

Caractérisation chimique des particules en suspension dans la région Centre-Val de Loire

2010-2015

Action B-4 du PRSQA
2017-2021
Novembre 2017

Lig'Air

Surveillance de la qualité de l'air
en région Centre-Val de Loire

GLOSSAIRE :

Particules :

TSP : Total Size Particule (Toutes les particules)

PM₁₀ : Particules de taille inférieure à 10 µm

PM_{2.5} : Particules de taille inférieure à 2,5 µm

Fraction grossière : PM₁₀ - PM_{2.5}

AOS : Aérosols Organiques Secondaires

OC : Organic Carbon (Carbone organique)

EC : Elementary Carbon (Carbone élémentaire)

Cl⁻ : Ion Chlore

NO₃⁻ : Ion Nitrate

SO₄²⁻ : Ion Sulfate

nssSO₄²⁻ : Ions Sulfate qui ne proviennent pas des sels marins (nss = non sea salt)

MSA : Acide Méthanosulfonique

Na⁺ : Ion Sodium

NH₄⁺ : Ion Ammonium

K⁺ : Ion Potassium

Mg²⁺ : Ion Magnésium

Ca²⁺ : Ion Calcium

Lévoglucosan, Mannosan, Galactosan : Sucres

Arabitol et Mannitol : Polyols

Dioxines : Désigne les

PolyChloroDibenzoDioxines (PCDD)

Furanes : Désigne les

PolyChloroDibenzoFuranes (PCDF)

PCDD-F : Dioxines & Furanes

Congénère : Qui appartient au même genre qu'un ou plusieurs autres

Signature chimique : Désigne les proportions chimiques des congénères d'un mélange

POP : Polluants organiques persistants

Acronymes :

AASQA : Association Agréée de la Surveillance de la Qualité de l'Air

LAURE : Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie

LCSQA : Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

OREGES : Observatoire Régional de l'Energie et des Gaz à Effet de Serre

PCEAT : Plan Climat Energie Air Territorial

PDU : Plan de Déplacement Urbain

PPA : Plan de Protection de l'Atmosphère

PRSE : Plan Régional Santé et Environnement

PRSQA : Programme Régional de la Surveillance de la Qualité de l'Air

Secten (secteurs économie et énergie) :

EXTREN : Extraction, Transformation et distribution de l'Energie

INDUST : Industrie manufacturière, traitement des déchets, construction

RESIDE : Résidentiel

TERTIA : Tertiaire, commercial et institutionnel

AGRISY : Agriculture, Sylviculture et aquaculture hors UTCF

UTCF : Utilisation des Terres, leur Changement et la Forêt

TROUTE : Transport Routier

TR_AUT : Modes de Transports autres que routier

NON_FR : Emetteurs non inclus dans le total France

RETECI : Résidentiel, Tertiaire, Commercial et Institutionnel

Phénomène de dépôts :

Interception : Dépôt par contact

Impaction : Dépôt par inertie

Sédimentation : Dépôt par attraction terrestre

Diffusion : Dépôt par mouvement brownien

Limites & blancs :

Limites de détection : Limite minimum de détection d'un composé par un appareil de mesure

Limites de quantification : D

Blanc de lot : Filtre n'ayant subi que les transports entre les laboratoires et Lig'Air et les mêmes conditions de stockage que les filtres de mesures.

Blanc de terrain : Filtre ayant subi les mêmes conditions de transport et de stockage que les filtres de mesures et un passage instantané dans les appareils de mesures (DA-80)

TABLE DES MATIÈRES

GLOSSAIRE :	2
TABLE DES MATIÈRES	3
Introduction.....	5
I. Prérequis	7
A. Les particules en suspension	7
B. La spéciation chimique	8
C. Dioxines et Furanes	8
a) Sources et Impacts (15)	9
b) Réglementation	9
c) Facteur équivalent toxique	10
II. La campagne régionale	10
A. LES SITES DE MESURES	10
a) Le site rural national de Verneuil	11
b) Les sites de la campagne régionale	11
B. Mesures et analyses	12
a) L'analyseur de particules TEOM FDMS	12
b) Le collecteur haut débit DA-80	12
c) Les laboratoires d'analyses	12
III. Etude de la caractérisation chimique des particules	13
A. Les Particules en suspension PM ₁₀ & PM _{2,5}	13
a) Validation des données	13
b) Etude temporelle	14
c) Influences météorologiques	20
d) Paramètres d'influences faibles	21
e) Paramètres d'influences fortes	22
f) Cas d'étude : épisodes de pollution	26
g) Etude préliminaire sur la spatialisation des données de la caractérisation chimique de la campagne régionale	28
B. Les résultats des Dioxines et des furanes	30
Synthèse de l'étude	34
BIBLIOGRAPHIE.....	35
ANNEXES	37
ANNEXE 1 : la Laure de 1996.	37
ANNEXE 2 : émissions de particules en suspension par secteur et taille des particules	37
ANNEXE 3 : caractéristiques des aérosols	38
ANNEXE 4 : Valeurs réglementaires	39
ANNEXE 5 : émissions communales 2010 en PCDD-F (avec industries GEREP 2011)	39
ANNEXE 6 : Caractéristiques des sites	40
ANNEXE 7 : DA 80	41
ANNEXE 8 : Techniques d'analyses	42
ANNEXE 9 : Exemple de fichier brut PM	43
ANNEXE 10 : Validation des données : données PM _{2,5} Verneuil 2013	43
ANNEXE 11 : Corrélations	44
ANNEXE 12 : Variations temporelles des composés	45

ANNEXE 13 : Combustion du bois	47
ANNEXE 14 : concentration de l'OM (a), du nitrate (b), du chlore (c) et du calcium (d) en fonction de la vitesse du vent.	48
ANNEXE 15 : concentrations des composés en fonction de la direction du vent	49
ANNEXE 16 : fraction des composés en fonction de la direction du vent	50
ANNEXE 17 : nitrate et ammonium, possibles origines	51
ANNEXE 18 : Validation des données : données PM _{2,5} Verneuil 2013	52
ANNEXE 19 : campagne régionale : PM ₁₀ hiver avec les occurrences des vents en heures (sur chaque site : 1 ^{er} filtre = bleu & 2 ^{eme} filtre = rouge)	53
ANNEXE 20 : campagne régionale : PM ₁₀ printemps avec les occurrences des vents en heures (sur chaque site : 1 ^{er} filtre = bleu & 2 ^{eme} filtre = rouge)	54
ANNEXE 21 : mesure en PM ₁₀ lors des épisodes de pollutions	55
ANNEXE 22 : spéciation chimique des épisodes de pollution	57
ANNEXE 23 : signature chimique de chaque filtre de mesure	58
ANNEXE 24 : occurrences des vents et concentrations des dioxines et furanes	59

Introduction

Il est d'actualité que certaines molécules et particules contenues dans l'atmosphère ont un fort impact sanitaire (1) (2). En France, 42 090 morts prématurées ont été attribuées aux particules pour l'année 2000 (soit 482 210 années perdues) et 2 780 morts pour l'ozone (3). La pollution particulaire, déclarée cancérigène par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), est aujourd'hui au cœur des débats nationaux et internationaux. En 1996, ont été mises au point des actions à l'encontre de la pollution atmosphérique en France avec la Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie (LAURE) (4) (cf. Annexe 1). En Europe, les directives européennes 2008/50/CE (5) et 2004/107/CE (6) imposent la surveillance de 12 polluants atmosphériques, dont les particules en suspension. Ces surveillances se traduisent par la mise en place de valeurs réglementaires avec des valeurs limites relatives à l'exposition chronique de la population (exemple pour les particules en Annexe 5). Si celles-ci ne sont pas respectées, des procédures sont engagées par la Commission Européenne devant la Cour de Justice, ce qui a été le cas pour la France en 2011. Avec la mise en place d'objectifs de qualité de l'air, caractérisés par la création de seuils d'alerte et de valeurs limites, un système de surveillance de la qualité de l'air a été créé en France. En leur délivrant un agrément, le Ministère de l'Écologie confie la mission de surveillance de la qualité de l'air et d'information du public à des associations régionales (AASQA : Association Agréée pour la Surveillance de la Qualité de l'Air). J'ai effectué mon stage dans l'une d'entre elles : Lig'Air, l'association en charge de la surveillance de la qualité de l'air en région Centre-Val de Loire.

Tous les ans, la région Centre-Val de Loire est touchée par des épisodes de pollution en particules en suspension en PM₁₀ d'intensité et de durée variables. Ainsi, la population est fortement exposée au cours de ces situations. Il apparaît donc indispensable de mener des études pour comprendre le comportement de ces polluants à la fois localement mais également à l'échelle régionale. La détermination de la composition chimique permettra notamment d'estimer la contribution des principales sources d'émissions (interne ou externe à la région) afin d'orienter les décideurs à mener des actions pour réduire la concentration de ces polluants dans l'atmosphère et par conséquent pour l'exposition des populations. L'inventaire des émissions du Centre-Val de Loire, effectué par Lig'Air, estime les émissions de toutes les particules en suspension (TSP) de l'année 2010 à 37 201 tonnes (cf. Annexe 2), dont 17 219 et 11 279 tonnes respectivement dues à la fraction PM₁₀ et PM_{2.5}. Les secteurs majoritairement responsables sont le secteur AGRISY à hauteur de 62 % pour les TSP et de 43 % pour les PM₁₀, et le secteur RESIDE à hauteur de 38 % pour les PM_{2.5}.

En plus du suivi de polluants réglementés, Lig'Air s'intéresse à d'autres composés d'intérêt régional (pesticides, dioxines, polluants en air intérieur) afin de répondre à des demandes sociétales locales exprimées dans le Schéma Régional Climat-Air-Energie (SRCAE) ou dans le Plan Régional Santé Environnement (PRSE). Concernant les dioxines et les furanes, Lig'Air conduit depuis 2004 une surveillance systématique de ces composés à proximité de l'Usine d'Incineration des Ordures Ménagères (UIOM) de Saran dans les retombés atmosphériques. Dans son Programme Régional de Surveillance de la Qualité de l'Air (PRSQA 2011-2015), l'association a prévu de mener une première évaluation des concentrations de ces composés dans l'air ambiant à l'échelle de la région afin d'améliorer la connaissance sur ces polluants. Elle a ainsi programmé en 2015 une campagne de mesures en air ambiant des dioxines et des furanes sur différents sites de mesure de la région. Cette action pourra être renouvelée régulièrement (tous les 5 ans) dans le cadre d'un suivi régional de ces composés.

L'étude suivante s'inscrit pleinement dans cette thématique et a pour but de mener une réflexion sur la caractérisation chimique des particules en suspension et sur la surveillance régionale des dioxines et furanes. L'objectif est de quantifier les dioxines, furanes et particules spécifiques à la région Centre-Val de Loire, d'identifier les sources des épisodes de pollution et d'évaluer les différences de compositions chimiques au sein de la région.

Cette étude permet de répondre à une des actions du programme de surveillance de la qualité de l'air 2017-2021 sur la région Centre-Val de Loire : l'action B-4, « Participer aux programmes nationaux sur l'évaluation de la pollution à longue distance et sur la caractérisation chimique des particules ».

Ce rapport est issu du travail réalisé en partie par Maxence DESCHEEMAECKER en 2015 dans le cadre de son stage effectué en vue de l'obtention du Master Physique et Environnement de l'Université Paris Sud.

I. Prérequis

A. Les particules en suspension

Les particules en suspension, ou aérosols, sont des systèmes liquides ou solides qui varient en taille. Allant de moins de $1 \mu\text{m}$ à plus de $10 \mu\text{m}$, les aérosols ont des temps de vie très variables dans l'atmosphère, notamment dus à leur vitesse de chute (cf. Annexe 3) (7) qui dépend des conditions atmosphériques. Ces particules vont se déposer sur les sols, sur les eaux ou être inhalées, ce qui impacte l'environnement et la santé. Les aérosols sont des vecteurs de polluants qui peuvent avoir une influence locale (sources proches) ou à distance (sources éloignées), à court terme (1) (8) et à long terme (2). Deux types de mécanismes de formation sont à l'origine des aérosols, les processus physiques/mécaniques ($> 1 \mu\text{m}$) et les processus chimiques ($< 1 \mu\text{m}$) (cf. Annexe 2). Les processus physiques correspondent à des mécanismes d'érosions, d'arrachements et d'abrasions liés aux phénomènes éoliens, de combustion ou de frottement. La nature des composés chimiques issus de ces processus est directement liée à la composition des substrats depuis lesquels les composés sont émis. Les processus chimiques correspondent à des mécanismes de combustion (aérosols primaires) ou de conversion gaz/particules (aérosols secondaires). Les mécanismes de formation des aérosols secondaires sont résumés sur la figure 1.

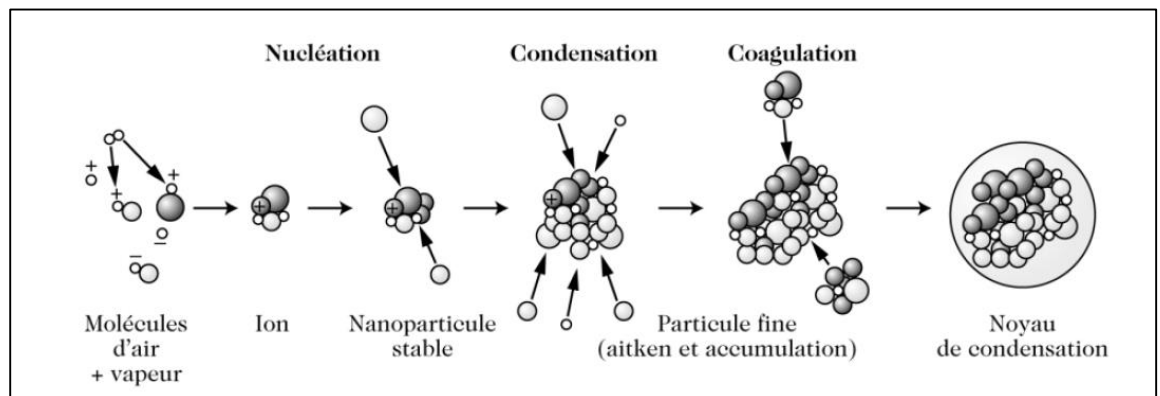


Figure 1 : Mécanismes de formation des aérosols secondaires

La manière dont les aérosols influent sur notre environnement dépend de leurs caractéristiques : masse, surface, nombre et nature des composés constituant les particules en suspensions. Jusqu'à récemment, la masse était l'unique critère d'évaluation des particules, et reste, à ce jour, le seul critère réglementaire des PM_{10} et des $\text{PM}_{2.5}$. Bien que ce soit un critère important, la nature, la surface et le nombre (cf. Annexe 3) le sont également car la toxicité d'une particule dépendra de la nature des composés dont elle est constituée mais également de la réactivité de surface de cette particule (9). Des dispositifs commencent à être mis en place afin d'utiliser ce critère (10) (11). Lig'Air prévoit, dans son plan de surveillance de la qualité de l'air, de réaliser une étude granulométrique d'ici 2020.

La nature des composés chimiques est un critère étudié par de nombreuses AASQA (AirParif, AirPaca, ...), permettant d'approcher les sources de pollution.

B. La spéciation chimique

La nature des composés, tout comme leur taille, est directement en lien avec le type de sources émettrices. Les sources de formation des aérosols sont diverses et variées : feux de forêt, déserts, biogéniques, mers & océans, volcans, industries, combustions, etc. La directive européenne 2008/50/CE impose, pour la spéciation chimique des PM_{2,5}, au minimum la mesure des espèces chimiques suivantes : OC, EC, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ et Ca²⁺. Tous ces éléments émis peuvent être classés en quatre grandes sources primaires : sources marines, terrigènes (qui provient de l'érosion des terres), biogéniques et combustion. Dans cette étude, les éléments chimiques sont répartis comme le montre la Figure 2 (12).



Figure 2 : Classification des sources majeures pour chacun des éléments chimiques.

Malgré la complexité des processus physico-chimiques des particules présentes dans l'atmosphère, leurs modes de formation sont encore aujourd'hui mal connus (notamment pour la nucléation) ; étudier la composition chimique des particules s'avère indispensable pour améliorer la compréhension des épisodes de pollution afin de mieux les prévoir. C'est pourquoi Lig'Air s'intéresse, à travers une campagne de mesures, aux composées chimiques des particules en suspension.

C. Dioxines et Furanes

Les dioxines (PCDD : PolyChloroDibenzoDioxines) et les furanes (PCDF : PolyChloroDibenzoFuranes) font partie des polluants organiques persistants (POP) (13). Ces composés se comportent de deux cycles aromatiques liés par 1 (furanes) ou 2 (dioxines) ponts d'oxygène. Les atomes de chlore peuvent différer en nombre et en position, on dénombre ainsi 75 congénères différents pour les dioxines et 135 pour les furanes. La Figure 3 représente les formules topologiques de ces deux types de molécules. Les numéros représentent les positions possibles pour les atomes de chlore, ainsi une dioxine avec quatre atome de chlores aux positions 2, 3, 7 et 8 sera nommée 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine, TCDD, qui n'est autre que la dioxine de Seveso (cf. Figure 3.c), la plus toxique (14). Sept dioxines et dix furanes présentent des toxicités importantes, possédant tous des atomes de chlore aux positions 2, 3, 7 et 8.

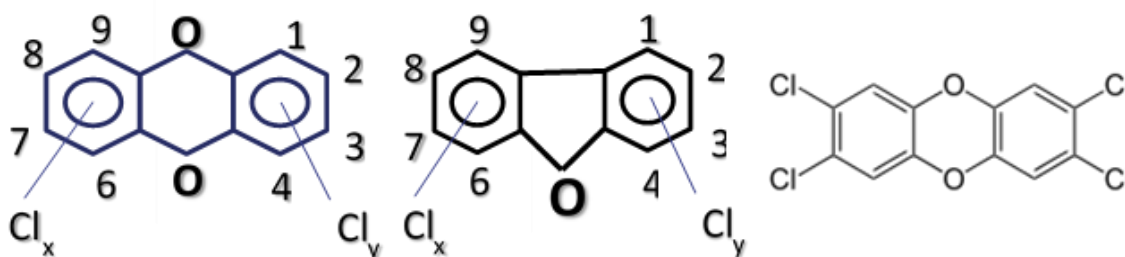


Figure 3 : 3.a Dioxines (gauche), 3.b Furanes (milieux) et 3.c Dioxine de Seveso (droite).

a) Sources et Impacts (15)

Les dioxines et les furanes ne sont pas des composés fabriqués volontairement, car elles n'ont pas d'application industrielle a priori (exception : Agent Orange produit par Monsanto et utilisé pendant la guerre du Viêt Nam en tant qu'arme chimique/défoliant). Elles résultent de réarrangements moléculaires au cours de processus thermiques ($250\text{ °C} < T < 600\text{ °C}$) comprenant les quatre éléments nécessaires : carbone, hydrogène, oxygène et chlore. Ces conditions sont réunies naturellement sur la Terre lors de feux de forêts et d'activités volcaniques. Les formations naturelles de ces éléments sont relativement importantes, mais non mesurables. De même, les formations de types anthropiques ne sont pas mesurables, toutefois il est possible d'estimer les quantités émises. Les principales sources anthropiques de dioxines et de furanes sont les procédés de combustion comme l'incinération des déchets ménagers et industriels, la combustion du bois de chauffage, des combustibles fossiles, la sidérurgie, la métallurgie, etc.

Certaines dioxines et certains furanes sont plus toxiques que d'autres de par leurs propriétés physicochimiques. Par ailleurs, ces molécules sont très stables chimiquement et thermiquement, et sont également peu volatiles. Elles sont majoritairement associées à des particules plutôt qu'à des gaz étant donné leur pression de vapeur, et d'autant plus quand elles sont fortement chlorées. De plus, elles sont très solubles dans les graisses mais pas dans l'eau. Ce caractère lipophile explique donc qu'elles soient des substances très difficilement éliminables par l'organisme et qu'elles s'accumulent ainsi au cours du temps tout au long de la chaîne alimentaire.

