



ORAMIP
OBSERVATOIRE RÉGIONAL
DE L'AIR EN MIDI-PYRÉNÉES
Atmo Midi-Pyrénées

Qualité de l'air Rapport d'étude

CARACTÉRISATION CHIMIQUE DES PARTICULES EN TROIS SITES DE MIDI-PYRÉNÉES



Atmo Midi-Pyrénées - ORAMIP

19 avenue Clément Ader

31770 COLOMIERS

Tél : 05 61 15 42 46

contact@oramip.org - <http://oramip.atmo-midipyrenees.org>

CONDITIONS DE DIFFUSION

ORAMIP Atmo - Midi-Pyrénées, est une association de type loi 1901 agréée par le Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable des Transports et du Logement (décret 98-361 du 6 mai 1998) pour assurer la surveillance de la qualité de l'air sur le territoire de Midi-Pyrénées. ORAMIP Atmo-Midi-Pyrénées fait partie de la fédération ATMO France.

Ses missions s'exercent dans le cadre de la loi sur l'air du 30 décembre 1996. La structure agit dans l'esprit de la charte de l'environnement de 2004 adossée à la constitution de l'Etat français et de l'article L.220-1 du Code de l'environnement. Elle gère un observatoire environnemental relatif à l'air et à la pollution atmosphérique au sens de l'article L.220-2 du Code de l'Environnement.

ORAMIP Atmo-Midi-Pyrénées met à disposition les informations issues de ses différentes études et garantit la transparence de l'information sur le résultat de ses travaux. A ce titre, les rapports d'études sont librement accessibles sur le site www.oramip.org.

Les données contenues dans ce document restent la propriété intellectuelle de ORAMIP Atmo-Midi-Pyrénées. Toute utilisation partielle ou totale de données ou d'un document (extrait de texte, graphiques, tableaux, ...) doit obligatoirement faire référence à ORAMIP Atmo-Midi-Pyrénées.

Les données ne sont pas rediffusées en cas de modification ultérieure.

Par ailleurs, ORAMIP Atmo-Midi-Pyrénées n'est en aucune façon responsable des interprétations et travaux intellectuels, publications diverses résultant de ses travaux et pour lesquels aucun accord préalable n'aurait été donné.

En cas de remarques sur les informations ou leurs conditions d'utilisation, prenez contact avec l'ORAMIP :

- depuis le formulaire de contact sur le site <http://oramip.atmo-midipyrenees.org>
- par mail : contact@oramip.org
- par téléphone : 05.61.15.42.46

SOMMAIRE

CONDITIONS DE DIFFUSION	1
SOMMAIRE	2
SYNTHÈSE DE LA CAMPAGNE DE MESURES.....	3
ANNEXE I : RÉSULTATS DES MESURES DE PARTICULES DE DIAMÈTRE INFÉRIEUR A 10 µM DANS L'ENVIRONNEMENT DE LA VALLEE DU LOT	13
ANNEXE II : CRITERES DE CHOIX DU SITE DE MESURES DANS LE LOT.....	20
ANNEXE III : COMPOSITION CHIMIQUE DES PARTICULES.....	21
ANNEXE IV : BILAN DE MASSE	24
ANNEXE V : ETUDE DE LA CORRELATION ENTRE COMPOSES ANALYSES ET PM	32
ANNEXE VI : ESTIMATION DE LA PART LOCALE DES DIFFERENTS CONSTITUANTS PARTICULAIRES.....	34
ANNEXE VII : ETUDE DES RATIOS	35
ANNEXE VIII : ESTIMATION DES CONTRIBUTIONS DES SOURCES AUX PARTICULES.....	37
ANNEXE IX : ESTIMATION DES CONTRIBUTIONS DES SOURCES LORS DES EPISODES DE POLLUTION.....	42
ANNEXE X : IMPACT DES PARTICULES SUR LA SANTE.....	45
ANNEXE XI : RÉSULTATS DES MESURES DE BENZO(A)PYRÈNE DANS L'ENVIRONNEMENT.....	46
ANNEXE XII : RÉSULTATS DES MESURES DE DIOXYDE D'AZOTE DANS LA VALLEE DU LOT.....	49
ANNEXE XIII : RÉSULTATS DES MESURES D'OZONE DANS LA VALLEE DU LOT	52

SYNTHÈSE DE LA CAMPAGNE DE MESURES

OBJECTIF DU SUIVI

Le but de cette étude est de caractériser la composition chimique des particules dans deux environnements caractérisés par plusieurs sources de particules et où une problématique de qualité de l'air peut exister. La composition des particules de diamètre inférieur à 10 microns (μm) de ces deux sites est comparée à celle obtenue sur le site rural Peyrusse-Vieille dans le Gers pour les particules de diamètre inférieur à $2,5 \mu\text{m}$ (dans le cadre du programme national CAMERA dont le but est d'étudier la composition chimique des particules de diamètre inférieur à $2,5 \mu\text{m}$ et de déterminer la contribution de différentes sources d'émission des particules).

Les particules primaires sont émises directement dans l'atmosphère. Elles peuvent être d'origine naturelle (érosion des sols, embruns marins...) ou anthropique (issues de l'activité humaine). En milieu urbain, elles sont produites par le chauffage domestique, la combustion des carburants, l'usure des pneumatiques et des freins et par la remise en suspension des dépôts sur la chaussée par la circulation.

Les particules secondaires résultent de la recombinaison en particules des gaz présents dans l'atmosphère. Les principaux gaz précurseurs impliqués dans la formation des particules secondaires sont le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO_x et nitrates), les composés organiques volatils (COV) et l'ammoniac (NH_3).

CHOIX DES SITES DE MESURES

Le premier site de mesures est la station urbaine toulousaine Berthelot. La composition chimique des particules rencontrée sur ce site est considérée comme représentative de la ville de Toulouse.

La zone d'implantation de la station de la vallée du Lot a été choisie en prenant en compte plusieurs paramètres (cf annexe) :

- commune identifiée comme pouvant être potentiellement exposée à une pollution particulaire¹,
- L'absence du réseau gaz de ville,
- La topographie encaissée,
- La présence d'une chaufferie bois collective,
- La possibilité technique d'installer une station de mesures sur la commune.

¹. étude ORAMIP - Sensibilité des territoires de Midi-Pyrénées vis à vis de la pollution de l'air. Evaluation de l'exposition à la pollution atmosphérique des territoires, populations et zones naturelles - Contrat de Plan Etat-Région 2011

Le terme "particules" regroupe une multitude de composés de taille et de composition différentes émis par différentes sources.

La mise en place d'actions efficaces à la réduction des épisodes de pollution mais également des niveaux moyens de particules passe par une meilleure connaissance de leur origine.

En fonction de leur mécanisme de formation, on distingue deux types de particules :

- Les particules primaires
- Les particules secondaires

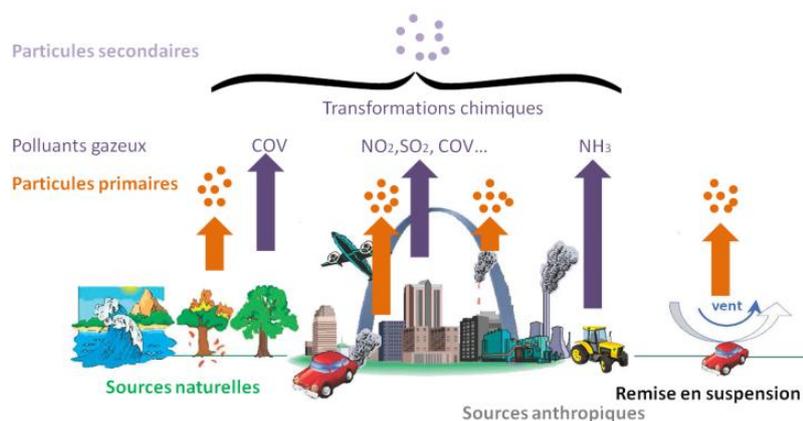
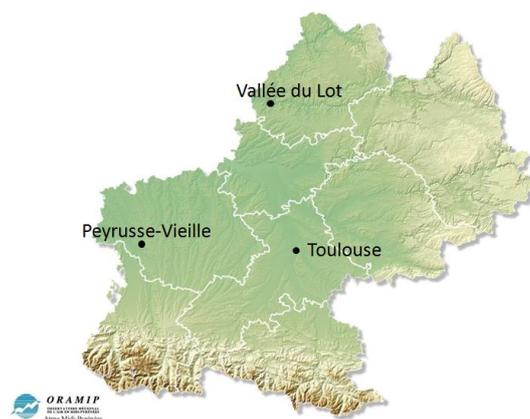


Schéma 1: origines des particules présentes dans l'air

La station de mesures a été installée sur la commune la plus peuplée de la zone sélectionnée.

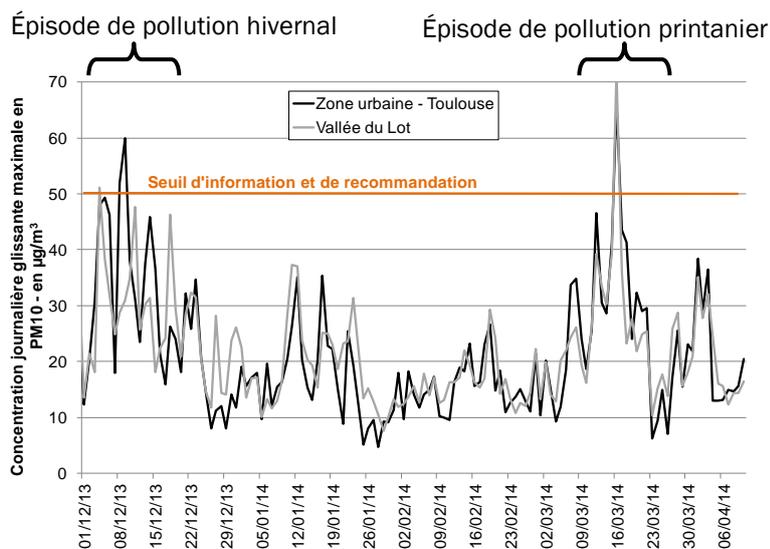
Ces deux sites sont implantés dans des environnements topographiques et météorologiques différents ; Toulouse est située dans une plaine, le site de la vallée du Lot est situé dans une zone plus encaissée.



Carte 1 : Position des sites de mesures

Des épisodes de pollution rencontrés sur les deux sites

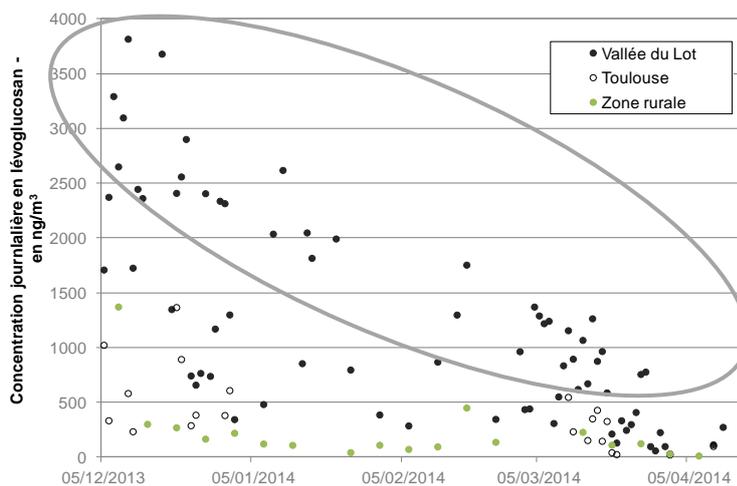
La région Midi-Pyrénées, comme le reste de la France, est soumise en hiver et au début du printemps à des épisodes de pollution aux particules. Ainsi, pendant la période de mesures (du 1^{er} décembre 2013 au 30 novembre 2014), 2 dépassements du seuil d'information et de recommandation ont été observés dans la vallée du Lot et sur Toulouse.



Graph 3 : Evolution des concentrations journalières glissantes maximales en particules sur la vallée du Lot et Toulouse

Le chauffage au bois plus présent dans la vallée du Lot

Une première analyse des niveaux de concentrations d'un marqueur du chauffage au bois (le lévoglucosan) a permis de mettre en évidence une hétérogénéité des niveaux selon les sites. Les niveaux nettement plus élevés du marqueur du chauffage au bois sur le site de la Vallée du Lot indique une utilisation importante de ce mode de chauffage dans la vallée.



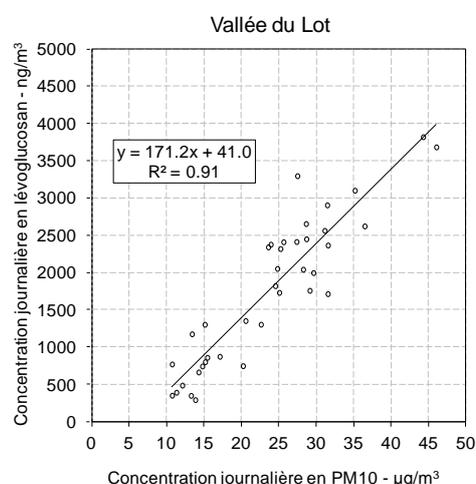
Graph 4 : Evolution des niveaux journaliers de lévoglucosan au cours de la campagne de mesures sur 3 sites

Présence d'une saisonnalité

La caractérisation des particules sur les sites étudiés a permis d'établir que la contribution de chacune des sources de particules varie en fonction du site de mesures mais également en fonction de la saison étudiée. Deux types de pollution particulaire ont été mis en évidence.

Ainsi, **entre le 05 décembre et le 24 février**, ("période hivernale") les particules PM10 apparaissent fortement corrélées aux espèces émises par le chauffage au bois (feux de cheminée - chaufferies biomasse).

A partir du 1^{er} mars ("période printanière"), les espèces fortement corrélées aux particules PM10 changent au profit des particules secondaires.



Graph 5 : Exemple de corrélation obtenue entre les concentrations journalières de PM10 et les concentrations de lévoglucosan - site de la vallée du Lot

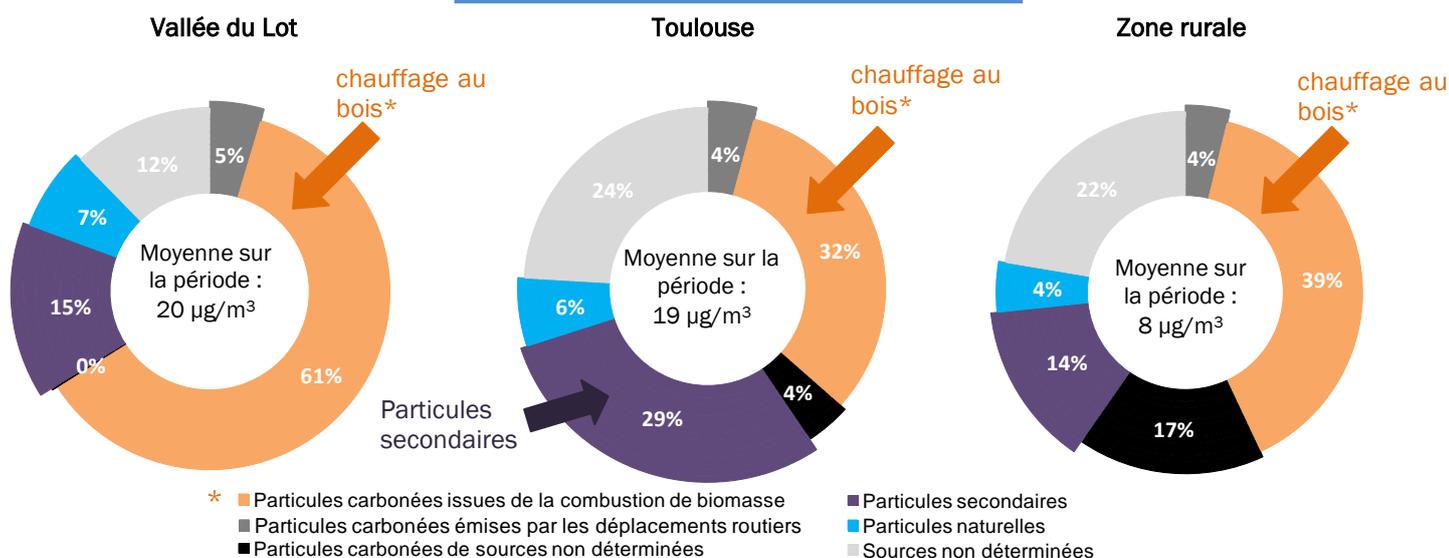
Le chauffage au bois : 1^{ère} source de particules en hiver

L'utilisation locale du chauffage au bois (particules carbonées issues de la combustion de biomasse) est la première source de particules sur tous les sites étudiés. Cependant, la proportion de particules issues de cette source varie fortement d'un site à l'autre. Avec 61% des particules émises issues du chauffage au bois, elle est majoritaire pour la vallée du Lot. Pour Toulouse et la zone rurale, la contribution est plus faible avec respectivement 32% et 39%.

Sur Toulouse, les particules secondaires, formées dans l'atmosphère par recombinaison de polluants gazeux,

sont la seconde source de particules, avec 29% de la masse de particules. Cette contribution est donc du même ordre de grandeur que celle du chauffage au bois. Cette fraction secondaire se compose majoritairement d'ions nitrate issus de la recombinaison dans l'atmosphère des oxydes d'azote émis lors de combustions incomplètes (déplacements routiers, industries, chauffages) et de l'ammoniac émis par les activités agricoles.

Moyenne sur l'Hiver 2013 - 2014

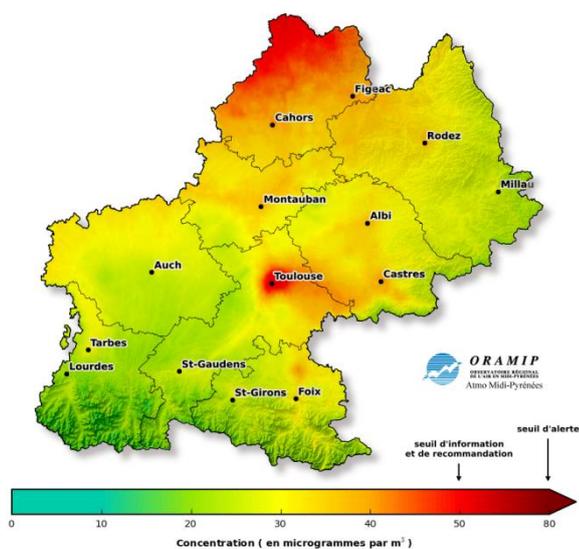


Graphes 6 : Concentration journalière moyenne et composition chimique des particules, hiver 2013-2014

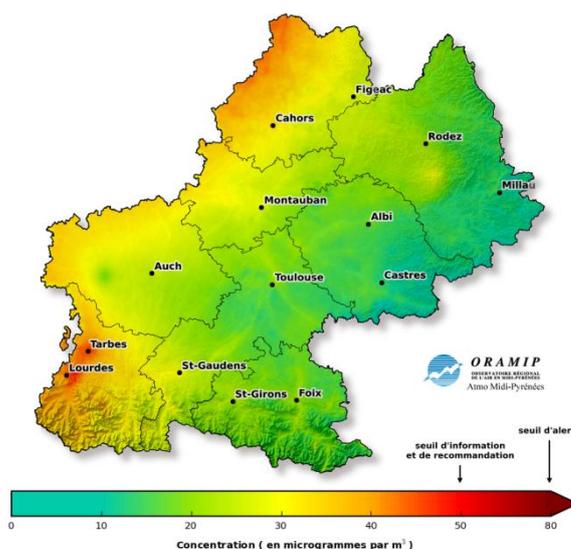
Exemple d'un épisode de pollution hivernal

Lors de périodes anticycloniques froides, les particules et les polluants gazeux émis localement s'accumulent dans

l'atmosphère, des concentrations élevées de particules sont mesurées ponctuellement.



Sur Toulouse et la vallée du Lot le 04 décembre 2013



Sur la vallée du Lot et les Hautes Pyrénées le 17 décembre 2013

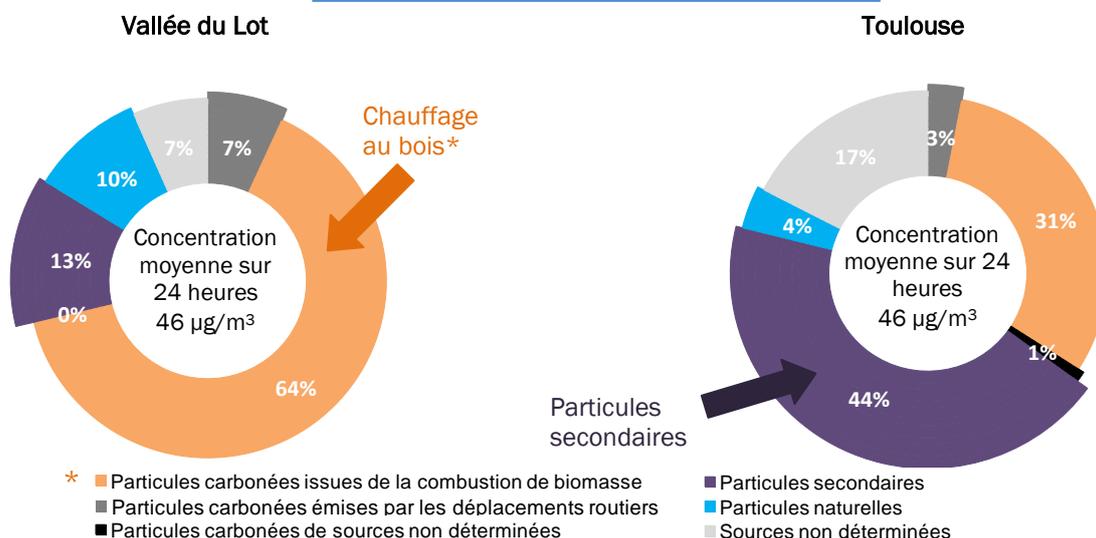
Cartes 2 : Modélisation des niveaux de concentrations en particules sur la région Midi-Pyrénées - Modélisation CHIMERE ANALYSE

La comparaison de la composition chimique des particules lors d'épisodes de pollution hivernaux (graphes 7) et de la composition chimique moyenne des particules en période hivernale (graphes 6) met en évidence :

- une proportion de particules issues du chauffage au bois similaire.

- des concentrations de particules relevées à Toulouse et dans la vallée du Lot deux fois plus importantes lors des épisodes de pollution
- une hausse de la fraction secondaire et plus particulièrement des ions nitrate sur Toulouse.

Épisodes de pollution hivernaux

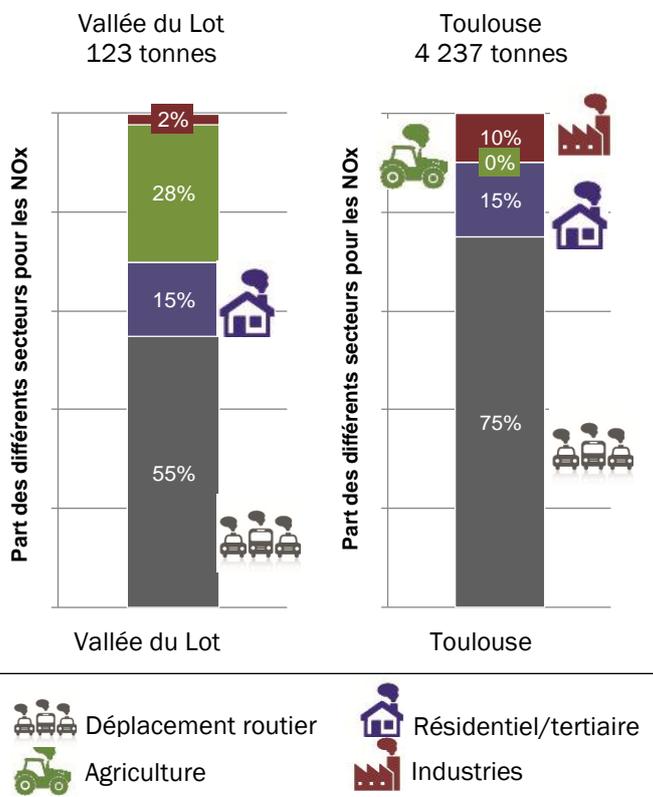


Graphes 7 : Concentration moyennée sur 24 heures et composition chimique des particules lors d'un épisode de pollution hivernal

Les ions nitrate sont issus de la recombinaison de polluants gazeux précurseurs dans l'atmosphère tels que les oxydes d'azote.

Ces polluants gazeux sont émis dans des quantités nettement plus importantes sur Toulouse en comparaison de la vallée du Lot. Ainsi, 123 tonnes d'oxydes d'azote ont été émis dans l'air sur la vallée du Lot en 2010 contre 4237 tonnes sur Toulouse pour cette même année (source : Act'air_2010_V2.2).

