

Caractérisation physico-chimique en temps réel des particules en proximité de zone industrielle

- SULTTAN -

2019



Morgane Imbertesche

julien.dron@institut-ecocitoyen.fr 04 90 55 49 97 / 07 61 87 00 25

Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions
RD268 - Centre de vie la Fossette - 13270 Fos-sur-Mer 04.90.55.49.94 – www.institut-ecocitoyen.fr

Le présent rapport est publié sous licence CC-BY-ND



Les données, les interprétations et les images présentes dans ce rapport sont la propriété de l'Institut Écociroyen pour la Connaissance des Pollutions, libres d'accès et d'utilisation à condition de citer les références du rapport et d'indiquer la source des données, photos, et graphiques ("Institut Écociroyen pour la Connaissance des Pollutions - Fos sur Mer").

Il ne sera pas apporté de modifications à la version originale du rapport à des fins de diffusion. L'Institut Écociroyen pour la Connaissance des Pollutions ne pourra être tenu responsable de toute interprétation réalisée par un tiers et qui n'est pas explicitement détaillée dans ce rapport.

Pour citer ce rapport :

Morgane Imbertesche. Caractérisation physico-chimique en temps réel des particules en proximité de zone industrielle. Institut Écociroyen pour la Connaissance des Pollutions, 2019.

Caractérisation physico-chimique en temps réel des particules en proximité de zone industrielle

Présenté par Morgane Imbertesche
Encadré par Julien Dron
Professeur référent Dominique Serça
2019



Abstract — The industrial-port area of Fos-sur-Mer has known a strong development in the sixties. This led to an increase in urbanization in immediate proximity of this area. For about ten years the health and environmental issues induced by activities on the city of Fos-sur-Mer create strong concern from the population and public policies. In order to track the number (Nt) and particle size a SMPS was installed in the Fos-Carabins district in 2014. Then in 2017 a chemical speciation monitor (ACSM) was installed on the same site. This study aims to provide information on the physico-chemical characteristics and the composition of NR-PM₁ non-refractory fine particles with a time resolution of 15 minutes. The NR-PM₁ represent a third of PM₁₀ but does not correlate with particle number peaks. The annual average concentration of NR-PM₁ is 12.5 $\mu\text{g m}^{-3}$, which corresponds to the concentration observed in the Po Valley, one of the most polluted regions in Europe. Finally, an identification of the major components of the organic NR-PM₁ fraction, using the Positive Matrix Factorization (PMF) receptor source model, made it possible to highlight six factors.

Key words : Atmospheric pollution, fine particle, ACSM , Industrial emissions, PMF.

Résumé — La zone industrialo-portuaire de Fos a connu un fort développement dans les années soixante, ce qui a conduit à l'augmentation de l'urbanisation en proximité immédiate de cette zone. Depuis une dizaine d'années, les questions sanitaires et environnementales liées à ces activités sur la ville de Fos-sur-Mer et ses alentours suscitent un vif intérêt de la part de la population et des politiques publiques. Dans le but d'effectuer un suivi du nombre (Nt) et de la taille des particules, un SMPS a été installé dans le quartier de Fos-Carabins en 2014. Puis en 2017 un moniteur de spéciation chimique (ACSM) a été placé sur le même site. Cette étude a pour objectif de fournir des informations sur les caractéristiques physico-chimiques et la composition des particules fines non réfractaires NR-PM₁ avec une résolution temporelle de 15 minutes. Les NR-PM₁ représentent en moyenne 1/3 des PM₁₀ mais ne sont pas corrélées avec les pics du nombre de particules. La moyenne annuelle de concentrations des NR-PM₁ est de 12.5 $\mu\text{g m}^{-3}$, correspondant à la concentration observée dans la vallée du Pô une des régions d'Europe les plus polluées. Enfin, une identification des composants majoritaires de la fraction organique des NR-PM₁, grâce au modèle source récepteur PMF (Positive Matrix Factorization) a permis de mettre en avant six facteurs.

Mots clés : Pollution atmosphérique, particule fine, ACSM, émissions industrielles, PMF.

Remerciements

Je tiens à remercier, dans un premier temps, toute l'équipe pédagogique du Master SOAC de l'université Paul-Sabatier ainsi que Météo France, pour avoir assuré la partie théorique de mon cursus.

Je remercie particulièrement Julien Dron, mon maître de stage, pour m'avoir accordé toute sa confiance ; pour le temps qu'il m'a consacré ; pour m'avoir aiguillé tout au long de ce stage, ainsi que de m'avoir laissé autonome tout en étant présent pour répondre à toutes mes interrogations.

J'affirme toute ma reconnaissance aux personnes suivantes pour les moments de partage et d'échange qu'elles m'ont fait vivre au cours de ces 6 derniers mois.

Marine Periot, Annabelle Austruy, Gautier Revenko, pour m'avoir intégrée rapidement au sein de l'Institut, mais aussi pour leurs conseils et l'aide apportée.

Je tiens également à remercier Véronique Granier, Sandra Alastra, Jocelyne Urban et Philippe Chamaret pour leur accueil sympathique et leur convivialité.

Enfin je tiens à remercier du fond du cur ma famille pour leur soutien, conseil et encouragement tout au long de ma scolarité.

Table des matières

Table des figures	v
Liste des abréviations	vi
1 Contexte de l'étude	1
1.1 Contexte de la zone industrielle et portuaire.	2
1.2 Contexte Environnemental.	3
1.3 Présentation de l'Institut Écociroyen (IECP)	6
2 Matériel et méthode	9
2.1 Zone d'étude	9
2.2 Moyens instrumentaux mobilisés	10
3 Résultats et Discussion	15
3.1 Polluants principaux et évolution au cours du temps.	15
3.2 Nature des NR-PM ₁	19
3.3 Relation avec la météo et les principaux régimes de vent	21
3.4 Résultat modèle source récepteur	24
4 Conclusion	29
4.1 Conclusion générale	29
4.2 Conclusion personnelle	30
Bibliographie	31

Table des figures

1.1	Moyenne annuelle des concentrations en PM_{10} sur trois stations du pourtour de l'Etang de Berre, AtmoSud	3
1.2	Moyenne annuelle des concentrations en $PM_{2,5}$ sur trois stations du pourtour de l'Etang de Berre, AtmoSud	4
1.3	Moyenne horaire des concentrations en PM_{10} sur la station de Fos-Carabins, AtmoSud	4
1.4	Fréquence d'apparition du vent par direction et vitesse en moyenne sur l'année 2018, station Fos-Carabins	6
2.1	Carte géographique précisant la localisation du site Fos-Carabins et ZIP de Fos, Google Earth (c)	9
2.2	Schéma du principe de fonctionnement d'un SMPS	10
2.3	Schéma du principe de fonctionnement d'un ACSM	11
2.4	Équation de résolution de l'équilibre de masse	13
2.5	Équation de résolution de l'équation I.1	13
3.1	Variations temporelles des différents polluants durant l'année 2017 et 2018 ; Données SO_2 et PM_{10} AtmoSud	17
3.2	Proportion des PM_1 par rapport aux PM_{10} et évolution du nombre de particule (Nt)	18
3.3	Composition en moyenne annuelle de l'aérosol	19
3.4	Variation temporelle des différents polluants durant l'année 2017 et 2018	20
3.5	Variation de la composition de l'aérosol au cours de la journée et de la semaine	21
3.6	Moyenne des concentrations des polluants (en $\mu g/m^3$) en fonction de la direction du vent	23
3.7	Spectre de masse de chaque facteur sur la période du 5 au 30 janvier 2018	24
3.8	Spectre de masse de chaque facteur sur la période du 23 septembre au 23 octobre 2018	25
3.9	Contribution de chaque facteur à l'OA (NR- PM_1) sur la période du 5 au 30 janvier 2018	26
3.10	Contribution de chaque facteur à l'OA (NR- PM_1) sur la période du 23 septembre au 23 octobre 2018	26
3.11	Evolution au cours de la journée de la contribution du Facteur 1 et Facteur 2 ainsi que la concentration de polluant associé	27
3.12	Contribution du facteur 1 en fonction de la direction et vitesse du vent	27

Liste des sigles et abréviations

ACSM	Aerosol Chemical Speciation Monitor
AMP	Aix-Marseille-Provence
ANMF	Ammonium Nitrate Mass Fraction
AASQA	Association Agréée de la Surveillance de la Qualité de l’Air
CE	Coefficient Efficiency
Chl	Chlore
DPC	Dépôt Pétrolier de la Crau
IECP	Institut Écociroyen pour la Connaissance des Pollutions
LCSQA	Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air
Org	Organique
NO ₃	Nitrate
NH ₄	Ammonium
NR-PM ₁	Particules non-réfractaires de taille inférieure à 1 μm
Nt	Nombre de particules
PMF	Positive Matrix Factorization
PM ₁	Particules inférieures à 1 μm
PM _{2.5}	Particules inférieures à 2.5 μm
RIE	Relative Ionization Efficiency
SO ₂	Dioxyde de soufre
SO ₄	Sulfate
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SPSE	Société du Pipeline Sud-Européen
ZIP	Zone industrialo-portuaire

Chapitre 1

Contexte de l'étude

De nombreuses études épidémiologiques ont démontré que l'exposition à la pollution atmosphérique, plus particulièrement aux particules fines, est associée à divers problèmes sanitaires tels que des affections respiratoires, rénales, cardio-vasculaires, cancers et liée à la diminution de l'espérance de vie. La toxicité de ces particules est liée à leur taille, ainsi les particules fines ($PM_{2.5}$) sont plus dangereuses que les particules grossières (PM_{10}) car elles pénètrent plus profondément dans l'appareil respiratoire. Les particules ultrafines (inférieures à $1 \mu m$), pourraient atteindre les régions bronchiolaires et alvéolaires où leur persistance pourrait être prolongée. De plus, la présence de métaux, de HAP et composants organiques, des pesticides, contribuent aux effets néfastes. L'étude Index a démontré une surexposition à certains polluants dans la zone de Fos-sur-Mer, liée soit à l'inhalation soit à certaines habitudes de vie [7].

Dans le Golfe de Fos [7], le développement de l'industrie s'est fait sans grande considération des impacts environnementaux et sanitaires. Selon l'inventaire compilé lors de l'évaluation de risque sanitaire de la zone de Fos-sur-Mer, des estimations montrent que $8\,978 \text{ t.an}^{-1}$ de $PM_{2.5}$ seraient émises par les industries de la zone de Fos-sur-Mer en 2011 [5], alors que le trafic maritime compterait pour 230 t.an^{-1} et le trafic routier pour seulement 15 t.an^{-1} . Outre les effets sanitaires, les particules jouent également un rôle important dans le changement climatique [10]. Les particules peuvent induire un réchauffement par absorption du rayonnement solaire par le carbone suie mais aussi un refroidissement par rétro-diffusion du rayonnement solaire ce qui concerne les sulfates, les nitrates et les particules de matière organique. Aux retombées économiques bénéfiques de ces quatre dernières décennies, se pose aujourd'hui la question des risques sanitaires et environnementaux liés aux activités industrielles multiples. En effet, toutes ces activités participent à la contamination de l'air [13] ; [18].

Dans ce cadre, l'Institut Écocitoyen, situé dans la zone industrielle de Fos-sur-Mer est chargé de répondre aux questionnements de la population. Pour ce faire, le programme SULTAN a été lancé dans le but d'établir un suivi, continu à fine résolution temporelle et sur le long terme, du nombre et de la taille des particules, ainsi que de caractériser chimiquement les espèces qui composent ces fractions particulaires. Mon stage s'inscrit dans le besoin de l'Institut, d'effectuer le traitement des données acquises durant l'année 2017 et 2018. L'objectif est, dans un premier temps, de fournir aux agents de l'Institut un protocole fiable de traitement des données, calibrations, exports en fonction des utilisations (concentrations, études des sources...) et, dans un second temps, de recueillir les caractéristiques physico-chimiques des particules pour mieux comprendre les origines et les conditions propices aux épisodes de pollution aux particules notamment ultrafines.

1.1 Contexte de la zone industrielle et portuaire

Située entre Port-Saint-Louis-du-Rhône et Fos-sur-Mer, la zone industrialo-portuaire (ZIP) de Fos s'est développée à la fin des années soixante à la faveur de projet d'aménagement et de développement économique de la région. Aujourd'hui elle forme le cluster industrialo-portuaire de Marseille-Fos, rassemble 1 500 établissements des Bouches-du-Rhône et emploie 41 500 salariés. Le port de Marseille-Fos est le premier port de France et le deuxième de Méditerranée [12].

1) Activités

Ce cluster se compose de deux bassins : les bassins est, sur la commune de Marseille qui s'étendent sur 400 hectares, dédiés aux flux méditerranéens de marchandises, aux passagers et à la réparation navale, et les bassins ouest, dans le Golfe de Fos, qui accueillent les grandes liaisons intercontinentales, l'industrie et la logistique. La ZIP de Fos sur mer occupe depuis le début des années 1970 près de 10 000 hectares et comporte à la fois les grands noms de la sidérurgie, de la pétrochimie : ArcelorMittal, Ascométal, Arkéma Thermfos, Air Liquide, Azur Chimie, Naphtachimie, Primagaz, ainsi que quatre raffineries de l'industrie française (Inéos, LyondellBasell, Total, Esso) et 2 terminaux méthaniers exploités par GDF Suez.