La principale voie de contamination humaine par ces substances est l'ingestion d'aliments. Ces éléments toxiques ont plusieurs impacts sur l'écosystème et notamment sur la santé de l'homme. Les plus connus étant la perturbation du système endocrinien, la suppression du système immunitaire (sur de longues expositions) et le risque de cancer, ce dernier ayant été largement étudié sur des sujets comme ceux ayant subi l'accident de Seveso. Depuis 1997, les dioxines sont considérées chez l'homme comme de puissants agents cancérigènes (16). En effet, des suivis sur plusieurs dizaines de milliers de personnes ont montré, qu'à partir d'une dizaine d'années après l'accident, des excès de cancers ont été observés (17) (18). D'autres troubles peuvent également être répertoriés, comme le dysfonctionnement sexuel, la neuropathie, les troubles du sommeil, la dépression, l'anxiété et les troubles de la reproduction (pour de fortes doses d'exposition, comme avec l'Agent Orange pendant la guerre du Viêt Nam par exemple) (19).

b) Réglementation

Contrairement aux particules en suspension, il n'existe pas de valeurs réglementaires dans l'air ambiant pour les dioxines et les furanes, seule une valeur limite de $0,1\text{ ng/m}^3$ des émissions atmosphériques (moyennes journalières) existe (20) (Annexes I & II de l'arrêté). Cet arrêté met également en place le concept d'équivalent toxique pour les dioxines et les furanes (Annexe III de l'arrêté).

c) Facteur équivalent toxique

Les impacts diffèrent d'un congénère à un autre. Certains sont plus nocifs que d'autres, exemple de la dioxine de Seveso. Il est donc indispensable d'établir une classification afin de pouvoir les comparer. Ainsi, le facteur équivalent toxique (Toxic Equivalent factor : TEF) issu de l'arrêté 2002 est apparu (cf. Tableau 1). La dioxine de Seveso, étant la plus toxique, a été prise comme référence avec une valeur normée à 1 TEF. Puis, le facteur diminue avec la toxicité jusqu'à 0,001 pour les OCDD et OCDF (8 atomes de chlore aux positions 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9). A partir de ces facteurs, la toxicité d'un échantillon, ou d'un mélange, peut être déterminée à partir de la quantité de chaque élément. L'indice international de toxicité du mélange I-TEQ est calculé à partir de l'équation suivante :

$$I\text{-TEQ} = \sum (TEF_i \times C_i)$$

avec C_i étant la concentration du i ème congénère

Congénère	TEF
Dioxines	
2,3,7,8 TCDD	1
1,2,3,7,8 PeCDD	0,5
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,01
OCDD	0,001
Furanes	
2,3,7,8 TCDF	0,1
1,2,3,7,8 PeCDF	0,05
2,3,4,7,8 PeCDF	0,5
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,01
OCDF	0,001

Tableau 1 : Facteur équivalent toxique

II. La campagne régionale

A. LES SITES DE MESURES

Trois types de données ont été exploitées pour cette étude : les données de particules $PM_{2.5}$ issues de la station rurale de Verneuil, les données de particules PM_{10} issues de la station urbaine d'Orléans-La Source (CNRS d'Orléans) et une partie des données de particules PM_{10} et des dioxines et furanes enregistrées au cours de la campagne régionale. Les périodes d'échantillonnages sont résumées sur la Figure 4, avec la validation ou non de chacun des filtres. Les mesures de $PM_{2.5}$ ont commencé en juillet 2010 avec des campagnes sur une semaine. A partir du premier janvier 2011, les prélèvements sont réalisés en continu avec une fréquence d'un jour sur six.

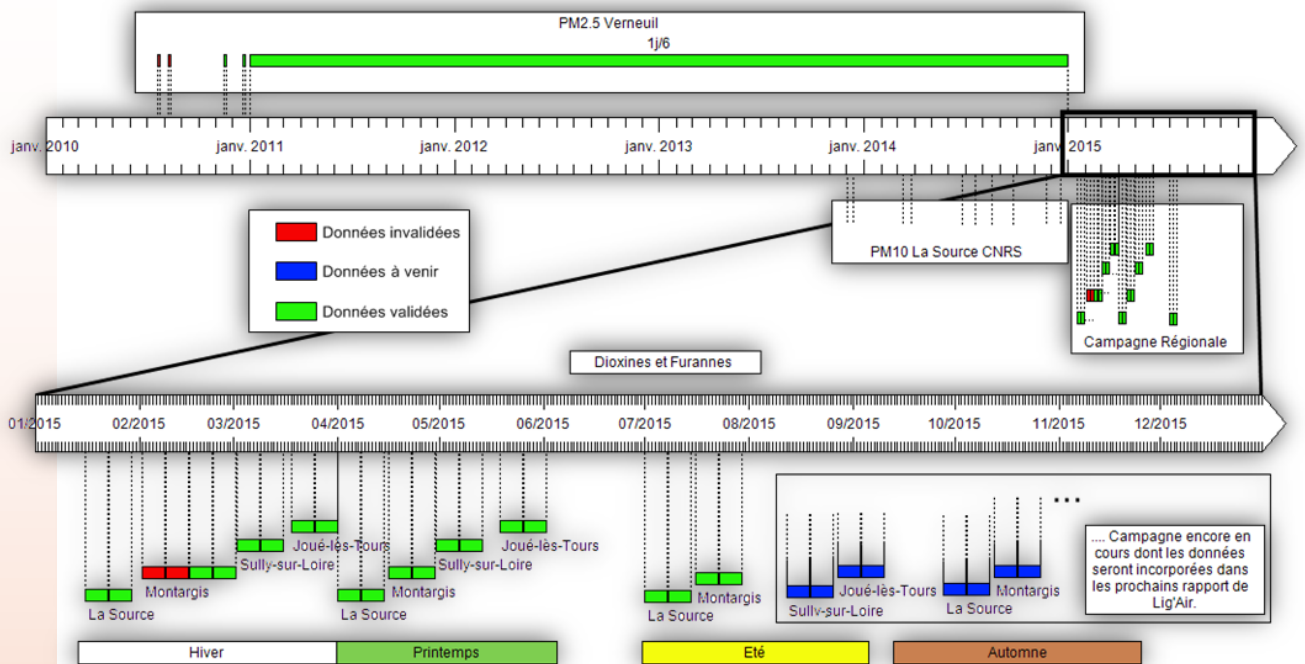


Figure 4 : Chronologie d'échantillonnages des données et état de validation.

a) Le site rural national de Verneuil

La directive 2008 impose des mesures de caractérisations chimiques en $PM_{2.5}$ sur des sites de fonds ruraux en Europe, et donc en France. La commune de Verneuil, avec une quarantaine d'habitants, est l'un des six sites ruraux français sélectionnés où des mesures par prélèvement sur filtres des $PM_{2.5}$ sont effectuées depuis juillet 2010 (cf. Figure 4). Plus de quatre années de données sur la composition chimique de fond rural sont ainsi disponibles.

b) Les sites de la campagne régionale

Les sites de la campagne régionale ont été choisis parmi les douze sites les plus émetteurs en dioxines et furanes. L'Annexe 5 présente les émissions communales de 2010 avec l'intégration des émissions industrielles GERE (déclaration annuelle des émissions et des transferts de polluants et des déchets) de 2011. En fonction des sites industrialisés, de l'exposition des populations et de la logistique (disponibilité des lieux, zones aérées, électricité disponible, ...), la décision a été prise de retenir les sites d'Orléans-La Source, Montargis, Sully-sur-Loire et de Joué-lès-Tours (cf. Annexe 6). Ces quatre sites sont également représentatifs des 4 Zones Administratives de Surveillance (les 2 Zones Agglomérations Orléans et Tours, la Zone Urbaine Régionale et la Zone Rurale). Pour chacun des quatre sites, deux semaines de mesures ont été prévues par saison. Pour la partie PM_{10} , il s'agit de deux mesures journalières effectuées les premiers jours de chaque semaine ; pour les dioxines et furanes, il s'agit de deux mesures hebdomadaires. Le site de La Source est celui pour lequel des mesures de spéciations chimiques en PM_{10} ont été réalisées ponctuellement en fonction de l'apparition d'épisodes de pollution, dès la mi-décembre 2013.

B. Mesures et analyses

a) L'analyseur de particules TEOM FDMS

Les mesures en continu des poussières sont assurées par des TEOM FDMS (TEOM 1400 couplé à un module FDMS 8500 à Lig'Air). La mesure repose sur une microbalance inertielle utilisant un élément conique oscillant à sa fréquence naturelle (TEOM – Tapered Element Oscillating Micro-balance – i.e. Microbalance à Élément Conique Oscillant). Le filtre de collection est monté sur cet élément et l'ensemble oscille à une fréquence de base d'environ 200 Hz, fréquence déterminée par les caractéristiques physiques de l'élément conique et par la masse du filtre. Ainsi, lorsque la masse de particules déposées sur le filtre augmente, une décroissance de la fréquence de vibration se produit. Cette décroissance est ensuite convertie en variation de masse. Le FDMS permet quant à lui de mesurer la perte de masse par volatilisation en cours d'échantillonnage et par conséquent d'appliquer un facteur correctif en temps réel sur la mesure du TEOM. Ce système a été démontré comme conforme à la méthode de référence (la gravimétrie) pour une concentration journalière.



b) Le collecteur haut débit DA-80

Les mesures par prélèvements sur filtres sont réalisées par des collecteurs à haut débit DIGITEL DA-80 (cf. Annexe 7.1). Ces collecteurs permettent le prélèvement automatique d'air et le changement des filtres selon des fréquences de consigne. Pour les PM_{2.5} de Verneuil, ces mesures sont effectuées pendant 24 h, tous les six jours, ce qui implique une faible couverture temporelle (16,7 %) mais suffisante pour obtenir des moyennes annuelles indicatives. Le collecteur des PM_{2.5} est installé dans une station climatisée tandis que ceux de la campagne régionale sont placés en extérieur. Les DA-80 sont chacun équipés d'une tête de coupure (ou tête de prélèvement : Annexe 7.2), celle-ci permet de ne prendre que la fraction voulue des particules via le phénomène d'impaction (cf. Annexe 7.3) (< 10 µm pour les PM₁₀ et les dioxines et < 2,5 µm pour les PM_{2.5}). Les filtres utilisés sont en fibre de quartz sans liant pour permettre d'avoir de très faibles niveaux de blancs, ils sont changés automatiquement par le DA-80 (cf. Annexe 7.4).



c) Les laboratoires d'analyses

Les filtres conditionnés sont transmis par les laboratoires d'analyses. Après les prélèvements effectués, les filtres leur sont envoyés dès que possible tout en respectant les conditions de stockage. Les laboratoires vont ensuite réaliser les analyses demandées puis communiquer les résultats concernant les concentrations des composés recherchés. Il s'agit des éléments présentés sur la Figure 2 pour la matière particulaire, et des 17 congénères toxiques pour les dioxines et les furanes. Les PM_{2.5} sont analysées par le LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement à

Saclay) avec l'Ecole des Mines de Douai. C'est le laboratoire qui a été choisi par le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA), organisme qui gère les sites de fonds ruraux nationaux pour le compte du MEDDE (Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie). En ce qui concerne les PM₁₀, Lig'Air a choisi de confier les analyses au LGGE (Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement). Enfin, c'est le laboratoire Micro-Polluants Technologie qui procède aux analyses des PCDD-F. Il y a trois types d'analyses pour la matière particulaire en fonction des types de composés et une technique d'analyse pour les dioxines et furanes (HRGC/HRMS) (cf. Annexe 8).

III. Etude de la caractérisation chimique des particules

A. Les Particules en suspension PM₁₀ & PM_{2.5}

a) Validation des données

Avant toute exploitation, il est indispensable de procéder à la validation des données de spéciation chimique. Ces données, transmises par le laboratoire, se présentent sous la forme de concentrations volumiques. Dans le cas où une des valeurs ne peut pas être quantifiée ou détectée, elle est qualifiée d'inférieure à la limite de quantification ou de détection, respectivement "<LQ" et "<LD". Un exemple de fichier brut peut être observé en Annexe 9, dans lequel les concentrations de sorbitol sont occasionnellement indisponibles à cause de ces limites. Dans le cas de ce fichier, les limites valent 0 puisqu'elles sont basées sur les blancs de terrain, sur lesquels rien n'a été détecté.

La première étape de la validation est l'étude des blancs de terrain qui sont effectués une fois par mois (valeur imposée pour les PM_{2.5}) afin d'avoir une représentativité des blancs sur une période saisonnière. Il est recommandé, par le LCSQA (Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air), de soustraire les blancs de terrain pour le calcul des concentrations des anions et des cations, contrairement aux espèces carbonées pour lesquels ils ne sont pas à retirer. Les blancs de terrain ne subissant pas de filtration, ne sont pas représentatifs des artefacts de prélèvements. Loin de toutes sources d'émissions, les particules sont globalement en équilibre électrique, le bilan de leurs charges électriques doit donc être équivalent. Cette deuxième étape est appelée « balance ionique » (cf. Annexe 10. 1). La troisième étape est l'étude des traceurs de sels de mer (cf. Annexe 10. 2), c'est le ratio Mg^{2+}/Na^+ qui est utilisé. Un rapport proche de 0,23 (ratio dans les sels marins) est attendu, ce qui permet ensuite d'utiliser le sodium comme un traceur des sels marins et ainsi de pouvoir déterminer la part du sulfate non marin ([12], [21]). L'ammonium NH_4^+ est, en général, très majoritairement associé au nitrate NO_3^- et au sulfate non marin $nsSO_4^{2-}$. Le bilan de leurs charges électriques, d'une part pour l'ammonium et d'autre part pour le nitrate et le sulfate non marin, doit donc être équivalent (cf. Annexe 11. 3). La dernière étape du calcul est celle de la fermeture

chimique (cf. Annexe 10. 4). En comparant la concentration totale des constituants analysés avec celle des PM mesurées par le TEOM FDMS, elle permet une dernière validation des données si la pente et le coefficient de détermination sont proches de 1.

Dans le but de valider et de comparer l'ensemble des données avec la littérature, des tableaux de corrélations ont été effectués. Ceux-ci sont disponibles en Annexe 11, les cases blanches étant dues à l'absence de périodes communes des deux constituants correspondant à cette case. Le premier tableau (cf. Annexe 11. 1) représente les corrélations de toutes les données $PM_{2.5}$ (Figure 4). Certaines valeurs de corrélation ne sont pas en accord avec la littérature, en effet, prenons l'exemple de la matière organique et des nitrates, qui n'ont aucune source en commun, et ne sont donc pas censés avoir un coefficient aussi élevé (0,658). Cela s'explique par les conditions météorologiques qui peuvent engendrer certaines conditions favorables à une augmentation ou une diminution globale de la concentration des polluants, ce qui aurait tendance à augmenter le coefficient de corrélation pour des éléments présents sur les mêmes périodes. En normalisant les données, par rapport aux données FDMS, il est possible d'enlever cette influence sur les valeurs de corrélation. L'Annexe 11. 3 montre ces résultats qui paraissent plus cohérents.

Pendant l'étude préliminaire des données, des pics suspects ont été remarqués, lors des premiers mois de mesures, pour le sodium et le calcium (cf. Annexe 11. 2). Verneuil, étant un site rural loin de toutes sources d'émissions, enregistre des concentrations faibles en $PM_{2.5}$, on peut se demander si une source locale terrigène (comme un chantier BTP) n'a pas pu influencer les résultats. Ce phénomène ne s'étant pas réitéré ensuite, ces premières semaines de valeurs ne seront pas prises en compte par la suite. Le tableau de corrélation en Annexe 11. 4 ne prend pas en compte ces valeurs. Certains des coefficients s'en retrouvent changés, comme celui entre le sodium et le calcium qui diminue. On notera que ceux entre sodium, magnésium et chlore s'améliorent nettement.

b) Etude temporelle

Cette partie a pour but de comprendre le comportement des polluants particuliers au cours du temps et notamment de déterminer les variations saisonnières qui peuvent dépendre de sources existantes (proches ou éloignées) et des conditions météorologiques. Nous nous focaliserons sur les concentrations des $PM_{2.5}$ mesurées sur le site de Verneuil, constituant la base de données la plus importante et donc la plus intéressante du point de vue statistique.

La Figure 5 représente la concentration reconstituée des $PM_{2.5}$ (en rouge), i.e. la somme des concentrations des composés chimiques analysés, et la concentration mesurée (en noire) des $PM_{2.5}$ issue de l'analyseur (entre 2011 et 2014). On constate clairement que les concentrations en $PM_{2.5}$, à la fois reconstituées et mesurée, présentent des variations saisonnières. Les plus fortes concentrations en $PM_{2.5}$ se situent lors des périodes hivernales et printanières, pouvant atteindre des valeurs élevées (supérieures à $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Les plus faibles concentrations en $PM_{2.5}$ sont localisées en saisons estivales et automnales. D'une manière globale, le très faible écart entre ces deux courbes indique la

présence d'une faible part non-déterminée au sein de la composition chimique. Les éléments chimiques mesurés représentent donc la fraction majoritaire des PM_{2.5}. De plus, la corrélation entre les courbes montre une bonne qualité des prélèvements et des analyses. A l'exception des pics hivernaux et printaniers, on observe une oscillation moyenne des PM_{2.5} autour de 10 µg/m³.

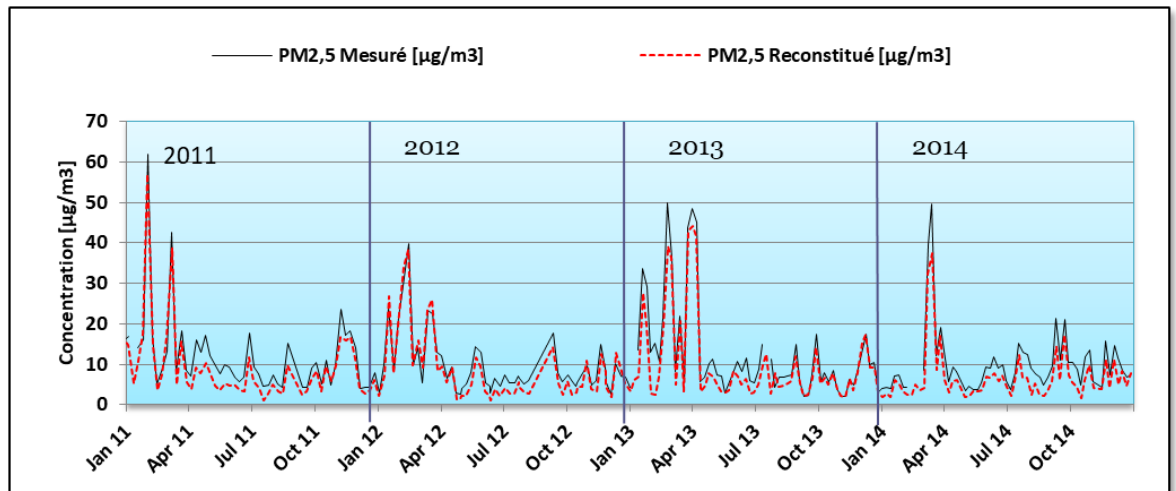


Figure 5 : PM_{2.5} Verneuil : Comparaison entre les concentrations reconstituées et celles mesurées entre 2011 et 2014

Selon Waked et al. (2014), il est possible de représenter la composition des PM_{2.5} en utilisant le sodium comme traceur des sels de mer :

$$[PM_{2.5}] = [OM] + [EC] + [nssSO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [NH_4^+] + 3X[Na^+] + 10X[Ca^{2+}]$$

- Matière organique : $[OM] = 1,7X[OC]$
- Source marine : $3X[Na^+]$
- Source terrigène : $10X[Ca^{2+}]$
- Sulfate non marin : $[nssSO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - 0,252X[Na^+]$

La Figure 6 représente, sur des diagrammes secteur, la composition chimique moyenne annuelle des PM_{2.5} pour les années 2011 à 2014. Elle reprend l'équation 2 en prenant en compte dans la fraction « autres », à la fois la part non déterminée, et les éléments mesurés ayant de faibles concentrations. Les concentrations moyennes annuelles des PM_{2.5} présentent des variations faibles entre les années et sont environ égales à 11 µg.m⁻³.