Quantité d'oxydes d'azote émis en 2010



Graphes 8 : Données d'émission des oxydes d'azote pour l'année 2010 (hors carrières)- source : Act'air_2010_V2.2

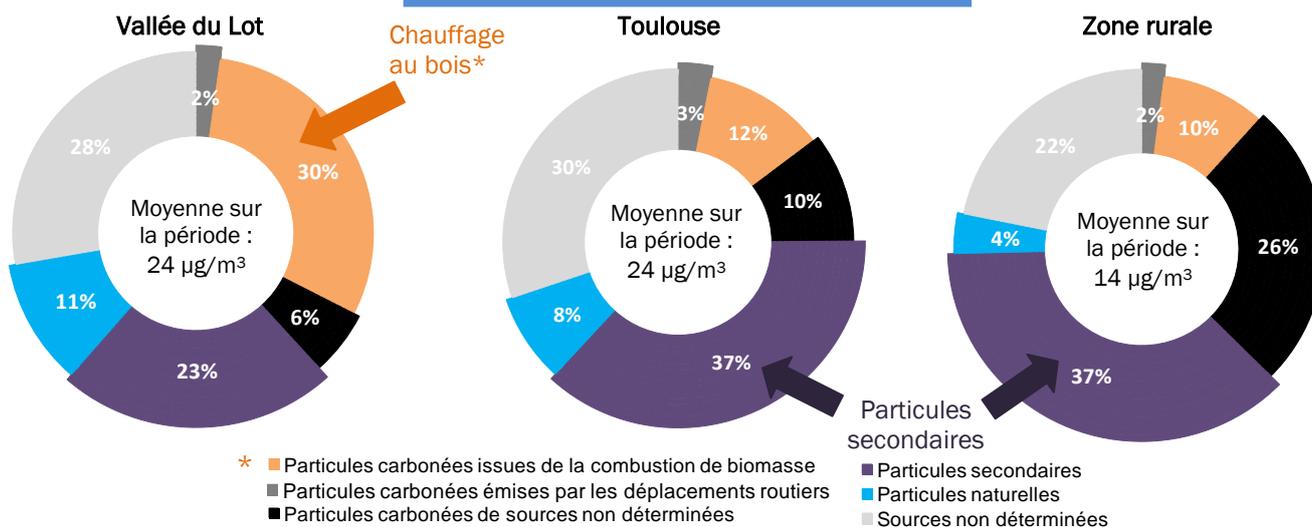
Des sources de particules plus variées au printemps

Au printemps, la contribution du chauffage au bois chute nettement sur les trois sites de mesure. Dans la vallée du Lot, elle reste la première source de particules tandis que sur la zone rurale et Toulouse, la fraction secondaire devient la première source de particules.

Ces particules secondaires sont formées à partir de gaz précurseurs comme les oxydes d'azote (transport), l'ammoniac (activités agricoles) et les composés organiques volatils.

Au printemps, l'épandage d'engrais azoté par les agriculteurs entraîne la volatilisation d'ammoniac dans l'air. Ce polluant a une durée de vie longue dans l'atmosphère, il est donc transporté jusque dans les villes où il se recombine en particules secondaires en présence de polluants gazeux liés aux déplacements routiers et aux chauffages.

Moyenne sur le printemps 2014



Graphes 9 : Concentration journalière moyenne et composition chimique des particules, printemps 2014

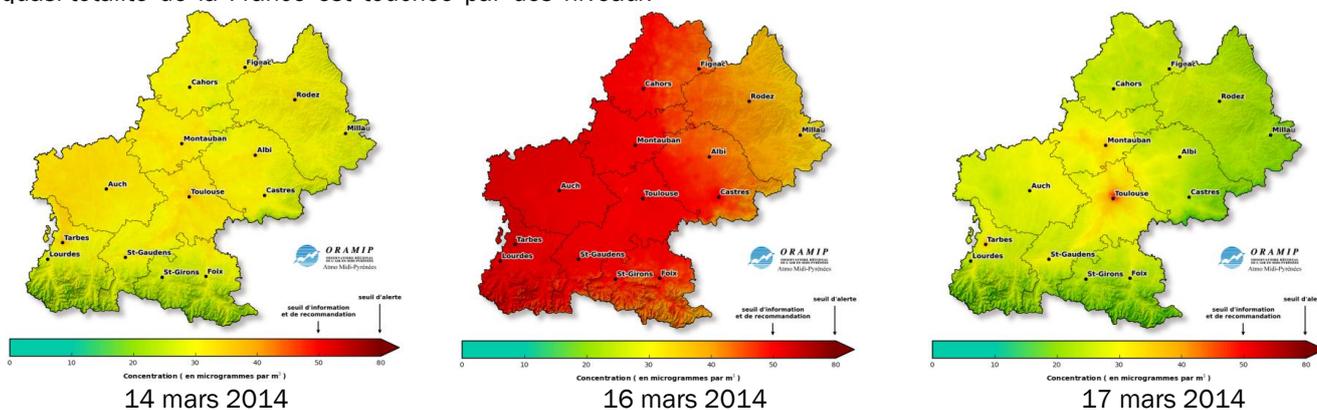
Exemple d'un épisode de pollution printanier

Les épisodes de pollution printaniers sont caractérisés par leur ampleur. Ils impactent de larges territoires. Des sources locales telles que les activités agricoles (en particulier les épandages agricoles), les déplacements routiers, les rejets industriels et le chauffage peuvent participer à l'augmentation des niveaux.

Début mars, en raison de conditions météorologiques défavorables à la dispersion des polluants dans le nord-est de la France, les masses d'air se sont progressivement chargées en polluants gazeux et particulaires, les polluants gazeux se recombinaient pour former des particules secondaires. Progressivement, la quasi-totalité de la France est touchée par des niveaux

de particules supérieurs au seuil d'information et de recommandation. Seul le sud-ouest balayé par le vent d'Autan est épargné par cette pollution.

Le 14 mars, en fin de matinée, le vent bascule à l'ouest et rabat sur la région les masses d'air polluées. Les concentrations en particules en environnement rural augmentent fortement dans la nuit du samedi 15 au dimanche 16 mars. Les niveaux rencontrés par les stations urbaines sont similaires, il y a donc eu peu d'apport d'émissions locales. Le 17 mars, la masse d'air chargée de particules a traversé la région. Les niveaux diminuent.

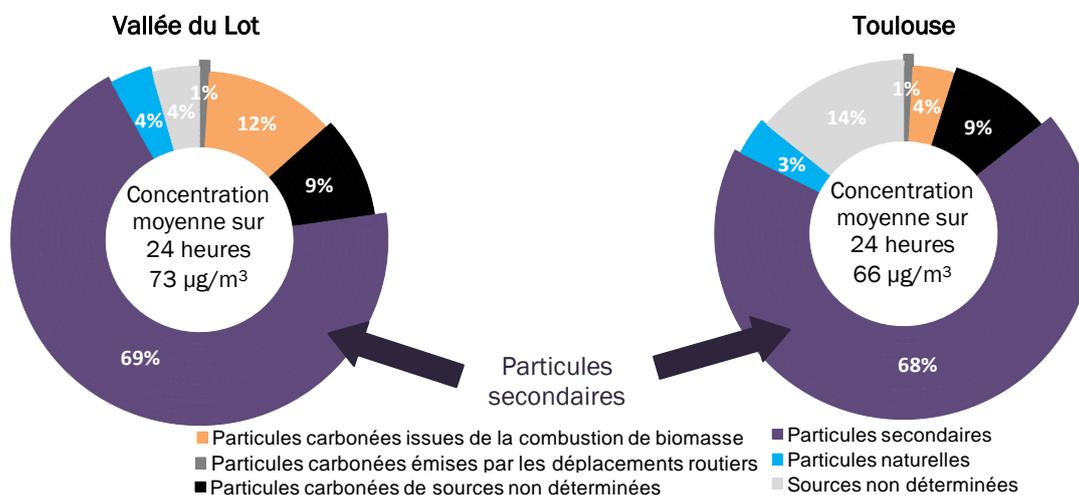


Cartes 3 : Evolution des niveaux de concentrations en particules sur la région Midi-Pyrénées entre le 14 et le 17 mars 2014 - Modélisation CHIMERE ANALYSE

La comparaison de la composition chimique des particules lors d'un épisode de pollution printanier (graphes 10) et de la composition chimique moyenne des particules en période printanière (graphes 9) met en évidence des niveaux de particules quasiment trois fois plus importants dans la vallée du Lot et deux fois plus

élevés sur Toulouse. Cette hausse est uniquement due, pour les deux sites de mesures, à la forte élévation des particules secondaires. La part de ces particules secondaires est similaire sur les deux sites (respectivement 68% et 69% de la masse des particules PM10 mesurée).

Épisode de pollution printanier



Graphes 10 : Concentration moyennée sur 24 heures et composition chimique des particules lors d'un épisode de pollution printanier

Des niveaux plus élevés en benzo(a)pyrène dans la vallée du Lot

Certains hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont été analysés dans le cadre de la caractérisation chimique des particules. Les HAP sont formés lors de toutes combustions incomplètes (déplacements routiers, chauffages...). En raison de leurs effets sur la santé, certains HAP sont réglementés dans l'air ambiant. Ainsi, la directive européenne 2004/0107/CE impose la surveillance de 7 HAP (le benzo(a)anthracène, le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(j)fluoranthène, le benzo(k)fluoranthène, l'indéno(1,2,3-cd)pyrène et le dibenzo(a,h)anthracène).

En France, une valeur cible de 1 ng/m³ en moyenne annuelle est fixée pour le benzo(a)pyrène, considéré comme traceur de la pollution urbaine aux HAP et reconnu pour ces propriétés cancérogènes.

Les niveaux relevés dans la vallée du Lot et sur Toulouse pendant l'hiver 2013-2014 respectent la réglementation française.

En revanche, les niveaux de benzo(a)pyrène mesurés sur la vallée du Lot sont deux fois plus élevés que ceux relevés sur Toulouse (0.38 ng/m³ sur la vallée du Lot contre 0.19 ng/m³ à Toulouse). Les niveaux plus élevés de benzo(a)pyrène dans la vallée du Lot sont certainement dus à l'utilisation plus importante du chauffage au bois sur cette zone.

Des concentrations faibles pour les polluants gazeux dans la vallée du Lot

Lors de cette étude, les oxydes d'azote et l'ozone ont également fait l'objet d'une évaluation de leurs niveaux dans la vallée du Lot.

Les oxydes d'azote et l'ozone ont ainsi été analysés en continu du 1^{er} décembre 2013 au 30 novembre 2014.

Les niveaux de dioxyde d'azote apparaissent faibles en comparaison de ceux relevés sur Toulouse, ils sont nettement inférieurs aux valeurs réglementaires.

Pour l'ozone, la station dans la vallée du Lot met en évidence 1 jour de dépassement du seuil de 120 µg/m³ en moyenne sur 8 heures. L'objectif de qualité n'est donc pas respecté. Cependant, ce nombre de dépassement est le plus faible mesuré sur l'ensemble du territoire régional (Toulouse : 14 jours de dépassement).

La valeur cible pour la protection de la santé humaine est, quant à elle, respectée sur la vallée du lot et Toulouse.

RAPPEL

L'ensemble des mesures conduisant à cette synthèse sont consultables en annexe. Afin de situer les mesures de cette campagne, les concentrations mesurées sur la vallée du lot sont comparées aux stations urbaines toulousaines.

Valeurs réglementaires



Valeur limite

Niveau fixé sur la base des connaissances scientifiques afin d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs sur la santé humaine et/ou sur l'environnement, à atteindre dans un délai donné et à ne pas dépasser une fois atteint.

Valeur cible

Niveau fixé afin d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs sur la santé humaine et/ou sur l'environnement, à atteindre dans la mesure du possible sur une période donnée.

Objectif de qualité

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



Seuil d'alerte

Niveau au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé humaine de l'ensemble de la population et à partir duquel des mesures doivent immédiatement être prises.

Seuil de recommandation et d'information

Niveau au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé humaine des groupes de personnes particulièrement sensibles et pour lequel des informations immédiates et adéquates sont nécessaires.

STATISTIQUES PAR POLLUANTS

Les niveaux de particules relevés sur la vallée du Lot et sur Toulouse respectent la valeur limite pour la protection de la santé de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ainsi que l'objectif de qualité de $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ fixés sur une année de mesures.

		PARTICULES DE DIAMETRE INFÉRIEUR A $10 \mu\text{m}$			
		Respect de la réglementation	Valeurs réglementaires	Période Du 1 ^{er} décembre 2013 au 30 novembre 2014	Comparaison avec le fond urbain de Toulouse
Exposition de longue durée	Objectif de qualité	OUI	$30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle	Vallée du Lot : $19.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Toulouse : $18.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Légèrement V
	Valeurs limites	OUI	$40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle	Vallée du Lot : $19.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Toulouse : $18.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Légèrement V
OUI		$50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne journalière à ne pas dépasser plus de 35 jours par an.	Vallée du Lot : 2 jours Toulouse : 6 jours	V	

$\mu\text{g}/\text{m}^3$: microgramme par mètre cube

Cependant, comme sur le reste de la région Midi-Pyrénées et notamment Toulouse, des niveaux élevés de particules PM10 peuvent ponctuellement être mesurés dans la vallée du Lot. Ainsi, pendant la période de

mesures (du 1^{er} décembre 2013 au 30 novembre 2014), 2 dépassements du seuil d'information et de recommandation ont été observés dans la vallée du Lot.

NOMBRE D'ÉPISODES DE POLLUTION : 2

		Type de dépassement	Nombre	Dates
Exposition de courte durée	Seuil de recommandation et d'information		Vallée du Lot : 2 Toulouse : 7	04 décembre 2013, 16 mars 2014 05 - 08 - 09 et 14 décembre 2013, 12 - 16 et 18 mars 2014
	Seuil d'alerte		0	-

		BENZO(a)PYRENE			
		Respect de la réglementation	Valeurs réglementaires	Période	Comparaison avec le fond urbain de Toulouse
Exposition de longue durée	Valeur cible	OUI	$1 \text{ ng}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle	Sur la période allant du 05 décembre 2013 au 13 avril 2014 : Vallée du Lot : $0.38 \text{ ng}/\text{m}^3$ Toulouse : $0.19 \text{ ng}/\text{m}^3$	V

ng/m^3 : nanogramme par mètre cube



DIOXYDE D'AZOTE

		Respect de la réglementation	Valeurs réglementaires	Période Du 1 ^{er} décembre 2013 au 30 novembre 2014	Comparaison avec le fond urbain de Toulouse
Exposition de longue durée	Objectif de qualité Valeurs limites	OUI	40 µg/m ³ en moyenne annuelle	Vallée du Lot : 7.1 µg/m ³	<
		OUI	200 µg/m ³ en centile 99.8 des moyennes horaires (soit 18 heures de dépassement autorisées par année civile)	Vallée du Lot : 0 jours	

 µg/m³ : microgramme par mètre cube

NOMBRE D'ÉPISODES DE POLLUTION : 0

NOMBRE D'ÉPISODES DE POLLUTION : 0		
Type de dépassement	Nombre	Dates
Exposition de courte durée	0	-
Seuil de recommandation et d'information	0	-
Seuil d'alerte	0	-



OZONE

		Respect de la réglementation	Valeurs réglementaires	Période Du 1 ^{er} décembre 2013 au 30 novembre 2014	Comparaison avec le fond urbain de Toulouse
Exposition de longue durée	Objectif de qualité pour la protection de la santé humaine	NON	120 µg/m ³ en moyenne glissante sur 8 heures	Vallée du Lot : 121,8 µg/m ³	>
	Valeur cible pour la protection de la santé humaine	OUI	120 µg/m ³ en moyenne glissante sur 8 heures à ne pas dépasser plus de 25 jours par année civile	Vallée du Lot : 1 jour	>

 µg/m³ : microgramme par mètre cube

NOMBRE D'ÉPISODES DE POLLUTION : 0

NOMBRE D'ÉPISODES DE POLLUTION : 0		
Type de dépassement	Nombre	Dates
Exposition de courte durée	0	-
Seuil de recommandation et d'information	0	-
Seuil d'alerte	0	-



ANNEXE I : RÉSULTATS DES MESURES DE PARTICULES DE DIAMÈTRE INFÉRIEUR A 10 μM DANS L'ENVIRONNEMENT DE LA VALLEE DU LOT

LES FAITS MARQUANTS DE LA CAMPAGNE DE MESURES

- ➔ Respect des valeurs réglementaires pour la protection de la santé humaine
- ➔ Des épisodes ponctuels de pollution mesurés
- ➔ Bien que faiblement peuplée en comparaison de Toulouse, la vallée du Lot enregistre des niveaux de particules comparables

LES PARTICULES : SOURCES ET EFFETS SUR LA SANTE ET L'ENVIRONNEMENT

SOURCES

Les particules peuvent être d'origine naturelle (embruns océaniques, éruption volcaniques, feux de forêt, érosion éolienne des sols, pollens ...) ou anthropique (liées à l'activité humaine). Dans ce cas, elles sont issues majoritairement de la combustion incomplète des combustibles fossiles (sidérurgie, cimenteries, incinération de déchets, manutention de produits pondéreux, minerais et matériaux, circulation automobile, centrale thermique ...).

Une partie d'entre elles, les particules secondaires, se forme dans l'air par réaction chimique à partir de polluants précurseurs comme les oxydes de soufre, les oxydes d'azote, l'ammoniac et les COV. On distingue les particules de diamètre inférieur à 10 microns (PM10), à 2,5 microns (PM2.5) et à 1 micron (PM1).

EFFETS SUR LA SANTE

Plus une particule est fine, plus sa toxicité potentielle est élevée.

Les plus grosses particules sont retenues par les voies aériennes supérieures. Les plus fines pénètrent profondément dans l'appareil respiratoire où elles peuvent provoquer une inflammation et altérer la fonction respiratoire dans son ensemble. Les particules ultra fines sont suspectées de provoquer également

des effets cardio-vasculaires. Certaines particules ont des propriétés mutagènes et cancérigènes : c'est notamment le cas de certaines particules émises par les moteurs diesel qui véhiculent certains hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Une corrélation a été établie entre les niveaux élevés de PM10 et l'augmentation des admissions dans les hôpitaux et des décès, liés à des pathologies respiratoires et cardiovasculaires.

Ces particules sont quantifiées en masse mais leur nombre peut varier fortement en fonction de leur taille.

EFFETS SUR L'ENVIRONNEMENT

Les effets de salissures des bâtiments et des monuments sont les atteintes à l'environnement les plus évidentes.

PM = Particulate Matter (matière particulaire)

Particules PM10: Des épisodes de pollution ponctuels

Avec $19,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, en moyenne sur 12 mois, le site de la vallée du Lot respecte la valeur limite de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ainsi que l'objectif de qualité de $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En revanche, deux jours de dépassement de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne journalière ont été enregistrés les 14 et 15 mars 2014.

En outre, le site de la vallée du Lot a enregistré à deux reprises un dépassement du seuil de recommandation et d'information le 04 décembre 2013 et le 16 mars 2014.

		PARTICULES DE DIAMÈTRE INFÉRIEUR À $10 \mu\text{m}$			
		Respect de la réglementation	Valeurs réglementaires	Période Du 1 ^{er} décembre 2013 au 30 novembre 2014	Comparaison avec le fond urbain de Toulouse
Exposition de longue durée	Valeurs limites	OUI	$40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle	Vallée du Lot : $19,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Toulouse : $18,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Légèrement >
		OUI	$50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne journalière à ne pas dépasser plus de 35 jours par an	Vallée du Lot : $19,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Toulouse : $18,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Légèrement >
	Objectif de qualité	OUI	$30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle	Vallée du Lot : 2 jours Toulouse : 6 jours	<

$\mu\text{g}/\text{m}^3$: microgramme par mètre cube

NOMBRE D'ÉPISODES DE POLLUTION : 2

		Type de dépassement	Nombre	Dates
Exposition de courte durée	Seuil de recommandation et d'information		Vallée du Lot : 2 Toulouse : 7	04 décembre 2013, 16 mars 2014 05 - 08 - 09 et 14 décembre 2013, 12 - 16 et 18 mars 2014
	Seuil d'alerte		0	-

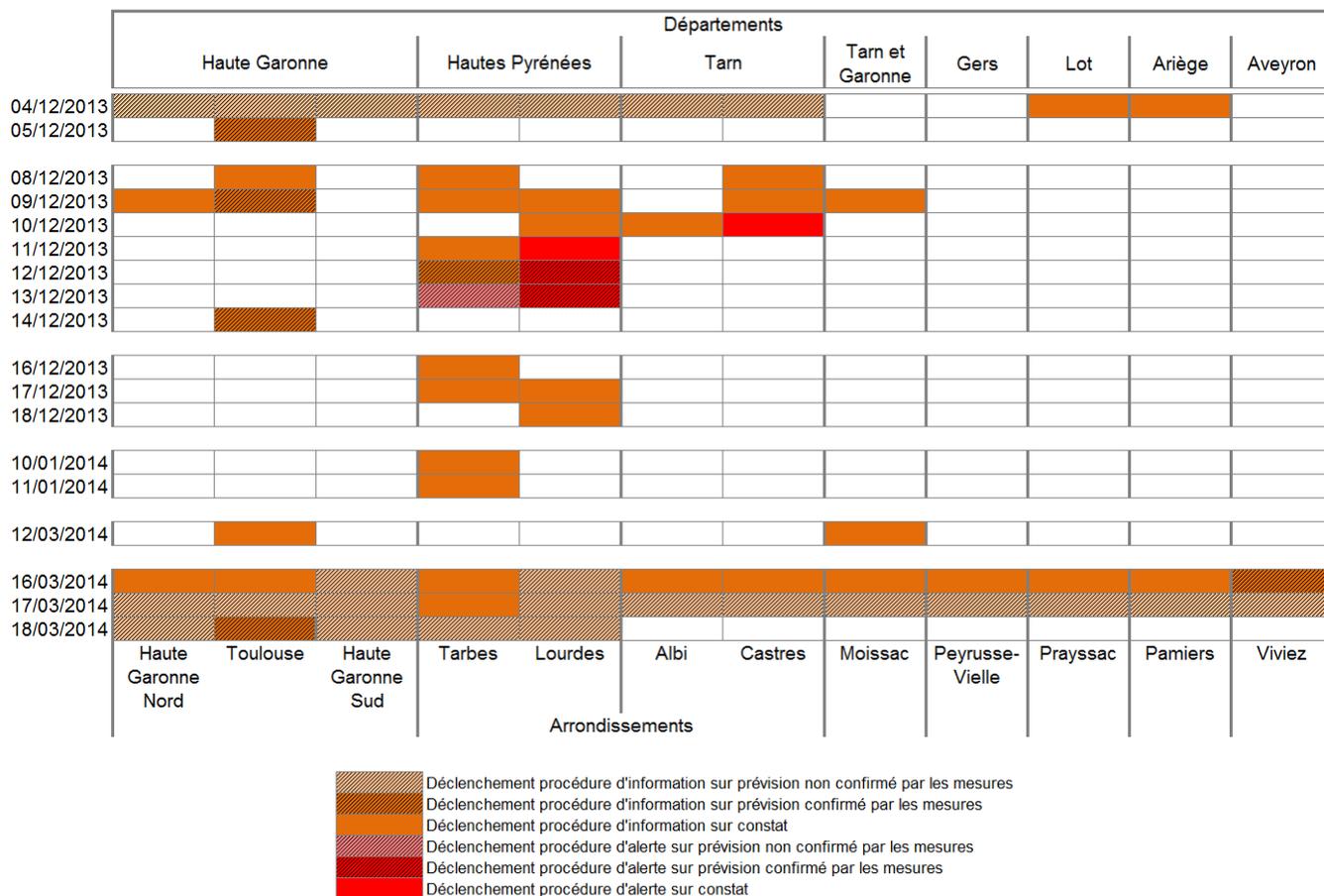
Des dépassements du seuil d'information rencontrés pendant l'hiver 2013-2014 en Midi-Pyrénées

Pendant l'hiver 2013 - 2014 (à partir du 1^{er} décembre 2013), plusieurs concentrations (à 8h00 heure locale ou à 14h00 heure locale) en particules PM10 moyennées sur les 24 dernières heures supérieures à $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ont été mesurées en Midi-Pyrénées.

Dans la vallée du Lot, deux procédures de dépassements du seuil d'information et de

recommandation ont été déclenchées : le 04 décembre 2013 et le 16 mars 2014.

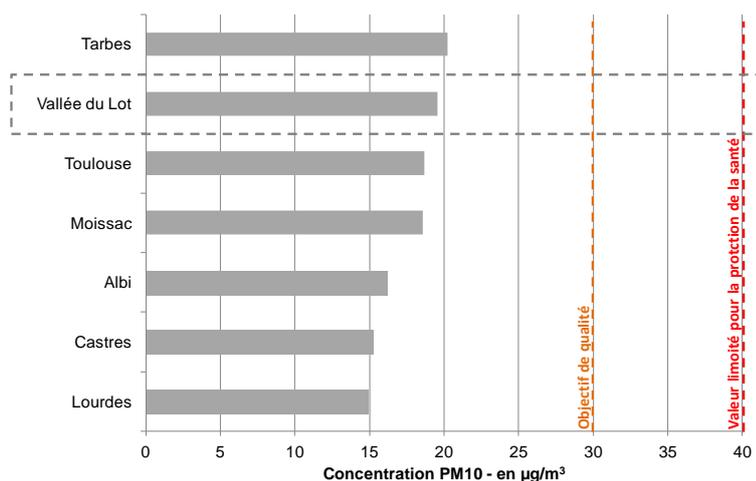
La composition chimique des particules, lors de ces deux épisodes de pollution sera étudiée dans l'annexe XI.



Graphe 11 : Dates des déclenchements de dépassement du seuil de 50 µg/m³ pour les particules PM10 pendant l'hiver 2013 - 2014 en Midi-Pyrénées (à partir du 1^{er} décembre 2013).