2) Urbanisme

Dans sa configuration actuelle, le territoire de la métropole Aix-Marseille-Provence, compte environ 1,8 millions d'habitants, dont 400 000 sont répartis sur le pourtour de l'étang de Berre. La population de la métropole AMP a augmenté de 60% entre 1962 et 2012. Cette progression s'explique par l'implantation de la zone industrielle depuis les années soixante qui a apporté un grand nombre d'emplois. Autour du complexe industrillo-portuaire de Fos-sur-mer la population se regroupe dans 6 villes : Istres (42 925 habitants), Cornillon-Confoux (1 370 habitants), Fos-sur-Mer (15 608 habitants), Miramas (25 759 habitants), Pors-Saint-Louis-du-Rhone (8 661 habitants), Grans (4 703 habitant) [12].

3) Transports

La concentration des industries et donc de la population, nécessite des voies de communication conséquentes, engendrant un trafic routier important avec notamment important de poids lourds, lié aux flux inter-régionaux et internationaux qui desservent notamment les terminaux portuaires et les zones industrielles. Les activités portuaires gérées par le Grand Port Maritime de Marseille (GPMM) entraîne un transit de marchandises de tous types et d'environ 81 Mt en 2017 et 2018, hydrocarbures, vracs liquides (pétrole, gaz et produits chimiques) ainsi que des marchandises diverses (conteneurs et autres conditionnements). Ceci implique la présence de 500 000 m² d'entrepôts sur plusieurs zones logistiques à proximité des terminaux à conteneurs de Fos-sur-Mer. Il y a aussi un aéroport international (Marignane) et 2 bases aériennes militaires importantes (Istres base 125, et Salon-de-Provence).

1.2 Contexte Environnemental

1) Surveillance de la qualité de l'air

La qualité de l'air est suivie de manière réglementaire par l'association agréée pour la surveillance de la qualité de l'air AtmoSud. Pour assurer cette surveillance, trente stations sont réparties sur le pourtour de l'Étang de Berre dans le département des Bouches-du-Rhône, où sont mesurés en continu différents paramètres tels que l'O₃ sur 40% des stations, les PM₁₀ sur 33% des stations, les PM_{2,5} sur 3% des stations, les NO_x sur 30% des stations, le SO₂ sur 83% des stations et le CO sur 3% des stations. Certaines d'entre elles sont aussi dotées de système de prélèvement sur filtres pour l'analyse des HAPs et des métaux lourds.

Selon les bilans de l'année 2017 réalisés par AtmoSud [1], en se basant sur les indices de qualité de l'air (prenant en compte les concentrations en O₃, PM₁₀, SO₂ et NO₂), 51 épisodes de pollution ont été comptabilisés. Trente cinq jours de pollution aux particules fines et 16 jours de pollution à l'ozone. Le département des Bouches-du-Rhône reste le plus touché vis-à-vis des autres départements de la région PACA. Les pôles urbains denses (Aix-Marseille, Avignon, Cannes, Nice et Toulon), la zone industrielle de Fos-Berre et les grands axes routiers restent les zones de plus forte exposition de la population à la pollution. Par exemple, pour 3 stations représentatives du pourtour de l'étang de Berre Fig. 1.1, (Port-de-Bouc - La Lecque, Fos-Carabins et Rognac-Barjaquets), on observe depuis 2009 une diminution de la moyenne des concentrations en PM₁₀, de 33 à 22 g/m³ pour Port de Bouc Lecque, 31 à 17 g/m³ pour Fos-Carabins. Depuis 2010 les concentrations annuelles en PM₁₀ sont en deçà de l'objectif qualité.

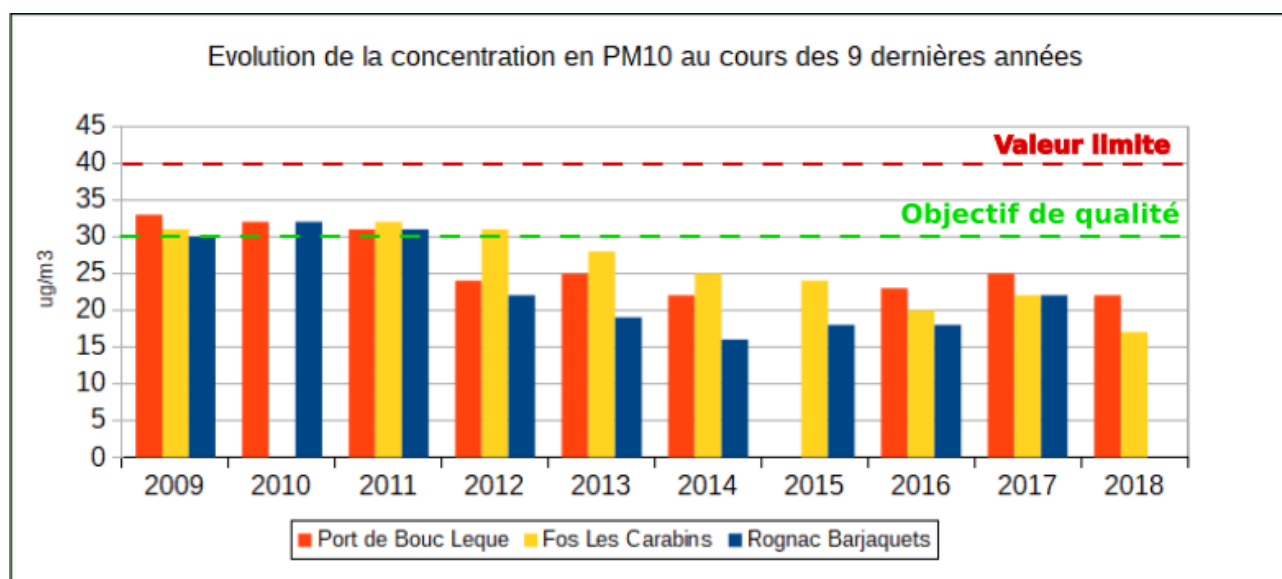


Figure 1.1 – Moyenne annuelle des concentrations en PM₁₀ sur trois stations du pourtour de l'Étang de Berre, AtmoSud

Pour ce qui est des PM_{2,5} Fig. 1.2, le même constat est observé avec une diminution progressive des concentrations depuis 2007. Elles ont été divisées par 2.5 entre 2010 (26 g/m³) et 2014 (11 g/m³). On observe cependant une augmentation en 2015 (13 g/m³). À la suite de ça, AtmoSud a cessé d'effectuer les mesures sur le site de Rognac Barjaquets, pour entamer un suivi dès 2017 sur la station de Port-de-Bouc - La Lecque. La concentration en PM_{2,5} sur ce dernier site est restée quasiment constante entre 2018 et 2017 (respectivement, 12 et 11.8 g/m³). Ainsi depuis 2012, la concentration annuelle en PM_{2,5}

est en deçà de la valeur cible sur le pourtour de l'Etang de Berre et respecte la législation en vigueur. L'objectif qualité n'est cependant toujours pas atteint. Une forte variabilité est observée pour la concentration des $PM_{2.5}$ avec des concentrations plus importantes au cours des mois de décembre à février ($10.4-20.5 \text{ g/m}^3$ contre 10 g/m^3 pour le reste de l'année 2018).

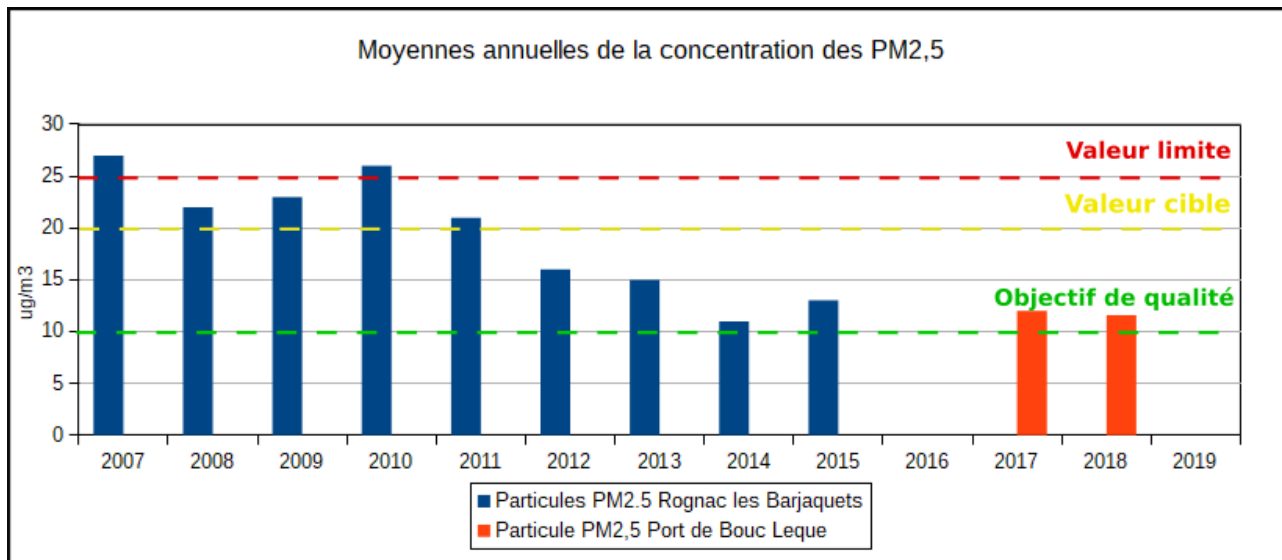


Figure 1.2 – Moyenne annuelle des concentrations en $PM_{2.5}$ sur trois stations du pourtour de l'Etang de Berre, AtmoSud

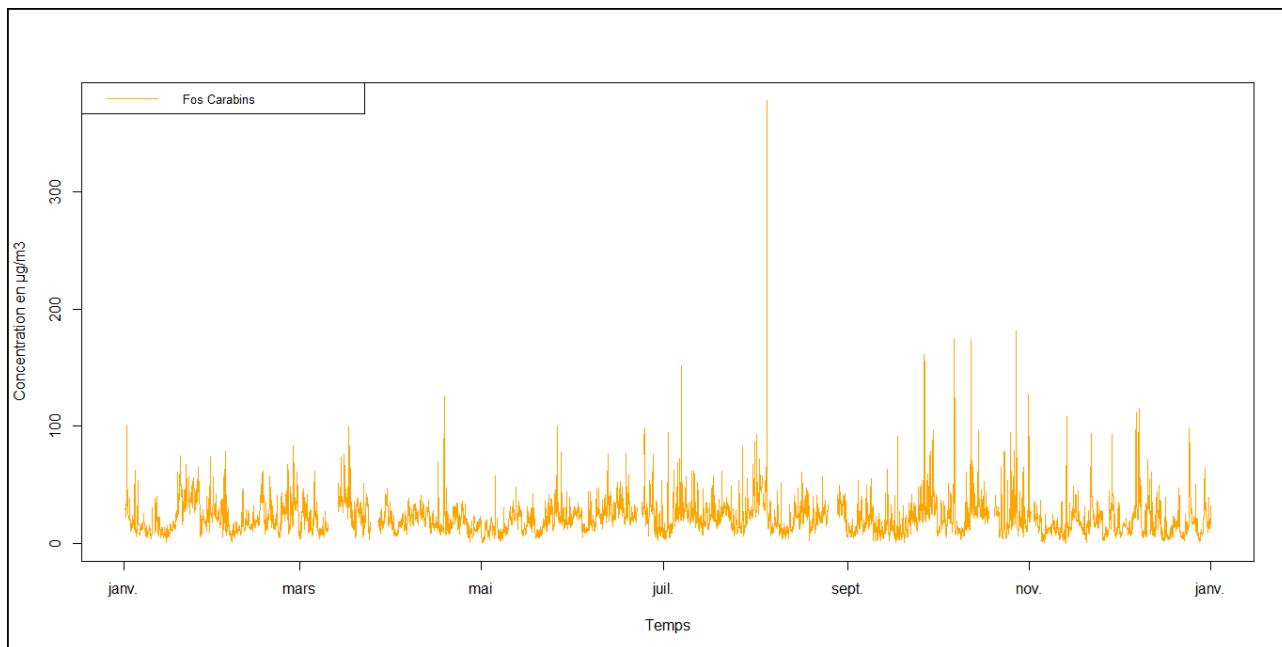


Figure 1.3 – Moyenne horaire des concentrations en PM_{10} sur la station de Fos-Carabins, AtmoSud

Cependant, lorsque l'on s'intéresse à une résolution temporelle plus fine (horaire) des concentrations Fig. 1.3, on observe des épisodes intenses de particules sur des périodes de temps très courtes. Par exemple pour l'année 2017 ces épisodes sont observés fréquemment. Comme le montre la Fig.1.3, ils sont caractérisés par des concentrations en moyenne

horaire pouvant atteindre 200 à 350 g/m³ pour le site de Fos-Carabins. Pour les autres sites comme Port-de-Bouc-Lecque, des épisodes similaires sont observés avec des concentrations horaires pouvant atteindre 200 µg/m³. Ces épisodes ne sont pas corrélés entre les sites, ce qui exclut l'impact de la pollution à l'échelle régionale. Ainsi, ces épisodes sont le fruit de l'impact des émissions de sources locales, influencés par les conditions de vent. La réglementation impose aux agences nationales de surveillance de la qualité de l'air le suivi des PM₁₀ et des PM_{2,5}, alors que les émissions particulières des industries sont majoritairement représentées par des particules inférieures à 1 µm, car issues de combustions à très hautes températures [6], d'où la nécessité d'effectuer un suivi sur les particules avec une classe de taille bien inférieure (< 1 µm).