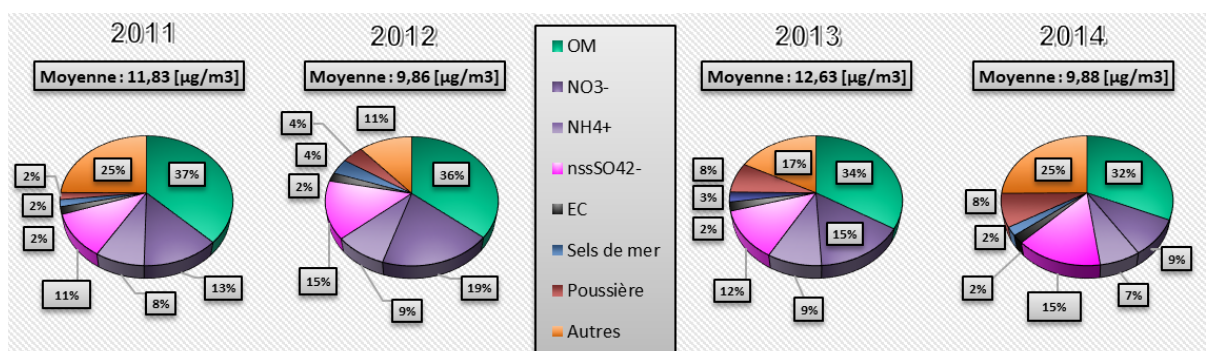


Figure 6 : Spéciation chimique annuelle de 2011 à 2014.

On constate qu'au cours des quatre dernières années, la contribution de la matière organique sur la composition totale des PM_{2.5} semble diminuer, tandis que celle des poussières terrigènes augmente. Cependant, les proportions des composés chimiques restent assez proches d'une année à l'autre. Quelle que soit l'année, les composants majoritaires sont la matière organique (cf. « La matière carbonée ») et les ions nitrate, sulfate et ammonium (cf. « Le Nitrate et Sulfate d'Ammonium »). Ils représentent entre 60 et 70% de la masse totale des PM_{2.5}. La fraction « autres », et plus précisément la part non déterminée, représente également une part élevée de la composition chimique des particules.

La matière carbonée se divise en deux fractions, la part élémentaire et la part organique. La part élémentaire correspond aux carbones élémentaires (ou carbones suies), produits de combustions incomplètes d'origine fossile et biomassique débarrassés de sa partie organique.
 La part organique ou matière organique, quantifiée à partir de la quantité de carbone organique, correspond à la part de carbones liés à des atomes d'oxygène. Elle provient de processus naturels et anthropiques. Elle comprend les sucres (monosaccharides anhydres) étudiés en chimie atmosphérique: le Levoglucosan, le Mannosan et le Galactosan, les deux derniers étant des isomères du Levoglucosan. Marqueurs connus de la combustion du bois (23), ils proviennent de la dégradation de la cellulose par pyrolyse.

La Matière Carbonée

Au sein des PM_{2.5}, il est possible de classer les éléments chimiques suivant leurs variations et leurs sources d'émissions (Figure 7).

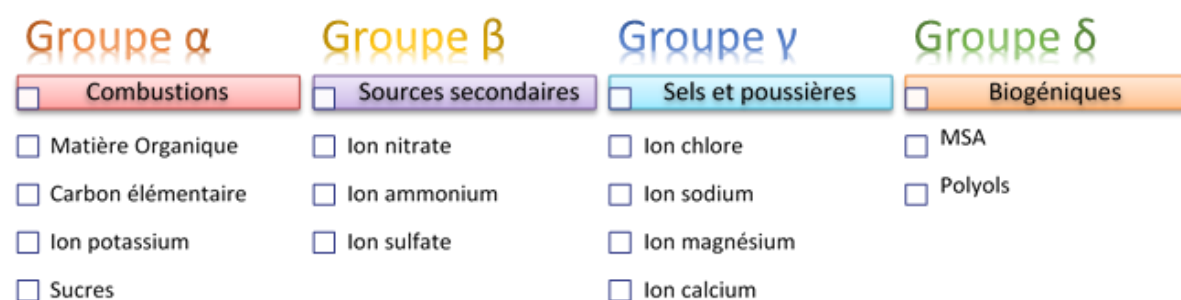


Figure 7 : Espèces chimiques classifiées en fonction des variations et des sources d'émissions.

Le premier groupe, nommé ici α, regroupe les traceurs connus (22) (23) (24) (25) de la combustion du bois, à savoir le carbone organique, le carbone élémentaire, le potassium et les sucres (levoglucosan, mannosan et galactosan). La variation des moyennes mensuelles de la concentration en OC est représentée sur la Figure 8 (trait plein de couleur bleue). Pour les autres éléments chimiques, leurs évolutions sont représentées en Annexe 12. D'une manière générale les concentrations des composés du groupe α augmentent significativement en hiver. Leurs concentrations restent faibles lors de la saison estivale, en particulier pour les sucres qui ont des concentrations quasi-nulles. Ces tendances peuvent notamment être expliquées par l'évolution des sources émissions comme la combustion, en particulier les émissions dues au chauffage se produisent essentiellement en hiver. De plus, certaines conditions atmosphériques, comme par exemple l'abaissement de la couche de mélange atmosphérique, favorisent l'augmentation de la concentration de ces composés en hiver, en accumulant les polluants à la surface.

L'ensemble de ces figures montrent également la courbe de l'évolution de la part de

chacun de ces composés par rapport à la concentration totale mesurée des PM_{2.5} [courbe normalisée en pointillé noir]. Pour le groupe a ces courbes ont tendance à suivre celle de leurs concentrations. Cela indique que l'augmentation de la concentration des composés chimiques n'est pas due uniquement à l'augmentation de la concentration totale des particules. Leur part au sein des PM_{2.5} n'est pas constante montrant ainsi l'influence des sources d'émissions.

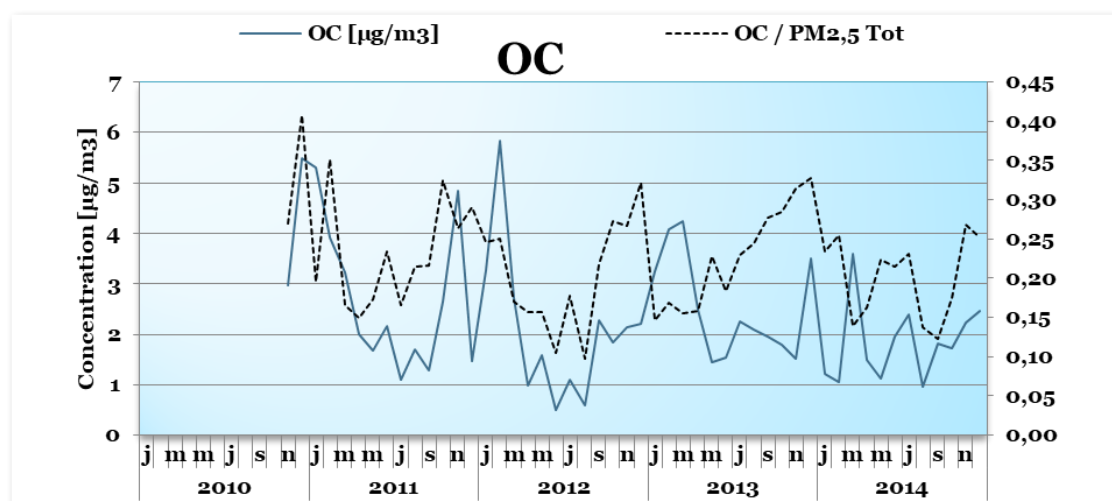


Figure 8 : Variation de la concentration du Carbone Organique et de son ratio, entre 2011 et 2014.

La courbe montrant l'évolution du ratio OC/EC au cours du temps se situe en Annexe 13, celle-ci fluctue autour de $9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Ce ratio diffère en fonction des sources d'émissions, il augmente lors de la combustion du bois et diminue lors de la combustion du fuel, des exemples sont montrés en Figure 9. La valeur élevée et constante du ratio OC/EC signifie une influence de la combustion du bois.

Emission source	EC	OC	OC/EC ratio	References
Light-duty gasoline vehicles ^a	22.6	50.1	2.2	Hildemann et al. (1991)
Light-duty gasoline vehicles ^b	13.5 ± 8.02	30.1 ± 12.3	2.2	Watson et al. (1994)
Heavy-duty diesel vehicles ^a	40.5	32.6	0.8	Hildemann et al. (1991)
Tunnel ^c	25.50 ± 4.98	19.27 ± 8.46	0.76	Gillies et al. (2001)
Paved road dust ^b	1.12 ± 0.30	14.7 ± 2.0	13.1	Watson et al. (1994)
Residential wood combustion ^b	12.39 ± 4.20	51.37 ± 11.72	4.15	Watson et al. (2001)
Meat charbroiling ^a	0.0 ± 0.5	33.8 ± 2.0	N.A.	Schauer et al. (1999)
Natural gas home appliances ^a	6.7	84.9	12.7	Hildemann et al. (1991)
Forest fire ^a	3.23 ± 1.80	46.88 ± 15.67	14.51	Watson et al. (2001)

Figure 9 : Ratio OC/EC dans la littérature (Source : (26)).

La courbe du ratio OM/Levoglucosan se situe également en Annexe 13. On constate des variations très marquées en fonction des saisons. En hiver, ce ratio présente des valeurs faibles, de l'ordre de 15-20. Au contraire, en été le ratio peut atteindre des valeurs proches de 800. Le levoglucosan est un sucre qui permet de déterminer la contribution de la combustion du bois au carbone organique. En effet, il est possible d'estimer cette contribution par une approche mono-traceur, en supposant que ce ratio n'évolue pas dans l'atmosphère. On utilise ici le facteur 7,35 issu de mesures d'OC et de levoglucosan de combustions des bois durs (27). La dernière courbe de l'Annexe 13 représente la courbe de cette contribution au cours du temps. On constate des valeurs très faibles en

été et élevées en hiver. Cette différence qui montre une fois de plus l'influence de la combustion du bois en hiver sur la concentration de la part organique des particules. La courbe se retrouve supérieure à 1 pour le mois de Décembre 2013. Ceci s'explique par les hypothèses utilisées ici, celle d'une utilisation du bois dur et de la constance du ratio dans l'atmosphère.

Le deuxième groupe (β) de composés est celui des ions nitrate, sulfate et ammonium (cf. « Le Nitrate et Sulfate d'Ammonium », ci-contre). Il s'agit des espèces ioniques majoritaires, contribuant entre 30 et 45 % de la composition chimique des $PM_{2.5}$ en moyenne annuelle. Ces espèces se trouvent au sein des particules en suspension sous forme de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) et de sulfate d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$).

La Figure 10 représente, sur les quatre dernières années, l'évolution de la concentration de l'ion nitrate ainsi que sa contribution dans la composition globale des $PM_{2.5}$. Celles des deux autres ions sont montrées en Annexe 12.

Le nitrate et le sulfate d'ammonium sont des particules secondaires, c'est-à-dire qu'elles se forment dans l'atmosphère par réactions chimiques gazeuses. La partie nitrate provient de l'acide nitrique atmosphérique émis depuis des précurseurs d'oxydes d'azote provenant majoritairement du trafic routier. Pour les sulfates, c'est l'acide sulfurique qui provient du dioxyde de soufre issu majoritairement du fioul et du charbon. Enfin, la partie ammonium est issue de l'ammoniac, originaire de l'agriculture.

Le Nitrate et Sulfate d'Ammonium

On observe sur ces figures des différences marquées entre les saisons, notamment entre les périodes froides et les périodes chaudes. Au cours des périodes hivernales et printanières, les courbes présentent des valeurs élevées de concentrations de ces trois composés, surtout pour les ions nitrate et ammonium. De même, les concentrations normalisées de ces deux ions sont également élevées sur cette période, les ions nitrates représentent jusqu'à 30-40 % des $PM_{2.5}$ lors des mois de mars 2011, 2012, 2013 et 2014. Ces tendances montrent l'influence des sources (proches et/ou éloignées), avec notamment les épandages agricoles (utilisation d'engrais) qui conduisent à une formation importante du nitrate d'ammonium et du sulfate d'ammonium dans l'atmosphère.

En période estivale, les concentrations des ions nitrate et ammonium présentent des valeurs faibles, voire quasiment nulles. Au contraire, les concentrations en sulfate restent à des niveaux non négligeables. La faible contribution du nitrate dans la composition chimique des $PM_{2.5}$ est due aux fortes températures et humidités qui ne favorisent pas l'ion nitrate à rester sur la particule. En effet, cet ion étant un composé semi-volatil, plus la température et l'humidité seront élevées, plus il passera en phase gazeuse.

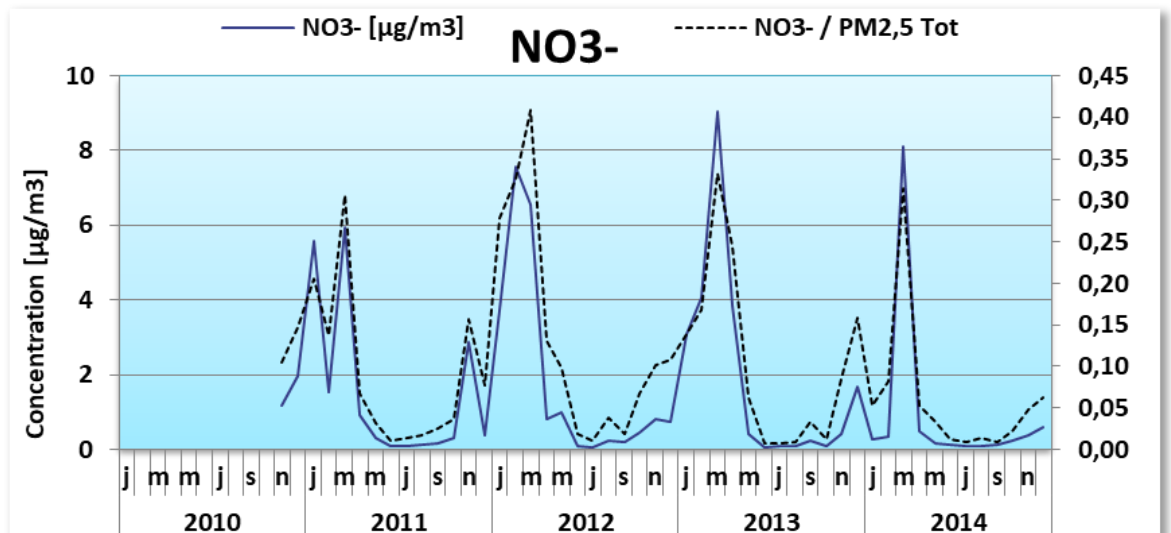


Figure 10 : Variation de la concentration de l'ion nitrate et de son ratio, entre 2011 et 2014.

Le troisième groupe (γ) est celui des sels marins (chlore, magnésium et sodium) et des composés terrigènes (Calcium, Magnésium et Sodium). Comme pour les groupes précédents, la Figure 11 présente les variations mensuelles de la concentration de l'ion chlore et de son ratio au sein des $PM_{2,5}$. Celles des ions magnésium, sodium et calcium sont présentées en Annexe 12. D'une manière générale, les concentrations des sels marins, en particulier l'ion chlore, et des composés terrigènes sont plus faibles en saison estivale qu'en saison hivernale, quelle que soit l'année.

L'augmentation des concentrations des sels marins en périodes hivernales s'explique par l'augmentation des occurrences de vents en provenance de l'ouest en hiver. De même, les concentrations des composés terrigènes augmentent car ces composés sont sensibles aux vents d'intensités élevées, plus fréquents en hiver. La présence des composés terrigènes en été, saison généralement plus sèche, est favorisée par la remise en suspension sous l'effet du vent.

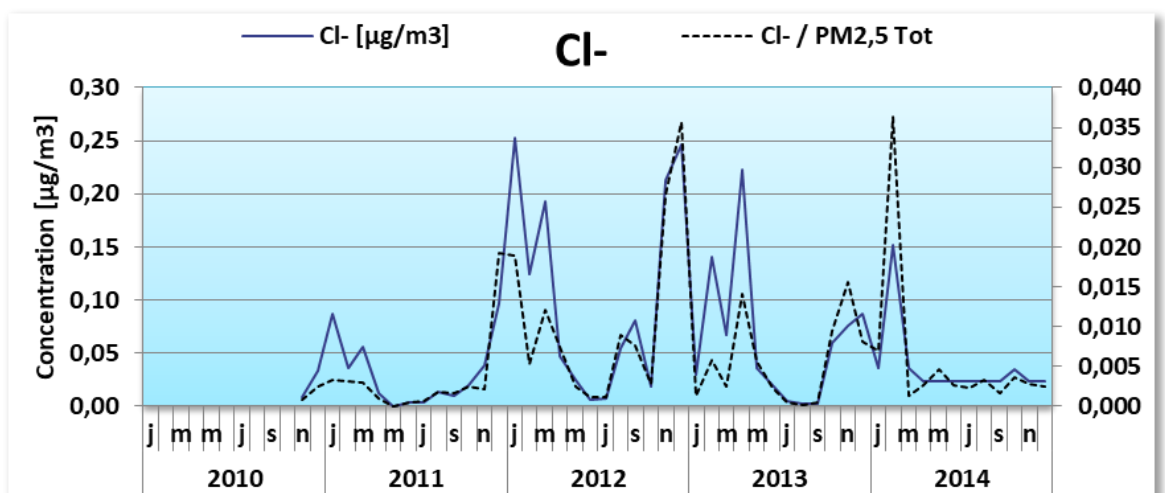


Figure 11 : Variation de la concentration de l'ion chlore et de son ratio, entre 2011 et 2014.

Le dernier groupe (δ) est celui des composés issus des sources biogéniques : le MSA (Acide Méthanosulfonique), l'arabitol et le mannitol. Le MSA est un acide qui a pour unique origine la source biogénique marine (28). Il est issu de processus chimiques secondaires provenant de précurseurs gazeux. L'Arabitol et le Mannitol sont des polyols et sont utilisés comme traceurs des sources biogéniques des sols (29) (30).

La Figure 12 montre l'évolution de la concentration en MSA, ainsi que son ratio, de 2011 à 2012. Les analyses n'ayant pas été effectuées pour les années 2013 et 2014. Les courbes correspondant à l'arabitol et au mannitol sont présentées en Annexe 12 et concernent uniquement 2014. Aucune analyse pour ces composés n'a été réalisée de 2011 à 2013. Les variations de concentrations de ces trois composés sont clairement différentes de celles des autres espèces chimiques. On observe de faibles valeurs en hiver et des valeurs élevées durant la période estivale, en particulier pour le mois de Juillet. Ces résultats montrent une influence des sources biogéniques durant cette période.

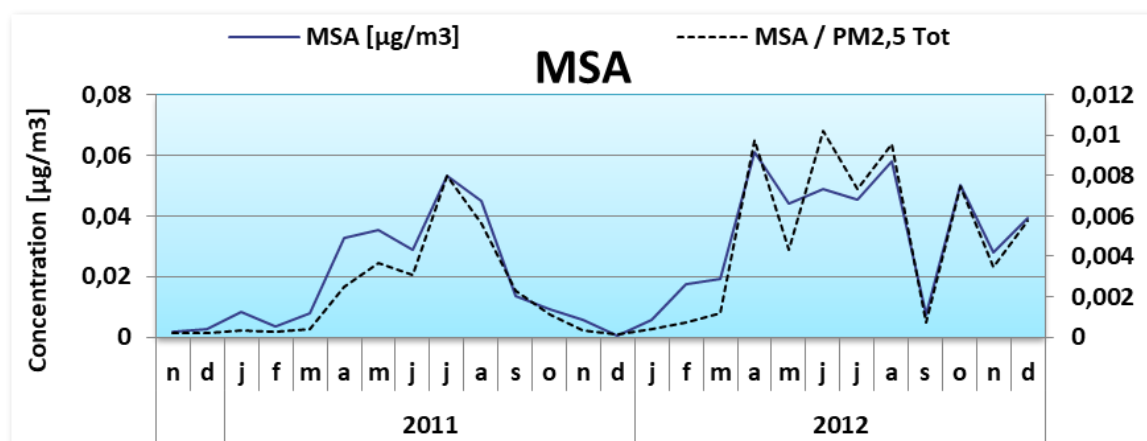


Figure 12 : Variation de la concentration de l'acide méthanosulfonique et de son ratio, entre 2011 et 2012.

