

SPECIATION CHIMIQUE DES PM_{2,5} : VARIATIONS EN LIEN AVEC LA METEOROLOGIE OBSERVEES SUR 5 STATIONS RURALES DE FOND FRANÇAISES

C. Debevec*, A. Bourin, E. Perdrix, L.Y. Alleman, et S. Sauvage

IMT Lille Douai, Univ. Lille, SAGE, 59000 Lille, France

*cecile.debevec@imt-lille-douai.fr

TITLE

PM_{2.5} chemical speciation: variations in relation to meteorology observed at 5 French background monitoring stations

RESUME

Les PM_{2,5} et les principales espèces chimiques qui les composent ont été analysées de 2011 à 2018 sur 5 stations rurales de fond françaises appartenant au réseau MERA (contribution française du réseau EMEP) afin d'examiner les sources, les origines géographiques et les conditions climatologiques ayant influencé leurs variabilités temporelles et spatiales. Des influences variées continentales (continent Européen et îles Britanniques) et marines (Océan Atlantique, Mer Méditerranée, Manche et Mer du Nord) ont été observées sur les concentrations en PM_{2,5}. La variabilité saisonnière des PM_{2,5} est grandement influencée par celles de la matière organique (OM) et des aérosols inorganiques secondaires (SIA). De fortes contributions de masses d'air chargées en OM/SIA advectées de zones potentielles d'émissions situées proches des sites récepteurs (France, Belgique, Pays-Bas et ouest de l'Allemagne) et plus distantes (Europe Centrale) ont été mises en évidence notamment pour les stations de mesure les plus au nord de la France en hiver/printemps. Des contributions significatives de masses d'air provenant du sud-est de la France et de la vallée du Pô ont influencé les concentrations en nssSO₄²⁻ des stations de mesure les plus au sud de la France quand les conditions météorologiques étaient favorables à la formation d'aérosols secondaires (printemps/été).

ABSTRACT

PM_{2.5} and its main chemical species were analysed from 2011 to 2018 at 5 French background monitoring stations belonging to the MERA network (French contribution to the EMEP network) in order to investigate sources, geographical origins and climatologic conditions influencing their temporal and spatial variabilities. Various continental (European continent and the British Isles) and marine (Atlantic Ocean, Mediterranean Sea, English Channel and North Sea) influences were observed on PM_{2.5} concentrations. PM_{2.5} seasonal variability is highly influenced by organic matter (OM) and secondary inorganic aerosols (SIA). High contributions of air masses loaded with OM/SIA advected from close (France, Belgium, Netherlands and Western Germany) and more distant (Central Europe) potential source areas were identified especially for Northern background stations, especially during winter/spring. High contributions of air masses from South-eastern France and Po valley have influenced nssSO₄²⁻ concentrations for Southern stations especially when meteorological conditions were favourable for secondary aerosol formation processes (spring/summer).

MOTS-CLÉS : PM_{2,5}, spéciation chimique, variabilité, origines géographiques, météorologie / **KEYWORDS**: PM_{2.5}, chemical speciation, variability, geographical origins, meteorology

1. MOTIVATIONS

Au cours des dernières décennies, la compréhension croissante des effets nocifs sur la santé et l'environnement des aérosols a donné lieu à des politiques et des directives visant à contrôler les concentrations ambiantes des particules, telles que les PM₁₀ et les PM_{2,5}. Les concentrations en PM_{2,5} mesurées sur un site récepteur résultent de contributions de sources locales et plus distantes. Or, les impacts de ces contributions sur la saisonnalité des PM_{2,5} mesurées à un site récepteur ne sont pas à l'heure actuelle clairement identifiés (Hu et al., 2014). Les conditions climatologiques peuvent également influencer la formation des nuages, l'intensité et la fréquence des précipitations, la température de l'air et donc les concentrations observées à un site récepteur (Ménégoz et al, 2010). Dans ce contexte, les PM_{2,5} et leurs principales espèces chimiques ont été mesurées de 2011 à 2018 sur 5 stations rurales de fond françaises appartenant au réseau MERA (contribution française du réseau EMEP) afin d'examiner les sources, les origines géographiques et les conditions météorologiques ayant influencé les variabilités temporelles et spatiales des PM_{2,5}.