2) Contexte climatique et météorologique

Les conditions météorologiques sont de types méditerranéennes. Les caractères principaux résultent de l'extension vers les pôles d'anticyclones subtropicaux, qui laissent place, en automne et en hiver, aux flux des perturbations tempérées venues d'atlantique. Ce qui implique un contraste marqué des quatre saisons ; été chaud et sec ; un hiver marqué bien que doux ; des précipitations au printemps et en automne.

La région est sous l'influence de six régimes de vents principaux Fig. 1.4. Les plus importants en fréquence et en intensité sont : le régime nord/nord-ouest, jusqu'à 43% en fréquence au cours de l'année 2018, dû au mistral soufflant dans la région. Le mistral est beaucoup plus présent durant l'hiver et relativement en milieu d'été lors des périodes les plus chaudes et moins présent durant les saisons de transition. Un régime d'ouest est notable, caractéristique de la tramontane (entre 5 et 10%). Un régime d'est assez présent (entre 5 et 8 %) avec une fréquence d'apparition constante en hiver et relativement plus faible en été. Un régime de sud qui apparaît 10% en fréquence, majoritairement dû au vent marin soufflant de la mer vers la terre et aux phénomènes de brise thermique. Le régime Sud est beaucoup plus présent pendant la période chaude avec 3% d'apparition.

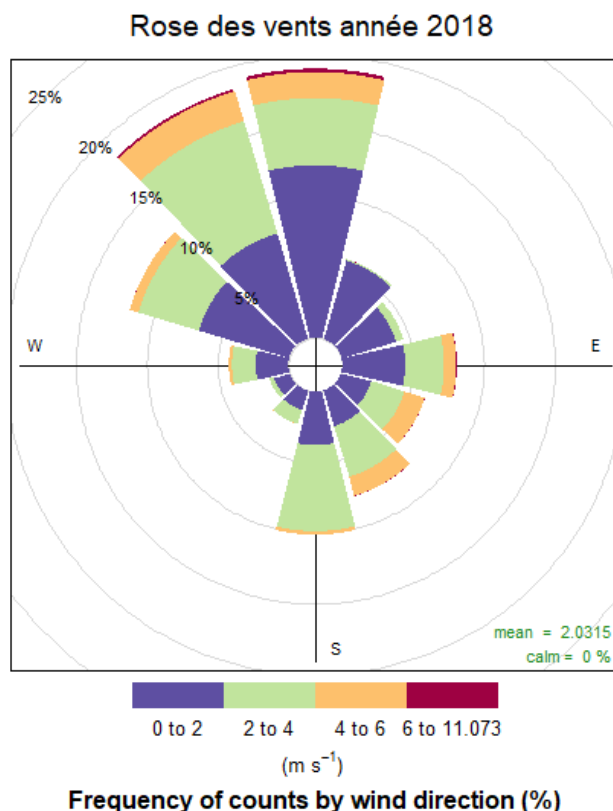


Figure 1.4 – Fréquence d'apparition du vent par direction et vitesse en moyenne sur l'année 2018, station Fos-Carabins

1.3 Présentation de l'Institut Écociroyen (IECP)

L'Institut Écociroyen pour la Connaissance des Pollutions (IECP) a pour mission de définir et mettre en uvre des études scientifiques visant à améliorer les connaissances sur les pollutions des différents compartiments (air, eau, sol) et leurs effets sur l'homme et l'environnement. L'Institut a aussi un devoir de communication et d'information aux citoyens et aux collectivités situées sur le pourtour de l'Étang de Berre et du Golfe de Fos.

1) Organisation

L'IECP est une association qui se compose d'un conseil d'administration, d'un conseil scientifique, d'un observatoire citoyen de l'environnement et d'une équipe opérationnelle :

- Le conseil d'administration est composé d'un bureau de trois membres, le président Henri Wortham professeur en chimie atmosphérique, directeur du Laboratoire Chimie Environnement de l'Univ. Aix-Marseille. Le trésorier Jacques Carles, commerçant à Port-St-Louis-du-Rhône et adhérent d'associations environnementales. Enfin la secrétaire Gisèle Henry, médecin généraliste à Fos-sur-Mer.
- Le conseil scientifique, regroupant des chercheurs issus d'organismes publics et des professionnels de santé. Il contribue à apporter de la connaissance et répondre à certaines problématiques posées. Ils tracent la politique scientifique de l'IECP et donnent leurs avis sur les projets et actions en cours.
- Une équipe opérationnelle qui réalise l'ensemble des tâches de l'Institut. Elle se compose de 8 personnes : Philippe Chamaret le Directeur, Julien Dron responsable

scientifique, Jocelyne Urban responsable administrative et financière, Annabelle Austry Chargée de mission "Sols et écotoxicité", Marine Périot Responsable de l'observatoire Citoyen de l'environnement, Véronique Granier chargée de communication, Sandra Alastra Gestionnaire administrative et comptable, ainsi que Gautier Revenko développeur informatique.

- Un observatoire citoyen de l'environnement qui vise à impliquer directement les citoyens dans les questions environnementales, les faisant participer à diverses actions de suivi environnemental ou même à initier des études pour répondre à leurs questionnements.

2) Les activités de l'IECP

Les activités de l'Institut Ecocitoyen sont mises en uvre selon trois types d'approches : les études environnementales, la toxicité des polluants et la santé. Les principales études réalisées (ou en cours de réalisation) par l'équipe de l'institut depuis 2011 concernant le domaine de la qualité de l'air sont les suivants :

- Campagne de Mesures des COV et Particules (CAMESCOP)
- Suivi Long Terme de la Taille et du Nombre Particule (SULTTAN)
- Étude de Sources par les Traceurs Atmosphériques de la Matière Particulaire des Émissions (ESTAMPE)
- Biosurveillance de la qualité de l'air par les lichens (LICHEN)
- Bioindication de l'exposition aux COV par les pétunias (PETUNIA)
- Étude des émissions en molybdène du site industriel Lyondell Chimie France à Fos-sur-Mer (MOLY)

Chapitre 2

Matériel et méthode

2.1 Zone d'étude

La station de mesure est installée depuis le mois de janvier 2017 au sein de la zone résidentielle de Fos-Carabins, à proximité immédiate d'une station AtmoSud (mesure des concentrations en PM_{10} , SO_2 , O_3). La station située au voisinage direct de la ZIP, est localisée au sein d'une zone d'habitation résidentielle relativement dense de la ville de Fos-sur-Mer Fig. 2.1. Le site de Fos-Carabins est bordé par deux axes routiers importants, la nationale N569 au nord et la N568 à l'ouest et au sud, caractérisés par un trafic poids-lourd particulièrement dense. Le quartier de Fos-Carabins est proche des dépôts pétroliers DPC et SPSE ainsi que la raffinerie Esso et du site sidérurgique d'ArcelorMittal. Le reste de la ZIP s'étend au sud-est, et les autres centres industriels de la région sont localisés à l'est et au sud-est (Berre, la Mède, Lavéra) ainsi que les principaux centres urbains (Martigues, Marignane, Marseille). Notons, la présence de la plaine de la Crau au Nord et du parc naturel régional de Camargue à l'ouest, de la Méditerranée au sud, ce qui témoigne du caractère contrasté de la région.

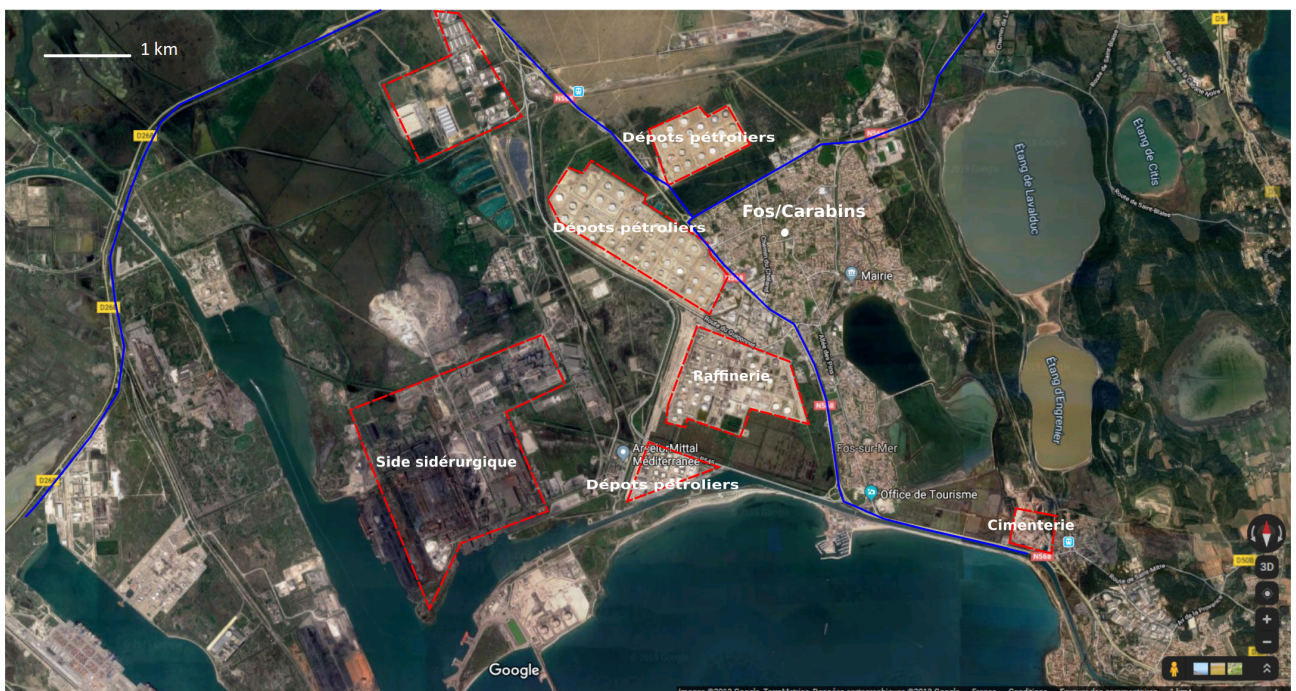


Figure 2.1 – Carte géographique précisant la localisation du site Fos-Carabins et ZIP de Fos, Google Earth (c)

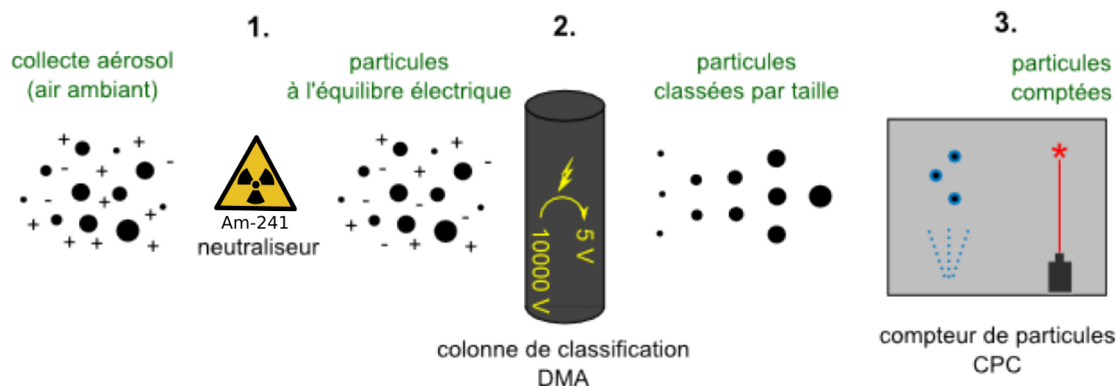
2.2 Moyens instrumentaux mobilisés

Les appareils mis en place lors de ce programme de mesure permettent d'effectuer un suivi en temps réel et de collecter des données, à fine résolution temporelle, des caractéristiques physico-chimiques de l'air. Afin de compléter les données enregistrées par ces appareils, la station Fos-Carabins dispose également de l'enregistrement de données météorologiques de vent, au moyen d'un capteur ultrasonique à deux dimensions d'un capteur température, pluviométrie et pression WMT 530 (Vaisala, Finlande) avec un pas de temps d'acquisition de 1 min.

1) Mesure de la taille et du nombre des particules (SMPS)

Suite à la campagne Camescop conduite par l'Institut Ecocitoyen en 2011, il est apparu que la ville de Fos-sur-Mer et ses environs étaient soumis à une qualité de l'air fortement impactée par les émissions industrielles locales, exposant la zone à des niveaux élevés de particules ultrafines, difficiles à mesurer par les techniques classiques employées par les AASQA. Dès 2012, l'Institut Écocitoyen s'est, par conséquent, doté d'un instrument de mesure du nombre et de la taille de particules, Scanning Mobility Particle Sizer ; granulomètre à particules par mobilité électrique (SMPS).