Des concentrations moyennes légèrement supérieures dans la vallée du Lot

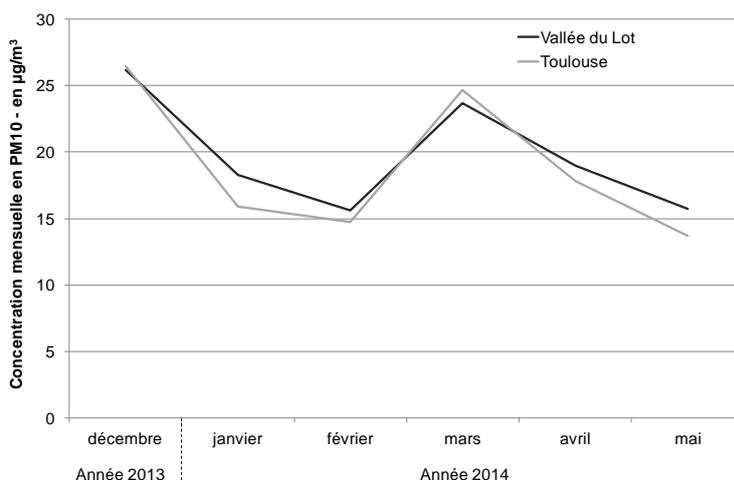
Sur 365 jours de mesures, la station de mesures implantée sur la Vallée du Lot zone d'études comptant 11 538 habitants (Source Insee: Recensement de la population 2012 - Limites territoriales au 1^{er} janvier 2014) enregistre des concentrations moyennes en particules PM10 légèrement supérieures à celles de Toulouse qui compte 461 190 habitants. Sur la région Midi-Pyrénées, la vallée du Lot enregistre les niveaux en particules les plus élevés après ceux mesurés sur le site implanté à Tarbes.



Graphe 13 : Concentrations moyennes sur 365 jours en particules PM10 sur le réseau de surveillance de la qualité de l'air en Midi-Pyrénées

Les concentrations mensuelles sur la vallée du Lot suivent la même évolution que celles observées sur Toulouse. Cependant, elles sont :

- légèrement plus élevées pour le mois de janvier et février, mois pour lesquels les conditions météorologiques étaient favorables à la dispersion des particules,
- du même ordre de grandeur ou inférieurs pour les mois de décembre et mars, mois marqués par des conditions météorologiques favorables à l'accumulation des particules dans les basses couches de l'atmosphère. Les épisodes de pollution observés pendant ces deux mois étaient des épisodes essentiellement régionaux. Aux particules issues du niveau de fond s'ajoutent celles émises au niveau local sur les communes.
- légèrement plus fortes d'avril à mai. Ces niveaux peuvent être dus à une hausse des ions ammonium issus de la transformation de l'ammoniac gazeux émis par l'agriculture au printemps en particules secondaires de nitrate d'ammonium.

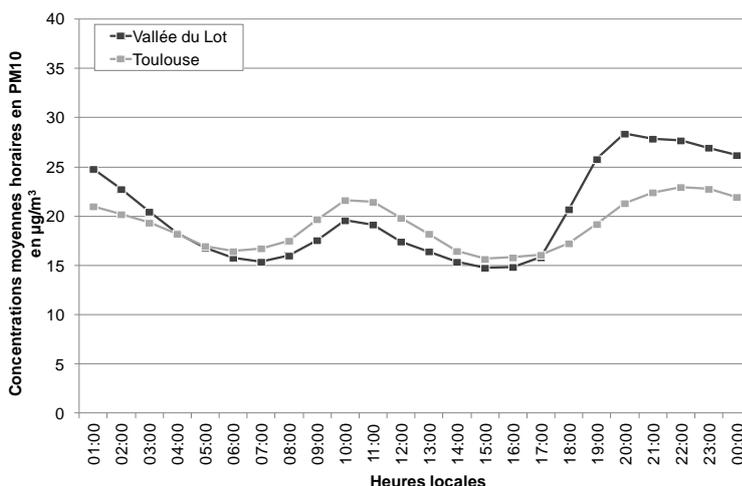


Graphe 14 : Evolution des concentrations mensuelles en particules PM10 sur la vallée du Lot et Toulouse entre décembre 2013 et mai 2014.

L'impact du chauffage en hiver sur les niveaux de particules légèrement plus important sur la vallée du Lot en comparaison de Toulouse

La station provisoire implantée dans la vallée du Lot met en évidence une évolution des niveaux moyens journaliers de particules PM10 légèrement différente de celle rencontrée sur Toulouse.

Ainsi, la vallée du Lot a des niveaux de concentration en PM10 légèrement inférieurs à ceux de Toulouse pour le pic du matin. En revanche, les niveaux moyens rencontrés pour le pic du soir sont plus élevés de plusieurs microgrammes par m³. Enfin, on note que la concentration maximale en particules PM10 est atteinte plus tôt sur la vallée du Lot (20h locales) en comparaison de Toulouse (22h locales).



Graphe 15 : Evolution des concentrations en particules PM10 moyennées pendant la période hivernale 2013-2014

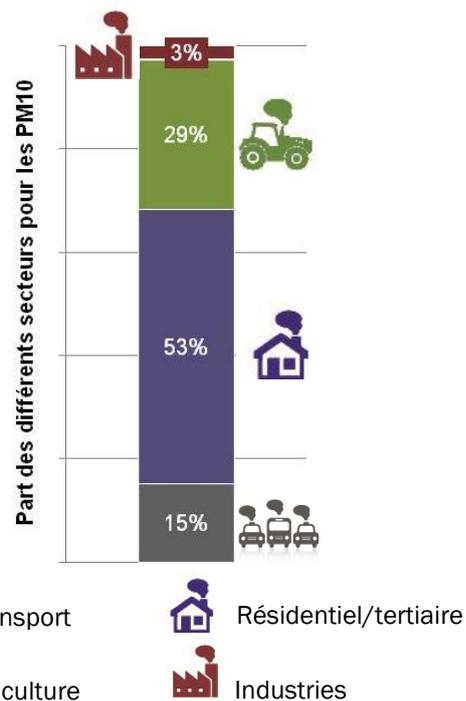
Le chauffage : principale source émettrice de particules PM10 dans la vallée du Lot

Dans la vallée du Lot, 63 tonnes de particules PM10 ont été émises pour l'année 2010. Le secteur qui contribue majoritairement aux émissions de PM10 est le secteur résidentiel et tertiaire. Il contribue pour 53% aux émissions de particules PM10. **Le chauffage au bois en est le contributeur principal. En effet, bien que ce combustible ne soit utilisé que par 17% des logements principaux sur la zone étudiée, il est à l'origine de 98% des émissions de particules PM10 du chauffage résidentiel et tertiaire.**

Le secteur agricole, second contributeur, participe à hauteur de 29% aux émissions de particules primaires PM10 dans la vallée du Lot. Elles proviennent essentiellement du travail du sol, des récoltes et de l'utilisation d'engins agricoles.

Enfin, le secteur du trafic routier contribue quant à lui à 15% des émissions en particules PM10.

Les émissions des carrières n'ont pas été prises en compte, elles ne sont pas représentatives des émissions de particules PM10 dans la vallée en période hivernale.

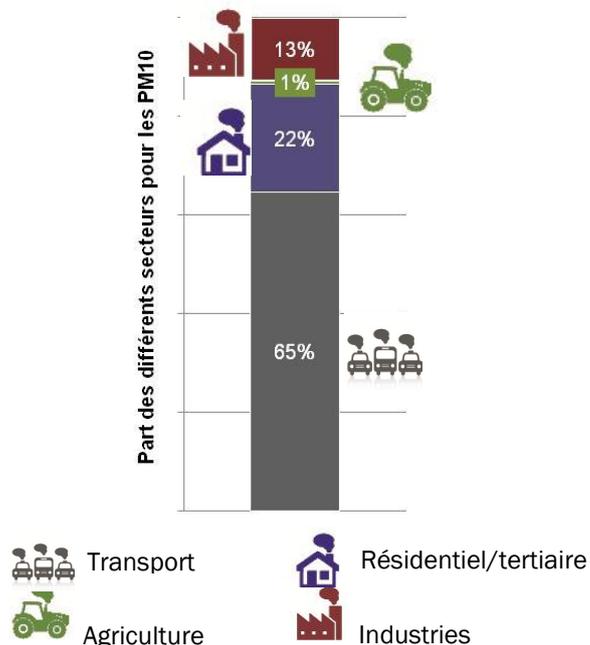


Graphe 16 : Données d'émission dans la vallée du Lot pour l'année 2010 (hors carrières)- source : Act'air_2010_V2.2

Sur la ville de Toulouse, en 2010, 631 tonnes de particules PM10 ont été émises.

Le premier secteur émetteur de particules PM10 est le trafic routier qui contribue à 65% des émissions.

Le secteur résidentiel et tertiaire, est, quant à lui, le second secteur contributeur avec 22% des émissions tandis que le troisième secteur est les émissions industrielles et de chantier.



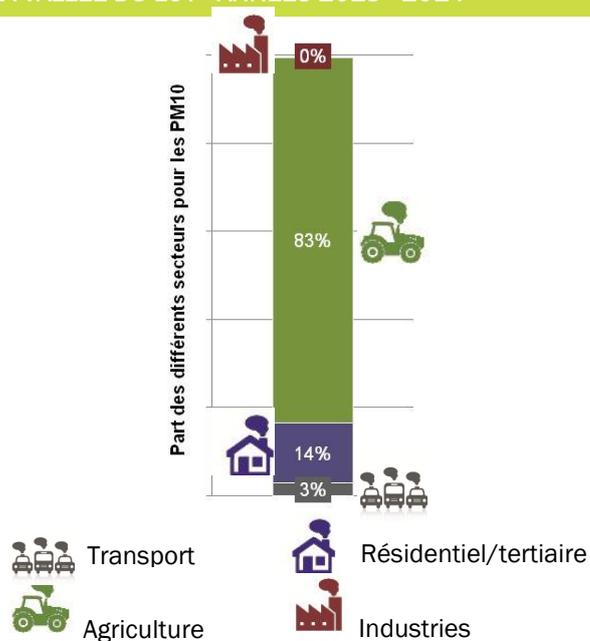
Graphe 17 : Données d'émission sur Toulouse pour l'année 2010 (hors carrières)- source : Act'air_2010_V2.2

Sur la zone rurale, 59 tonnes de particules PM10 ont été émises en 2010.

Le secteur agricole, avec 83% des émissions de particules émises, est le contributeur majoritaire de la zone. Elles proviennent essentiellement du travail du sol, des récoltes et de l'utilisation d'engins agricoles.

Le secteur résidentiel et tertiaire est le second secteur contributeur avec 14% des émissions.

Avec 3% des émissions de particules PM10 par les transports, ce contributeur est marginal sur la zone.

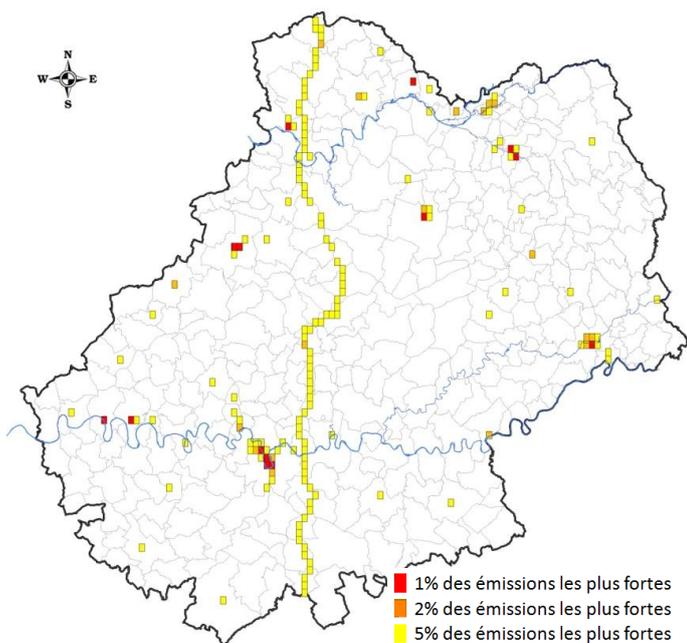


Graphe 18 : Données d'émission sur la zone rurale pour l'année 2010 (hors carrières)- source : Act'air_2010_V2.2

ANNEXE II : CRITERES DE CHOIX DU SITE DE MESURES DANS LE LOT

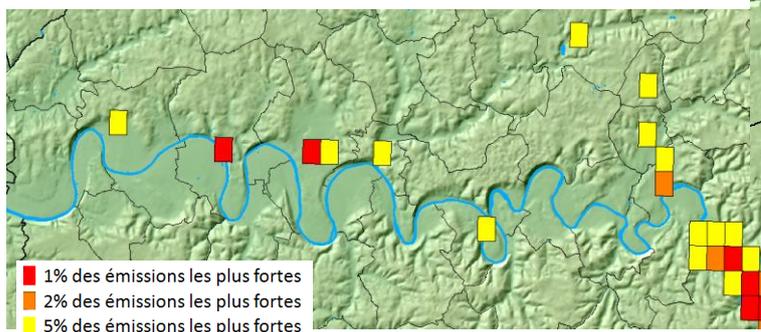
Le département du Lot a été choisi pour accueillir le second site de mesures.

En effet, l'évaluation de l'exposition à la pollution atmosphérique des territoires, populations et zones naturelles réalisée dans le cadre du Contrat de plan Etat-Région en 2011 a mis en évidence, dans ce département, plusieurs zones faisant partie des plus émettrices de la région Midi-Pyrénées.



Carte 4 : Répartition des mailles kilométriques les plus émettrices en particules PM10 sur le département du Lot

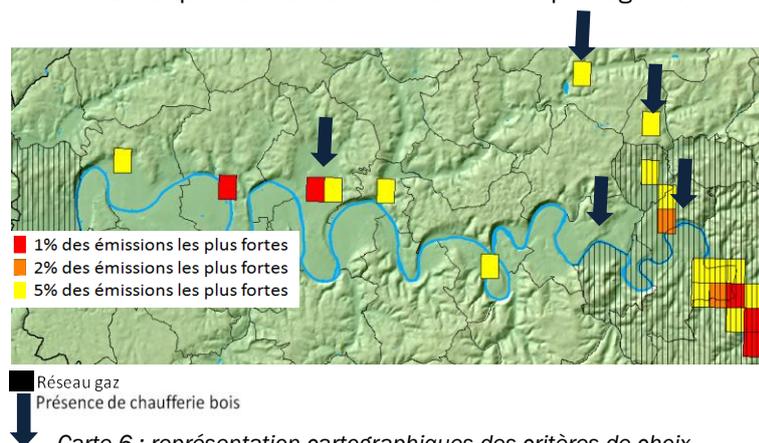
Ainsi, plusieurs communes de la vallée du Lot sont concernées par des niveaux d'émissions de particules élevés.



Carte 5 : Répartition des mailles kilométriques les plus émettrices en particules PM10 dans la vallée du Lot

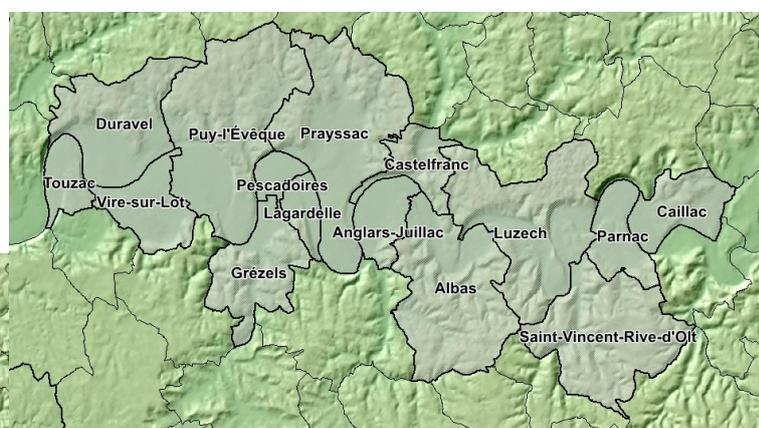
Les niveaux élevés en particules sont en partie dus à l'utilisation de modes de chauffage émetteurs de particules. Les communes pourvues du réseau gaz, mode de chauffage peu émetteur de particules, n'ont donc pas été prises en compte pour le choix du site d'implantation d'une station de mesures.

En revanche, les communes ayant une chaufferie biomasse utilisée pour le chauffage résidentiel ou tertiaire implantée sur son territoire ont été privilégiées.



Carte 6 : représentation cartographique des critères de choix du site de mesures dans la vallée du Lot.

Le site choisi devant être représentatif des niveaux de particules susceptibles d'être rencontrés dans la vallée du Lot, la topographie a été prise en compte.



Carte 7 : Zone de représentativité des mesures.

Finalement le choix du site d'implantation de la station de mesures s'est porté sur Praysac, commune la plus peuplée de la zone choisie.

ANNEXE III : COMPOSITION CHIMIQUE DES PARTICULES

La composition chimique PM₁₀ / PM_{2,5}

Les particules en suspension sont caractérisées par une fraction organique et une fraction inorganique.

La fraction organique désigne l'ensemble constitué par le carbone et les atomes constituant cette matière (oxygène, hydrogène, azote, soufre...). Elle est composée de différentes grandes familles chimiques tels que les acides, alcanes, HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), méthoxyphénols, sucres (dont le lévoglucosan). Certains composés organiques peuvent être émis par un type d'activité spécifique. Le lévoglucosan est ainsi un traceur reconnu du brûlage de la cellulose et donc du chauffage au bois.

La fraction inorganique de l'aérosol est caractérisée par le carbone élémentaire (EC) les anions et les cations majeurs (chlorures, sulfate, nitrate, phosphate, sodium, ammonium, potassium, magnésium et calcium). La fraction inorganique est composée également d'espèces chimiques telles que les traces de métaux lourds, non analysées dans cette étude.

La composition chimique des particules est donc hétérogène dans le temps et dans l'espace. Cependant, il existe des composés dits "majoritaires" qui forment une grande part de la masse des PM.

Certains de ces composés sont directement obtenus par analyse chimique :

- Le carbone élémentaire (EC) est un composé purement primaire, apparenté à du graphite pur. Il est essentiellement émis lors des combustions de combustibles fossiles (charbon, gazole, essence, kérosène, gaz naturel...) ou renouvelables (biomasse...).
- les ions nitrates (NO₃), ammonium (NH₄⁺) et les sulfates (SO₄²⁻), sont des espèces secondaires issues de réaction de précurseurs gazeux, NO_x et SO₂, majoritairement émis par des activités anthropiques. Avec la matière organique, ils représentent la part la plus importante des PM₁₀ et des PM_{2,5}². Ces espèces se retrouvent principalement dans les PM sous forme de nitrate d'ammonium (NH₄NO₃) et de sulfate d'ammonium ((NH₄)₂SO₄). Les sources de NH₃ sont très principalement liées à l'agriculture. HNO₃ est quant à lui formé dans l'atmosphère à partir de l'oxydation des NO_x, eux-mêmes principalement émis lors des processus de combustion et dans une moindre mesure, à partir des sols fertilisés. Enfin, les espèces soufrées sont principalement émises par l'activité humaine (combustions et industrie), le phytoplancton et activité volcanique. Ces espèces sont généralement oxydées en SO₂, puis H₂SO₄, gaz très hydrosoluble pouvant être

rapidement lessivé et/ou se retrouver sous forme particulaire³.

En revanche, l'estimation des concentrations de matière organique (OM), de sels marins et de poussières terrigènes (ou « dust ») nécessite l'utilisation de traceurs.

Les traceurs communément utilisés sont le carbone organique pour la matière organique, Na⁺ pour les sels marins et nssCa²⁺ (calcium non marin) pour les particules terrigènes.

Fraction fine et grossière

Les particules ont des tailles qui peuvent fortement varier.

Les particules considérées dans cette étude sont les particules PM₁₀ pour la Vallée du Lot et Toulouse (particules dont le diamètre moyen est inférieur à 10 µm).

Le site rural, quant à lui, participe au programme national CAMERA dont le but est de réaliser la spéciation des particules de diamètre inférieur à 2,5 µm et de déterminer la contribution des différentes sources d'émission des particules.

Les particules PM₁₀ sont constituées d'une fraction fine (PM_{2,5}) et d'une fraction grossière (comprise entre 2,5 et 10 µm).

Pour le site rural, comme pour Toulouse, les concentrations en particules PM₁₀ sont fortement corrélées aux niveaux relevés pour les particules PM_{2,5}.

Sur le site rural, les particules PM_{2,5} représentent environ 71% des particules PM₁₀ pour la période étudiée. Ce résultat est proche de celui obtenu pour le site urbain de Toulouse pour lequel les particules PM_{2,5} représentent environ 66% des particules PM₁₀ pour la période étudiée. Ce résultat est comparable à ceux rencontrés dans la littérature.

Il apparaît donc que les PM₁₀ ont essentiellement les mêmes origines que les PM_{2,5}.

Les analyses faites sur les PM_{2,5} sur la zone rurale peuvent donc être comparées aux analyses faites sur les PM₁₀ dans la vallée du Lot et sur Toulouse.

Cependant, d'après la littérature⁴⁵, les différentes espèces recherchées dans le cadre de cette étude, bien

² Putaud, J. P., R. Van Dingenen, A. Alastuey et al (2010). "A European aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe." *Atmospheric Environment* 44(10): 1308-1320.

³ Delmas, R., Mégie, G., Peuch, V.-H. : Physique et chimie de l'atmosphère, Collection Echelles, Edition Belin, 640 pp., 2005.

⁴ Putaud J.P., Raes F., Van Dingenen R. et al, 2004. A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment* 38, 2579–2595

⁵ Van Dingenen R. Raes F., Putaud J.P et al. 2004. A European aerosol phenomenology—1: physical characteristics of particulate

que présentes à la fois dans les fractions fines (<2,5 µm) et grossières des particules (entre 2,5 et 10 µm) ne sont pas présentes de façon homogène dans les deux fractions granulométriques des particules.

Ainsi la fraction grossière est essentiellement composée d'espèces issues de processus mécaniques (particules terrigènes, sels de mer...).

La matière organique particulaire, le carbone élémentaire, ainsi que les espèces secondaires (ammonium, sulfates...) se répartissent plutôt dans la fraction fine. Les nitrates sont présents dans les deux fractions, associés à l'ammonium dans la fraction fine, fixé sur des particules de sels marins ou de poussières calcaires en cas de formation hétérogène dans le mode grossier, notamment en été.

La présence de la matière organique particulaire et du carbone élémentaire dans la fraction fine permet la comparaison de la composition chimique des particules fines PM_{2,5} rencontrées sur le site rural avec celles rencontrées dans la vallée du Lot et sur Toulouse pour les PM₁₀.

Estimation des concentrations en matière organique (OM)

La matière organique a des origines diverses. Elle peut être d'origine anthropique (formée lors des combustions incomplètes), soit directement produite à l'émission, soit par conversion des gaz présents dans les fumées. Elle peut également être constituée de particules biogéniques primaires telles que les spores ou les pollens. La matière organique n'est pas mesurée directement : elle est déduite de la mesure de la concentration de carbone organique (OC) analysée, multipliée à un coefficient issu de la littérature qui permet de prendre en compte les autres atomes composant la matière organique.

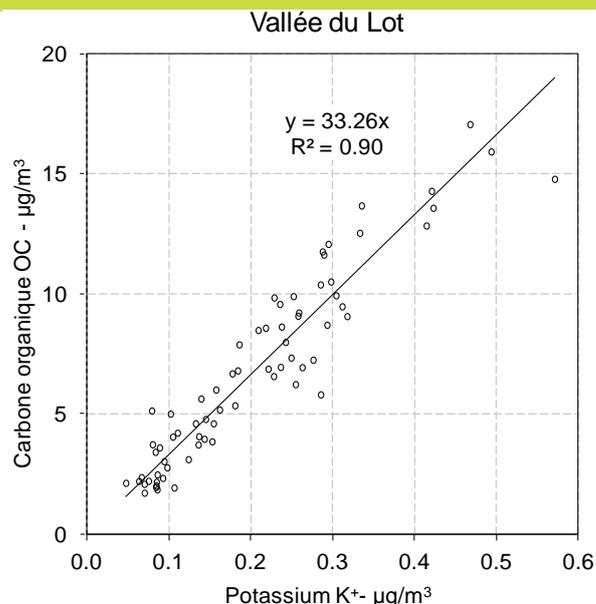
En air ambiant, ce ratio dépendant des sources d'émission de matière organique est variable d'un site à l'autre et selon la saison.

Pour l'exploitation des mesures de cette étude, il a été utilisé un coefficient variable selon les sites et la période de l'année envisagée.

En effet, sur le site de la Vallée du Lot, il est apparu l'existence d'une forte influence des émissions par combustion de bois mise en évidence par la bonne corrélation obtenue entre le carbone organique (OC) et le potassium (K⁺) couramment utilisé comme traceur de la combustion de biomasse (Andrea et al, 1983)⁶, laquelle suggère une forte influence des émissions par combustion de bois sur les concentrations de matière organique.

matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe Atmospheric Environment 38, 2561-2577

⁶ Andreae, M.O., 1983. Soot carbon and excess fine potassium: long-range transport of combustion-derived aerosols. Science, 220, 1148-1151.

