée est franchement importante pour un programme de 2 ans. Les

principales activités ont concerné :

- organisation des deux campagnes de terrain sur Marseille et Grenoble, en intégrant des partenaires supplémentaires non officiellement partenaires de FORMES ;
- tenue des ces campagnes sur 15 jours effectifs en Juillet 08 et Janvier 09, avec un très bon taux de réussite des expériences prévues. La communication publique organisée autour du programme lors de ces campagne a aussi été une bonne réussite dans chacun des cas ;
- avancement dans les temps impartis des analyses, de la mise en forme et de l'interprétation des résultats obtenus. De nombreux meeting ont pris place, à la fois pour l'organisation des campagnes, et pour le travail sur les données. Une base de données a été constituée ;
- valorisation déjà importante du travail réalisé au cours du programme, avec de nombreux articles de rang A publiés / en review / en cours d'écriture, et de très nombreuses communications à des congrès internationaux.

Les campagnes ont mobilisé chacune un total d'une vingtaine de personnes dont au moins 8 en permanence sur site, en impliquant 10 laboratoires, organismes de recherche et AASQA. Aux partenaires du projet FORMES (LGGE, LCP, LCME, IRCE Lyon, LaMP, ATMOPACA et ASCOPARG) se sont joints l'INERIS (G. Aymoz, O. Le Bihan et E. Leoz), l'ISM-LPTC (Bordeaux, E. Villenave et H. Budzinski). Sur la campagne de Marseille, le LSCE s'est également joint (J. Sciare). Cette ouverture du consortium initial se place dans une dynamique de fédération des efforts et des moyens de la recherche nationale sur les problématiques de qualité de l'air.

Un bilan de l'instrumentation déployée sur les sites au cours de ces campagnes est reporté dans le tableau de l'annexe I. Ce tableau indique qu'a été mis en œuvre l'ensemble de l'instrumentation nécessaire à l'atteinte des objectifs FORMES ainsi qu'un nombre important de dispositifs complémentaires permettant une étude plus approfondie des propriétés de l'aérosol et de la phase gazeuse associée. Ainsi, pour chaque campagne, 5 préleveurs haut débit, 4 préleveurs bas débit et un impacteur 13 étages ont assuré la collecte de près de 430 échantillons de particules sur une base de 12h de prélèvements (5h TU-17h TU). Ces prélèvements ont pour but de caractériser finement la composition chimique de l'aérosol (ions majeurs, EC/OC, WSOC, HULIS, ~100 molécules organiques/marqueurs moléculaires, métaux, ^{14}C , ^{13}C HAP, caractérisation de la fonctionnalité).

Parallèlement, des dispositifs de mesure en temps réel étaient installés dans un laboratoire intérieur climatisé (station de mesures AtmoPACA à Marseille et laboratoire mobile à Grenoble), à proximité immédiate des préleveurs extérieurs. L'AMS, le VHTDMA, le PTRMS et le SMPS étaient connectés à un inlet commun en inox (diamètre de 1 pouce) assurant l'arrivée de l'air extérieur à un débit de 1 m³/h. L'inlet était muni d'une tête PM2.5. Un dispositif de chimie rapide (WSOC, EC+OC) a également été installé dans le laboratoire sur le site de Marseille (ligne de prélèvement indépendante). AtmoPACA à Marseille et ASCOPARG à Grenoble assuraient la mesure des polluants gazeux réglementés : SO₂, O₃, NO_x, CO. Enfin la mesure des PM₁₀ et PM_{2.5} (TEOM et TEOM-FDMS pour chacune de ces 2 classes de taille) étaient assurées par AtmoPACA, ASCOPARG et l'INERIS. Les paramètres météorologiques locaux (T, HR, vitesse et direction du vent) étaient également suivis. Aucun incident majeur de fonctionnement n'a été à déplorer et le taux de fonctionnement est au final supérieur à 90-95%, toute instrumentation confondue.

A - Campagne de prélèvement à Marseille

La campagne de terrain à Marseille s'est déroulée en été 2008, **du 30 Juin 8h00 au 14 Juillet 8h00** sur le site AtmoPACA « 5 avenues » (une part importante du dispositif a été maintenue jusqu'au 15 Juillet 8h pour des raisons logistiques et d'intérêts vis-à-vis de la spécificité de la soirée du 14 Juillet). Localisé au cœur de Marseille (1^{er} arrondissement) dans un jardin

public, ce site est soumis à une large gamme de sources de pollution primaire et constitue un site de fond urbain de référence pour AtmoPACA depuis 1995.

Durant cette campagne de mesure, la météorologie est restée plutôt clémente, et aucun épisode de pollution photochimique de grande ampleur n'a été enregistré. Les concentrations des PM sont restées relativement faibles (moyenne PM₁₀ = 27,2 µg.m⁻³), mais plusieurs types de situations ont été rencontrées (cf Annexe II), ce qui a conduit en définitive à une très bonne série pour tester les méthodologies envisagées pour la détermination des sources.

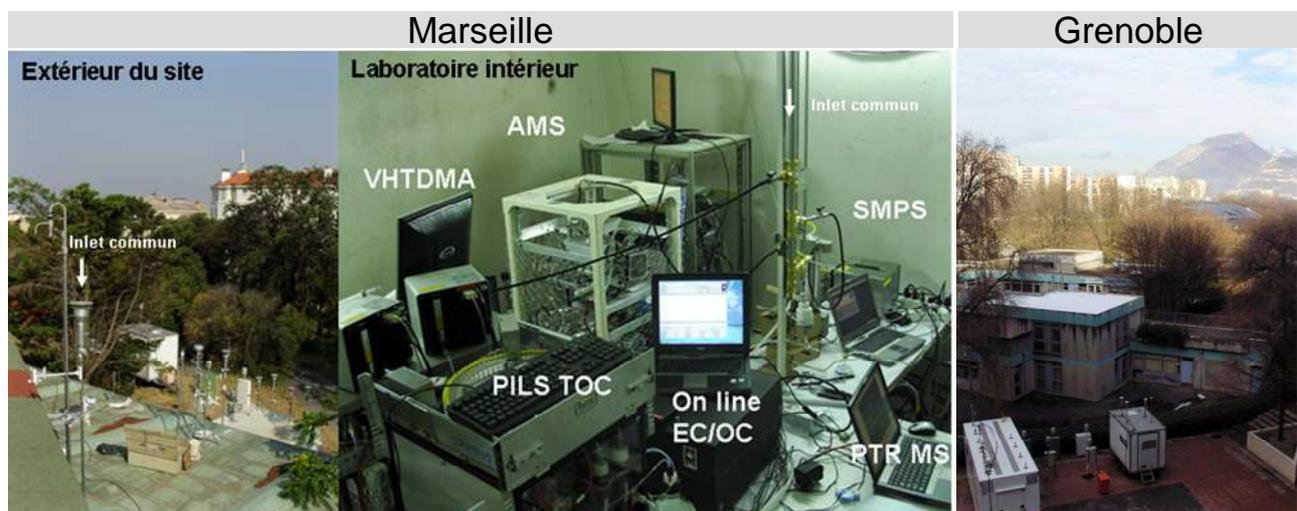
B - Campagne de prélèvement à Grenoble

La campagne de terrain à Grenoble s'est déroulée en hiver 2009, du 15 janvier 7h00 au 30 janvier 7h00 (heures locales). Certains dispositifs de prélèvements ont pu être mis en place en amont et ont pu commencer la campagne dès le 13 janvier 18h00, date à laquelle la ville de Grenoble subissait un épisode de pollution particulaire. Le site de prélèvements est le site de surveillance de fond urbain « Les Frênes », situé au sud de la ville, dans le quartier résidentiel de La Villeneuve en zone piétonne. Ce quartier est un de ceux qui connaît la plus forte densité de population de Grenoble (de l'ordre de 8 000 habitants.km²). Ce site est la référence urbaine la plus importante de l'agglomération grenobloise, instrumenté par l'ASCOPARG depuis 2001. Il est bien représentatif de l'influence des sources locales sur l'ensemble de l'agglomération.

Durant la campagne de mesure, trois épisodes météorologiques ont été observés (cf détails en annexe II):

- du 13 au 17 janvier : les températures étaient basses et le ciel dégagé, permettant d'observer des phénomènes d'inversion thermique
- du 18 au 24 janvier : petite pluie à intense
- du 25 au 29 janvier : anti-cyclone et températures relativement basses, permettant progressivement la formation de phénomènes d'inversion thermique mais moins importants qu'au début de la campagne

La concentration des PM a évolué selon les épisodes météorologiques avec une moyenne de 43 µg.m⁻³ lors du premier épisode météorologique favorisant l'accumulation des particules, de 17 µg.m⁻³ en moyenne pendant l'épisode de pluies, et de 31 µg.m⁻³ lors du dernier épisode à la fin de la campagne (cf annexe II). Ainsi, là encore, les conditions ont été très intéressantes pour tester les méthodologies proposées.



III - Méthodologies d'estimations des sources

A - Méthode CMB

Cette section propose une synthèse des principaux résultats obtenus à l'aide la spéciation chimique de l'aérosol prélevé off-line. Elle est axée sur les sources de l'aérosol, mais d'autres aspects tels que les processus d'évolution seront envisagés ultérieurement. L'exceptionnelle qualité de cette base de données, unique en France jusqu'à présent, offre un champ d'investigation plus large que le cadre strict de ce rapport. Cette valorisation sera conduite sur les prochains mois et de nombreux articles dans des revues scientifiques sont déjà envisagés.

1 - Spéciation de l'aérosol

1.1. Techniques analytiques

De multiples analyses chimiques ont été conduites sur les prélèvements PM_{2,5} afin de caractériser la composition chimique des aérosols, en accord avec les besoins d'un large panel d'espèces pour les travaux de recherche sur les traitements CMB. Ces analyses concernaient la quantification des métaux et éléments traces, de la matière carbonée, des principales espèces ioniques et la spéciation à l'échelle moléculaire de la matière organique particulaire (MOP) permettant d'identifier un très large champ de composés organiques où toutes les familles chimiques sont représentées.

L'analyse des **métaux et éléments traces** a été effectuée en partenariat avec le LGIT (UJF, Grenoble). L'analyse est réalisée en ICP-MS après extraction par attaque acide. Les analyses **d'ions** ont été réalisées par chromatographie ionique après extraction solide/liquide filtre/eau ultra pure (Jaffrezo et al., 1998). L'analyse des anions permet la quantification du chlorure, du nitrate, du sulfate et d'acides organiques de faible masse molaire tel l'oxalate. L'analyse des cations permet la quantification du sodium, de l'ammonium, du potassium, du magnésium et du calcium. Ces ions sont les ions majeurs présents dans les particules atmosphériques et entrent pour une grande part dans le bilan de masse. L'analyse de la **fraction soluble de l'aérosol carboné** (WSOC) a été réalisée sur le même extrait à l'aide d'un analyseur total de carbone organique (Jaffrezo et al., 2005).

La détermination **globale de la matière organique** de l'aérosol se fait par la mesure simultanée de l'OC (carbone organique) et de l'EC (carbone élémentaire) à l'aide d'une méthode thermo-optique (Aymoz et al., 2007). Deux programmes de températures ont été utilisés : EUSAAR2 (Cavalli et al., 2009) et NIOSH (NIOSH, 1996), les résultats obtenus avec cette dernière méthode étant utilisés pour la modélisation CMB (nécessité d'homogénéité avec les données disponibles dans la littérature pour les profils de source). L'OC et l'EC ont été analysés sur les échantillons collectés à l'aide d'échantillonneurs gravimétriques grand-volume DIGITEL modèle DA-80H équipés d'un séparateur PM_{2,5} à un débit de 30 m³.h⁻¹ mais également sur les échantillons prélevés à l'aide d'un impacteur en cascade à 13 étages (LPI : Low Pressure Impactor) de type Dekati à un débit de 30 L.min⁻¹.

En complément de la mesure globale de l'OC, **la spéciation de l'OA** (96 composés analysés) a été réalisée par GC-MS après extraction solide/liquide filtre/solvant organique (El Haddad et al., 2009). Après concentration, l'extrait est divisé en deux fractions. Une fraction est analysée directement pour l'analyse des composés apolaires : alcanes, hopanes, stéranes, phtalates, HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques). La deuxième fraction est dérivée par le N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA) + TMCS (99:1) puis analysée pour permettre la

quantification des composés polaires : acides carboxyliques, acides de résines, méthoxyphénols, stéroïdes, sucres, monosaccharides anhydres, cholestérol.

Finalement, des analyses de ^{14}C ont été conduites sur ces mêmes échantillons par le LCM14 (Saclay), dans le cadre d'un programme financé par l'INSU.

1.2. Bilan de masse

Les deux figures ci dessous présentent le bilan de masse moyen (en % pour chaque espèce) des $\text{PM}_{2,5}$, pour chacune des campagnes. La quantité de matière organique (OM) est calculée à partir de la concentration en carbone organique (OC) par l'application d'un facteur multiplicatif issu de la littérature permettant de prendre en compte le niveau de fonctionnalisation du carbone organique dans l'aérosol. On considère généralement que ce facteur est compris entre 1,2-1,4 pour les aérosols organiques hydrogénés et 2,0-2,2 pour les aérosols organiques oxygénés (Turpin and Lim, 2001 ; Aiken et al., 2008). Ainsi, en fonction de la nature des particules nous avons employé les facteurs suivants :

- 1,67 pour Marseille en été
- 1,78 pour Grenoble en hiver (Favez et al., 2010).

Ces valeurs sont issues des recoupements entre mesures par impacteur et mesures par AMS (cf figure 24).

Ces mêmes mesures par impacteurs permettent de montrer que, en moyenne, la fraction $\text{PM}_{2,5}$ comprend $80,9 \pm 3,1$ et $78,1 \pm 3,2$ % de la masse de OC et EC pour Marseille, et $92,9 \pm 1,9$ % et $95,6 \pm 2,7$ % de ces espèces pour Grenoble. Les fractions prises en compte représentent donc une part très prépondérante des espèces présentes dans l'atmosphère.

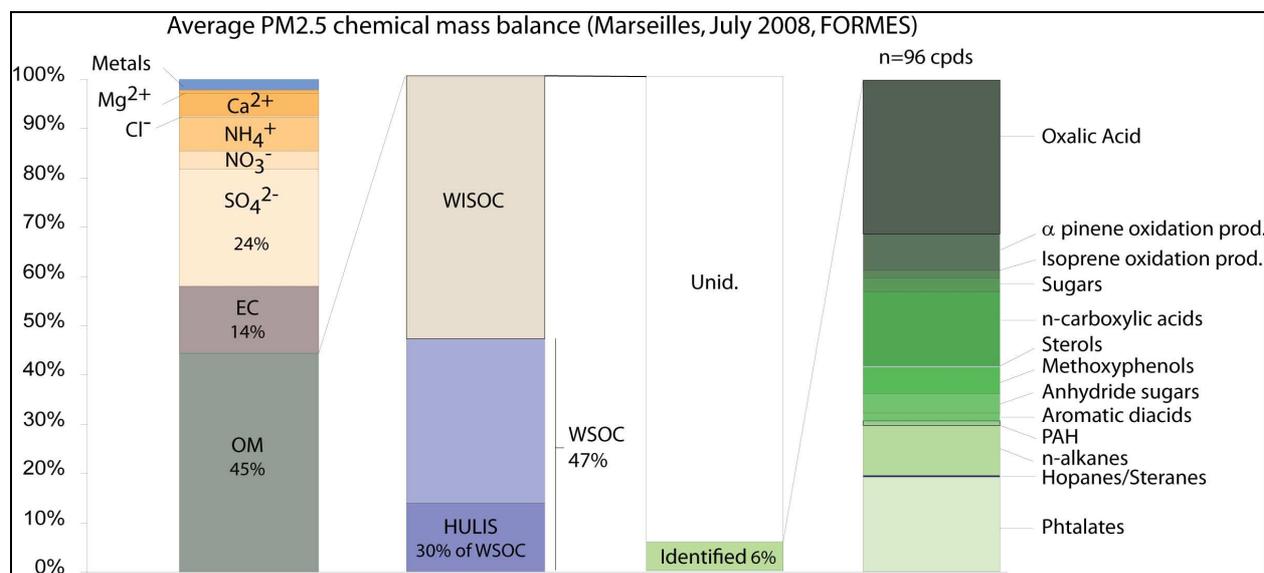


Figure 1 : Bilan de masse moyen des $\text{PM}_{2,5}$ sur l'ensemble de la campagne de Marseille

Pour les deux campagnes, la matière carbonée (EC+OM) représente largement plus que 50 % de la masse des espèces mesurées dans les $\text{PM}_{2,5}$ (env 60 % pour Marseille ; env 63 % pour Grenoble). Les espèces ioniques majeures (sulfate, nitrate, ammonium) constituent la seconde composante importante en masse. Les fractions crustales et les métaux ne représentent finalement qu'une faible part de la masse analysée. La fraction soluble de la matière carbonée est plus grande à Marseille qu'à Grenoble et, dans chacun des cas, environ 30 % de cette fractions soluble est constituée par les HULIS (cf Annexe VI). On retiendra que ces HULIS représentent en définitive de 3 à 5 fois plus de masse que les espèces organiques identifiées dans cette fraction organique.

Parmi ces dernières, on note la prépondérance des acides organiques et des phtalates pour Marseille, et la part majoritaire des saccharides anhydrides sur Grenoble.

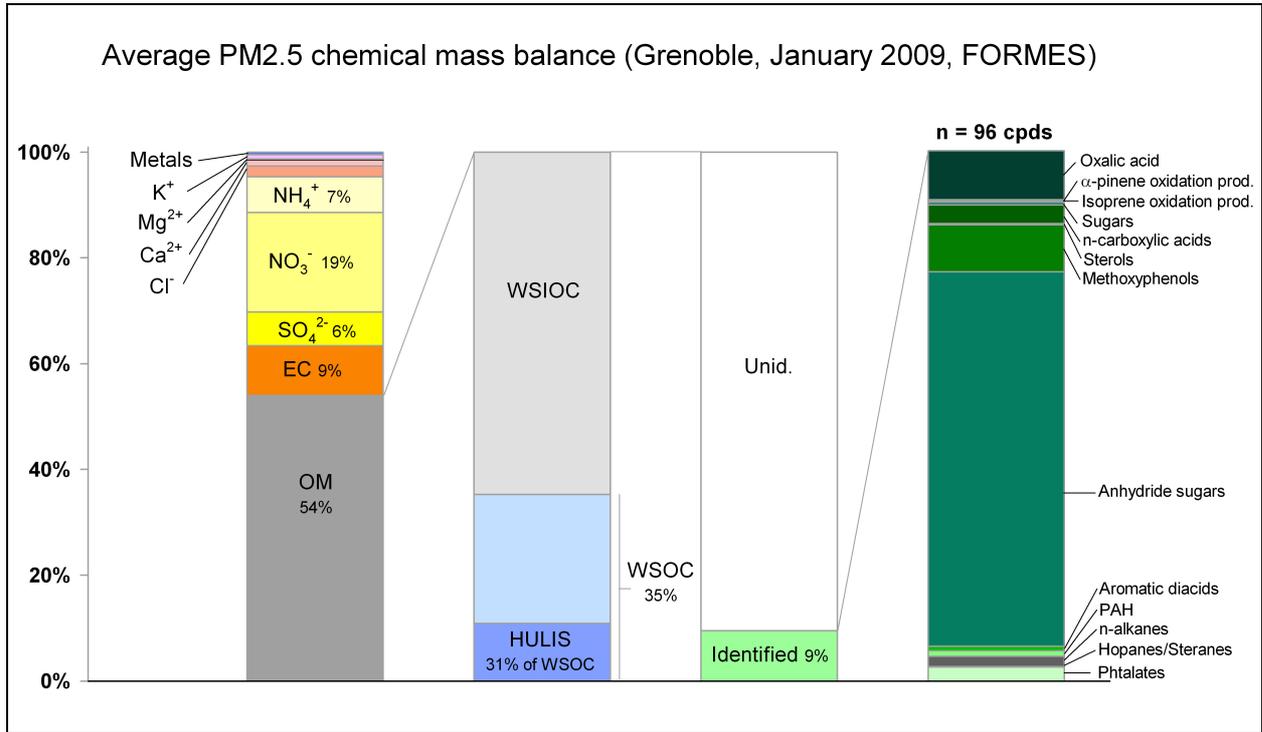


Figure 2 : Bilan de masse moyen des PM_{2,5} sur l'ensemble de la campagne de Grenoble

2. Déconvolution par la méthode CMB

2.1. Rappel des principes et concepts

La détermination quantitative des sources en site récepteur par CMB (« Chemical Mass Balance ») repose sur une approche statistique résolvant de manière itérative des équations de bilan de matière (1). L'application à la matière organique particulaire a été proposée par Schauer et al. (1996). Depuis, elle est utilisée fréquemment de part le monde et constitue une méthode de référence pour l'US EPA. Bien qu'elle nécessite des techniques analytiques avancées, cette méthodologie est relativement aisée à mettre en œuvre puisqu'elle ne requiert en entrée ni cadastre d'émissions, ni données météorologiques. L'approche consiste à décrire la concentration des constituants d'un échantillon ambiant donné comme une combinaison linéaire des compositions chimiques relatives des sources. La concentration d'un constituant *i* mesuré sur le site *k*, C_{ik} , s'écrivant alors :

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^m f_{ijk} \cdot a_{ij} \cdot s_{jk} \quad (1) \text{ (Schauer et al., 1996)} \quad (1), \text{ où}$$

- s_{jk} est la concentration observée sur le site *k* et originaire de la source *j* (s_{jk}/OC représente alors la contribution relative de la source *j* à l'OC mesurée sur le site *k*),
- a_{ij} est la concentration relative du composé *i* dans les émissions de la source *j*,
- f_{ijk} est le coefficient de fractionnement qui caractérise les modifications de a_{ij} au cours du transport de la source *j* vers le site *k*. Le coefficient de fractionnement prend en compte l'appauvrissement du constituant *i* engendré par des processus tels les transformations chimiques ou l'équilibre gaz/particules. Il peut également être utilisé pour expliciter l'enrichissement en constituant *i* dû à des processus de formation ou de condensation. En pratique les f_{ijk} ne sont pas

connus. Le système d'équations (1) doit alors être résolu à l'aide de composés très faiblement réactifs et présents essentiellement en phase particulaire pour lesquels f_{ijk} égal 1.

Ainsi, il est possible de déterminer les contributions des sources primaires (s_{jk}) connaissant les concentrations (C_{ik}) mesurées sur le terrain et les profils à l'émission (a_{ij}) déterminées à partir d'études spécifiques sur les sources. Concrètement, dans notre cas, le système d'équations (1) a été résolu à l'aide du logiciel CMB8.2 (US EPA), utilisant l'approche par variance effective (EV). La validité statistique de cette résolution repose sur les hypothèses que (1) les profils à l'émissions des sources sont connus et constants dans le temps, (2) les espèces chimiques utilisées sont inertes chimiquement, (3) toutes les sources significatives sont incluses, (4) le nombre de sources ne dépasse pas le nombre d'espèces chimiques, (5) les facteurs d'émissions sont linéairement indépendants d'une source à l'autre et (6) les incertitudes de mesure sont aléatoires, non corrélées et distribuées normalement.

Conceptuellement, cette approche repose sur la conservation des ratios entre marqueurs et OC_j entre le site d'émission et le site récepteur, et donc, par extension, sur la conservation du carbone. Ainsi, l'AOS (Aérosol Organique Secondaire) qui correspond à un apport de carbone par transfert de matière par conversion gaz/particules suite à des réactions de photo-oxydation en phase gazeuse de composés organiques volatils, ne pourra être déconvolué par le CMB. L'AOS correspondra alors à la fraction de l'OC non attribuée aux sources primaires, pour autant que l'ensemble (ou du moins la quasi-totalité) des sources primaires de carbone soient inclu(e) dans la modélisation. Ce principe de conservation du carbone offre également un avantage majeur. Il permet de s'affranchir des mécanismes de vieillissement de l'aérosol organique ; à condition que le nombre de carbone demeure constant, peu importe l'état d'oxydation dans lequel se trouve les composés constitutifs de la fraction organique primaire.

2.2. Choix des marqueurs

Une des principales étapes de la modélisation CMB est le choix des marqueurs. Ces derniers doivent être (1) spécifiques des sources ou groupes de sources (par exemple : combustion), et considérés (2) stables vis-à-vis la réactivité atmosphérique et (3) non volatils. La méthodologie étant basée, pour une large part, sur des profils d'émissions de la littérature, les composés doivent également être renseignés pour l'ensemble des sources émettrices du composé considéré. Le tableau 1 présente les motifs de rejet ou sélection pour l'ensemble des espèces organiques (98 composés) et des éléments métalliques (50 éléments) quantifiés dans le cadre des campagnes FORMES.

Dans notre cas, et après de nombreux essais sur les bases de données FORMES, nous avons choisi de ne retenir qu'une vingtaine de composés pour les modélisations CMB. Quatre hopanes parmi les plus abondants dans l'atmosphère sont sélectionnés comme traceurs des émissions véhiculaires. Le mannosan et le lévoglucosan sont des monosaccharides anhydrides, émis lors de la combustion de la cellulose, principale constituant du bois, du papier ou des lignites. Ces espèces constituent, par conséquence, des traceurs clés de la combustion de biomasse, et donc du bois. Quatre HAP et l'EC sont également inclus afin de mieux contraindre les différentes sources de combustion. Par ailleurs, une série d'alcanes linéaires de C27 à C32 est sélectionnée, pour discriminer les émissions biogéniques primaires par abrasion des cires végétales et par remise en suspension des débris végétaux (Sheesley et al., 2007). Enfin, pour contraindre les sources industrielles, il est nécessaire d'inclure des métaux à la modélisation CMB ; en l'occurrence le V, le Ni et le Pb dans le cas de Marseille. Le choix spécifique de ces éléments métalliques est discuté dans la partie 4.1.

FORMES : fraction organique des aérosols : méthodologie d'estimation des sources

	traceurs	CMB	notes		traceurs	CMB	notes	
Alcanes linéaires	n-Octadecane (A18)	-	v	dérivés Guaiacyl I	Vaniline	-	†, v	
	n-Nonadecane (A19)	-	v		Acetovanilone	-	†, v	
	n-Eicosane (A20)	-	v		Coniferyl aldehyde	-	†, v, §	
	n-Heneicosane (A21)	-	v		3-Guaiacylpropanol	-	†	
	n-Docosane (A22)	-	v		Vanilic acid	-	†	
	n-Tricosane (A23)	-	v	dérivés « synapyl »	Syringalaldehyde	-	†, v	
	n-Tetracosane (A24)	-	v		Acetosyringone	-	†, v	
	n-Pentacosane (A25)	-	v		Propionyl Syringol	-	†	
	n-Hexacosane (A26)	-	v		Syringyl acetone	-	†	
	n-Heptacosane (A27)	+			3-Syringyl propanol	-	†	
	n-Octacosane (A28)	+			Synapyl aldehyde	-	†, §	
	n-Nonacosane (A29)	+			Syringic acid	-	†	
	n-Triacontane (A30)	+			Homosyringic acid	-	†	
	n-Hentriacontane (A31)	+			Produits secondaires	1,2-Phthalic acid	-	
	n-Dotriacontane (A32)	+				1,3-Phthalic acid	-	
	n-Tritriacontane (A33)	-	≠, x	1,4-Phthalic acid		-		
	n-Tetracontane (A34)	-	≠, x	Pinonic acid		-		
	n-Pentatriacontane (A35)	-	≠, x	Pinic acid		-		
	n-Hexatriacontane (A36)	-	≠, x	Malic acid		-		
			glyceric acid	-				
			2-Methyl glyceric acid	-				
			2-Methyl threitol	-				
			2-Methyl erythritol	-				
HAP	Phenanthrene	-	v	Eléments	Li	-	≠, †	
	Anthracene	-	v		Na	-	†	
	Fluoranthene	-	v		Mg	-	†	
	acephenanthrene	-	v		Al	-	†	
	Pyrene	-	v		K	-	†	
	Benzo[a]anthracene	-	v		Ca	-	†	
	Chrysene	-	v		Sc	-	≠, †	
	Benzo[b,k]fluoranthene* (BF)	+			Ti	-	†	
	Benzo[j]fluoranthene	-	≠, x		V	+		
	Benzo-e-pyrene (BeP)	+			Cr	-	≠, †	
	Benzo-a-pyrene (BaP)	-	§		Mn	-	†	
	Indeno[1,2,3-cd]fluoranthene	-	≠, x		Fe	-	†	
	Indeno[1,2,3-cd]pyrene (IP)	+			Co	-	†	
Dibenzoanthracene	-	≠, x	Ni		+			
Benzo-ghi-perylene (BP)	+		Cu		-	†		
Hopanes	Trisnorhopane (HP1)	-	≠		Zn	-	†	
	17α(H)-Trisnorhopane (HP2)	-	≠		Ga	-	†	
	17α(H)-21β(H)-Norhopane (HP3)	+			As	-	≠, †	
	17α(H)-21β(H)-Hopane (HP4)	+			Se	-	≠, †	
	17α(H)-21β(H)-22S-Homohopane (HP5)	+		Rb	-	≠, †		
	17α(H)-21β(H)-22R-Homohopane (HP6)	+		Sr	-	†		
	17α(H)-21β(H)-22S-Bishomohopane (HP7)	-	≠	Y	-	†		
	17α(H)-21β(H)-22R-Bishomohopane (HP8)	-	≠	Zr	-	†		
	17α(H)-21β(H)-22S-Trishomohopane (HP9)	-	≠	Nb	-	†		
	17α(H)-21β(H)-22R-Trishomohopane (HP10)	-	≠	Mo	-	†		
Stéranes	20R+S,5α(H),14β(H),17β(H)-Cholestane	-	≠	Cd	-	≠, †		
	20R,5α(H),14α(H),17α(H)-Cholestane	-	≠	Sn	-	†		
	20R+S-5α(H)-14β(H)-17β(H)-Ergostane	-	≠	Sb	-	†		
	20S-5α(H)-14α(H)-17α(H)-Stigmastane	-	≠	Cs	-	†		
	20R+S-5α(H)-14β(H)-17β(H)-Stigmastane	-	≠	Ba	-	†		
20R-5α(H)-14α(H)-17α(H)-Stigmastane	-	≠	Carbohydrates et dérivés	La	-	†		
esters de phtalate	Di-ethyl phtalate	-		x	Ce	-	†	
	Di-isobutyl phtalate	-		x	Pr	-	†	
	Di-butyl phtalate	-		x	Nd	-	†	
	Benzyl butyl phtalate	-		x	Sm	-	†	
	Bis(2-ethylhexyl) phtalate	-		x	Eu	-	†	
Acides gras	Palmitic acid	-		†	Tb	-	†	
	Stearic acid	-		†	Gd	-	†	
	Palmitoleic acid	-		†, §	Dy	-	†	
	Oleic acid	-		†, §	Ho	-	†	
Stérols	Linoleic acid	-		†, §	Er	-	†	
	Cholestérol	-		†	Yb	-	†	
	Campestérol	-		†	Lu	-	†	
	Stigmastérol	-		†	Hf	-	†	
Carbohydrates et dérivés	β-Sitostérol	-		†	Ta	-	≠, †	
	Fructose	-		†, x	W	-	≠, †	
	Mannose	-		†, x	Tl	-	†	
	Galactose	-		†, x				
	Glucose	-		†, x				
	Sucrose	-	†, x					
Trehalose	-	†, x						

Arabitol	-	‡, ×	Pb	+	
Mannitol	-	‡, ×	Th	-	‡
Galactosan	-	†, ×	U	-	≠, ‡
Mannosan	+		EC	+	
Levoglucosan	+		OC	+	

Tableau 1 : Composés quantifiés, + inclus (+) et non inclus (-) dans la modélisation CMB

notes : v volatil, § réactif, ‡ sources incertaines, † profils variables, × manque de profils, // origine secondaire et ≠ concentration ambiante très faible.

* somme de Benzo[b]fluoranthene et de Benzo[k]fluoranthene

2.3. Choix des profils de source

La seconde étape critique d'une modélisation CMB réside dans le choix des profils de sources. Ce choix repose essentiellement sur deux hypothèses implicites : (1) les émissions liées à une classe de source sont représentés par un profil moyen représentatif des émissions dans l'environnement étudié (2) toutes les sources des marqueurs inclus dans la modélisation sont considérées. Pour remplir ces critères, les profils de sources considérés dans cette étude sont identiques à ceux utilisés par les études de sources en site récepteur les plus récentes et les plus robustes. Ils constituent la base des jeux de profils utilisés dans les études CMB menés de part le monde. Ces profils incluent les débris d'origine végétale (Rogge et al., 1993a), la combustion de gaz naturel (Rogge et al., 1993b), les émissions véhiculaires, la combustion de bois, et les émissions industrielles. Pour assurer la représentativité des profils vis-à-vis du milieu ambiant, le profil des émissions véhiculaires utilisé ici est celui obtenu au cours d'une étude menée dans un Tunnel à Marseille courant Février 2008 (El Haddad et al., 2009). Ce profil, représentatif des émissions véhiculaires moyennes en France, ne permet toutefois pas de distinguer les émissions des véhicules diesel des émissions des véhicules essence. Les choix du profil de la combustion de bois et des profils des émissions industrielles, ainsi que la sensibilité de la modélisation CMB à ces choix sont développés dans les sections 3.1 et 4.1, respectivement.

Enfin, certaines études introduisent les sources liées aux émissions domestiques telles que la cuisson de viandes et la friture. Bien que cette source ne puisse être considérée comme totalement anecdotique (elle représente typiquement 5-10% de l'OC dans les centres urbains des Etats-Unis), nous ne l'avons pas retenue dans nos études pour deux raisons principales. Tout d'abord parce que les profils de ce type de sources n'ont été établis qu'aux Etats-Unis (Schauer et al., 1999), où les modes de consommation sont très différents de ceux rencontrés en France. Ensuite, parce que les marqueurs spécifiques associés à cette source, particulièrement le cholestérol, sont suspectés d'être émis par d'autres sources, en particulier la combustion de bois et les émissions naturelles comme les émissions océaniques et végétales (Nolte et al., 2001, 2002 ; Sheesley et al., 2003). La contribution du cholestérol à ces dernières sources n'est pas bien définie à l'heure actuelle, et l'utilisation du cholestérol comme marqueur des sources liées à la cuisson des aliments peut engendrer une surestimation de cette dernière source.

Finalement, il est très important de souligner que l'établissement de nouveaux profils représentatifs des émissions en France, comme celui déterminé pour les émissions véhiculaires (El Haddad et al, 2009), est en cours dans nos laboratoires (cf section VI). La base de données acquise au cours des campagnes FORMES pourra être retraitée dans le futur à partir de ces nouveaux profils, si besoin.

3. Etude CMB sur la base de données de FORMES-Grenoble

3.1. Choix du profil de combustion de biomasse

Les profils de combustion de biomasse disponibles dans la littérature sont nombreux et sont établis pour des bois durs ou tendres pour des essences de bois présentes aux Etats-Unis ou en

Europe. Cinq profils ont été testés successivement dans le CMB afin de déterminer le profil permettant la meilleure estimation à Grenoble en période hivernale, c'est-à-dire pour une atmosphère urbaine sous forte influence de sources locales, notamment de la combustion de biomasse.

Profils	Wood species	References
BBAHW	average american hardwood	Fine et al., 2002 ; used in Europe by Puxbaum et al., 2007
BBAR4	average american wood	Sheesley et al., 2007
BBAR5	average midwestern american wood	Sheesley et al., 2007
BBACO	midwestern american composite hard/soft wood	Fine et al., 2004
BBECO	european composite hard/soft wood	Schmidl et al., 2008

Tableau 2 : Caractéristiques des profils de combustion de biomasse.