En résumé, nous avons observé peu de différences à l'échelle annuelle. La part de chaque espèce chimique au sein de la concentration totale des PM_{2.5} reste approximativement identique d'une année à l'autre. Au contraire, d'importantes variations de concentrations se produisent en fonction des saisons. Les plus importantes variations de concentrations en PM_{2.5} sont constatées entre les saisons hivernales et estivales, avec des valeurs élevées en hiver et faibles en été. Les valeurs élevées en hiver sont majoritairement dues à la matière organique alors qu'au printemps ces fortes valeurs sont dues aux ions nitrate, ammonium et sulfate. Leurs présences dans l'atmosphère sous formes particulières semblent être respectivement associées aux émissions résultantes de la combustion du bois et de l'agriculture.

c) Influences météorologiques

Comme pour les concentrations, la composition chimique des particules peut être dépendante des conditions météorologiques présentes en un instant « t » car les espèces chimiques ne possèdent pas nécessairement les mêmes caractéristiques physiques et chimiques. Nous nous intéressons ici à l'évolution des concentrations des composés en fonction des différents paramètres météorologiques suivants : la température (minimale, moyenne et maximale), le vent (vitesse et direction), les précipitations, la durée d'insolation, l'humidité relative et pression ramenés au niveau de la mer. Comme

précédemment, seules les données concernant les $PM_{2.5}$ seront utilisées compte tenu de la base importante de données. Les données météorologiques proviennent de la station météorologique Météo-France située à Bourges à moins de 25 km du site de prélèvement des $PM_{2.5}$ de Verneuil.

d) Paramètres d'influences faibles

L'insolation est le paramètre ayant le moins d'influence sur les concentrations des $PM_{2.5}$ (cf. Figure 13) et sur les espèces chimiques. Les concentrations des $PM_{2.5}$, de la matière organique, du carbone élémentaire et du sulfate semblent très légèrement augmenter avec l'insolation, alors que les concentrations des sels marins et des sucres diminuent. Ces tendances peuvent respectivement s'expliquer par les processus d'oxydation (en lien avec l'insolation) et la faible occurrence des vents provenant de l'ouest lors des fortes insulations. Les plus fortes valeurs de concentrations se situent sur toute la gamme de l'insolation.

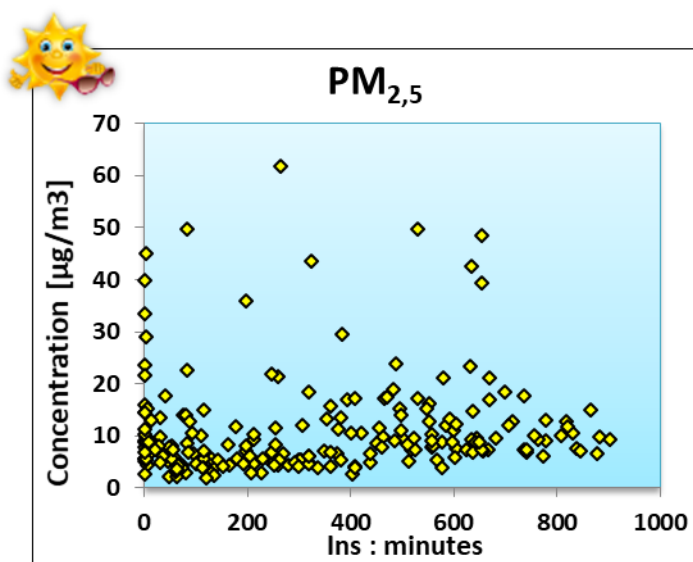


Figure 10 : Concentration des $PM_{2.5}$ en fonction du temps d'insolation

Pour l'humidité et la pression, leurs influences restent assez faibles. Les concentrations des $PM_{2.5}$ et de ces constituants semblent augmenter lorsque la pression s'élève, traduisant la présence d'anticyclones, conditions favorables à l'apparition des épisodes de pollution. Elle semble également être plus élevée lorsque l'humidité se situe entre 70% et 85%. Néanmoins, il y a peu de données (occurrences météorologiques) correspondant à des valeurs basses d'humidité et de pression, et à des valeurs élevées d'humidité, de pression et d'insolation. Il se peut que les tendances observées ne soient dues qu'à des différences de densités de valeurs. Une plus grande base de données permettrait sûrement de confirmer ou d'infirmer ces observations.

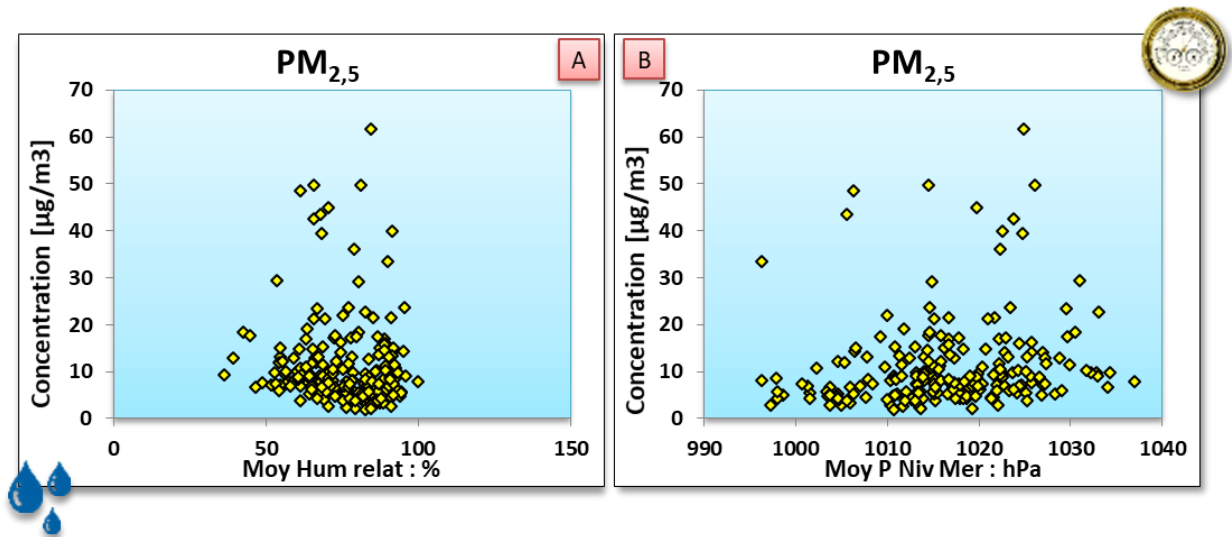


Figure 11 : Concentration des $PM_{2,5}$ en fonction de l'humidité relative (A) et de la pression (B).

e) Paramètres d'influences fortes

Les précipitations, le vent et les températures ont plus d'influence que les variables précédentes, comme le montre les figures 15 à 17. La Figure 15 représente les concentrations des $PM_{2,5}$ en fonction des précipitations (A) et de la vitesse du vent (B). Lorsque les précipitations augmentent, la concentration des particules (ainsi que les concentrations de chaque constituant) chute brutalement. Cette diminution est due au lessivage atmosphérique réduisant les concentrations mesurées à la surface. On constate cette chute rapide pour tous les composés chimiques, sauf pour les sels marins pour lesquels la diminution est graduelle.

Comme pour les précipitations, une augmentation de la vitesse du vent provoque une chute des concentrations, surtout à partir de 4 m.s^{-1} environ. Cette chute est constatée pour la majorité des composés chimiques : le groupe α , le groupe β , ainsi que les alcools. Les plus impactés par la vitesse du vent sont les ions nitrate, ammonium et potassium, les sucres et les alcools, car leur concentration normalisée diminue de la même façon (ex. nitrate : Annexe 14.b). Au contraire, la matière organique, le carbone élémentaire et l'ion ammonium sont moins impactés (ex : OM : Annexe 14.a). Les composés marins (les ions chlore, sodium et magnésium) augmentent pour des vitesses de vent élevées, car ceux-ci proviennent majoritairement de l'ouest (en provenance de l'océan atlantique). Enfin, les deux derniers composés (le MSA et le Ca^{2+} (Annexe 14.d)) ne paraissent pas dépendre de la vitesse du vent.

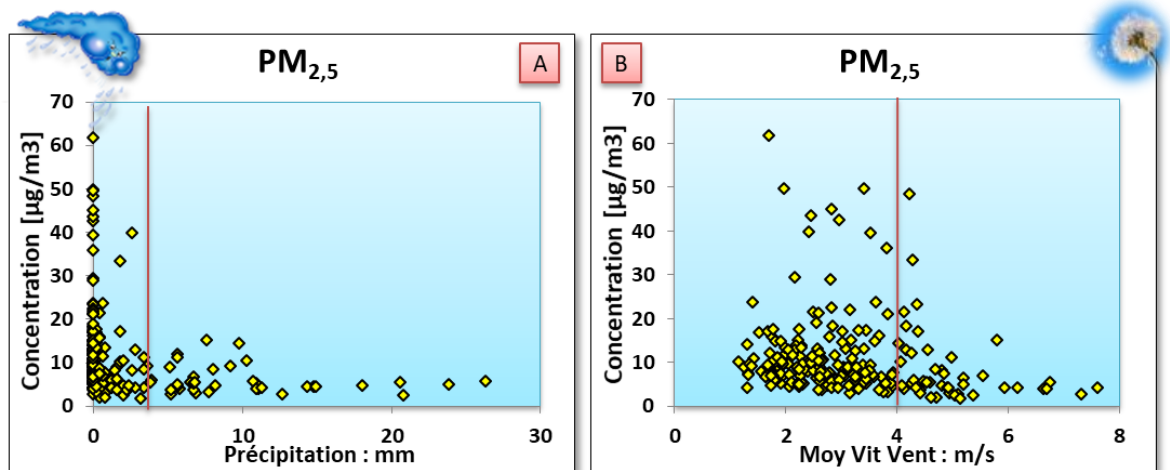


Figure 12 : Concentration des PM_{2,5} en fonction des précipitations (A) et de la vitesse du vent (B).

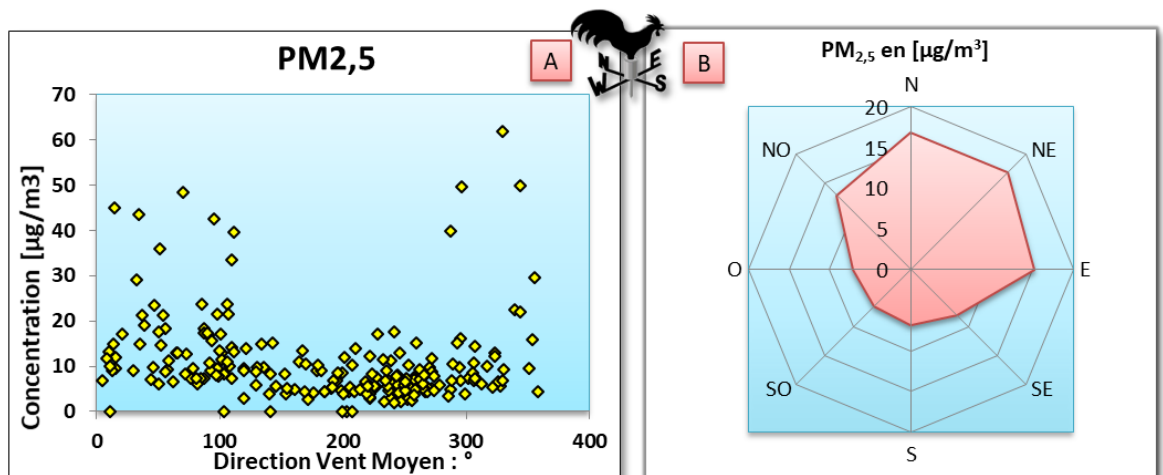


Figure 16 : Concentration des PM_{2,5} en fonction de la direction du vent.

La direction du vent est l'un des paramètres ayant le plus d'influence sur la concentration des PM_{2,5}. La concentration des particules diminue lorsque la direction du vent est du sud ou de l'ouest (cf. Figure 16 : B), directions plus favorables à l'apparition de pluies et de vents forts. En comparaison, les concentrations des PM_{2,5} associées aux directions Nord/Est paraissent augmenter. Les valeurs maximales de concentrations ont pour direction de vent le nord et l'est (cf. Figure 16 : A).

On retrouve cette tendance sur la plupart des composés chimiques (cf. Annexe 15) : OM, EC, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺ et les sucres. Si on regarde la fraction (part normalisée) des composés au sein des PM_{2,5}, on se rend compte que certaines des espèces chimiques perdent leurs valeurs maximales pour les vents de Nord/Est (cf. Annexe 16) : la matière organique, le carbone élémentaire, le sulfate, le potassium, le calcium et les sucres.

Enfin, parmi les éléments dont la concentration semble être favorisée en provenance du Nord-Est, seuls le nitrate et l'ammonium conservent cette tendance (Annexe 17). Il semble ainsi probable que l'origine de leurs formations, et donc potentiellement leur source, soit située au Nord-Est du site de Verneuil. Il pourrait s'agir soit d'un apport longues distances (pays ou régions de France au Nord-Est de Verneuil), soit d'émissions locales. L'Annexe 17 montre sur une carte (recensement agricole de 2010, source :

Agreste) la surface agricole utilisée en France. On y constate une plus forte densité d'utilisation de la surface agricole au Nord-Est du site de Verneuil, source potentielle d'émission de l'ammoniac, précurseur de l'ion ammonium.

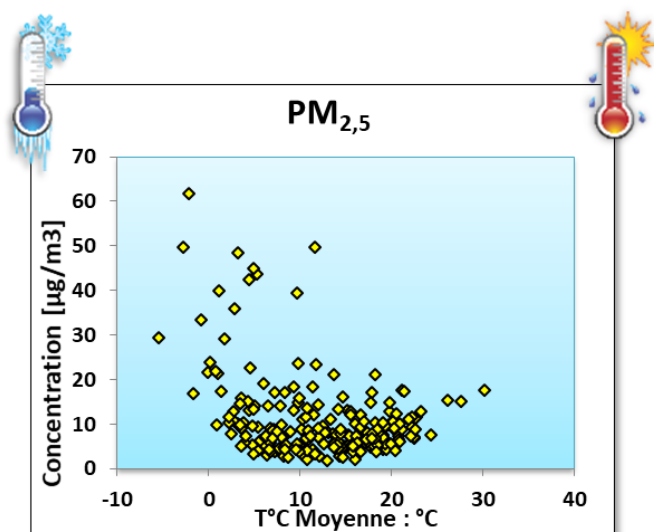


Figure 17 : Concentration des PM_{2,5} en fonction de la température moyenne journalière.

Les composés issus de sources marines (sels et MSA) présentent de manière évidente des maxima de concentrations correspondant à des directions de vent d'ouest, compte tenu de la localisation du site de prélèvement. Le calcium et les alcools ne semblent pas avoir de directions privilégiées.

Comme l'ensemble des composés ont un comportement identique par rapport aux températures journalières moyennes, minimales et maximales, seules les données moyennes journalières seront discutées ici. La Figure 17 présente la concentration des PM_{2,5} en fonction des températures moyennes journalières (en Annexe 18 sont représentées les concentrations des composés suivants : OM, lévoglucosan, NO₃⁻, NH₄⁺, SO₄²⁻, Cl⁻). On constate 3 types de comportements, l'un à basses températures (T < 10 °C), l'autre à températures moyennes (10 °C < T < 15 °C) et le dernier pour des températures plus élevées (15 °C < T).

Les plus fortes concentrations de particules en suspensions apparaissent pour des températures basses, inférieures à 12 °C. Ceci est le reflet du comportement des éléments majoritaires : la matière carbonée et les ions nitrate, ammonium et sulfate, dont leurs concentrations augmentent à basses températures, d'une part à cause de la hausse des émissions issues de la combustion du bois, et donc de l'émission de la matière carbonée, et d'autre part à cause des conditions atmosphériques qui favorisent la condensation de ces ions (cf. nitrate, ammonium, sulfate). De même, les sucres (cf. lévoglucosan en Annexe 18) et l'ion potassium voient eux aussi leurs concentrations augmenter à basses températures.

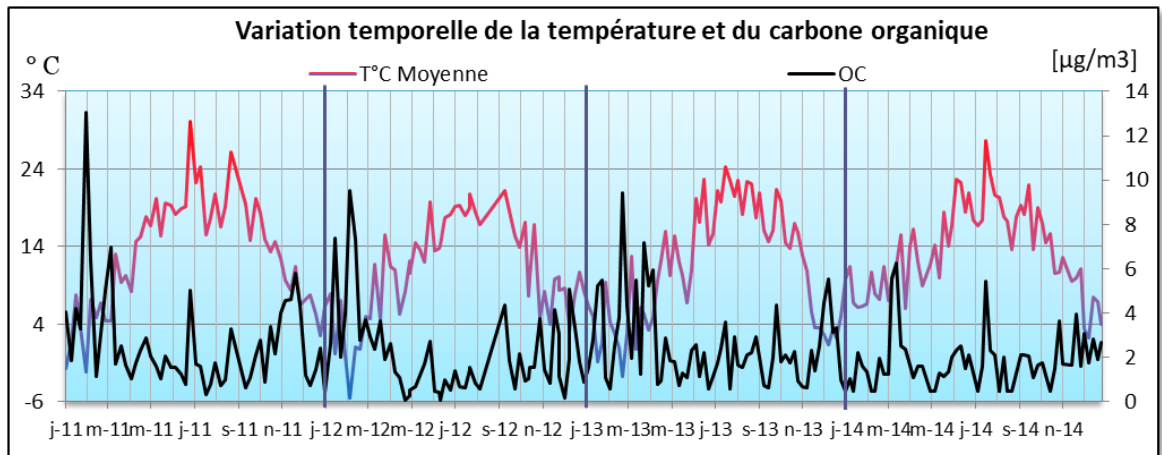


Figure 13 : Variation de la température et du carbone organique

Pour des températures plus élevées, comprises entre 10 et 15 °C, les concentrations des composés chimiques, à l'exception des sels de mer (cf. l'ion chlore en Annexe 18) atteignent des niveaux faibles.

Enfin, le carbone organique et le sulfate (cf. Annexe 18) enregistrent une légère hausse de leurs concentrations pour des températures plus élevées ($T > 15$ °C), probablement dues aux processus chimiques secondaires. La Figure 18 présente l'évolution de la température et du carbone organique au cours des quatre dernières années. Bien que les valeurs élevées de la concentration du carbone organique se situent lorsque les températures sont les plus basses (de novembre à février), on constate, que sur le reste des années, le comportement de la concentration en OC suit celui de la température, montrant l'existence d'un second mode de formation important en plus de celui de la combustion du bois.

En résumé, les espèces chimiques composant les $PM_{2.5}$ sont fortement influencés par les conditions météorologiques. Les précipitations, l'intensité et la direction du vent, et la température sont les paramètres les plus influents. Au contraire, l'insolation, l'humidité et la pression semblent avoir peu d'influence directe sur la concentration des $PM_{2.5}$. Le tableau 2 récapitule les principaux résultats.