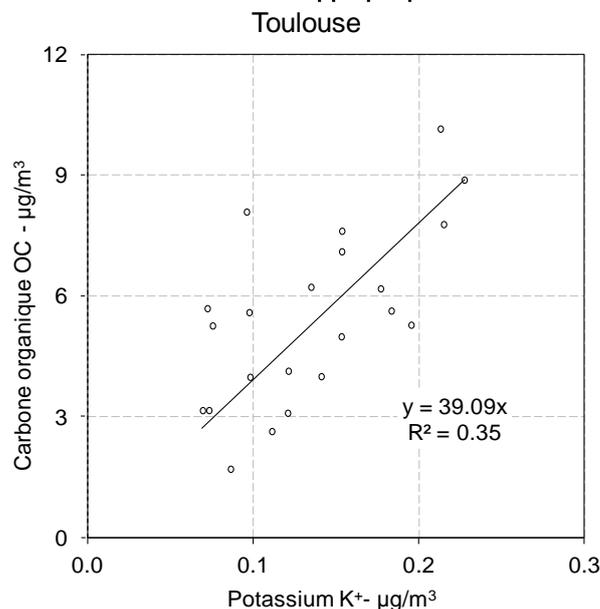


Graph 19 : étude de la corrélation entre le carbone organique et le potassium sur le site de la vallée du Lot

L'aérosol organique émis par ce type de source est connu pour être fortement oxydé (Mayol-Bracero et al., 2002) et, à ce titre, présente un rapport OM/OC particulièrement élevé (de l'ordre de 2,4 selon Turpin et Lim, 2001).

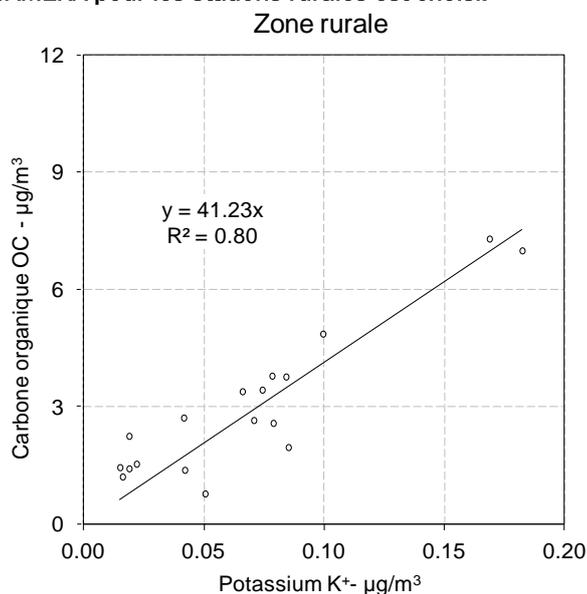
Dans le cadre du programme FORMES (Piot, 2011), un coefficient OM/OC de 1,78 a été déterminé à Grenoble pour la période hivernale. Ce coefficient est apparu trop élevé pour la vallée du Lot lors de la réalisation de la fermeture chimique. **Un coefficient de 1,7 est donc appliqué pour le site de la vallée du Lot.**

Sur le site de Toulouse, la corrélation entre le carbone organique (OC) et le potassium (K⁺) indique une influence beaucoup plus faible des émissions par combustion de bois sur les concentrations de matière organique. Turpin et Lim, 2001 fixe pour les aérosols organiques hydrogénés un coefficient compris entre 1,2 et 1,4. **Le coefficient de 1,4 est généralement utilisé pour les sites urbains. Il est appliqué pour Toulouse.**



Graph 20 : étude de la corrélation entre le carbone organique et le potassium sur le site de Toulouse

Enfin, pour le site rural, on s'attend à trouver un aérosol organique âgé, et donc plus fonctionnalisé que sur un site urbain caractérisé par un rapport OM/OC relativement élevé. Par ailleurs, la bonne corrélation entre le carbone organique et le potassium mise en évidence pour ce site indique une forte influence des émissions par combustion de bois. **Pour tenir compte de cette fonctionnalisation de la matière organique, le facteur de conversion OC/OM de 1.75 fixé dans l'étude CAMERA pour les stations rurales est choisi.**



Graph 21 : étude de la corrélation entre le carbone organique et le potassium pour la zone rurale

En résumé :

- OM Toulouse = 1,4 x OC (la part de la combustion bois apparaissant comme faible sur ce site)
- OM Vallée du lot = 1,7 x OC
- OM zone rurale = 1,75 x OC (choisi dans l'étude CAMERA pour les stations rurales).

Estimation des concentrations en sels marins

Pour les sels marins, trois méthodes différentes sont proposées dans la littérature pour obtenir la teneur en sels marins des particules. Pour appliquer ces méthodes, l'hypothèse est faite que le sodium (Na⁺) et le chlore (Cl⁻) proviennent uniquement des émissions de sels marins.

Deux de ces méthodes ne prennent pas en compte la perte de chlore pouvant avoir lieu lors du prélèvement des aérosols ce qui peut affecter une très grande fraction de cet ion. La méthode prenant en compte la concentration en chlore mesurée a donc été choisie⁷.

$$[\text{Sels marins}] = [\text{Cl}^-] + [\text{Na}^+] \times 1.47$$

La validité de l'utilisation de sodium et du chlore comme traceur de ces particules est vérifiée ici par les

bonnes corrélations observées entre Na⁺ et Cl⁻, et entre Na⁺ et Mg²⁺ (figure 5), le magnésium étant également présent dans le sel de mer.

Estimation des concentrations en poussières crustales

Les particules crustales sont les particules issues de l'érosion, de la remise en suspension de particules (notamment par le trafic routier) ou par le vent.

Les contributions des apports crustaux non marins aux PM peuvent être estimées à l'aide de deux méthodes issues de la littérature utilisant les concentrations en calcium et sodium mesurées ou les concentrations en métaux et éléments traces. Les métaux n'ayant pas été analysés, la méthode utilisant les concentrations en calcium et sodium mesurées a été utilisée⁸. Le calcium non marin (nss Ca²⁺ calculé à partir des concentrations en calcium et en sodium) est multiplié par 5,6.

$$[\text{Pouss. crustales}] = \left([\text{Ca}^{2+}] - \frac{[\text{Na}^+]}{26} \right) \times 5.6$$

Il faut cependant rappeler qu'une part non négligeable, mais très délicate à quantifier, de nssCa²⁺ est susceptible de provenir des aérosols émis par combustion de bois. Les concentrations de particules crustales calculées ici sont donc considérées comme une estimation des concentrations maximales de ce type de particules.

⁷ Putaud J.P., Van Dingenen E., Alastuey A., Bauer H. et al. 2010. A European aerosol phenomenology – 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe - Atmospheric Environment 44, 1308 - 1320.

⁸ Putaud, J.P. Van Dingenen E., Dell'Acqua, A et al. 2004. Size-segregated aerosol mass closure and chemical composition in Monte Cimone during MINATROC. Atmospheric Chemistry and Physics 4, 889 - 902.

ANNEXE IV : BILAN DE MASSE

Les analyses chimiques réalisées dans cette étude permettent de faire un bilan de masse des concentrations totales en PM10 et de déterminer leurs sources principales^{9 10}.

Validation des analyses chimiques à l'aide de l'exercice de fermeture chimique

Pour valider les résultats des analyses chimiques, un exercice de fermeture chimique a été mené. Il consiste à comparer la somme des masses de chacune des composantes chimiques principales mesurées (ou estimées) à la masse totale de PM10 mesurée de façon indépendante (dans le cas présent, par TEOM-FDMS). Sous une forme simplifiée, la fermeture chimique peut s'écrire sous la forme d'une équation :

$$[\text{PM}_{10}]_{\text{chimique}} = [\text{EC}] + [\text{OM}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nssSO}_4^{2-}] + [\text{nssK}^+] + \left[\begin{array}{l} \text{sels} \\ \text{marins} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{poussières} \\ \text{crustales} \end{array} \right] + \text{Part non identifiée des PM}$$

Avec :

$[\text{PM}_{10}]$ est la concentration massique (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) des particules de diamètre inférieur à 10 μm déterminée par pesée gravimétrique

$[\text{EC}]$ est la concentration massique (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de carbone élémentaire.

$[\text{OM}]$ est la concentration massique (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de la Matière organique particulaire calculée comme $[\text{OM}] = f \times [\text{OC}]$. $[\text{OC}]$ est la concentration massique (exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de carbone organique.

$[\text{NO}_3^-]$ est la concentration massique (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) des ions nitrate.

$[\text{NH}_4^+]$ est la concentration massique (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) des ions ammonium.

$[\text{nss SO}_4^{2-}]$ est la concentration massique du sulfate non marin = $[\text{SO}_4^{2-}] - 0.251 [\text{Na}^+]$

$[\text{nss K}^+]$ est la concentration massique du potassium non marin = $[\text{K}^+] - 0.037 [\text{Na}^+]$

$[\text{sels marins}]$ est la concentration massique (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) des sels de mers

$[\text{poussières crustales}]$ est la concentration massique (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) des particules terrigènes

La part non identifiée des PM (appelée «Autres» dans la suite de ce rapport) correspond à l'ensemble des espèces chimiques non quantifiées par les analyses (part restante vis-à-vis de la masse totale des PM). Il peut arriver que la concentration reconstruite soit parfois légèrement supérieure à la concentration mesurée, du fait des incertitudes de pesée, d'analyses et l'utilisation d'équations empiriques pour déterminer la concentration de certains constituants de l'atmosphère. Dans ce cas, la concentration de PM est la concentration reconstruite.

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air indique que cet exercice est affecté par cinq sources d'incertitude principales¹¹:

- 1- L'incertitude sur la masse totale mesurée par TEOM-FDMS.
- 2- L'incertitude liée aux hypothèses d'estimation des concentrations de poussières terrigènes.
- 3- L'incertitude liée aux hypothèses d'estimation des concentrations en sels de mer.
- 4- L'incertitude sur le facteur de conversion OC-OM.
- 5- La quantité d'eau sur l'aérosol, non prise en compte par les analyses chimiques, mais pouvant être incluse pour partie dans la mesure de masse totale de PMx.

Les figures suivantes représentent la comparaison entre la concentration en PM mesurée par les analyseurs (à laquelle nous avons enlevé la part des volatiles) et la concentration en PM reconstruite à partir des résultats des analyses chimiques sur les trois sites. Ces deux concentrations doivent être égales. **"L'exercice de fermeture chimique" permet donc de vérifier la cohérence entre les mesures gravimétriques (pesées) et les mesures chimiques.**

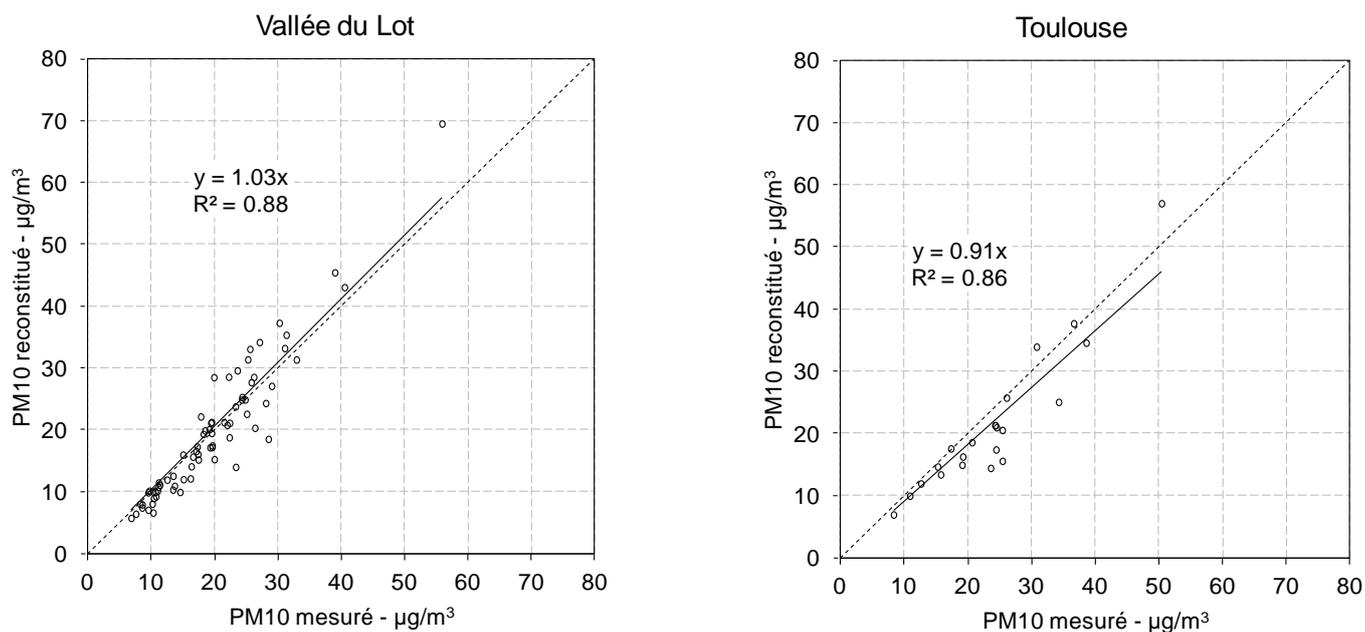
⁹ Sciare J, oikonomou k, Cachier h, et al. Aerosol mass closure and reconstruction of the light scattering coefficient over the Eastern Mediterranean Sea during the MINoS campaign. Atmospheric Chemistry and Physics 2005 ; 5 : 2253–65.

¹⁰ Bressi M, Sciare J, Ghersi V et al. A one-year comprehensive chemical characterization of fine aerosols (PM2.5) at urban, suburban and rural background sites in the region of Paris (France). Atmospheric Chemistry and Physics, 13 : 7825-44

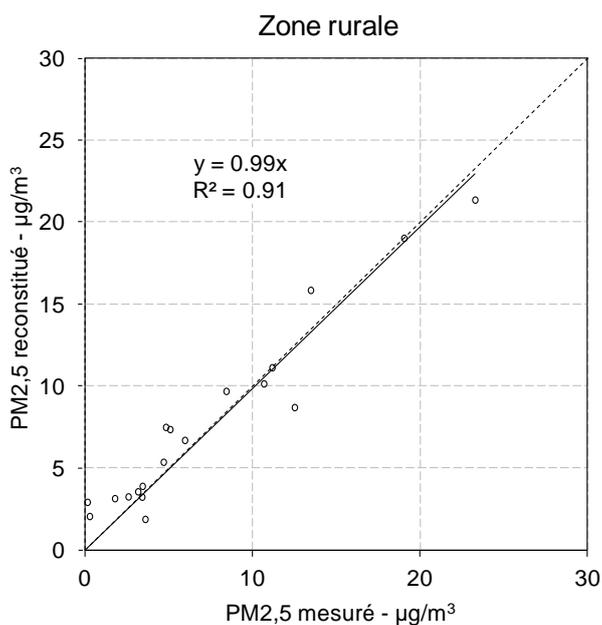
¹¹ Bessagnet B, Meleux F., Favez O., Chiappini L. Métrologie des particules PM10 et PM2,5 - Caractérisation chimique des particules - Comparaison Modèle/Mesure, LCSQA 2010

Une bonne corrélation est constatée entre la somme des espèces majoritaires calculées/estimées par analyses chimiques et les concentrations journalières

mesurées par TEOM-FDMS en soustrayant la part des volatiles.



Graphe 22 : Fermeture chimique des particules PM10 dans la vallée du Lot et à Toulouse. Comparaison entre les mesures par FDMS auxquelles la fraction volatile a été soustraite et la masse reconstruite en sommant les principaux constituants.



Graphe 23 : Fermeture chimique des particules PM2,5 dans la zone rurale. Comparaison entre les mesures par FDMS auxquelles la fraction volatile a été soustraite et la masse reconstruite en sommant les principaux constituants.

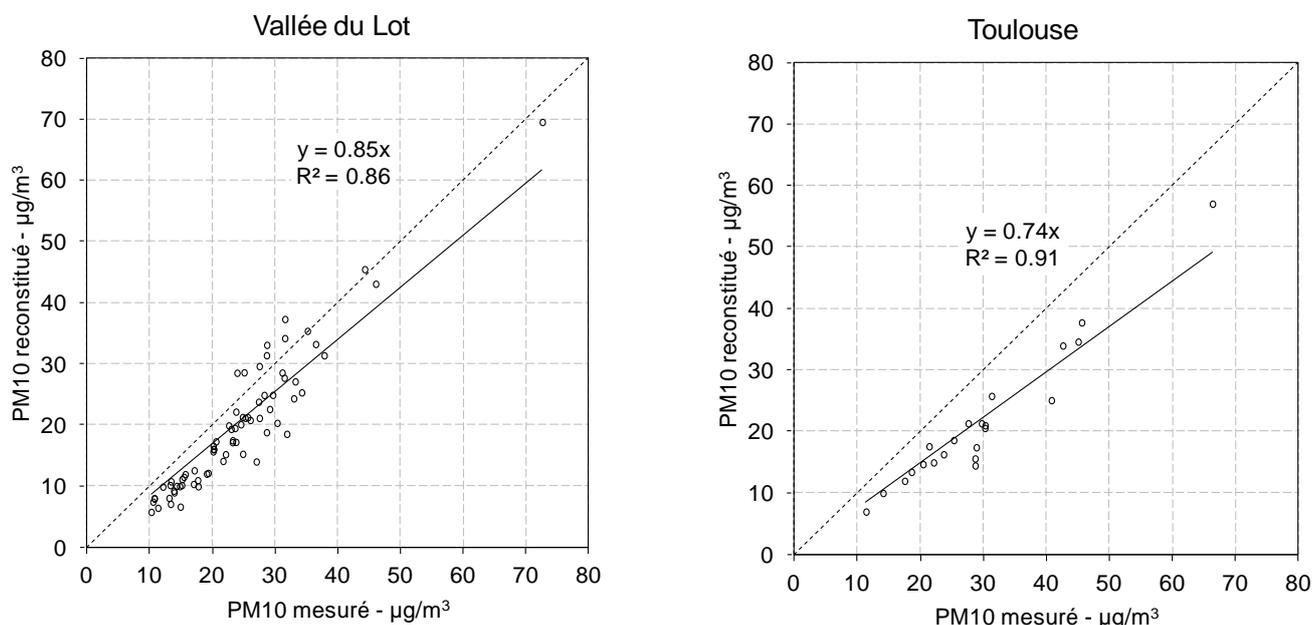
La comparaison concentration reconstruite à partir des analyses chimiques et concentration mesurée à l'aide du TEOM-FDMS (avec la fraction volatile) amène des informations complémentaires :

La comparaison entre les deux jeux de données montre que la concentration reconstruite à partir des analyses chimiques est cohérente avec la concentration en PM10 mesurée par FDMS. On note néanmoins une sous-estimation significative pour les PM recalculées. Cela correspond à une perte moyenne de masse de composés semi-volatils de l'ordre de 15% pour la Vallée du Lot, 26% pour Toulouse et 23% pour la zone rurale. Cette fraction, sans doute volatilisée sur nos prélèvements filtres, correspond probablement à des composés secondaires hydrophiles (dont nitrate et sulfate d'ammonium).

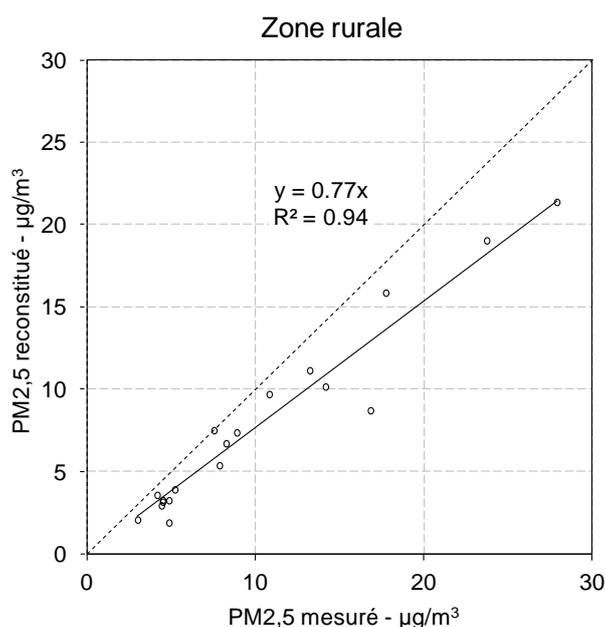
La fraction volatile est ainsi, en moyenne, de $4,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le site de la vallée du Lot, de $5,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne sur Toulouse et de $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne sur la zone rurale.

On note également que, pour les trois sites de mesures, la droite de régression tend à s'écarter de la bissectrice $y=x$ lorsque les concentrations en particules augmentent.

La fraction volatile est ainsi plus importante pour les concentrations élevées en particules PM10 et donc lors des épisodes de pollution. Ce constat, visible pour les trois sites, confirme que l'import de particules (particules produites hors de la région) n'est pas négligeable notamment lors des épisodes de pollution.



Graphe 24 : Fermeture chimique des particules PM10 dans la vallée du Lot et à Toulouse. Comparaison entre les mesures par FDMS auxquelles la fraction volatile a été soustraite et la masse reconstruite en sommant les principaux constituants.



Graphe 25 : Fermeture chimique des particules PM2,5 dans la zone rurale. Comparaison entre les mesures par FDMS auxquelles la fraction volatile a été soustraite et la masse reconstruite en sommant les principaux constituants.

Evaluation des parts respectives des constituants principaux des PM à l'aide d'un bilan de masse

Le dispositif mis en place dans le cadre de l'étude (prélèvements sur filtres en parallèle avec des mesures en continu à l'aide d'appareils de type TEOM-FDMS) permet de réaliser un bilan de masse. **Le bilan de masse apporte des éléments de compréhension sur les sources de ces particules. Il permet d'évaluer les parts respectives des constituants principaux des PM :**

- la matière organique (OM),
- le carbone élémentaire (EC),
- les espèces inorganiques secondaires (Sulfates, Ammonium, Nitrates),
- les poussières minérales,
- les sels marins.

La somme des espèces citées ci-dessus, comparée à la masse totale de PM permet de reconstruire la composition chimique des PM.

Cet exercice fait systématiquement apparaître une masse notée "non déterminé" ou "nd".

Cette quantité représente la différence entre la masse totale de PM mesurée par TEOM-FDMS et la somme des masses des différentes composantes chimiques prises en compte ou reconstituées. Cette masse a essentiellement trois origines :

La masse d'eau : bien que mesurée dans des conditions d'humidité relative connues et relativement faibles, une masse d'eau résiduelle est présente dans les PM. Cette quantité, difficile à mesurer, est probablement généralement de l'ordre de 10% et peut atteindre 30% à 50% d'humidité relative.

Les espèces non mesurées ou estimées : la masse de chacune des espèces n'est pas toujours mesurée. Elle peut être mesurée partiellement ou estimée, comme par exemple la masse de matière organique (utilisation d'un facteur multiplicatif de la masse de OC, la masse

d'éléments d'origine crustale ou encore la fraction remise en suspension par la circulation.

Les incertitudes de mesure : Les incertitudes de mesure sont encore très peu connues. Cette lacune est en partie liée au fait que certaines composantes ne peuvent être qu'estimées, et que les méthodes de mesure utilisées sont encore très disparates.

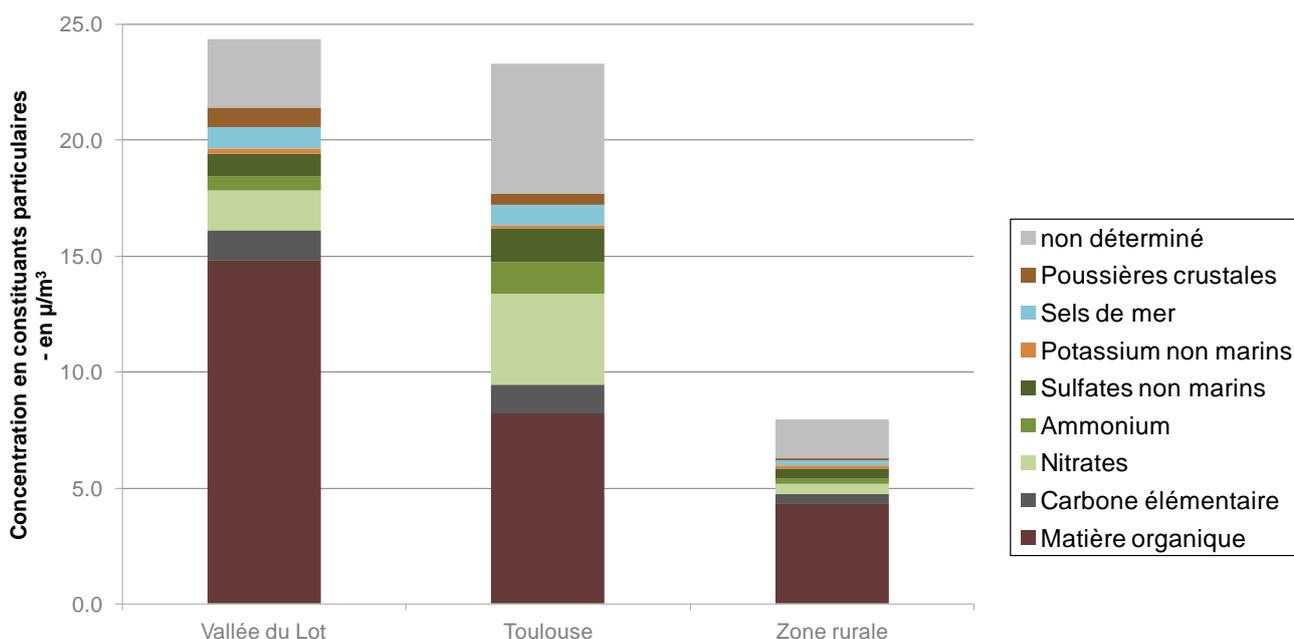
Pour l'hiver, les compositions chimiques des particules mesurées sur les trois sites sont représentées sur le graphique ci-après.