Profils	Levoglucosan g g ⁻¹ OC	EC g g ⁻¹ OC	<i>calculated Levoglucosan</i> ^a <i>measured Levoglucosan</i>	<i>calculated EC</i> ^a <i>measured EC</i>	<i>BB OC</i> ^a <i>total OC</i>	<i>vehicular OC</i> ^a <i>total OC</i>	Chi square
BBAHW	0.136	0.0432	97 ± 7.5	115 ± 31	69 ± 21	9.2 ± 2.9	0.97
BBAR4	0.0931	0.0815	97 ± 10	127 ± 50	102 ± 34	7.1 ± 3.3	1.74
BBAR5	0.146	0.0395	101 ± 7.5	95 ± 35	68 ± 22	7.5 ± 3.3	1.15
BBACO	0.083	0.0174	92 ± 17	114 ± 30	103 ± 34	9.7 ± 2.8	1.01
BBECO	0.086	0.371	27 ± 15	151 ± 37	27 ± 13	8.9 ± 2.9	4.87

^a average ± standard deviation in percentage

BB : biomass burning

OC : organic carbon

Tableau 3 : Résultats CMB obtenus pour les cinq profils de combustion du bois testés.

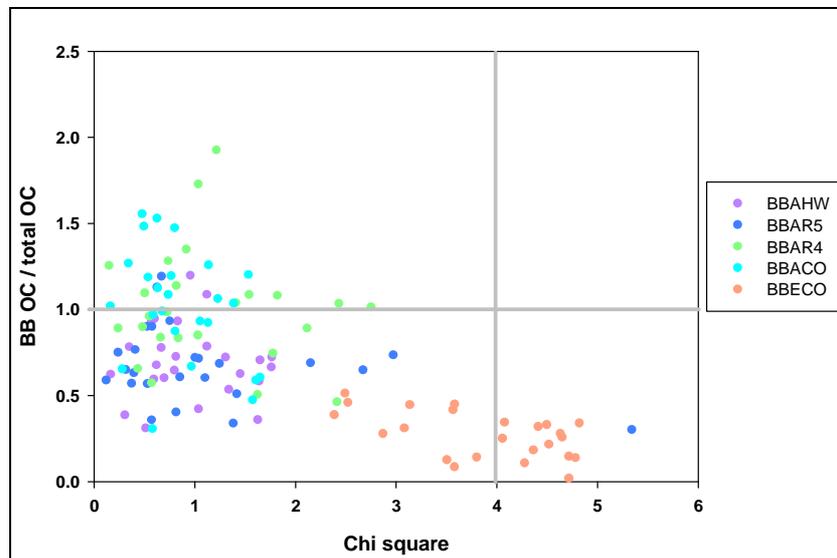


Figure 3 : Sensibilité du CMB : ratio BB OC / total OC en fonction du Chi square pour les cinq profils de combustion du bois testés.

Le lévoglucosan et le carbone élémentaire sont bien estimés par le CMB pour les profils américains (BBAHW, BBAR4, BBAR5 et BBACO) (tableau 3). Le profil européen BBECO surestime le carbone élémentaire et sous-estime le lévoglucosan. Les profils BBAR4 et BBACO estiment une contribution trop forte à la source combustion de la biomasse (102 ou 103 %) (tableau 3). Les deux profils américains BBAHW et BBAR5 permettent d'obtenir des résultats de Chi-square inférieurs à 2 et une contribution à l'OC de la combustion de biomasse inférieure à

100% (environ 70%) (cf figure 3). Ces deux profils présentent donc de bons résultats statistiques et d'estimation des deux sources principales (combustion de la biomasse et émissions véhiculaires) et peuvent donc être utilisés pour la modélisation CMB à Grenoble en hiver. Le profil BBAHW, utilisé auparavant par Puxbaum et al. (2007) en Europe pour estimer les émissions dues à la combustion de biomasse, est ainsi choisi au final pour la modélisation réalisée dans ce travail.

3.2. Résultats

Deux contraintes supplémentaires sont testées pour valider la déconvolution des sources fournies par l'analyse CMB : d'une part la comparaison des concentrations en OC mesurées et recalculées (cf figure 4), et d'autre part la comparaison de ces concentrations pour chacune des espèces utilisées comme traceur (cf figure 5).

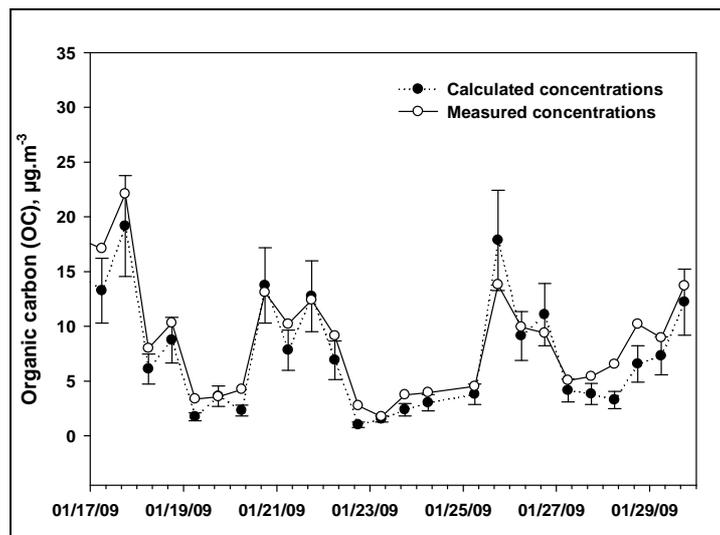


Figure 4 : Concentrations en carbone organique mesurées et calculées par le CMB (17- 29 janvier 2009).

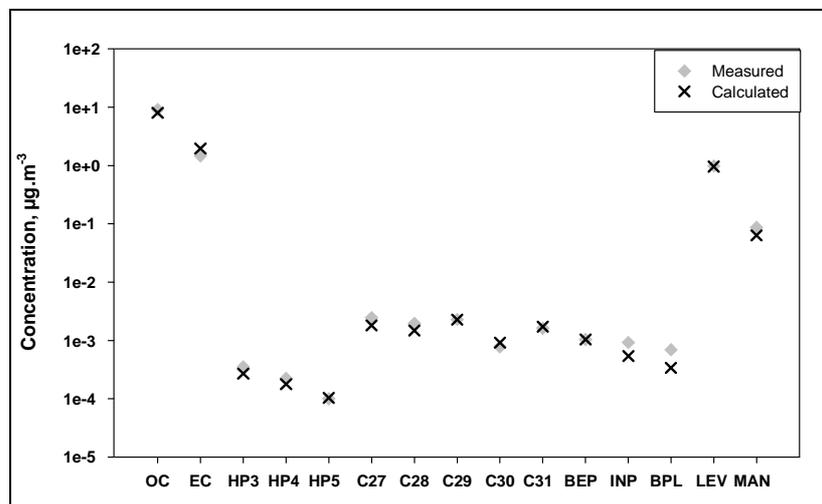


Figure 5 : Moyennes des concentrations estimées par le CMB et mesurées des différentes espèces utilisées comme traceur et indicateurs de sources.

On voit que les estimations par l'analyse CMB sont similaires aux concentrations mesurées sur l'ensemble de la période étudiée. La déconvolution des sources fournie par l'analyse CMB permet donc de retrouver les valeurs de concentrations mesurées à partir des prélèvements sur filtres.

Cette déconvolution des sources permet ainsi de déterminer les concentrations de OC qui sont issues de chacune de ces sources primaires principales, et par soustraction, la quantité associée à la fraction secondaire ou à des sources primaires mineures (figure 6). Les contributions relatives de ces sources d'émission à la quantité totale d'OM dans les PM_{2.5} peuvent être ensuite déduites. Elles sont respectivement en moyenne sur l'ensemble de la période étudiée de : 67 % pour la combustion de biomasse, 6 % pour les émissions véhiculaires, 0,1 % pour les détritux végétaux, 1,5 % pour la combustion de gaz naturel et 26 % pour les autres sources de matière organique.

Ces contributions présentent des évolutions diurnes, différentes selon les sources : la contribution de la combustion de biomasse est plus importante pendant la nuit (79 % la nuit contre 58 % la journée), alors que la contribution des émissions véhiculaires et des autres sources organiques sont plus importantes pendant la journée (contributions jour-nuit respectives : 8 %-6 % et 31 %-15%). Ces évolutions sont cohérentes avec une hypothèse d'augmentation du chauffage résidentiel pendant la nuit, et des augmentations des émissions de trafic automobile et d'activité photo-chimique pendant la journée. Finalement, on note que la contribution des autres sources organiques est plus importante au début et à la fin de la période étudiée, lorsque les conditions météorologiques favorisent la formation d'aérosol organique secondaire.

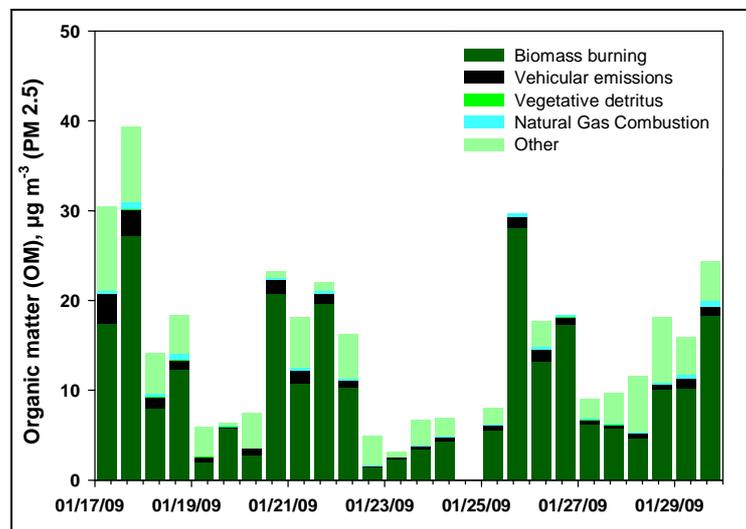


Figure 6 : Contribution des principales sources d'émissions à l'OM dans les PM_{2.5} à Grenoble (01/2009)

A ce stade, une nouvelle évaluation des résultats peut être faite en comparant les résultats obtenus pour le carbone moderne (somme des contributions de la combustion de biomasse et des détritux végétaux au carbone élémentaire et organique obtenues avec la déconvolution CMB) avec les mesures de ¹⁴C moderne (les analyses de ¹⁴C permettent de connaître le pourcentage de carbone moderne que l'on multiplie par la quantité totale de carbone mesurée pour obtenir la concentration en carbone moderne totale) (cf figure 7). On note une excellente corrélation entre ces deux types d'approches totalement indépendantes, ce qui conforte de façon très importante les résultats CMB. De la même manière, les résultats obtenus pour le carbone fossile peuvent être comparés selon les deux approches : le carbone fossile estimé par le CMB provenant des émissions véhiculaires et de la combustion de gaz naturel et le carbone fossile pour l'approche ¹⁴C étant obtenu par soustraction de la concentration en carbone moderne à la quantité totale de carbone.

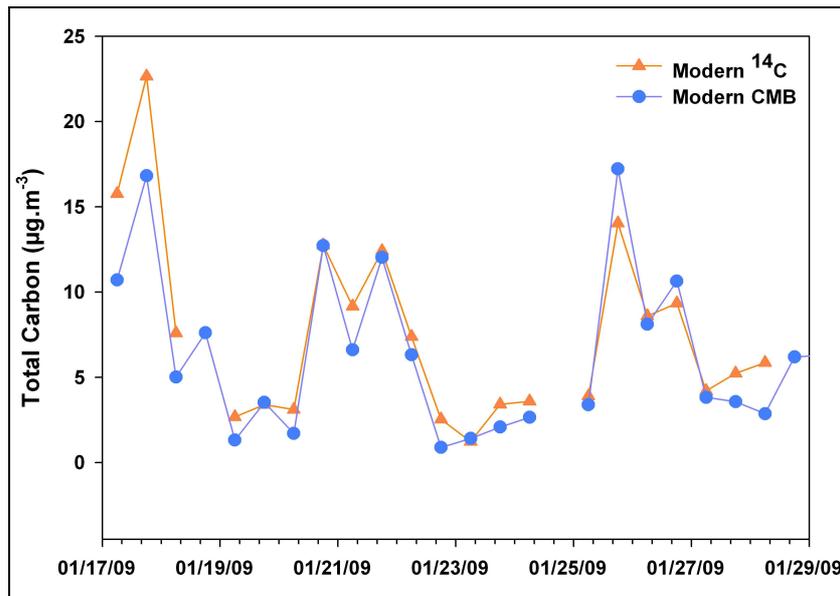


Figure 7 : Evolution comparée de concentrations de carbone moderne obtenues par CMB et approche isotopique

Si on soustrait les résultats obtenus par le CMB aux résultats obtenus par le ^{14}C , on obtient ainsi la quantité de carbone moderne (ou fossile) apportée par d'autres sources que celles étudiées dans le CMB. Ainsi, les mesures de ^{14}C peuvent venir compléter les résultats CMB en indiquant si les autres sources de carbone non déterminées par le CMB sont fossiles ou modernes.

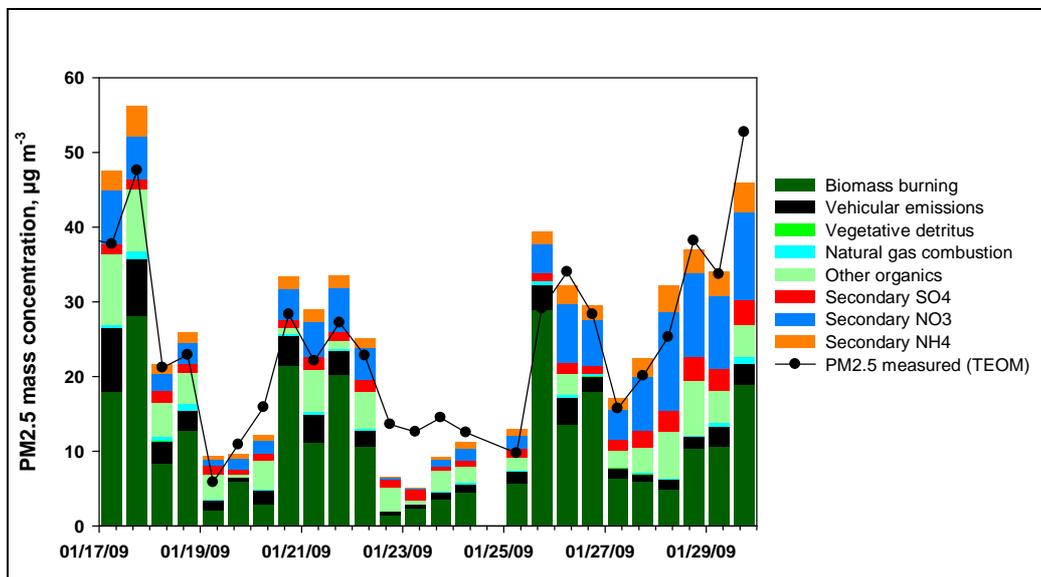


Figure 8 : Contributions des sources d'émissions aux PM2.5 à Grenoble en janvier 2009

Les contributions des sources d'émissions aux PM2.5 sont ensuite calculées pour chaque source à partir du bilan massique estimé par le CMB et pour l'ensemble des espèces chimiques incluses dans les profils des sources (figure 8). Si l'on considère que toutes les sources primaires d'émissions de PM sont prises en compte dans le CMB, la soustraction entre les concentrations en composés mesurés et les concentrations estimées par le CMB nous permet d'obtenir les contributions des sources secondaires. Ainsi, les concentrations en espèces ioniques secondaires

peuvent être calculées en soustrayant la somme des concentrations estimées par le CMB pour les différentes sources primaires aux concentrations mesurées en ions.

La figure 8 montre que l'estimation des masses reconstruites grâce aux analyses CMB permet de très bien reconstruire la quantité de PM_{2.5} mesurée, hormis pendant l'épisode pluvieux du 23 au 25 janvier, les conditions météorologiques influençant sur la qualité des prélèvements sur filtres.

La principale source d'émissions des PM_{2.5} observée est la combustion de biomasse, représentant en moyenne 41 % des PM_{2.5}. Cette contribution atteint 74 % pendant la nuit du 25/01/09. Les émissions véhiculaires, les autres sources organiques, et les espèces ioniques secondaires représentent respectivement en moyenne 10%, 16 % et 31 % de la masse des PM_{2.5}. Entre le 27 et le 29/01/09, des concentrations importantes en espèces ioniques formées par des processus secondaires sont observées, représentant une forte proportion des PM_{2.5} (40 %).

4. Etude CMB sur la base de données de FORMES-Marseille

4.1. Estimation des sources par CMB

4.1.1. Influence et traçage de la source industrielle

Comme développé dans l'annexe II, l'étude des sources à Marseille doit être menée en considérant le contexte régional c'est-à-dire en considérant les sources industrielles du complexe de Berre. Or, la quantification de la contribution des émissions industrielles par CMB est délicate à mener puisqu'elle requiert une connaissance a priori de la signature chimique à l'émission des différents processus industriels (variés et nombreux) utilisés dans la zone d'étude.

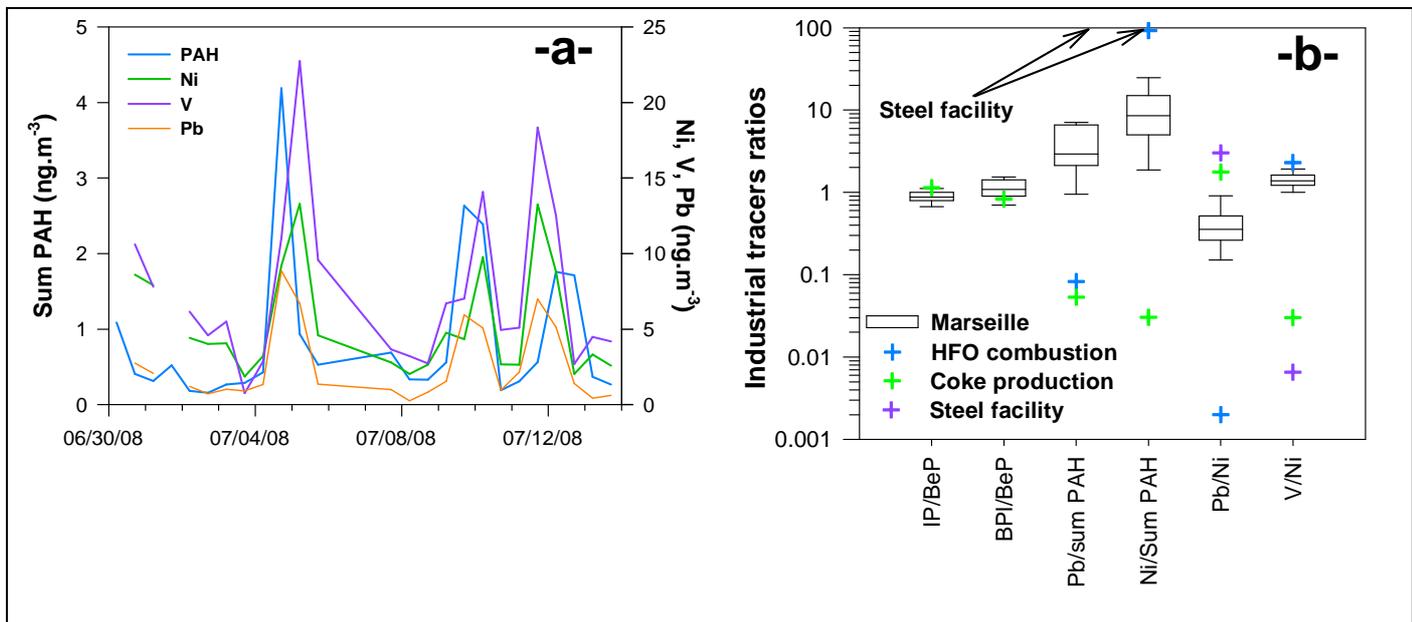


Figure 9 : Influence des sources industrielles. -a- Série temporelle des HAP (somme de BF, BeP, IP et BP) et du V, Ni et Pb. -b- stabilité des rapports caractéristiques pour les activités industrielles: combustion des fuels lourds, production de coke et production d'acier. Les rapports observés sont représentés par des boîtes à moustaches : le trait central indique le rapport médian, la boîte indique le premier et le troisième quartile et les barres le dixième et le quatre-vingt-dixième percentile.

A l'heure actuelle, les profils de sources industrielles sont mal documentés (Rogge et al., 1997b; Weitkamp et al., 2005; Tsai et al., 2007; Agrawal et al., 2008; Zhang et al., 2008), et les traceurs des activités industrielles sont encore mal définis. En général, les sources industrielles sont tracées par les métaux seuls (Zheng and Fang, 2000; Ntziachristos et al., 2007; Moffet et al.,

2008; Viana et al., 2008; Rastogi and Sarin, 2009). Peu d'études estiment la contribution des sources industrielles par le biais de la modélisation CMB en combinant données sur les métaux avec traceurs organiques (Robinson et al., 2006; Subramanian et al., 2007).

A Marseille les séries temporelles des HAP lourds (somme des benzofluoranthènes, benzo(e)pyrène, indénopyrène, et benzo(g,h,i)pérylène) du Vanadium (V), Nickel (Ni) et Plomb (Pb) (figure 9-a) présentent des structures très inhomogènes où de brusques augmentations d'un ordre de grandeur sont observées au cours de la période d'étude. L'analyse des circulations des masses d'air (vent local, retro trajectoires, modélisation MM5) montre que chacune de ces augmentations peut être mise directement en relation avec les sources industrielles du complexe de Berre. De plus, les modélisations CMB réalisées en ne considérant aucune source industrielle ne permettent d'expliquer que 1% des HAP observés au cours des ces épisodes. Ainsi, les sources industrielles doivent donc être incluses aux modélisations CMB pour expliquer correctement la chimie de l'aérosol.

L'analyse fine des séries temporelles et de la stabilité de rapports caractéristiques (figure 9-b) au cours de la période d'étude, associée à des approches ratio-ratio (cf section 5 ci dessous), à des analyses en composantes principales (non présentées ici), ainsi qu'à un recensement des activités industrielles présentes dans le complexe de Berre nous a permis de mettre en évidence 3 processus industriels influençant significativement la charge en particules observée à Marseille :

- la production de coke,
- le frittage de l'acier,
- la combustion de fuel lourd.

L'étude de sensibilité du CMB menée pour affiner l'estimation de ces sources nous a conduits à sélectionner les profils de Weitkamp et al. (2005), Tsai et al. (2007), et Agrawal et al. (2008) pour la production de coke, le frittage de l'acier et la combustion de fuel lourd, respectivement. Ainsi, cela nous a conduit à ajouter le V, le Ni et le Pb au jeu de marqueurs organiques utilisés pour la déconvolution des sources. Notons que d'autres métaux comme Mn, Fe, Cu, Zn et Mo présentent les mêmes comportements que les marqueurs industriels considérés. Néanmoins, ces éléments sont émis par d'autres sources telles que la remise en suspension de poussières du sol, les émissions véhiculaires dont la combustion de carburants, le rejet d'huiles imbrulées, les débris de pneus et de freins (Chow et al., 2003; Thorpe and Harrison, 2008; Viana et al., 2008). Pour cette raison, ils n'ont pas été inclus dans la modélisation CMB. Les résultats présentés ci-après, constituent la meilleure estimation de la contribution des sources industrielles à Marseille ; pour plus de lisibilité ces trois sources industrielles sont regroupées sous une même appellation (« total industrial »).

4.1.2. Contributions des sources estimées par CMB

La figure 10a montre la série temporelle relative à l'OC estimé par CMB. Pour le calcul de la contribution des différents sources au PM_{2.5}, l'OC relatif à chaque source est converti en OM en le multipliant par un facteur OM/OC spécifique à la source considérée, à l'instar du cas de Grenoble. Pour les sources industrielles un facteur OM/OC caractéristique des sources de combustion d'hydrocarbures de 1.2 est utilisé. L'OM obtenu est, par la suite, additionné avec l'EC, les sulfates, nitrates et ammonium primaires émis par la source considérée pour estimer la masse totale de particules émises par cette source. L'OM associé à la classe « non attribué » est calculé, quant à lui, par différence entre l'OM total, calculé à partir de l'OC multiplié par un facteur OM/OC de 1.67 (cf section III-A-1), et l'OM attribué aux différentes sources primaires. En comparant l'OM et l'OC «non-attribué» aux sources primaires, un facteur OM/OC égal à 1.8 est déduit pour cette classe. Ce facteur est cohérent avec un état plus oxydé de la matière carbonée et donc une origine secondaire pour ce carbone « non attribué ».

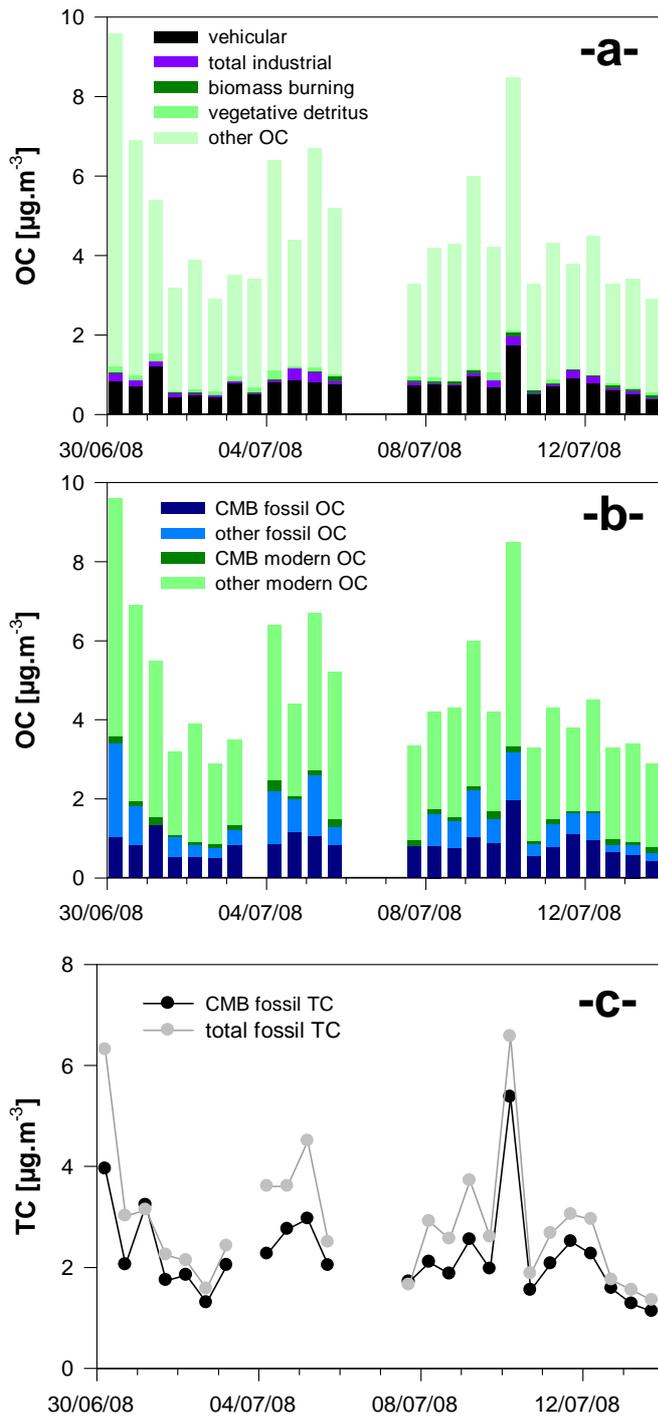


Figure 10 : Série temporelle des différentes fractions du carbone calculé par la modélisation CMB et par la mesure du ^{14}C . -a- sources du carbone organique attribuée par la modélisation CMB. -b- fraction fossile et moderne du carbone organique attribué et non attribué par le CMB. -c- Comparaison du carbone fossile total déterminé par des mesure ^{14}C et estimé par la modélisation CMB.

Les sorties de la modélisation CMB montre que les émissions véhiculaires constituent la source majoritaire contribuant à 17% de l'OC et des PM2.5. Les sources industrielles contribuent, quant à elles, à 2.5 % de l'OC et à 7.1 % des PM2.5 en moyenne sur la période. Contrairement à Grenoble, la combustion de bois ne constitue qu'une source minoritaire, contribuant à 0.8 % de l'OC et à 0.4 % des PM2.5.

Toutefois, la principale information révélée par la déconvolution de sources par CMB est que les sources primaires considérées ne permettent d'expliquer en moyenne que 22 % de l'OC mesuré ; 78 % du carbone restant non expliqué. Même si d'autres sources primaires non considérés dans les modélisations CMB peuvent expliquer une fraction de ce carbone non attribué (cf section 4.2), il est très probable que la très grande majorité de ce carbone soit d'origine secondaire, c'est-à-dire résultant de transfert gaz-particules suite à des processus de photo oxydation en phase gazeuse.

Afin de mieux évaluer la pertinence de ces sorties CMB, il est nécessaire de contraindre ces résultats. Les comparaisons avec l'approche AMS-PMF seront développées dans la section IV. Intéressons nous ici aux mesures de ^{14}C qui permettent de distinguer quantitativement le carbone moderne du carbone fossile. Cette approche se réfère au carbone total, c'est à dire à l'OC (primaire et secondaire) et l'EC. La spéciation des sources primaires réalisée par CMB donne de facto accès à la contribution du carbone total moderne primaire (ie. combustion de bois, débris végétaux) et du carbone totale fossile primaire (ie émissions véhiculaires et émissions industrielles). La figure 10-C présente les évolutions comparées du carbone fossile primaire estimé par CMB et du carbone fossile total (primaire et secondaire) établi à partir des mesures de ^{14}C .

Avant toute chose, cette comparaison entre ces deux approches totalement différentes montre, comme pour le cas de Grenoble, la cohérence des modélisations CMB malgré le faible

pourcentage de carbone expliqué dans ce cas par les principales sources primaires considérées. En partant de l'hypothèse que l'ensemble de la fraction non attribuée par le CMB correspond à de l'AOS, et en associant cette hypothèse aux mesures ^{14}C , il est possible d'estimer l'origine (fossile ou moderne) de l'AOS (figure 10-B). Ainsi, on montre que 66 % du carbone organique (en moyenne sur la période) serait de type biogénique secondaire (« other modern OC », figure 10-B) et seulement 12 % serait de type anthropique secondaire (« other fossil OC », figure 10-B). Ces estimations doivent être prises avec précautions et constituent des fourchettes hautes. Toutefois, la cohérence de l'ensemble du jeu de données empêche de remettre en question les ordres de grandeur. Ainsi, même dans un milieu très anthropisé comme Marseille, la source biogénique secondaire apparaît, en été, comme une source prépondérante.

Le caractère secondaire des PM_{2.5} est également illustré par la figure 11, où 45 % de la masse des PM_{2.5} correspond à de la matière organique « non attribuée », soit très majoritairement secondaire. Les sulfate, nitrate et ammonium secondaires contribuent, quant à eux, à, respectivement, 19 %, 4 % et 7 % des PM_{2.5}, respectivement. Ainsi, près des 3/4 de la masse des PM_{2.5} est, sur la période d'étude, d'origine secondaire.

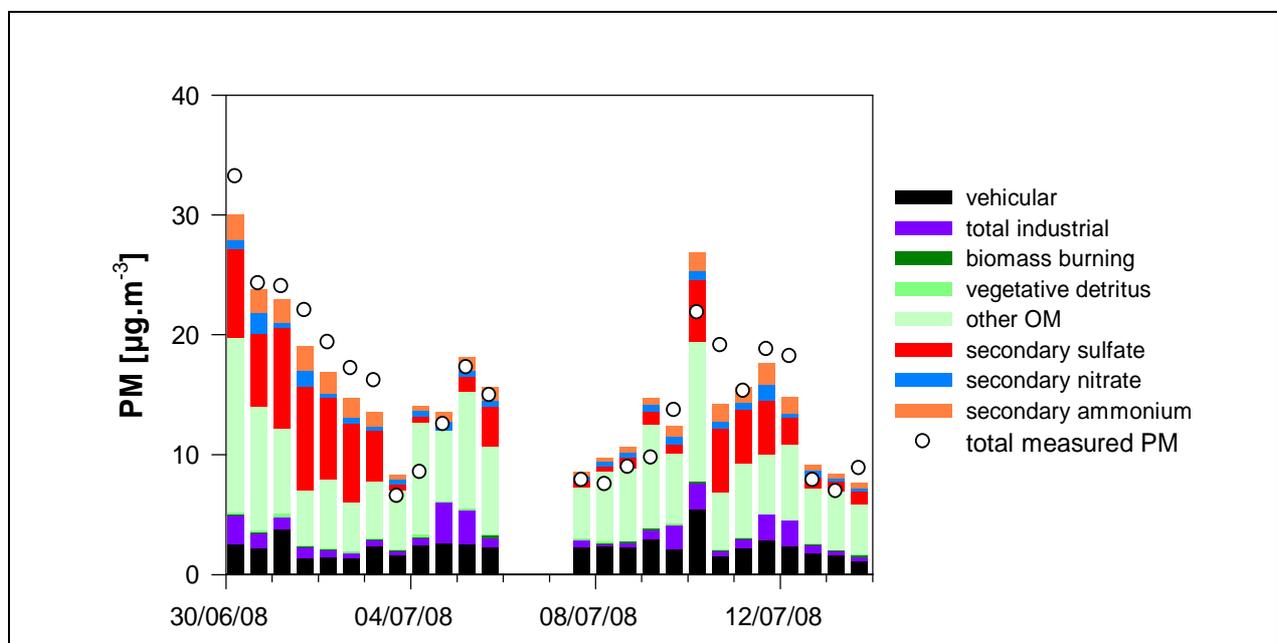


Figure 11 : Sources des PM_{2.5} estimées par le CMB et concentration totale en PM_{2.5} mesurée par TEOM-FDMS

4.2. Autres sources primaires de carbone

Le large spectre de composés quantifiés au cours de cette étude permet d'appréhender l'influence de sources autres que celles incluses dans le CMB sans qu'il soit possible, à l'heure actuelle, de proposer une estimation fiable de leur contribution, principalement faute de traceurs spécifiques et/ou de profils représentatifs. La section ci-dessous met en lumière quelques unes de ces sources potentielles. Le choix de ces quelques exemples s'appuie sur leur caractère novateur et fondamental. L'exploitation complète de ces sources mineures sera détaillée dans El Haddad et al (2010a).

4.2.1. Sources anthropiques primaires

Une série de 4 esters de phtalates, comprenant le dibutyl phtalate, le diisobutyl phtalate, le benzyl butyl phtalate et le bis(2-ethylhexyl)phtalate (BEHP), a été quantifiée dans l'aérosol à

Marseille. On retiendra que ces espèces étaient absentes de l'aérosol collecté à Grenoble. Ces composés d'origine anthropique, étudiés notamment pour leur effet néfaste sur la santé, sont des additifs amplement utilisés comme plastifiants. Du fait de leur utilisation universelle, ces composés sont ubiquistes dans l'environnement. Pourtant, ils n'ont que rarement été mis en évidence dans l'aérosol. A Marseille, ces phtalates constituent pourtant la fraction la plus abondante des composés organiques quantifiés ($\sim 50 \text{ ng.m}^{-3}$), contribuant à 0.7% de la masse de la matière organique.

A l'image du BEHP (figure 12-a), les phtalates sont étroitement corrélés à l'OC, suggérant une source diffuse plutôt qu'une source ponctuelle, comme un processus industriel. La littérature suggère deux processus d'émission des phtalates dans l'environnement : (i) ils sont émis par migration au sein de la matrice polymérique suivie de leur exsudation et leur volatilisation ; dans ce cas, leur taux d'émission augmente avec la température (Staples et al., 1997) (ii) ils peuvent aussi être émis suite à l'incinération de matières plastiques (Simoneit et al., 2005). La figure 12-b présente la variation de la contribution du BEHP à l'OM en fonction de la température. L'augmentation de la contribution du BEHP à l'OM en fonction de la température ambiante suggère que le taux d'émission de ce produit augmente avec la température et semble accrédi-ter le premier processus d'émission.