2. MATERIEL ET METHODES

2.1. Mesure des PM_{2,5} et de leur spéciation chimique

Les concentrations massiques horaires des PM_{2,5} ont été mesurées par TEOM-FDMS, FIDAS ou jauges-Beta. Des échantillons de PM_{2,5} de 24h (de 9h TU jour n à 9h jour n+1) ont été collectés sur filtres en quartz tous les 6 jours au moyen de préleveurs séquentiels HVS depuis 2011 à Revin (REV), Verneuil (VER) et Peyrusse-Vieille (PEY) et depuis 2014 à Guipry (GUI) et Saint-Nazaire-le-Désert (SND). L'analyse chimique comprend les composantes majeures ioniques et carbonées des PM_{2,5} ainsi que des traceurs organiques (des sucres anhydres, des polyols et des acides organiques – mesurés seulement de 2011 à 2015).

2.2. Tendances relatives annuelles

Les tendances monotones à long terme ont été déterminées par deux tests statistiques non-paramétriques : Mann-Kendall (Gilbert, 1987) pour déterminer l'existence et la significativité d'une tendance globale et linéaire au sein d'une série chronologique et Sen-Theil (Sen, 1968; Theil, 1950) pour le calcul de la pente de cette tendance.

2.3. Origines géographiques

Les origines géographiques ont été étudiées au moyen d'une classification manuelle des rétro-trajectoires des masses d'air de 72h simulées au moyen du modèle HYSPLIT (altitude 500 m a.g.l.). Les mêmes classes ont été considérées pour les résultats des 5 stations de mesure françaises. En complément, l'étude couplée des rétro-trajectoires des masses d'air aux concentrations des composantes majeures des PM_{2,5} mesurées sur les sites récepteurs par approche sources-récepteur orienté (modèle CF - Concentration Field - Seibert et al., 1994) permet de mieux identifier les zones potentielles d'émissions à l'origine de ces concentrations. La même méthodologie que celle présentée dans Waked et al. (2018) a été considérée dans cette étude.

2.4. Climatologie

Les situations météorologiques observées en Europe peuvent être classées selon les anomalies de pression de surface observées au sein de 4 régimes de temps (régime NAO⁺, NAO⁻, de dorsale et de blocage) suivant la méthodologie de Yiou et al. (2008).

3. COMPOSITION CHIMIQUE DES PM_{2,5}

Les PM_{2,5} mesurées sur les 5 stations de mesure françaises sont majoritairement composées de matière organique (OM - représentant 38 à 57% de la masse totale des PM_{2,5}, figure 1) et d'aérosols inorganiques secondaires (SIA - 30-52%).