La mesure du nombre et de la taille des particules est assurée par un compteur de particules à condensation (CPC) et d'un analyseur différentiel par mobilité électrique (DMA) qui permet de séparer les particules en 44 classes de taille allant de $0.01 \mu\text{m}$ à $1 \mu\text{m}$. Une source d'Am-241 est utilisée comme chargeur bipolaire, afin d'obtenir une distribution en charge stable et de placer les particules à l'équilibre de Boltzmann avant leur séparation en fonction de la taille. L'ensemble forme le système dit SMPS Fig. 2.2.



1. L'air collecté est d'abord placé à l'équilibre de Boltzmann (équilibre des charges électriques), pour s'assurer la classification par taille de toutes les particules dans des conditions contrôlées.
2. Les particules sont classées en fonction de leur taille par le principe de mobilité électrique. Chargées électriquement, la tension appliquée dans la colonne DMA permet de ne laisser passer que les particules d'une certaine taille. Par exemple, pour une tension de 10 000 V, seules les particules entre 900 et 1093 nm peuvent traverser la colonne, alors qu'à 5 V seules les plus fines sont susceptibles de le faire (10,3 à 11,1 nm).
3. Pour chaque classe de taille l'une après l'autre, les particules sont vaporisées de butanol afin de les grossir et permettre leur détection par laser. L'application de facteurs correctifs permet ensuite au logiciel de recalculer le nombre de particules pour chacune des classes de tailles.

Figure 2.2 – Schéma du principe de fonctionnement d'un SMPS

L'acquisition des données se fait avec une résolution temporelle de 7 minutes à partir de février 2017 jusqu'à décembre 2018 grâce au logiciel d'acquisition GRIMM. Ce système est associé à un analyseur en continu et en temps réel de la composition chimique des aérosols ACSM détaillée ci-après.

2) Caractérisation de la composition chimique des particules (ACSM)

L'analyseur en temps réel de la composition chimique des aérosols dans l'air ambiant (Time-of-flight Aerosol Chemical Speciation Monitor-ACSM) est un spectromètre de masse aérosol qui a été développé afin de mesurer en continu les composants chimiques majeurs des particules submicroniques ($< 1 \mu\text{m}$) non-réfractaires (NR- PM_{10}) pour des activités de monitoring sur le long terme.

Un schéma du principe de fonctionnement de l'ACSM est donné ci-après Fig. 2.3. Les aérosols sont échantillonnés à 3 L/min jusqu'à l'instrument, puis sous-échantillonné au niveau de l'injection à $1.4 \text{ cm}^3/\text{min}$, débit fixé par un orifice critique d'entrée de $100 \mu\text{m}$. Le flux de particules est ensuite focalisé par un système de lentilles aérodynamiques et vient s'impacter sur un cylindre en tungstène chauffé à $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Les particules non réfractaires sont alors immédiatement vaporisées, puis ionisées par impact électronique à 70 eV via un filament en tungstène. Les fragments obtenus sont finalement séparés en fonction de leur ratio masse sur charge (m/Q) dans le détecteur temps de vol pour obtenir des spectres de masse jusqu'à 220 unités de masse atomique (amu). Ces spectres de masse sont ensuite utilisés pour remonter aux concentrations atmosphériques des espèces chimiques grâce à une table de fragmentation.

Measure real-time, non-refractory aerosol particle mass and chemical composition.

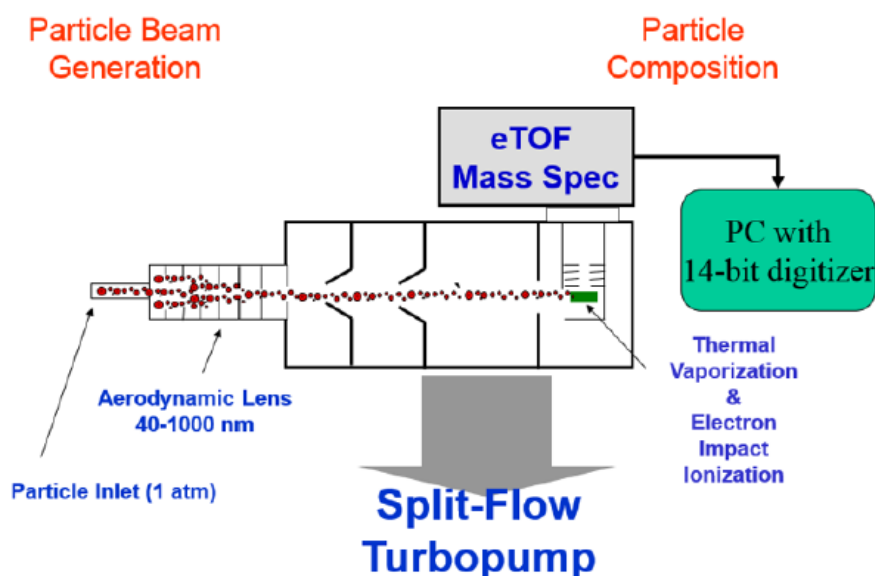


Figure 2.3 – Schéma du principe de fonctionnement d'un ACSM

Les données sont acquises avec un pas de temps de 7 minutes. Les périodes d'acquisition se sont déroulées du 6 février au 27 avril et du 14 octobre au 31 décembre en

2017 et du 1 janvier au 21 avril et du 19 septembre au 31 décembre 2018. Des problèmes instrumentaux ont empêchés l'acquisition des données pour la saison d'été pour ces deux années. Les données acquises sont stockées automatiquement sur un serveur. Un traitement post-acquisition des données doit être réalisé et sera détaillé dans la partie suivante. L'export des données et les premières calibrations sont réalisées avec le logiciel Igor-Pro qui est un logiciel d'analyse de données scientifiques. Une fois l'ensemble des données calibrées, le traitement des données est réalisé sur R.

3) Calibrations et corrections appliquées aux données obtenues avec l'ACSM

Comme vu précédemment l'ACSM calcule la concentration en masse de la composition de l'aérosol. Cette masse dépend de l'efficacité de collection des particules (CE) et de l'efficacité d'ionisation relative (RIE) [20]. Ces deux paramètres ont du être investigués pour obtenir une calibration des données optimales.

a) Calibration du paramètre RIE SO₄

Le LCSQA, à défaut de méthode estimée comme fiable, préconise aux utilisateurs d'ACSM de paramétrer la valeur du RIE SO₄ par défaut égale à 1.2. Des études précédentes menées par l'INERIS en 2017 ont démontré la fiabilité d'une valeur du RIE égale à 1.6. De plus, une valeur de RIE SO₄ est fournie après chaque intervention de maintenance du fournisseur qui est égale à 1.002 pour 2018. Des comparaisons post-étalonnage des mesures ont été réalisées avec comme valeur de RIE SO₄ égale à 1.2, 1.6 et 1.002 sur une période hivernale, une période printanière et une période automnale en 2018.

La méthode permettant d'estimer la validité des RIE NH₄ et SO₄ consiste à vérifier que les concentrations d'ammonium mesurées par l'instrument sont proches des concentrations "d'ammonium prédites". Celles-ci sont déterminées à l'aide des mesures de nitrate, de sulfate et de chlore en considérant que, dans l'atmosphère, ces espèces sont très majoritairement associées à l'ammonium sous forme de NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄ et NH₄Cl. Ceci est vrai de manière générale, c'est-à-dire hors présence particulière de particule acide ou de type organo-nitrate.

Ainsi :

$$\text{NH}_4_{\text{prédit}} = 18 * ([\text{NO}_3]/62 + 2[\text{SO}_4]/96 + [\text{Chl}]/35.45)$$

$$\text{NH}_4_{\text{mesuré}} = [\text{NH}_4]$$

Tableau 2.1 – Régression et pente de corrélation entre ammonium prédit et ammonium mesuré

	Mars 2018			Mai 2018			Septembre 2018		
	05/03-12/03			12/04-18/04			19/09-25/09		
	b	a	r ²	b	a	r ²	b	a	r ²
RIE SO ₄ = 1.6	0.70	0.15	0.34	0.82	0.13	0.39	1	(-0.02)	0.94
RIE SO ₄ = 1.2	0.58	0.18	0.26	0.67	0.13	0.38	0.73	0	0.94
RIE SO ₄ = 1.002	0.39	0.24	0.28	0.48	0.14	0.38	0.61	0.03	0.95

À l'issue de ces tests sur la calibration du RIE SO_4 , Tab. 2.1, la pente de corrélation est, pour chaque période la plus proche de 1,0 dans le cas du RIE SO_4 , égale à 1,6, ce qui nous conforte dans son utilisation pour la calibration.

b) Correction de l'effet des grandes fractions d'Ammonium et de Nitrate

La concentration en masse est par défaut calculée par l'ACSM avec un $CE = 0.5$. Cependant, il a été démontré que, selon le contenu en nitrate de l'aérosol, celui-ci doit être corrigé en post-acquisition [11]. Le contenu en nitrate de l'aérosol est caractérisé par la fraction en masse de l'ammonium nitrate (ANMF) suivant :

$$ANMF = \frac{80/62 * NO_3}{NH_4 + SO_4 + NO_3 + Chl + Org}$$

À la suite de quoi la valeur de CE ci-après est appliquée à l'ensemble du jeu de données.

$$CE = \max(0.45, 0.0833 + 0.9167 * ANMF)$$

4) Utilisation du modèle source-récepteur

L'utilisation du modèle source récepteur Positiv-Matrix-Factorisation (PMF) sera effectuée en fin et dernière partie de ce stage. Ce modèle s'appuie sur l'analyse statistique de la concentration des polluants mesurés sur le site d'étude récepteur (Fos-Carabins), afin de déduire les principales sources des polluants et d'estimer leurs contributions aux concentrations en particules mesurées sur le site récepteur [2]. Le modèle est basé sur l'équation de résolution de l'équilibre de masse défini comme suit :

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{jk} f_{ki} + e_{ij} \quad (\text{Equation I.1.})$$

Où : x_{ij} est la concentration de l'espèce i dans l'échantillon j , g_{jk} est la contribution de la source p pour l'échantillon j , f_{ki} est la concentration de l'espèce i émise par la source p , et e_{ij} est le résidu (concentration inexpliquée) pour l'espèce i dans l'échantillon j .

Figure 2.4 – Équation de résolution de l'équilibre de masse

Le modèle PMF résout l'équation I.1 en minimisant la "fonction objet" (Q) calculée selon l'équation suivante :

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right)^2 \quad (\text{Equation I.2})$$

Où : s_{ij} est l'incertitude et e_{ij} est le résidu pour la variable (marqueur) i dans l'échantillon j .

Figure 2.5 – Équation de résolution de l'équation I.1

Le modèle PMF requiert comme données d'entrée la matrice des concentrations mesurées sur le site récepteur (Fos-Carabins) et la matrice des incertitudes associées à ces concentrations. Le modèle PMF permet d'obtenir des facteurs (matrice F) et les contributions de ces différents facteurs (matrice G) en se basant sur les corrélations internes

au jeu de données. Avant d'inclure les données, il est important d'observer le ratio signal/bruit (S/N) de chaque variable. Si $S/N < 0.2$ la variable est dite mauvaise et doit être exclue du PMF. Si $0.2 < S/N < 2$ la variable est de type faible et doit être pondérée afin de diminuer son poids sur l'analyse PMF. Si la variable $S/N > 2$ la variable est dite forte.

Un des paramètres de validation des solutions est le rapport $Q/Q(E)$ où $Q(E)$ est la "fonction objet" attendue et Q la "fonction objet calculée". Si par l'ajout d'un facteur supplémentaire, ce rapport diminue, alors ce facteur additionnel explique une part significative des fractions non expliquées par les autres facteurs.

Chapitre 3

Résultats et Discussion

3.1 Polluants principaux et évolution au cours du temps

Dans un premier temps cette campagne informe sur les caractéristiques principales des polluants sur lesquels est effectué un suivi (Nombre de particule, PM_1). Les données sont complétées par celles acquises par les instruments de mesure (SO_2 , PM_{10}) de l'AASQA AtmoSud. Sur ces deux années, il a été observé une diminution des concentrations pour l'ensemble des polluants Tab 3.1 ; 3.2. Ces valeurs indiquent qu'elles n'ont jamais dépassé les seuils réglementaires des moyennes annuelles en ce qui concerne PM_{10} et SO_2 . La moyenne du nombre de particules est légèrement supérieur à celle observée sur d'autres sites en proximité industrielle comme à Mourenx (située les Pyrénées-Atlantiques en région Nouvelle-Aquitaine) où sont observées des moyennes annuelles aux alentours de 4100 [8]. La moyenne des concentrations annuelles en PM_1 en 2017 et 2018 est similaire à celle dans la vallée du Pô ($14.2 \mu\text{g m}^{-3}$) avec toute fois des maximums plus élevés sur le site de Fos-Carabins.