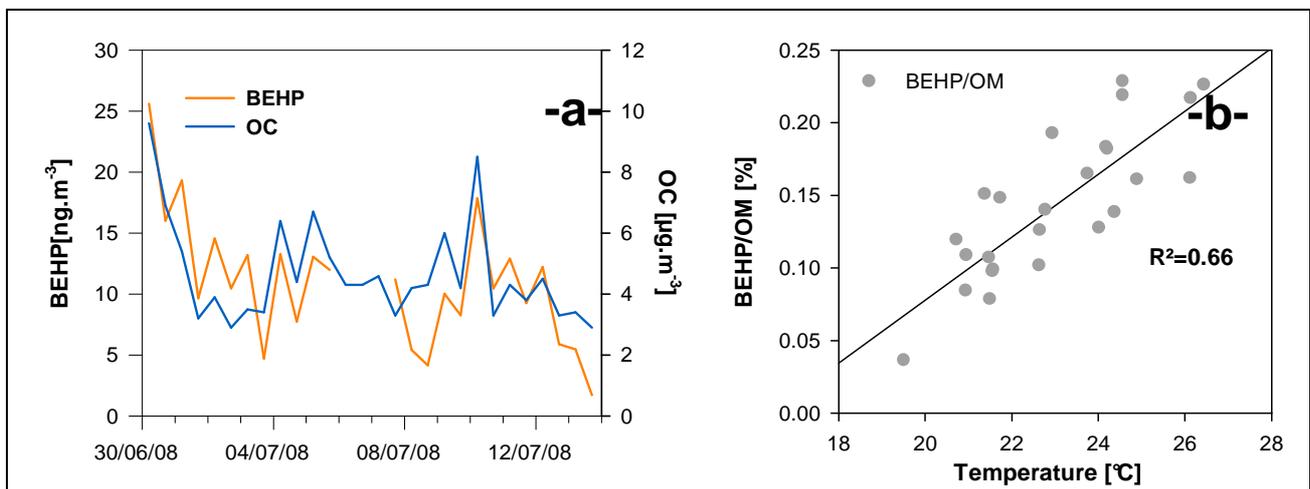


Figure 12 : Variation des esters de phtalates durant la période de mesure. -a- série temporelle du BEHP et de l'OC. -b- contribution du BEHP à l'OM en fonction de la température.

4.2.1. Sources biogéniques primaires

Récemment, plusieurs études ont montré que les sucres et leurs dérivées constituent une fraction significative de la matière organique particulaire (Ion et al., 2005; Medeiros et al., 2006; Yttri et al., 2007; Kourtchev et al., 2008; Wang et al., 2008). Les auteurs suggèrent comme sources majoritaires les émissions biogéniques directes dont le pollen, les bactéries, les spores, les champignons et la remise en suspension du biotope terrestre. A Marseille, les contributions des sucres à l'OC sont significativement plus faibles que celles rapportées dans la littérature. Toutefois, les études quantifiant les sucres ont pour la plupart été menées en forêt (cf Annexe VII). Bauer et al. (2008) proposent le mannitol et l'arabitol comme traceurs pour la quantification de la contribution des spores au carbone organique. En considérant le rapport de OC/(mannitol + arabitol) de 4.5 proposé Bauer et al. (2008), la contribution des spores peut être estimée à 1 % de l'OC.

La faible corrélation entre les différents types de sucres (tableau 4) suggère la probable influence d'autres processus d'émission pour ces sucres. Par ailleurs, ces processus apparaissent

différents des ceux impliqués dans les émissions des cires vasculaires et des débris végétaux étant donnée la faible corrélation entre les sucres et les alcanes biogéniques. Un impact potentiel de la source marine peut être suggéré à ce stade. Des travaux sont en cours de préparation dans nos laboratoires pour valider ou infirmer cette hypothèse.

R ²	glucose	fructose	arabitol	mannitol	sucrose	trehalose	Alcanes
glucose	1	0.64	0.24	0.15	0.72	0.34	0.01
fructose		1	0.59	0.50	0.70	0.50	0.01
arabitol			1	0.92	0.14	0.37	0.02
mannitol				1	0.10	0.44	0.02
sucrose					1	0.34	0.01
trehalose						1	0.01
Alcanes							1

Tableau 4 : Coefficient de corrélation de Pearson (R²) entre les différents traceurs de l'aérosol biogénique primaire : monosaccharides, disaccharides, alcool de sucres et alcanes biogéniques.

4.3. AOS biogénique

Les résultats CMB associés aux mesures de ¹⁴C ont mis en évidence la part prépondérante de la fraction biogénique secondaire à Marseille, estimée à environ 66 % de l'OC (estimation haute, cf section 4.1.2). Il est important de garder à l'esprit que l'approche CMB traite la fraction secondaire (AOS) comme un apport de carbone, indépendamment de la nature chimique des composés organiques et de leur devenir en phase particulaire (à partir du moment où le nombre d'atome de carbone demeure constant).

Une autre approche d'estimation, testée très récemment, consiste à estimer la contribution de l'aérosol secondaire d'un précurseur donné à partir de ses produits d'oxydation et de rendements de formation calculés en chambre de simulation (Kourchev et al., 2008; Lewandowski et al., 2008 et références incluses). Cette approche a été testée pour estimer l'AOS formé à partir de deux précurseurs biogéniques : l'isoprène et l' α -pinène. Les marqueurs de l'AOS issu de l'isoprène considérés ici sont les méthyl-tétrols et l'acide glycérique, et ceux de l'AOS issu de l' α -pinène sont les acides pinique et cis-pinonique. Par cette approche, la contribution de l'AOS issu de l'isoprène et de l' α -pinène est estimée, en moyenne, à 1% et 4% de l'OM, respectivement. Ces estimations sont très faibles par rapport à la masse totale de l'AOS biogénique observée et se révèle donc insatisfaisantes. Toutefois, cette approche ne considère que 2 précurseurs parmi tous les terpènes et les sesquiterpènes ; elle ne reflète donc pas la totalité de l'AOS biogénique, même si les deux précurseurs sélectionnés comptent parmi les plus efficaces pourvoyeurs d'AOS (particulièrement l' α -pinène).

D'un point de vue plus fondamental cette approche ne considère que des produits d'oxydation de première génération. Elle néglige donc, de fait, la réactivité hétérogène ou en phase homogène particulaire (processus classiquement dénommé par le terme générique de vieillissement) de ces produits d'oxydation de première génération. Ces produits peuvent, en effet, être à leur tour impliqués dans des réactions comme notamment des réactions d'estérification par l'acide sulfurique pour former des composés de type organosulfates (Surratt et al., 2008) ; réactions potentiellement significatives dans un environnement tel que celui de Marseille où l'aérosol présente un caractère acide marqué (ce que montrent les résultats obtenus par AMS).

La figure 13 présente l'évolution temporelle au cours de la période de mesure du signal total correspondant aux organosulfates (voir annexe V, pour plus de détails sur l'analyse fonctionnelle). Cette évolution est mis en parallèle avec la fraction non attribuée par CMB de l'OC (proxy de l'apport de carbone par formation de l'AOS). La forte covariation observée semble confirmer

l'importance des processus de vieillissement en phase particulaire des produits d'oxydation des COV. Ainsi, l'utilisation des seuls produits d'oxydation de première génération pour estimer la quantité d'AOS n'apparaît pas comme une approche pertinente.

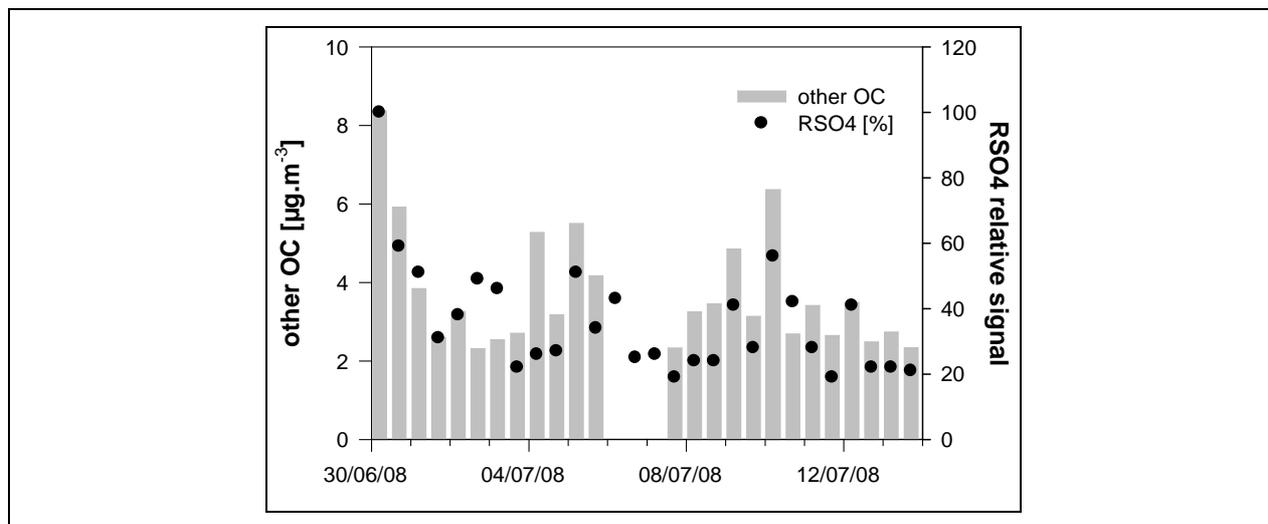


Figure 13 : Evolutions comparées de la fraction non attribuée par le CMB et du signal total correspondant aux organo-sulfates (unité arbitraire)

Concernant l'AOS anthropique, il est encore excessivement délicat de proposer des méthodologies d'estimation basées sur des marqueurs organiques, principalement par manque de marqueurs secondaires anthropiques univoques et quantifiables en milieu ambiant. Un travail approfondi d'analyse des données analytiques est en cours. Il sort du cadre strict de ce rapport mais sera présenté dans El Haddad et al (2010b).

5. Approche complémentaire de type ratio-ratio

L'approche ratio-ratio est un outil diagnostique utilisé pour visualiser et mieux appréhender des situations complexes (multi-facteurs) rencontrées habituellement dans l'atmosphère ambiante, dont le mélange de sources ou le vieillissement au sein de l'aérosol lors de son transport. L'approche ratio-ratio consiste à rapporter deux traceurs normalisés par un troisième, l'un en fonction de l'autre. Les 3 traceurs choisis pour diagnostiquer un processus donné doivent partager des sources communes, comme dans l'exemple présenté figure 14 où les 2 hopanes et le carbone élémentaire proviennent majoritairement des émissions véhiculaires. Le rapport entre les traceurs étant normalement caractéristique de la source considérée, sur la courbe ratio-ratio, une source se présente comme un point (ex : le point noir sur la figure 14 qui présente les rapports mesurés dans un tunnel de Marseille (El Haddad et al., 2009)). Dans le cas où les traceurs examinés sont dominés par la source considérée, les points représentant les données observées sur le site récepteur sont regroupés autour du point représentant la source dominante.

Dans l'exemple ci-dessous, un déficit des 2 hopanes par rapport à EC est observé dans les deux cas de Marseille (figure 14 a, b et c) et Grenoble (figure 14d). Ce déficit peut s'expliquer soit par le mélange de la source véhiculaire avec une autre source émettant de l'EC mais pas d'hopanes, soit par la dégradation des hopanes (l'EC étant inerte).

Afin de distinguer entre ces deux hypothèses, il est nécessaire d'introduire un troisième paramètre. A Marseille, la principale interrogation réside dans la capacité des sources industrielles à modifier significativement la signature chimique en hopanes et EC. Les HAP (fortement émis par les activités industrielles, cf section 4.1.1.) ont donc été introduits en tant de troisième paramètre (figure 14-a). Les fortes concentrations en HAP correspondent à des points pour lesquels la

signature chimique en EC et hopanes n'est pas modifiée par rapport à celle relatives aux émissions véhiculaires. En revanche, le déficit en hopanes est observé pour les masses d'air plus âgées (figure 14-bet c), caractérisées par de fortes concentrations en sulfates et en ozone, suggérant une dégradation des hopanes par les oxydants atmosphériques. Cette réactivité partielle des hopanes, qui n'avait pas encore été mise aussi clairement en évidence, entraîne une sous estimation de la source véhiculaire. Cette sous estimation ne peut être quantifiée, à l'heure actuelle, mais doit être gardée à l'esprit pour l'exploitation des données issues du CMB, particulièrement quand la contribution des sulfates à la masse des particules est élevée.

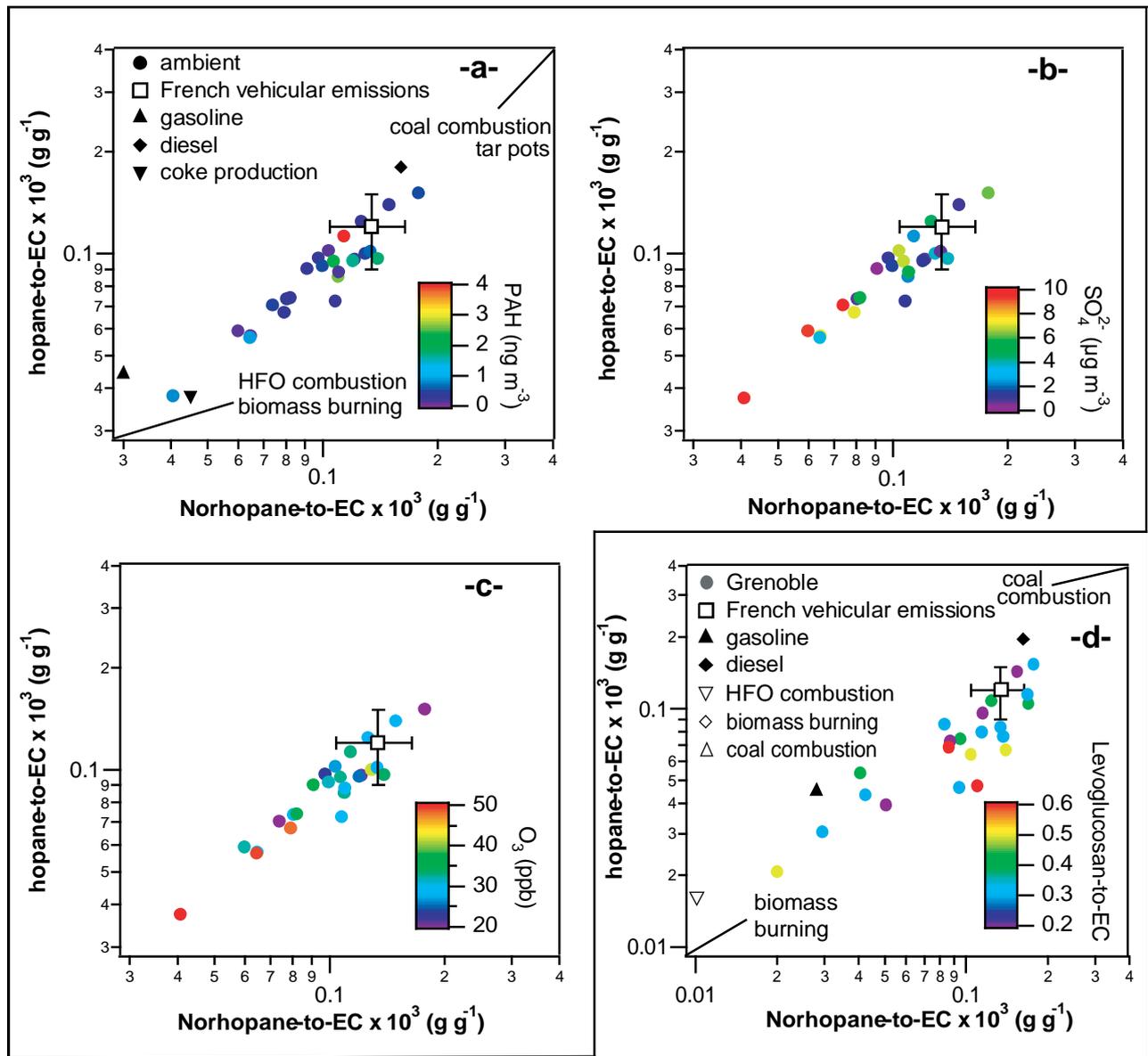


Figure 14 : Hopane/EC en fonction de norhopane/EC pour le cas de Marseille (a, b, c) et de Grenoble (d).

Inversement, à Grenoble, le déficit relatif en hopanes par rapport à l'EC observé est principalement expliqué par l'ajout d'une ou plusieurs sources significatives d'EC : la combustion de biomasse et ou la combustion de fuel lourd, bien que cette source n'ait pu être estimée par le CMB.

B - Mesures AMS et estimation des sources par déconvolution PMF

1 - Principe

Un spectromètre à aérosols de type Aerodyne c-TOF, dont le mode opérationnel est décrit par Drewnick et al. (2005), a été déployé pendant les deux campagnes FORMES. L'AMS est un instrument de spectrométrie de masse qui permet l'analyse chimique et granulométrique des aérosols en temps réel. Brièvement, les aérosols sont collectés à travers un orifice critique (de 100 μm de diamètre) avec un débit de $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, avant d'être collimatés dans le vide par un jeu de lentilles aérodynamiques. Après cet échantillonnage et la focalisation, les particules entrent dans la zone où leur taille est déterminée. Cette zone correspond à un tube à temps de vol maintenu à basse pression (typiquement 10^{-5} torr) qui utilise le fait que chaque particule a atteint une vitesse qui dépend de sa taille. Ainsi, en déterminant simplement le temps que mettent les particules à franchir ce tube, il devient possible de déterminer la distribution en taille de l'échantillon initial. Bien entendu, il s'agit de la taille aérodynamique sous vide, pouvant être spécifique à l'instrument, comme cela est usuel pour ce type de mesure. Afin d'effectuer cette mesure de temps de vol, le jet particulaire est échantillonné à une fréquence donnée par un « chopper » synchronisé avec la détection en masse donnant l'instant initial d'entrée dans le tube à temps de vol. Cela est suivi d'une analyse synchrone en masse permettant de mesurer le temps, donc la vitesse des particules et donc leur distribution en taille.

La composition chimique des particules est obtenue grâce à l'emploi d'un spectromètre de masse. Pour cela, le jet particulaire est focalisé sur une plaque chauffée (à environ 600°C) permettant de vaporiser la fraction non réfractaire des aérosols, qui est ensuite ionisée puis analysée en masse (par temps de vol) entre 4 et 301 m/z. Cette analyse permet de détailler la composition chimique des aérosols non réfractaires des PM_{10} (NR- PM_{10}) sur un pas de temps de quelques minutes. L'AMS est très sensible à la fraction organique des aérosols avec une limite de détection de quelques dizaines de ng m^{-3} . Pour plus de détails, le lecteur est renvoyé aux articles donnés en bibliographie.

2 - Résultats

2.1 - Cas de Grenoble

Une première étape importante est la validation des mesures expérimentales. Dans ce cas précis, celle-ci peut être faite en intercomparant les données AMS, aethalomètre et SMPS. En effet, avec un minimum de simplification, les teneurs mesurées en PM_{10} doivent coïncider avec la somme des fractions non-réfractaire (NR- PM_{10} mesuré par l'AMS) et réfractaire (mesuré par l'aethalomètre). Par ailleurs, ces mesures en masse peuvent être comparées à celles volumiques faites par SMPS moyennant quelques hypothèses classiques quant à la densité des particules. Cette comparaison, dans le cas de la campagne à Grenoble, aboutit un facteur de corrélation satisfaisant de $r^2 = 0.91$.

Toute la richesse des jeux de données obtenus par ces techniques est illustrée par la Figure 15 présentant la variation temporelle des composants majeurs de l'aérosol à Grenoble, à savoir la fraction organique, les ions nitrate, sulfate et ammonium ainsi que la fraction réfractaire $\text{BC}_{\text{PM}_{10}}$ (la fraction $\text{BC}_{\text{PM}_{2.5}}$ est mesurée par aethalomètre et la fraction PM_{10} recalculée grâce aux comparaisons avec les mesures par impacteur (mesures des fractions EC et OC, cf figure 16). Lors de cette campagne, les moyennes horaires en PM_{10} ont varié entre $\sim 1 \mu\text{g m}^{-3}$ et $\sim 40 \mu\text{g m}^{-3}$ (en particulier, des pics ont été observés lors des périodes d'inversions hivernales). Il est intéressant de noter que la fraction carbonée de l'aérosol domine assez largement la composition des aérosols puisque les fractions organiques et $\text{BC}_{\text{PM}_{10}}$ représentent respectivement 47 % et 16 % de la somme des éléments analysés.

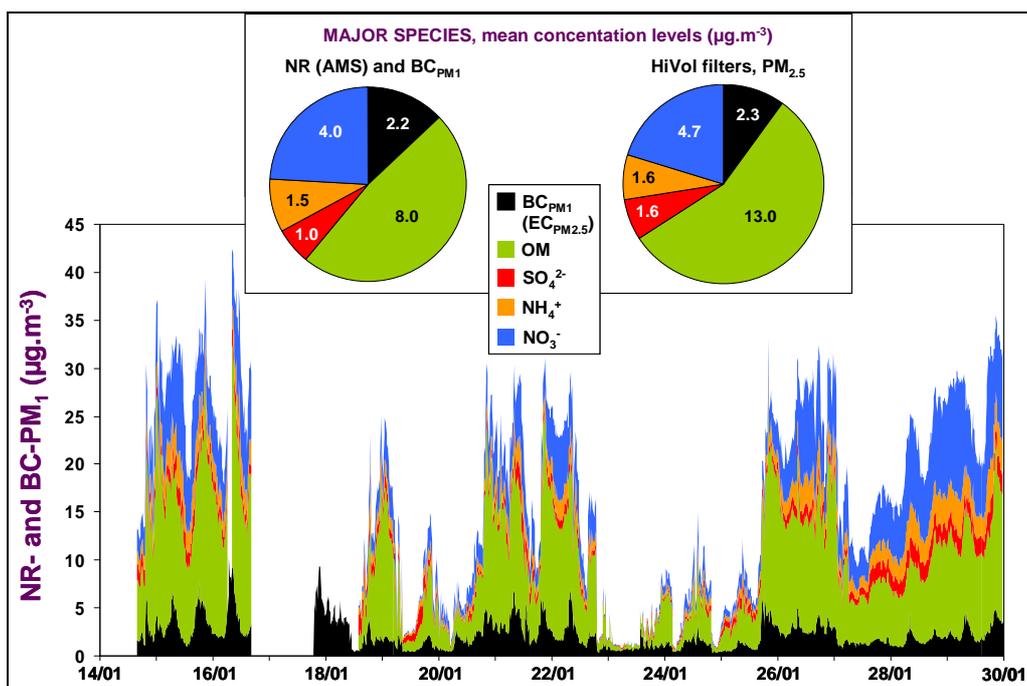


Figure 15: Evolution temporelle et moyenne des teneurs des éléments majeurs des aérosols à Grenoble.

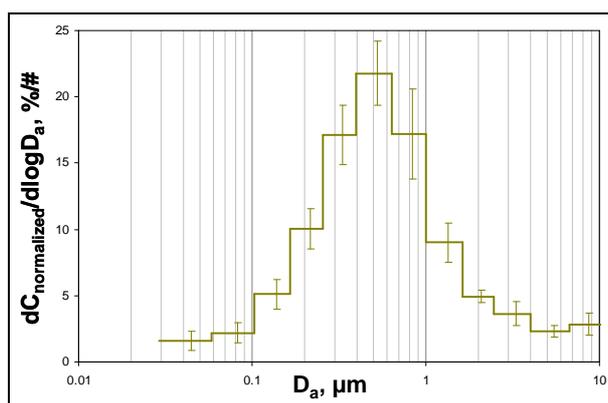


Figure 16 : Distribution en taille moyenne sur l'ensemble de la campagne de l'OC mesurée journalièrement avec des impacteurs 13 étages

Un autre aspect intéressant réside dans la comparaison des données AMS et celles obtenues par les analyses de filtres qui indiquent que 82 % du carbone organique des PM_{2.5} est finalement présent dans la fraction PM₁ de la matière particulaire analysée (figure 16). Une présence aussi marquée de composés organiques dans la fraction fine des aérosols est indicative de produits chimiques relativement oxydés issus de processus secondaires ou de feux de biomasse (Turpin et Lim, 2001 ; Aiken et al., 2008). Cette dernière hypothèse est par ailleurs validée par les concentrations conséquentes de lévoglucosan, marqueurs de la combustion de biomasse, observées durant la campagne (en moyenne ~0.8 µg m⁻³) (cf section II-A-3 ci dessus).

Une analyse plus fine des constituants des aérosols (et donc de leurs sources) peut être obtenue au travers d'une analyse statistique des spectres de masses de type PMF (Positive Matrix Factorization), telle que décrite par Zhang et al. (2005), rendue aisée par l'emploi du logiciel (PET) fonctionnant sous Igor Pro (Wavemetrics Inc.) (Paatero et Tapper, 1994 ; Lanz et al., 2007 ; Ulbrich et al., 2009). En quelques mots, les spectres de masse AMS créent une matrice pouvant s'écrire comme une combinaison linéaire d'un certain de nombre de spectres de masse référents (ou *factor* en anglais).

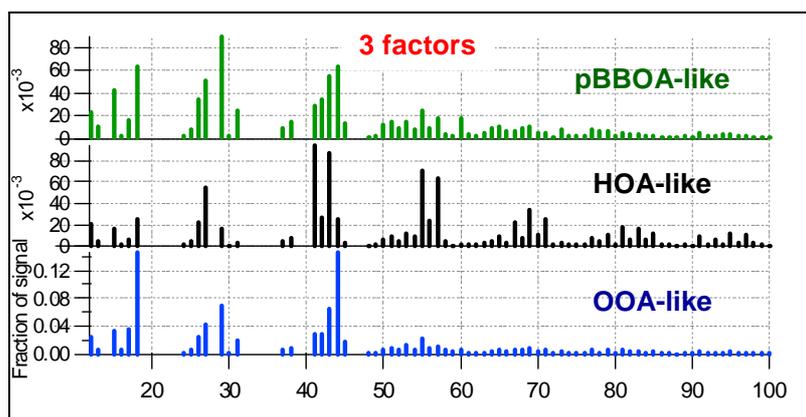


Figure 17 : Déconvolution PMF des spectres de masses de la campagne à Grenoble.

La figure 17 présente la déconvolution de type PMF de la campagne de Grenoble où une analyse en trois composants permet de reconstruire 99 % de la fraction organique mesurée tout en obtenant 3 spectres référents connus, à savoir OOA (*Oxygenated Organic Aerosols*), HOA (*Hydrocarbon-like Organic Aerosols*) et pBBOA (*primary Biomass Burning Organic Aerosols*) (<http://cires.colorado.edu/jimenez-group/AMSsd>, et tableau 5).

	HOA	pBBOA	OOA
Mean contributions to OA	10%	38%	50%
Correlations with reference mass spectra (r²)			
HOA (Lanz et al., 2008)	0.80	0.17	0.07
Diesel bus exhaust (Canagartna et al., 2004)	0.84	0.34	0.44
pBBOA (Lanz et al., 2008)	0.43	0.93	0.57
Levoglucosan (Schneider et al., 2006)	0.25	0.83	0.43
Wood smoke (Weimer et al., 2008), flaming	0.60	0.92	0.69
Wood smoke (Weimer et al., 2008), smoldering	0.20	0.52	0.95
OOA (Lanz et al., 2008)	0.30	0.71	0.99
Fulvic acid (Alfarra et al., 2004)	0.15	0.41	0.91
Correlations with “external” datasets (r²)			
NO _x (15min. averages)	0.69	0.46	0.21
BC (15min. averages)	0.73	0.48	0.27
Levoglucosan (12-hour averages)	0.45	0.89	0.19
{NO ₃ ⁻ +NH ₄ ⁺ +SO ₄ ²⁻ } (15min. averages)	0.06	0.09	0.84

Tableau 5 : Contributions moyennes de chaque spectre référant PMF pour la campagne de Grenoble, et coefficient de corrélation avec des spectres de masses de référence.

Ainsi, la meilleure solution obtenue par ce traitement statistique indique une contribution moyenne sur l'ensemble de la période de 10 %, 38 % et 50 %, respectivement, des constituants HOA, pBBOA et OOA (cf. Tableau 5). Cette dernière fraction est clairement dominante comme cela a été fréquemment observée (Zhang et al., 2007), suggérant l'importance des aérosols organiques secondaires Cette hypothèse est par ailleurs confortée par la corrélation entre OOA et différents éléments inorganiques secondaires (Tableau 5 et Figure 18). Le facteur OOA peut néanmoins inclure une fraction non négligeable de particules issues de la combustion du bois (Weimer et al., 2008).

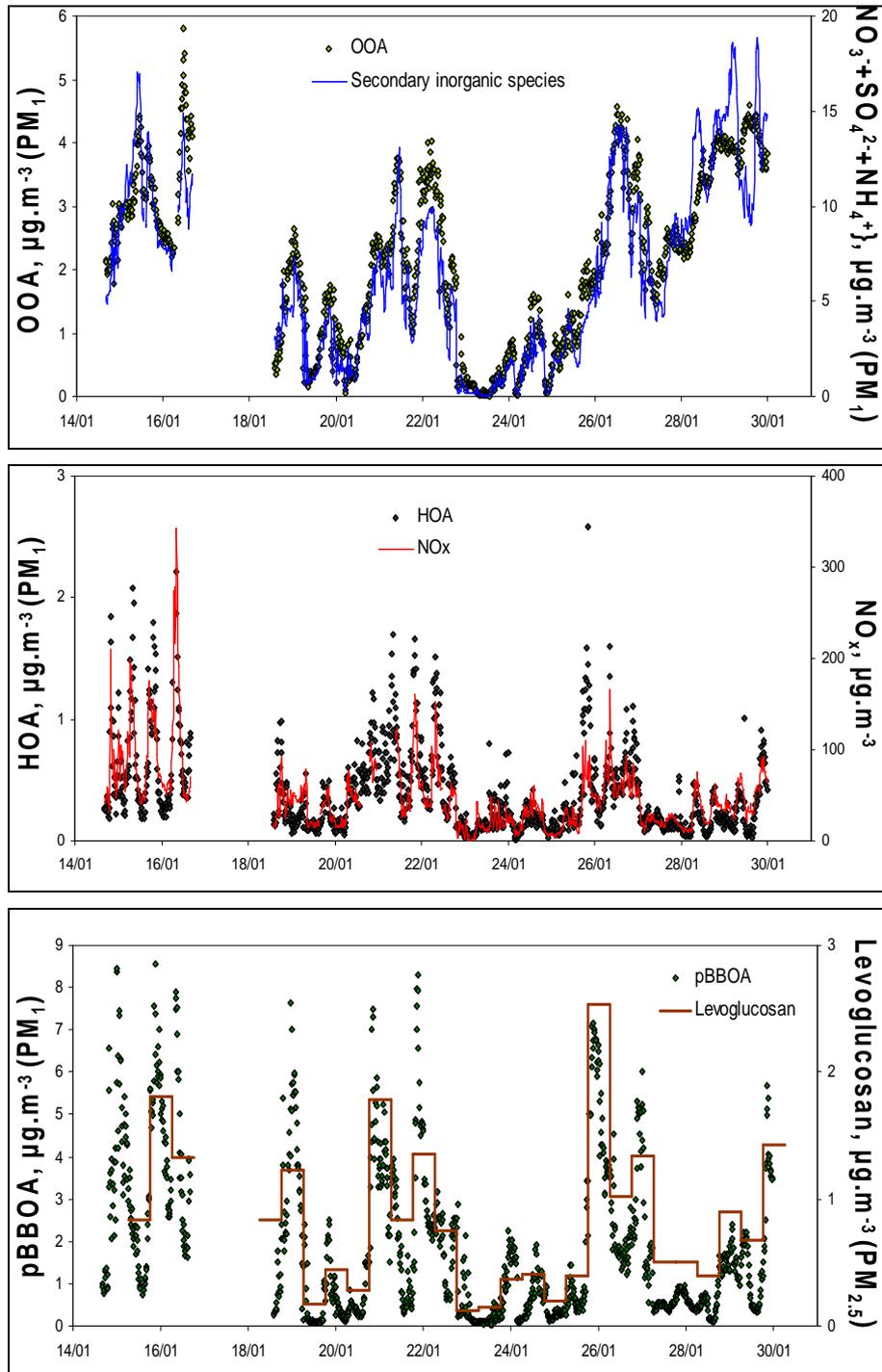


Figure 18 : Evolutions temporelles des éléments PMF avec quelques traceurs (NO_x , éléments inorganiques secondaires, lévoglucosan pour HOA, OOA et pBBOA respectivement).

L'élément pBBOA (fraction primaire liée aux feux de bois) est fort logiquement hautement corrélé avec les mesures du traceur lévoglucosan et représente la fraction principale de la fraction organique primaire avec un rapport pBBOA/HOA proche de 5 (Tableau 5 et Figure 18).

Les variations temporelles moyennes journalières sur la période de campagne pour chaque composant de la fraction organique analysée sont illustrées par la figure 18, qui démontre la présence d'un comportement diurne très marqué, en particulier pour HOA et pBBOA. En effet, les

maxima de la fraction de la fraction HOA correspondent aux pics de trafic (matin et fin d'après-midi), tandis que la fraction pBBOA est observée entre 21:00 et 02:00.

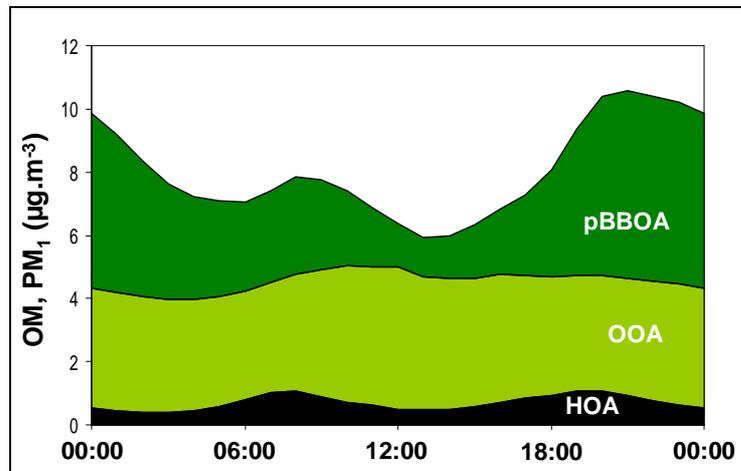


Figure 19 : Evolution journalière moyenne de chaque constituant de la fraction organique avec les analyses AMS/PMF.

2.2 Cas de Marseille

En ce qui concerne la campagne estivale de Marseille, les évolutions temporelles des constituants de la fraction PM_1 sont données ci-dessous (figure 20).

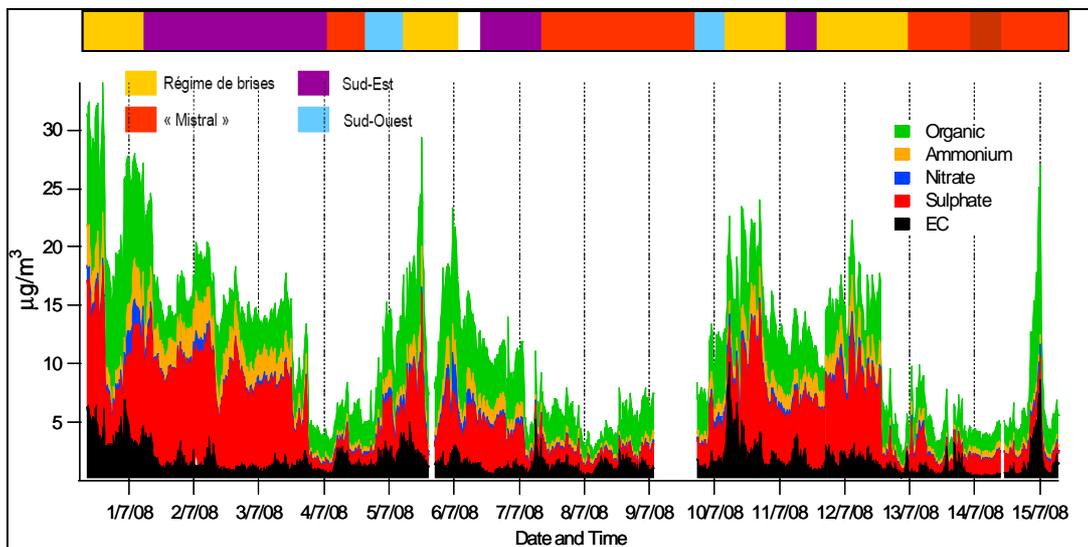


Figure 20 : Composition et variabilité de la fraction PM_1 à Marseille.