Le site implanté en zone rurale est représentatif des niveaux de particules de fond de la région. Ce site est peu influencé par la pollution de proximité. Cette échelle dite régionale intègre les pollutions rurales avoisinantes mais plus largement les transports de pollution à moyenne et longue distance.

Le fond de la région est constitué à 60% de matière carbonée (matière organique + carbone élémentaire) soit en moyenne $4,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Les espèces ioniques majeures (sulfates, nitrates et ammonium) représentent la seconde fraction des particules PM avec 14% de la masse pour la zone rurale soit $1,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Les concentrations en sels de mer et poussières crustales sont faibles, ces composés sont, en effet, rencontrés préférentiellement dans la fraction grossière.

La part de particules non déterminée est de 21% sur ce site.



Graph 26 : compositions chimiques des particules sur les trois sites de mesures pour la période hivernale

Pour les deux autres sites, la part des particules non déterminée apparait plus élevée pour Toulouse (24%) que pour la zone rurale.

Cette fraction non déterminée peut en partie être attribuée à la fraction volatile qui n'a pas été analysée sur les filtres.

Sur le site de la vallée du Lot, la matière carbonée (matière organique + carbone élémentaire) constitue la fraction majeure des particules PM10, avec 66% de la masse.

En représentant 41% de la masse, la matière carbonée est nettement plus faible sur l'agglomération toulousaine mais elle reste tout de même la première fraction en masse des particules.

Les espèces ioniques majeures (sulfates, nitrates et ammonium) représentent la seconde fraction des particules PM10 avec 29% de la masse pour Toulouse et 14% de la masse pour la Vallée du Lot.

Sur Toulouse, ce fort taux d'espèces ioniques majeures se fait au détriment en partie de la matière organique,

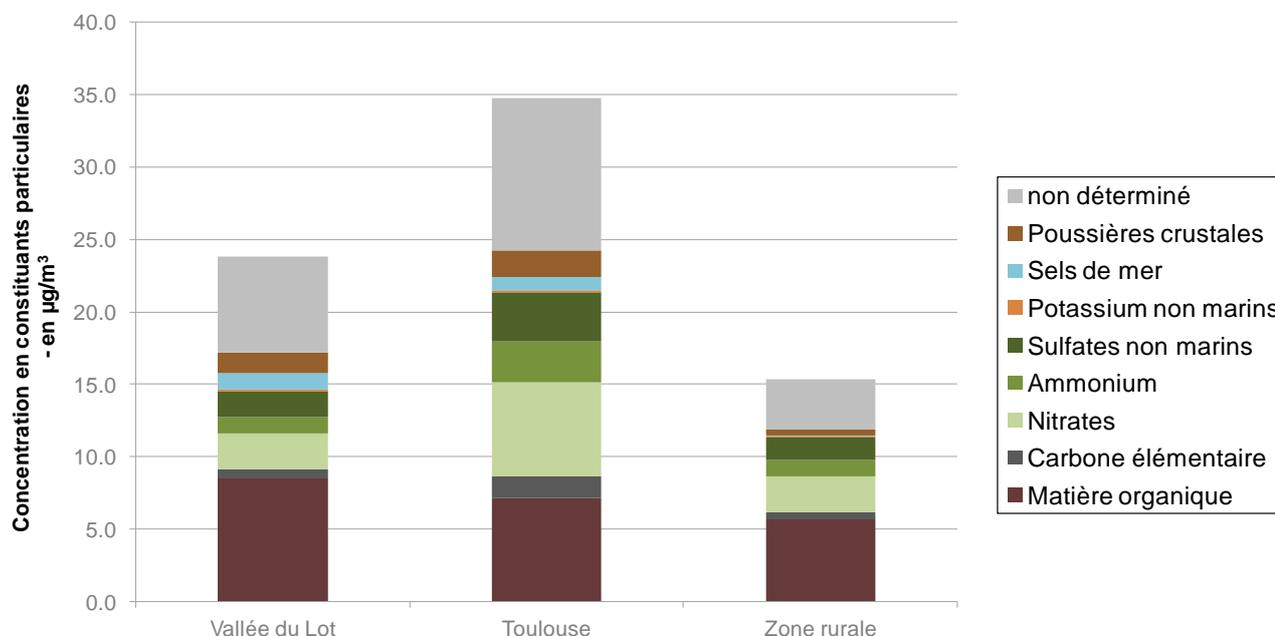
le carbone élémentaire représentant 5% de la masse sur tous les sites étudiés.

Dans cette fraction, les nitrates sont les composés les plus importants contribuant à 17% de la masse des particules sur l'agglomération toulousaine. Ils sont principalement formés dans l'atmosphère à partir de l'oxydation des oxydes d'azote, principalement émis lors des phénomènes de combustion.

Pour la vallée du Lot, les concentrations obtenues pour les différentes espèces ioniques sont plus faibles que sur Toulouse exceptée pour le potassium non marin qui traceur de la combustion de bois.

Pour le printemps, les compositions chimiques des particules mesurées sur les trois sites diffèrent fortement de celles rencontrées pendant l'hiver.

Pour les trois sites étudiés, la part des particules non déterminée est en hausse en comparaison de celle obtenue pour la période hivernale. La fraction volatile est plus importante



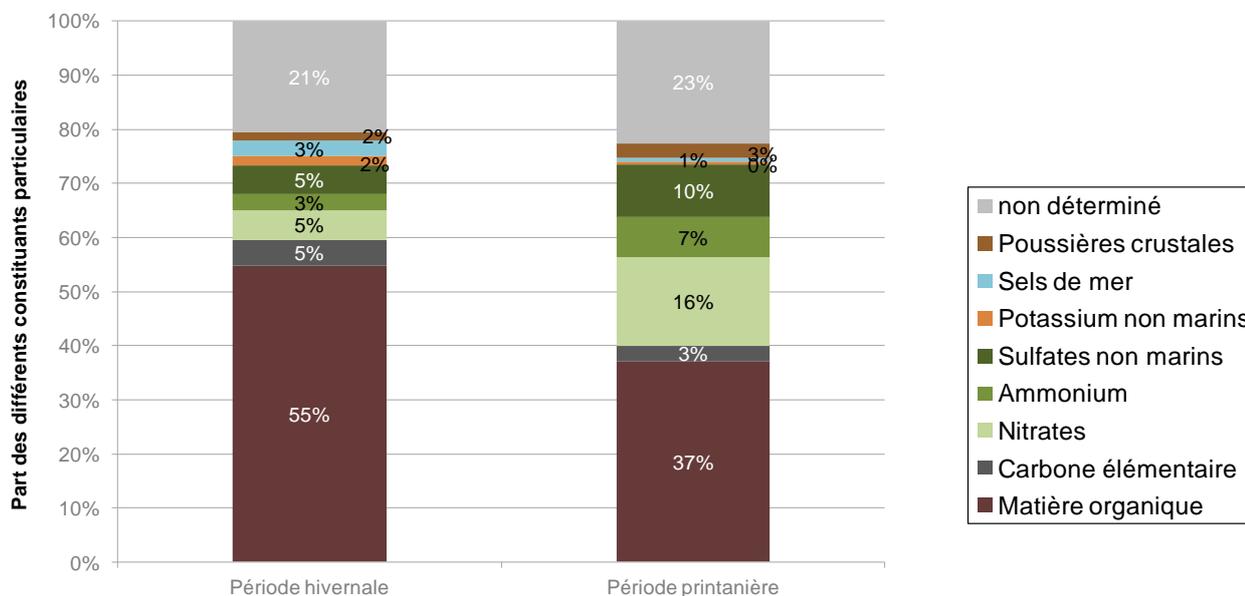
Graph 27 : compositions chimiques des particules sur les trois sites de mesures pour la période printanière

La composition chimique des particules évoluent entre la période hivernale et la période printanière. La part de la matière organique chute à 40% au profit des espèces ioniques majeures qui passent à 34%.

En passant de 5% en période hivernale à 16% en période printanière, la part des ions nitrate est la part qui augmente la plus fortement. Les sulfates sont la seconde espèce ionique secondaire la plus forte suivis

par l'ammonium. La part de ces deux espèces augmente dans des proportions assez similaires entre les deux périodes.

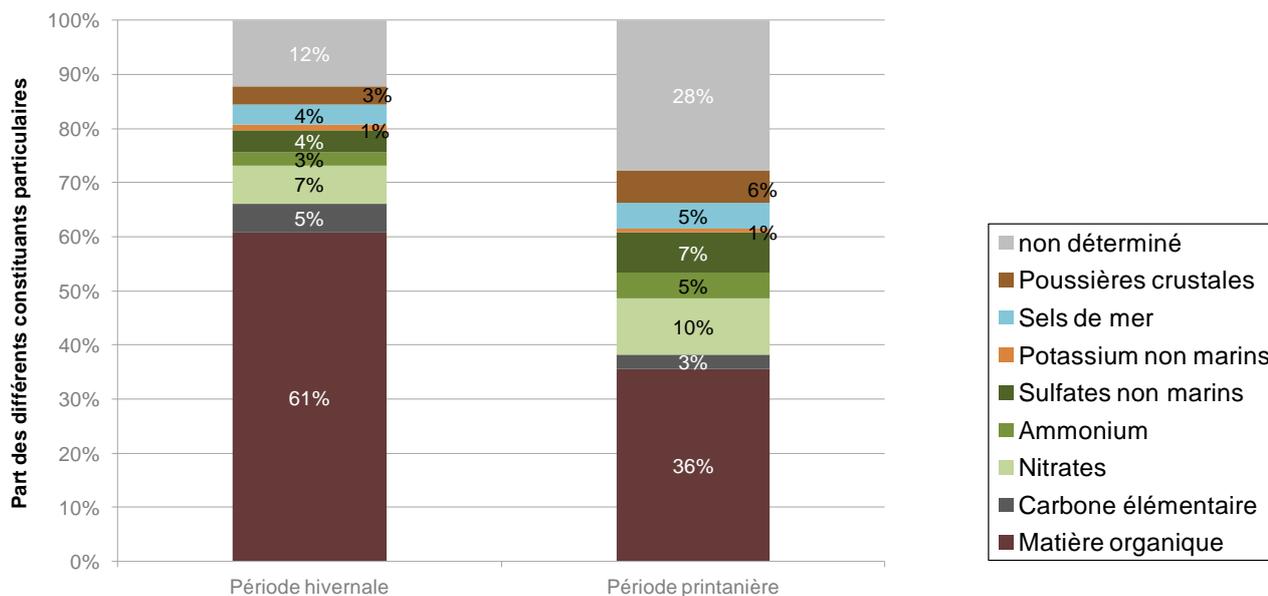
La part de particules non déterminée est quasi stable, elle passe de 21% pour la période hivernale à 23% pour la période printanière.



Graphe 28 : compositions chimiques des particules sur le site implanté en zone rurale pour les deux périodes de mesures

Entre les deux périodes de mesures, sur le site de la vallée du Lot, la part de matière carbonée (matière organique + carbone élémentaire) chute fortement au profit des espèces ioniques secondaires et de la part non déterminée sans doute constituée de particules semi-volatiles. Cependant, avec 38% de la masse, la matière carbonée reste la première source des

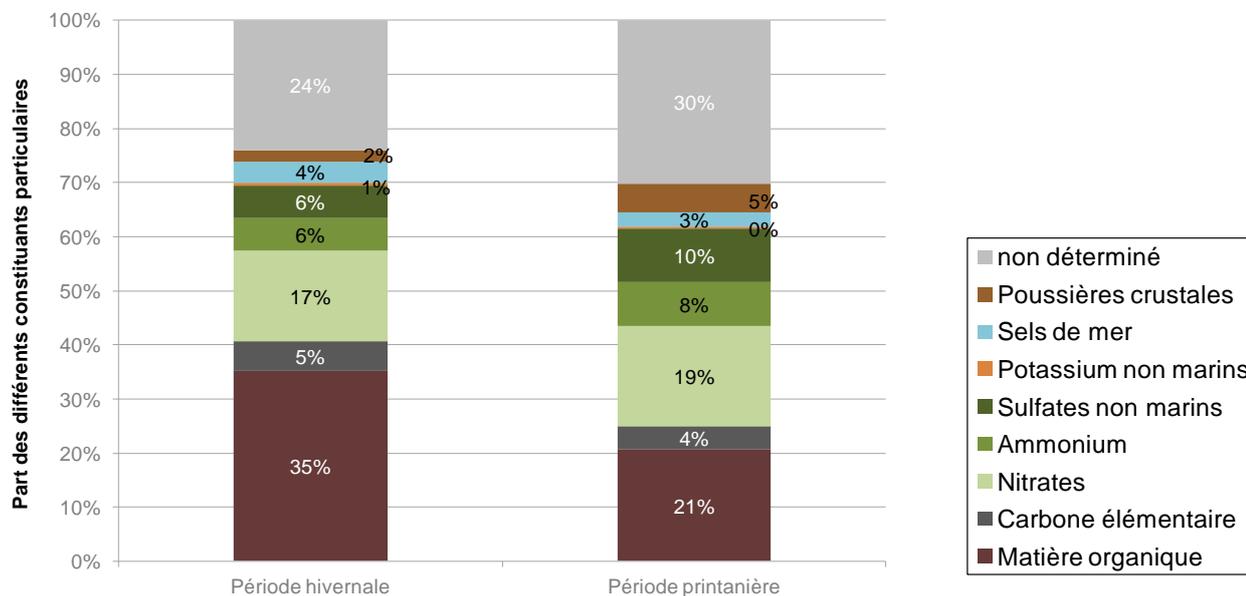
particules sur ce site devant les espèces ioniques qui représentent 23% de la masse des particules. Les trois espèces ioniques majeures voient leur part augmenter mais dans des proportions variables. Les concentrations de nitrate sont multipliées par 1.5 tandis que les concentrations d'ammonium et de sulfate sont quasiment multipliées par 2.



Graphe 29 : compositions chimiques des particules sur le site Vallée du lot pour les deux périodes de mesures

En revanche, Sur Toulouse, le rapport entre la part de la matière organique et celle des espèces ioniques secondaires est inversé. Les espèces ioniques deviennent la première source de particules avec 37% de la masse contre 25% pour la matière organique qui devient la seconde source.

Dans cette fraction, les nitrates restent les composés les plus importants. Cependant, leur augmentation entre les deux périodes est plus faible (+65%) que celle relevée pour l'ammonium (+105%) et les sulfates (+143%).

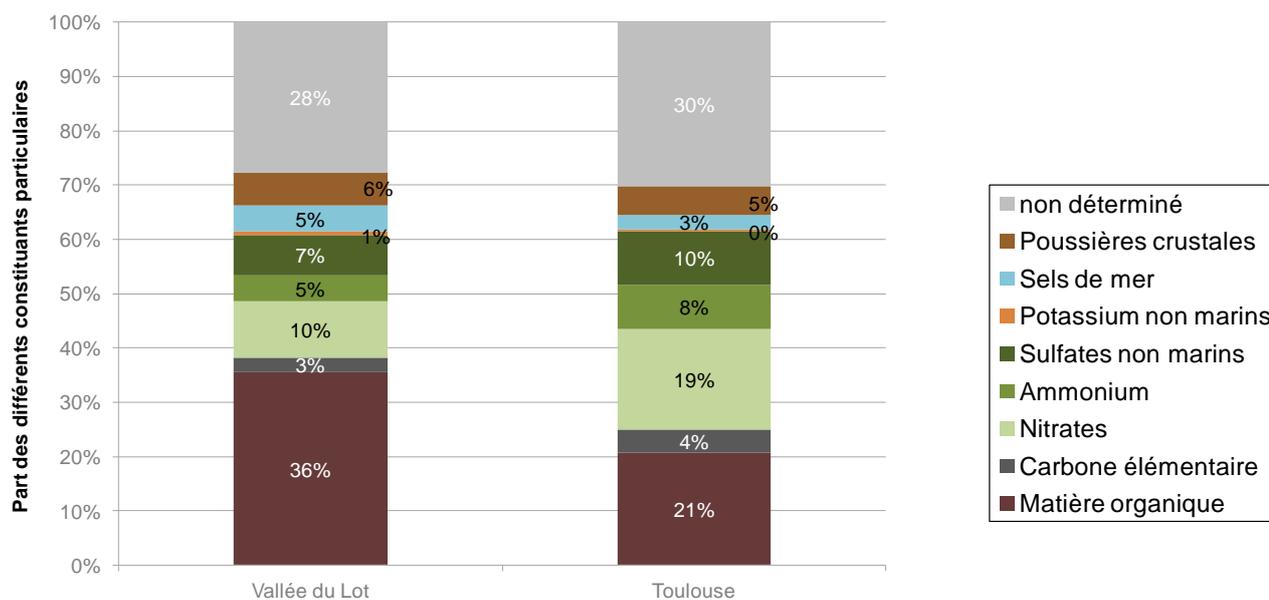


Graph 30 : compositions chimiques des particules sur le site Toulouse pour les deux périodes de mesures

Pour la période printanière, la part des particules non déterminée reste légèrement plus faible pour la vallée du Lot en comparaison de Toulouse. La fraction volatile issue de la recombinaison de polluants gazeux émis en plus forte quantité sur Toulouse peut sans doute expliquer cette observation.

espèces secondaires sont majoritaires. Pour la vallée du Lot, les concentrations obtenues pour les différentes espèces ioniques sont plus faibles que sur Toulouse exceptée pour le potassium non marin, traceur de la combustion de bois.

La part de matière organique reste plus forte sur la vallée du Lot que pour Toulouse site pour lequel les



Graph 31 : compositions chimiques des particules sur les sites Vallée du Lot et Toulouse pour la période printanière

Profil chimique moyen de la matière organique

Les échantillons ont fait l'objet d'une étude de la composition chimique de la matière organique. Loin d'être totalement exhaustive, la spéciation réalisée sur la composante organique avait pour objectif essentiel de quantifier les espèces ayant un intérêt environnemental, tel que le benzo[a]pyrène, polluant réglementé dans l'air ambiant, ou une propriété de marqueurs de source tels que les monosaccharides anhydres. Ainsi, une vingtaine de composés organiques ont été quantifiés :

- les monosacharrides anhydres,
- 15 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques,
- des polyols
- des sucres.

Pour la période hivernale, La spéciation chimique réalisée sur la matière organique a permis en moyenne d'identifier 13,4% de la matière organique dans la vallée du Lot et 8,9% sur Toulouse.

Sur les deux sites, la part de matière organique déterminée est largement dominée par la famille des monosaccharides anhydres (Lévo-glucosan, Mannosan, Galactosan).

La somme des concentrations en monosaccharides anhydres mesurées est ainsi de 128 mg.g⁻¹OM sur la vallée du Lot et de 85 mg.g⁻¹OM sur Toulouse. La proportion la plus importante de ces composés est ainsi obtenue pour le site de la vallée du Lot pour lequel la matière organique contribue assez majoritairement à la masse des particules. Ce résultat traduit une influence plus marquée des sources de ces composés sur la composition de la matière organique particulaire.

Pour la période printanière, la part de matière organique identifiée diminue fortement sur les deux sites. Elle est en moyenne de 6,6% pour le site de la vallée du Lot et de 3,5% pour Toulouse.

Sur les deux sites, la part de matière organique déterminée reste largement dominée par la famille des monosaccharides anhydres (Lévo-glucosan, Mannosan, Galactosan). Cependant, la somme des concentrations en monosaccharides anhydres mesurées chute à 61 mg.g⁻¹OM sur la vallée du Lot et à 31 mg.g⁻¹OM sur Toulouse. L'influence des sources de ces composés sur la composition de la matière organique particulaire diminue donc pour cette période.

La contribution des HAP à la masse de matière organique diminue également. Elle est de 0,04% pour le site de la vallée du Lot et de 0,03 % pour Toulouse.

ANNEXE V : ETUDE DE LA CORRELATION ENTRE COMPOSES ANALYSES ET PM

Nous avons étudié l'intensité de la liaison linéaire pouvant exister entre les différents éléments mesurés en calculant le coefficient de corrélation r . Le coefficient de corrélation r est un indice statistique qui exprime l'intensité et le sens (positif si la relation est croissante ou négatif si la relation est décroissante) de la relation linéaire entre deux variables quantitatives.

Ce coefficient varie entre -1 et $+1$; l'intensité de la relation linéaire sera donc d'autant plus forte que la valeur du coefficient est proche de $+1$ ou de -1 , et d'autant plus faible qu'elle est proche de 0 .

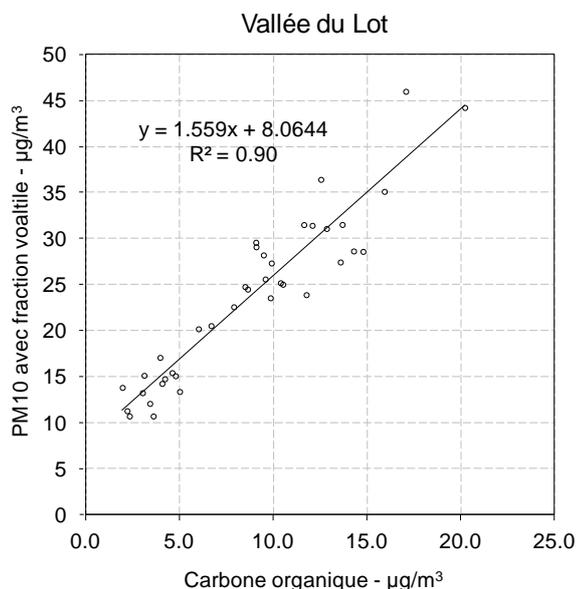
Vallée du Lot

Le calcul des coefficients de corrélation entre les différentes espèces mesurés a ainsi mis en évidence un comportement différent des polluants dans la vallée du Lot en fonction de la période de mesures.

Entre le 05 décembre et le 24 février, période appelée dans la suite du rapport "période hivernale", les concentrations en particules PM10 apparaissent fortement corrélées aux espèces suivantes :

- le carbone organique (OC)
- le carbone élémentaire (EC)

Ces deux composés sont produits par les procédés de combustion. Leur forte corrélation indique une origine similaire.



Graphie 32 : étude de la corrélation entre le carbone organique et les particules PM10 pour la vallée du Lot

Les particules PM10, le carbone organique et le carbone élémentaire sont fortement corrélés avec différentes espèces :

- le lévoglucosan, le mannosan, le galactosan : 3 monosaccharides anhydres produits de la dégradation de la cellulose par pyrolyse à des températures supérieures à 300° Celsius.
- le potassium,
- certains hydrocarbures aromatiques monocycliques tels que le benzo(a)pyrène.

Ces composés constituent des traceurs non ambigus de la combustion de la biomasse et sont très largement utilisés dans la recherche pour étudier l'influence de cette source.

La corrélation forte existant entre le carbone organique et les traceurs de la combustion de biomasse suggère une forte influence des émissions par combustion de bois sur les concentrations de matière organique. Le lien existant entre matière organique et concentrations en particules, traduit quant à lui, une forte influence des émissions par combustion de bois sur les concentrations en particules.

A partir du 1^{er} mars, période appelée par la suite "période printanière", les espèces fortement corrélées aux particules PM10 changent au profit des espèces ioniques suivantes :

- les nitrates NO_3^-
- les sulfates SO_4^{2-}
- l'ammonium NH_4^+

Ces ions secondaires se forment à partir des gaz présents dans l'atmosphère : oxydes d'azote, dioxyde de soufre et ammoniac. Les oxydes d'azote et le dioxyde de soufre sont émis par tous les procédés de combustion (le trafic routier, le chauffage, les industries). Pour les oxydes d'azote, il est à noter que la source agricole existe aussi tandis que l'ammoniac est essentiellement émis par le secteur agricole.

Afin de faciliter la comparaison des résultats entre les sites, les périodes hivernale et printanière définies à partir des résultats obtenus pour le site de la vallée du Lot sont utilisées pour exploiter les résultats du site de Toulouse et du site rural.

Toulouse

Pour la période hivernale, les concentrations en particules PM10 mesurées à Toulouse apparaissent fortement corrélées aux espèces suivantes :

- le carbone organique (OC) issu des procédés de combustion
- les ions nitrates NO_3^- , sulfates SO_4^{2-} , et ammonium NH_4^+ , formés dans l'atmosphère à partir de précurseurs gazeux que sont l'ammoniac (NH_3), le dioxyde d'azote (NO_2) et le dioxyde de soufre (SO_2). Les sources d'ammoniac sont très principalement liées à l'agriculture. HNO_3 est quant à lui formé dans l'atmosphère à partir de l'oxydation des NO_x , eux-mêmes principalement émis lors des processus de combustion, mais aussi à partir des sols fertilisés. Enfin, les espèces soufrées sont principalement émises par l'activité humaine (combustion de combustibles fossiles tels que le fioul par exemple)
- le sorbitol : ce composé appartient à la famille des polyols. Cette famille de composés est considérée comme des traceurs potentiels des émissions biogéniques des sols. Le sorbitol est associé à des débris de plante.

Pour la période printanière, seules les espèces ioniques secondaires (nitrates, sulfates et ammonium) restent corrélées aux particules PM10.