Tableau 3.1 – Statistiques des concentrations en 2017 (SO_2 & PM_{10} données AtmoSud)

	SO_2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PM_{10} $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PM_1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Nt
moyenne	5.6	22	14.5	5639
mé- diane	1	19	8.1	4551
25perc	0	12	4.1	2824
max	454	432	244.1	137656

Tableau 3.2 – Statistiques des concentrations en 2018 (SO_2 & PM_{10} données AtmoSud)

	SO_2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PM_{10} $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PM_1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Nt
moyenne	1.3	17.6	10.4	4600
mé- diane	0	15	7.1	3618
25perc	0	9	3.5	2435
max	274	162	209.4	194017

Grâce à la figure 3.1, on peut observer les évolutions temporelles des polluants mesurés pendant l'année. Ce graphique prend en compte des concentrations normalisées (par rapport à la moyenne) pour donner la forme du profil des évolutions malgré des échelles différentes.

Premièrement sur l'évolution horaire au cours de la semaine on peut observer que le SO_2 évolue de manière significative les dimanches et lundis en 2017 et les samedis et dimanches en 2018. Les PM_{10} , les NR-PM_1 et le nombre de particules (Nt) enregistrés des concentrations plus élevées en semaine les mercredis, les jeudis et les vendredis sur les deux années. En moyenne horaire les concentrations en SO_2 sont plus fortes en journée avec un pic entre 10 heures et 13 heures, qui correspond au moment où s'établit la brise de mer sur la zone de Fos-sur-Mer. Créant une situation où les polluants s'accumulent au niveau de la ville de Fos-sur-Mer. Les NR-PM_1 connaissent un pic de concentration aux environs de 8 heures et un second entre 18 et 21 heures, un minimum durant l'après-midi. Le pic de NR-PM_1 entre 18 et 21 heures s'explique principalement par la combustion de bois (période essentiellement hivernale sur la masse des PM_1) mais également par les émissions trafics aux heures de pointe de la fin de journée. Les PM_{10} et le nombre de particules connaissent une augmentation à partir de 5 heures, une stabilisation au cours de la journée et une diminution des concentrations à partir de 19 heures.

Les concentrations en SO_2 sont plus importantes durant les mois de printemps et en été. Le nombre de particules est plus élevé en hiver et durant le mois mai en 2017 et d'avril en 2018. Les mois où les concentrations en PM_{10} sont les plus faibles correspondent aux mois de transition météorologique, périodes présentant une plus forte instabilité et donc une meilleure dilution des polluants dans l'atmosphère.

On s'intéresse ci-après à la proportion des NR-PM_1 parmi les PM_{10} . On observe Fig. 3.2, qu'au minimum les NR-PM_1 représentent 7.8 % des PM_{10} pour le mois de Janvier 2017. En moyenne sur les deux années, les NR-PM_1 représentent plus d'un tiers des PM_{10} . La proportion des NR-PM_1 semble présenter une saisonnalité avec un niveau plus haut durant les mois d'octobre, novembre et décembre. Des niveaux plus élevés sont attendus durant les mois les plus froids dûs à la combinaison des brûlages de biomasse et à la basse hauteur de la couche limite. On observe, par ailleurs, sur ce graphique que les maximums de concentrations en PM_{10} ne correspondent pas avec le maximum du nombre de particules, s'expliquant par le fait que le SMPS compte pour une gamme d'aérosol allant de $0.01 \mu\text{m}$ à $1 \mu\text{m}$. Si l'aérosol est composé d'une grande proportion de particules ultrafines cela entraîne un pic du nombre de particules qui ne s'observe donc pas avec la concentration de PM_{10} . Les PM_1 représentant une part significative de la pollution particulaire, il est donc intéressant de connaître les fractions chimiques qui la composent, ce qui va être développé dans la partie suivante.

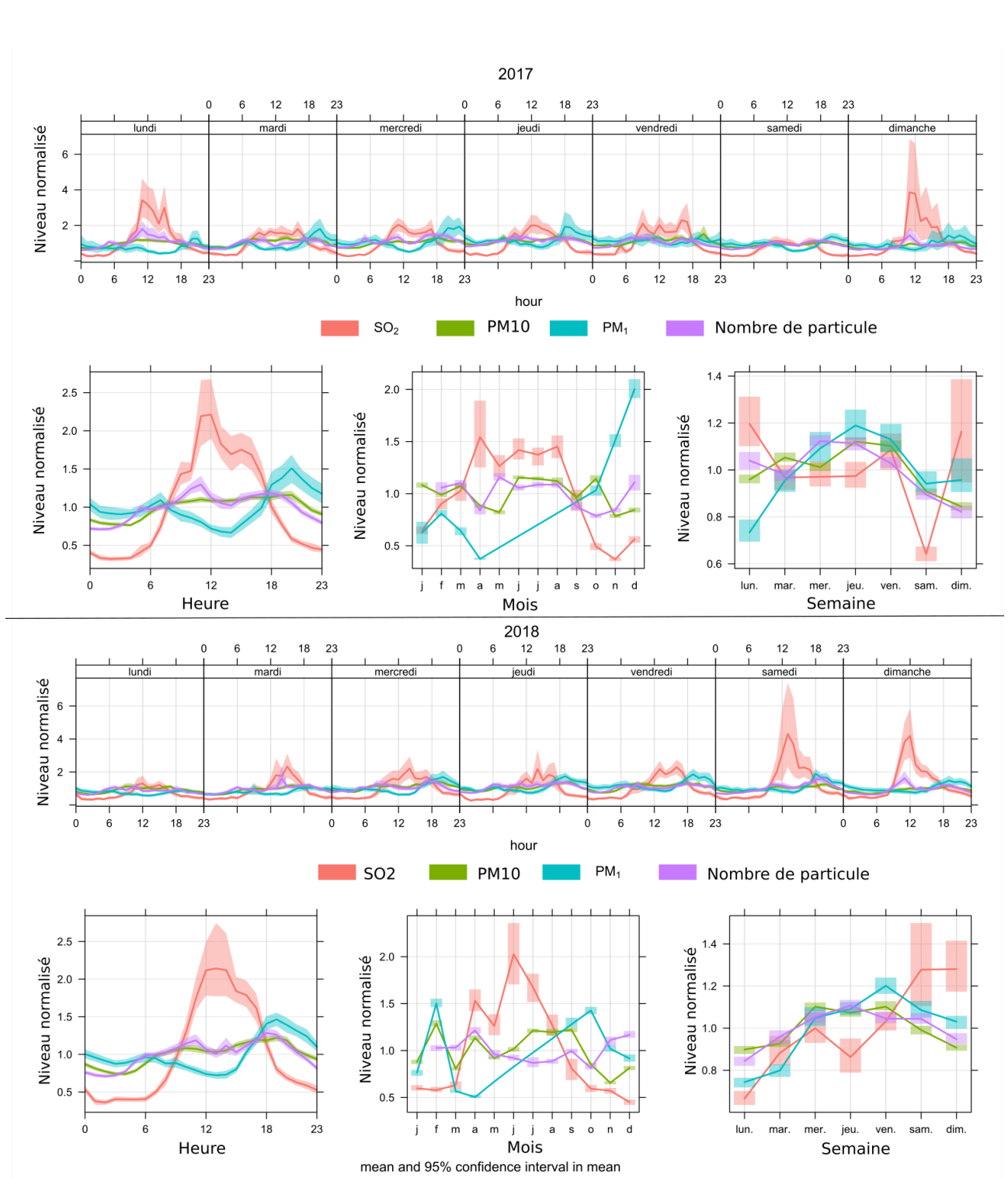


Figure 3.1 – Variations temporelles des différents polluants durant l'année 2017 et 2018 ; Données SO_2 et PM_{10} AtmoSud

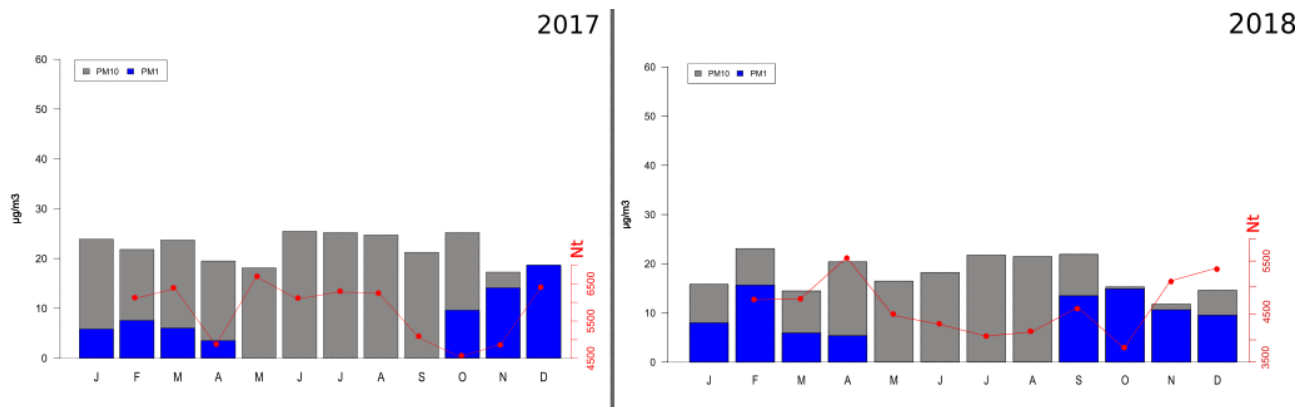


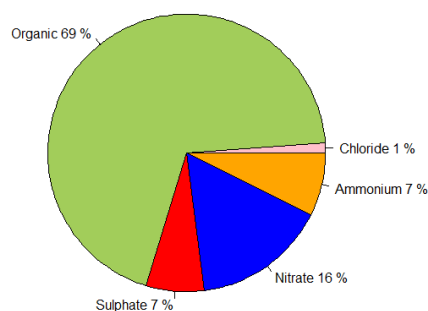
Figure 3.2 – Proportion des PM_1 par rapport aux PM_{10} et évolution du nombre de particule (N_t)

3.2 Nature des NR-PM₁

Pour rappel, nous considérons dans cette étude la fraction non-réfractaire des PM₁. Une étude menée lors de la campagne CAMESCOP par l'IECP en 2014 montre que la partie réfractaire (EC, métaux) compte en moyenne pour 18% des PM₁.

Grâce à la Figure. 3.3, qui représente le diagramme en camembert de la composition des NR-PM₁, on constate que celle-ci reste quasiment constante sur les deux années 2017 et 2018. La matière organique représente 69% en 2017 et 71% en 2018, les nitrates 16% en 2017 et 13% en 2018, les sulfates 7% en 2017 contre 8% en 2018, l'ammonium 7% en 2017 et 8% en 2018, les chlorides représentent 1%. Ces valeurs sont similaires à celles enregistrées dans la vallée du Pô en Italie qui fait partie des zones les plus polluées en Europe. En moyenne en hiver la fraction organique représente 69%, le nitrate 20%, le sulfate 5%, l'ammonium 6%, les chlorures 1% [3]. La prédominance de la fraction organique est typique des sites sous influence anthropique, la part significative de nitrate reflète l'influence des activités anthropiques dans la régions [17].

Composition en moyenne annuelle de l'aérosol en 2017



Composition en moyenne annuelle de l'aérosol en 2018

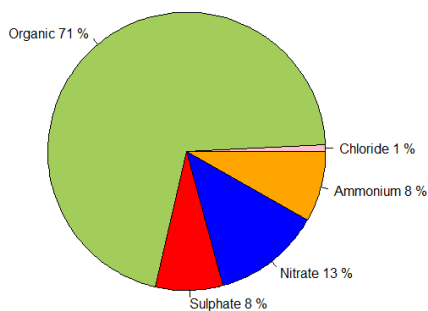


Figure 3.3 – *Composition en moyenne annuelle de l'aérosol*

En moyenne mensuelle (Fig. 3.4), les données témoignent de l'augmentation de la part de sulfate au sein des NR-PM₁ durant les mois les plus chauds (octobre 2017, et septembre-octobre 2018). Le sulfate témoigne de la pollution industrielle et des émissions liées au trafic maritime, la pollution aux sulfates pouvant être accentuée par une photochimie et au taux de précipitations faibles, [16]. La part de nitrate augmente durant les mois les plus froids (novembre, décembre 2017 et décembre-février 2018) de part l'accroissement du brûlage de biomasse. De plus, le froid favorise sa séparation en phase condensée. La contribution de l'ammonium et de l'organique reste relativement constante.