Durant toute la campagne, il apparaît que cette fraction fine des aérosols est dominée par le sulfate d'ammonium et la fraction carbonée (EC et OM). Certainement du fait de la température moyenne élevée (proche de $25^{\circ}C$), la contribution des ions nitrates, chlorure et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) est relativement limitée, bien que certains épisodes de pollution aux HAP aient été détectés (voir ci-dessous). Par ailleurs, la teneur en PM_1 est intimement liée à l'origine des masses d'air analysées. En particulier, des pics de concentrations de l'ordre de $20-33 \mu g m^{-3}$ ont été observés pour des vents d'ouest, provenant de la zone industrielle de l'étang de Berre.

Comme pour la campagne de Grenoble, dans le cas de Marseille, l'intercomparaison des données entre les mesures AMS est relativement favorable, confortant la qualité du déploiement expérimental (cf figure 21). De plus, en comparant, les mesures en masse (donc issues de l'AMS et de l'aethalomètre) à celles issues d'un SMPS (permettant une mesure en volume), il est possible de déterminer la densité moyenne des particules (comme cela est illustré par la figure 22). Dans le cas de Marseille, une densité de $1,53 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a été déterminée.

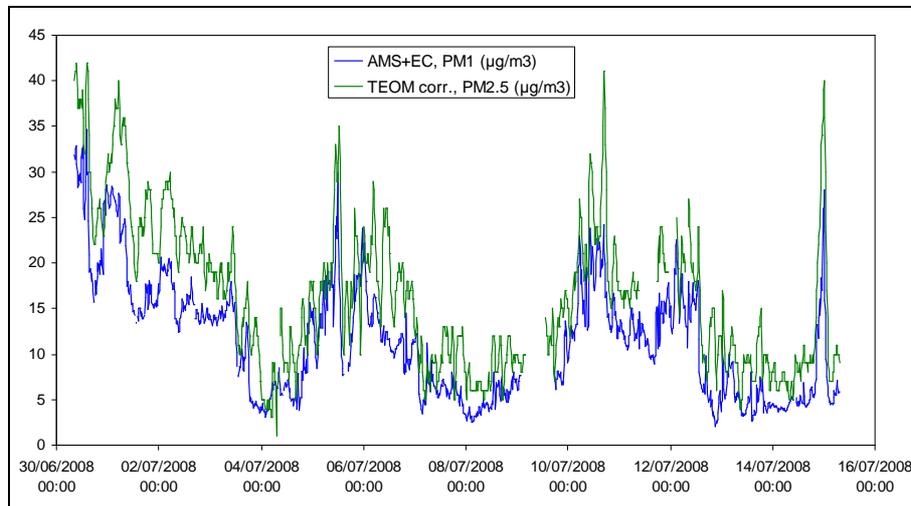


Figure 21: Comparaison des mesures AMS et TEOM.

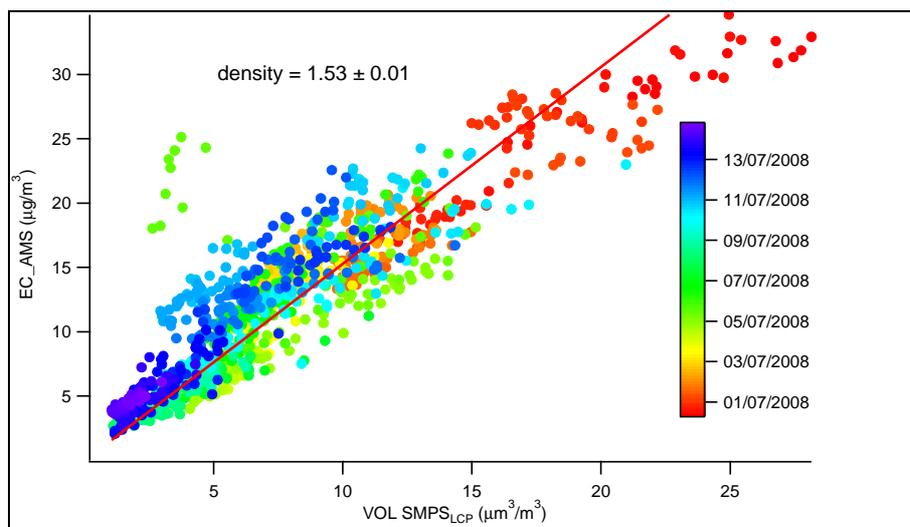


Figure 22 : Corrélation entre mesures massiques et volumiques pour la détermination de la densité des aérosols.

Une autre comparaison possible est obtenue en comparant les mesures AMS et l'analyse faite sur les filtres HVS (intégrant 12 hr de pompage) (cf figure 23) L'accord pour les ions sulfate est excellent, indiquant que ceux-ci sont certainement compris en totalité dans la fraction PM1. Cet accord est cependant moins bon pour les ions nitrate pouvant faire l'objet d'un artéfact positif par les mesures sur filtre. Finalement, la figure 24 illustre la corrélation entre les mesures AMS et off line par impacteur 13 étages pour la fraction organique contenue dans les PM1. La pente de 1,67 est une indication du degré de fonctionnalisation chimique de cette fraction organique, et peut être reliée à la teneur en atomes d'oxygène. Dans ce cas précis, cette valeur est relativement élevée, indication d'une fraction organique assez oxydée.

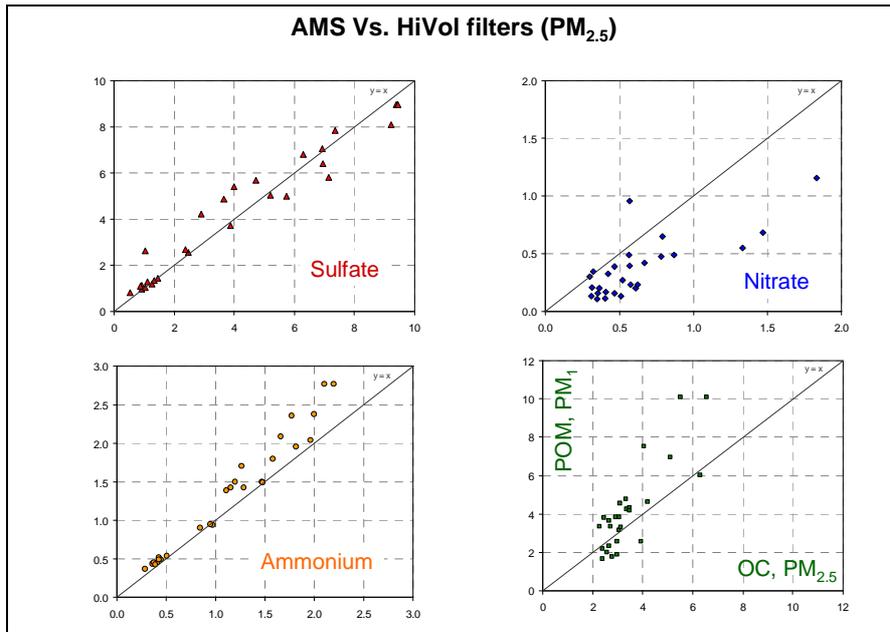


Figure 23: Mesure AMS en fonction des analyses par filtre.

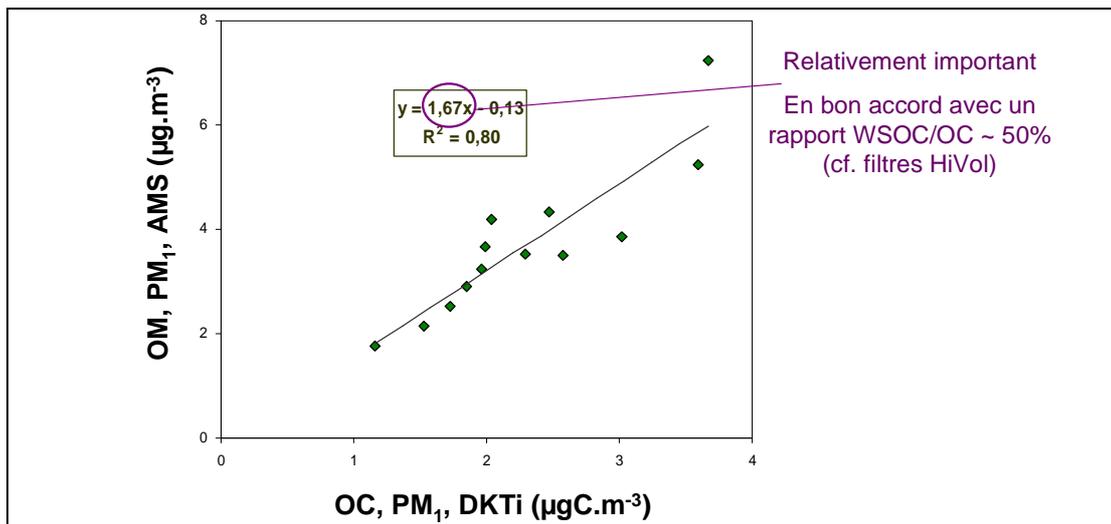


Figure 24 : Comparaison des mesures AMS et filtre pour la fraction organique

Comme dans le cas de Grenoble, l'approche PMF a été utilisée, aboutissant cette fois à une description des spectres de masses en quatre facteurs distincts (cf figure 25), dont un hautement corrélé aux HAP observés durant certains épisodes particuliers (cf figures 26 et 27). L'apparition de fortes teneurs en HAP n'est pas corrélée aux émissions du trafic mais semble provenir de la zone industrielle de l'étang de Berre. C'est la présence de ces pics qui a conduit à une analyse en quatre facteurs (HOA, LV-OOA, SV-OOA et un 4^{ème} facteur de nature chimique indéterminée) donc la composition chimique est montrée dans les spectres de masses de la figure 25.

La fraction HOA est primaire et issue du trafic routier, elle est parfaitement corrélée à la teneur en NOx (un autre indicateur de la combustion interne). Le second facteur est SV-OOA ou OOA-2, qui correspond à une fraction organique semi-volatile. Celle-ci croît en importance la nuit (donc lorsque la température décroît). La fraction LV-OOA est plus oxydée, avec moins de volatilité, est fortement secondaire de nature. La fraction secondaire (LV-OOA et SV-OOA) représente, donc, à Marseille 80% de la masse organique totale (OM) de la fraction PM1.

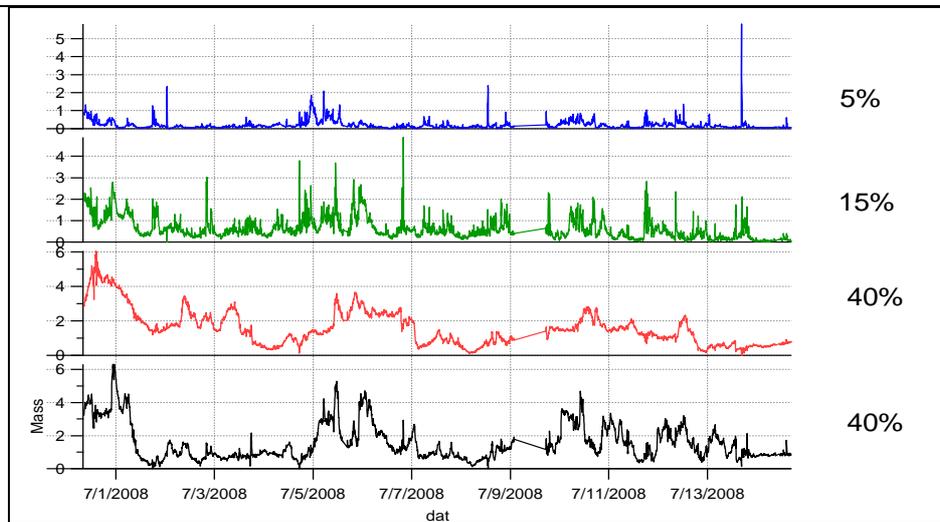
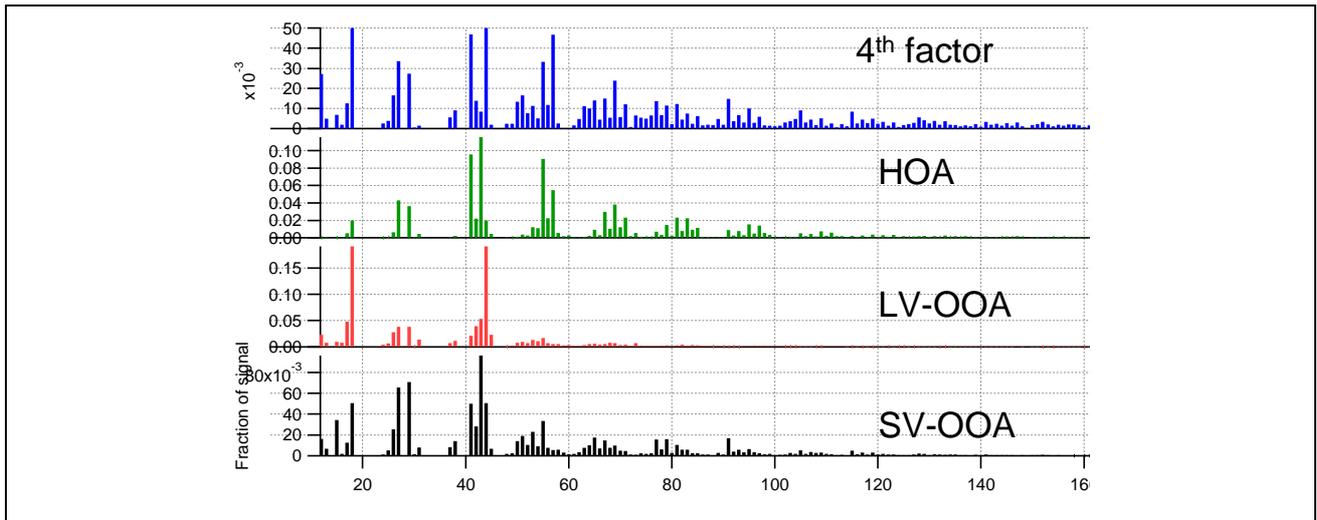


Figure 25 : Facteurs PMF et leur contribution relative à la fraction organique PM₁.

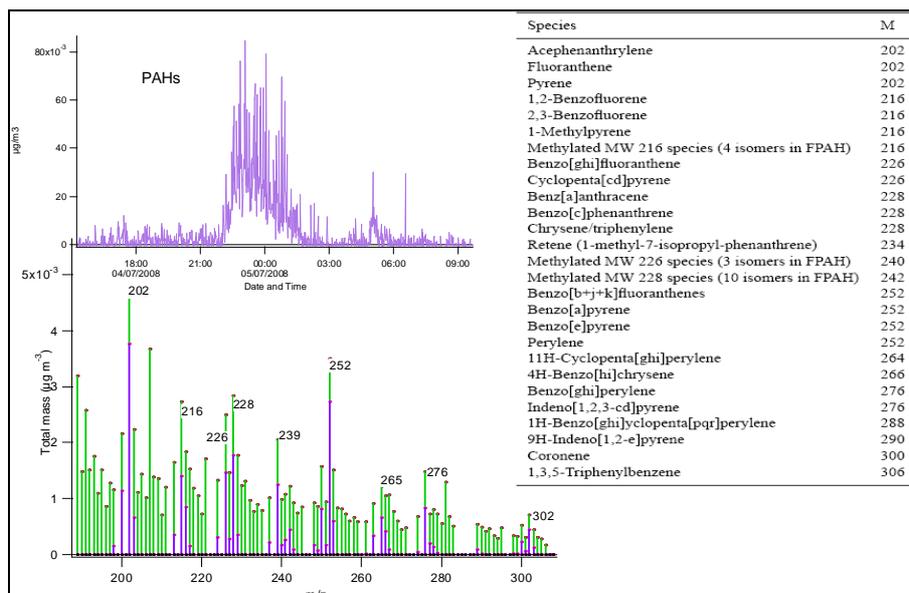


Figure 26 : Illustration de pics de pollution en HAP et identification des pics associés (nuit du 4 au 5 Juillet).

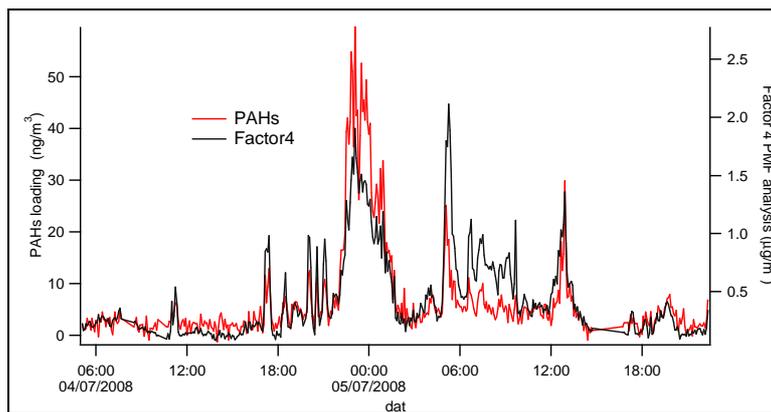


Figure 27 : Evolution temporelle d'un pic de pollution en HAP (nuit du 4 au 5 Juillet) et du 4eme facteur (analyse PMF).

C - Estimation des sources par aethalomètre : cas de Grenoble

1 - Principe

Les propriétés absorbantes des aérosols ont été étudiées au cours de la **campagne de Grenoble** à partir de mesures par aethalomètre (Magee Scientific, modèle AE-31) avec une coupure d'entrée à $2,5\mu\text{m}$ et permettant une mesure d'atténuation pour 7 longueurs d'ondes différentes (à savoir 370, 470, 520, 590, 660, 880 et 950 nm). Brièvement, l'aethalomètre procède à l'échantillonnage de l'aérosol sur un ruban en fibre de quartz, puis une mesure de l'atténuation de l'énergie lumineuse provoquée par les particules collectées est effectuée sur un pas de temps régulier (toutes les 5min). Cette mesure sur filtre est sujette à différents artefacts qui sont pris en compte ici selon la méthode corrective décrite par Weingartner et al. (2003).

En se basant sur les propriétés d'absorption des aérosols et particulier du carbone suie (BC), l'aethalomètre est classiquement utilisé pour estimer les concentrations de BC (Hansen et al., 1983). Cependant, différents travaux ont récemment montrés que certaines fractions de la matière organique sont également susceptibles d'absorber le rayonnement lumineux autour de 400nm (Kirchstetter et al., 2004). Ainsi, il est proposé que l'emploi d'un aethalomètre multi longueurs d'onde puisse notamment permettre la détection de particules issues de feux de biomasse (Jeong et al., 2004 ; Sandradewi et al., 2008a) ainsi que l'estimation de différentes sources de matière carbonée (Sandradewi et al., 2008b ; Favez et al., 2009).

Cette méthode basée sur les propriétés optiques s'applique essentiellement aux aérosols de combustion en permettant de différencier les sources émettant du « brown carbon » (aérosol organique absorbant la lumière dans le proche UV) et les sources n'en émettant pas. Dans le cas précis de Grenoble, cette méthode a donc permis de séparer la source combustion de bois de la source véhiculaire. Compte tenu de son principe même, il est assez peu probable qu'elle puisse être développée pour discriminer d'autres sources, telles que les AOS ou les bio-aérosols par exemple. Par ailleurs, cette méthode demeure aujourd'hui assez peu précise, du fait notamment des artefacts de mesure liés à l'échantillonnage sur filtre et des connaissances encore limitées des propriétés optiques des aérosols carbonés. L'optimisation de ce type de méthode d'estimation des sources est à l'étude dans différents laboratoires de recherche internationaux. Pour plus de détails, le lecteur est renvoyé à l'article détaillant la méthodologie employée (Favez et al., 2010).

2 - Résultats

La déconvolution des propriétés optiques de la fraction organique totale a permis d'estimer les contributions relatives de ces principales sources. Cette approche montre que la combustion

d'énergie fossile (OM_{ff}), de bois (OM_{wb}) et sources non liée à la combustion (OM_{other}) représentent respectivement 13 %, 60 % et 28 % de la matière organique totale, en moyenne sur l'ensemble de la période de mesure. Une forte variation diurne est observée (figure 28), très similaire à celle mise en évidence par les résultats AMS - PMF (cf section III-B-2). Clairement, là encore, la source principale identifiée est liée à la combustion du bois, conclusion validée par l'intercomparaison avec les mesures de lévoglucosan (cf. Figure 29).

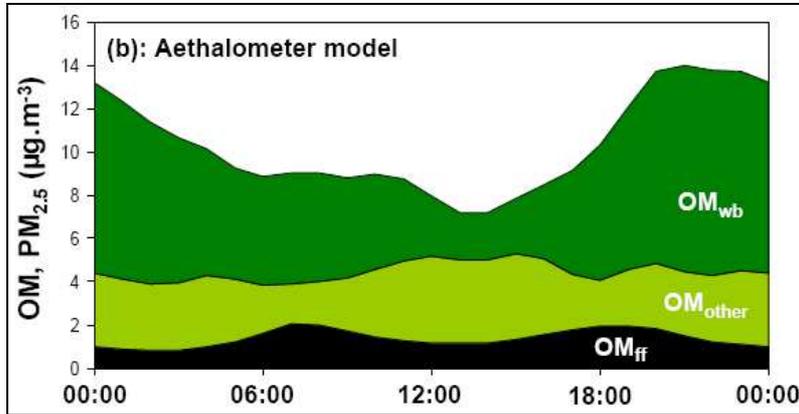


Figure 28 : Evolution journalière moyenne de chaque constituant de la fraction organique avec les analyses par aethalomètre.

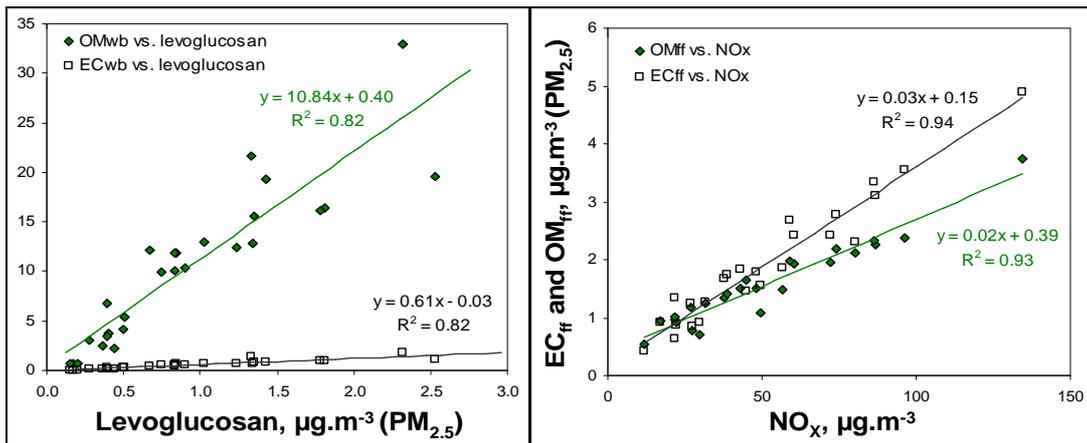


Figure 29 : Comparaison des mesures par l'aethalomètre et de traceurs (lévoglucosan et NO_x).

D - Approche de la fraction secondaire par des mesures physiques : VHT-DMA

A Marseille comme à Grenoble, l'aérosol se trouve sous forme de mélange externe, comme le témoigne la présence simultanée de deux facteurs de croissance hygroscopiques (HGF) distincts (figure 30 pour le cas de Marseille). Les HGF mesurés sont en adéquation avec les HGF mesurés dans d'autres zones urbaines, puisque l'on y trouve toujours un mélange externe entre un aérosol hydrophobe de HGF de 1.05-1.1 et un aérosol moyennement hygroscopique de HGF fréquemment proche de 1.3-1.4 (Tschiersch et al., 1997 ; Chen et al., 2003 ; Massling et al., 2005 ; Ferron et al., 2005 ; Massling et al., 2009).

En partant de la chimie mesurée par AMS, on peut à l'aide d'hypothèses de composition chimique respective de chacun des modes de croissance hygroscopique, calculer le HGF attendu. Ces HGF théoriques sont en accord avec les HGF mesurés lorsque le premier mode, hydrophobe,

- la fraction hydrophobe (contribution locale) est plus importante la nuit que le jour. Ceci est à lier à la circulation de brise de terre la nuit, en opposition à la circulation de brise de mer le jour,
- la fraction hydrophobe (contribution locale) est plus importante dans les masses d'air continentales que dans les masses d'air méditerranéennes.

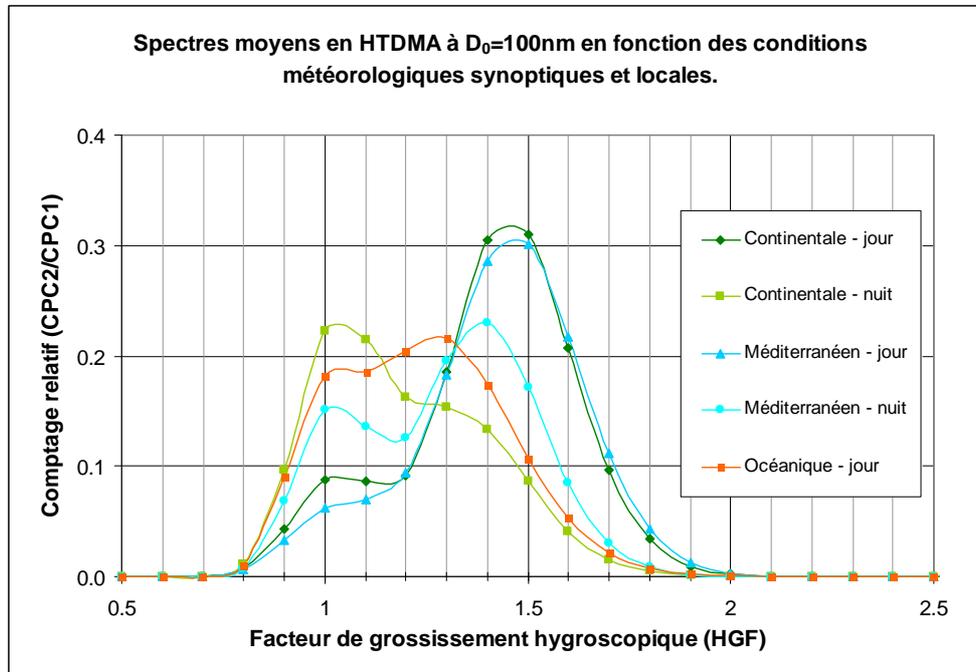


Figure 31 : Spectre moyen en hygroscopicité en fonction des différentes conditions météorologiques à $D_0 = 100\text{nm}$.

En volatilité, deux modes sont également observés, confirmant l'état de mélange externe de l'aérosol (cf tableau 7). Le premier mode est légèrement volatil (VGF1 moyen = 0.91 à $D_0 = 100$ et 0.82 à $D_0 = 25\text{nm}$) et le second est réfractaire (VGF2 moyen = 0.99 à $D_0 = 100$ et 0.93 à $D_0 = 25\text{nm}$). La fraction en nombre du mode légèrement volatil est en moyenne majoritaire, comparée à celle du mode réfractaire. Le mode réfractaire est observé principalement dans les masses d'air océaniques.

A Grenoble, les mesures du comportement thermique (fraction en nombre du mode réfractaire plus importante) et hygroscopique (facteurs de grossissement du mode hydrophile plus faibles) semblent indiquer un impact plus important des sources locales d'aérosol (circulation automobile, industrie, chauffage domestique). Cette prédominance des sources locales s'explique par les conditions géographiques (vallée encaissée) et météorologique (présence de couches d'inversion, lessivage par les précipitations) qui ont limité le phénomène de mélange, de transport et de vieillissement de l'aérosol. Toutefois, cet impact n'est finalement pas très marquée compte tenu que l'on se trouve en hiver (couche limite plus basse concentrant les polluants locaux et plus de sources d'aérosols issus de chauffage domestique) et dans une vallée encastrée ayant tendance à concentrer les polluants d'avantage, un ensemble de facteurs qui devraient avoir tendance à augmenter largement la contribution du mode hydrophobe. A l'inverse de Marseille, la contribution du mode hydrophobe au mode accumulation est plus élevée le jour que la nuit. On peut évoquer la possibilité d'un impact plus grand de la source véhiculaire en journée, conduisant à cet apport de particules plus hydrophobes. Cette analyse est à modérer vu la courte période d'échantillonnage disponible pendant la campagne de Grenoble (avaries instrumentales et météorologiques).

		Marseille (Eté 2008)			Grenoble (Hiver 2009)		
		GF1	FN1	GF2	GF1	FN1	GF2
Volatilité à 100 nm	Moy.	0.91	97%	0.99	0.64	68%	0.97
	Jour	0.90	97%	1.00	0.67	66%	0.98
	Nuit	0.91	100%	-	0.62	74%	0.95
Volatilité à 25 nm	Moy.	0.82	75%	0.93	0.58	73%	0.96
	Jour	0.82	73%	0.93	0.59	62%	0.94
	Nuit	0.81	78%	0.94	0.60	89%	0.99
Hygroscopicité à 100 nm	Moy.	1.05	38%	1.45	1.06	32%	1.38
	Jour	1.06	27%	1.45	1.08	38%	1.46
	Nuit	1.06	37%	1.45	1.08	21%	1.42
Hygroscopicité à 25 nm	Moy.	1.05	63%	1.35	1.10	60%	1.27
	Jour	1.07	67%	1.37	1.11	59%	1.22
	Nuit	1.05	63%	1.35	1.12	46%	1.35

Tableau 7 : ensemble des résultats moyennés pour les campagnes de Marseille et Grenoble.

IV - Comparaison des méthodologies d'estimation des sources

A - Préambule

Les principales méthodologies d'estimations quantitatives des sources en site récepteur (CMB, AMS/PMF, ^{14}C , aethalomètre) ont été développées et appliquées dans le cadre de ce projet. Un tel exercice d'intercomparaison de méthodes n'a pour l'heure jamais été réalisé. Il est cependant délicat de se livrer à des comparaisons directes entre les méthodes, car, conceptuellement, leurs produits de sortie ne sont pas totalement équivalents. Schématiquement, les différences entre les deux principales approches, qui nous intéressent ici (CMB et AMS - PMF) peuvent être résumées ainsi.

La méthode AMS/PMF s'appuie sur les propriétés globales de l'aérosol rencontré sur le site récepteur. Les facteurs issus de la déconvolution PMF reflètent donc la composition chimique de l'ensemble de la matière organique particulaire présente dans l'air ambiant, c'est-à-dire éloigné des sources. Ainsi, la fraction oxygénée (LV-OOA, SV-OOA ou OOA, selon les environnements) se réfère à la fois à de l'AOS traditionnel (c'est-à-dire résultant de photochimie en phase gazeuse) et à la fois à la fraction émise de façon primaire mais qui a été oxydée pendant le transport atmosphérique. Cette dernière fraction peut être dénommée OPOA pour « Oxygenated Primary Organic Aerosol ». Par conséquent, les facteurs HOA ou pBBOA correspondent aux fractions primaires non oxydées pendant le transport atmosphérique. Une telle distinction entre fraction vieillie et non vieillie ne peut cependant pas être établie de façon aussi nette. Cette question fait à l'heure actuelle l'objet de discussions au sein de la communauté scientifique.

L'approche CMB, quant à elle, ne s'appuie pas, ou très peu, sur les propriétés globales de l'aérosol. Comme développé dans la section III-A-2-1, cette méthode est basée sur les hypothèses de conservation du carbone et des marqueurs de sources entre l'émission et le milieu récepteur.

Elle est par conséquent aveugle au vieillissement atmosphérique, et la fraction secondaire est directement assimilable à l'AOS traditionnel (traité par le CMB comme un apport de carbone). De la même façon, les estimations des sources primaires se réfèrent à la quantité totale injectée dans l'atmosphère et non seulement à la quantité qui n'a pas été modifiée chimiquement pendant le transport. Ainsi, la comparaison de ces deux principales méthodes est par conséquent un exercice très intéressant en termes de compréhension de l'aérosol et de son évolution dans l'atmosphère.

La méthode « aethalomètre » se place entre ces deux approches car elle s'appuie sur les propriétés globales de l'aérosol organique (propriétés optiques) mais a besoin, comme le CMB, de données de caractérisation des aérosols (coef. d'Angstrom et diverses constantes). Les concepts propres associés à cette approche sont complexes et nécessiteraient de longs développements. Enfin, l'approche ^{14}C est plus un élément de contrainte et de complément de l'approche CMB. Ses apports sont présentés dans les sections III-A-3 et III-A-4.

B - Cas de Grenoble

A Grenoble, 3 approches d'estimations des sources ont été comparées pour OM et 2 pour EC (l'AMS ne pouvant pas détecter EC) (cf figure 32). Globalement, un très bon accord entre les méthodes est observé. La principale différence réside dans l'estimation de la contribution de la combustion de biomasse, et par extension celle des sources autres que la combustion, entre les approches CMB (en très bon accord avec les mesures de ^{14}C et en bon accord avec la méthode aethalomètre), et l'approche AMS - PMF.

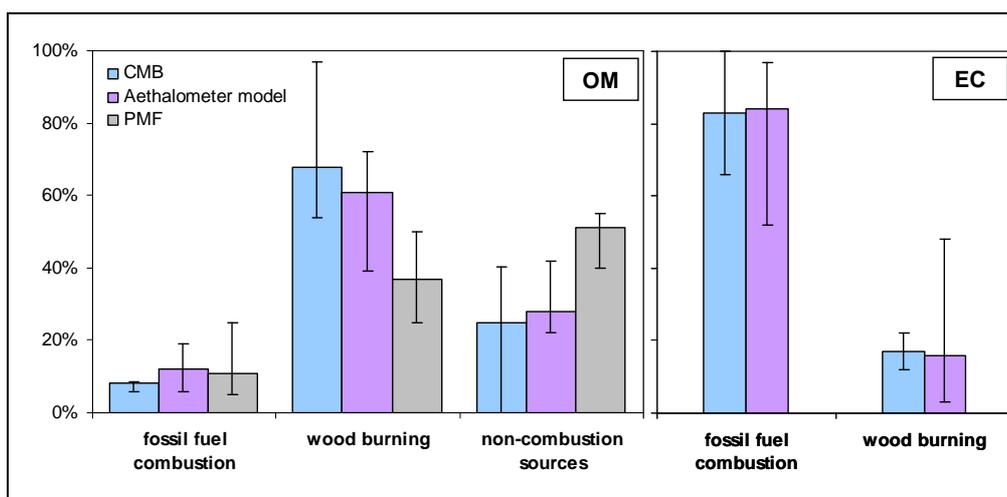


Figure 32 : Comparaisons des approches d'estimations des sources par les 3 approches : CMB, modèle Aethalomètre, et AMS/PMF.

Bien qu'il soit impossible de trancher en l'absence de méthodes absolues, plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour tenter de trouver une raison à ces différences.

- Le rôle des artefacts d'absorption de matériaux organiques sur les filtres de collectes : cette hypothèse n'est cependant pas très crédible, puisque le lévoglucosan, principal marqueur des combustions de biomasse est exclusivement présent en phase particulaire, et l'adsorption de SVOC entrainerait, au contraire, une sous estimation de cette source. De plus, nous observons un très bon accord entre OC mesuré sur filtre et l'OM mesuré par AMS en considérant le facteur OM-to-OC calculé pour Grenoble.
- une seconde hypothèse est liée aux différents diamètres de coupure utilisés pour ces approches (PM_{2.5} pour le CMB et l'aethalomètre, et PM₁ pour l'AMS). Cette hypothèse est soutenue par l'externalité de l'état de mélange de l'aérosol, mis en évidence par les

mesures VHT-DMA. Elle impliquerait qu'une fraction non négligeable de la fraction organique associée aux combustions de biomasse se situe dans la gamme 1-2.5 μm , alors que les autres sources seraient préférentiellement associées à des particules submicroniques. Cette hypothèse fait sens au regard de la littérature, mais ne peut être confirmée par les mesures réalisées par impacteur (distribution purement mono-modale, cf figure 16), ni par les mesures par SMPS.

- enfin, une dernière hypothèse est liée au vieillissement de la fraction organique, qui serait très rapide pour les aérosols émis par les combustions de bois. Ainsi, une fraction du carbone émis par la combustion de biomasse serait comptabilisée dans la fraction OOA (non-combustion sources) par l'approche AMS/PMF. Cette hypothèse fait également sens au regard de la littérature (Donahue et al., 2009).

Pour plus de détails, le lecteur est renvoyé à l'article détaillant la comparaison de ces différentes approches (Favez et al., 2010).