Paramètres Météorologiques	Niveau d'influence sur les $PM_{2.5}$	Espèce chimique ayant les mêmes variations que les $PM_{2.5}$ Totaux	Espèce chimique avec des variations différentes des $PM_{2.5}$ Totaux
Insolation (mm)	⊖	↑ : OM, EC et SO_4^{2-}	↓ : Sels Marins & Sucres
Humidité (%)	⊖	↑ (70-85%) : Tous	-
Pression (hPa)	⊖	↑ : Tous	-
Précipitation (mm)	⊕	↓ : Tous	-
Vitesse du vent ($m.s^{-1}$)	⊕	↓ (+ 4 $m.s^{-1}$) : Groupes α & β	↑ : Sels Marins
Direction du vent (°)	⊕	↑ (N-E) : Groupes "α" & β	↑ (S-O) : Sels Marins
Température (C°)	⊕	↑ (<10 °C) : Groupes α & β	↑ (>14 °C) : OM, SO_4^{2-}

Tableau 2 : Résumé de l'influence des paramètres météorologiques sur les particules en suspension

f) Cas d'étude : épisodes de pollution

Comme déjà stipulé précédemment, la région Centre-Val de Loire est tous les ans touchée par des épisodes de pollution en particules d'intensité et de durée variables. Ces épisodes sont des phénomènes de grande ampleur, récurrents et qui affectent l'ensemble de la région. En effet, la Figure 19 et l'Annexe 21 montrent l'impact des épisodes de pollution des particules en suspension sur la région en montrant l'évolution des concentrations mesurées en PM₁₀ (moyennes journalières) pour les 14 stations de mesures. Chacune des figures correspond à un épisode de pollution : mars 2013, mars 2014, mars 2015 et décembre 2013. On constate sur tous les sites, que les concentrations mesurées suivent les mêmes tendances lors de ces épisodes, montrant le caractère régional des épisodes de pollution.

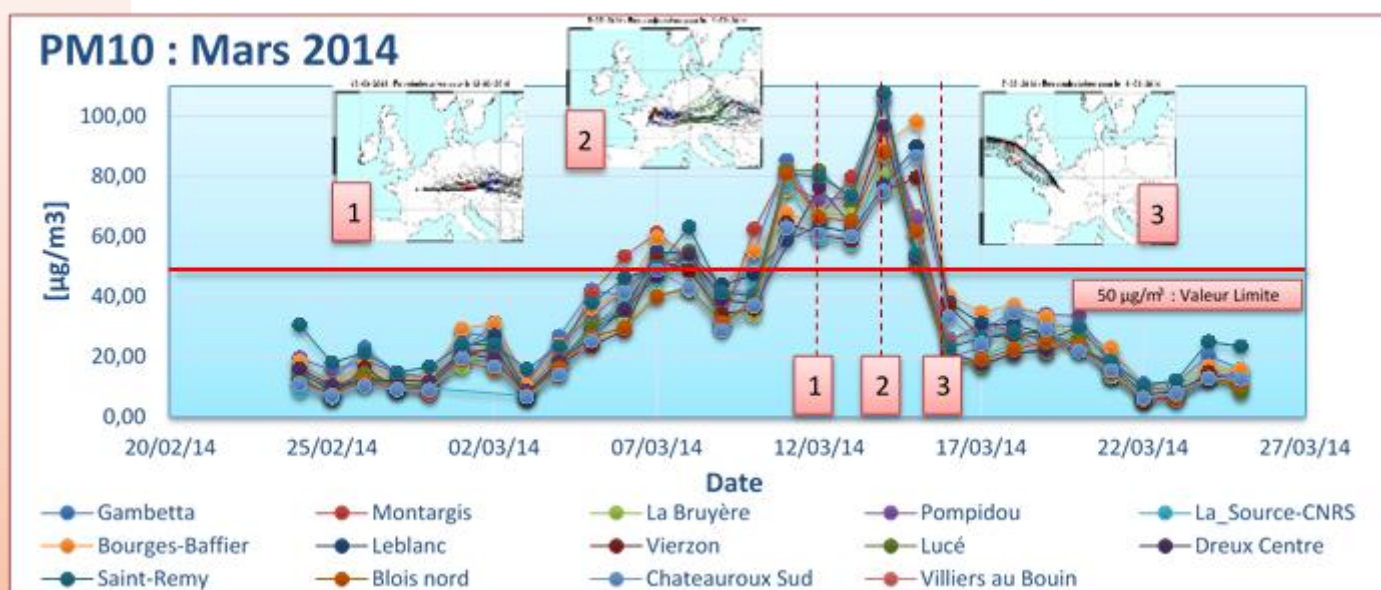


Figure 19 : Mesures en PM₁₀ lors de l'épisode de pollution aux particules en Mars 2014

De plus, au cours des années 2011 et 2012, des mesures de concentrations en PM₁₀ et en PM_{2.5} ont été réalisées à la station de Verneuil. Celles-ci sont représentées sur la Figure 20. Les concentrations en PM₁₀ et en PM_{2.5} varient de la même façon, le ratio $[PM_{2.5}]/[PM_{10}]$ est d'environ 75 % en moyenne annuelle. Néanmoins, on constate lors des épisodes, que ce ratio est beaucoup plus élevé. Prenons l'exemple du 1^{er} février 2011 et du 17 mars 2011 où les concentrations étaient respectivement de 55,82 µg/m³ et 63,36 µg/m³ pour les PM_{2.5} ; et de 56,48 µg/m³ et 65,18 µg/m³ pour les PM₁₀. La fraction PM_{2.5} représentait donc 98,8 % et 97,2 % des PM₁₀. Sachant que la station de Verneuil est une station représentative du fond rural, on peut supposer que la fraction PM_{2.5} est la fraction majoritaire des épisodes de pollution en région Centre Val-de-Loire. L'impact sanitaire à l'échelle régionale est donc relativement important, compte tenu de la taille des particules.

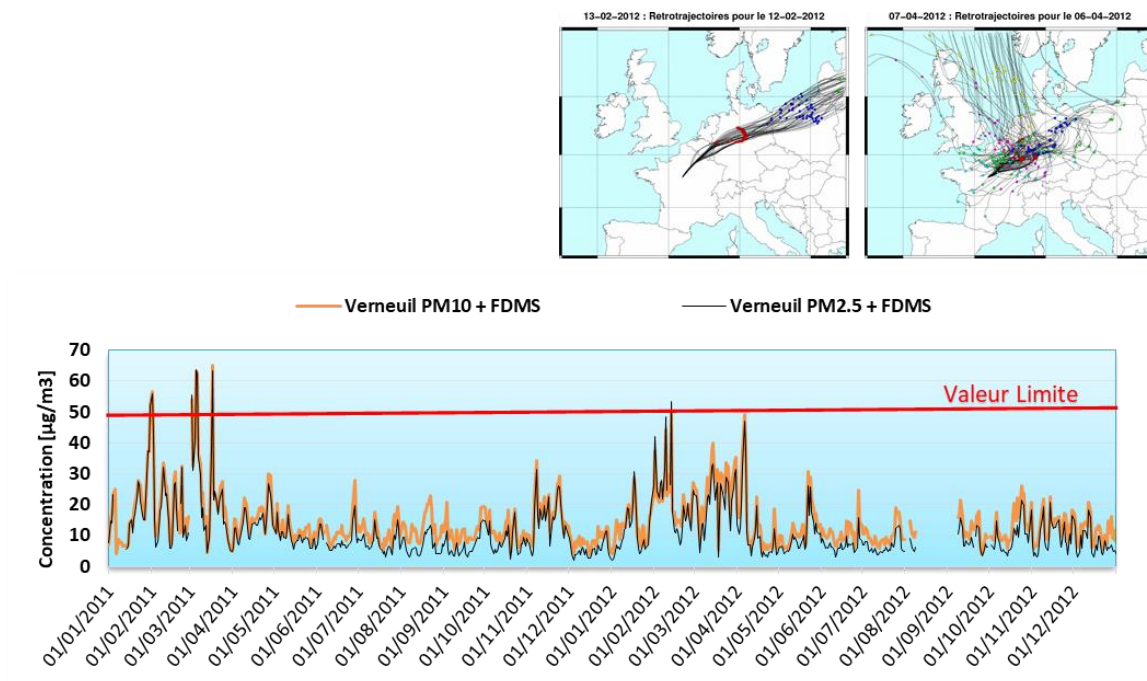


Figure 20 : Variation des PM₁₀ & PM_{2.5} à Verneuil en 2011 et 2012

La Figure 19, l'Annexe 21 et la Figure 20 présentent en plus des rétro-trajectoires associées à certaines dates : avant, pendant et après ces épisodes de pollutions. Pour les épisodes de mars, on constate des valeurs élevées de concentration en PM₁₀ lorsque les rétro-trajectoires indiquent des vents en provenance de l'est au nord. Au contraire, lorsque les vents proviennent de l'ouest, les concentrations en PM₁₀ sont faibles. En ce qui concerne l'épisode de décembre 2013, la provenance des vents n'influence pas sur la concentration des PM₁₀. Néanmoins, pour les vents qui ont tendances à être de vitesses faibles (rétro-trajectoires 2, 4 et 6), on observe une hausse nette des concentrations, s'expliquant par les conditions qui vont favoriser l'accumulation des polluants.

Le Tableau 3 représente la caractérisation chimique des épisodes de pollution cités précédemment. Les particules de l'épisode hivernal sont principalement composées de matière organique (54 %). Celles des épisodes printaniers sont composées entre 50 et 75 % des trois ions majoritaires : nitrate, ammonium et sulfate. Ces résultats confirment ceux des moyennes mensuelles obtenues auparavant. Notons le fait que les épisodes de mars 2013 et de mars 2014 paraissent très proches, ce qui montre une récurrence entre les épisodes de pollution.

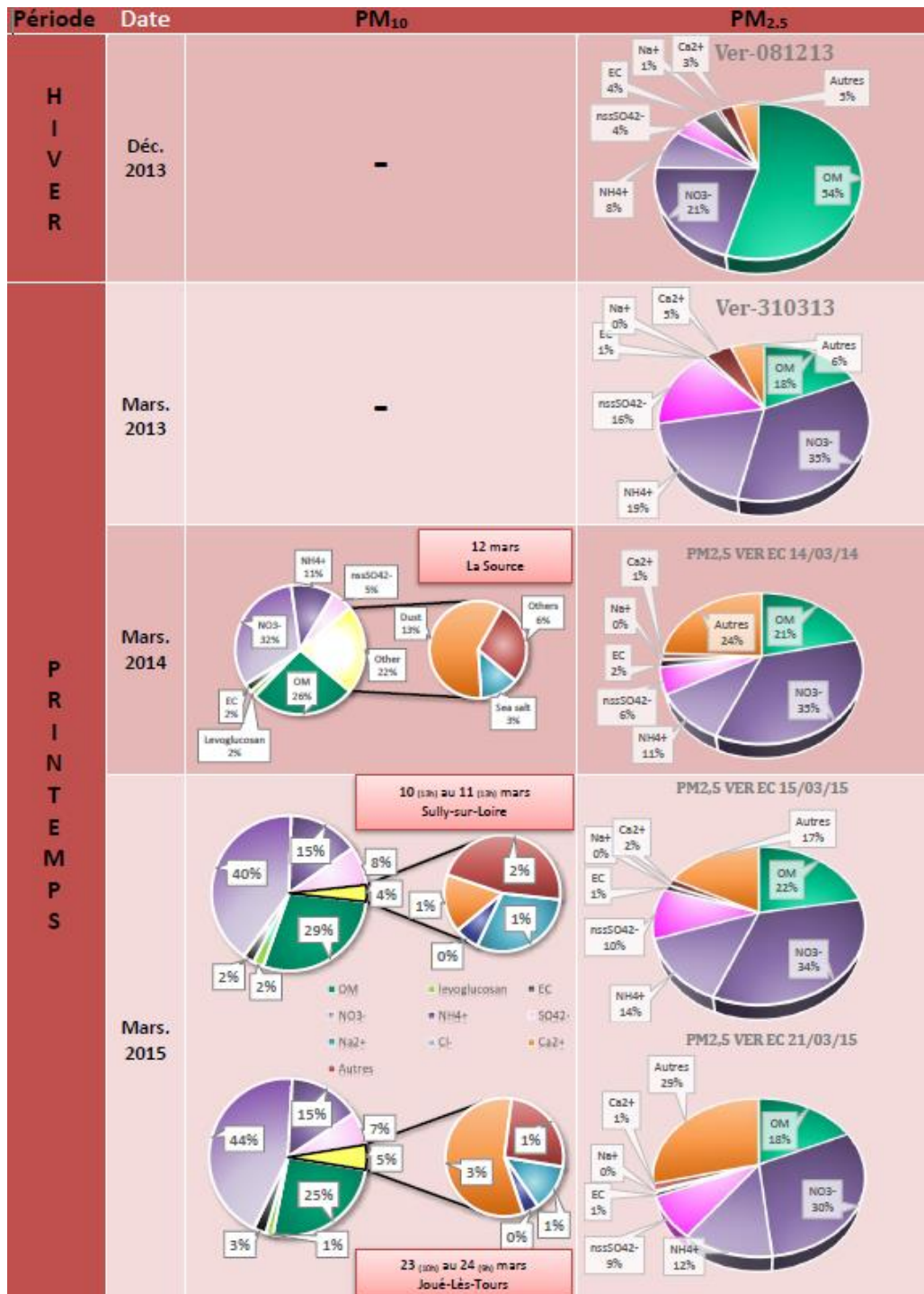


Tableau 3 : Spéciation Chimique des épisodes de pollution.

g) Etude préliminaire sur la spatialisation des données de la caractérisation chimique de la campagne régionale

Les données de la campagne régionale, à savoir celles d'Orléans-La Source, de Montargis, de Sully-sur-Loire et de Joué-lès-Tours (cf. 2.1.2), peuvent permettre de déterminer l'existence ou non de différences au sein de la caractérisation chimique des particules. Au moment de la rédaction de ce rapport, les dernières données PM₁₀ reçues par le laboratoire d'analyse (LGGE) concernent celles prélevées à Montargis pour le mois d'Avril. Ainsi, seules les données hivernales et la moitié des données printanières sont donc disponibles à ce jour. Celles-ci ont été validées, néanmoins le rapport des concentrations équivalentes du magnésium et du sodium vaut 0.12 pour l'ensemble des

filtres (respectivement 0,12, 0,11, 0,15 et 0,14 pour Orléans, Montargis, Sully-sur-Loire et Joué-lès-Tours). Loin du ratio 0,23 (sels de mer) attendu, la concentration du sodium n'a donc pas été utilisée comme traceur des sels de mer.

Les sites de Sully-sur-Loire et de Joué-lès-Tours ne possèdent pas de TEOM-FDMS mesurant la concentration continue des PM₁₀, aucune donnée de concentration en PM₁₀ n'est disponible. Les données peuvent néanmoins être représentées par rapport à la masse de tous les constituants analysés sur le filtre. En Annexe 19 et Annexe 20 sont respectivement représentées ces données pour les périodes hivernales et printanières ; y sont associées les occurrences en heures des directions de vents de la station météorologique la plus proche du site concerné, soit Orléans pour le site La Source, Tours pour le site de Joué-lès-Tours et Amilly pour les sites de Montargis et de Sully-sur-Loire.

Pour le début de l'année, comme pour les PM_{2,5}, les éléments majoritaires sont la matière organique (filtres n° 1, 3, 4, 5, 10 et 11) et le groupe nitrate/ammonium/sulfate (filtres n° 1, 2, 6, 7, 11 et 12). Les sels marins des PM₁₀ de la campagne régionale semblent être plus importants, contrairement à ceux de la fraction PM_{2,5} mesurée à Verneuil, car les sels font partie de la fraction grossière des particules en suspension. Ils peuvent représenter jusqu'à 60% de la masse totale des PM₁₀, valeur maximale enregistrée à Joué-lès-Tours, site le plus à l'ouest de la région Centre-Val de Loire. La région ressent donc une influence marine sur les quatre sites de la région (filtres n° 2, 4, 5, 8, 9) (cf. occurrences des vents des filtres concernés en figure 16 et rétro trajectoire du 31/03 en figure 21 pour le deuxième filtre de Joué-lès-Tours). Les concentrations totales y sont assez faibles lors de ces périodes, dans la mesure où il s'agit de vents principalement marins et donc peu chargés en particules.

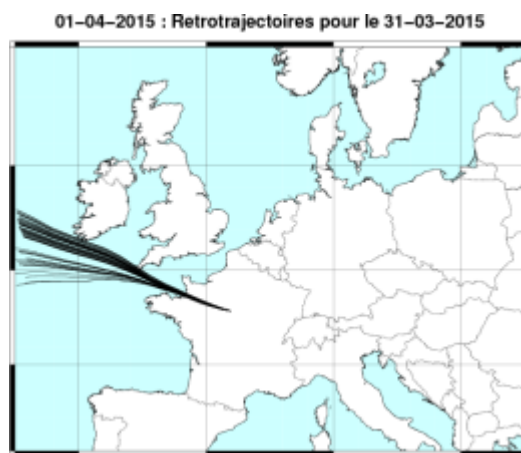


Figure 21 : Rétrotrajectoire du 01/04/2015 : J-1

Les filtres n° 1 et 3, espacés d'un mois environ, possèdent de fortes similitudes dans la composition chimique. Le premier filtre a été réalisé sur une semaine et le second sur une journée.

Le second filtre de Montargis (4) et le premier de Sully-sur-Loire (5) sont quasiment identiques lors de vents d'ouest à sud. Les concentrations de leurs composés analysés sont équivalentes, respectivement 11,5 et 11,2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et ont été mesurées à une semaine d'écart.

Les filtres n° 6 et 7 sont espacés d'une douzaine de jours mais avec des conditions de vents proches (Nord-Nord/Est) (cf. Figure 14). Ils ont été prélevés respectivement avant et après un épisode de pollution et sont identiques avec notamment une part de nitrate, ammonium et sulfate représentant 65 % de la masse totale des PM_{2.5} analysées.

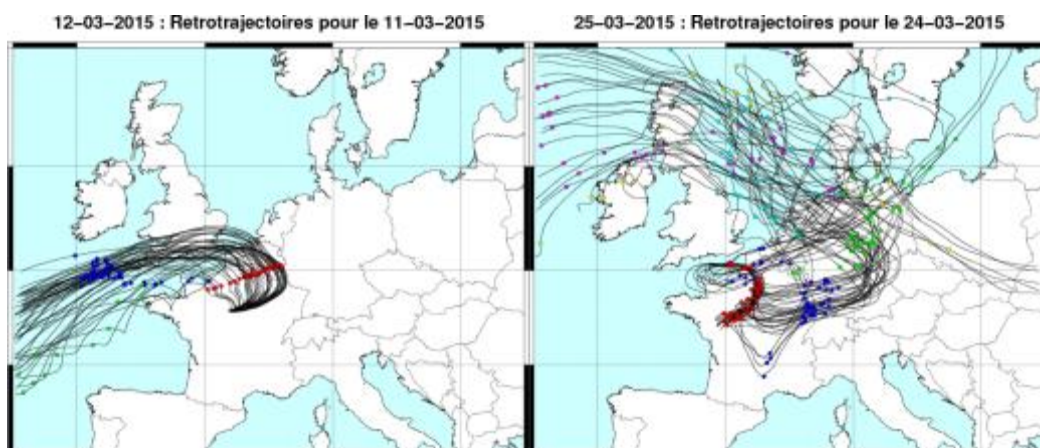


Figure 14 : Rétro trajectoires du 12/03/2015 : J-1 et du 25/03/2015 : J-1

Les filtres n° 8 et 9 sont seulement espacés de 5 heures, suite à un problème technique. Avec des vents dominants d'ouest pour les deux filtres les compositions chimiques sont très proches avec des niveaux de sels marins élevés. On constate qu'Orléans (situé à 300 km des côtes les plus proches) est légèrement moins influencé que Tours (situé à 190 km des côtes les plus proches) par les sources marines, mais plus influencé par les ions nitrates, en provenance du Nord-Nord/Est. Les compositions chimiques sont malgré tout très proches.