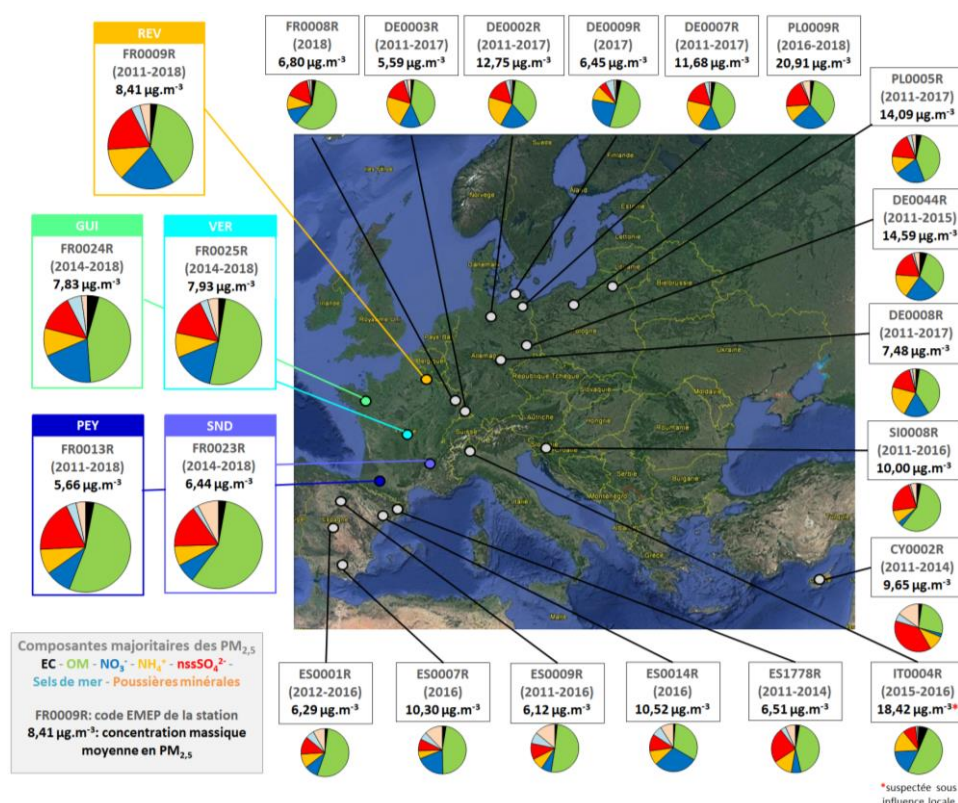


Figure 1. Composition relative moyenne des PM_{2,5} observées aux stations du réseau EMEP entre 2011 et 2018 (données disponibles sur le site EBAS : ebas.nilu.no/Default.aspx)

Ces compositions chimiques sont globalement similaires entre elles et avec celles d'autres sites européens comparables (stations de mesure du réseau EMEP, figure 1), suggérant que ces mesures de fond sont homogènes sur le territoire national et le continent européen et qu'elles sont globalement influencées par les mêmes sources et/ou processus. Un gradient spatial est tout de même observé : des concentrations plus élevées en NO₃⁻ ont été mesurées aux stations situées dans le nord et le centre de la France (GUI, REV et VER : 1,5 µg.m⁻³ vs. PEY et SND : 0,5 µg.m⁻³).

4. DETERMINANTS INFLUENÇANT LES VARIATIONS SAISONNIERES DES PM_{2,5}

La variabilité saisonnière des PM_{2,5} est grandement influencées par celles de l'OM et des SIA. En hiver/début printemps, les concentrations massiques en PM_{2,5} sont maximales ce qui est en lien avec des concentrations élevées en OM, notamment en hiver (en moyenne de 3,4-5,4 µg.m⁻³ - contributions aux PM_{2,5} : 37-59%), témoignant de la grande influence de la source de combustion de biomasse liée au chauffage résidentiel (dédit des variations saisonnières du ratio OC/EC et des concentrations en lévoglucosan). Les origines géographiques potentielles identifiées selon les analyses CF étaient localisées relativement proches des sites récepteurs ainsi qu'en Belgique et en Europe Centrale (ouest de l'Allemagne, République tchèque et Pologne). Les origines les plus distantes étaient plus marquées pour les stations de mesure situées dans le nord et le centre de la France. L'analyse des concentrations suivant les régimes de temps (figure 2) a montré des concentrations plus élevées en OM en hiver lorsque les stations du nord de la France étaient sous l'influence des régimes NAO⁻ et de blocage. Ces régimes peuvent être caractéristiques d'hiver froid et donc conduire à un usage accru du chauffage résidentiel. En revanche, les concentrations hivernales en OM observées aux stations de mesure les plus au sud ne semblent pas être significativement influencées par les régimes de temps.