C - Cas de Marseille

Les analyses AMS/PMF ont mis en évidence un 4^{ème} facteur fortement lié aux concentrations en HAP. Ce facteur n'a pas pu être identifié au seul regard des données AMS. Le travail mené en parallèle sur la spéciation de l'aérosol et la modélisation CMB a permis d'identifier et de quantifier plusieurs sources industrielles, elles mêmes très liées aux concentrations en HAP.

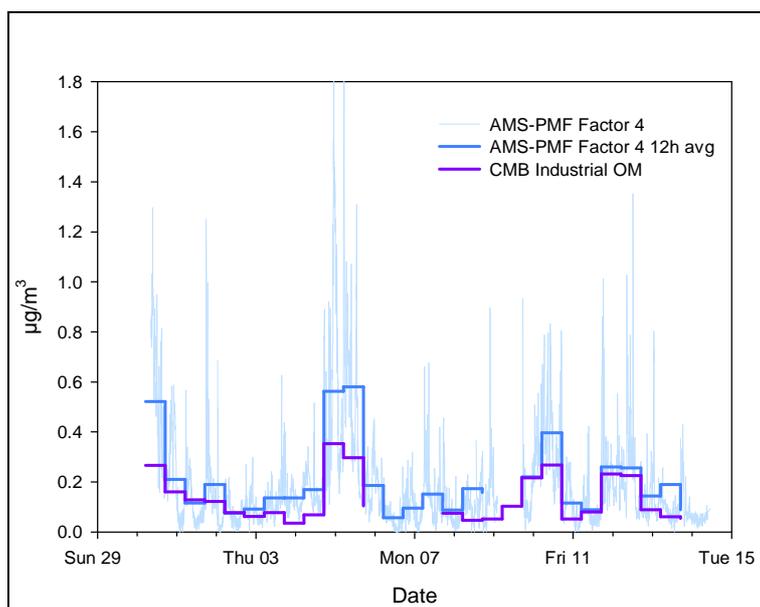


Figure 33 : Evolutions temporelles du facteur 4 (AMS/PMF) et de la contribution à OM de la source industrielle quantifiée par CMB.

La figure 33 présente les évolutions comparées de ce 4^{ème} facteur et de la contribution de la source industrielle (totale) quantifiée par CMB, sur l'ensemble de la période de mesure. Comme suggéré ci-dessus, l'identification de ce facteur à la source industrielle est confirmée par les excellentes covariations observées. Toutefois, quantitativement, un facteur entre 1.2 et 2 est mis en évidence entre les deux approches, avec de plus fortes concentrations rendues par l'approche AMS/PMF en dépit d'un diamètre de coupure des aérosols échantillonnés plus faible. Bien que, là encore, il soit impossible de trancher entre ces deux estimations, un travail spécifique sur les profils de sources apparaît nécessaire pour mieux contraindre ces sources sur Marseille. Ce travail

est en projet dans nos laboratoires. Il est également important de garder à l'esprit que les sources industrielles comptent parmi les plus complexes à appréhender compte tenu de leur variabilité.

Pour les autres sources, un très bon accord entre les deux approches est observé (figure 34). Conformément aux arguments développés précédemment et les enseignements apportés par l'approche ratio-ratio (cf section III-A-5), il est probable que la source véhiculaire soit légèrement sous estimée par l'approche CMB. Toutefois, ces deux approches confirment le caractère majoritairement secondaire de la fraction organique rencontrée dans un environnement tel que celui de Marseille en été. Les modifications de la nature chimique de la fraction organique apparaissent en outre très rapides. Dès lors, une des principales questions est : ce caractère secondaire très marqué de la matière organique est-il une spécificité Marseillaise, région connue pour son intense photochimie, ou cette propriété peut-elle être extrapolée à d'autres environnements urbains en été ?

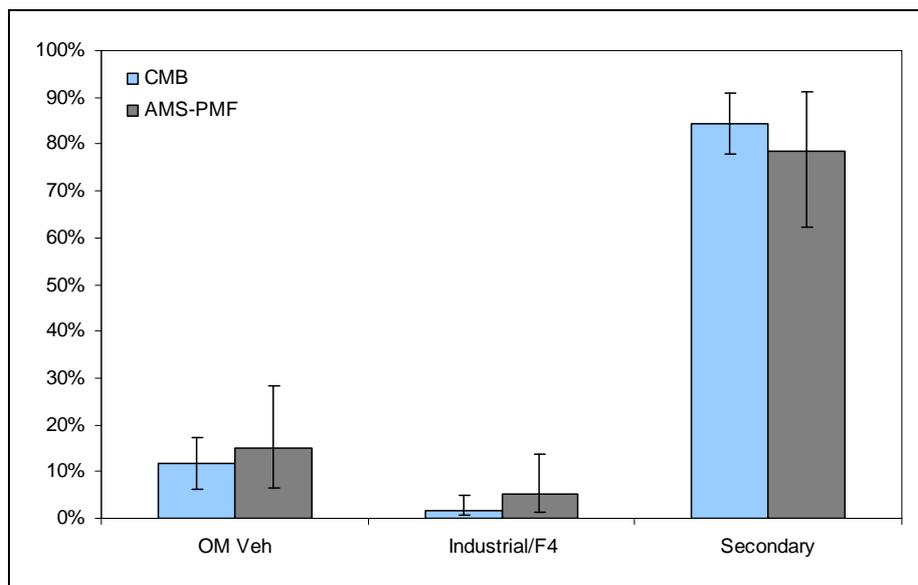


Figure 34 : Comparaisons des approches d'estimations des sources par les 2 approches : CMB et AMS/PMF.

V - Réflexions sur les méthodologies opérationnelles

En accord avec le troisième objectif du programme FORMES, mais aussi à la demande de l'ADEME, nous présentons ci-dessous quelques réflexions sur le caractère plus ou moins opérationnel des méthodes de détermination des sources employées. On peut entendre « opérationnel » selon deux sens,

- soit que l'on considère que les méthodes sont effectivement capables de délivrer les résultats attendus en prenant en compte leurs limitations propres et leurs approches conceptuelles,
- soit qu'elles soient opérationnelles pour une mise en œuvre dans un cadre plus large qu'un programme de recherche, « pour une large gamme de sites » (cf section II Objectifs), en particulier avec une capacité à apporter des réponses aux problématiques nationales de dépassement de seuils réglementaires et de diminution des niveaux d'exposition moyens en liaison avec des problématiques de qualité de l'air qui se posent à l'ensemble du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air.

Dans ce cas, la notion d'opérationnalité est directement reliée à plusieurs facteurs. Ces méthodes doivent, en premier lieu, pouvoir être appliquées à des classes de particules soumises à réglementations (PM10 et PM2.5, dans un avenir proche) et ce dans des environnements variés et simultanément sur plusieurs sites si besoin. Elles doivent également pouvoir renseigner sur des problématiques aussi bien locales (impact d'une source ponctuelle, par exemple) que nationales (impact du transport longue distance, par exemple). Enfin, elles doivent être raisonnablement simples à mettre en œuvre et d'un coût limité. Par ailleurs, et de façon implicite, leur résultat doit pouvoir être validé par un certain recul scientifique.

Le tableau ci-dessous (tableau 8) propose une synthèse de l'adéquation entre les principales méthodes d'estimations des sources utilisées dans le cadre du programme FORMES et le cahier des charges imposé par une telle opérationnalité.

	AMS/PMF	Méthode optique (Aéthalomètre)	Spéciation/CMB
PM10/PM2.5	<p>Le fonctionnement même des AMS (focalisation de l'aérosol) fait qu'ils ne peuvent analyser les particules de diamètre supérieur à 0.8 - 1µm,</p> <p>L'approche PMF ne permet de déconvoluer que les sources de la matière organique. (Impossibilité de mesurer EC dans la configuration actuelle ; des développements sont en cours)</p>	<p>Possible, mais l'approche Aéthalomètre n'est relative qu'à la fraction carbonée (OM+BC).</p>	<p>Possible.</p> <p>Il faut cependant noter que les profils de référence aujourd'hui disponibles dans la littérature sont pour la plupart relatifs aux PM2.5. Leur application à la fraction PM10 nécessite quelques hypothèses.</p>
Multi sites	<p>La principale limitation à l'application de cette approche à plusieurs sites simultanément est la disponibilité et le coût de l'instrument (entre 350 et 450 k\$ selon la version).</p> <p>En France, il n'existe pour le moment que 3 instruments de ce type (IRCELyon/LaMP, Université de Provence, et Ecole des Mines de Douai).</p> <p>Des « mini »-AMS (ACSM) sont en cours de développement et commencent à être commercialisés. Leur coût demeure conséquent (~150 k\$).</p>	<p>Possible à condition de disposer de plusieurs instruments, ou de travailler off line sur des filtres prélevés in situ.</p> <p>Il est difficile de faire un inventaire de tous les instruments de ce type disponible en France, mais ces derniers sont beaucoup plus répandus que ne le sont les AMS.</p>	<p>Possible, via des prélèvements simultanés par DA80.</p> <p>La réduction du jeu de données et la rationalisation des surfaces de filtres nécessaires à l'analyse effectuées au cours de ce projet montre qu'il est possible de travailler sur un échantillon haut volume unique de 24h (diamètre 150mm) ; 12h pour les zones polluées ou en périodes hivernales.</p> <p>Possibilité de s'appuyer sur les prélèvements réalisés par les ASQAA (mesures HAP, dispositif CARA...)</p> <p>Il n'est pas nécessaire de disposer d'une longue série de données ; dans l'absolu, 1 seul échantillon peut suffire</p>
Multi sources	<p>Les approches AMS- PMF permettent de déconvoluer des facteurs. La difficulté réside dans l'attribution de ces facteurs à une source (individuelle ou groupe de sources de types similaire) ou à des processus.</p> <p>Sans trop d'ambiguïté, il est</p>	<p>Ne permet d'estimer que les sources véhiculaires et la combustion de biomasse (pour OM et BC).</p> <p>La quantification d'autres sources apparaît, à l'heure</p>	<p>Conceptuellement, l'approche CMB permet de déconvoluer l'ensemble des sources primaires (majeures).</p> <p>La principale difficulté réside dans l'existence des profils d'émissions correspondant.</p> <p>La principale limitation de l'approche CMB réside dans sa capacité à</p>

	<p>maintenant possible de quantifier les émissions véhiculaires (HOA) et la combustion de biomasse (BBOA). En fonction des spécificités du territoire étudié d'autres sources peuvent être déconvoluées, mais il apparaît nécessaire de disposer de données complémentaires. La richesse des données AMS permet d'aborder plus finement les fractions secondaires de l'OA, sans qu'il soit toutefois encore possible de discriminer sans ambiguïté l'AOS (traditionnel) du vieillissement.</p> <p>Les problématiques de pollution transfrontières peuvent être abordées qualitativement en considérant l'état d'oxydation de l'OA.</p>	<p>actuelle, comme peu probable.</p>	<p>appréhender la fraction secondaire. Cette fraction ne peut être estimée que de façon indirecte (à condition que l'ensemble des sources primaires ait pu être estimé).</p> <p>Les problématiques de pollution transfrontière ne peuvent être abordées par cette approche (sauf source primaires très spécifiques)</p>
<p>Simplicité et coûts</p>	<p>L'AMS est un instrument de haute technologie qui nécessite l'emploi de personnel hautement qualifié. Il en est de même pour l'analyse des résultats.</p> <p>Le cout des ces instruments demeure très élevé (voir section Multi sites).</p>	<p>L'aethalomètre est un instrument robuste et simple d'utilisation.</p> <p>Son cout demeure modéré pour de l'instrumentation scientifique (~ 25 k€).</p> <p>La déconvolution du signal est, en soi, raisonnablement aisée (par rapport aux autres méthodes), mais repose sur des hypothèses non triviales.</p> <p>La validité des résultats est encore en débat au sein de la communauté scientifique internationale. Manque de recul.</p>	<p>Cette approche repose principalement sur la spéciation de la fraction organique. La qualité de ces mesures est un point essentiel. Ces analyses ne sont pas triviales et leur coût demeure relativement élevé.</p> <p>Ces méthodes ne sont pour l'heure maîtrisées que par un faible nombre de laboratoires en Europe (intercomparaison en cours pour certaines fractions et marqueurs organiques).</p> <p>L'application du CMB nécessite une très bonne connaissance de la synergie entre les marqueurs organiques et des spécificités locales en termes d'émissions.</p>

Tableau 8 : Bilan sur l'opérationnalité des méthodes.

Ce tableau de synthèse permet de montrer que chacune des ces méthodes présente des avantages et des inconvénients et aucune ne peut être considérée comme universelle. Quoiqu'il en soit, aucune n'est totalement simple à mettre en œuvre (sinon elles seraient beaucoup plus répandues qu'elles ne le sont actuellement !) et l'application en routine de l'une ou l'autre de ces méthodes dans le cadre du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ne peut être envisagée à l'heure actuelle sans le maintien de collaborations étroites avec des laboratoires de recherche.

VI - Perspectives à la suite de ce programme

Les perspectives du programme se placent maintenant sur plusieurs niveaux. Le premier concerne la **finalisation de l'exploitation de l'ensemble des travaux** faits au cours de ce programme. Comme indiqué précédemment, de nombreux papiers sont en cours et d'autres sont projetés pour la valorisation des données et des résultats obtenus. Une liste des travaux envisagés est proposée en annexe XI. On retiendra une série de 3 papiers sur la méthodologie CMB développée sur la campagne de Marseille, qui constitueront une part importante du mémoire de thèse de I El Haddad (LCP-IRA, financement MRT). Ce travail sera complété par un papier sur l'exploitation des résultats AMS sur cette campagne de Marseille. Pour ce qui est de la campagne de Grenoble, un papier sur les résultats de la déconvolution CMB replacée dans un contexte régional viendra compléter le papier Favez et al. (2010) sur la comparaison des méthodes (thèse de C Piot LCME-LGGE, financement Région Rhône Alpes)). De nombreuses autres pistes de travaux très novateurs ont été évoquées tout au long de ce rapport, qui n'ont pas été développées ici ou pas encore exploitées à plein (utilisation ratio / ratio, confrontation avec les données ^{14}C , sources des phtalates, sources biogéniques, ...), mais qui le seront dans un avenir proche.

Cette exploitation de la base de données actuelle prendra encore au moins deux autres directions. D'une part, des données extrêmement intéressantes devraient bientôt être générées pour les deux campagnes, après le développement et l'optimisation de l'analyse isotopique (^{13}C) des HAP particuliers par GC-IR-MS. Ces travaux sont liés à la thèse de Mlle Amélie Guillon (financement CNRS-Région Aquitaine) qui a débuté fin 2008 à l'ISM-LPTC (Bordeaux). Le potentiel de cette méthodologie a été précédemment montré dans le cadre de travaux Primequal sur le carbone total (programmes de D Widory, BRGM). La discrimination des sources de HAP via leur composition en isotopes stables du carbone sera utilement confrontée à la vision apportée par les analyses CMB et AMS / PMF. D'autre part, un travail important prend maintenant place entre les laboratoires du groupe FORMES et les services « modélisation » des AASQA partie prenante du programme. Les annexes VIII et IX ne sont réellement qu'un début, qui montre les premières approches entre les mesures chimiques de terrain et le rendu par des modèles déterministes de type CHIMERE-Aérosols. Beaucoup reste à faire, après ces premières comparaisons, et on espère que ces travaux vont ouvrir la voie à des collaborations fructueuses pour ces actions qui rapprochent pour la première fois en France données de chimie détaillées des PM et nouveaux modules de chimie inclus dans les modèles déterministes.

Un deuxième niveau de perspectives concerne **les travaux qui prennent maintenant place en s'appuyant sur les apports fondamentaux qu'a engendré FORMES.**

L'approche AMS - PMF est probablement l'approche la plus en pointe en termes de recherche au niveau international. Elle s'est considérablement développée au cours de ces 5 dernières années, et demeure un champ exploratoire encore très actif ; maîtrisée par un nombre réduit de laboratoires internationaux (que l'on peut estimer entre 10 et 20). En France, le premier instrument de ce type est disponible depuis 2007 (IRCELYon/LaMP), rejoint depuis par 2 autres instruments (Université de Provence, Ecole des Mines de Douai). La particularité et l'intérêt majeur de cette approche réside dans sa capacité à s'appuyer sur les propriétés globales de la fraction organique pour en quantifier les sources et étudier les processus de transformations/vieillissements. Bien que très peu d'études aient proposé un comparatif entre les différentes méthodologies d'estimations des sources, l'approche AMS - PMF a souvent été opposée à l'approche CMB, particulièrement concernant la fraction secondaire. Les résultats obtenus dans le cadre du programme FORMES ont au contraire montré leur grande complémentarité. Il s'agira à l'avenir de continuer à associer ces 2 approches. Ce travail est en cours notamment dans le cadre de programme MEGAPOLI et en projet dans le cadre de

ChArMeX (Chantier Méditerranéen). La mise en place d'une plateforme instrumentale mobile (Plateforme MASSALYA, Université de Provence) intégrant dans un même camion laboratoire AMS, PTRMS, SMPS, analyseur de *Black Carbon* et préleveur haut volume facilitera ce couplage et permettra des études plus spécifiques sur des sources ponctuelles. A l'heure actuelle, les premiers travaux proposés se focaliseront sur les sources industrielles (complexe de Fos/Berre) et les combustions de biomasse de type méditerranéen (sous réserve de financement). Enfin, l'utilisation de « mini-AMS » (ACSM) dans les ASQAA est sans doute envisageable à moyen terme sous réserve d'une bonne adéquation entre les développements instrumentaux en cours et une utilisation en routine de ces instruments.

L'approche « Aéthalomètre » est la plus limitée des 3 principales approches étudiées ici. Sa mise en œuvre relativement simple et son coût modéré en font cependant une méthodologie intéressante pour évaluer la contribution de la combustion de biomasse sur un site de fond avec un pas de temps court. Outre ces limitations, son transfert opérationnel est conditionné par des développements expérimentaux comme la maîtrise des artefacts (adsorption de composés semivolatils, particulièrement) et par des confrontations poussées, dans des environnements variés, avec les autres approches pour contraindre plus finement les hypothèses de calculs.

En ce qui concerne la méthodologie CMB, les développements en cours se placent dans 3 domaines. Tout d'abord, il convient d'élargir la vision très centrée sur la matière carbonée (point focal de FORMES), et d'intégrer dans cette approche la prise en compte des sources telles que sources marine et sources crustales. On sait parfaitement que ces fractions peuvent être largement dominantes en termes de masse dans de nombreuses situations ou environnements, et qu'il convient donc de les traiter de façon correcte pour toute application à visées « Qualité de l'Air ». Les profils chimiques pour ces sources existant déjà très largement dans la littérature, cet élargissement ne devrait pas poser de problèmes particuliers. Ensuite, il convient d'élaborer une banque de profils chimiques, établis avec nos méthodologies analytiques, qui soit la plus étendue possible pour les sources dominantes en France. Ces travaux sont largement en cours, pour différents types de sources, telles les sources de combustion de biomasse (différents types de foyers, de chaudières industrielles, de biomasse végétales en environnements ouverts, ...), dans le cadre de différents travaux dans des programmes avec l'INERIS, avec des AASQA régionales, avec LEFE-MISTRAL, etc De même, des programmes sont aussi en cours en ce qui concerne les sources industrielles et véhiculaires (thèse Région Rhône Alpes en collaboration avec l'INRETS sur les émissions véhiculaires directes et indirectes, travaux avec ATMO PACA et AIRFOBEP sur les émissions de bateaux et les sources industrielles, etc...).

Enfin, il convient de mettre plus avant cette méthodologie CMB à l'épreuve du terrain, pour continuer à en tester les limites et les points faibles. Là encore cette démarche est en cours, avec notre implication actuelle dans plusieurs programmes déjà en place : travaux avec ATMO PACA sur la vallée du Peillon, travaux dans le cadre du programme MEGAPOLI, et application au programme Particul'Air (8 AASQA régionales et financement ADEME). On voit que les situations envisagées sont très différentes : impact industriel pour le premier cas, mégacité pour le second, séries de zones rurales bien différenciées pour le dernier. Cette diversité de situations devrait constituer un très bon test pour les méthodes. Et l'envergure des programmes MEGAPOLI et Particul'Air, impliquant la constitution de bases de données de bonne qualité, est aussi une opportunité à saisir pour un couplage de plus en plus étroit entre observation détaillées de la chimie des PM et modélisation déterministe. Si ce point est au cœur des objectifs pour MEGAPOLI, il reste encore à mettre en place pour Particul'Air.

Bibliographie

- Agrawal, H.; Welch, W. A.; Miller, J. W.; Cocker, D. R.: Emission measurements from a crude oil tanker at sea, *Environmental Science & Technology*, 19, 7098-7103, 2008.
- Aiken, A. C., DeCarlo, P. F., Kroll, J. H., et al.: O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 12, 4478-4485, 2008.
- Bauer, H.; Claeys, M.; Vermeylen, R.; Schueller, E.; Weinke, G.; Berger, A.; Puxbaum, H.: Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores, *Atmospheric Environment*, 3, 588-593, 2008.
- Chow, J. C.; Watson, J. G.; Ashbaugh, L. L.; Magliano, K. L.: Similarities and differences in PM10 chemical source profiles for geological dust from the San Joaquin Valley, California, *Atmospheric Environment*, 9-10, 1317-1340, 2003.
- Drewnick, F., Hings, S.S., DeCarlo, P., et al.: A new time-of-flight aerosol mass spectrometer (TOF-AMS) – Instrument description and first field deployment, *Aerosol Sci. Technol.*, 39, 637-658, 2005.
- El Haddad, I.; Marchand, N.; Dron, J.; Temime-Roussel, B.; Quivet, E.; Wortham, H.; Jaffrezo, J. L.; Baduel, C.; Voisin, D.; Besombes, J. L.; Gille, G.: Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France, *Atmospheric Environment*, 39, 6190-6198, 2009.
- Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Sarda-Estève, R., and Martinon, L.: Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM2.5 during the winter season in Paris, France, *Atmos. Environ.*, 43, 3640-3644, 2009.
- Fine, P.M., Cass, G.R., and Simoneit, B.R.T.: Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the Southern United States, *Environmental Science and Technology*, 36, 1442-1451, 2002.
- Hansen, A.D.A., Rosen, H., and Novakov, T.: The aethalometer – An instrument for the real-time measurement of optical absorption by aerosol particles, *Sci. Total Environ.*, 36, 191-196, 1984.
- Ion, A. C.; Vermeylen, R.; Kourchev, I.; Cafmeyer, J.; Chi, X.; Gelencser, A.; Maenhaut, W.; Claeys, M.: Polar organic compounds in rural PM2.5 aerosols from K-puszt, Hungary, during a 2003 summer field campaign: Sources and diel variations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 1805-1814, 2005.
- Jeong, C.-H., Hopke, P.K., Kim, E., Lee, D.-W.: The comparison between thermal-optical transmittance elemental carbon and aethalometer black carbon measured at multiple monitoring sites, *Atmos. Environ.*, 38, 5193-5204, 2004.
- Kirchstetter, T.W., Novakov, T., and Hobbs, P.V.: Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon, *J. Geophys. Res.*, 109, D21208, doi: 10.1029/2004JD004999, 2004.
- Kourchev, I.; Warnke, J.; Maenhaut, W.; Hoffmann, T.; Claeys, M.: Polar organic marker compounds in PM2.5 aerosol from a mixed forest site in western Germany, *Chemosphere*, 8, 1308-1314, 2008.
- Lanz, V.A., Alfara, M.R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., and Prévôt, A.S.H.: Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1503-1522, 2007.
- Lewandowski, M.; Jaoui, M.; Offenberg, J. H.; Kleindienst, T. E.; Edney, E. O.; Sheesley, R. J.; Schauer, J. J.: Primary and secondary contributions to ambient PM in the midwestern United States, *Environmental Science & Technology*, 9, 3303-3309, 2008.
- Medeiros, P. M.; Conte, M. H.; Weber, J. C.; Simoneit, B. R. T.: Sugars as source indicators of biogenic organic carbon in aerosols collected above the Howland Experimental Forest, Maine, *Atmospheric Environment*, 9, 1694-1705, 2006.
- Moffet, R. C.; Desyaterik, Y.; Hopkins, R. J.; Tivanski, A. V.; Gilles, M. K.; Wang, Y.; Shutthanandan, V.; Molina, L. T.; Abraham, R. G.; Johnson, K. S.; Mugica, V.; Molina, M. J.; Laskin, A.; Prather, K. A.: Characterization of aerosols containing Zn, Pb, and Cl from an industrial region of Mexico City, *Environmental Science & Technology*, 19, 7091-7097, 2008.
- Nolte, C. G.; Schauer, J. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Highly Polar Organic Compounds Present in Wood Smoke and in the Ambient Atmosphere, *Environmental Science & Technology*, 10, 1912-1919, 2001.

- Nolte, C. G.; Schauer, J. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Trimethylsilyl Derivatives of Organic Compounds in Source Samples and in Atmospheric Fine Particulate Matter, *Environmental Science & Technology*, 20, 4273-4281, 2002.
- Ntziachristos, L.; Ning, Z.; Geller, M. D.; Sheesley, R. J.; Schauer, J. J.; Sioutas, C.: Fine, ultrafine and nanoparticle trace element compositions near a major freeway with a high heavy-duty diesel fraction, *Atmospheric Environment*, 27, 5684-5696, 2007.
- Paatero, P. and Tapper, U.: Positive matrix factorization: a nonnegative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5, 111-126, 1994.
- Puxbaum, H.; Caseiro, A.; Sanchez-Ochoa, A. n.; Kasper-Giebl, A.; Claeys, M.; Gelencser, A. s.; Legrand, M.; Preunkert, S.; Pio, C.: Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, *J. Geophys. Res.*, 2007.
- Rastogi, N.; Sarin, M. M.: Quantitative chemical composition and characteristics of aerosols over western India: One-year record of temporal variability, *Atmospheric Environment*, 22-23, 3481-3488, 2009.
- Robinson, A. L.; Subramanian, R.; Donahue, N. M.; Rogge, W. F.: Source Apportionment of Molecular Markers and Organic Aerosol. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Methodology for Data Visualization, *Environmental Science & Technology*, 24, 7803-7810, 2006.
- Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.: Sources of Fine Organic Aerosol .6. Cigarette-Smoke in the Urban Atmosphere, *Environmental Science & Technology*, 7, 1375-1388, 1994.
- Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of Fine Organic Aerosol .4. Particulate Abrasion Products from Leaf Surfaces of Urban Plants, *Environmental Science & Technology*, 13, 2700-2711, 1993a.
- Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of Fine Organic Aerosol .5. Natural-Gas Home Appliances, *Environmental Science & Technology*, 13, 2736-2744, 1993b.
- Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol .7. Hot asphalt roofing tar pot fumes, *Environmental Science & Technology*, 10, 2726-2730, 1997a.
- Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol .8. Boilers burning No. 2 distillate fuel oil, *Environmental Science & Technology*, 10, 2731-2737, 1997b.
- Sandradewi, J., Prévôt, A.S.H., Weingartner, E., Schmidhauser, R., Gysel M., and Baltensperger, U.: A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength, aethalometer, *Atmos. Environ.*, 42, 101-112, 2008a.
- Sandradewi, J., Prévôt, A.S.H., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M.R., Lanz, V.A., Weingartner, E., and Baltensperger, U.: Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 3316-3323, 2008b.
- Schauer, J.J., W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek and G.R. Cass. (1996). Source apportionment of airborne particulate matter using organics compounds as tracers. *Atmospheric Environment* 30, 22: pp. 3837-3855
- Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 1. C1 through C29 Organic Compounds from Meat Charbroiling, *Environmental Science & Technology*, 10, 1566-1577, 1999.
- Sheesley, R. J.; Schauer, J. J.; Chowdhury, Z.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Characterization of organic aerosols emitted from the combustion of biomass indigenous to South Asia, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, D9, 2003.
- Sheesley, R. J.; Schauer, J. J.; Zheng, M.; Wang, B.: Sensitivity of molecular marker-based CMB models to biomass burning source profiles, *Atmospheric Environment*, 39, 9050-9063, 2007.
- Simoneit, B. R. T.; Medeiros, P. M.; Didyk, B. M.: Combustion products of plastics as indicators for refuse burning in the atmosphere, *Environmental Science & Technology*, 18, 6961-6970, 2005.
- Staples, C. A.; Peterson, D. R.; Parkerton, T. F.; Adams, W. J.: The environmental fate of phthalate esters: a literature review. , *Chemosphere*, 4, 667-749, 1997.

- Subramanian, R.; Donahue, N. M.; Bernardo-Bricker, A.; Rogge, W. F.; Robinson, A. L.: Insights into the primary-secondary and regional-local contributions to organic aerosol and PM_{2.5} mass in Pittsburgh, Pennsylvania, *Atmospheric Environment*, 35, 7414-7433, 2007.
- Surratt, J. D.; Gomez-Gonzalez, Y.; Chan, A. W. H.; Vermeylen, R.; Shahgholi, M.; Kleindienst, T. E.; Edney, E. O.; Offenberg, J. H.; Lewandowski, M.; Jaoui, M.; Maenhaut, W.; Claeys, M.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.: Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol, *Journal of Physical Chemistry A*, 36, 8345-8378, 2008.
- Thorpe, A.; Harrison, R. M.: Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review, *Science of the Total Environment*, 1-3, 270-282, 2008.
- Tsai, J.-H.; Lin, K.-H.; Chen, C.-Y.; Ding, J.-Y.; Choa, C.-G.; Chiang, H.-L.: Chemical constituents in particulate emissions from an integrated iron and steel facility, *J Hazard Mater*, 1-2, 111-119, 2007.
- Turpin, B.J., and Lim, H.J.: Species contribution to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass, *Aerosol Sci. Technol.*, 35, 602-610, 2001.
- Ulbrich, I.M., Canagaratna, M.R., Zhang, Q., Worsnop, D.R., and Jimenez, J.L.: Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2891-2918, 2009.
- Viana, M.; Kuhlbusch, T. A. J.; Querol, X.; Alastuey, A.; Harrison, R. M.; Hopke, P. K.; Winiwarter, W.; Vallius, A.; Szidat, S.; Prevot, A. S. H.; Hueglin, C.; Bloemen, H.; Wahlin, P.; Vecchi, R.; Miranda, A. I.; Kasper-Giebl, A.; Maenhaut, W.; Hitzenberger, R.: Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results, *Journal of Aerosol Science*, 10, 827-849, 2008.
- Wang, W.; Wu, M. H.; Li, L.; Zhang, T.; Liu, X. D.; Feng, J. L.; Li, H. J.; Wang, Y. J.; Sheng, G. Y.; Claeys, M.; Fu, J. M.: Polar organic tracers in PM_{2.5} aerosols from forests in eastern China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 24, 7507-7518, 2008.
- Weimer, S., Alfarra, M.R., Schreiber, D., Mohr, M., Prévôt, A.S.H., and Baltensperger, U.: Organic aerosol mass spectral signatures from wood-burning emissions: Influence of burning conditions and wood type, *J. Geophys. Res.*, 113, D10304, doi: 10.1029/2007JD009309, 2008.
- Weitkamp, E. A.; Lipsky, E. M.; Pancras, P. J.; Ondov, J. M.; Polidori, A.; Turpin, B. J.; Robinson, A. L.: Fine particle emission profile for a large coke production facility based on highly time-resolved fence line measurements, *Atmospheric Environment*, 36, 6719-6733, 2005.
- Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., and Baltensperger, U.: Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers, *J. Aerosol Sci.*, 34, 1445-1463, 2003.
- Yttri, K. E.; Dye, C.; Kiss, G.: Ambient aerosol concentrations of sugars and sugar-alcohols at four different sites in Norway, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4267-4279, 2007.
- Zhang, Q., Alfarra, M.R., Worsnop, D.R., Allan, J.D., Coe, H., Canagaratna, M.R., and Jimenez, J.L.: Deconvolution and quantification of hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols based on aerosol mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4938-4952, 2005.
- Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., et al.: Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in Anthropogenically-influenced northern hemisphere mid-latitudes, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L13801, doi: 10.1029/2007GL029979, 2007.
- Zhang, Y. X.; Schauer, J. J.; Zhang, Y. H.; Zeng, L. M.; Wei, Y. J.; Liu, Y.; Shao, M.: Characteristics of particulate carbon emissions from real-world Chinese coal combustion, *Environmental Science & Technology*, 14, 5068-5073, 2008.
- Zheng, M.; Fang, M.: Correlations between organic and inorganic species in atmospheric aerosols, *Environmental Science & Technology*, 13, 2721-2726, 2000.

ANNEXE : TIRES A PART DES PUBLICATIONS

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES PARUES

Il n'y a pas encore de publication parue.

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES A PARAÎTRE ET PREVUES

Les publications soumises à ACPD sont disponibles sur le web aux adresses indiquées. Les autres ne sont pas encore disponibles.

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES	
Publications scientifiques à paraître	<p>Albinet A, Suptil J, Combet E, Piot C, El Haddad I, Marchand N, and Besombes JL (2009) Development and evaluation of a high flow atmospheric denuder (HFAD) for the study of organic particulate matter. <i>Atmos. Envir.</i>, submitted.</p> <p>Baduel C, Voisin D, and Jaffrezo JL (2009) Water-soluble atmospheric HULIS in urban environments. <i>ACPD</i>, 9, 21561-21579. http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/9/21561/2009/acpd-9-21561-2009.pdf</p> <p>Dron J, El Haddad I, Temime-Roussel B, Jaffrezo JL, Wortham H, and Marchand N (2009) Functional group composition of ambient and source aerosols determined by tandem mass spectrometry. <i>ACPD</i>., submitted.</p> <p>Favez O, El Haddad I, Piot C, Boréave A, Abidi E, Marchand N, Jaffrezo JL, Besombes JL, Personnaz MB, Sciare J, Wortham H, George C, and D'Anna B (2010) Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France). <i>ACPD</i>, 10, 559-613. http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/10/559/2010/acpd-10-559-2010.pdf</p> <p>Lanz VA, Prévôt ASH, Alfarra MR, Mohr C, DeCarlo PF, Weimer S, Gianini MFD, Hueglin C, Schneider J, Favez O, D'Anna B, George C, and Baltensperger U. (2010) Characterization of aerosol chemical composition by aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview. <i>ACPD</i>, 9, 24985-25021. http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/9/24985/2009/acpd-9-24985-2009.pdf</p>
Publications scientifiques prévues	<p>Piot C, Jaffrezo JL Besombes JL, Pissot N, Cozic J, El Haddad I, and Marchand N (2010) Determination of levoglucosan and its isomers by High Performance Liquid Chromatography-Electrospray Ionization tandem Mass Spectrometry and its application to atmospheric and soils samples. In preparation.</p> <p>El Haddad I, Marchand N, Wortham H, Piot C, Besombes JL, Jaffrezo JL and Robin D (2010) Sources of PM_{2.5} particles in an industrial Mediterranean city, Marseille; Part I. Primary sources. In preparation.</p> <p>El Haddad I, Marchand N, Wortham H, Piot C, Besombes JL, Jaffrezo JL and Robin D (2010) Sources of PM_{2.5} particles in an industrial Mediterranean city, Marseille; Part II. Secondary sources and chemical processes. In preparation.</p> <p>El Haddad I, Marchand N, Dron J, Temime-Roussel B, Wortham H and Jaffrezo JL (2010) Influences of sources and chemical processes on the functionalization of organic aerosol. In preparation.</p>

Michaud et al. (2010) Fermeture chimie/hygroscopicité de l'aérosol en zone urbaine (Marseille) : influence de l'état de mélange. In preparation

Piot et al. (2010) Caractérisation chimique de l'aérosol et études de la contribution des différentes sources sur Grenoble et la Région Rhône-Alpes. In préparation

D'Anna et al. (2010) Analyse des influences industrielles sur la campagne FORMES Marseille : étude par AMS PMF et comparaison avec la méthode CMB.