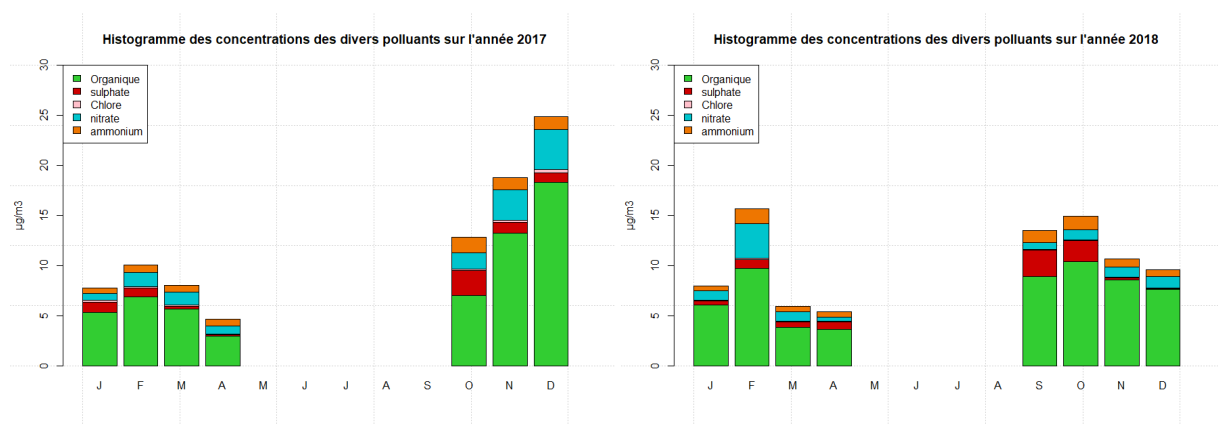


Figure 3.4 – Variation temporelle des différents polluants durant l'année 2017 et 2018

Maintenant, un focus est fait sur les variations hebdomadaires et les variations au cours de la journée (Fig.3.5), où les contributions sont normalisées à la moyenne. On peut voir que l'évolution des concentrations au cours de la semaine est la même pour chacun des polluants, de plus elle ne reflète pas le trafic routier en milieu urbain. Les niveaux de NR-PM₁ sont caractérisés par des concentrations plus élevées durant la nuit qu'en journée, dû à la basse hauteur de la couche limite et aux brûlages de biomasse ainsi qu'aux plus faibles températures qui favorisent la séparation des inorganiques semi-volatiles (principalement l'ammonium et le nitrate) ainsi que les matériaux organiques dans la phase condensée, ce qui a une forte incidence sur la masse des particules à l'échelle annuelle. L'augmentation significative du nitrate entre 19h et 22h est caractéristique de la combustion de biomasse pour le chauffage. L'augmentation du sulfate, aux environs de midi, peut être due à une production locale aussi accentuée par la photochimie. Une autre hypothèse est que les caractéristiques météorologiques favorisent la contribution des particules âgées. Malgré la faible contribution du chlore, il est à noter que sa contribution augmente surtout durant la nuit, en raison de sa présumable nature semi-volatile.

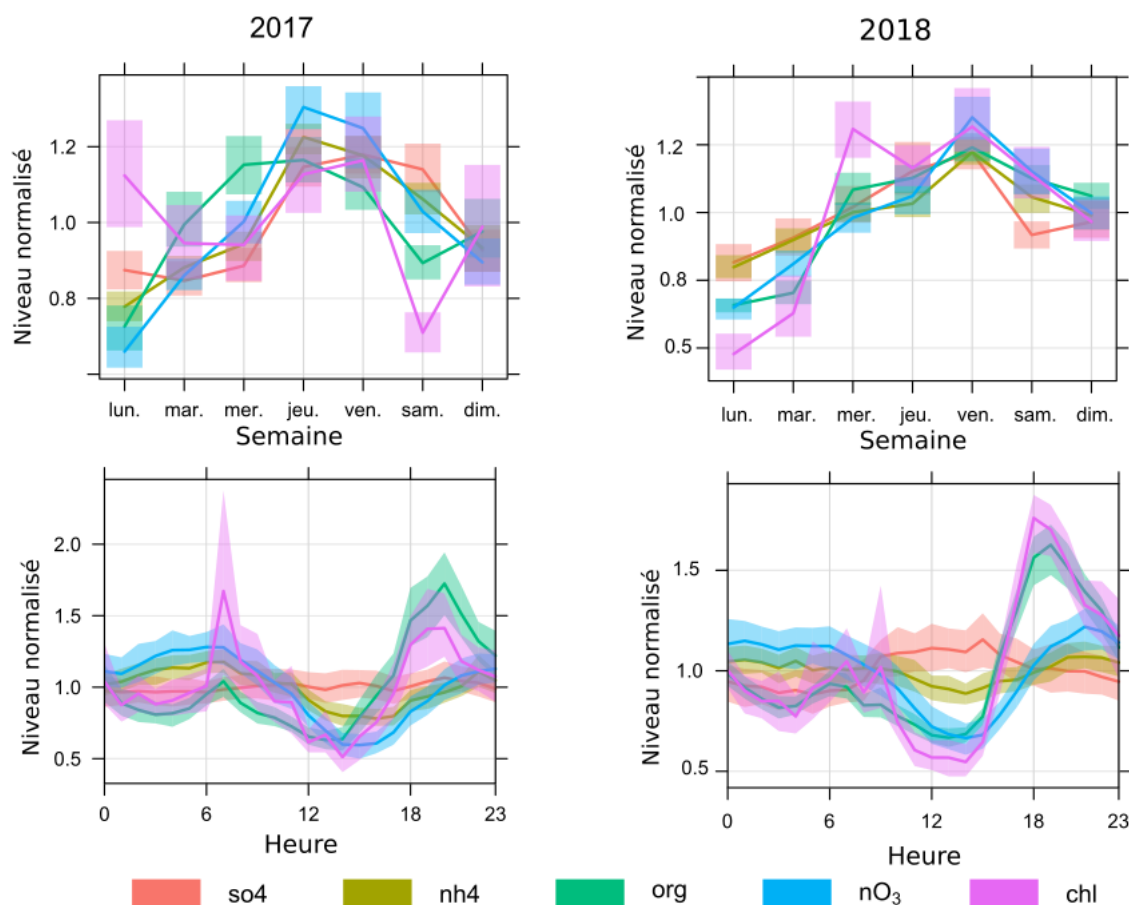


Figure 3.5 – Variation de la composition de l'aérosol au cours de la journée et de la semaine

3.3 Relation avec la météo et les principaux régimes de vent

Les figures suivantes (Fig. 3.6), présentent la répartition de différents polluants par rapport au régime de vent associé et son intensité. Celles-ci nous permettent de déterminer l'origine de certaines pollutions. Le SO_2 , possède une influence sud/ouest lors de faibles intensités de vent (entre 2 et 4 m/s). Rappelons que le SO_2 est un polluant caractéristique des émissions industrielles, et que cette influence corrèle donc bien avec la localisation du site sidérurgique d'Arcelor-Mital. Les PM_{10} possèdent une influence de sud/sud-ouest, lorsque l'intensité du vent se situe entre 2 et 6 m/s. Une influence nord/nord-ouest est aussi remarquable lorsque l'intensité du vent est située entre 6 et 8 m/s. Celle-ci peut être due à l'envol de poussières provenant de la plaine du Crau lors des jours de mistral. Le nombre de particules est plus important lorsque le vent est de secteur sud-ouest pour de faibles intensités de vent entre 2 et 4 m/s et de secteur sud-est lorsque le vent souffle avec une intensité de 6 m/s. Le nombre de particules et leur provenance témoignent là aussi de l'origine industrielle des particules, en correspondance avec le SO_2 . En ce qui concerne les NR- PM_1 et donc, tout d'abord les matières organiques, l'influence est locale lors d'intensité de vent nulle, ainsi que d'influence nord et est. Les nitrates proviennent principalement du nord, pour des vents faibles comme forts, indiquant plusieurs sources possibles. Une influence régionale hivernale liée à la combustion de bois et une influence locale nocturne visible Fig. 3.5. Les sulfates ont une provenance sud-sud/est pour des intensités de vent

entre 6 et 8 m/s. Le sulfate pourrait correspondre à du dioxyde de soufre venant de Lavéra, oxydé pendant son trajet et son temps de résidence dans l'atmosphère .

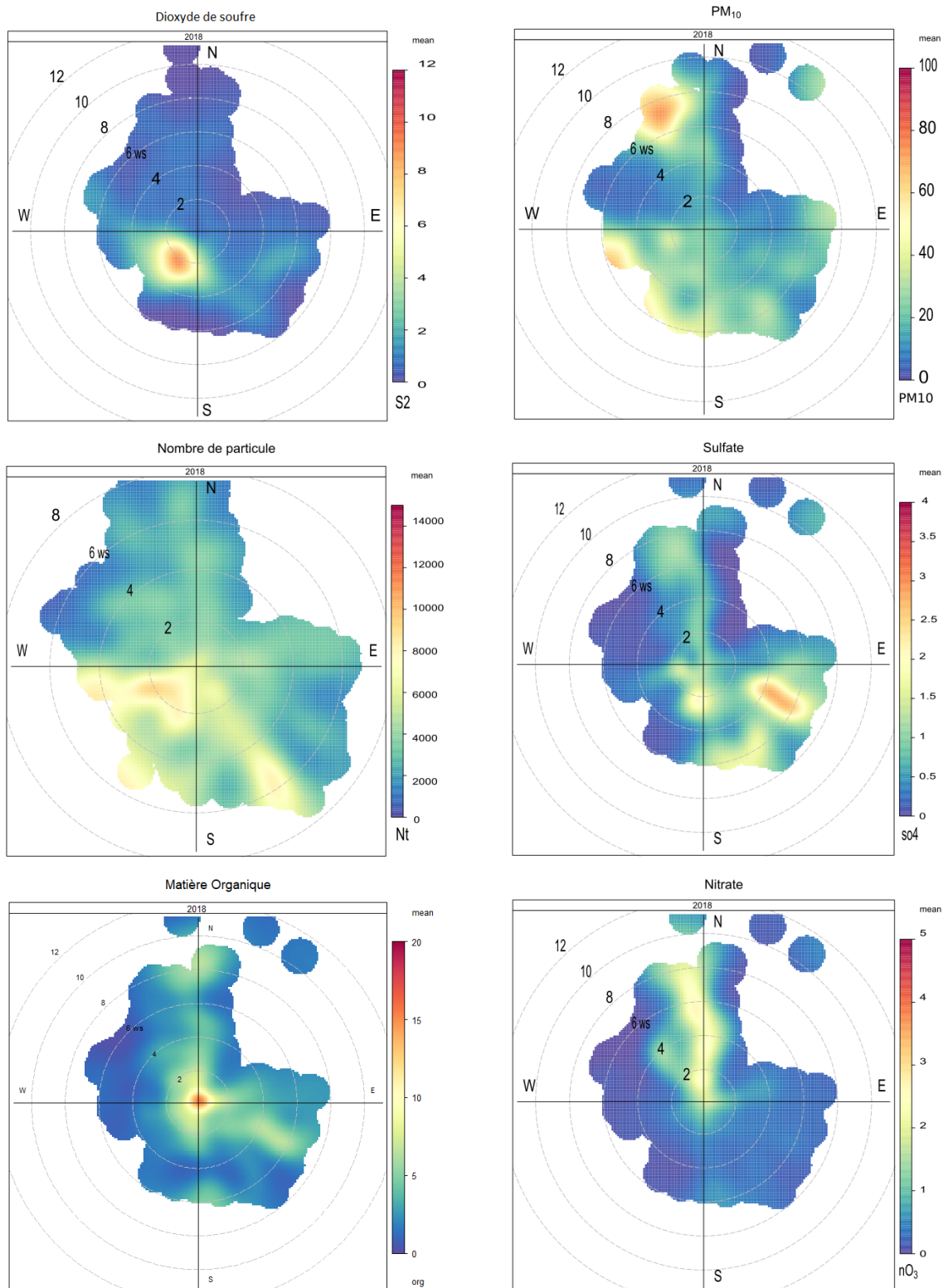


Figure 3.6 – Moyenne des concentrations des polluants (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en fonction de la direction du vent

3.4 Résultat modèle source récepteur

Les solutions PMF contiennent entre 3 et 6 facteurs qui ont été examinés avec les critères dans la partie 2.2.4. et dans le guide d'utilisation de modèle PMF. Six facteurs ont été sélectionnés car ils décrivaient au mieux les données et leurs caractéristiques physiques. Les facteurs peuvent être classés en deux groupes, au sein de la fraction submicronique organique des NR-PM1 (OA), les sources primaires et les sources secondaires des OA. Ils ont été identifiés par analyse des spectres de masse (Fig. 3.7 et Fig. 3.8) et par comparaison de nos résultats avec des travaux utilisant le modèle PMF. On traitera le cas de deux périodes, la première période sur laquelle a été utilisé le modèle PMF est du 5 au 30 janvier 2018 et la seconde période est du 23 septembre au 23 octobre.