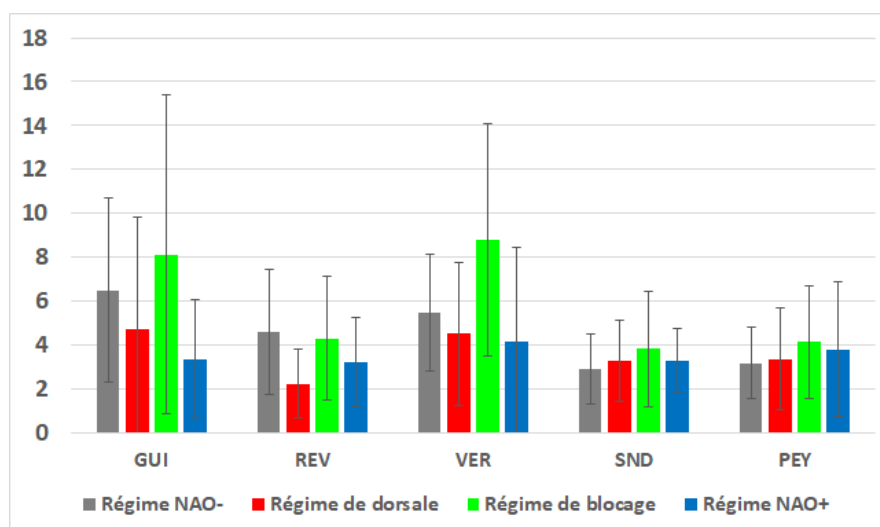


Figure 2. Concentrations en OM (µg.m⁻³) en hiver suivant les régimes de temps

En complément, les concentrations en SIA (notamment NO₃⁻, et dans une moindre mesure NH₄⁺ et nssSO₄²⁻) sont maximales en fin d'hiver/début de printemps, en particulier dans le nord et le centre de la France (stations nord/centre de la France : 4,9-6,8 µg.m⁻³ vs. stations sud de la France : 2,4-2,8 µg.m⁻³), en lien avec les émissions agricoles de NH₃, les conditions météorologiques ainsi que le transport d'espèces à longue durée de vie propices à la formation d'aérosols inorganiques secondaires. Les conditions météorologiques estivales sont également propices à la formation de sulfate d'ammonium pouvant expliquer les contributions élevées de nssSO₄²⁻ à la masse totale en PM_{2,5} observées (19-28%). Les origines géographiques potentielles identifiées par les analyses CF pour les concentrations en SIA sont situées en Belgique, aux Pays-Bas, en Allemagne, en Pologne et au sud de la Suède pour les stations de mesure les plus au nord de la France (figure 3). Celles du sud de la France sont sous l'influence des mêmes origines géographiques potentielles que celles des stations les plus au nord mais dans une moindre mesure. En outre, les concentrations en nssSO₄²⁻ observées aux stations SND et VER au printemps et en été ont également été influencées par le transport de masses d'air provenant du sud-est de la France et de la vallée du Pô (figure 3). Des concentrations estivales en nssSO₄²⁻ plus élevées ont été observées lorsque les stations étaient sous l'influence des régimes NAO⁺ et de blocage, induisant des circulations anticycloniques sur l'Europe de l'Ouest qui sont généralement associées à des étés chauds en Europe (Cassou et al. 2005; Yiou et al., 2008).