ANNEXES

PARTIE NON CONFIDENTIELLE

Annexe I

Bilan de l'instrumentation déployée pendant les campagnes

Matériel/instrument	Type de mesures	Granulométrie	Res. Temp	Informations complémentaires	Grenoble Marseille	Labo.
Aérosol						
<i>Instrumentation FORMES</i>						
SMPS	Distribution granulométrique	10-1000 nm	7 min		X	X LCP-IRA
AMS	Composition chimique	20-1200 nm	1 min	Fraction majeure de l'aérosol (Sulfate, nitrate, ammonium, organique...)	X	X IRCE Lyon
VHTDMA	Croissance hygroscopique des particules	25 et 100 nm	~ 30 min	Pb sur Grenoble (Taux de fonctionnement ~20%)	X	X LaMP
TEOM + TEOM FDMS	Masse	PM10	15 min		X	X AtmoPACA/ASCOPARG
TEOM + TEOM FDMS	Masse	PM2.5	15 min		X	X AtmoPACA/ASCOPARG/INERIS
Préleveur HiVOL	Composition chimique	PM2.5	12h	EC/OC, WSOC, HULIS ions majeurs	X	X LGGE
Préleveur HiVOL	Spéciation organique 1	PM2.5	12h	Analyse fonctionnelle, hopanes/stéranes, monoglycérides, stéroïdes, acides aromatiques	X	X LCP-IRA/LCME
Préleveur HiVOL	Spéciation organique 2	PM2.5	12h	HAP, alcanes, acide carboxylique, levoglucosan et methoxyphenols	X	X LCP-IRA/LCME
<i>Instrumentation complémentaire et laboratoires invités</i>						
PILS-TOC	WSOC en ligne	PM2.5	x		X	LSCE
Field EC-OC	EC/OC en ligne	PM2.5	x		X	LSCE
SMPS + APS	Distribution granulométrique	20 nm-10µm	15 min		X	INERIS
Aethalomètre (7λ)	BC	PM2.5	15 min		X	LSCE
Impacteur 13 étages	Granulométrie EC/OC	total	24h	Décati 30 l/min	X	X LGGE
Préleveur LowVol	Espèces ioniques majeures	PM2.5	12h	sur téflon Zéflour	X	X LGGE
Préleveur LowVol	Dénudeur	PM2.5	12h	Avec dénuéur et post filtre	X	X LGGE
Préleveur LowVol	Métaux	PM2.5	12h	Métaux par ICPMS	X	X LGGE
Préleveur HiVOL	Composition chimique	PM2.5	12h	Fractions majeures de l'aérosol (Ptg CARA) et 13C des HAP (prg PRIMEQUAL)	X	X INERIS + ISM
Préleveur + denudeur HV	Composition chimique	PM2.5	12h	Etude des artefacts de prélèvements	X	X LCME
Préleveur LowVol	HAP	PM3,0	24h	HAP sur cassette de prélèvement pour exposition toxico	X	X TIMC
Gaz						
<i>Instrumentation FORMES</i>						
Analyseurs réseaux	O3, NOx, SO2, CO		15 min		X	X AtmoPACA/ASCOPARG
<i>Instrumentation complémentaire</i>						
PTR-MS	Mesure en ligne de COV		5 min	32 COV quantifiés en ligne	X	X LCP-IRA
Canister	Mesure COV		24, 8 et 1h	Prélèvement de 5 canisters au cours de la campagne ; quantification de 40 COV	X	X AtmoPACA

Annexe II

Conditions météorologiques pendant les campagnes

A – Campagne de Grenoble

Grenoble est située à l'intersection de trois vallées encaissées entre trois massifs montagneux : le Vercors à l'Est, les Belledonnes à l'Ouest et la Chartreuse au Nord (figure 1). En hiver, la circulation des vents sur la ville est dominée par une circulation du Nord-Est vers le Sud en journée et par des arrivées du Sud et du Nord-Ouest la nuit repartant vers le Nord-Est (figure 1).

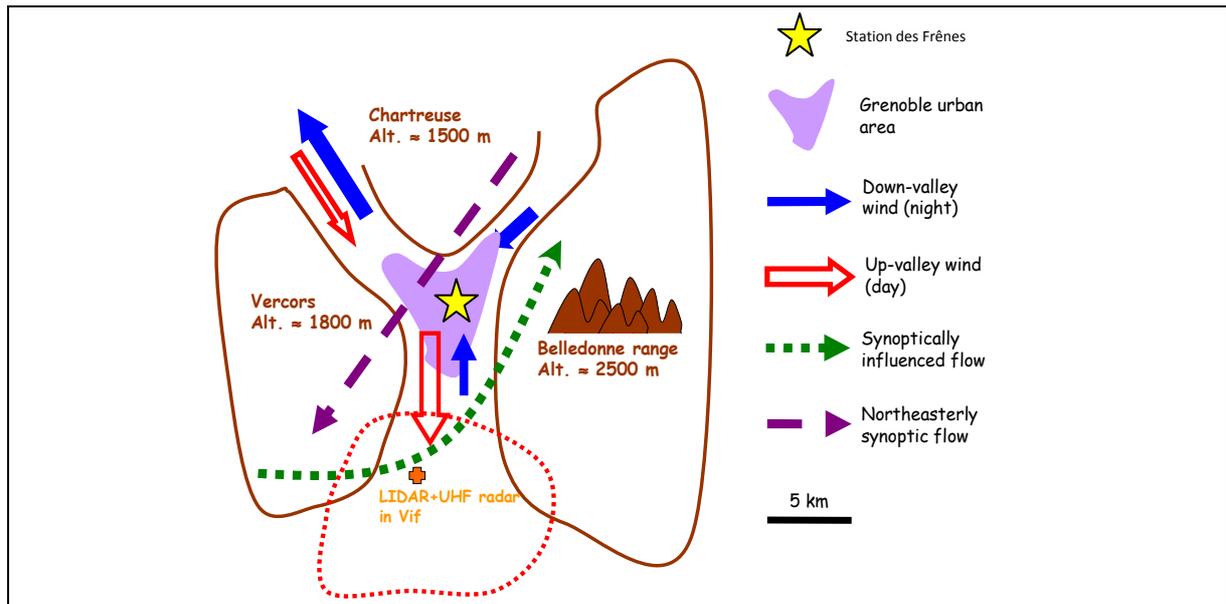


Figure 1 : Schéma de circulation des vents sur Grenoble.

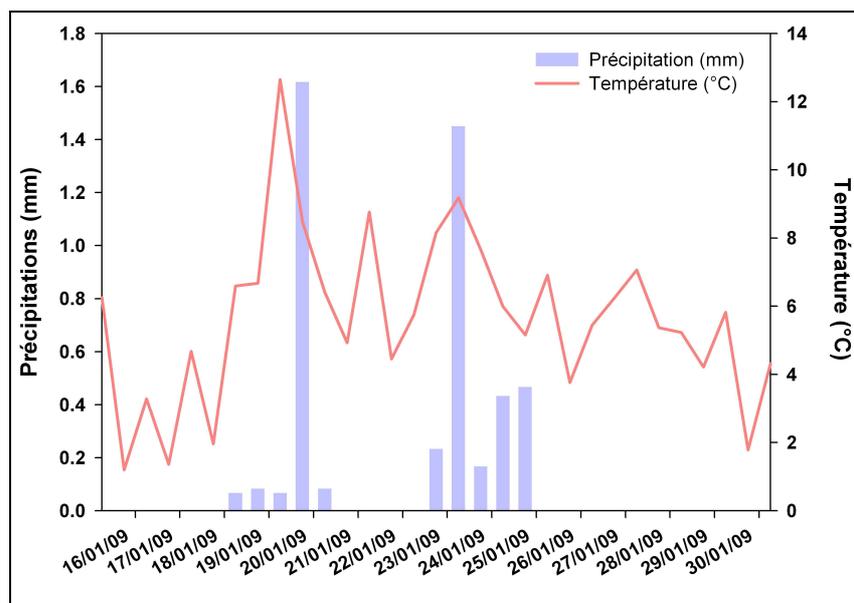


Figure 2 : Température et précipitations pendant la campagne de Grenoble.

Pendant la campagne de prélèvements se déroulant du 15 au 30 janvier, la température a varié de 1,2°C à 12,1°C avec une moyenne de 5,5°C. Deux épisodes de précipitations ont été

observés : entre le 18 et le 21 janvier et entre le 23 et le 25 janvier (figure 2). Ces conditions météorologiques observées pendant la campagne sont divisées en trois épisodes (figure 3) :

- un épisode d'inversion thermique entraînant des concentrations en $PM_{2.5}$ importantes allant de 21 à $47 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ entre le 15 et le 18 janvier,
- un épisode de précipitations suivi d'une période de traîne stable et d'une tempête atlantique du 18 au 24 janvier entraînant une diminution des concentrations en $PM_{2.5}$ allant de 3 à $21 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,
- un épisode de vent de Nord à partir du 25 janvier devenant anticyclonique en fin de campagne entraînant une augmentation des concentrations en $PM_{2.5}$ de 20 à $53 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

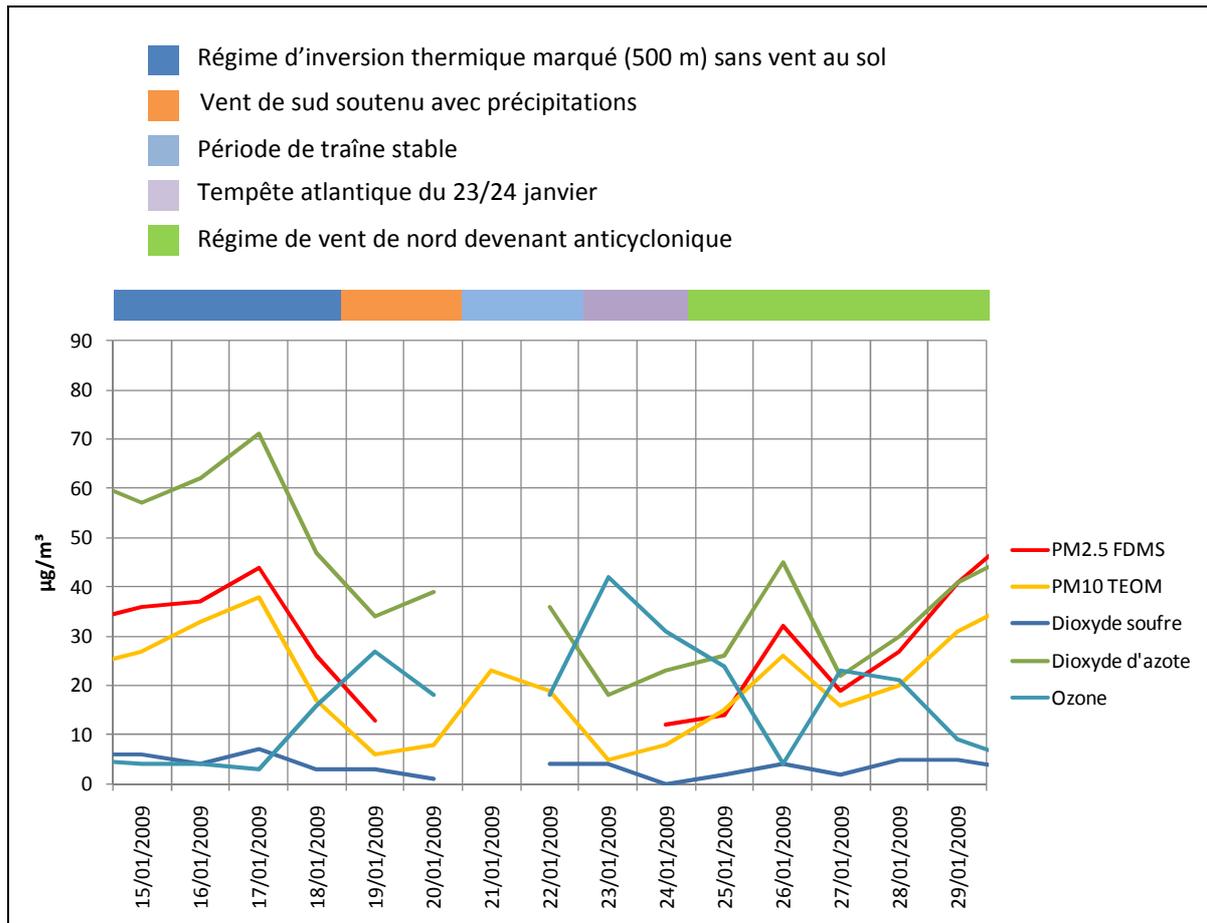


Figure 3 : Evolution des concentrations des principaux polluants atmosphériques et épisodes météorologiques pendant la campagne de Grenoble.

B – Campagne de Marseille, avec focus sur impact industriel

Les conditions météorologiques rencontrées au cours de la campagne de Marseille étaient bonnes et conformes à celles rencontrées en Juillet au cours des dernières années (ensoleillée, $T_{\text{moy}} = 23^\circ\text{C}$, $T_{\text{max}} = 30^\circ\text{C}$, $T_{\text{min}} = 17,3^\circ\text{C}$). Aucune précipitation n'est intervenue durant la campagne et les vitesses de vent ont été très modérées, même lors du principal épisode de mistral survenu du 13 au 15 Juillet ($<12 \text{ m/s}$).

Les concentrations des principaux indicateurs réglementés, moyennées sur l'ensemble de la période d'observation intensive, sont là encore conformes aux observations de ces dernières années (tableau 1). En moyenne, les concentrations en $PM_{2.5}$ et PM_{10} étaient respectivement de 18.9 et

28.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (valeurs corrigées de la fraction volatile) ; la fraction fine ($D_p < 2.5 \mu\text{m}$) représentant de l'ordre de 70% de la masse de l'aérosol ($D_p < 10 \mu\text{m}$). Ces valeurs moyennes dissimulent cependant une importante variabilité, avec des maxima atteignant 61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les PM2.5, 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les PM10 ou 210 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour l'ozone (tableau 2).

	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	Moyenne	Max (1/4 hor)
PM10-FDMS	28,1	80
PM10	27,2	75
PM2,5-FDMS	18,9	61
PM2,5	15,5	40
O ₃	65,3	210
NOx (eq NO)	20,9	137
SO ₂	4,9	107
PM2,5/PM10	67%	±13%

Tableau 2 : Concentrations moyennes et maximales rencontrées au cours de la période d'observation pour les principaux indicateurs réglementés

Les problématiques de pollution atmosphérique à Marseille ne peuvent être appréhendées pleinement qu'en considérant le contexte régional. Marseille, 1er port du pourtour méditerranéen et 3ème port mondial pour le pétrole et dérivés pétroliers, est en effet environné par un large pôle industriel principalement localisé autour de l'étang de Berre (figure 4). Ce pôle industriel regroupe principalement des raffineries (Lavera, la Mède, ..), représentant près de 30 % de la capacité totale de raffinage français, et le vaste site métallurgique de Solac (Groupe Arcelor Mittal).

A cet environnement fortement industrialisé, s'ajoutent des circulations de masse d'air spécifiques faisant des sources industrielles une problématique majeure de la qualité de l'air marseillais. Les principaux régimes de vents sont schématisés sur la figure 4. Les différentes circulations de masses d'air autour de Marseille sont évidemment plus complexes que cette simple représentation, mais cette dernière donne un aperçu fidèle des conditions rencontrées pendant la campagne FORMES. Trois régimes spécifiques peuvent être mis en évidence :

1. Les conditions de type « Mistral », correspondent à des écoulements d'air orientés Nord-Ouest ($\sim 300^\circ$; entre 315 et 270°). Ils peuvent être forts (épisode de Mistral), ou modérés à faibles.
2. Les compositions de brises correspondent en réalité à une association entre un écoulement de type Mistral (faible) et la brise de mer se mettant en place dans le courant de la matinée. La conséquence de cette association est remarquable dans une problématique de qualité de l'air puisque, au cours de la matinée, les temps de transport entre les sources (industrielles) et Marseille augmentent ; ainsi, le temps passé au dessus de la Méditerranée augmente. Localement, ces conditions se traduisent par des vents orientés à $\sim 270^\circ$ tôt le matin ($\sim 8\text{h TU}$) et à 225° quand la brise de mer est totalement installé ($\sim 12\text{h TU}$).
3. Les brises nocturnes sont des écoulements d'air initiés par le point chaud que constitue Marseille. Les directions sont conditionnées par l'orographie environnante. Nos observations montrent un écoulement préférentiel canalisé par la vallée de l'Huveaune (autre zone industrielle).

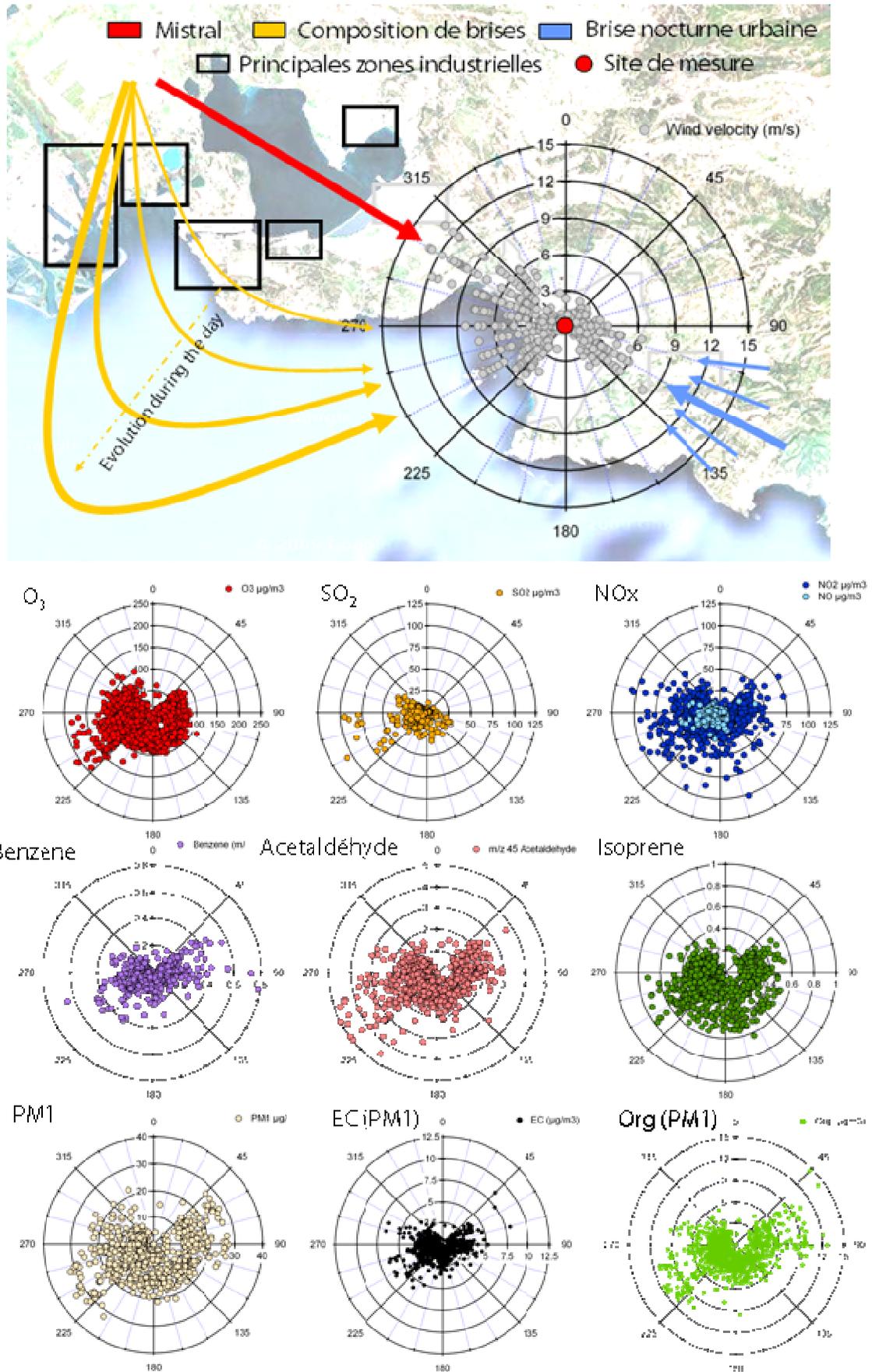


Figure 4 : Conditions générales rencontrées pendant la campagne FORMES à Marseille

Les roses de pollution (figure 5) montrent clairement l'impact de la zone industrielle de Fos / Berre, vue à Marseille lors des régimes de composition de brises et de Mistral faible. Cet impact est particulièrement significatif pour les composés ou fraction primaires comme le SO_2 , le benzène, l'EC et moindre pour l'isoprène (dont une fraction peut être considérée comme d'origine anthropique), et les NO_x (dont une part importante est noyée dans les émissions véhiculaires de l'agglomération marseillaise). On notera des pics intenses de benzène lors des brises nocturnes, liés à l'émission d'une source fixe dans la vallée de l'Huveaune. Les espèces secondaires comme l'ozone et l'acétaldéhyde sont quant à elles rencontrées de façon préférentielle lors des compositions de brises ; ce phénomène est bien connu depuis ESCOMPTE.

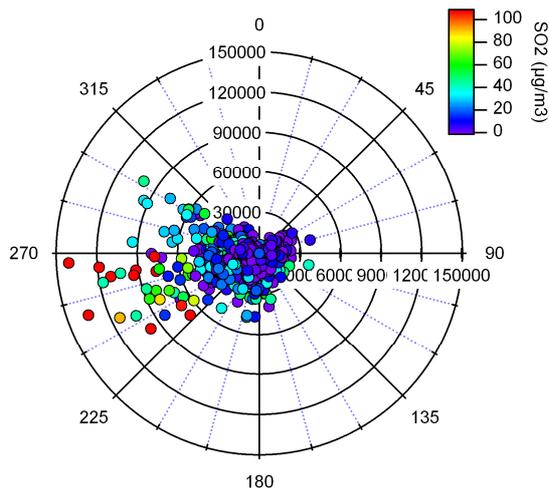


Figure 5 : Nombre total de particules submicroniques en fonction du vent local observé sur sites. Code couleur : concentration en SO_2

Pour les particules, seule la fraction PM_{10} montre une tendance claire vis-à-vis de l'impact du complexe de Fos / Berre, avec notamment une fraction organique (OM+EC) significativement plus élevée. Les sulfates, non représentés ici, ne montrent aucune tendance claire, leur concentration étant globalement plus liée au transport longue distance qu'à des sources plus locales. Le point le plus remarquable concerne le nombre total de particules ($10 < D_p < 1000$ nm, figure 6). L'impact des zones industrielles se traduit par une augmentation d'un facteur compris en 2 et 6. Au cours de certains épisodes, le nombre total de particules peut atteindre $120\,000 \text{ \#}\cdot\text{cm}^{-3}$ (concentration moyenne hors événements de l'ordre de $20\,000 \text{ \#}\cdot\text{cm}^{-3}$). La grande majorité des événements de particules est associée à des pics de SO_2 (figure 6), sans que cela soit systématique à l'image de l'épisode du 4 Juillet (figure 6).

Ces événements de particules sont associées à des particules ultrafines ($D_p < 50 \text{ nm}$). Il est intéressant de noter qu'en régime de composition de brises (4 et 5 Juillet) les distributions granulométriques évoluent au cours de la journée contrairement aux événements intervenants dans les écoulements de type « mistral » (7 et 9 Juillet) pour lesquels Marseille se situe directement sous le vent du complexe industriel. Les évolutions de la granulométrie de l'aérosol sont à mettre en relation avec des transferts gaz-particules précédés de processus de photo oxydation en phase gazeuse de composés probablement organiques. La chimie de ces événements n'est pas simple à établir car ces fines particules ne contribuent que d'une façon marginale à la masse des PM_{10} . Toutefois, l'examen des données AMS pour ces événements montre que ces particules sont constituées essentiellement de composés organiques et de sulfates, présents sous forme au mieux de bisulfate ou plus probablement d'acide sulfurique.

Enfin, l'impact industriel du complexe de Fos / Berre ne se limite pas à ces événements intenses de très fines particules. Les événements associés à de fortes concentrations en espèces métalliques et en HAP (voir section analyses CMB, Marseille, correspondent à des particules de diamètre compris entre 50 et 100 nm, comme celles observées au cours de la nuit du 4 au 5 Juillet (figure 7).

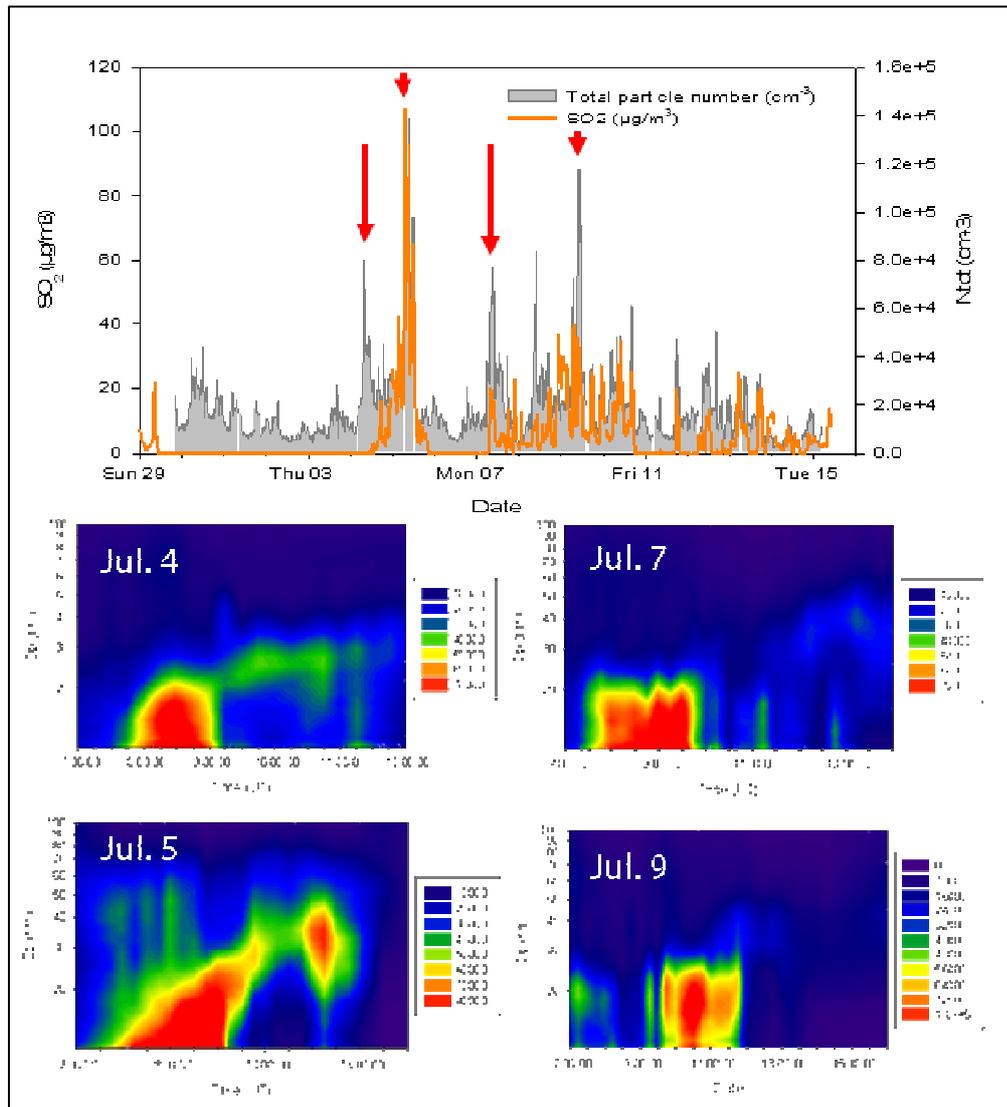


Figure 6 : Evolution temporelle du nombre total de particules et du SO_2 , et distribution granulométrique ($dN/dlnDp$) de l'aérosol au cours d'événements particuliers.

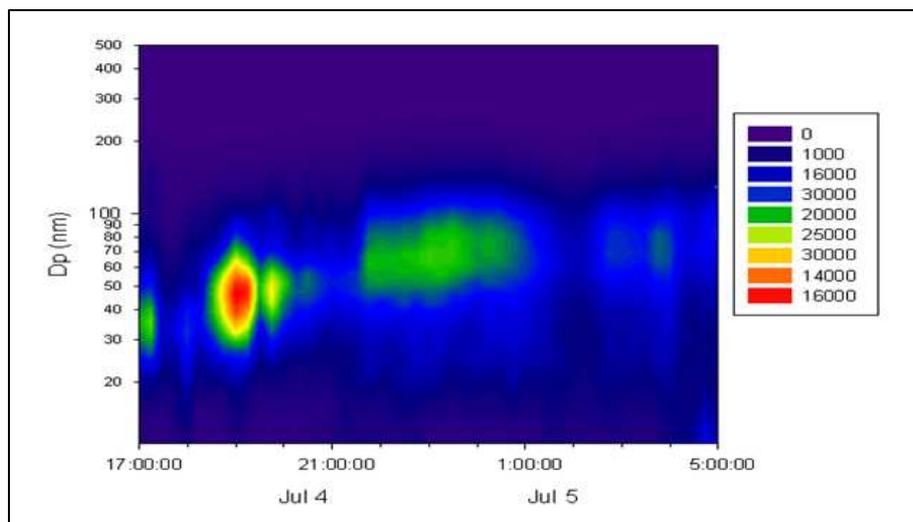


Figure 7 : Evolution de la distribution granulométrique ($dN/dlnDp$) de l'aérosol au cours de la nuit du 4 au 5 Juillet.

Annexe III

Test d'un dispositif de type « denuder » pour l'analyse des HAP

Les méthodes de prélèvement de la matière organique particulaire souffrent d'artéfacts dus au caractère semi-volatil de nombre de ses espèces constitutives ainsi qu'à leur réactivité par rapport aux oxydants atmosphériques. Dans le cadre des travaux menés au LCME, nous avons finalisé le développement d'un « denuder » haut volume permettant la réduction des artéfacts de prélèvement (High Flow Atmospheric Denuder HFAD). La caractérisation en laboratoire du système développé a montré que sa géométrie ainsi que la nature du matériau constituant le « denuder » permettent d'une part d'assurer un piégeage efficace de l'ozone (>99 % pour une concentration d'ozone de 117 ppbv durant 10 jours) limitant ainsi les artéfacts liés à la réactivité sur filtre, et d'autre part de piéger des espèces volatiles réduisant les artéfacts positifs. Ces caractéristiques ont été déterminées à un débit de prélèvement de $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et sont sans influence sur la transmission des particules. Ce dispositif a de plus été conçu pour s'ajouter aux têtes de prélèvement PM_{10} ou $\text{PM}_{2,5}$ utilisées sur les préleveurs haut volumes de type DIGITEL. Ainsi, le HFAD a été testé en conditions réelles lors des campagnes du programme FORMES pour évaluer son influence sur les mesures des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans des conditions variées.



Les résultats obtenus sur le site de Marseille ont montré une bonne corrélation entre les données issues de préleveurs classiques et celles du préleveur équipée du HFAD (Tableau 1). Cependant, l'étude des rapports R_{HAP} des concentrations de chaque composé obtenues avec le HFAD sur celles produites par un préleveur classiques montrent une surestimation des concentrations pour les HAP les plus légers (< 4 cycles aromatiques). Ce rapport est de 0,3 du phénanthrène au pyrene, et compris entre 0,5 et 1 du B(a)A au Coronene.

	<i>HAP (ng m⁻³)</i>	
	HFAD	Conventionnel
Phenanthrene (PHE)	0.03 (0.00 - 0.17) ^a	0.13 (0.00 - 0.39)
Anthracene (ANT)	0.01 (0.00 - 0.05)	0.02 (0.00 - 0.09)
Fluoranthene (FLA)	0.14 (0.01 - 0.89)	0.27 (0.04 - 0.96)
Pyrene (PYR)	0.12 (0.00 - 0.83)	0.24 (0.04 - 0.86)
B[a]A	0.18 (0.00 - 1.29)	0.23 (0.00 - 1.57)
Chrysene (CHR)	0.13 (0.00 - 0.65)	0.22 (0.03 - 0.98)
B[e]P	0.19 (0.02 - 1.94)	0.21 (0.00 - 1.49)
B[b]F	0.16 (0.00 - 1.35)	0.25 (0.02 - 1.22)
B[k]F	0.07 (0.00 - 0.44)	0.09 (0.01 - 0.31)
B[a]P	0.15 (0.02 - 1.06)	0.17 (0.01 - 0.76)
D[a,h]A	0.02 (0.00 - 0.20)	0.03 (0.00 - 0.24)

B[g.h.i]P	0.17 (0.03 - 0.99)	0.21 (0.02 - 0.79)
In[1,2,3-cd]P (IP)	0.13 (0.01 - 0.92)	0.14 (0.01 - 0.93)
Coronene (COR)	0.09 (0.00 - 0.51)	0.10 (0.01 - 0.47)

Tableau 1 : Concentrations moyennes en HAP déterminées avec un préleveur conventionnel et un préleveur équipé du HFAD pendant la campagne de Marseille.

La corrélation obtenue entre ce rapport et les pressions de vapeur des composés permet de relier cette surestimation aux phénomènes d'adsorption de la fraction gazeuse des HAP sur le filtre de collecte. Ces résultats montrent la performance du HFAD à piéger la phase gazeuse limitant ainsi la surestimation des concentrations particulières des HAP. De plus, dans les conditions fortement oxydantes observées sur cette campagne, aucun artéfact lié à de la réactivité chimique entre les composés particuliers piégés sur filtre et les oxydants atmosphérique n'a pu être mis en évidence. Ce résultat est en accord avec les travaux de Goriaux et al. (2004) réalisés dans des conditions similaires.

La caractérisation des performances de ce « denuder » fait l'objet actuellement de tests complémentaires dans des conditions atmosphériques différentes.

Goriaux, M., Jourdain, B., Temime, B., Besombes, J.-L., Marchand, N., Albinet, A., Leoz-Garziandia, E. and Wortham, H., 2006. Field comparison of particulate PAH measurements using a low flow denuder device and conventional sampling systems. *Environmental Science & Technology* 40, 6398-6404

Annexe IV

Mesures associées des COV

Le HS-PTR-MS (High Sensitivity - Proton Reaction Transfer Mass Spectrometer) a été installé sur site, dans le cadre de FORMES, pour tenter de tirer partie de sa très grande complémentarité avec l'AMS. Les informations apportées par cet instrument en termes de caractérisation des masses d'air échantillonnées seront également un réel bénéfice pour une interprétation globale des données, associées à celles sur la phase particulaire. Les exemples de résultats présentés ci-dessous sont ceux obtenus sur la campagne de Marseille, pour montrer l'utilité des informations disponibles. La base de données collectée à Grenoble est en cours d'exploitation.

Le HS-PTR-MS est un analyseur de masses ultra sensible pour le suivi en ligne des molécules organiques en phase gazeuse (Composés Organiques Volatils ; COV). La sensibilité peut atteindre quelques ppt pour des COV tels que le benzène. Au cours de la période d'observation, une trentaine de masses, représentant approximativement autant COV, ont été suivies avec une résolution temporelle de 5 minutes. Les COV étudiés couvrent une large gamme comprenant des composés primaires comme les BTEX, les terpènes, l'isoprène, le DMS, mais intègrent également des composés secondaires comme la méthacroleïne, le glyoxal ou le formaldéhyde. Les résultats obtenus renseignent donc à la fois sur le vieillissement de la masse d'air (ex ratio : COV primaires/COV secondaires : Benzène/Toluène) et à la fois sur les sources primaires (biogéniques/anthropiques...). Les 3 figures présentées ici illustrent le type de données et d'informations susceptibles d'être fournies par le HS-PTR-MS. Une étude statistique approfondie type PMF (Positive Matrix Factorization) sera prochainement appliquée au jeu de données recueillies.