1) Profil des spectres de masse

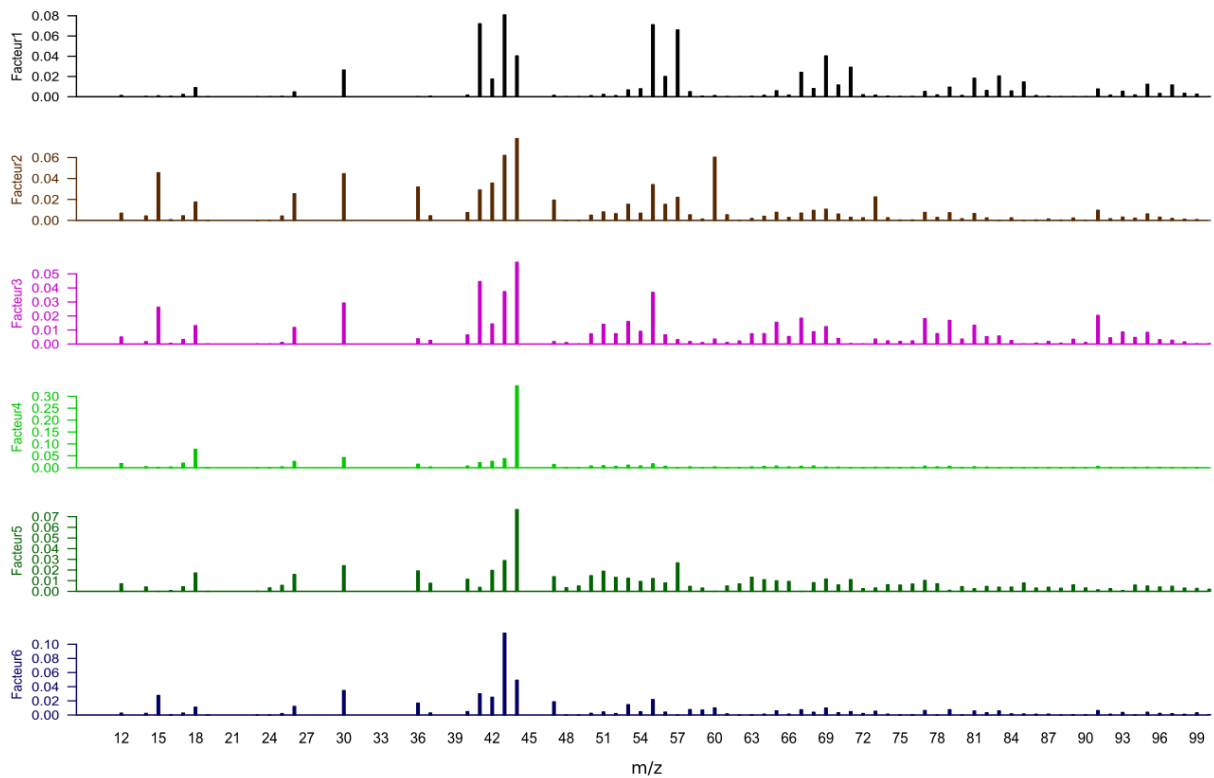


Figure 3.7 – Spectre de masse de chaque facteur sur la période du 5 au 30 janvier 2018

Le facteur 1, correspond au facteur HOA (hydrocarbon-like OA) en ce qui concerne la première période. Il a été identifié dans de nombreuses études comme étant généralement omniprésent dans la fraction de OA. Il est dérivé de source primaire, généré durant la combustion de fuel fossile [14]. Le facteur HOA est en lien avec plusieurs autres sources primaires comme le CO, les NOx ainsi que le benzène, de plus, des pics significatifs sont attendus pour m/z 55 et 57. Dans le cas de la deuxième période le facteur HOA est représenté par le facteur 2 Fig. 3.8

Le facteur 2 (Fig. 3.7), correspond au facteur BBOA (biomass burning OA). Il possède un signal significatif à m/z 60 et 73 et se trouve associé à des sucres anhydres tel que le levoglucosan émis lors de la combustion de biomasse [15]. le facteur BBOA n'est pas représenté pour la seconde période, cela s'expliquant par la clémence météorologique à

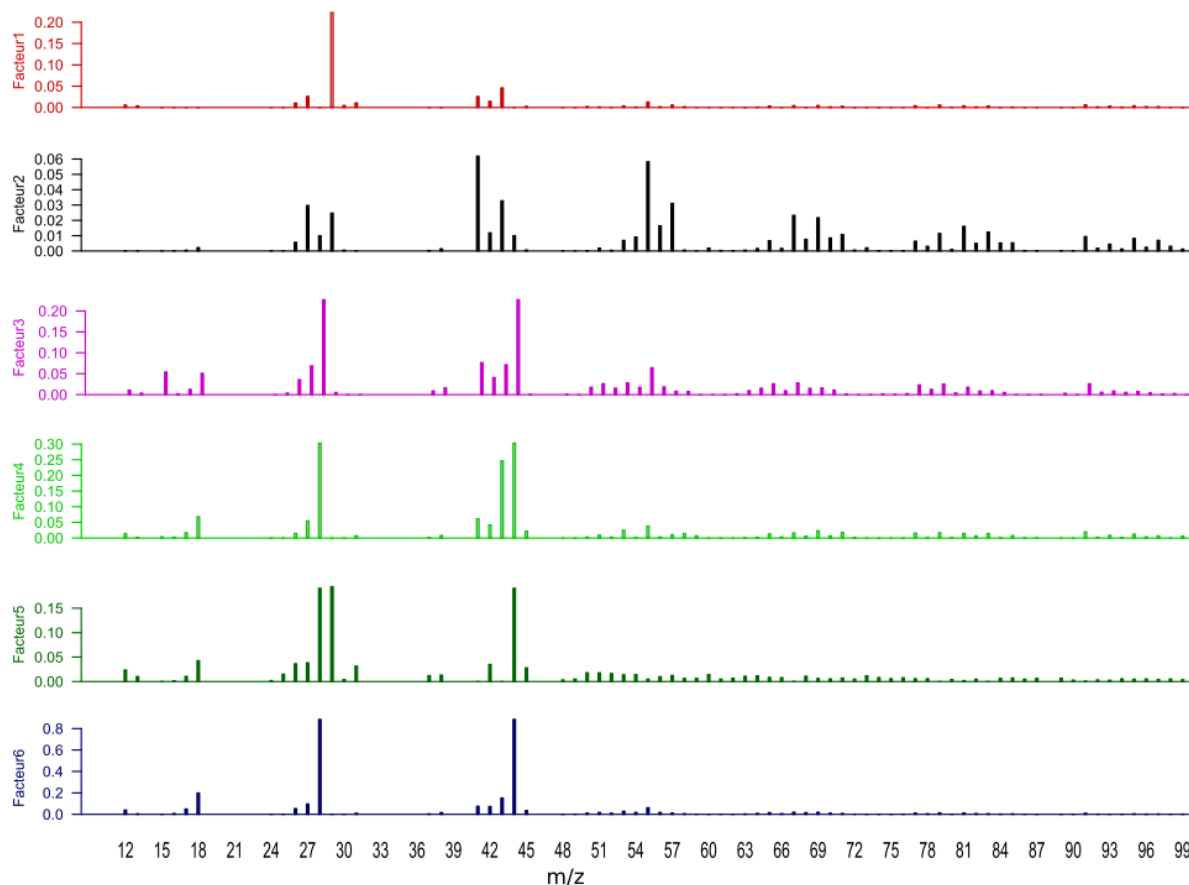


Figure 3.8 – *Spectre de masse de chaque facteur sur la période du 23 septembre au 23 octobre 2018*

cette période dans cette région, impliquant peu de chauffage domestique.

Le facteur 3 (Fig. 3.7), correspond au facteur 91Fac qui est associé au spectre contenant l'ion caractéristique m/z 91. Le facteur 91Fac a été récemment observé dans les zones sous influence des isoprènes [9], sa source restant encore inconnue. Durant la seconde période il est aussi représenté par le facteur 3 (Fig. 3.8).

Dans le cas des deux périodes, le facteur OOA est différencié en deux sous-facteurs. Le facteur LV-OOA, correspondant au facteur 4, possédant un signal m/z 44 le plus fort et correspond à la part de OOA plus âgée (low-volatil). Le facteur 5 correspond donc au facteur SV-OOA, un signal significatif pour m/z 44 et 43. Le signal à m/z 44 a été observé comme étant originaire de la fragmentation des acides-carboxyliques dans le spectromètre de masse, qui implique un pic significatif pour ion CO_2^+ . Le signal à m/z 43 dérive plutôt de la fragmentation des chaînes hydrocarbonées qui forment C_3H_7^+ et $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ [14].

Le facteur 6 (Fig 3.7 et 3.8) semble correspondre au facteur IEPOX-OA (isoprène epoxydiols), par comparaison avec les spectres issus de la littérature [15]. Il a été identifié par l'ion caractéristique m/z 82. Il serait un produit prédominant de l'oxydation des isoprènes [4].

2) Contribution à la concentration des NR-PM₁

Les autres points pour investiguer les sorties du modèle PMF sont les séries temporelles des contributions relatives des sources des OA (Fig 3.9; 3.10). Le facteur le plus représenté est le facteur OOA (facteurs 4 et 5) dans le cas des deux périodes. Le facteur BBOA est visible seulement durant la première période à hauteur de 20% moyenne. Le facteur HOA, caractéristique des émissions primaires, est représenté en moyenne à 16% durant la première période et moins durant la seconde (moyenne de 11%). Le facteur 91Fac contribue à 14% des OA en moyenne sur la première période et augmente légèrement sur la seconde (17%). Le facteur IEPOX-OA s'élève de la première à la seconde période en passant de 16 à 21% de contribution relative aux OA.

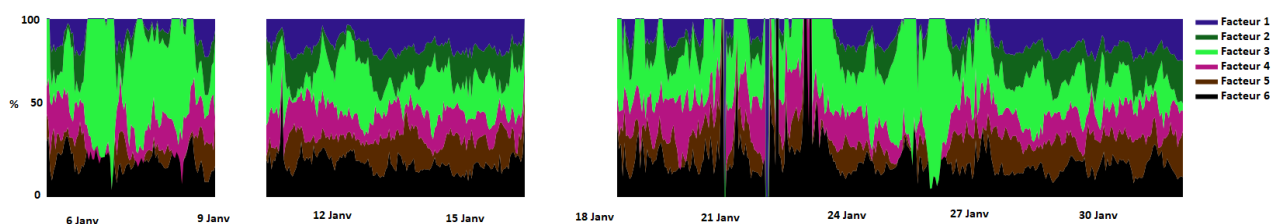


Figure 3.9 – Contribution de chaque facteur à l'OA (NR-PM₁) sur la période du 5 au 30 janvier 2018

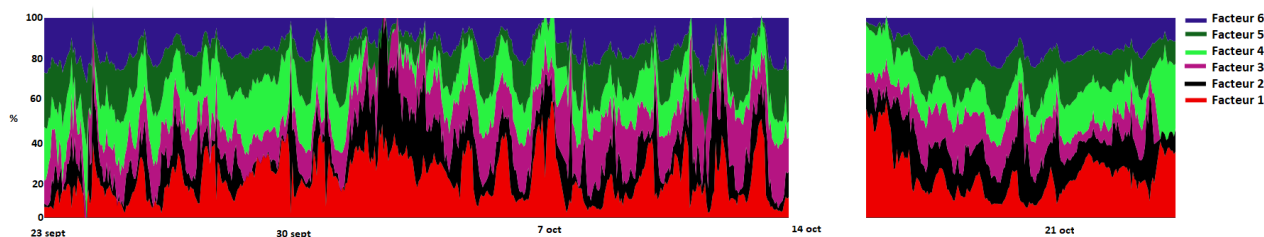


Figure 3.10 – Contribution de chaque facteur à l'OA (NR-PM₁) sur la période du 23 septembre au 23 octobre 2018

3) Intercomparaison des données

Pour appuyer nos hypothèses, on trace l'évolution de certains facteurs avec les types de pollutions qui lui sont caractéristiques. Le facteur 2 (Fig. 3.8, deuxième période) correspond au facteur HOA, caractéristique de la combustion de pétrole. On observe qu'il suit l'évolution normalisée à la moyenne des PM_{10} ainsi que celle du nombre de particules (Nt), soit un pic vers 5-6h du matin et 18h le soir. De plus, pour le facteur 1 (Fig. 3.8) observé sur la deuxième période et resté non identifié jusqu'alors, on observe qu'il est le seul facteur à suivre l'évolution du sulfate et du dioxyde de soufre, ce qui nous pousse à croire à un facteur de type industriel. Un PolarPlot de la contribution ce facteur durant cette période nous indique une provenance sud/sud-est lorsque le vent souffle entre 4 et 6 m/s, donc potentiellement des usines situées sur Martigues (Lavéra).