Zone rurale

Pour ce dernier site, les concentrations en particules PM10 apparaissent fortement corrélées aux espèces suivantes :

- le carbone organique (OC)
- le carbone élémentaire (EC)
- les nitrates NO_3^-
- l'ammonium NH_4^+

Le carbone organique et le carbone élémentaire sont produits par les procédés de combustion. Comme pour la vallée du Lot, leur forte corrélation indique une origine similaire.

Les particules PM10, le carbone organique et le carbone élémentaire sont fortement corrélés aux 3 monosaccharides anhydres : le lévoglucosan, le mannosan et le galactosan, traceurs de la combustion de biomasse.

Ces résultats montrent une forte influence des émissions par combustion de bois sur les concentrations de matière organique ainsi qu'une forte influence des émissions par combustion de bois sur les concentrations en particules.

ANNEXE VI : ESTIMATION DE LA PART LOCALE DES DIFFERENTS CONSTITUANTS PARTICULAIRES

Pour les constituants rencontrés majoritairement dans les particules fines, (matière organique, carbone élémentaire et espèces ioniques), nous avons déterminé la part moyenne du fond urbain en enlevant la part moyenne du fond régional aux concentrations mesurées sur Toulouse et la vallée du Lot.

Sur les deux sites Vallée du Lot et Toulouse, la part locale des principaux constituants des particules (matière organique, carbone élémentaire et espèces ioniques majoritaire) pour les deux périodes de mesures est indiquée dans le tableau ci-dessous :

	Part locale (en %)			
	Vallée du Lot		Toulouse	
	Période hivernale	Période printanière	Période hivernale	Période printanière
Matière organique	71%	33%	47%	20%
Carbone élémentaire	71%	31%	70%	70%
Nitrates	75%	0%	89%	61%
Ammonium	62%	0%	83%	60%
Sulfates	56%	16%	70%	57%

Pour la période hivernale, sur la vallée du Lot, la part locale apparaît majoritaire pour tous les éléments étudiés. En effet, plus de 2/3 de la matière organique et du carbone élémentaire et 3/4 des nitrates seraient produits sur la zone. L'ammonium est, quant à lui, issu de la production locale à 62% et les sulfates à 56%.

Pendant la période printanière, la tendance s'inverse, la part importée est majoritaire pour tous les éléments étudiés. La part locale de nitrates et d'ammonium est même estimée nulle.

Pour Toulouse, pour les deux périodes de mesures, la matière organique apparaît majoritairement produite à l'extérieur. En revanche, la part locale des autres éléments apparaît largement prépondérante. Ainsi, les nitrates sont à 89% d'origine locale pour la période hivernale. Cette part diminue légèrement pour la période printanière.

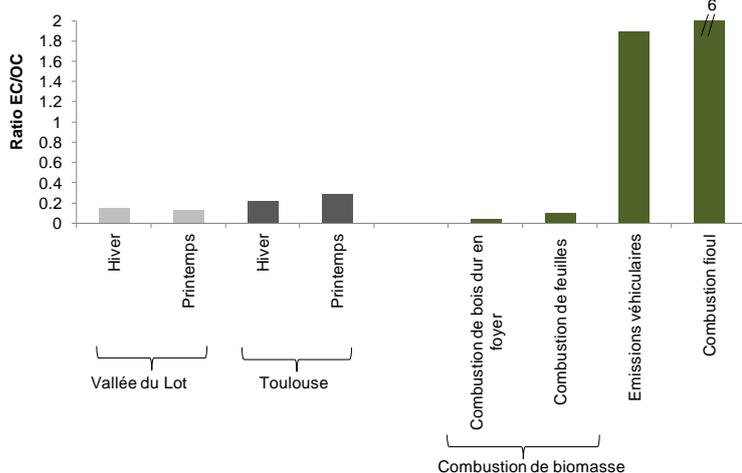
ANNEXE VII : ETUDE DES RATIOS

Carbone élémentaire / carbone organique

Le ratio entre le carbone élémentaire et le carbone organique (EC/OC) contenu dans les PM est considéré comme traceur car il diffère selon les sources d'émission. Ainsi, la combustion de bois émet une grande proportion de carbone organique tandis que les émissions véhiculaires émettent majoritairement du carbone élémentaire.

Ainsi, le ratio EC/OC est de 0,04 pour les émissions de combustion du bois (Fine et al., 2004), 1,89 pour les émissions véhiculaires (El Haddad et al., 2009) et de 6 pour la combustion au fioul (Rogge et al, 1997).

Les rapports EC/OC obtenus dans la vallée du Lot sont faibles. Ils sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés par la station implantée en zone rurale. Ils sont proches du ratio des émissions de combustion de biomasse. Les ratios plus élevés mesurés sur le site de Toulouse montrent que le site est influencé par d'autres sources de combustion que celle de la biomasse.



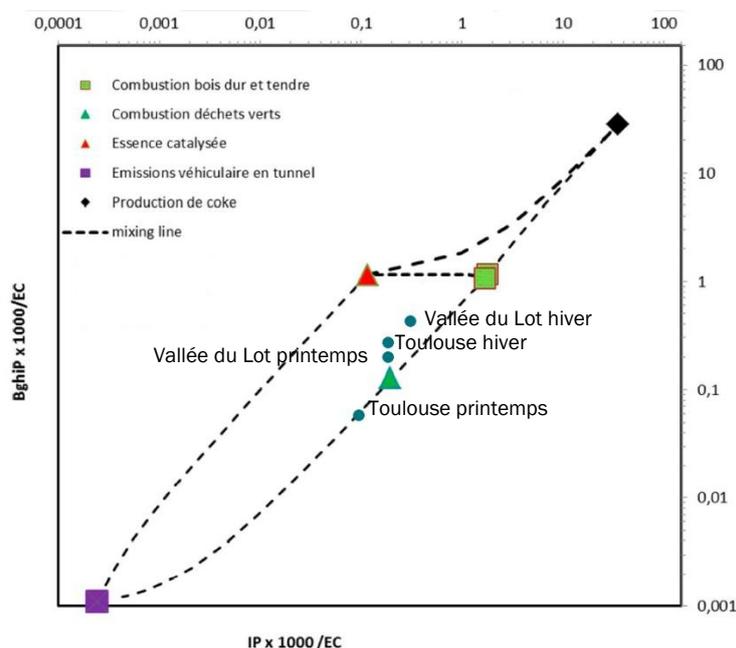
Graph 33 : rapports EC/OC obtenus sur la vallée du lot et Toulouse et comparaison avec des ratios obtenus à l'émission

Le bilan de masse et le ratio EC/OC montrent une très forte influence de la combustion de biomasse dans la vallée du Lot. Les niveaux de monosaccharides anhydres dans la matière organique sont ainsi deux fois plus élevés dans la vallée du Lot en comparaison de l'agglomération toulousaine. Le bilan de masse et le ratio EC/OC obtenus sur l'agglomération toulousaine sont typiques d'une zone urbaine influencée par de nombreuses sources de particules.

approche ratio/ratio à l'aide des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Une approche qualitative de l'influence des sources de combustion peut être appréhendée via une représentation de type ratio-ratio entre certains HAP et l'EC. Cette approche consiste à comparer les valeurs des rapports entre espèces mesurées en site ambiant avec les valeurs des mêmes rapports obtenues à l'émission lesquelles sont caractéristiques d'une source spécifique. Dans le cas où les données observées en atmosphère ambiante sont dominées par une source particulière, les points représentant ces données seront regroupés autour du point illustrant la source dominante.

Une représentation peut être réalisée en utilisant la normalisation du Benzo(ghi)pérylène (BghiP) et de l'Indénopyrène (IP) par l'EC. Les rapports entre les concentrations de ces espèces déterminées à l'émission sont assez caractéristiques suivant les sources prises en compte. Les courbes reliant ces points deux à deux représentent les situations théoriques de mélange d'émission de ces 2 sources.



Graph 34 : normalisation du Benzo(ghi)pérylène (BghiP) et de l'Indénopyrène (IP) par l'EC

Sur les 2 sites, les ratios moyens HAP/EC sont localisés dans des zones proches de la courbe de mélange entre la source combustion du bois et la source des émissions véhiculaires directes caractéristique des émissions de véhicules légers. En période hivernale, les points sont plus proches de la source combustion du bois montrant l'influence plus forte de ce type de combustion sur les concentrations en HAP et EC sur les deux sites. Ceci est en accord avec les observations faites précédemment.

Comportement des traceurs spécifiques de la combustion de biomasse

La combustion de biomasse conduit à l'émission de composés traceurs, provenant de la décomposition thermique de la cellulose. Notamment, le Lévo-glucosan et ses deux isomères (Galactosan et Mannosan) constituent des traceurs non ambigus de la combustion de biomasse. Cependant, si ces composés sont émis par tous les types de combustion de biomasse, leur contribution à la concentration du carbone organique ainsi que les rapports entre ces isomères peuvent se différencier.

Ainsi, le rapport OC/lévo est communément utilisé dans une première approche quantitative de la part du carbone organique provenant de la combustion de biomasse. Les données de la littérature montrent une variabilité assez grande, entre 1,9 et 23,5 en fonction de la nature du bois brûlé. Il est ainsi de 7,35 pour la combustion de bois dur en foyer fermé de type poêle et de 27,5 pour la combustion de feuilles.

Sur la vallée du Lot, les ratios obtenus de 5,0 pour la période hivernale et de 8,1 pour la période printanière sont proches de la valeur caractérisant la combustion de bois en foyer fermé. Ces ratios semblent indiquer une contribution importante de la combustion de biomasse à l'aérosol organique pour les deux périodes.

Sur Toulouse, pendant la même période, le ratio de 9,6 met en évidence une contribution moindre de la combustion de biomasse au carbone organique. L'augmentation forte de cette valeur au printemps (24,4) illustre une diminution de la source de combustion du bois en lien avec des niveaux en lévoglucosan plus faibles.

En outre, le ratio concentration en Lévo-glucosan sur concentration en Mannosan (Lévo/Man) a été utilisé dans la littérature pour caractériser les essences de bois brûlés (Schmidl et al., 2008 b).

En effet, le ratio lévo/manno est différent selon le type de bois brûlé. La combustion de bois dur (hêtre, chêne...) donne des ratios élevés aux alentours de 14-15 tandis que la combustion de bois tendres (sapin, épicéa, mélèze...) donne des ratios faibles de l'ordre de 3.6 à 3.9. **Le ratio lévo/manno obtenu pour la vallée du Lot pour la période hivernale (14.2) est du même ordre de grandeur que celui rencontré sur l'agglomération toulousaine (13.5). Il indique une utilisation prédominante des bois durs sur les deux zones étudiées. Ces résultats sont cohérents avec la composition du massif forestier de la zone : les causses du Lot étant caractérisés par une très forte prédominance de chêne pubescent.**

ANNEXE VIII : ESTIMATION DES CONTRIBUTIONS DES SOURCES AUX PARTICULES

L'approche monotracteur permet d'estimer :

- les contributions de la combustion de biomasse et des émissions véhiculaires directes à la matière organique et au carbone élémentaire,
- les contributions des sels marins et des poussières crustales aux particules.

A partir de ces contributions estimées et de la part des composés ioniques majeurs qui en première approximation peuvent représenter la fraction secondaire, une estimation des contributions des sources aux particules peut être réalisé.

Estimation de la contribution des sources à la matière organique

Méthodologie

La matière organique contenue dans les PM peut être émise par des sources primaires ou secondaires naturelles ou anthropiques. Parmi ces sources, la combustion de biomasse et les émissions véhiculaires directes, qui sont des sources primaires anthropiques de matière organique, représentent des sources majeures de la matière organique en atmosphère urbain et rural.

La quantification des sources primaires majeures de matière organique a été réalisée à l'aide d'une approche monotracteur basée sur un bilan de masse du carbone organique contenu dans les particules réalisé à partir de la spéciation chimique des particules en air ambiant.

Les approches mono-traceur utilisent des concentrations chimiques de composés indicateurs ou traceurs de sources et des équations empiriques reposant sur des ratios de concentrations mesurées dans les émissions des sources en faisant l'hypothèse que ces ratios n'évoluent pas dans l'atmosphère après émission. Ces approches sont fortement dépendantes des ratios utilisés, généralement issus de la littérature, eux-mêmes fortement influencés par les conditions de réalisation des profils de sources, pouvant entraîner une surestimation ou une sous estimation des contributions des sources considérées. La surestimation a ainsi été régulièrement observée dans le cas de niveaux élevés de particules caractérisées par une fraction organique importante.

La contribution de la combustion de biomasse à la matière organique est estimée à partir de la relation suivante :

$$\text{Contrib. biomasse} = \frac{[\text{Lévo-glucosan}] \times 7,35 \times 1,7}{[\text{OM}]}$$

avec

[Lévo-glucosan] : concentration atmosphérique en lévoglucosan (en ng/m³)

[OM] : concentration atmosphérique en matière organique (en ng/m³)

Le facteur 7,35 est ratio OC/lévo mesuré à l'émission pour la combustion de bois durs par Fine et al. (2004). Ce facteur est couramment utilisé pour les études européennes.

Cette approche reste simplifiée. On retiendra ainsi qu'une partie des espèces ioniques (pas forcément négligeable) peut provenir des émissions directes des deux sources "combustion de biomasse" et "émissions véhiculaires directes" et que la fraction "non déterminée" contient, entre autres, des espèces ioniques mesurées mais non représentées ainsi que les espèces métalliques non crustales non analysées dans le cadre de cette étude.

Le facteur 1,7 correspond au facteur correctif entre l'OC mesuré et la matière organique (OM) pour la combustion de biomasse (Turpin and Lim, 2001).

L'évaluation de la contribution des émissions véhiculaires directes à la matière organique est également réalisée à l'aide d'une approche monotracteur basée sur l'hypothèse que le carbone élémentaire mesuré en air ambiant provient très majoritairement de la combustion du bois et des émissions véhiculaires.

Ainsi, à partir des concentrations en carbone élémentaire et en lévoglucosan, la contribution des émissions véhiculaires à la matière organique est estimée par cette formule :

$$\text{Contrib. véhiculaire} = \frac{\left(\frac{[\text{EC}] - [\text{EC}]_{\text{combustion bois}}}{1,65} \right) \times 1,2}{[\text{OM}]}$$

avec

[EC] : concentration atmosphérique en carbone élémentaire (en ng/m³)

[lévo-glucosan] : concentration atmosphérique en lévoglucosan (en ng/m³)

[OM] : concentration atmosphérique en matière organique (en ng/m³)

$[\text{EC}]_{\text{combustion bois}} = [\text{lévo-glucosan}] / 2,72$

Le facteur 1,65 est le ratio entre l'EC et l'OC pour des mesures à la source des émissions véhiculaires directes (El Haddad et al, 2009), le facteur 2,72 est issu de mesures de carbone élémentaire et de lévoglucosan à l'émission pour la combustion de bois durs en foyer (Fine et Al, 2004) et le facteur 1,2 est le ratio OM/OC pour les émissions véhiculaires directes (Aiken et al, 2008).

La part des autres sources éventuelles de matière organique est calculée en soustrayant les parts de la combustion de biomasse et des émissions véhiculaires à la concentration en matière organique mesurée dans l'échantillon considéré, et cette fraction est appelée «autre matière organique». Dans certains échantillons, la contribution de la combustion de biomasse à la matière organique calculée est supérieure à 1.

Ainsi, dans la vallée du Lot, la contribution de la combustion de biomasse à la matière organique calculée est supérieure à 1 sur 68 % des échantillons recueillis pendant la campagne de mesures tandis qu'elle est supérieure à 1 sur 18 % des échantillons sur Toulouse.

Dans la vallée du Lot, cette surestimation traduit une forte influence de la combustion de biomasse. Les facteurs de calcul utilisés se révèlent inadaptés.

Dans ce cas, l'hypothèse de la présence uniquement de deux sources majoritaires (combustion de biomasse et émissions véhiculaires) pour le carbone organique a donc été faite. La contribution des émissions véhiculaires à l'OM est donc calculée en premier et la

contribution de la combustion de biomasse représente la fraction d'OM restante.

L'approche monotracteur est une méthode qualitative facile et rapide à utiliser (Jaffrezo et Al, 2012) mais elle possède des limites d'utilisation. En effet, elle est fortement dépendante du choix des ratios utilisés, eux-mêmes fortement influencés par les conditions de réalisation des profils de sources, pouvant entraîner au final une surestimation des contributions des deux sources considérées. La surestimation constitue donc une des limites de cette méthode.

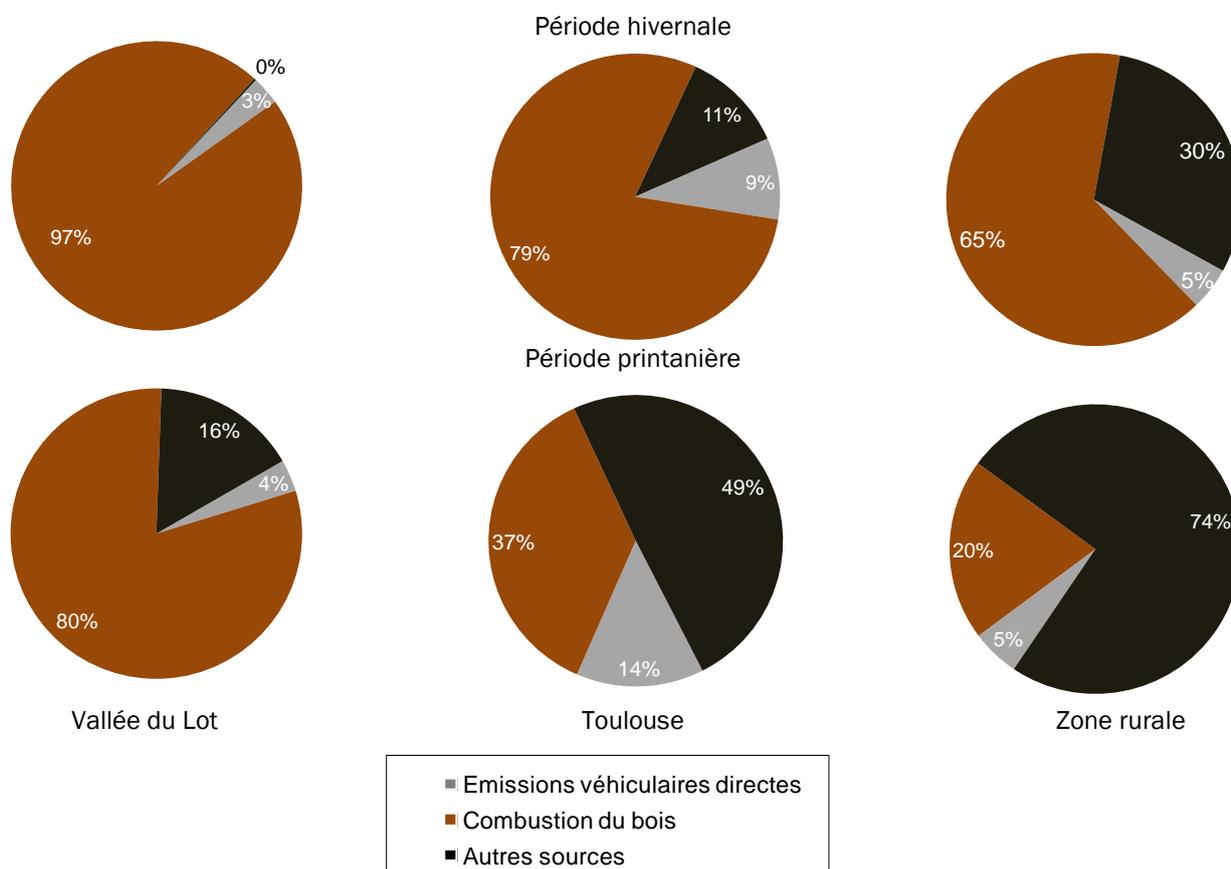
Résultats

Sur les trois sites, pour la période hivernale, la source combustion de biomasse est de 8 à 30 fois plus importante que la source véhiculaire pour les apports de matière organique, cette source véhiculaire directe étant de l'ordre de 5% de la contribution pour les sites de la vallée du lot et de la zone rurale. En zone urbaine, elle est plus importante et atteint 11% de la contribution.

La contribution de la combustion de biomasse à la matière organique contenue dans les particules PM10 est largement prépondérante dans la vallée du Lot en période hivernale. Elle est nettement plus élevée que celle mesurée sur Toulouse et la zone rurale très probablement en raison de l'utilisation beaucoup plus importante du bois énergie dans la vallée du Lot.

Pour la période printanière, on note une diminution plus ou moins forte de la contribution de la combustion de biomasse à la matière organique sur tous les sites. Cette contribution reste prépondérante sur le site de la vallée du Lot. Sur Toulouse et la zone rurale, du fait de la baisse très importante de la source due à la combustion de biomasse, l'influence des "autres sources" devient plus visible. Cette source devient, pour la période printanière, la première source de matière organique sur Toulouse et la zone rurale.

Ces autres sources d'émissions non identifiées par l'approche monotracteur peuvent notamment être, en milieu urbain, les émissions industrielles mais aussi les processus secondaires de formation des particules liées aux interactions gaz-particules.



Graphie 35 : Contribution des sources à la matière organique (en %)

Estimation des contributions des sources aux particules

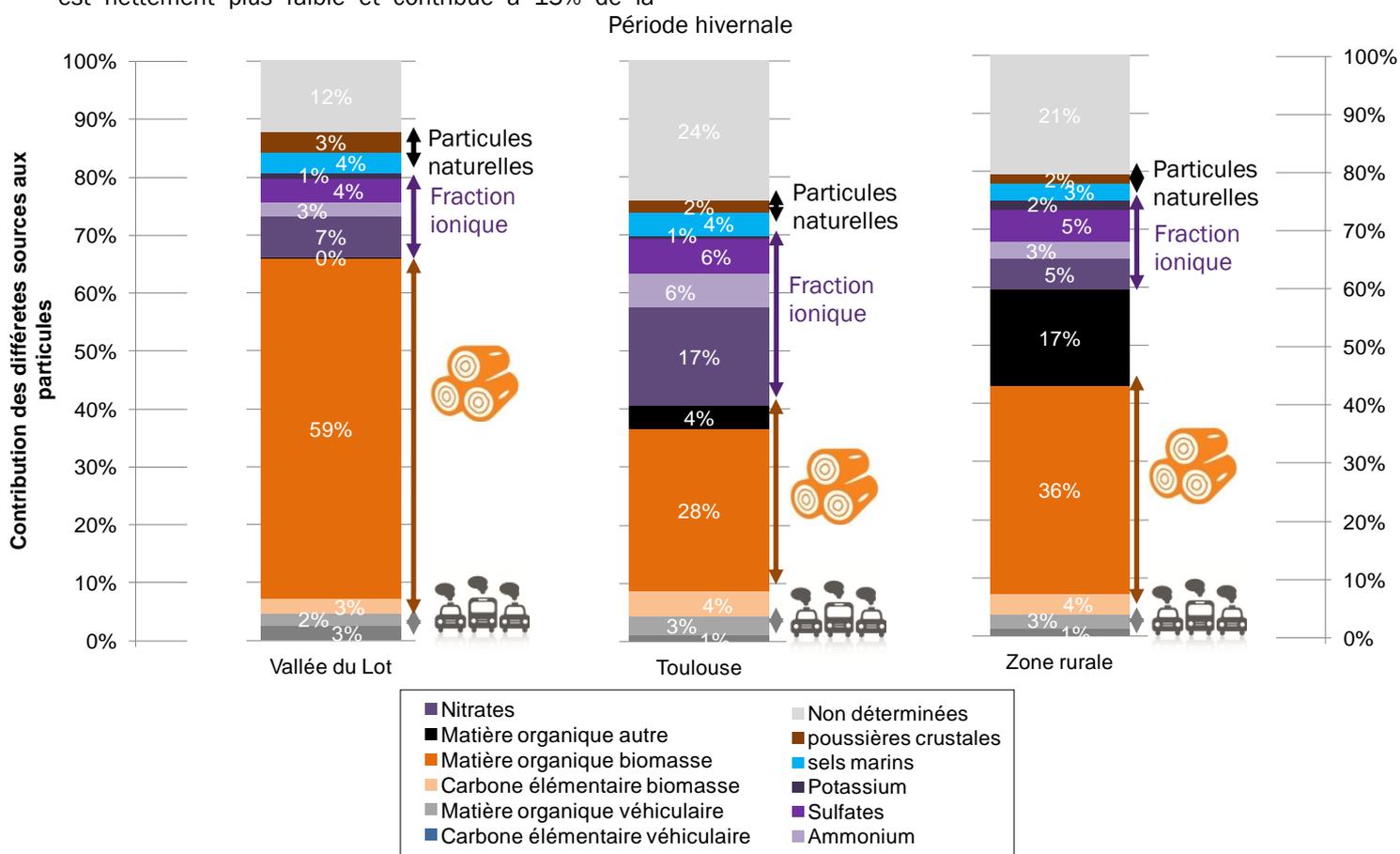
Pour la période hivernale, le profil de la vallée du Lot est marqué par une contribution de la combustion de biomasse aux particules nettement majoritaire avec une contribution moyenne de 62%. Pour les deux autres sites cette contribution reste la première source de particules, mais elle est nettement plus faible que celle mesurée dans la vallée du Lot. Elle représente ainsi 39% de la masse des particules pour la zone rurale et 32% de la masse des particules pour Toulouse. La fraction ionique est, sur la vallée du Lot et Toulouse, la seconde fraction de particules. Avec 29% de la masse de particules sur Toulouse, elle est du même ordre de grandeur que la contribution de la combustion de biomasse. On note, que la fraction ionique, sur ce site, est nettement dominée par les ions nitrate

Sur la vallée du Lot et la zone rurale, la fraction ionique est nettement plus faible et contribue à 15% de la

masse des particules. La répartition des ions est relativement homogène sur les deux sites pour les ions ammonium et sulfates. En revanche, la proportion d'ions nitrate est légèrement plus forte sur la vallée du Lot.