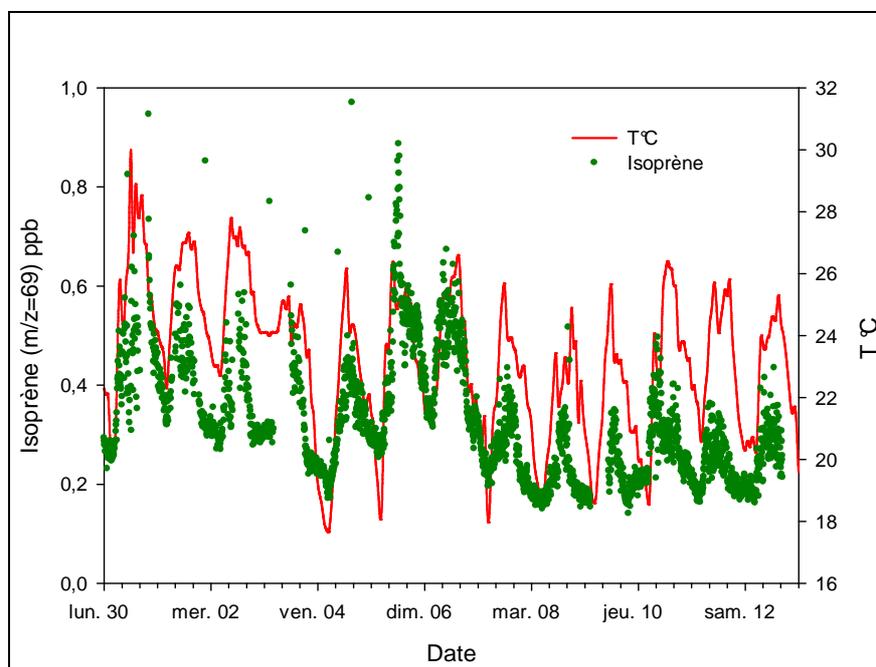


Figure 1 : Evolution de la concentration en isoprène (campagne FORMES- Marseille)

Parmi les composés biogéniques émis dans l'atmosphère, l'isoprène ($m/z = 69$) est un des plus abondants. La figure ci dessus représente le suivi de la concentration de l'isoprène lors de la campagne de mesure. La très forte corrélation entre température extérieure et concentration d'isoprène est en accord avec une origine principalement biogénique de ce composé en été, les

émissions végétales de COV augmentant avec la température.

Le benzène fait partie des COV d'origine anthropique ciblés pendant la campagne. Les pics de benzène observés le matin et en fin d'après-midi sont concomitants avec ceux des NOx (figure 2), ce qui reflète très certainement la contribution importante du trafic routier aux émissions de ce COV. Cependant, des épisodes nocturnes de pollution ponctuelle au benzène ont aussi été observés (nuits du 30/06, 02/07, 04/07, 05/07, et du 11/07). Une pré étude des régimes de vents au moment de ces pics intenses de benzène suggère que ces épisodes de pollution sont liés à l'activité industrielle de la vallée de l'Huveaune. Des sources locales ne peuvent cependant pas être exclues à ce stade de l'interprétation des données. Une étude plus approfondie sera menée sur le sujet.

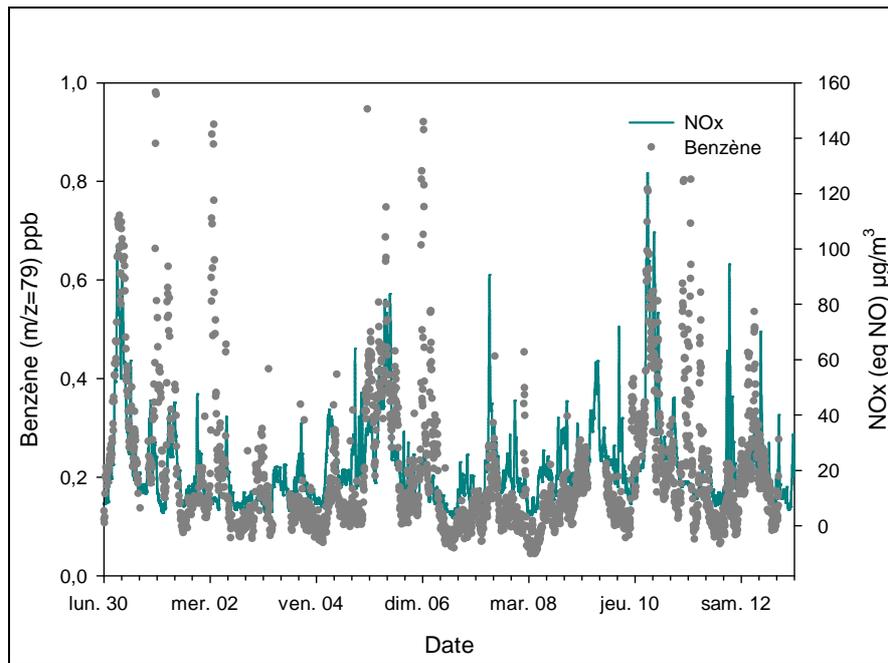


Figure 2 : Evolution des concentrations en benzène et NOx

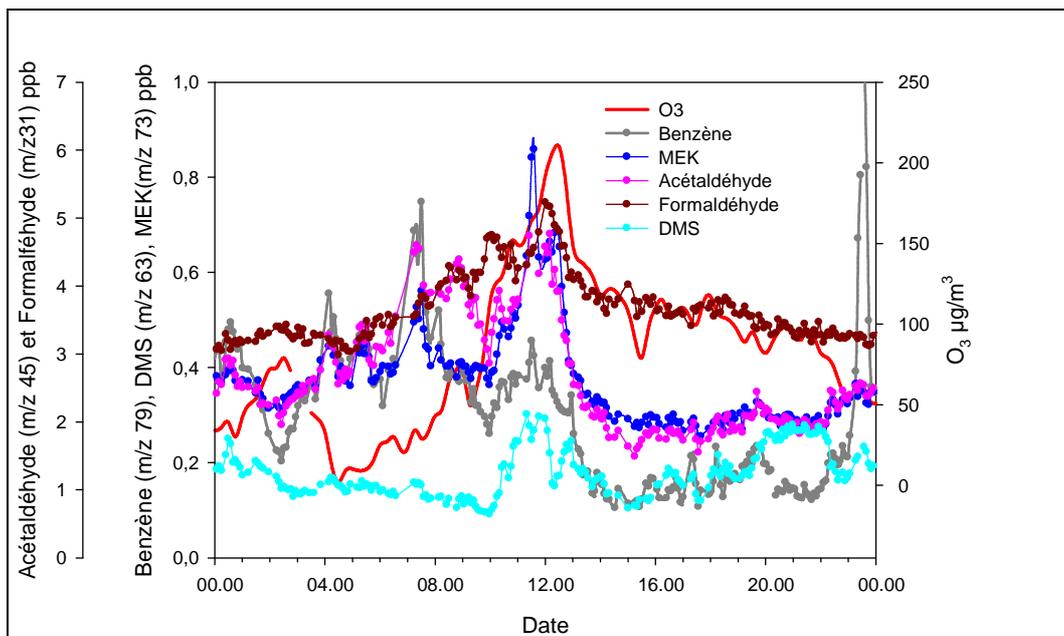


Figure 3 : Evolution des concentrations de l'Ozone, du formaldéhyde ($m/z=31$), de l'acétaldéhyde ($m/z=45$), du MEK ($m/z=73$), du benzène ($m/z=79$) et du DMS ($m/z=63$) au cours de la journée du 05/07/2008 (heures TU)

Les processus photochimiques conduisent à la production d'ozone ainsi qu'à celle d'autres espèces dont certains COV oxygénés tels que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone, le MEK (Methyl Ethyl ketone), la MVK (Methyl Vinyl ketone), ou encore la méthacroléine et l'EVK (Ethyl vinyl ketone). L'étude du comportement de ces composés montrent une corrélation significative avec les indicateurs primaires tel que le benzène et le toluène suggérant l'échantillonnage de masses d'air anthropisées ayant subi des processus de vieillissement photochimique plus ou moins intenses. Une origine primaire de certains de ces composés ne peut cependant, là encore, pas être totalement exclue à ce stade.

A ce titre, l'exemple de la journée du 5 Juillet marquée par un intense épisode de pollution photochimique (maximum d'ozone à $210 \mu\text{g}/\text{m}^3$) intervenu sous un régime de brises est très représentatif (figure 3). Le pic de circulation du matin (7hTU) entraîne une augmentation de la concentration en benzène ($m/z = 79$) mais également celle des indicateurs secondaires comme l'acétaldéhyde ($m/z = 45$) et le MEK ($m/z = 73$). Le formaldéhyde ($m/z = 31$) croît, quant à lui, régulièrement au cours de la journée avec une brusque augmentation de sa concentration vers 11hTU, au moment de la bascule de la brise, passant du régime brise de terre à celui de brise de mer. Cette bascule, caractérisée par l'augmentation de la concentration en DMS ($m/z = 63$) d'origine marine, ramène vers Marseille des masses d'air anthropisées et passablement oxydées comme en témoignent les brusques augmentations des concentrations en acétaldéhyde, MEK et ozone. Un des pics nocturnes en benzène peut également être observé peu avant minuit.

Des travaux sont en cours pour la valorisation de ces données, sur des activités non initialement incluses dans le cadre de la proposition FORMES mais qui concourent aux mêmes objectifs.

Annexe V

Mesures de la fonctionnalité de la matière organique

Comme mentionné à plusieurs reprises, la matière organique particulaire est une matrice éminemment complexe renfermant plusieurs milliers de composés souvent poly fonctionnalisés. De cette complexité résulte une caractérisation à l'échelle moléculaire très limitée, à l'image des bilans de masse de l'aérosol réalisés à Marseille et à Grenoble pour lesquelles à peine 10% de la fraction organique a été quantifiée.

L'analyse fonctionnelle constitue une méthode complémentaire permettant une caractérisation plus globale de la nature chimique de la matière carbonée particulaire. Suite à une extraction à 100°C et à 100 bars à l'aide d'un « accelerated solvent extractor » dans un mélange méthanol/hexane (2:1) et à une concentration automatisée des extraits (TurboVap II), la détermination des fonctions portées par le carbone organique est effectuée par spectrométrie de masse en tandem (APCI/MS/MS). Cette méthode repose sur l'aptitude des différentes fonctions de perdre dans la chambre de fragmentation un fragment neutre ou chargé spécifique à la fonction étudiée.

Pour l'instant, nous sommes à même de quantifier trois fonctions chimiques ; il s'agit des acides carboxyliques (RCOOH), des carbonylés (RCOR') et des nitros (RNO₂) (Dron et al., 2007; Dron et al., 2008a; Dron et al., 2008b). Deux autres fonctions sont étudiées qualitativement : les organosulfates (R-OSO₃H) et les organonitrates (R-ONO₂). En normalisant la quantité de fonction par le nombre de moles de carbone constituant la matière organique (obtenue lors de l'analyse EC/OC de l'échantillon), le taux de fonctionnalisation (FG/OC) exprimée en nombre de fonctions pour mille atomes de carbone (‰) peut être déduit. Le rapport inverse représente la probabilité pour un atome de carbone de porter une fonction (OC/FG).

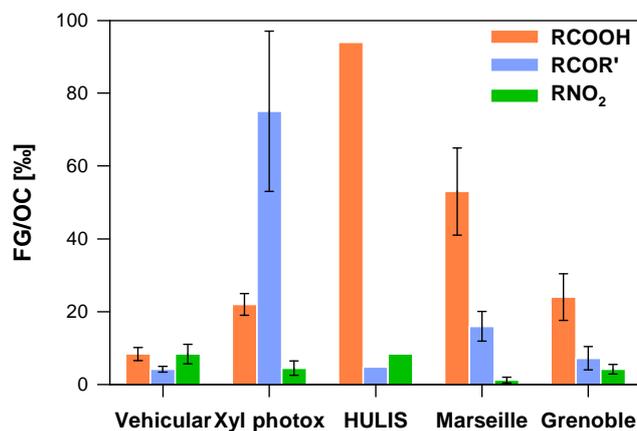


Figure 1 : Fonctionnalisation du carbone organique en milieu ambiant (Marseille et Grenoble) et à la source (véhiculaire, photo-oxydation du xylène et HULIS de combustion de bois).

A Marseille et à Grenoble, une bonne corrélation est observée entre les fonctions et le carbone organique, impliquant une fonctionnalisation relativement constante au cours de la période de mesure (figure non montrée). Sur les deux sites, la fonction la plus représentée est l'acide carboxylique et la fonction la moins représentée est la fonction nitro (cf figure 1). Mais une différence significative de fonctionnalisation est observée entre les deux environnements. A Marseille, la fonctionnalisation en acide carboxylique et carbonyle est supérieure à celle observée à Grenoble : en moyenne, à Marseille, 54 et 17 atomes de carbone sur mille portent une fonction

acide carboxylique et carbonyle, respectivement. Autrement dit, 1 atome de carbone sur 19 porte une fonction RCOOH et 1 atome de carbone sur 59 porte une fonction RCOR'.

En revanche, à Grenoble la fonctionnalisation de la fraction organique décroît puisque 1 atome de carbone sur 43 porte une fonction RCOOH et 1 atome de carbone sur 141 porte une fonction RCOR'. Inversement, à Grenoble la fonctionnalisation en groupe nitro est supérieure à celle observée à Marseille. La différence de fonctionnalisation entre les deux environnements et les deux saisons témoigne des différences de sources d'émission et d'efficacité des processus de formation d'AOS et de vieillissement de l'aérosol organique. En effet, les émissions liées à la combustion comme les émissions véhiculaires sont riches en RNO₂ et pauvres en RCOOH (exception faite des combustions de bois) et RCOR' (Dron et al, 2010). Inversement, la photo-oxydation en phase gazeuse forme préférentiellement des composés carbonylés (RCOR') tandis que les processus de vieillissement augmentent la fonctionnalisation en fonction RCOOH et RCOR' (Baduel et al, in prep).

Ainsi, au regard de la seule fonctionnalisation, l'aérosol organique collecté à Grenoble semble être dominé par des émissions primaires qui évoluent peu lors de leur transport dans l'atmosphère. L'enrichissement en fonctions acides et carbonyles à Marseille, met en évidence, quant à lui, l'importance des processus photochimiques pour expliquer la nature chimique de l'aérosol. Actuellement, l'impact de ces processus est difficile à quantifier, mais ils peuvent contribuer considérablement à la masse de l'aérosol carboné lors de conditions photo-oxydante intenses, comme celles rencontrées à Marseille. Une étude poussée de la fonctionnalisation de l'aérosol et de son évolution sera proposée dans El Haddad et al (2010c).

Dron, J.; Abidi, E.; El Haddad, I.; Marchand, N.; Wortham, H.: Precursor ion scanning-mass spectrometry for the determination of nitro functional groups in atmospheric particulate organic matter, *Analytica Chimica Acta*, 2, 184-195, 2008a.

Dron, J.; Eyglunet, G.; Temime-Roussel, B.; Marchand, N.; Wortham, H.: Carboxylic acid functional group analysis using constant neutral loss scanning-mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 1, 61-69, 2007.

Dron, J.; Zheng, W.; Marchand, N.; Wortham, H.: New method to determine the total carbonyl functional group content in extractable particulate organic matter by tandem mass spectrometry, *Journal of Mass Spectrometry*, 8, 1089-1098, 2008b.

Dron J., El Haddad I., Temime-Roussel B., Jaffrezo JL., Wortham H., Marchand N., Functional group characterization of the organic fraction of sources and urban background aerosols by tandem mass spectrometry. Submitted to ACPD

Annexe VI

Mesures des HULIS

Les **HULIS (Humic-Like Substances)** constituent une partie de la matière organique qui peut être importante en masse ; cette fraction est majoritairement constituée des espèces polyfonctionnelles de haut poids moléculaire. Les quelques études disponibles actuellement sur cette fraction pointent sur des processus de formation variés, tant primaires que secondaires. Une review proposée par Graber et Rudich (2006) traite en détail des caractéristiques et des propriétés de la fraction HULIS. On trouvera aussi un synthèse bibliographique dans la thèse de C Baduel (2010). Le protocole d'extraction de la fraction HULIS utilisé pour ce travail a été mise en place et validé dans le cadre de cette thèse et est décrit dans Baduel et al. (2009). La résine utilisée pour cette séparation des HULIS de la matière organique globale est une résine DEAE échangeuse d'ions ce qui opérationnellement définit les HULIS extraits comme constituant la fraction des polyacides.

Les mesures de concentration et de propriétés des HULIS ont été conduites sur les séries de mesure des deux campagnes, et s'intègrent dans un cadre plus large où d'autres échantillons sont disponibles (cf thèse C Baduel, 2010). Les concentrations d'HULIS obtenues en hiver (Grenoble) et en été (Marseille) sont présentées dans les tableaux suivants. Des valeurs sensiblement plus fortes sont obtenues à Grenoble en hiver qu'en été à Marseille. Pour les valeurs d'été, on trouve des résultats très comparables à ceux présentés dans la littérature. En hiver, nos résultats sont sensiblement plus faibles : une explication est sans doute à chercher dans le protocole d'extraction que nous utilisons, qui est beaucoup plus sélectif que la majorité de ceux utilisés ailleurs et exclu les phénols. Les tendances obtenues pour les campagnes FORMES sont tout à fait comparables à celles mesurées pour d'autres sites de basse altitude (ruraux et urbains) (cf Baduel et al., 2010).

GRENOBLE	Moy \pm δ	médiane	Min - Max
HULIS ($\mu\text{gC}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.41 \pm 0.83	1.45	0.13 – 3.54
HULIS/WSOC (%)	25.6 \pm 5.1	26.1	12.2 – 34.9
HULIS/OC (%)	15.8 \pm 3.4	16.0	6.6 – 23.3

MARSEILLE	Moy \pm δ	médiane	Min - Max
HULIS ($\mu\text{gC}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.64 \pm 0.36	0.56	0.22 – 1.73
HULIS/WSOC (%)	28.4 \pm 6.8	28.8	15.5 – 41.2
HULIS/OC (%)	14.2 \pm 3.4	13.7	6.3 – 22.1

Tableau 1 : Synthèse des données de mesures d'HULIS

Les contributions d'HULIS au WSOC (Water Soluble Organic Carbon) et à l'OC (Organic Carbon) sont elles aussi présentées dans le tableau ci-dessus. Bien que les concentrations soient 2 fois plus faibles à Marseille qu'à Grenoble, on n'observe pas de différence notable entre les deux villes pour ce qui est des fractions HULIS / OC et HULIS / WSOC. On retiendra que cette contribution moyenne pour Marseille en été est plus faible que celles indiquées dans la littérature pour des villes comparables et en période estivale, sans que l'on puisse imputer ces différences à de réels processus atmosphériques ou à des différences dans les protocoles de mesure. Les valeurs

obtenues pour Grenoble sont très comparables à celles que l'on retrouve pour des sites influencés par la combustion de bois.

Les séries de mesures ont donné lieu à une étude des sources des HULIS. Pour ce qui est de la période **d'été à Marseille**, on observe une excellente corrélation entre les HULIS et WSOC, ainsi qu'entre les HULIS et OC, démontrant des sources communes et/ou des processus de formation communs. Aucune corrélation n'est observée entre les HULIS et EC ($R^2=0.35$) ce qui souligne que la source véhiculaire des HULIS n'est pas influente sur le site de Marseille. Ce résultat est conforté par le fait qu'aucune corrélation n'est observée entre les HULIS et OC fossile ($R^2=0.41$), déduit des mesures de ^{14}C .

En revanche, les HULIS présentent une forte corrélation avec OC moderne ($R^2=0.72$) soulignant ainsi une origine potentiellement biogénique des HULIS. Aussi, les concentrations d'HULIS observées en été sont principalement d'origine secondaire comme le démontre la forte corrélation entre les HULIS et l'acide oxalique ($R^2=0.77$). On n'observe pas de variation diurne significative pour les concentrations d'HULIS ou leurs contributions au WSOC et à OC. En conséquence, on ne peut pas établir un lien direct avec des processus photochimiques pour la formation de ces espèces en été.

L'effet dispersif du vent sur la concentration d'HULIS a été mis en évidence sur le **site de Grenoble**, avec une décroissance marquée des concentrations d'HULIS avec l'augmentation des vitesses du vent. Les fortes concentrations d'HULIS sont observables lorsque la température et le vent sont faibles, ce qui peut être lié aux inversions thermiques. Les inversions thermiques et les vents faibles engendrent une stagnation de l'atmosphère et favorisent ainsi l'accumulation des espèces émises par les sources locales. Une bonne corrélation est observée entre les HULIS et EC ($R^2=0.84$) ce qui est directement dû à un effet lié à la dynamique atmosphérique. D'excellentes corrélations sont observées entre les HULIS et WSOC et les HULIS et OC : là encore, ces observations peuvent être dues soit à une origine commune soit à un effet lié à la dynamique. Les corrélations significatives entre les HULIS et un traceur de combustion de la biomasse (le lévoglucosan) (cf figure 1) permettent de montrer qu'une proportion importante d'HULIS est très probablement due aux émissions de combustion de bois sur ce site urbain.

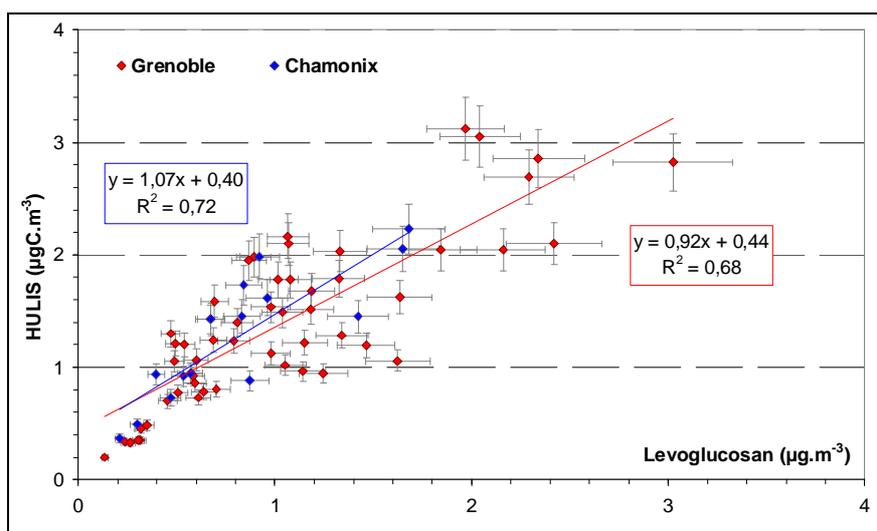


Figure 1 : Corrélations entre les concentrations de HULIS et celles du lévoglucosan pour les campagnes de FORMES-Grenoble et Chamonix (hiver 07)

Annexe VII

Sucres et alcools de sucres

Concentrations des sucres et alcools de sucres (phase particulière) mesurées au cours de la campagne intensive de Marseille. Voir texte pour plus d'informations.

sugars and sugar alcohols	Potential sources ^c	This study ^d	K-pusztai forest summé	western Germany forest summé	Norway urban background f	Eastern China forest summer ^h	Howland forest, USA ⁱ		
							spring	summer	fall
glucose	lichens, soil biota, pollen, fungi, bacteria, viruses, biomass burning.	4.78 (<0.05-27.1)	ND	16.4	7.20	20.4	28.7	9.75	26.1
fructose	lichens, soil biota, pollen.	0.57 (<0.05-2.7)	ND	10.9	3.30	6.17	4.33	0.37	0.9
arabitol	fungus spores	0.51 (<0.05-2.4)	4.80	15.2	1.00	6.36	2.35	2.65	4.9
mannitol	fungus spores	0.45 (<0.05-2.3)	5.30	13.5	1.60	13.2	3.35	3.65	7.4
sucrose	pollen, soil biota	0.98 (<0.05-7.9)	ND	ND	15.0	ND	2.43	<DL	<DL
trehalose	yeast, bacteria, fungi	0.11 (<0.05-0.5)	ND	ND	5.30	ND	6.88	6.27	14.1
n-alkanes (C23-C34)	anthropogenic and biogenic sources	25.8 (6.20-33.2)	ND	ND	ND	ND	2.27	3.15	2.1
biogenic n-alkanes (C23-C34) ^a	vegetative detritus	12.4 (4.41-27.5)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
total OC ^b		4.7 (2.9-9.6)	4.2	4.6	ND	5.5	ND	ND	ND
Modern OC		3.2 (2.1-6.2)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND: not determined

<DL: < detection limit. Galactose and mannose were not detected.

a Sum of biogenic linear alkanes determined according to Simoneit et al., 1991

b OC [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] measured by NIOSH method

c references:

d mean value (min-max)

e Ion et al., 2005 (PM_{2.5} median value)

f Kourtchev et al., 2008 (PM_{2.5} mean value)

g Yttri et al., 2007 (PM_{2.5} mean value)

h Wang et al., 2008 (PM_{2.5} mean value for 4 sites)

i Medeiros et al., 2006 (Bulk aerosol mean value for each season; for the summer value the biomass burning episodes were not considered in the calculation of the mean).

Annexe VIII

Travaux associés sur la modélisation des PM (Atmo PACA)

Modélisation temps réel : mode prévision

La plateforme AIRES Méditerranée (www.aires-mediterranee.org), fonctionnelle pendant toute la durée de la campagne sur Marseille, a fourni les prévisions météorologiques à 48h sur la région concernée (modèle MM5v3 à 3km). Vitesse et direction du vent à 10m, hauteur de couche limite, température à 2m, précipitations et épaisseur optique ont été mis à disposition. Une fourniture des prévisions à 48h des concentrations d'O₃ et de NO₂ a aussi été mise en place. (Modèle CHIMERE : version 200501h à 3km de résolution) (figure 1, ci-dessous).

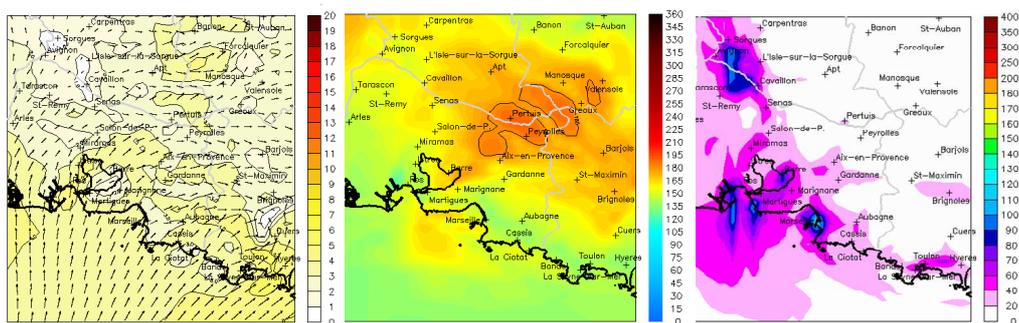


Figure 1 : Exemple de prévision : le 10 juillet 2008 : Vitesse du vent à 10m (gauche), maxima d'O₃ journalier (centre), maxima NO₂ journalier (droite).

Modélisation a posteriori : mode « aérosols »

Un travail préliminaire a été réalisé en utilisant le modèle CHIMERE en mode gaz et « aérosols ». Il semble reproduire de façon satisfaisante la variabilité des concentrations mesurées en ozone dans la région marseillaise (figure 2).

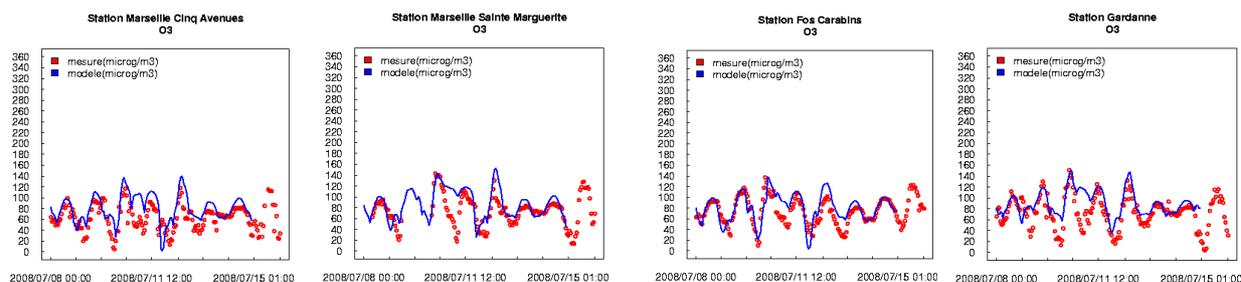


Figure 2 : comparaison modèle / mesures pour l'ozone.

Cependant, une sous estimation des concentrations simulées en PM10 est constatée même si la variabilité temporelle est cohérente (figure ci-dessous V-d) (Flaounas et al. 2009). Afin d'explorer ces différences, trois séries de tests ont été réalisées :

- Influence de la mise à jour du cadastre des émissions (ref. 1999 versus ref. 2004),
- Influence du modèle météorologique (MM5 versus WRF),
- Influence du modèle chimique (CHIMERE v200501h versus CHIMERE v2008b)

a/ Deux cadastres des émissions ont été testés avec deux années de références différentes : 1999 et 2004. Les conditions limites utilisées proviennent du système PREVAIR (Rouil et al., 2009). La

différence principale entre les deux années dans le calcul des émissions de particules provient de l'amélioration de méthodologie COPERT. L'usure de la voirie, des pneus et freins des véhicules ainsi que la remise en suspension due au trafic sont intégrées au cadastre 2004. Les concentrations simulées avec ce nouveau cadastre sont plus importantes mais restent inférieures aux concentrations observées à la station de 5 Avenue.

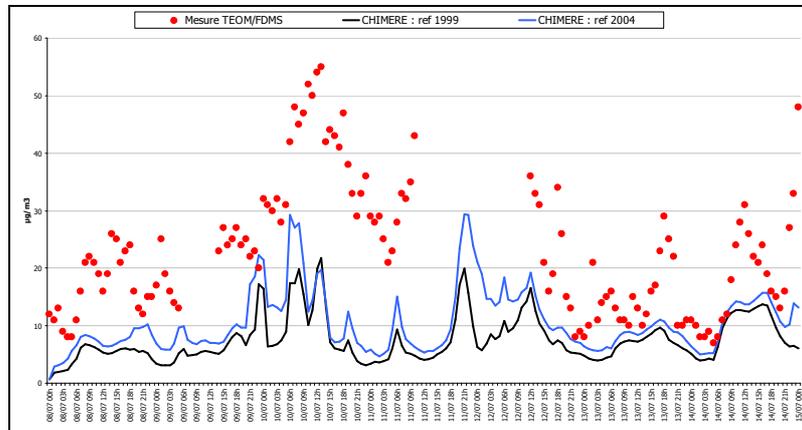


Figure 3 : Influence de la mise à jour du cadastre. Comparaison mesure/CHIMERE pour la station de 5 Avenues.

Les distributions cartographiques de champs de vents et de particules à l'échelle de l'étang de Berre et de la rade de Marseille soulignent la possible provenance de particules d'origine industrielle (figure 4 ci-dessous).

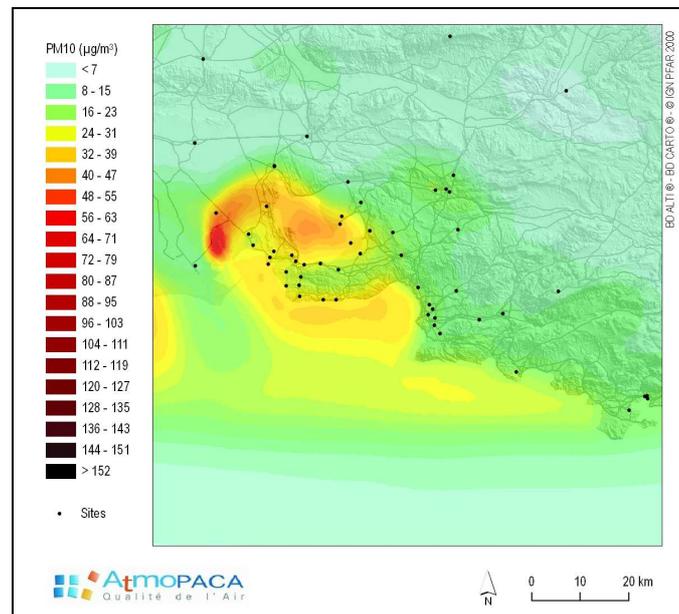


Figure 4 : PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) simulées pour le 10 juillet à 12h TU – plateforme AIREs Méditerranée

b/ Deux modèles météorologiques (MM5 et WRF) ont également été expérimentés sur la période de la campagne Marseillaise. Les premiers résultats indiquent qu'à conditions limites identiques, en comparaison avec la station météorologique synoptique de Météo France située à Marignane sur l'Aéroport de Marseille Provence, WRF présente de meilleurs scores sur la température et sur la vitesse du vent (figures 5). Ces tendances s'observent également pour la station de Marseille Prado et sur les autres stations Météo France des Bouches-du-Rhône.

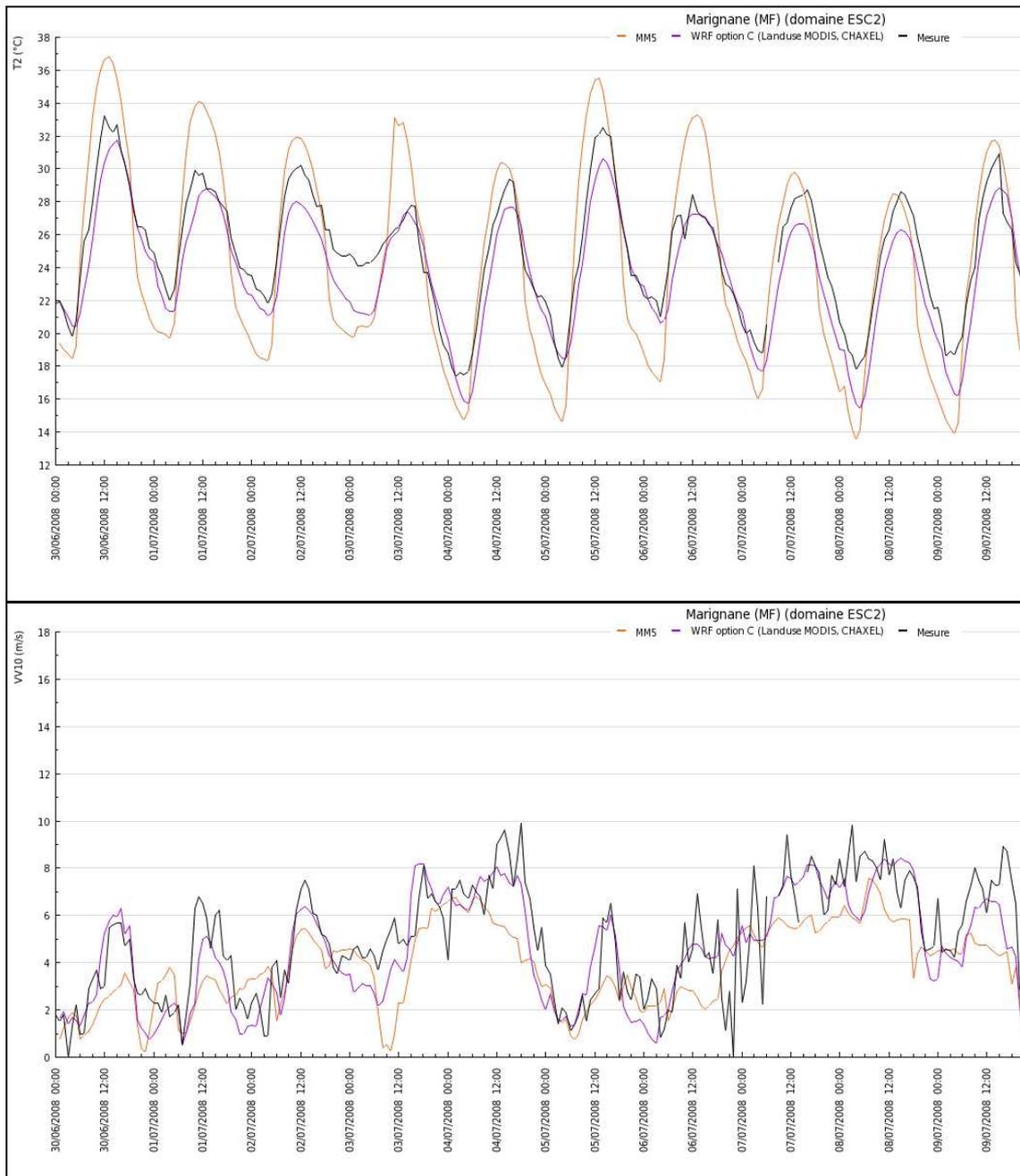


Figure 5 : Influence du choix du modèle météorologique. Comparaison MM5 (orange), WRF (violet), observations (noir) pour la station de Marignane. Température à 2m (haut). Vitesse du vent à 10m (bas)

c/ Deux versions de CHIMERE ont également été éprouvées pendant le projet FORMES ; v200501h et v2008b (Bessagnet et al, 2009). A conditions limites et météorologiques identiques et émissions identiques, la version v2008b produit des concentrations PM10 simulées plus importantes mais qui restent inférieures aux concentrations observées à la station de 5 Avenue (figure 6). Globalement sur toutes les stations des Bouches-du-Rhône, les scores obtenus avec la v2008b sont meilleurs que ceux de la v200501h.