Certains filtres présentent de fortes similitudes dans la composition chimique des particules, dû à un intervalle de prélèvement relativement court les uns par rapport aux autres : 1-3, 4-5, 6-7 et 8-9, soit 2/3 des filtres. Certains des filtres ont donc été soumis à des conditions météorologiques identiques. Tous ces filtres se situent hors épisodes de pollution aux particules en suspensions. Or, grâce aux données TEOM-FDMS, on sait que les épisodes de pollution touchent la région dans son ensemble (cf. Cas d'étude : épisodes de pollution, page 26). On peut donc supposer que la composition chimique reste également la même lors des épisodes puisque l'impact des sources n'en est que plus étendu. Par conséquent, au vu des premières données de la campagne régionale, on peut supposer que toute la région se comporte de la même façon du point de vue de la composition chimique. Dans l'avenir l'étude de la caractérisation chimique sur un seul site pourrait permettre de caractériser la composition chimique représentative de la région. Une base de données plus importante permettrait d'affirmer ces conclusions.

B. Les résultats des Dioxines et des furanes

Depuis 2004 Lig'Air mène, chaque année, une campagne de mesures des dioxines et furanes à proximité de l'UIOM (Unité d'Incinération des Ordures Ménagères) de l'agglomération orléanaise, situé à Saran dans le Loiret. Ces campagnes sont réalisées par des prélèvements d'échantillonnages passifs en retombées atmosphériques contrairement à la campagne régionale de 2015 qui a été effectuée en air ambiant. Les équivalents toxiques enregistrés sur les sites proches de l'UIOM ont révélé chaque année des valeurs faibles et inférieures aux niveaux rencontrés sur d'autres sites français. Néanmoins, ces résultats ne peuvent pas être extrapolés aux restant de l'année et sont

propres aux lieux d'étude choisis. Pour pouvoir comprendre la variation saisonnière de ces composés, Lig'Air a voulu mener une première évaluation des concentrations de ces composés dans l'air ambiant à l'échelle de la région afin d'améliorer la connaissance sur ces polluants.

Lors de cette campagne régionale, un blanc de lot et un blanc de terrain ont été effectués. Leurs résultats ont montré des niveaux plus élevés que 45% des sites. Ceci peut provenir d'un problème de contamination, lors du montage des filtres par exemple. En supposant que cette erreur ait pu être commune à tous les filtres, intéressons-nous aux mesures hebdomadaires effectuées.

Le Tableau 3 représente l'indice équivalent toxique en fg.l-TEQ.m⁻³ pour chacune des mesures de filtres effectuées, classé par saisons et par sites de mesure. On observe de très fortes variations entre les saisons. Les indices les plus élevés se trouvent en hiver (moyenne de 14,43 fg.l-TEQ.m⁻³), tandis que les plus faibles se situent au printemps et en été (moyenne respective de 1,82 fg.l-TEQ.m⁻³ et de 0,44 fg.l-TEQ.m⁻³), ceci est observé pour tous les sites de l'étude. Ces tendances s'expliquent, soit par une augmentation de l'émission des sources, soit par les conditions météorologiques en hiver qui favorisent la condensation en phase particulaire, au dépend de la phase gazeuse. Néanmoins les niveaux recensés sont plus faibles que ceux relevés sur d'autres sites en France ou en Europe, mais leur restent comparables.

	Orléans		Montargis		Sully-sur-Loire		Joué-Lès-Tours	
Hiver	Semaine 3	Semaine 4	Semaine 8	Semaine 9	Semaine 10	Semaine 11	Semaine 12	Semaine 13
Total : fg.l-TEQ.m ⁻³	27,03	16,49	10,67	14,15	16,05	19,92	8,49	2,67
Printemps	Semaine 14	Semaine 15	Semaine 16	Semaine 17	Semaine 18	Semaine 19	Semaine 21	Semaine 22
Total : fg.l-TEQ.m ⁻³	4,62	4,92	0,00	0,01	0,23	0,12	3,63	0,99
Été	Semaine 27	Semaine 28	Semaine 29	Semaine 30	Semaine 34	Semaine 35	Semaine 36	Semaine 37
Total : fg.l-TEQ.m ⁻³	0,20	0,34	0,31	0,92	0,00	0,00	0,00	0,00
Automne	?	?	?	?	?	?	?	?
Total : fg.l-TEQ.m ⁻³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tableau 3 : Indice équivalent toxique par filtre mesurée

En effet, cette campagne régionale présente un niveau moyen d'environ 6,6 fg.l-TEQ.m⁻³, soit 0,0066 pg.l-TEQ.m⁻³, tandis que d'autre campagne en France ont montré des valeurs moyennes supérieures d'environ 0,02 pg.l-TEQ.m⁻³ (Commune de La Couronne au sud d'Angoulême (31)), 0,05 pg.l-TEQ.m⁻³ (Lyon (32), La Noraudière (33) et l'Île-de-France en hiver (34)) et de 0,5 pg.l-TEQ.m⁻³ (l'Île-de-France en été (34)). Par contre, ces mesures n'ont pas été réalisées dans les mêmes conditions que celles de notre campagne, car elles ont pris en compte la phase gazeuse via l'utilisation de mousse PUF. De plus, pour notre étude et celle d'Air Rhône-Alpes a été utilisée une tête de coupure à 10 µm alors que les autres sites ont utilisé une tête de coupure TSP (Total Sized Particule). Il est donc difficile de comparer nos données avec celles des autres sites puisqu'elles ne prennent pas en compte une partie des dioxines et furanes comprises dans l'atmosphère. On peut néanmoins supposer que cette partie manquante n'est pas majoritaire (en hiver) et que donc, notre niveau réel reste quand même assez faible, sachant que nos mesures actuelles sont au moins trois fois plus faibles que celles des autres sites. De même, les niveaux recensés en Europe sont globalement bien plus élevés que ceux de notre étude (cf. Tableau 4).

D'une manière générale, les concentrations sont assez faibles sur les quatre sites choisis. Ceux-ci ayant été choisis pour les émissions locales plus importantes, on peut supposer que les niveaux sont plus faibles sur le reste de la région.

	Air ambiant (fg TEQ/m ³)			
	Zone non spécifiée	Zone Urbaine	Zone Rurale	Zone Contaminée
Autriche	1.3-587			
Belgique		86-129	70-125	
Allemagne	2-812			
Italie		48-277		
Luxembourg		54-77	30-64	
Pays-Bas		4-99	9-63	6-140
Suède	5.4-53.7	<1-29		
Grande Bretagne		0-810	1-24	14,8

Tableau 4 : Niveau I-TEQ Européen (35)

Les signatures chimiques des filtres de mesure de la campagne sont représentées en Annexe 23, les deux filtres hivernaux de Sully-sur-Loire sont représentés sur la Figure 23 à titre d'exemple. Elles sont généralement identiques d'un filtre à l'autre, les congénères majoritaires étant l'OCDD et la 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD pour les dioxines (les deux congénères dioxines les moins toxiques), et l'OCDF et la 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF pour les furanes (deux des trois congénères furanes les moins toxiques). Les congénères les plus toxiques sont soit en très faibles quantités, soit non présents.

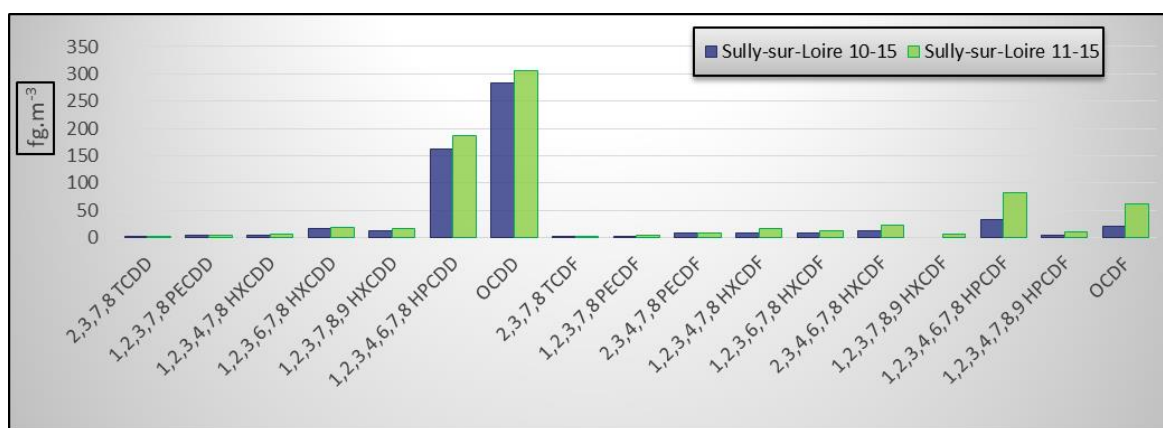


Figure 23 : Signature chimique du site de Sully-sur-Loire en Hiver

Pour le site de Sully-sur-Loire, l'un des filtres (semaine 19) (Figure 24) a révélé une signature chimique différente de celle des autres filtres. Celle-ci montre une présence importante des furanes les plus toxiques (dont la 2,3,7,8 TCDF), néanmoins ce filtre possède une faible concentration totale ainsi qu'un indice équivalent toxique assez faible. Il a pu être influencé par une petite source locale à un moment où les concentrations étaient faibles.

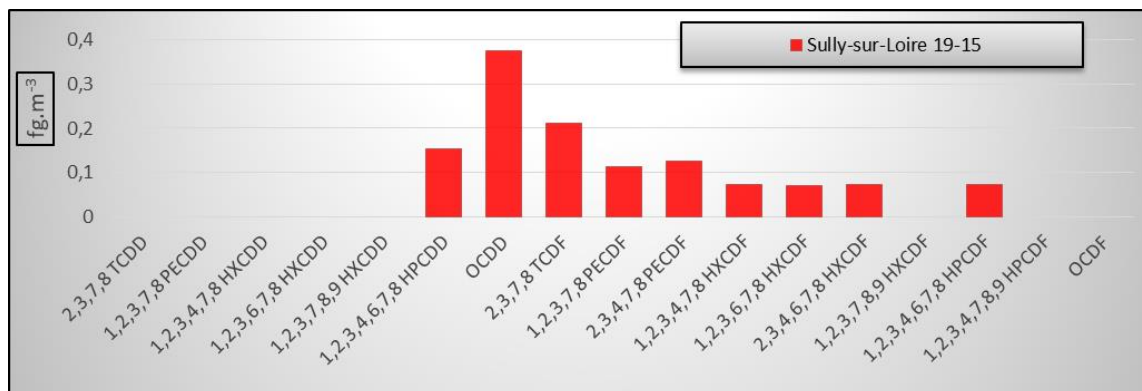


Figure 24 : Second filtre printanier Sully-sur-Loire

En hiver les dioxines sont plus nombreuses, tandis qu'en été les furanes semblent augmenter et sont bien supérieures aux dioxines pour le deuxième filtre estival de Montargis. A titre d'exemple, la Figure 25 représente les proportions des dioxines et des furanes pour les filtres hivernaux et ceux estivaux. La prise en compte des données estivales à venir montrera peut-être une continuité de cette tendance.

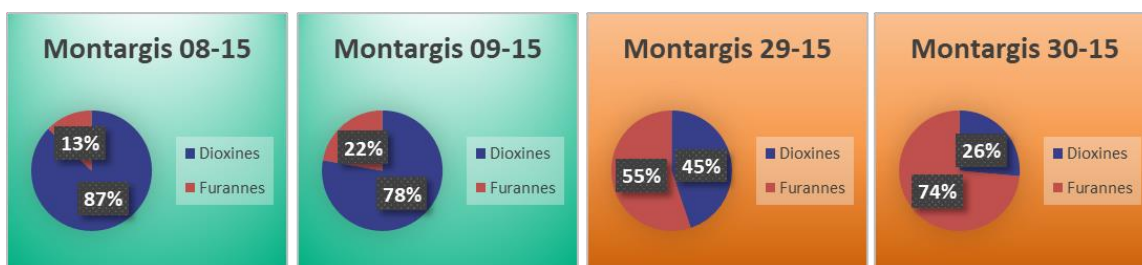


Figure 15 : Proportion Dioxines & Furanes Hiver et Été

D'un point de vue météorologique, les dioxines et les furanes agissent de la même façon que les particules vis-à-vis des conditions météorologiques. Les valeurs les plus élevées des dioxines et des furanes sont recensées pour des températures basses et des vents en provenance Nord-Est. L'Annexe 24 représente les occurrences de vent et les concentrations en dioxines et furanes de trois couples de filtres dont les conditions de vents hebdomadaires étaient différentes. On constate une augmentation de la concentration des dioxines et des furanes lorsque le vent a pour origine Nord et Est, tandis que les concentrations semblent plus faibles lorsque le vent provient Sud et Est. Comme précédemment, les données à venir pourront confirmer ou infirmer ces hypothèses.

Ces résultats ont montré de très faibles niveaux de concentrations sur la région. On peut donc conclure que la région est plus probablement soumise à un niveau de fond global, sachant que les quatre sites ont montré des concentrations en indices équivalents toxiques proches lors de chaque saison. Une surveillance ponctuelle du niveau régional pourrait se faire à l'aide d'un seul site représentatif comme celui d'Orléans. De plus, les données ont montré des évolutions sur le cycle hiver-été, comme les particules en suspension, ce qui est cohérent avec le type de mesures effectuées (phase particulière) pour notre étude. A l'avenir, les mesures pourraient être effectuées à l'aide de mousse PUF afin de déterminer la concentration des dioxines et des furanes dans la phase gazeuse. Ce qui révélera peut-être des niveaux plus élevés durant la période estivale, comme en Ile-de-France (34).

Synthèse de l'étude

Cette étude, consacrée à la composition chimique des particules de la région Centre-Val de Loire, a permis, après validation des données, de déterminer les variations saisonnières des composés chimiques étudiés ainsi que leurs dépendances face aux conditions météorologiques. L'objectif étant de comprendre et de mieux caractériser les épisodes de pollution en particules en suspension que subissent chaque année tous les départements de la région Centre-Val de Loire. Ainsi, deux types d'épisodes ont pu être mis en évidence : les épisodes hivernaux et printaniers.

Les premiers épisodes semblent moins nombreux mais dépendent des conditions météorologiques comme la température. L'espèce majoritairement responsable des dépassements de valeurs limites journalières de ces épisodes est la matière organique, principalement issue des émissions de la combustion du bois.

Les épisodes printaniers sont quant à eux plus récurrents. Ils sont identiques entre eux et dépendent fortement de la provenance du vent. Les trois ions majoritaires (nitrate, ammonium et sulfate) responsables de ces épisodes, représentent 70% de la concentration totale des particules. Leurs émissions semblent provenir du Nord à l'Est du site rural de Verneuil et de la région Centre-Val de Loire. Il est possible d'agir à l'encontre de ces épisodes par des moyens de prévention. Néanmoins, cela nécessite au préalable de déterminer l'influence de la part locale et celle de la part longues distances sur les épisodes de pollution aux particules. En effet, si l'épisode est majoritairement dû à une part longue distance, les actions menées seront inutiles. A l'inverse, si c'est la part locale qui est majoritaire, des actions permettraient considérablement de réduire les épisodes de pollution. Pour pouvoir agir contre les épisodes de pollution, il s'avère donc nécessaire, voire indispensable, de mener une étude pour déterminer la part locale et externe à la région Centre-Val de Loire. Pour cela des méthodologies quantitatives, basées sur des modèles mathématiques empiriques ou sur des résolutions statistiques de systèmes d'équations, telles que la PMF (Positive Matrix Factorization) ou la CMB (Chemical Mass Balance) pourraient être utilisées pour remonter aux sources d'émissions. La PMF repose sur une analyse factorielle des données, elle ne nécessite pas de connaître les profils chimiques des sources d'émissions et peut prendre en compte les paramètres physiques des aérosols ou les paramètres météorologiques. Au contraire, la CMB repose sur une approche statistique (résolution itérative des équations de bilan) et a besoin des profils de toutes les sources significatives (supposés constants). La méthode CMB ne prend néanmoins pas en compte la formation des aérosols secondaires et se focalise donc uniquement sur les sources primaires.

L'étude préliminaire de la spatialisation des données a montré de très fortes similitudes de compositions chimiques des particules pour un échantillonnage temporel et des conditions météorologiques assez proches. Afin de mieux comprendre les épisodes de pollution, une surveillance régionale de la caractérisation chimique des PM_{10} en temps réel pourrait donc s'effectuer à l'aide d'un seul site de mesure, en prenant en compte les conditions météorologiques favorables aux épisodes de pollution en particules, à savoir, des températures journalières inférieures à 12 °C, des vitesses journalières de vents inférieures à 4,4 m.s⁻¹ et des vents provenant majoritairement du Nord, Nord-Est, Est. Certains analyseurs de particules pourraient être utilisés pour cette surveillance, comme l'AE33 (Analyseur de carbone élémentaire), le MARGA (Analyseur continu de Gaz : HCl, HNO₃, HNO₂, SO₂, NH₃, et de particules : Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) et l'ACSM (Analyseurs d'aérosols : Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ et espèces organiques).

BIBLIOGRAPHIE

1. MORTALITY IN THE LONDON FOG INCIDENT, 1952. LOGAN, W. P. D. s.l. : The Lancet.
2. Cardiovascular Mortality and Long-Term Exposure to Particulate Air Pollution. C. Arden Pope III, PhD, et al. 2004.
3. CAFE CBA: Baseline Analysis 2000 to 2020. Watkiss, Paul, Pye, Steve and Holland, Mike. April 2005, AEA Technology plc, p. (Appendix: Country Health Results : page 75).
4. LOI n° 96-1236 sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie. Legifrance. [Online] décembre 30, 1996. <http://www.legifrance.gouv.fr/>.
5. Directive 2008/50/CE du Parlement Européen et du Conseil. 21 mai 2008.
6. 2004/107/CE. 15 décembre 2004.
7. DAMAY, Pierre. Détermination expérimentale de la vitesse de dépôt sec des aérosols submicroniques en milieu naturel : Influence de la granulométrie, des paramètres micrométéorologiques et du couvert. Cherbourg-Octeville : Laboratoire de Radioécologie, Avril 2010.
8. Impact à court terme des particules en suspension (PM10) sur la mortalité dans 17 villes françaises, 2007-2010. Corso M, Pascal M, Wagner V, Blanchard M, Blateau A,. (1-2):14-20, s.l. : Bull Epidémiol Hebd, 2015.
9. Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. Günter Oberdörster, Eva Oberdörster, and Jan Oberdörster. 7, s.l. : Environmental Health Perspectives, July 2005, Vol. 113.
10. Bau, Sébastien, et al. Surface of airborne nanostructured particles : experimental setup and methodology.
11. GEORGE, Christian, et al. Caractérisation in situ de la surface des aérosols fins et ultrafins.
12. Jaffrezo, Jean-Luc, et al. Note sur la caractérisation chimique des PM₁₀ et des PM_{2.5} sur le site de l'OPE-ANDRA en 2013 - comparaison avec les résultats obtenus pour les PM_{2.5} sur 4 Sites Ruraux Nationaux (Revin, Peyrusse-Vieille, Dieulefit, Verneuil).
13. Règlement n° 850/2004 du 29/04/04 concernant les polluants organiques persistants et modifiant la directive 79/117/CEE.
14. Toxic Effects of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin. J. B. GREIG, GLENYS JONES, W. H. BUTLER and J. M. BARNES. 1973.
15. Dioxines dans l'environnement. Quels risques pour la santé ? Inserm.
16. Dioxin revisited: developments since the 1997 IARC classification of dioxin as human carcinogen. Steenland K, Bertazzi P, Baccarelli A, et al. 2004, Environ Health Perspect.
17. Cancer incidence in a population accidentally exposed to 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-para-dioxin. BERTAZZI. 1993, Epidemiology vol. 4, n°5, pp. 398-406.
18. Health effects on dioxin exposure : a 20-year mortality study. Bertazzi PA, Consonni D, Bachetti S, et al. 2001, Am. Epidemiol, pp. 1031-1044.
19. INRS. ED 5024 : Dioxines et furanes.

20. Arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux . s.l. : NOR: DEVPO210351A , Version consolidée au 20 juillet 2015 .
21. Warneck, Peter. Chemistry of the Natural Atmosphere. s.l. : Academic Press, 1999.
22. Schmidl, Christoph and Bauer, Heidi. Chemical characterisation of particle emissions from burning leaves. Atmospheric Environment.
23. Zhang, Xiaolei, Yang, Weihong and Dong, Changqing. Levoglucosan formation mechanisms during cellulose pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2013.
24. Khalil, M.A. and Rasmussen, R.A. Tracers of wood smoke. Atmospheric Environment. 2002.
25. Calloway, C.P., LI, S. and Buchanan, J.W. A refinement of the potassium tracer method for residential wood smoke. Atmospheric Environment. 1989.
26. Kwangsam Na, Aniket A. Sawant, Chen Song, David R. Cocker III. Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California. Atmospheric Environment. 2003.
27. Fine, P.M, Cass, G.R and Simoneit, B.R.T. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the fireplace Combustion of Wood Types Grown in the Midwestern and Western United States. Environmental Engineering Science. 2044.
28. CASTEBRUNET, Hélène. Thèse : Soufre Atmosphérique et Changements Climatiques : Une Etude de Modélisation aux Moyennes et Hautes Latitudes Sud. s.l. : Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement.
29. Bauer, Heidi and Claeys, Magda. Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores. Atmospheric Environment. 2007.
30. Bauer, Heidi and Schueller, Elisabeth. Significant contributions of fungal spores to the organic carbon and to the aerosol. Atmospheric Environment. 2008.
31. Atmo Poitou-Charentes. Caractérisation de l'impact environnemental de l'Usine d'Incinération des Ordures Ménagères d'Angoulême et de la Cimenterie Lafarge sur La Couronne. 2006.
32. Air Rhône-Alpes. Programme de surveillance des Dioxines, Furanes & Métaux lourds. 2014.
33. Atmo Poitou-Charentes. Etude de l'impact sur l'environnement de l'UIOM de l'agglomération de Rochefort. 2005.
34. AirParif. Campagne de mesure des dioxines dans l'air ambiant francilien. 2005.
35. Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data. s.l. : European Commission DG Environment; UK Department of the Environment Transport and the Regions (DETR), October 1999.
36. AirParif. AirParif. [Online] http://www.airparif.asso.fr/_pdf/tableau-polluants-origine-impacts.pdf.
37. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water. Tetra- through Octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS. Method 1613. October 1994.
38. Météo France. [Online] <http://www.meteofrance.com/>.

ANNEXES

ANNEXE 1 : la Laure de 1996.

- " Art. 1er. - L'Etat et ses établissements publics, les collectivités territoriales et leurs établissements publics ainsi que les personnes privées concourent, chacun dans le domaine de sa compétence et dans les limites de sa responsabilité, à une politique dont l'objectif est la mise en œuvre du droit reconnu à chacun à respirer un air qui ne nuise pas à sa santé. Cette action d'intérêt général consiste à prévenir, à surveiller, à réduire ou à supprimer les pollutions atmosphériques, à préserver la qualité de l'air et, à ces fins, à économiser et à utiliser rationnellement l'énergie."

- " Art. 2. - Constitue une pollution atmosphérique au sens de la présente loi l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives."

ANNEXE 2 : émissions de particules en suspension par secteur et taille des particules

<i>émissions 2010 Centre-Val de Loire</i>	TSP (tonne)	PM₁₀ (tonne)	PM_{2.5} (tonne)	PM₁ (tonne)
EXTREN	21	19	15	10
INDUST	6 266	3 066	1 432	336
RESIDE	4 655	4 383	<u>4 280</u>	<u>4 065</u>
TERTIA	78	76	76	69
AGRISY	<u>23 018</u>	<u>7 347</u>	3 585	999
TROUTE	2 556	2 084	1 784	1 244
TR_AUT	607	244	107	6
NON_FR	0	0	0	0
Total	37 201	17 219	11 279	6 729

Région Centre-Val de Loire

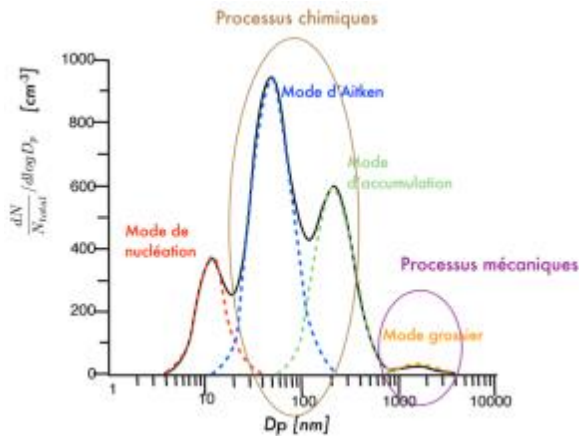
Emissions de particules en suspension par secteur (SECTEN) en 2010 - source : LIG'AIR inventaire V1.1/2015

ANNEXE 3 : caractéristiques des aérosols

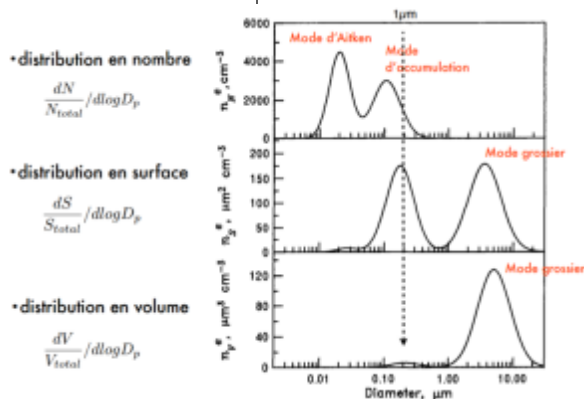
Vitesse de chutes : Les plus grosses particules (100 μm) peuvent chuter à 0,25 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, celles de taille moyenne (1 μm) ont des vitesses de chute de l'ordre de 10^{-2} $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, quant aux plus fines (0,01 μm), elles avoisinent les 10^{-7} $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Formations : les processus physiques/mécaniques (>1 μm ; Coarse Mode (grossier)) et les processus chimiques (<1 μm ; Aitken et Accumulation Mode) (cf. Annexe 3. 2).

Annexe 3. 2 : Processus Mode et Nombre en fonction de la Taille des particules



Distributions : Les Annexe 3. 2 & Annexe 3. 3 représentent le nombre, la surface et le volume (donc la masse) des particules en fonction de la taille de celles-ci. Les particules fines sont très largement majoritaires en nombre tandis que les grossières le sont en masse, néanmoins leurs surfaces totales sont proches.



Annexe 3. 3 : Distributions et Tailles

Surface : A masse constante, donc à volume constant, la surface totale des particules est proportionnelle à $\frac{1}{r}$:

Annexe 3. 1 : Surface totale

On se place à Volume constant et on considère un ensemble de particules n aérodynamiques, parfaitement sphériques, de même taille.

$$S_{\text{sphère}} = 4\pi r^2 \text{ et } V_{\text{sphère}} = \frac{4}{3}\pi r^3$$

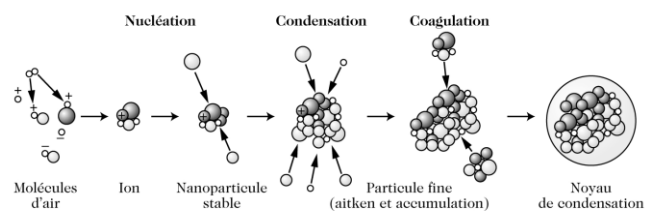
$$\Rightarrow S_{\text{tot}} = n * 4\pi r^2 \text{ et } V_{\text{tot}} = n * \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$\Rightarrow S_{\text{tot}} = \frac{3*V_{\text{tot}}}{r}$$

Lorsque la taille des particules diminue, la surface totale de celles-ci augmente. Les particules les plus fines (PM_{10} & $\text{PM}_{0.1}$) ont donc plus de surface de contact que les plus grosses (PM_{10}), à masse égale, et donc une activité biologique plus importante (9). La taille des particules joue un rôle dans les zones de dépôt des polluants; dans les voies respiratoires la fraction grossière des particules est retenue au niveau du nez et des voies aériennes supérieures (29) via les phénomènes d'interception, d'impaction et de sédimentation, tandis que les plus fines pénétreront dans l'appareil respiratoire jusqu'aux alvéoles pulmonaires (29) avant de se déposer via les phénomènes d'interception et de diffusion.

Mécanismes de formation : la nucléation est le transfert de l'état gazeux à l'état solide ou liquide ; la condensation est le transfert de l'état gazeux à l'état particulaire par absorption et adsorption (action de la pression de vapeur saturante); enfin il y a la coagulation de ces fines particules. Tous ces modes de formations vont donner aux particules des caractéristiques différentes.

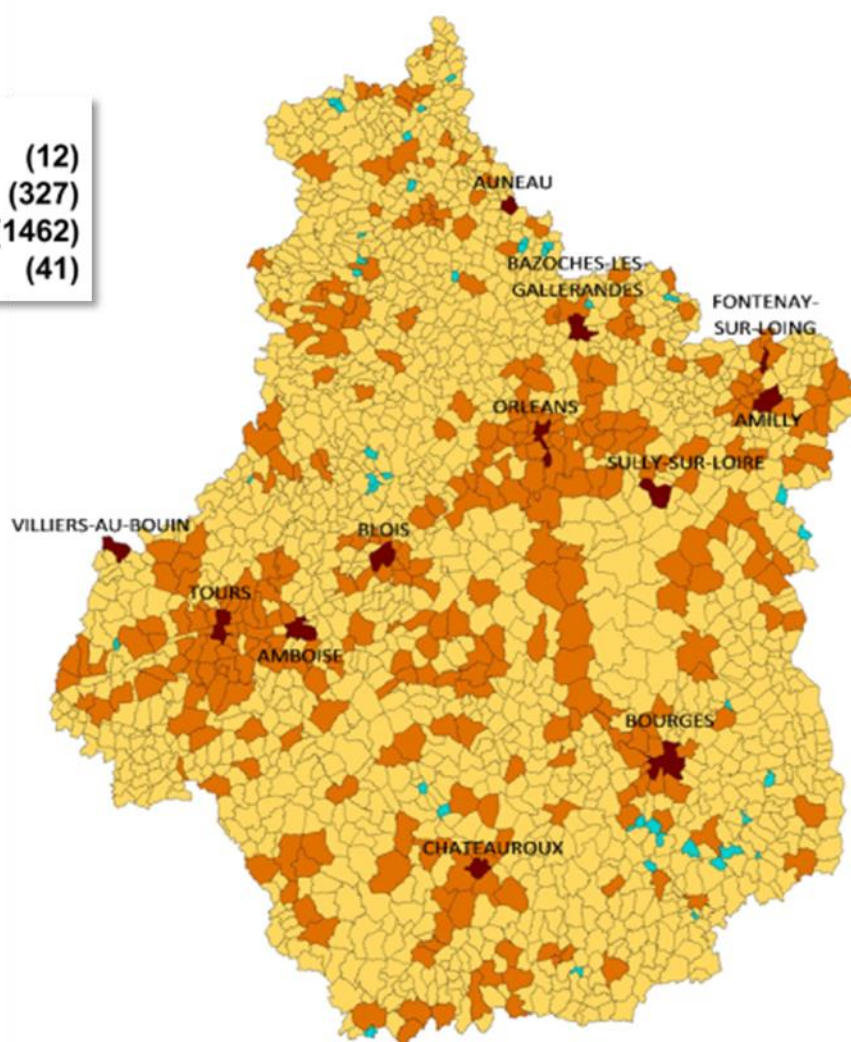
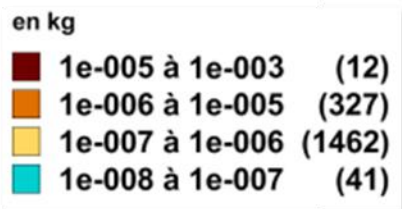
Annexe 3. 4 : Mécanisme de Formation



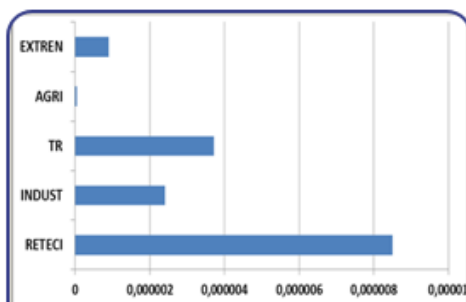
ANNEXE 4 : Valeurs réglementaires

	Valeurs limites	Objectifs de qualité	Valeurs cibles	Seuils de recommandation et d'information du public	Seuils d'alerte
PM ₁₀	En moyenne annuelle : 40 µg/m ³ En moyenne journalière : 50 µg/m ³ à ne pas dépasser plus de 35 jours par an (soit 9,6 % du temps).	En moyenne annuelle : 30 µg/m ³		En moyenne sur 24h : 50 µg/m ³	En moyenne sur 24h : 80 µg/m ³
PM _{2,5}	En moyenne annuelle : 25 µg/m ³ 20 µg/m ³ en 2020 (à confirmer)	En moyenne annuelle : 10 µg/m ³	Obligation en matière de concentration relative à l'exposition En moyenne annuelle : 20 µg/m ³		

ANNEXE 5 : émissions communales 2010 en PCDD-F (avec industries GEREP 2011)



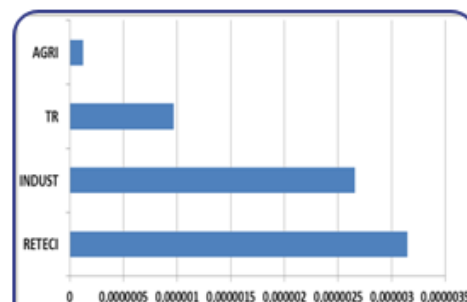
ANNEXE 6 : Caractéristiques des sites



La Source



La Source est le site qui se situe au CNRS d'Orléans. Ce site a été retenu car il est situé en milieu urbain. A Orléans, les émissions de PCDD-F sont principalement dues au secteur résidentiel (54,7 %). Le secteur industriel représente uniquement 15,4% des émissions de PCDD-F.



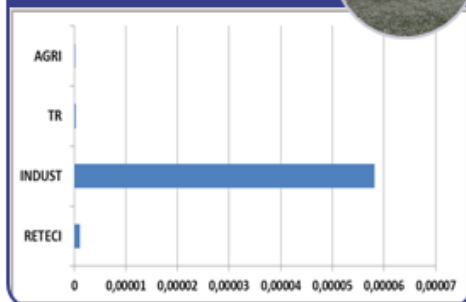
Montargis



Le site de Montargis, qui se situe près d'Amilly, est positionné dans l'enceinte des serres municipales de Montargis. Le secteur résidentiel comptabilise 45,6 % des émissions de PCDD-F : chauffage des bâtiments. Le secteur industriel représente 38,5% des émissions de PCDD-F.

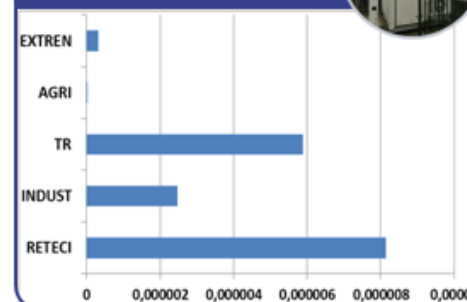
Le site qui se situe à Sully-sur-Loire a été retenu pour sa part d'émissions importante due à l'industrie (97,5 %), notamment une scierie. C'est le seul des sites qui ne possède pas de station fixe. Les mesures sont effectuées depuis la cour d'un ancien abattoir.

Sully-sur-Loire



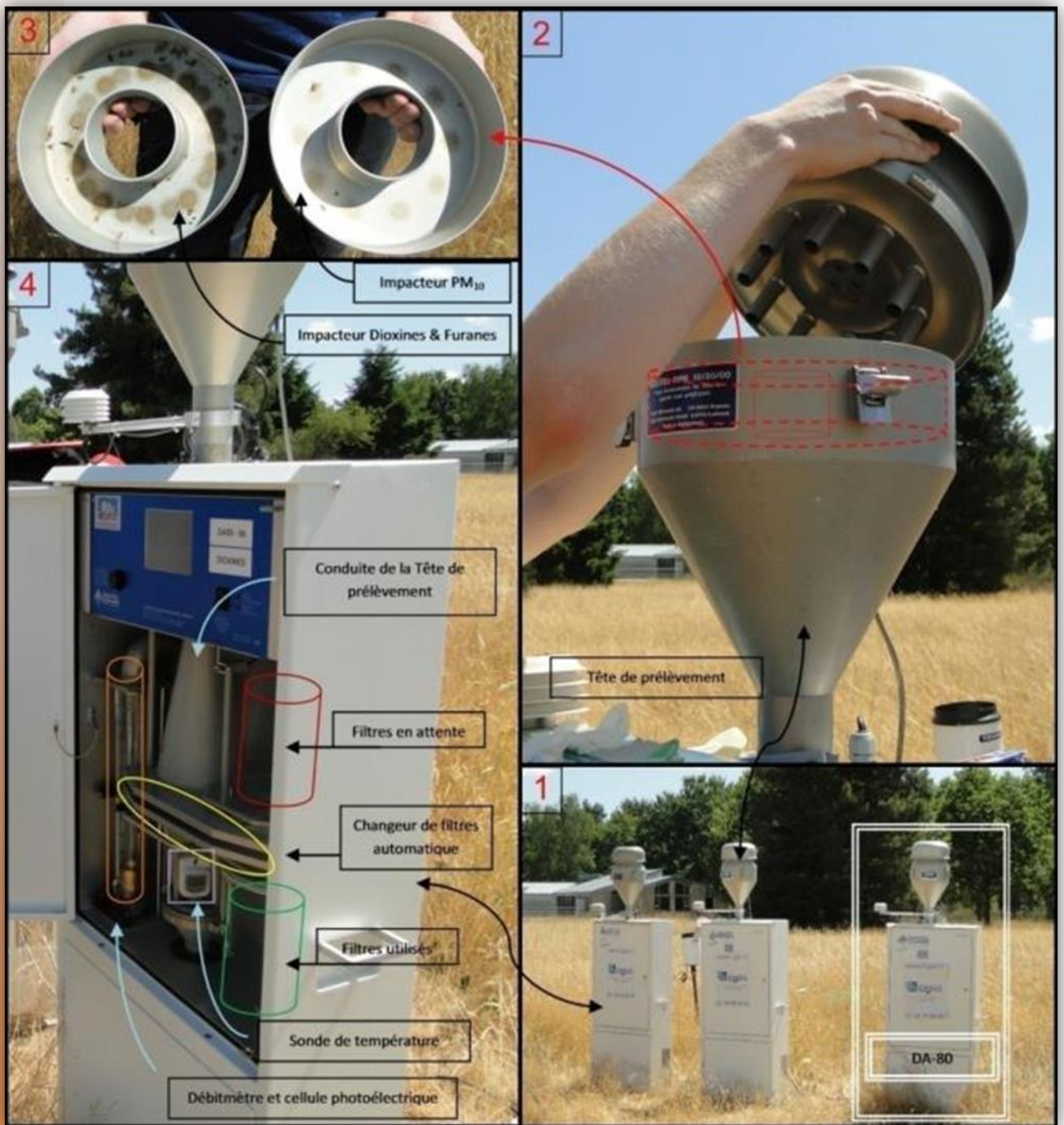
De même que pour La Source, ce site de l'agglomération tourangelle a été retenu car il est placé en zone urbaine. Les domaines d'émissions majoritaires des PCDD-F sont le résidentiel (48,4 %) et le transport (~35 %).