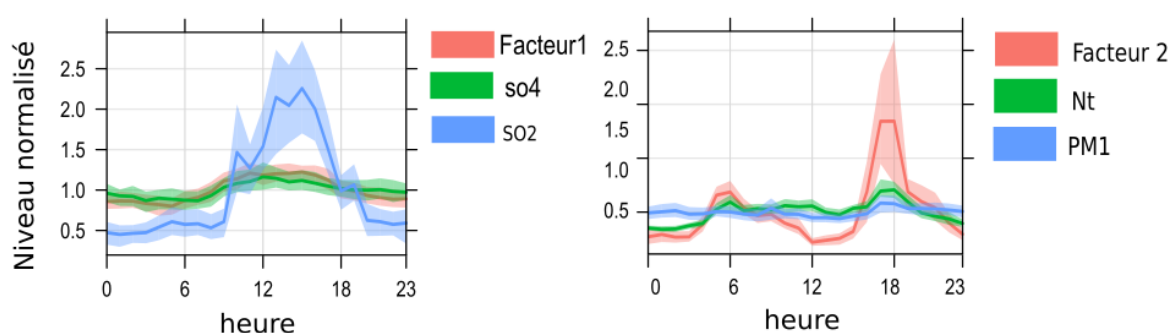


Figure 3.11 – Evolution au cours de la journée de la contribution du Facteur 1 et Facteur 2 ainsi que la concentration de polluants associés

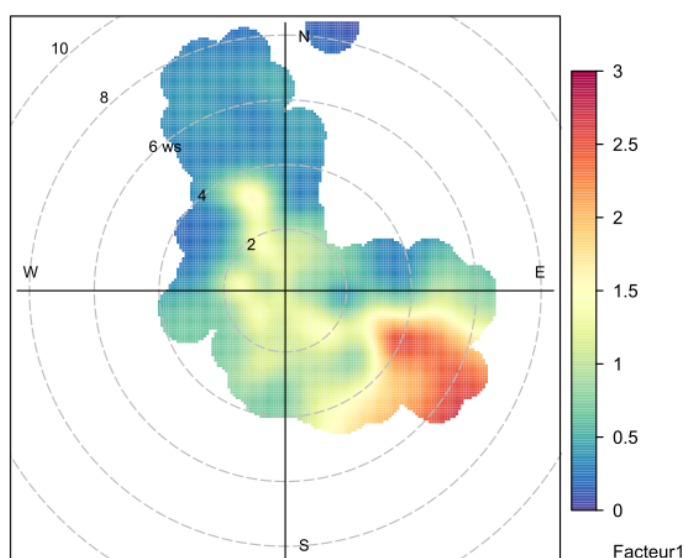


Figure 3.12 – Contribution du facteur 1 en fonction de la direction et vitesse du vent

Ce sont des premières pistes de réflexion mais on devine aisément le potentiel offert par les données acquises ces dernières années à Fos-sur-Mer.

Chapitre 4

Conclusion

4.1 Conclusion générale

L'objectif de ce stage visait à effectuer le traitement et une inter-comparaison de données acquises par les appareils de mesures en continu tel que l'ACSM et le SMPS, de recueillir les caractéristiques physico-chimiques des particules et d'investiguer leurs origines.

Dans un premier temps un travail de mise en place de procédures et d'outils (scripts) a été réalisé pour faciliter l'export des données acquises par l'ACSM, le SMPS et les données météorologiques. Cela a nécessité un travail de calibration des données, dans le cas de l'ACSM, notamment sur le choix du RIE SO₄, la calibration du nombre CE et la correction de l'ANMF.

Dans un second temps, le traitement des données a montré que les concentrations en polluants ont globalement diminué entre 2017 et 2018. Quatre sources principales peuvent être mises en avant dans la zone de Fos-sur-mer : la combustion de biomasse, le trafic routier, les aérosols secondaires et les sources industrielles qui peuvent être distinguées grâce à l'évolution temporelle des différents polluants. La combustion de biomasse est mise en avant par les variations journalières en PM₁ ainsi que du nitrate, avec des pics observés vers 6h du matin et entre 18h et 22h. Le trafic routier est une source qui est mise en avant par les particules ultra-fines ainsi que les PM₁. Les particules ultrafines rentrent aussi dans la source secondaire, ainsi que le sulfate. On observe que la part de sulfate augmente justement durant les mois les plus chauds enregistrés, c'est-à-dire en octobre 2017 et en septembre et octobre 2018. Enfin le SO₂, les sulfates, les PM₁ et le nombre de particules, reflètent aussi de la pollution industrielle. Il a d'ailleurs été observé que sur les deux années de suivi, le SO₂ et le nombre de particule présentent le même profil journalier.

Nous avons pu mettre en avant le fait qu'une partie importante des PM₁₀ est composée de NR-PM₁ (un tiers en moyenne sur 2017 et 2018). La composition des NR-PM₁ obtenue dans cette étude (données acquises sur des mois d'hivers essentiellement) correspond à la moyenne saisonnière hivernale des données acquises dans la vallée du Pô en Italie [3] qui est une des régions les plus polluées en Europe [19]. Par ailleurs, l'influence de la source industrielle sur les niveaux de pollution, s'observe lorsque le vent souffle de secteur sud-ouest (SO₂, sulfates, nombre de particules) avec des vitesses de vent moyennes (2-4 m/s) témoignant de l'influence locale qui correspond à la localisation du site sidérurgique et des raffineries présentes dans la région. Pour le SO₂, une influence sud-est est notable dans le cas de vitesse de vent plus fortes (4 à 6 m/s) et correspond, ici, plus à l'influence

du site industriel de Lavéra.

Dans la dernière partie de ce stage, il a été investigué l'utilisation du modèle source-récepteur dans le but d'identifier avec plus de précision les sources contribuant à la fraction organique des NR-PM₁. Six facteurs ont pu être mis en avant, le facteur HOA, le facteur BBOA, le facteur 91-fac, LV-OOA, SV-OOA, IEPOX-OA. Cette dernière partie conduit à de nombreuses perspectives. Il est envisageable de faire fonctionner le modèle sur des périodes plus grandes, limitées ici par le temps de calcul et les capacités de l'ordinateur. L'ACSM ayant fonctionné tout l'été 2019, cela permettra d'étudier l'évolution des spectres de masse de la saison estivale, absente des données 2017-2018. Enfin, il sera possible de croiser les facteurs ou certains ions caractéristiques avec les données des autres polluants et la météorologie, ce qui permettra d'affiner les sources présentes dans la région et de mieux comprendre et appréhender les épisodes de pollution de l'air.

4.2 Conclusion personnelle

Tout d'abord, ce stage m'a permis d'accroître mes connaissances dans le domaine de la pollution atmosphérique, de la physique et la chimie des particules et plus globalement dans le domaine de la qualité de l'air et des réglementations nationales. Ce stage m'a formé à l'utilisation des logiciels d'acquisitions de données (Grimm, Igor) et au langage informatique R pour la rédaction des scripts, l'utilisation de modèle source-récepteur (PMF) et au langage et système de composition de documents Latex (avec lequel j'ai réalisé ce rapport). J'ai travaillé aussi sur l'organisation de mon travail, des documents, des fichiers et des scripts créés et utilisés pour faciliter leur exploitation par un tiers, qui est un point essentiel du travail en équipe. Par ailleurs, j'ai aussi eu la responsabilité du suivi des petites maintenances et étalonnages des appareils de mesure. De plus, j'ai eu l'opportunité d'aborder le monde professionnel en relation avec les associations chargées d'études environnementales, d'échanger avec les différents membres qui composent l'équipe de l'association et de discuter avec eux des travaux réalisés au sein de l'Institut, de rencontrer des collaborateurs tels que AtmoSud, d'assister à l'assemblée générale de l'association, où les équipes présentent les études réalisées au cours de l'année ainsi que le bilan financier aux membres de l'association, aux citoyens volontaires et aux élus de la ville et de la métropole. Ce stage m'a apporté des compétences et des connaissances qui m'ont permises de trouver un travail dès la rentrée 2019 dans une association agréée de surveillance de la qualité de l'air basée à Lyon. Cela est donc pour moi une très bonne expérience qui vient clôturer mes années d'études supérieures.

Bibliographie

- [1] AtmoSud. Statistiques 2017 : bilan des données par polluant et station de mesures, 2017.
- [2] C. A. Belis, F. Karagulian, B. R. Larsen, and P. K. Hopke. Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmospheric Environment*, 69:94–108, April 2013.
- [3] Michael Bressi, Fabrizia Cavalli, Claudio A. Belis, Jean-Philippe Putaud, Roman Fröhlich, Sebastiao Martins dos Santos, Ettore Petralia, André S. H. Prévôt, Massimo Berico, Antonella Malaguti, and Francesco Canonaco. Variations in the chemical composition of the submicron aerosol and in the sources of the organic fraction at a regional background site of the PoValley (Italy). *Atmos. Chem. Phys.*, 16(20):12875–12896, October 2016.
- [4] Sri Hapsari Budisulistiorini, Manjula R. Canagaratna, Philip L. Croteau, Wendy J. Marth, Karsten Baumann, Eric S. Edgerton, Stephanie L. Shaw, Eladio M. Knipping, Douglas R. Worsnop, John T. Jayne, Avram Gold, and Jason D. Surratt. Real-Time Continuous Characterization of Secondary Organic Aerosol Derived from Isoprene Epoxydiols in Downtown Atlanta, Georgia, Using the Aerodyne Aerosol Chemical Speciation Monitor. *Environ. Sci. Technol.*, 47(11):5686–5694, June 2013.
- [5] BURGEAP. Evaluation des risques sanitaires de la zone industrielle de Fos-sur-Mer. ERS/Z, SPPI, 2008.
- [6] Julien Dron and Philippe Chamaret. Campagne de Mesures Atmosphériques des Composés Organiques Volatils et des Particules. Technical report, 2014.
- [7] Sylvaine Goix, Julien Dron, Marine Periot, and Khaled Douib. Etude d'imprégnation de la population aux polluants atmosphériques de la zone industrialo-portuaire de Fos-sur-Mer. Technical report, 2018.
- [8] Pierre-Yves Guernion, Olivier LE Bihan, and Patrick Bourquin. Mesures exploratoires de PUF (Particules Ultra-Fines) en Aquitaine. page 55, 2015.
- [9] W. W. Hu, P. Campuzano-Jost, B. B. Palm, D. A. Day, A. M. Ortega, P. L. Hayes, J. E. Krechmer, Q. Chen, M. Kuwata, Y. J. Liu, S. S. de Sá, K. McKinney, S. T. Martin, M. Hu, S. H. Budisulistiorini, M. Riva, J. D. Surratt, J. M. St Clair, G. Isaacman-Van Wertz, L. D. Yee, A. H. Goldstein, S. Carbone, J. Brito, P. Artaxo, J. A. de Gouw, A. Koss, A. Wisthaler, T. Mikoviny, T. Karl, L. Kaser, W. Jud, A. Hansel, K. S. Docherty, M. L. Alexander, N. H. Robinson, H. Coe, J. D. Allan, M. R. Canagaratna, F. Paulot, and J. L. Jimenez. Characterization of a real-time tracer for isoprene epoxydiols-derived secondary organic aerosol (IEPOX-SOA) from aerosol mass spectrometer measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(20):11807–11833, October 2015.
- [10] IPCC. IPCC — Intergovernmental Panel on Climate Change.
- [11] Ann M. Middlebrook, Roya Bahreini, Jose L. Jimenez, and Manjula R. Canagaratna. Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aero-

- dyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data. *Aerosol Science and Technology*, 46(3):258–271, March 2012.
- [12] Dreal PACA. Site de la préfecture de région Provence-Alpes-Côte d’Azur / Sites de la région PACA / Accueil - Les services de l’état dans le département des Bouches-du-Rhône.
- [13] Aude Ratier, Julien Dron, Gautier Revenko, Annabelle Austruy, Charles-Enzo Dauphin, Florence Chaspoul, and Emmanuel Wafo. Characterization of atmospheric emission sources in lichen from metal and organic contaminant patterns. *Environ Sci Pollut Res*, 25(9):8364–8376, March 2018.
- [14] Weruka Rattanavaraha, Manjula R. Canagaratna, Sri Hapsari Budisulistiorini, Philip L. Croteau, Karsten Baumann, Francesco Canonaco, Andre S. H. Prevot, Eric S. Edgerton, Zhenfa Zhang, John T. Jayne, Douglas R. Worsnop, Avram Gold, Stephanie L. Shaw, and Jason D. Surratt. Source apportionment of submicron organic aerosol collected from Atlanta, Georgia, during 2014–2015 using the aerosol chemical speciation monitor (ACSM). *Atmospheric Environment*, 167:389–402, October 2017.
- [15] Weruka Rattanavaraha, Manjula R. Canagaratna, Sri Hapsari Budisulistiorini, Philip L. Croteau, Karsten Baumann, Francesco Canonaco, Andre S. H. Prevot, Eric S. Edgerton, Zhenfa Zhang, John T. Jayne, Douglas R. Worsnop, Avram Gold, Stephanie L. Shaw, and Jason D. Surratt. Source apportionment of submicron organic aerosol collected from Atlanta, Georgia, during 2014–2015 using the aerosol chemical speciation monitor (ACSM). *Atmospheric Environment*, 167:389–402, October 2017.
- [16] Seinfeld, John, and Pandis. *Atmospheric chemistry and physics : From air pollution to climate change*, 2006.
- [17] Y.-L. Sun, Q. Zhang, J. J. Schwab, K. L. Demerjian, W.-N. Chen, M.-S. Bae, H.-M. Hung, O. Hogrefe, B. Frank, O. V. Rattigan, and Y.-C. Lin. Characterization of the sources and processes of organic and inorganic aerosols in New York city with a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(4):1581–1602, February 2011.
- [18] A. Sylvestre. *Caractérisation de l’aérosol industriel et quantification de sa contribution aux PM 2.5 atmosphériques*. PhD Thesis, Université Aix-Marseille, 2016.
- [19] van Donkelaar Aaron, Martin Randall V., Brauer Michael, Kahn Ralph, Levy Robert, Verduzco Carolyn, and Villeneuve Paul J. Global Estimates of Ambient Fine Particulate Matter Concentrations from Satellite-Based Aerosol Optical Depth : Development and Application. *Environmental Health Perspectives*, 118(6):847–855, June 2010.
- [20] Wen Xu, Andrew Lambe, and Philip Silva. Laboratory evaluation of species-dependent relative ionization efficiencies in the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer : *Aerosol Science and Technology* : Vol 52, No 6, 2018.