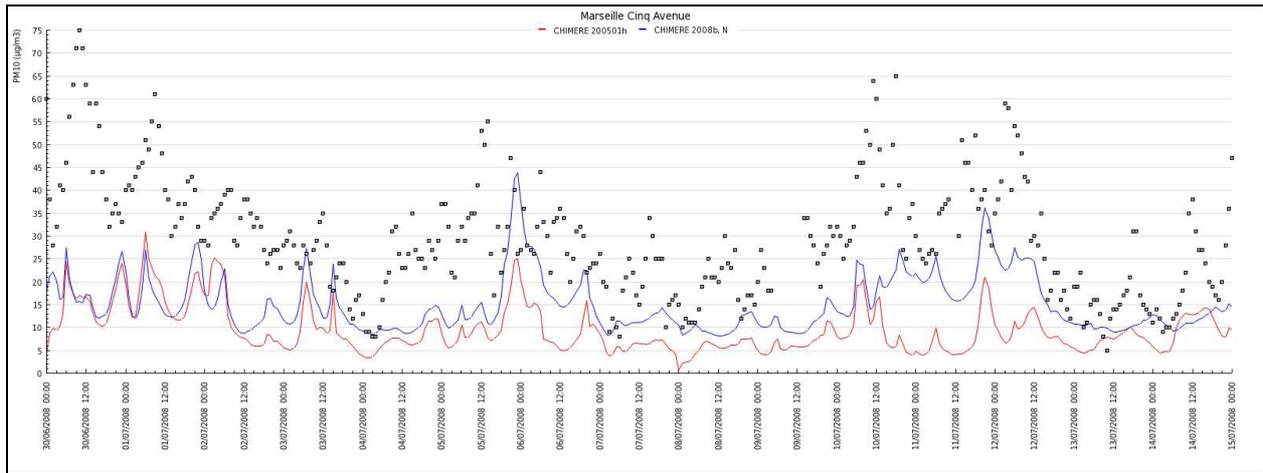


Figure 6 : Influence de la version du modèle CHIMERE. PM10 : comparaison CHIMERE 2008b (bleue), CHIMERE v200501h (rouge), observations (noir) pour la station de Marseille 5 Avenues.

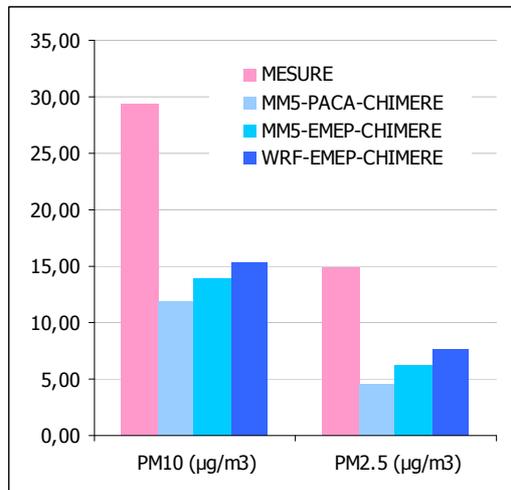


Figure 7 : Moyennes des PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) mesurées (rose) et simulées sur l'ensemble de la période

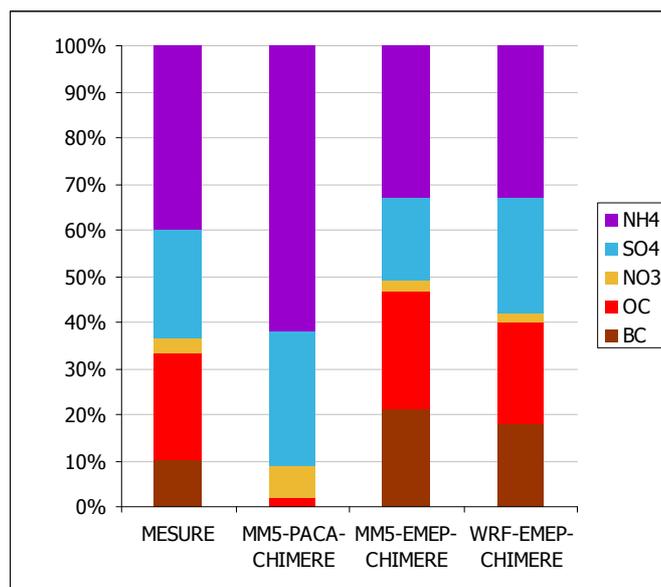


Figure 8 : Compositions moyennes des PM1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) mesurées et simulées sur l'ensemble de la période

Sur l'ensemble de la période, la comparaison des masses moyennes de particules mesurées et simulées pour le site des 5 Avenues, indique une sous estimation systématique des valeurs, tant pour les PM10 que pour les PM2,5 (figure 7). Les chimies mesurées et simulées pour les PM1 sont du même ordre de grandeur, mais montrent des différences notables selon les cadastres (figure 8). Les principales différences s'observent entre le cadastre EMEP et le cadastre PACA. Ceci est du au fait que la version v2008b a été développée et testée avec le cadastre EMEP. Ce dernier intègre une spéciation spécifique des particules qui n'est pas encore traitée dans les émissions du cadastre PACA.

Des travaux sont en cours pour une confrontation plus complète incluant l'analyse de l'ensemble des résultats du programme FORMES (campagnes de Marseille et de Grenoble) ; ils devraient permettre d'évaluer l'origine des particules. Ce travail se fait en concertation avec le personnel d'Atmo Rhône Alpes qui travaille sur la modélisation de la période correspondant à la campagne de Grenoble.

Références

Bessagnet B., L.Menut, G.Curci, A.Hodzic, B.Guillaume, C.Liousse, S.Moukhtar, B.Pun, C.Seigneur, M.Schulz, 2009, Regional modeling of carbonaceous aerosols over Europe - Focus on Secondary Organic Aerosols, 2009, *Journal of Atmospheric Chemistry*, in press, [\[PDF\]](#)

E. Flaounas, I. Coll, A. Armengaud, C. Schmechtig : The representation of dust transport and missing urban sources as major issues for the simulation of PM episodes in a Mediterranean area, ACPD, 9, 15295–15325, 2009. <http://www.atmos-chem-phys.net/9/8091/2009/acp-9-8091-2009.pdf>

Rouil L., C.Honore, R.Vautard, M.Beekmann, B.Bessagnet, L.Malherbe, F.Meleux, A.Dufour, C.Elichegaray, J-M.Flaud, L.Menut, D.Martin, A.Peuch, V-H.Peuch, N.Poisson, 2009, [PREV'AIR : an operational forecasting and mapping system for air quality in Europe](#), BAMS, DOI: 10.1175/2008BAMS2390.1, [\[PDF\]](#)

Annexe IX

Modélisation de la campagne FORMES avec le modèle CHIMERE (Atmo Rhône-Alpes, E. Chaxel et A. Milton)

Le modèle CHIMERE est utilisé au sein de la plateforme régionale de modélisation PREVALP de Atmo Rhône-Alpes pour simuler la campagne FORMES qui a eu lieu du 15 au 25 janvier 2009 aux Frênes à Grenoble. La plateforme PREVALP décrit la météo complexe du Y Grenoblois grâce au modèle régional WRF utilisé en assimilant des données météo mesurées au sol. Cette innovation permet, contrairement à des modèles purement déterministes, d'obtenir la meilleure description possible de la météorologie de cette zone montagneuse. La comparaison modèle/mesures de la figure 1 montre le haut degré de fiabilité de la modélisation de la dynamique utilisée dans le cadre de la campagne FORMES.

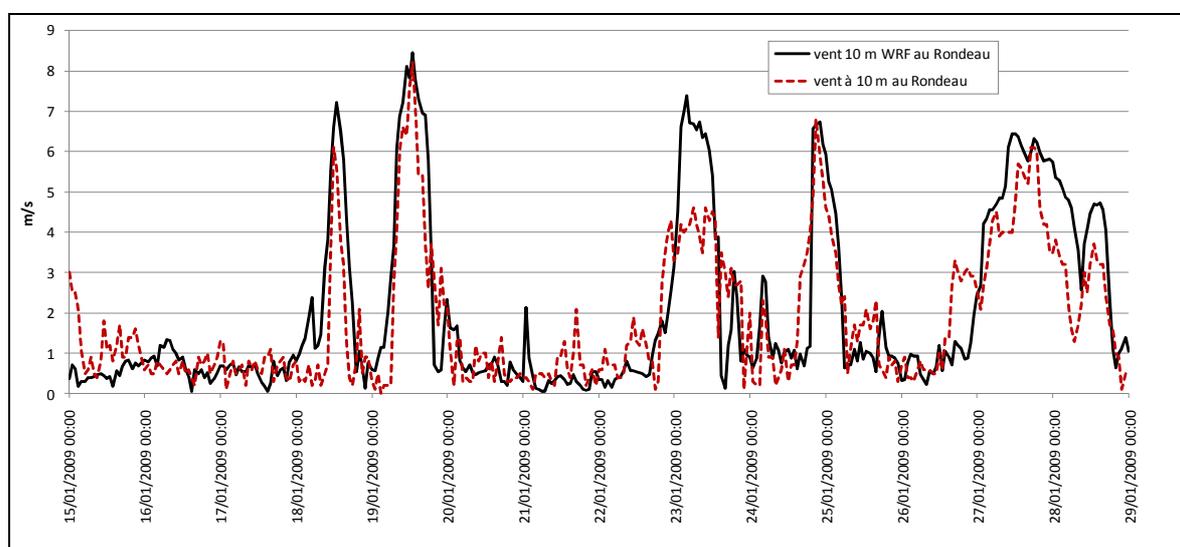


Figure 1. Comparaison du modèle WRF avec les mesures météo à la station du Rondeau lors de la campagne FORMES

Le modèle CHIMERE utilise la météorologie 3D du modèle WRF pour disperser les polluants et calculer les grandeurs physiques nécessaires au calcul de la chimie gazeuse et des particules. La version 2008 de CHIMERE opérée au sein de la plateforme PREVALP inclut différentes classes chimiques d'aérosols (figure 2). En ce qui concerne les émissions de polluants, le modèle est alimenté avec le cadastre régional Atmo Rhône-Alpes à maille kilométrique avec une très bonne distinction des classes de sources liées aux différents types de chauffages, au trafic, aux industries et aux autres sources surfaciques. Le modèle CHIMERE est utilisé à une résolution de $3 \times 3 \text{ km}^2$ pour la météo et la chimie des aérosols. Le modèle CHIMERE permet de calculer les concentrations horaires en divers composés particuliers mesurés lors de la campagne FORMES. Parmi ceux-ci :

- Le nitrate d'ammonium $(\text{NO}_3)\text{NH}_4$
- Le sulfate d'ammonium $(\text{SO}_4)_2\text{NH}_4$
- Le carbone suie BC
- Le carbone organique OC
- Les aérosols organiques secondaires SOA
- Les autres particules primaires PPM

- Les sels marins et les poussières terrigènes

Afin de valider le modèle CHIMERE sur l'agglomération grenobloise, les concentrations mesurées par AMS et aéthalomètre sont comparées sur la figure 3 aux résultats du modèle au site de mesure des Frênes.

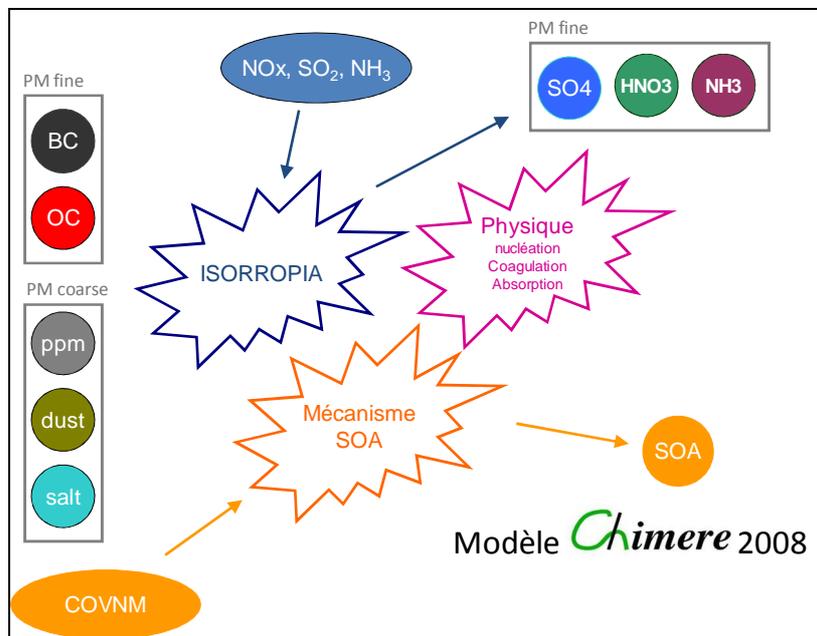


Figure 2. Schéma des différentes espèces composant l'aérosol dans CHIMERE version 2008

La figure 3 montre que le modèle CHIMERE reproduit bien les variations temporelles des différents composants de l'aérosol. Pour la campagne FORMES, le modèle CHIMERE a tendance à surestimer les composantes primaires de l'aérosol (fractions BC et OC) lors des maximums de concentrations mesurés lors des périodes anticycloniques. Cette surestimation est due à la mauvaise prise en compte des couches stables dans le modèle. Les variations temporelles de NO_3^- et SO_4^{2-} sont plutôt bien reproduites, ce qui prouve que le module du modèle (ISORROPIA) qui traite ces aérosols inorganiques secondaires est fiable. Le modèle a néanmoins tendance à surestimer la production locale de nitrate les 21 et 22 janvier. A partir du 25 janvier, le modèle CHIMERE décrit bien l'arrivée d'une masse d'air continentale chargée en nitrates.

En conclusion, on retiendra que cette comparaison de CHIMERE avec des mesures horaires issues d'appareillage de type AMS et aéthalomètre est une des premières réalisées dans le cadre de la modélisation régionale de l'aérosol avec le modèle. Disposer de mesures horaires pour la validation des modèles régionaux comme CHIMERE est un atout important car elles permettent de valider avec finesse le module de chimie des aérosols. Plus spécifiquement, les mesures horaires de OC et de BC permettent, avec une météo connue, de valider le cadastre des émissions. En effet, le carbone suie BC est émis directement par les sources. Cette espèce au sein du modèle est un très bon indicateur de la qualité du cadastre des émissions.

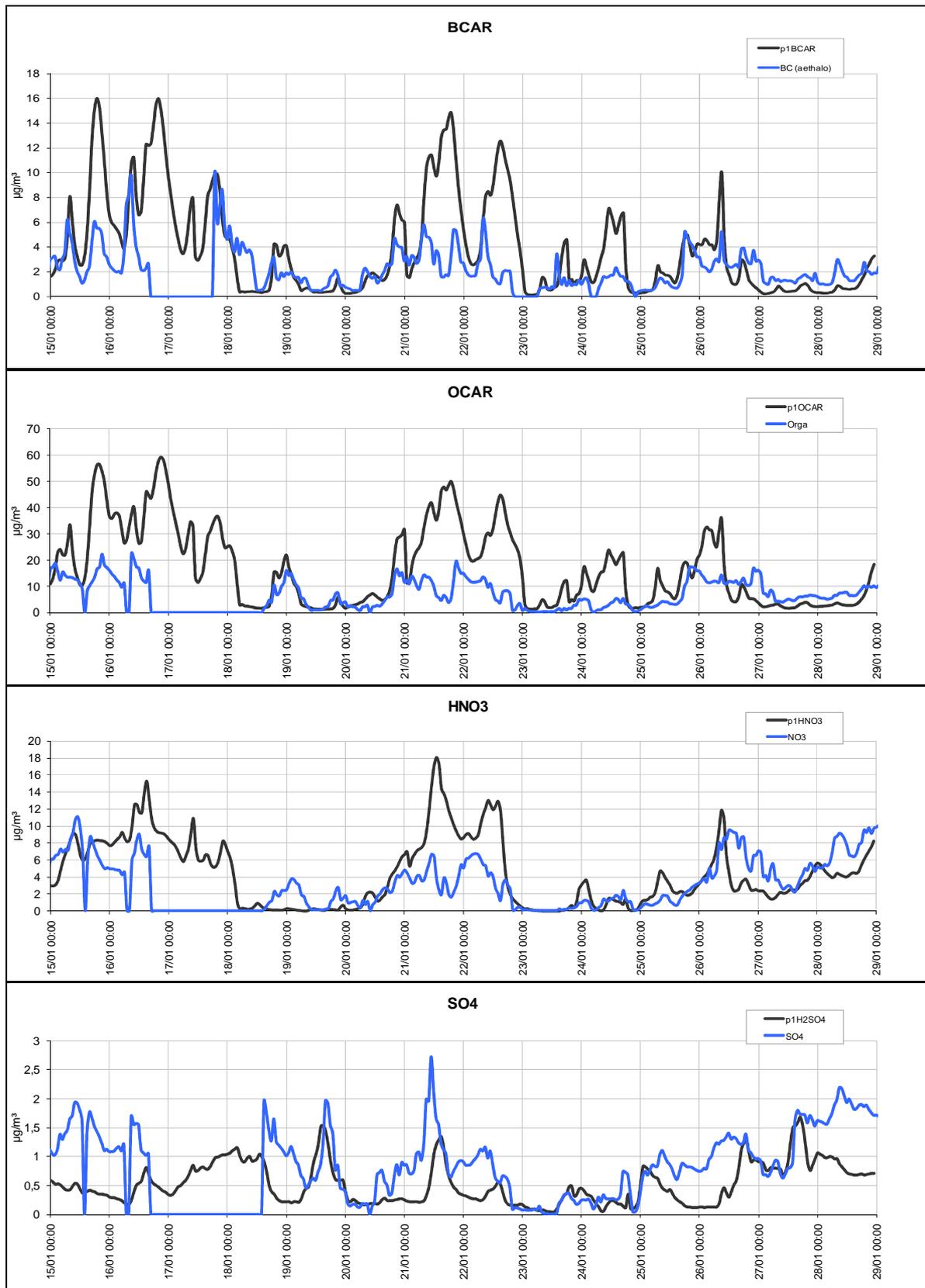


Figure 3. Comparaison des résultats du modèle CHIMERE (courbe noire) avec les résultats AMS et aéthalomètre (courbe bleue) pour les différents constituants BC, OC, NO₃⁻ et SO₄²⁻ du 15 au 25 janvier 2009

Annexe X

Base de données et site ftp

Une convention a été établie et signée par l'ensemble des partenaires. Elle est rapportée ci-dessous.

Convention sur la gestion des données dans le cadre du programme PRIMEQUAL FORMES

Grenoble, le 05 Juin 2008

Les campagnes de mesures prévues dans le cadre du projet FORMES vont permettre de générer de multiples données sur les phases atmosphériques, qu'il convient à la fois

- de gérer au mieux pour une utilisation optimale dans le cadre du programme,
- de conserver et de rendre accessible pour des usages ultérieurs, hors de la communauté directement impliquée dans FORMES.

Cette convention propose des bases pour la mise en place de bonnes pratiques de gestion et d'utilisation de ces données. L'ensemble des participants aux campagnes (qu'ils soient directement impliqués dans le programme FORMES ou inclus dans les groupes de travail associés au programme) s'engage à respecter les termes de cette convention.

Localisation de la base de données

Une base de données a été créée et est gérée gracieusement par ATMO PACA. Le site est accessible via ftp : <ftp.atmopaca.org> , avec un accès sécurisé par mot de passe. ATMO PACA s'est engagé à maintenir ce site actif au moins pendant 1 an après la fin officielle du programme, durée au bout de laquelle la localisation du site pourra être revue.

Format et dépôt des données

- 1) Dans les deux semaines qui suivent chacune des campagnes, les participants s'engagent à fournir un fichier indiquant les différents types de données collectées, la période de collecte, et un estimatif du calendrier de mise à disposition des données finalisées, afin de pouvoir très rapidement disposer d'un aperçu d'ensemble de ce qui a finalement été réalisé.
- 2) Les partenaires s'engagent à fournir l'ensemble de leurs données finalisées (correctement identifiées, calibrées, avec les remarques nécessaires à leur compréhension, validées, etc. ...) dans une période de 6 mois après la fin de chaque campagne, soit au plus tard le 15 Janvier 09 pour la campagne de Marseille et au 21 Juillet 09 pour la campagne de Grenoble.
- 3) En cas de modification des données après dépôt, le groupe concerné s'engage à clairement identifier les versions successives des séries de données, incluant les dates de ces versions, en laissant sur la base ces différentes versions successives.
- 4) Les partenaires s'engagent à ne pas communiquer ni les accès à la base de donnée ni des séries de données dont ils ne sont pas propriétaires, à des groupes extérieurs au groupe des partenaires.

Utilisation des données

- 1) Les données restent la propriété du groupe qui les a générées, mais peuvent être utilisées par les autres partenaires dès leur mise sur la base, pour étayer l'interprétation de leurs propres données. Dans ce cas, le groupe propriétaire doit impérativement être contacté, et doit être impliqué (s'il le souhaite) dès le départ dans un travail d'analyse et d'interprétation conjoint.

- 2) De même, toute utilisation des données dans le cadre d'une communication (poster, présentation orale, publication, ...) doit être indiquée le plus en amont possible à l'équipe propriétaire des données, à qui l'opportunité d'être co auteur devra être offerte.
- 3) Toutes communication (poster, présentation orale, publication, ...) incluant des données résultant des campagnes FORMES doit être mentionnée aux coordinateur, afin de tenir à jour une liste de la production liée au programme (cette disposition est l'article 11 de la convention de contractualisation avec le MEDAD)
- 4) Les partenaires s'engagent à rendre libre l'accès aux données dans les 18 mois qui suivent l'achèvement du programme, soit au plus tard le 24 Juin 2011.

Annexe XI

Liste des productions et des travaux liés à FORMES

Publications de rang A sur FORMES et incluant des données FORMES

- Albinet A, Suptil J, Combet E, Piot C, El Haddad I, Marchand N, and Besombes JL (2009) Development and evaluation of a high flow atmospheric denuder (HFAD) for the study of organic particulate matter. *Atmos. Envir.*, submitted.
- Baduel C, Voisin D, and Jaffrezo JL (2009) Water-soluble atmospheric HULIS in urban environments. *ACPD*, 9, 21561-21579, 2009. <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/9/21561/2009/acpd-9-21561-2009.pdf>
- Dron J, El Haddad I, Temime-Roussel B, Jaffrezo JL, Wortham H, and Marchand N (2009) Functional group composition of ambient and source aerosols determined by tandem mass spectrometry. *ACPD*, submitted.
- El Haddad I, Marchand N, Dron J, Temime-Roussel B, Quivet E, Wortham H, Jaffrezo JL, Baduel C, Voisin D, Besombes JL, and Gilles G (2009) [Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France](#). *Atmos. Envir.*, 43, 6190-6198.
- Favez O, El Haddad I, Piot C, Boréave A, Abidi E, Marchand N, Jaffrezo JL, Besombes JL, Personnaz MB, Sciare J, Wortham H, George C, and D'Anna B (2010) Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France). *ACPD*, 10, 559-613. <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/10/559/2010/acpd-10-559-2010.pdf>
- Lanz VA, Prévôt ASH, Alfarra MR, Mohr C, DeCarlo PF, Weimer S, Gianini MFD, Hueglin C, Schneider J, Favez O, D'Anna B, George C, and Baltensperger U. (2010) Characterization of aerosol chemical composition by aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 24985-25021. <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/9/24985/2009/acpd-9-24985-2009.pdf>

Publications en préparation et en projet

- Piot C, Jaffrezo JL Besombes JL, Pissot N, Cozic J, El Haddad I, and Marchand N (2010) Determination of levoglucosan and its isomers by High Performance Liquid Chromatography-Electrospray Ionization tandem Mass Spectrometry and its application to atmospheric and soils samples. In preparation.
- El Haddad I, Marchand N, Wortham H, Piot C, Besombes JL, Jaffrezo JL and Robin D (2010) Sources of PM_{2.5} particles in an industrial Mediterranean city, Marseille; Part I. Primary sources. In preparation.
- El Haddad I, Marchand N, Wortham H, Piot C, Besombes JL, Jaffrezo JL and Robin D (2010) Sources of PM_{2.5} particles in an industrial Mediterranean city, Marseille; Part II. Secondary sources and chemical processes. In preparation.
- El Haddad I, Marchand N, Dron J, Temime-Roussel B, Wortham H and Jaffrezo JL (2010) Influences of sources and chemical processes on the functionalization of organic aerosol. In preparation.
- Michaud et al. (2010) Fermeture chimie/hygroscopicité de l'aérosol en zone urbaine (Marseille) : influence de l'état de mélange.
- Piot et al. (2010) Grenoble/région Rhône-Alpes/caractérisation chimique de l'aérosol/étude de la contribution des différentes sources

Chemical characterization of particulate organic matter and the contribution of different primary and secondary sources of particles are studied in the context of the Rhône-Alpes region. Data obtained during the winter campaign in Grenoble (15 to 30 January 2009) at the urban background site and a multi-tracers approach like CMB (Chemical Mass Balance) allow to determined the contribution on

PM_{2.5} of different emission sources of in an urban context. Furthermore, in order to establish a regional cartography of particulate chemical composition, the main components (OC EC, Levoglucosan, ionic fraction) are studied in various sampling sit. The contributions of different sources for the aerosol organic fraction (biomass burning, vehicular emissions, resuspension of crustal dust) are calculated by a mono-tracers approach. Biomass burning contribution on the PM₁₀ organic fraction is higher in cities (notably Grenoble) and a large increase of this contribution is observed in winter throughout the region. This increase can be due to the developing of wood energy using at this season.

D'Anna et al. (2010) Marseille/AMS PMF/influence indust./comp. CMB.

The article deals with the particle analysis and source apportionment for the summer campaign 2008 (30 June – 15 July) in Marseille. Preliminary Aerosol Mass Spectrometer (AMS) analysis show that total NR (non-refractory) PM₁ mass concentration accumulates over days and rapid cleaning occurred when the meteorological conditions changed, due mainly to the Mistral wind. Sulphate and organics are the major NR-PM₁ components while the concentrations of nitrate and chloride are generally quite low. Significant amounts of ammonium, consistent with ammonium sulphate, are present in particles. The ultrafine-mode organic aerosols are mainly associated with combustion sources (likely traffic). Positive matrix factorization (PMF) analysis was used to identify the main components of the total organic aerosol and their sources. The PMF retrieved factors were compared to measured reference mass and the first results indicate the presence of four factors (HOA hydrocarbon like factor accounting for 15% of the organic mass loading, LV-OOA, a highly oxidized fraction, 40%, SV-OOA partly oxidized fraction 40% and a four factor of undetermined chemical nature which accounts for 5% of the organic mass loading and is temporally correlated to PAHs (Poly Aromatic Hydrocarbons) derived from industrial source.

Communications orales dans des congrès

- Marchand N, D'Anna B, Jaffrezo JL, Sellegri K, Besombes JL, El Haddad I, Michaud V, Piot C, Temime-Roussel B, George C, Laj P, Wortham H, Voisin D, Armengaud A, Gille G and Robin D (2009) Influence of petrochemical activities on fine particles and VOC observed in a Mediterranean urban area. European Atmospheric Conference (EAC), Karlsruhe, Germany (September 6 – 11, 2009).
- Favez O, D'Anna B, Boréave A, El Haddad I, Marchand N, Piot C, Besombes JL, Voisin D, Jaffrezo JL, Sciare J, Cachier H and George C (2009) Strong wintertime influences of residential wood burning in urban environments: Grenoble and Paris, France. *Ibid*
- D'Anna B, Favez O, ME Monge, El Haddad I, Piot C, Baduel C, Boréave A, Besombes JL, Voisin D, Marchand N, Jaffrezo JL, and George C (2009) Organic aerosols in urban environments (Grenoble): their sources and light induced reactivity. 8th Workshop in the Series "Urban Air Quality and Traffic" : Multiphase Reactivity of Atmospheric VOCs and its Impact on Climate, Health and Materials, Paris, France (October 6 – 7, 2009).
- Piot C, Jaffrezo J.L., Besombes J.L., El Haddad I., Marchand N et Personnaz M.B., Caractérisation chimique des aérosols en région Rhône-Alpes : Etude de l'influence des différentes sources d'émissions par une approche multi-traceurs. CFA 2010, 13-14 Janv. 2010, Paris.
- Piot C, Jaffrezo J.L., Besombes J.L., El Haddad I., Marchand N et Personnaz M.B., Caractérisation chimique des aérosols à l'échelle régionale : étude de l'influence des différentes sources d'émissions par une approche multi-traceurs. JIQA 2010, 4 et 5 février 2010, Villeneuve d'Ascq.
- Piot C, Jaffrezo JL, Besombes JL, El Haddad I, Marchand N, et Personnaz MB (2010) Caractérisation chimique des aérosols à l'échelle régionale : étude de l'influence des différentes sources d'émissions par une approche multi-traceurs. JIQA 2010, 4-5/02/10, Villeneuve d'Ascq.
- Piot C, Jaffrezo JL, Besombes JL, El Haddad I, Marchand N, and Personnaz MB (2010) Development of wood energy for domestic heating : impact on the ambient air quality. 1st Intern. Cong. on "Urban and Environmental Issues and Policies", June 23-24, 2010, Lyon, France.
- Piot C, El Haddad I, Cozic J, Jaffrezo JL, Besombes JL, Combet E, Marchand N, Personnaz MB, and

Chapuis D (2010) Estimations of winter sources apportionment in various valleys sites in French Alps: molecular organic tracers determinations and multitracers approach applications. IAC 2010, 08/29 – 09/03, 2010, Helsinki, Finland (soumis)

El Haddad I, Marchand N, Wortham H, Piot C, Besombes JL, Jaffrezo JL and Robin D (2010) Sources of PM2.5 particles in an industrial Mediterranean city, Marseille; Primary sources and chemical processes. Ibid (soumis)

Communications par affiche dans des congrès

Piot C, Jaffrezo JL, Pissot N, and Besombes JL (2009) Comparison between LC-MS and GC-MS measurements for the determination of levoglucosan and its application to rural and urban atmospheric samples, 2009, EAC, 6-11 september, Karlsruhe, Germany.

El Haddad I, Marchand N, Temime-Roussel B, Wortham H, Piot C, Besombes JL, and Jaffrezo JL (2009) Sources of fine particulate organic matter in a Mediterranean urban area: Marseilles. Ibid.

Baduel C, Voisin D, Jaffrezo JL, Personnaz MB, and Marchand N (2009) The « Humic Like Substances » in biomass burning emissions. Ibid

Baduel C, Voisin D, Jaffrezo JL, Marchand N, Personnaz MB, and Robin D (2009) HULIS characterisation and attribution to potential source by UV-Vis measurement. Ibid

D'Anna B., Favez O., Boreave A., Nicolas M., Jaffrezo J.L., Marchand N., Besombes J.L., Sciare J., and George C. (2009) AMS study of submicron particles during FORMES: summer campaign 2008 in Marseille (France) Ibid

Communication dans les médias

Compte tenu de la problématique actuelle autour des particules (évolution des normes européennes, Grenelle de l'Environnement, filière bois énergie...) et de la spécificité des territoires étudiés vis-à-vis de cette pollution, une communication active autour du projet a été mise en place, sous la conduite principale des ASQAA partenaires (AtmoPACA et ASCOPARG), pour chacune des campagnes.

A **Marseille**, un communiqué de presse¹ a été diffusé avant la campagne et une conférence de presse s'est tenue le 9 Juillet 2008 sur le site de mesure. Cette rencontre a donné lieu à 4 articles dans la presse régionale (La Provence, La Marseillaise, Métro, Nice Matin), 2 reportages radio (France Bleu Provence, Chérie FM) et un reportage télé (6 minutes, M6 national). La communication autour de la campagne de **Grenoble** s'est voulue encore plus élargie en ajoutant au dispositif mis en place à Marseille des actions au niveau local. Un partenariat avec la Ville de Grenoble a été développé en ce sens. La communication envisagée autour de la campagne de Grenoble a donc inclu Conférence de presse, informations par affichage dans le quartier, visites/échanges avec les chercheurs. Il en a résulté 2 articles dans la presse régionale (Le Dauphiné) et 2 reportage et interview télé (France 3 Grenoble et France 3 Rhône Alpes).

L'ensemble est archivé sur le site du LCP-IRA

<http://www.univ-provence.fr/gsite/document.php?pagendx=7301&project=lcp-ira>

Une page internet consacré au projet est également hébergée sur le site du LCP-IRA

<http://www.univ-provence.fr/gsite/document.php?pagendx=6809&project=lcp-ira>

¹ http://www.atmopaca.org/files/cp/AtmoPACA_CPresse_FORMES.pdf

Annexe XII

Personnels en formation impliqués dans FORMES ou dans des travaux complémentaires associés

Thèse

Michaud Vincent

« Etude des propriétés hygroscopiques des aérosols atmosphériques ». Thèse de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand. Direction P Laj et K Sellegri. Soutenue le 10/12/2009.

Baduel Christine

« Fraction organique de l'aérosol : quantification et caractérisation de la fraction Humic Like ». Thèse de l'Université de Grenoble. Direction D Voisin et M Legrand. Soutenue le 14/01/10.

El Haddad Imad

« Etude des sources de l'aérosol en milieu urbain » Thèse de l'Université de Provence. Direction N Marchand et H Wortham. Soutenance prévue fin 2010.

Piot Christine

« Polluants atmosphériques organiques particulaires en Rhône Alpes : caractérisation chimique et sources d'émission ». Thèse de l'Université de Chambéry. Direction JL Besombes et JL Jaffrezo. Soutenance prévue fin 2011.

Guillon Amélie

« Etude des sources des HAP atmosphériques par isotopie ^{13}C ». Thèse de l'Université Bordeaux 1. Direction : E. Villenave et H. Budzinski. Soutenance prévue fin 2011.

Ringuet Johany

« Etude des artefacts de mesure dans l'évaluation du Benzo(a)pyrène atmosphérique ». Thèse de l'Université Bordeaux 1. Direction : E. Villenave et E. Leoz-Garziandia. Soutenance prévue fin 2011.

Post-Doc

Alexandre Albinet

Développement d'un « denudeur » haut débit pour l'analyse de la matière organique particulaire. ATER LCME (06-08).

Olivier Favez

Organic aerosol photochemistry (UCBL post-doctoral scholarship IRCELyon, Sept 08- Nov 09).

Stagiaires de courte durée

Ehgere Abidi (Stage de M2 Recherche, CHARME, Univ-Provence, Fev-Juin, 2009). LCP Marseille.

« Sources de l'aérosol en milieu urbain : cas de la ville de Grenoble en hiver »

Laurie Deutsch (Stage de Licence Janvier-février 2009). LCME Chambéry.

« Evaluation des performances d'un « denuder » haut débit pour l'analyse des HAP. Cas des campagnes de prélèvement du programme FORMES »

Mylène Francony (Stage IUT, avril-juillet 2008). LCME Chambéry

« Développement de méthodes d'analyse d'acides carboxyliques de l'aérosol atmosphérique par estérification »

Benjamin Roman (Stage de M1 Physique-Chimie (UJF-Grenoble) LGGE Avril - Août 08

« Développements analytiques pour la caractérisation des aérosols. Application dans le cadre du programme

FORMES : Fraction organique des aérosols – Méthodologie d'estimation des sources

Primequal FORMES. »

Jean-Sébastien Roch (Stage de DUT MP (UJF – Grenoble) LGGE Novembre 08 – Avril 09.

« Caractérisation de la chimie des PM dans des études régionales. Traceurs de combustion du bois. »

Jonathan Claveau (Stage de DUT MP (UJF – Grenoble) LGGE Novembre 08 – Avril 09.

« Caractérisation de la chimie des PM dans des études régionales. Cas de FORMES. »

Laure Maret (Stage de M1 « Analyse et contrôle phys. » (UCB, Lyon). LGGE Mars-Avril 09.

« Analyse et synthèse des résultats de FORMES acquis par le LGGE. »

Chloé Nespoulet (Stage de DUT MP (UJF – Grenoble) LGGE Avril 09 – Juillet 09.

« Caractérisation de la chimie des PM dans des études régionales. Cas de FORMES. »