Pour la zone rurale, on note une fraction "matière organique autre", très probablement assimilable en grande partie à de la matière carbonée issue de production secondaire, nettement plus forte que sur les sites urbains. Cela met en évidence, pour ce site, des processus à grande échelle.

Enfin, les contributions des émissions véhiculaires directes et des poussières crustales et marines sont faibles et sensiblement identiques sur les trois sites étudiés.



Graphe 36 : Estimation des contributions des sources aux particules par approche monotracteur

Pour la période printanière, l'approche monotracteur et la caractérisation globale des particules faite dans cette étude permettent l'identification d'environ 70% des particules pour la Vallée du Lot et Toulouse. L'écart entre les mesures chimiques et la masse des particules est sans doute en partie dû à la prise en compte de la fraction volatile dans la masse des particules et sous estimée lors des analyses sur filtres.

La contribution de la combustion de biomasse chute nettement dans la vallée du Lot (30%), elle reste cependant la première source de particules sur cette zone. Sur la zone rurale et Toulouse, elle diminue

fortement également. La fraction ionique (NH_4^+ , NO_3^- et SO_4^{2-}) devient, pour ces sites, la première source de particules.

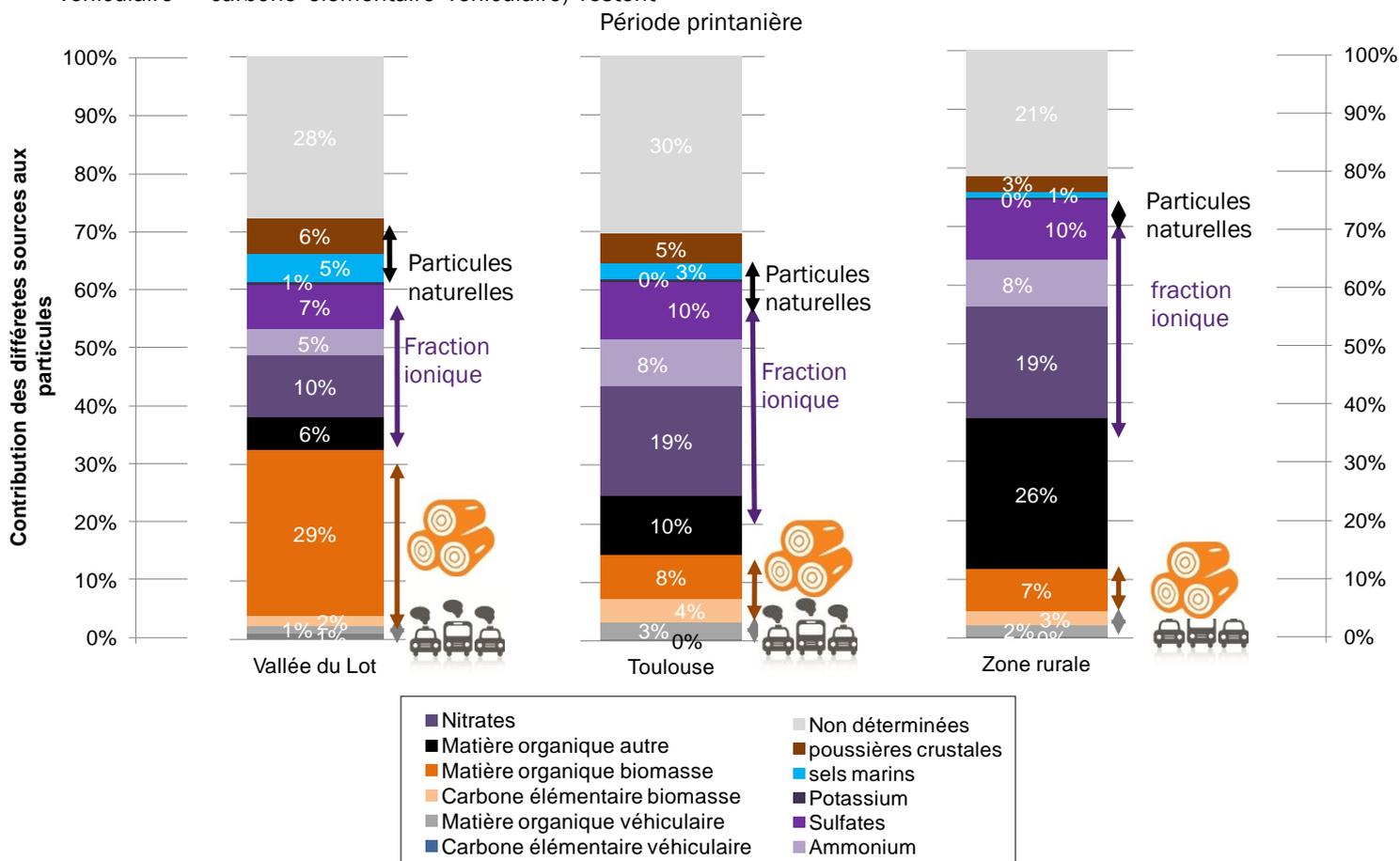
En représentant 37 à 38% de la masse des particules, la part de la fraction ionique est similaire sur ces deux sites.

La contribution de la "matière organique autre" non identifiée augmente. Elle est de 6% dans la vallée du Lot et de 10% sur Toulouse. Pour ces deux sites, cette matière organique peut être due aux émissions naturelles des végétaux primaires et secondaires qui est plus importante au printemps en comparaison de l'hiver. Sur la zone rurale, elle augmente également

(26% de la masse des particules) et devient la seconde source de particules. Comme lors de la période hivernale, cette matière carbonée est sans doute due à la production secondaire liée à des processus à grande échelle.

Les émissions véhiculaires directes (matière organique véhiculaire + carbone élémentaire véhiculaire) restent

faibles. La part des poussières crustales et marines augmentent légèrement sur la vallée du Lot et Toulouse. Elles restent faibles sur la zone rurale car elles sont peu présentes dans les particules PM_{2,5}.

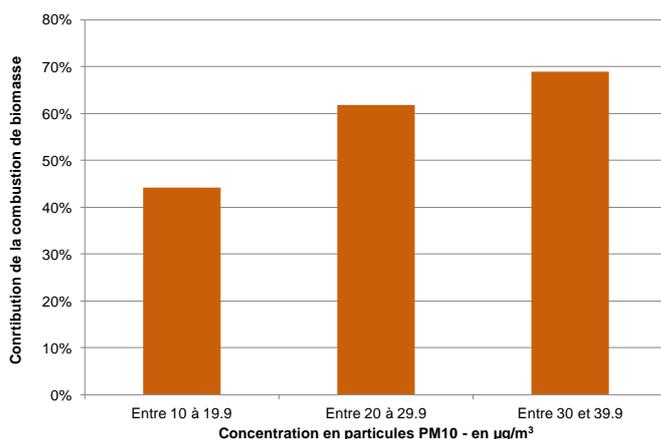


Graph 37 : Estimation des contributions des sources aux particules par approche monotracteur

Pendant la période hivernale, la combustion de biomasse apparaît la source prédominante de particules dans la vallée du Lot. La part de la combustion de biomasse liée à la matière organique et au carbone élémentaire varie entre 24% et 81% pendant la période hivernale.

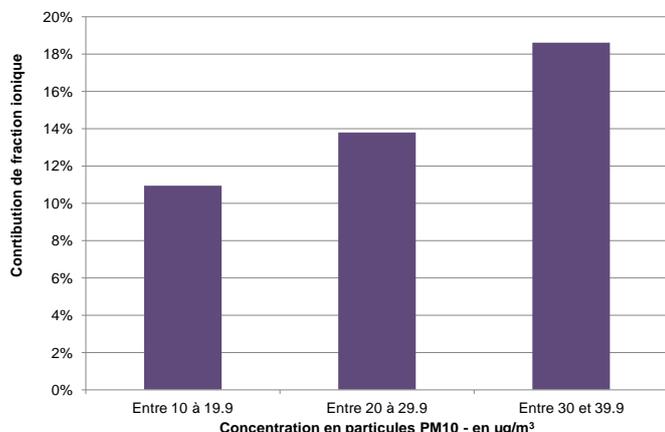
Nous constatons également une évolution de la part moyenne de la combustion de biomasse en fonction des niveaux de particules mesurés. Ainsi, en moyenne, la part de la combustion de biomasse est la plus faible lorsque les niveaux de particules mesurés sont faibles. Plus les niveaux augmentent, plus la part de la biomasse augmente. Pour des concentrations en particules PM₁₀ comprises entre 30 et 40 µg/m³, 69% de ces particules sont dues à la somme matière organique et carbone élémentaire liés à la combustion de biomasse.

Les fortes concentrations en particules sont enregistrées pendant des journées de stabilité atmosphérique avec peu de vent et pas de pluie. Il y a peu de déplacement des masses d'air. Les particules issues de la combustion de la biomasse sont ainsi produites localement.



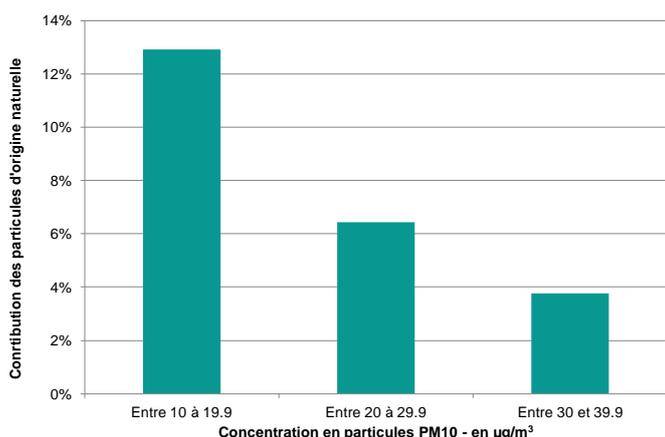
Graph 38 : Estimation de la part de la contribution de la biomasse en fonction de la concentration en particules dans la vallée du Lot

La fraction ionique, seconde source de particules dans la vallée du Lot varie entre 3 et 36% selon les jours étudiés. Il apparait également une hausse de la part de la fraction ionique lors de l'augmentation des niveaux de particules.



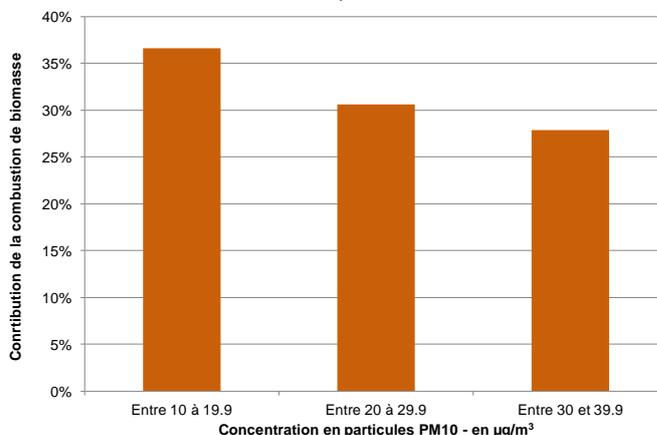
Graph 39 : Estimation de la part de la fraction ionique en fonction de la concentration en particules dans la vallée du Lot

Les particules issues de la combustion de biomasse et la fraction ionique sont essentiellement des particules fines inférieures à 2,5 µm. Les conditions météorologiques favorables à la dispersion des polluants dans l'atmosphère (pluie ou vent) permettent sans doute une diminution plus forte de ce type de particules en comparaison des composés principalement rencontrés dans la fraction grossière (entre 2,5 et 10 µm). Cette hypothèse semble vérifiée lors de l'étude de l'évolution de la part des particules d'origine naturelle en fonction des niveaux de particules rencontrés. En effet, le taux de particules d'origine naturelle, essentiellement rencontré dans la fraction grossière des particules est plus élevé lorsque les niveaux de particules sont les plus faibles.



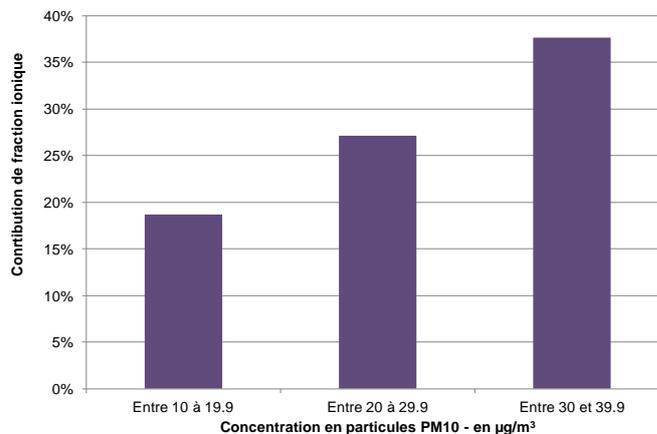
Graph 40 : Estimation de la part de la contribution naturelle en fonction de la concentration en particules dans la vallée du Lot

Sur Toulouse, la combustion de biomasse et la fraction ionique sont les deux sources principales de particules. Contrairement à la vallée du Lot, la part de la combustion de biomasse tend à diminuer quand les niveaux de particules augmentent, tandis qu'inversement la part des espèces ioniques augmente avec les concentrations en particules.



Graph 41 : Estimation de la part de la contribution de la biomasse en fonction de la concentration en particules sur Toulouse

La stabilité de l'atmosphère apparait ainsi favorable à la formation de particules secondaires à partir des polluants gazeux émis par les activités humaines.



Graph 42 : Estimation de la part de la fraction ionique en fonction de la concentration en particules sur Toulouse

ANNEXE IX : ESTIMATION DES CONTRIBUTIONS DES SOURCES LORS DES EPISODES DE POLLUTION

Au cours de la période de mesures, deux épisodes de pollution aux particules ont été relevés sur la vallée du Lot.

En décembre, un épisode de pollution local

Entre le 08 et le 17 décembre, des niveaux élevés de particules ont été mesurés sur une grande partie de la région dont la vallée du Lot.

Ainsi, les 10 et 17 décembre 2013, les concentrations en PM10 atteintes sur 24 heures ont, respectivement, été de 44 et 46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Un niveau de concentration similaire (46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) a été relevé sur Toulouse le 05 décembre 2013. Nous avons tracé ci-après la distribution des particules sur ces deux sites pour la journée du 05 décembre sur Toulouse et du 17 décembre sur la vallée du Lot.

Sur la vallée du Lot et Toulouse, les concentrations en particules relevées lors des épisodes de pollution sont quasiment deux fois plus importantes que la moyenne hivernale.

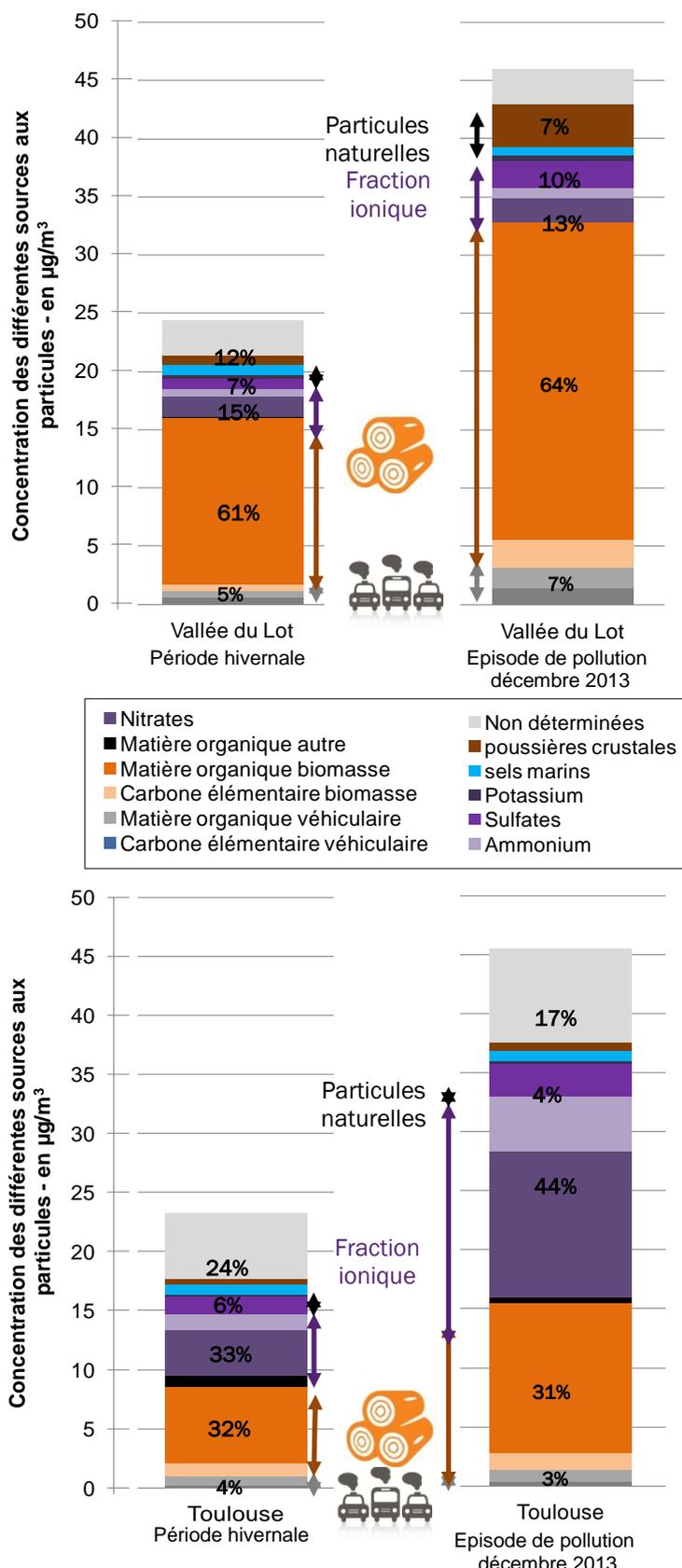
Pour les deux sites, la proportion des contributions des différentes sources de particules varie peu lors de l'épisode de pollution en comparaison de la contribution moyenne obtenue sur la période hivernale.

Pour la vallée du Lot, la source biomasse reste la source prédominante lors de l'épisode de pollution. On note une légère hausse de la part de cette contribution ainsi que de celle de la contribution de la source véhiculaire lors du pic de concentration au détriment de la fraction non déterminée.

Pour Toulouse, les parts des sources biomasse et véhiculaire sont stables lors de l'épisode de pollution en comparaison de la contribution moyenne obtenue sur la période hivernale. En revanche, la part de la fraction ionique, et plus particulièrement des ions nitrate, augmente au détriment de la fraction non déterminée qui est sans doute également constituée de particules secondaires. la formation du nitrate d'ammonium nécessite, entre autres, les émissions d'oxydes d'azote principalement émis par les transports routiers sur Toulouse.

Il semble donc que cet épisode de pollution hivernale soit dû, pour la vallée du Lot à **l'accumulation de particules issues de la combustion de biomasse émises localement en raison de conditions météorologiques particulières (anticyclonique avec des températures froides).**

Pour Toulouse, ces conditions météorologiques ont également contribué à l'accumulation de polluants gazeux émis localement qui, du fait d'une durée de vie dans l'atmosphère courte, se sont recombinaés en formant des particules secondaires.



Graph 43 : Estimation des contributions des sources aux particules par approche monotracteur

En mars, un épisode de pollution du à un transfert de pollution du nord de la France

Le 16 mars 2014, l'ensemble de la région Midi-Pyrénées a fait l'objet d'une procédure d'information et de recommandation en raison des niveaux de particules mesurés dans les dernières 24 heures.

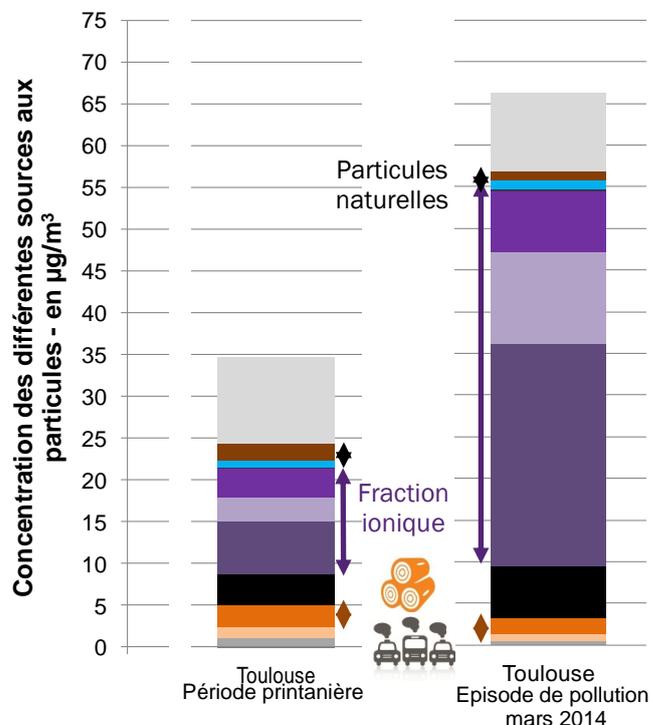
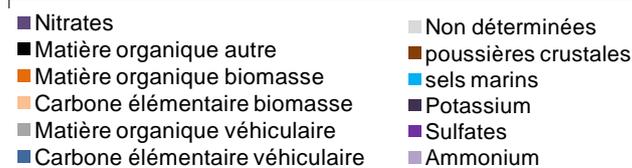
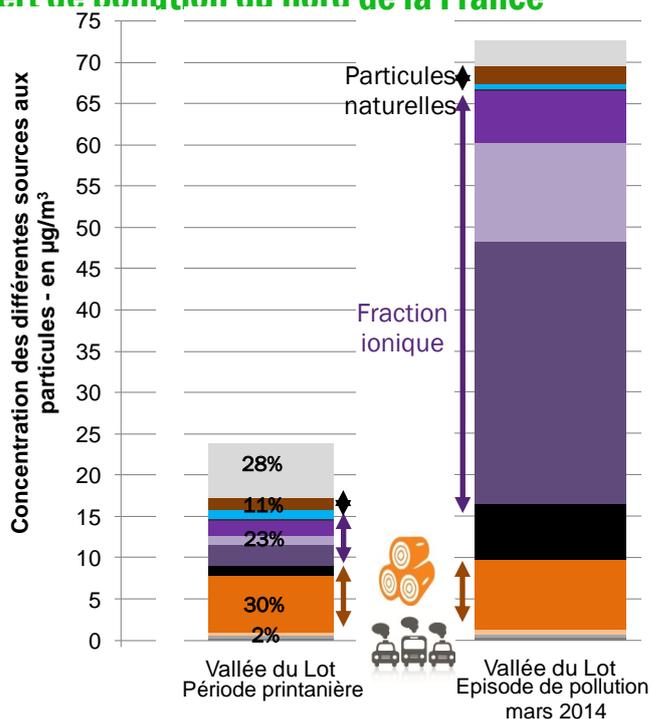
Nous avons tracé ci-contre la distribution des particules pour la journée du 15 mars sur Toulouse et sur la vallée du Lot.

Sur la vallée du Lot, les concentrations en particules relevées lors de l'épisode de pollution de mars sont $52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ plus élevées (coefficient multiplicatif de 3) en comparaison de la moyenne printanière. Le facteur multiplicatif est de 2 pour Toulouse ($+33 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Cette hausse est uniquement due, pour les deux sites de mesures, à la forte élévation des particules secondaires et plus particulièrement des ions nitrate ($+29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur la vallée du Lot et $+20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour Toulouse) puis dans une moindre mesure des ions ammonium ($+11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur la vallée du Lot et $+8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour Toulouse) et enfin des ions sulfate ($+4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur les deux sites). La part de ces particules secondaires représente ainsi 68 (Toulouse) à 69% (Vallée du Lot) de la masse des particules PM10 mesurées.

Début mars, des conditions météorologiques caractérisées par une situation anticyclonique avec des vents faibles, l'occurrence d'inversions thermiques marquées et des températures douces ont engendré l'accumulation de particules et plus particulièrement de particules secondaires sur le nord-est de la France et la région lyonnaise .

Progressivement, la quasi-totalité de la France est touchée par des niveaux de particules supérieurs au seuil d'information et de recommandation. Seul le sud-ouest balayé par le vent d'Audan est épargné par les très fortes concentrations.

Le 14 mars, en fin de matinée, le vent bascule à l'ouest avec une vitesse modérée. Il rabat sur la région Midi-Pyrénées les masses d'air polluées de nord-ouest de la France qui ont été soumises à des phénomènes de mélange, de transport et de vieillissement de l'aérosol. Sur la région Midi-Pyrénées, les concentrations en particules en environnement rural augmentent fortement dans la nuit du samedi 15 au dimanche 16 mars. Les niveaux rencontrés par les stations urbaines sont similaires, il y a donc eu peu d'apport d'émissions locales.