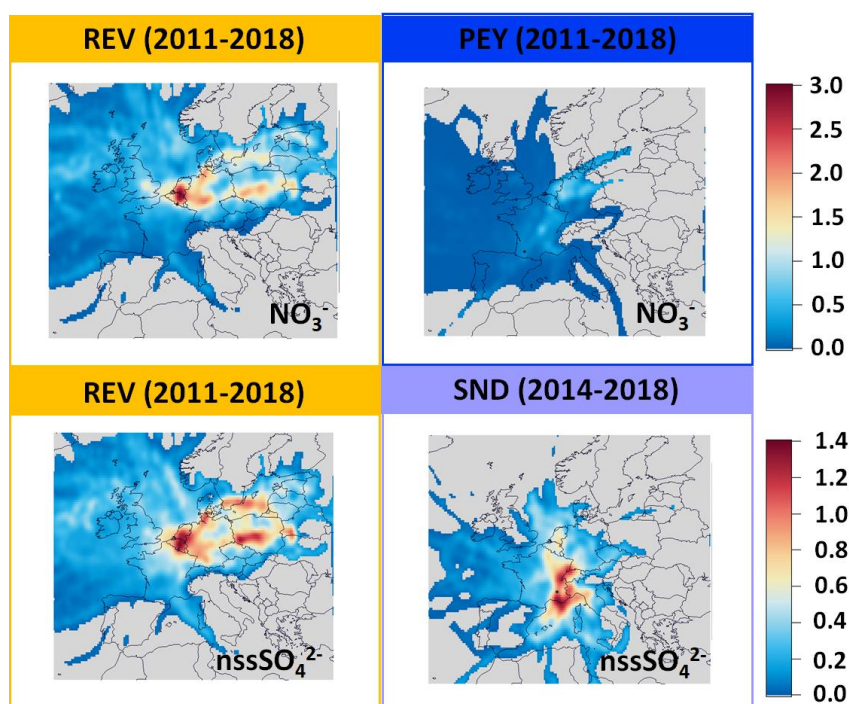


Figure 2. Analyses CF appliquées aux concentrations en NO_3^- et en nssSO_4^{2-} observées au printemps

5. VARIATIONS SUR LE LONG TERME DES $\text{PM}_{2,5}$

Les concentrations massiques annuelles en $\text{PM}_{2,5}$ mesurées ont globalement diminué depuis 2011 (de 6,2 à 9,4% an^{-1}), en lien avec des baisses notoires en SIA (de 5,5 à 8,1% an^{-1}). Ces tendances peuvent en partie s'expliquer par la baisse des émissions de précurseurs à la formation des SIA (NH_3 , NO_x , SO_x) des pays européens ayant été identifiés comme origines géographiques potentielles des concentrations en SIA selon les analyses CF (selon le rapport EMEP, https://emep.int/publ/reports/2018/EMEP_Status_Report_1_2018.pdf). En revanche, aucune tendance globale n'a été constatée concernant les concentrations annuelles en OM : elles ont diminué aux stations VER et GUI, sont stables à SND et ont augmenté à REV et PEY.

Ce travail a été soutenu par le ministère français de la Transition écologique et solidaire. Les auteurs reconnaissent également le travail réalisé par Air Breizh, Atmo Auvergne-Rhône-Alpes, Atmo Grand-Est, Atmo Occitanie et Lig'Air pour l'échantillonnage sur filtres, l'IGE et le LSCE pour les analyses chimiques et le LCSQA pour les procédures AQ/CQ de la mesure des aérosols atmosphériques.

Cassou, C., Terray, L., Phillips, A. S. (2005) *J. Climate* 18, 2805-2811.

Gilbert, R.O. (1987) *Statistical methods for environmental pollution monitoring*, Van Nostrand Reinhold.

Hu, D., Li, L., Mellouki, A., Chen, J., Daële, V. Chen, H., Cazaunau, M., Grosselin, B., Mu, Y., Wang, X., Wang, J. (2014) *Aerosol Air Qual. Res.* 14(3), 744-755.

Ménégoz, M., Guemas, V., Salas y Melia, D., Voltaire, A. (2010) *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 115, D09201.

Seibert, P., Kromp-Kolb, H., Baltensperger, U., Jost, D.T., Schwikowski, M. (1994) Trajectory analysis of high-alpine air pollution data. In: *Air Pollution Modeling and Its Application X*. Academic Publishing, Den Haag, 689-693.

Sen, P.K. (1968) *Journal of the American Statistical Association* 63, 1379-1389.

Theil, H. (1950) A rank invariant method of linear and polynomial regression analysis, i, ii, iii. *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie Wetenschappen, Series A Mathematical Sciences*, 53, 386-392, 521-525, 1397-1412.

Waked, A., Bourin, A., Perdrix, E., Alleman, L.Y., Sauvage, S., Delaunay, T., Vermeesch, S., Petit, J.-E., Riffault, V. (2018) *Atmos. Environ.* 193, 143-152.

Yiou, P., Goubanova, K., Li, Z.X., Nogaj, M. (2008) *Processes Geophys.* 15, 365-378.