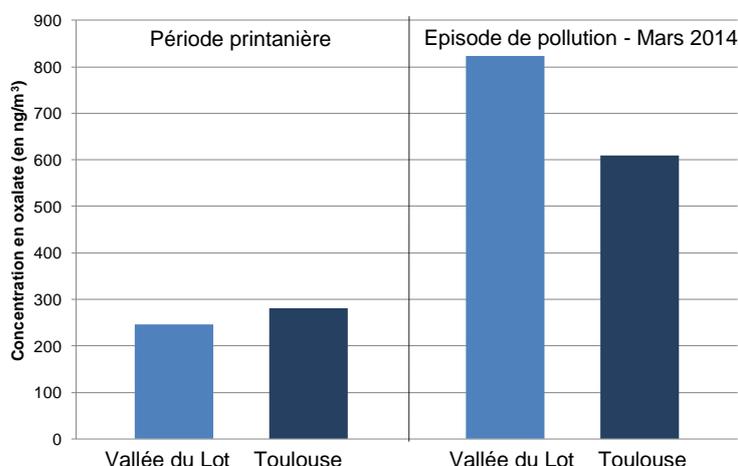


Graphie 44 : Estimation des contributions des sources aux particules par approche monotracteur

La figure suivante présente l'évolution de la concentration d'oxalate pendant la période printanière sur les deux sites de mesures. L'oxalate est généralement considéré comme un produit de fin de chaîne d'oxydation des espèces organiques particulaires, avec peu de sources directes connues et importantes. Sa présence est donc un témoin du vieillissement de la matière organique et donc un indice de l'importance du processus de transport de la masse d'air à grande échelle par rapport aux émissions locales.

La concentration journalière en oxalate mesurée sur la Vallée du Lot et Toulouse le 15 mars est entre 2,2 fois (Toulouse) et 3.3 fois (Vallée du Lot) supérieure à celle observée en moyenne sur la période printanière. Ces résultats montrent que l'épisode de pollution rencontré en mars est **un épisode de type printanier lié au nitrate d'ammonium**.

Le caractère très large échelle de ce type d'épisode est particulièrement mis en évidence dans cet épisode de pollution. Les masses d'air chargées **en particules secondaires ayant subi un vieillissement atmosphérique du fait de leur transport sur de longues distances** ont traversé la Région Midi-Pyrénées. Des sources locales telles que les activités agricoles (en particulier les épandages agricoles), les déplacements routiers, les rejets industriels et le chauffage ont également pu participer à l'augmentation des concentrations.



Graph 45 : Concentrations en oxalate mesurées en moyenne sur la période printanière et lors de l'épisode de pollution de mars 2014

La formation des particules secondaires (nitrate d'ammonium et sulfate d'ammonium) a nécessité des émissions d'ammoniac, d'oxydes d'azote et de dioxyde de soufre.

L'ammoniac est issu à plus de 90%, en moyenne nationale des activités agricoles, dont l'épandage d'engrais azoté. Des conditions météorologiques particulières (vents forts, températures douces, forte humidité dans l'air et échauffement des sols) favorisent sa volatilisation. Il peut alors se retrouver dans l'atmosphère dans des proportions importantes. Comme la persistance dans l'atmosphère de l'ammoniac est longue, d'une semaine ou plus, sa présence dans l'atmosphère s'explique par des émissions régionales et du transfert de pollution à travers la France et l'Europe.

Les oxydes d'azote sont issus à plus de 50% du trafic routier (10 à 15% issus des sols d'origine agricole). Avec une présence dans l'atmosphère plus courte, de un à quelques jours, ces composés proviennent principalement de sources locales.

Enfin, le dioxyde de soufre est émis par la combustion de fioul lourd et du charbon.

Selon Airparif, deux types d'action sont nécessaires pour limiter les épisodes printaniers de pollution particulaire :

En priorité, des actions à long terme et à large échelle (française et européenne) pour réduire la volatilisation d'ammoniac. Cela implique d'agir de manière pérenne sur certaines pratiques agricoles.

En outre, la formation de nitrate d'ammonium serait plus sensible aux concentrations d'acide nitrique qu'à celles d'ammoniac. Pour être efficace, une réduction de l'acide nitrique implique de diminuer à la fois les émissions d'oxydes d'azote mais aussi celles d'hydrocarbures (Composés organiques volatils), et donc d'agir sur l'ensemble du secteur trafic routier.

ANNEXE X : IMPACT DES PARTICULES SUR LA SANTE

La commission européenne estime que l'exposition aux particules fines entraîne la mort prématurée de 42 000 personnes en France (année 2005).

Le projet Aphekom a établi pour neuf villes françaises que les niveaux trop élevés de particules (comparés au seuil recommandé par l'OMS) étaient responsables de :

- une augmentation de 15% à 30% des asthmes chez les enfants résidant en proximité du trafic routier,
- près de 1 000 hospitalisations pour causes respiratoires ou cardiaques (PM10),
- 3 000 décès par an (PM2,5).

En outre, les particules fines issue du diesel ont en outre été classées en 2012 dans la catégorie des « cancérogènes certains » par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC)

Les facteurs influant sur l'impact des particules

Les particules correspondent à un mélange complexe de substances organiques et minérales en suspension dans l'air, sous forme solide et/ou liquide (Afsset, 2006).

L'impact des particules sur la santé humaine dépend ainsi de plusieurs facteurs :

- leur quantité,
- leur taille
- leur composition chimique.

La quantité de particules

L'Organisation Mondiale de la Santé a établi qu'il existait un lien étroit entre l'exposition à des concentrations élevées en particules et un accroissement des taux de mortalité et de morbidité (respiratoire et cardiovasculaire notamment). Cependant, même à faible concentration, la pollution aux particules a une incidence sanitaire. Ainsi, aucun seuil au-dessous duquel la santé n'est pas affectée n'a pu être identifié. De ce fait, les impacts sanitaires (par exemple, le nombre de cas attribuables sur une année complète) les plus importants ne sont pas associés aux niveaux de pollution les plus élevés mais plutôt aux niveaux de fond plus faibles habituellement rencontrés.

La taille des particules

La taille des particules conditionnent leur aptitude à pénétrer et à demeurer plus ou moins profondément dans l'appareil respiratoire.

Les particules PM2,5 dites particules fines constituent la fraction respirable c'est-à-dire qu'elles passent la barrière du nez par inhalation et se déposent dans les bronches et dans les poumons jusqu'aux alvéoles pulmonaires où les échanges entre l'aérosol et l'organisme sont facilités.

La composition chimique des particules

Les particules n'ont pas une composition chimique figée, elles sont formées d'un nombre important de composés dont la toxicité varie. En outre, la combinaison de certains composés chimiques peuvent augmenter la toxicité.

Les particules issues des processus de combustion et les particules secondaires contribuent à la fraction fine (PM2,5) tandis que les particules issues de processus mécaniques contribuent davantage à la fraction grossière. Elles sont donc comprises dans la fraction entre 2,5 et 10 µm.

De nombreuses études évaluent donc le lien existant entre certains composés chimiques des particules et leurs effets sur la santé.

Le carbone élémentaire est un élément de très faible taille. Il est principalement présent dans les PM1 (diamètre est inférieur ou égal à 1 µm). De par sa cette propriété physique, le carbone élémentaire pénètre profondément dans l'appareil respiratoire et s'y dépose. engendrant, lors d'expositions chroniques, une inflammation du système respiratoire. Il peut également passer dans le sang à travers la paroi alvéolaire, favorisant les risques cardiovasculaires.

Il a donc une responsabilité dans l'augmentation de la mortalité et/ou du nombre d'hospitalisations dues à des pathologies respiratoires ou cardiovasculaires.

Cependant, d'un point de vue toxicologique, la fraction organique et métallique associée au carbone élémentaire dans les particules a un impact sur la santé plus important. En effet, cette composante organique contient des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et des quinones à la toxicité reconnue. Ceux-ci peuvent être à l'origine de métabolites actifs susceptibles d'effets toxiques voire cancérogènes ou mutagènes.

Le carbone élémentaire peut également être le vecteur de métaux lourds et de métaux de transition. Ils peuvent induire un stress oxydant à l'origine d'une réponse inflammatoire. Enfin, dans l'atmosphère, les particules se modifient en fixant par exemple, des molécules biologiques comme des endotoxines (provenant de la paroi des bactéries) ou des allergènes provenant de grains de pollen ou de spores de champignon. Ces différentes molécules adsorbées vont pénétrer dans les voies aériennes avec les particules et induire elles-mêmes des réponses biologiques.

Pour les particules secondaires, un lien entre concentrations en sulfates et la morbidité et la mortalité pour troubles cardiovasculaires à été établie.

Pour les nitrates et l'ammonium, l'Afsset a conclu en 2009 que leur rôle direct dans la toxicité aiguë des particules n'était pas majoritaire.



ANNEXE XI : RÉSULTATS DES MESURES DE BENZO(A)PYRÈNE DANS L'ENVIRONNEMENT

LES FAITS MARQUANTS DE LA CAMPAGNE DE MESURES

- Respect de la réglementation
- Des niveaux plus élevés de benzo(a)pyrène dans la vallée du Lot en comparaison de Toulouse liée à l'utilisation plus importante du chauffage au bois

LE BENZO(A)PYRENE: SOURCES ET EFFETS SUR LA SANTE ET L'ENVIRONNEMENT

SOURCES

Le benzo(a)pyrène est un composé appartenant à la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Il est noté en abrégé B(a)P

Le benzo[a]pyrène n'est pas fabriqué, et n'a pas d'utilisation industrielle. C'est un composé omniprésent dans l'environnement parce qu'il se forme au cours des combustions incomplètes. Il est ainsi produit dans les fumées de combustion de la biomasse (combustion mal maîtrisée du bois, brûlage de végétaux à l'air libre) et est également présent dans les gaz d'échappement automobiles.

EFFETS SUR LA SANTE

Le B(a)P est l'un des hydrocarbures aromatiques polycycliques les plus toxiques. Il est classé cancérigène certain (groupe 1) par le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer)

Benzo(a)pyrène : respect de la réglementation sur la période de mesures

Certains hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont été analysés dans le cadre de la caractérisation chimique des particules. Les HAP sont formés lors de toutes combustions incomplètes (déplacements routiers, chauffages...). En raison de leurs effets sur la santé, certains HAP sont réglementés dans l'air ambiant. Ainsi, la directive européenne 2004/0107/CE impose la surveillance de 7 HAP (le benzo(a)anthracène, le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(j) fluoranthène, le benzo(k) fluoranthène, l'indéno(1,2,3-cd)pyrène et le

dibenzo(a,h)anthracène). En outre, en France, une valeur cible de 1 ng/m³ en moyenne annuelle est fixée pour le benzo(a)pyrène, considéré comme traceur de la pollution urbaine aux HAP et reconnu pour ces propriétés cancérigènes.

Les niveaux relevés dans la vallée du Lot et sur Toulouse pendant l'hiver 2013-2014 respectent la réglementation française.

BENZO(a)PYRENE					
		Respect de la réglementation	Valeurs réglementaires	Période	Comparaison avec le fond urbain de Toulouse
Exposition de longue durée	Valeur cible	OUI	1 ng/m ³ en moyenne annuelle	Sur la période allant du 05 décembre 2013 au 13 avril 2014 : Vallée du Lot : 0.38 ng/m ³ Toulouse : 0.19 ng/m ³	>

ng/m³ : nanogramme par mètre cube

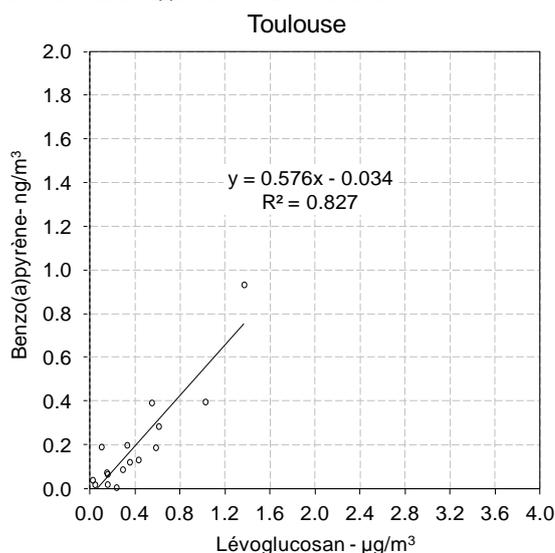
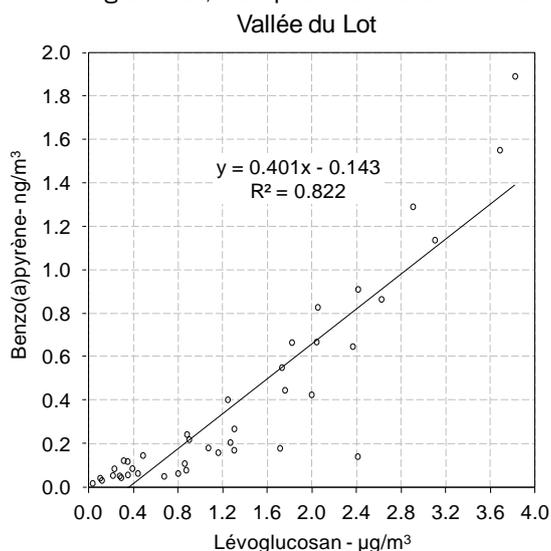
Benzo(a)pyrène : Des niveaux deux fois plus élevés sur la vallée du Lot en comparaison de Toulouse

Les niveaux de benzo(a)pyrène mesurés sur la vallée du Lot sont deux fois plus élevés que ceux relevés sur Toulouse.

L'étude des corrélations existantes entre les différents composés analysés dans le cadre de la caractérisation des particules a mis en évidence une très forte corrélation entre certains HAP tel que le benzo(a)pyrène et le lévoglucosan, composé reconnu comme traceur

non ambigu de la combustion de biomasse sur les deux sites de mesures, vallée du Lot et Toulouse. Cette forte corrélation indique une origine similaire de ces composés.

Il apparaît donc que l'utilisation du chauffage au bois dans la vallée du Lot engendre des niveaux de benzo(a)pyrène plus élevés que sur Toulouse ou ce mode de chauffage est moins utilisé.



Graph 46 : étude de la corrélation entre le lévoglucosan et le benzo(a)pyrène sur les deux sites étudiés

Bien que peu de composés soient réellement spécifiques d'une seule source, nous avons constaté que d'autres HAP présentent des corrélations fortes avec le lévoglucosan, laissant à penser que la combustion de bois est leur principale source

d'émission. Ce sont principalement les HAP de poids moléculaires moyens. On citera notamment :

- Le benzo(e)pyrène,
- Le benzo(b)fluoranthène,
- Le benzo(k)fluoranthène.



ANNEXE XII : RÉSULTATS DES MESURES DE DIOXYDE D'AZOTE DANS LA VALLEE DU LOT

LES FAITS MARQUANTS DE LA CAMPAGNE DE MESURES

- Respect des valeurs limites pour la protection de la santé humaine ainsi que de l'objectif de qualité
- Niveaux moyens en dioxyde d'azote parmi les plus faibles relevés sur le territoire régional.

LE DIOXYDE D'AZOTE: SOURCES ET EFFETS SUR LA SANTE ET L'ENVIRONNEMENT

SOURCES

Le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂) sont émis lors des phénomènes de combustion. Le dioxyde d'azote est un polluant secondaire issu de l'oxydation du NO. Les sources principales sont les véhicules (près de 60%) et les installations de combustion (centrales thermiques, chauffages...).

Le pot catalytique a permis, depuis 1993, une diminution des émissions des véhicules à essence. Néanmoins, l'effet reste encore peu perceptible compte tenu de l'âge moyen des véhicules et de l'augmentation forte du trafic automobile. Des études montrent qu'une fois sur 2 les européens prennent leur voiture pour faire moins de 3 km, une fois sur 4 pour faire moins de 1 km et une fois sur 8 pour faire moins de 500m ; or le pot catalytique n'a une action sur les émissions qu'à partir de 10 km.

EFFETS SUR LA SANTE

Le dioxyde d'azote est un gaz irritant qui pénètre dans les plus fines ramifications des voies respiratoires. Dès que sa concentration atteint 200 µg/m³, il peut entraîner une altération de la fonction respiratoire, une hyper réactivité bronchique chez l'asthmatique et un accroissement de la sensibilité des bronches aux infections chez l'enfant.

EFFETS SUR L'ENVIRONNEMENT

Les oxydes d'azote participent aux phénomènes des pluies acides, à la formation de l'ozone troposphérique, dont ils sont l'un des précurseurs, à l'atteinte de la couche d'ozone stratosphérique et à l'effet de serre.

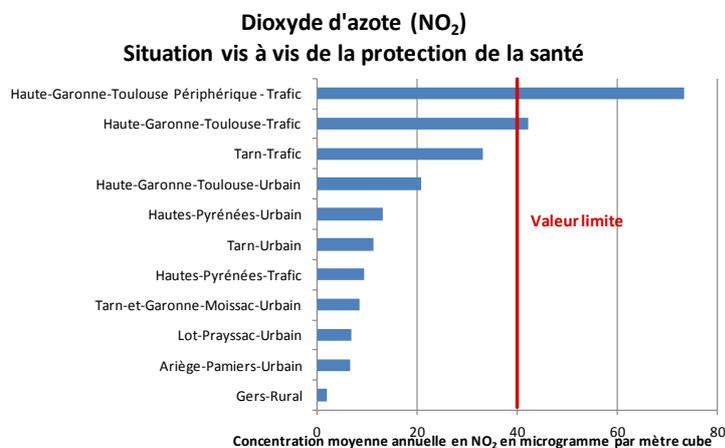
Dioxyde d'azote: réglementations respectées sur l'année 2014

Les niveaux de dioxyde d'azote mesurés sur 365 jours de mesures sont nettement inférieurs aux valeurs réglementaires.

		DIOXYDE D'AZOTE			
		Respect de la réglementation	Valeurs réglementaires	Période Du 1 ^{er} décembre 2013 au 30 novembre 2014	Comparaison avec le fond urbain de Toulouse
Exposition de longue durée	Objectif de qualité Valeurs limites	OUI	40 µg/m ³ en moyenne annuelle	Vallée du Lot : 7.1 µg/m ³	<
		OUI	200 µg/m ³ en centile 99.8 des moyennes horaires (soit 18 heures de dépassement autorisées par année civile)	Vallée du Lot : 0 jours	=

NO₂ : Des niveaux très inférieurs aux stations urbaines toulousaines

Les concentrations en dioxyde d'azote obtenues dans la vallée du Lot (7.1 µg/m³ en moyenne sur 365 jours de mesures) sont très inférieures à celles rencontrées dans l'agglomération toulousaine. Ils sont parmi les plus faibles relevés sur le territoire régional.



Graphe 47 : Situation vis-à-vis de la protection de la santé humaine pour le dioxyde d'azote



ANNEXE XIII : RÉSULTATS DES MESURES D'OZONE DANS LA VALLEE DU LOT

LES FAITS MARQUANTS DE LA CAMPAGNE DE MESURES

- Un jour de dépassement de l'objectif de qualité pour la protection de la santé humaine durant l'année de mesures.
- Le seuil d'information et de recommandation n'a pas été atteint.

L'OZONE: SOURCES ET EFFETS SUR LA SANTE ET L'ENVIRONNEMENT

SOURCES

L'ozone provient de la réaction des polluants primaires (issus de l'automobile ou des industries) en présence de rayonnement solaire et d'une température élevée. Il provoque toux, altérations pulmonaires, irritations oculaires.

Dans la troposphère (couche atmosphérique du sol à 10 km d'altitude en moyenne), l'ozone est un constituant naturel de l'atmosphère. Il devrait normalement être présent à des teneurs faibles, mais du fait des activités humaines, les niveaux d'ozone dans les basses couches peuvent être élevés à certaines périodes de l'année.

En milieu urbain, l'ozone n'est pas directement émis par les véhicules automobiles. Il est créé par réaction photochimique, lors d'interactions entre les rayonnements ultraviolets solaires et des polluants primaires précurseurs tels que les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone, les hydrocarbures et la famille des Composés Organiques Volatils (COV) présents dans les gaz d'échappement. Cet ozone s'ajoute à l'ozone naturel. Les concentrations en ozone dans l'atmosphère augmentent ainsi de 2% par an, il est maintenant considéré comme un polluant.

Les plus fortes concentrations se rencontrent lors de conditions de fort ensoleillement et de stagnation de l'air. Il se forme dans les zones polluées, puis est transporté. Dans les villes, à proximité des foyers de pollution, il est immédiatement détruit par interaction avec le monoxyde d'azote. Les pointes de pollution sont donc plus fréquentes en dehors des villes.

Les autres sources sont les photocopieuses, les lignes à haute tension ... Il est également utilisé dans l'industrie pour la désinfection des eaux potable et de piscines, la désodorisation de locaux industriels, la stérilisation du matériel chirurgical.

EFFETS SUR LA SANTE

Le seuil de perception olfactive est de 21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

L'ozone est un gaz oxydant extrêmement réactif. Il exerce une action irritante locale sur les muqueuses oculaires et respiratoires, des bronches jusqu'aux alvéoles pulmonaires.

On observe une inflammation et une altération des fonctions pulmonaires dès 160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durant quelques heures. Les effets sont amplifiés par l'exercice physique.

Les atteintes oculaires apparaissent rapidement, pour des expositions de 400 à 1 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

EFFETS SUR L'ENVIRONNEMENT

L'ozone a un effet néfaste sur la végétation (le tabac et blé y sont particulièrement sensibles par exemple) et sur certains matériaux (caoutchouc). Il contribue à l'effet de serre et aux pluies acides.

Ozone : 1 jour de dépassement de l'objectif de qualité pour la protection de la santé humaine

La valeur cible et l'objectif de qualité pour la protection de la santé humaine quantifie l'exposition à long terme à des niveaux d'ozone importants. La valeur est fixée à $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (calculée sur une moyenne glissante sur 8 heures), et il existe deux seuils réglementaires :

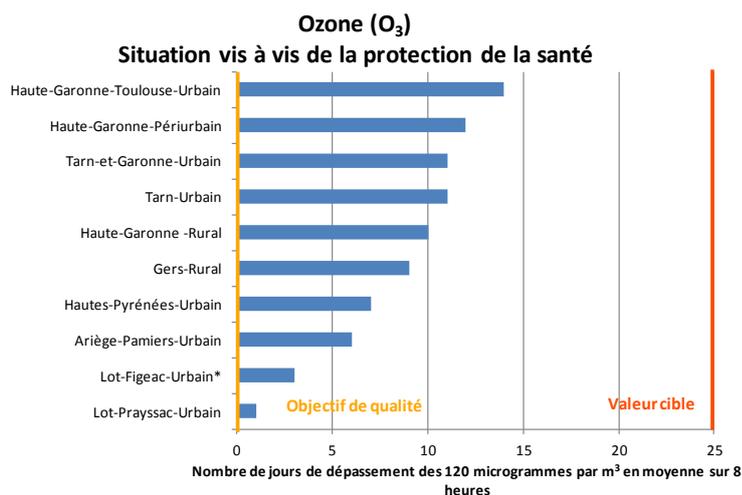
- l'objectif à long terme qui n'autorise aucun dépassement
- la valeur cible qui autorise 25 dépassements de cette valeur par année civile



	Respect de la réglementation	Valeurs réglementaires	Période Du 1 ^{er} décembre 2013 au 30 novembre 2014	Comparaison avec le fond urbain de Toulouse
Exposition de longue durée Objectif de qualité pour la protection de la santé humaine	NON	$120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne glissante sur 8 heures	Vallée du Lot : $121,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$	<
Valeur cible pour la protection de la santé humaine	OUI	$120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne glissante sur 8 heures à ne pas dépasser plus de 25 jours par année civile	Vallée du Lot : 1 jour	<

$\mu\text{g}/\text{m}^3$: microgramme par mètre cube

La station met en évidence 1 jour de dépassement pour l'année de mesure : la station ne respecte pas l'objectif de qualité. Ce nombre de dépassement est le plus faible mesuré sur l'ensemble du territoire. L'été 2014 a été particulièrement maussade et pluvieux : on observe un net déficit d'insolation, de 20 % inférieur à la normale, accompagné d'une pluviométrie très excédentaire. Du fait de ces conditions météorologiques très peu favorables à la formation d'ozone, les niveaux d'ozone ont été relativement bas sur l'ensemble de la région.



Graph 48 : Situation vis-à-vis de la protection de la santé humaine pour l'ozone

Ozone : pas de dépassement du seuil d'information et de recommandation

Le seuil réglementaire d'information et de recommandation, fixé à $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne horaire caractérise une exposition de courte durée à de niveaux

d'ozone importants. Ce seuil n'a pas été atteint sur la vallée du Lot, la concentration maximale horaire étant de $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

NOMBRE D'ÉPISODES DE POLLUTION : 0			
	Type de dépassement	Nombre	Dates
Exposition de courte durée	Seuil de recommandation et d'information	0	-
	Seuil d'alerte	0	-



ORAMIP

OBSERVATOIRE RÉGIONAL
DE L'AIR EN MIDI-PYRÉNÉES

Surveillance de la qualité de l'air en Midi-Pyrénées

24 heures/24 • 7 jours/7

• • prévisions • •

• • mesures • •



L'information
sur la qualité de l'air
en Midi-Pyrénées :
www.oramip.org

ÉTUDE RÉALISÉE PAR L'ORAMIP - FINANCEMENT DANS LE CADRE DU CONTRAT DE PROJETS ÉTAT-RÉGION MIDI-PYRÉNÉES 2007-2013



l'Oramip est certifié ISO 9001



Crédits photos Oramip / ETU-2015-20 / Janvier 2016