Joué-lès-Tours



ANNEXE 7 : DA 80

- 1) DA-80
- 2) Tête de coupure
- 3) Impacteur
- 4) Système de prélèvement



ANNEXE 8 : Techniques d'analyses

Source : LGGE

Analyses de la matière carbonée :

L'analyse de la matière carbonée (carbone organique (OC) et carbone élémentaire (EC)) est réalisée directement sur un poinçon issu du filtre, à l'aide d'un analyseur thermo-optique « Sunset Laboratory ». Le principe de mesure est basé sur la détection par détecteur FID du CH₄ issu de la combustion puis réduction de la fraction carbonée présente dans l'échantillon. Une fraction d'échantillon (1 ou 1,5 cm²) est placée dans un four à quartz et soumise à différents plateaux de température et sous des atmosphères plus ou moins oxydantes. La méthode thermique d'analyse utilisée est la méthode EUSAAR2, avec une correction de pyrolyse à la fois par absorption et par transmission, comme préconisé par le rapport technique TR-16 243 du CEN/TC 264. Une calibration journalière est effectuée.

Analyses des espèces ioniques par chromatographie :

L'analyse de la fraction ionique des aérosols et des acides organiques légers est réalisée sur la phase aqueuse par chromatographie ionique (modèle Dionex ICS 3000) avec une colonne CS16 pour l'analyse des cations et colonne AS11 HC pour l'analyse des anions. L'analyse des anions permet la quantification des ions chlorure, nitrate, sulfate. Les concentrations d'oxalate sont aussi accessibles, ainsi que celles du MSA (acide méthylsulfonique). L'analyse des cations permet la quantification du sodium, de l'ammonium, du potassium, du magnésium et du calcium. La calibration est réalisée tous les jours à partir de solutions standards certifiées. Le protocole analytique est conforme au rapport technique TR-16 269 du CEN/TC 264.

Analyses des sucres et polyols par HPLC-PAD :

L'analyse de la fraction soluble des sucres et des polyols est réalisée sur la phase aqueuse, par une méthode d'HPLC (chromatographie liquide haute performance) avec détection par PAD (Pulsed Amperometric Detection) (modèle Dionex DX500 + ED40) avec des colonnes Metrosep (Carb 1 – 6 Guard + A Supp 15 – 150 + Carb 1 – 150). Cette analyse permet la quantification des monosaccharides anhydrides (lévoglucosan, mannosan, galactosan) (tous trois traceurs de combustion de biomasse) et des polyols (arabitol, sorbitol, mannitol) et sucre (glucose), soit des espèces d'origine biogénique. La calibration est réalisée tous les jours à partir de solutions standards.(30)

Analyses des dioxines et furanes :

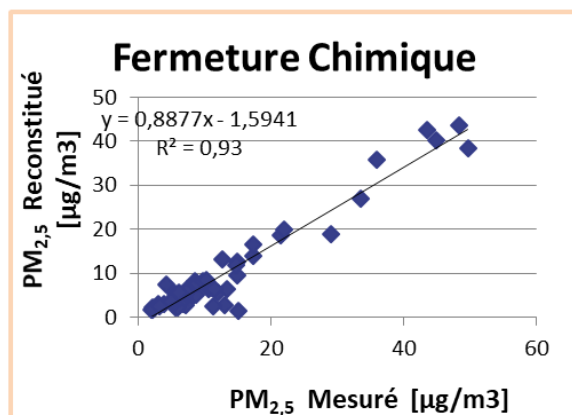
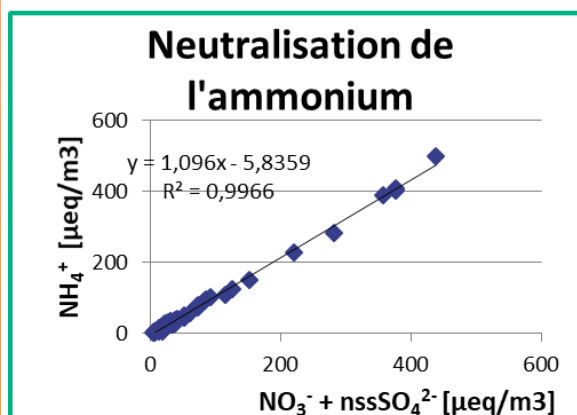
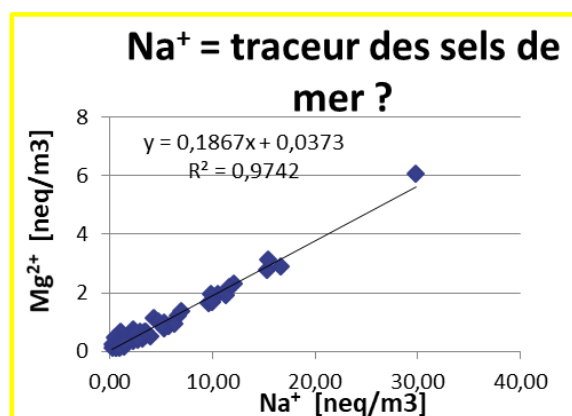
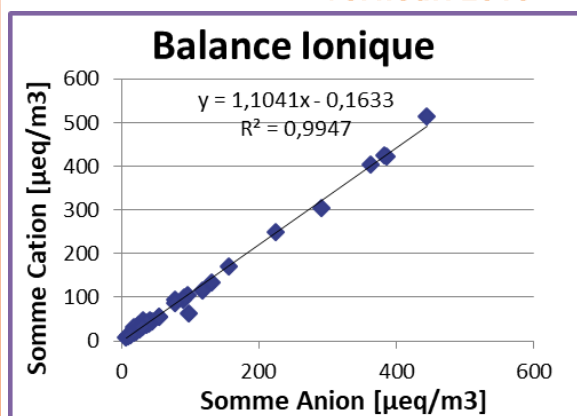
HRGC/HRMS : Chromatographie en phase Gazeuse (haute résolution) couplée à la Spectrométrie de Masse à Haute Résolution.

ANNEXE 9 : Exemple de fichier brut PM

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1	LQ (unité des éch)				0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	Sample ID	Date	Commentaires	Volume	OC	EC	TC	MSA	CI	NO3	SO4	Ox	Na	NH
3				[m3]	[µg/m3]	[µg/m3]	[µg/m3]	[ng/m3]	[ng/m3]	[ng/m3]	[ng/m3]	[ng/m3]	[ng/m3]	[ng/m3]
4	Orleans-021213	12/02/13	Episode particulaire Echantillon chargé pass	706	27,34	1,19	28,53	34,71	1444,92	10826,62	4945,97	309,60	2856,57	1000
5	Orleans-121213	12/12/13	Episode particulaire	704	30,42	2,54	32,96	29,31	677,99	8227,03	2880,57	201,78	636,56	2766
6	Orleans_110314	11/03/14		717	6,86	1,05	7,91	75,94	443,96	35717,75	9550,38	376,60	502,80	14209
7	Orleans_120314	12/03/14		715	9,05	1,28	10,32	25,18	160,42	18878,39	3283,27	451,37	414,22	6409
8	Orleans_260314	26/03/14		724	3,73	0,52	4,24	31,97	228,13	11616,23	2505,77	13,57	45,62	4174
9	Orleans_260614	26/06/14	2 moucherons	731	2,83	0,33	3,17	84,66	23,56	1046,90	1782,90	187,52	405,46	537
10	Orleans_200714	20/07/14		733	3,04	0,35	3,39	41,77	29,38	497,40	2097,55	173,62	447,65	598
11	Orleans_170814	17/08/14		728	1,93	0,25	2,19	73,36	106,96	883,25	1182,57	127,15	697,59	338
12	Orleans_250914	25/09/14		721	2,61	0,74	3,35	10,44	64,20	1584,93	1074,27	97,42	785,20	302
13	Orleans_231114	23/11/14		723	6,87	1,00	7,87	9,20	104,01	1279,74	1635,42	173,33	210,83	484
14	Orleans_181214	18/12/14		720	0,85	0,19	1,04	1,80	203,63	349,23	433,99	32,01	223,85	86,9
15	Orleans_220115	22/01/15		708	6,57	0,52	7,08	8,11	178,30	5510,62	1799,12	188,28	156,72	1989
16	Orleans_130215	13/02/15		705	4,39	0,44	4,83	4,44	142,35	5352,18	1638,98	238,99	611,04	1696
17	Orleans_150315	15/03/15		699	6,57	0,61	7,18	2,68	100,00	16480,26	6751,39	234,26	173,78	7656

	A	B	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB
1	LQ (unité des éch)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
2	Sample ID	Date	Na	NH4	K	Mg	Ca	arabitol	sorbitol	mannitol	levoglucosan	mannosan	galactosan	glucose				
3			[ng/m3]	[ng/m3]	[ng/m3]	[ng/m3]	[ng/m3]	ng/m3	ng/m3	ng/m3	ng/m3	ng/m3	ng/m3	ng/m3				
4	Orleans-021213	12/02/13	2856,57	1000,51	919,91	412,11	1969,18	55,56	<LO	20,38	4428,11	343,25	157,78	41,01				
5	Orleans-121213	12/12/13	636,56	2766,63	857,90	39,53	308,05	44,91	1,83	10,25	3288,21	569,84	258,35	49,55				
6	Orleans_110314	11/03/14	502,80	14205,29	190,16	46,62	788,20	10,43	0,93	7,39	351,98	33,17	14,90	12,81				
7	Orleans_120314	12/03/14	414,22	6409,69	201,12	34,62	753,42	16,86	1,08	8,27	894,94	82,51	31,15	11,85				
8	Orleans_260314	26/03/14	45,62	4174,06	69,11	9,26	106,02	13,21	<DL	3,06	290,93	27,36	11,73	8,91				
9	Orleans_260614	26/06/14	405,46	537,88	51,96	22,70	219,59	19,26	<DL	12,61	12,84	0,38	0,64	39,92				
10	Orleans_200714	20/07/14	447,65	598,89	105,84	18,93	108,30	66,62	0,15	82,90	18,55	0,79	0,50	108,66				
11	Orleans_170814	17/08/14	697,59	338,87	37,68	24,02	119,79	13,77	0,12	25,21	22,78	1,02	0,61	22,36				
12	Orleans_250914	25/09/14	785,20	302,21	62,75	38,96	140,67	17,76	0,29	12,31	76,27	5,03	2,51	10,52				
13	Orleans_231114	23/11/14	210,83	484,75	202,14	23,87	252,00	46,79	0,69	55,56	1018,41	46,34	28,63	46,59				
14	Orleans_181214	18/12/14	223,85	86,94	19,73	4,10	46,87	28,34	0,62	19,63	62,49	2,34	2,40	9,56				
15	Orleans_220115	22/01/15	156,72	1989,48	191,86	11,12	174,35	10,83	<DL	2,90	1113,40	68,92	40,33	11,53				
16	Orleans_130215	13/02/15	611,04	1696,21	180,46	35,79	102,90	6,54	0,34	2,60	320,27	25,98	12,91	8,56				
17	Orleans_150315	15/03/15	173,78	7656,19	198,68	21,63	110,77	34,12	0,27	2,53	455,89	40,69	19,47	7,06				

ANNEXE 10 : Validation des données : données PM2,5 Verneuil 2013



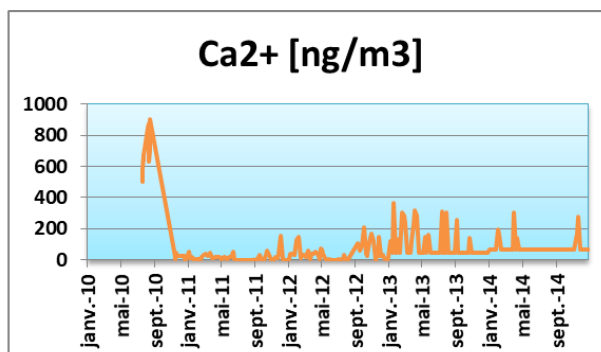
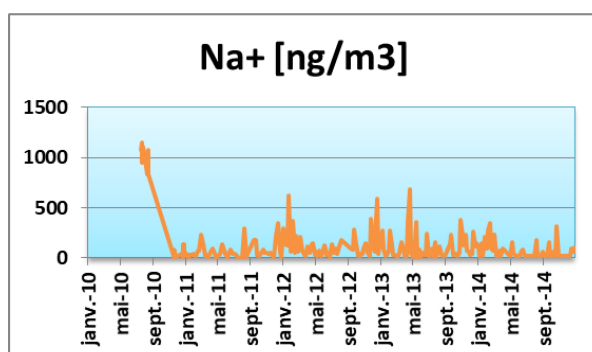
ANNEXE 11 : Corrélations

CORRELATION DES PM_{2.5} 2010-2014

	OM	EC	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	MSA	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Levoglu	Manno	Galacto	Arabitol	Manitol
OM	1,000	0,866	0,040	0,658	0,532	0,323	0,384	-0,258	-0,108	0,691	0,692	-0,141	-0,014	0,739	0,743	0,725	0,638	0,175
EC	0,866	1,000	0,112	0,582	0,389	0,341	0,238	-0,189	-0,100	0,571	0,582	-0,124	-0,021	0,784	0,799	0,758	0,546	0,270
Cl ⁻	0,040	0,112	1,000	0,115	-0,056	0,045	-0,197	0,071	0,317	0,016	0,128	0,537	-0,018	0,023	0,019	0,045	-0,130	-0,093
NO ₃ ⁻	0,658	0,582	0,115	1,000	0,600	0,224	0,161	-0,162	-0,111	0,932	0,485	-0,132	0,028	0,578	0,554	0,552	0,450	0,059
SO ₄ ²⁻	0,532	0,389	-0,056	0,600	1,000	0,267	0,456	0,006	-0,083	0,796	0,324	-0,106	0,065	0,212	0,244	0,230	0,135	0,115
C ₂ O ₄ ²⁻	0,323	0,341	0,045	0,224	0,267	1,000	0,186	0,177	-0,013	0,253	0,179	-0,054	0,029	0,322	0,400	0,354		
PO ₄ ³⁻	0,384	0,238	-0,197	0,161	0,456	0,186	1,000		-0,273	0,280	0,247	-0,224	0,065	0,017	0,012	0,029		
MSA	-0,258	-0,189	0,071	-0,162	0,006	0,177		1,000	0,535	-0,175	-0,296	0,476	0,473					
Na ⁺	-0,108	-0,100	0,317	-0,111	-0,083	-0,013	-0,273	0,535	1,000	-0,167	-0,123	0,868	0,796	-0,119	-0,150	-0,106	-0,247	-0,179
NH ₄ ⁺	0,691	0,571	0,016	0,932	0,796	0,253	0,280	-0,175	-0,167	1,000	0,478	-0,189	0,014	0,509	0,506	0,508	0,428	0,112
K ⁺	0,692	0,582	0,128	0,485	0,324	0,179	0,247	-0,296	-0,123	0,478	1,000	-0,116	-0,121	0,839	0,823	0,825	0,479	0,191
Mg ²⁺	-0,141	-0,124	0,537	-0,132	-0,106	-0,054	-0,224	0,476	0,868	-0,189	-0,116	1,000	0,584	-0,159	-0,188	-0,146	-0,223	-0,148
Ca ²⁺	-0,014	-0,021	-0,018	0,028	0,065	0,029	0,065	0,473	0,796	0,014	-0,121	0,584	1,000	0,243	0,227	0,232	-0,039	-0,073
Levoglu	0,739	0,784	0,023	0,578	0,212	0,322	0,017		-0,119	0,509	0,839	-0,159	0,243	1,000	0,948	0,966	0,047	-0,031
Manno	0,743	0,799	0,019	0,554	0,244	0,400	0,012		-0,150	0,506	0,823	-0,188	0,227	0,948	1,000	0,954	0,115	0,076
Galacto	0,725	0,758	0,045	0,552	0,230	0,354	0,029		-0,106	0,508	0,825	-0,146	0,232	0,966	0,954	1,000	-0,037	0,016
Arabitol	0,638	0,546	-0,130	0,450	0,135				-0,247	0,428	0,479	-0,223	-0,039	0,047	0,115	-0,037	1,000	0,531
Manitol	0,175	0,270	-0,093	0,059	0,115				-0,179	0,112	0,191	-0,148	-0,073	-0,031	0,076	0,016	0,531	1,000

CORRELATION DES PM_{2.5} 2010-2014 APRES NORMALISATION

PICS SUSPECTS EN SODIUM, MAGNESIUM ET CALCIUM ET MSA



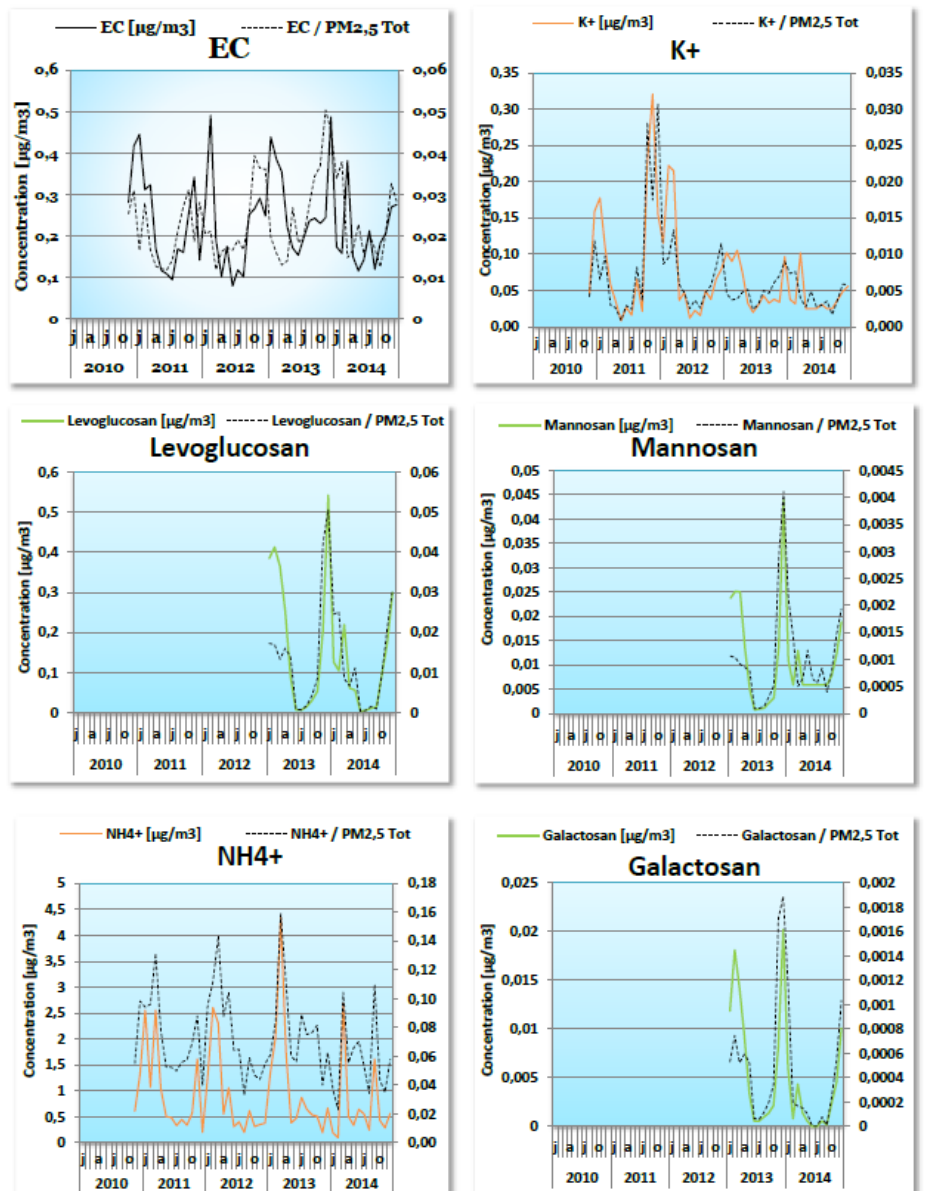
	OM	EC	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	MSA	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Levoglu	Manno	Galacto	Arabitol	Manitol
OM	1,000	0,688	0,063	-0,015	-0,131	0,100	0,361	-0,268	-0,046	-0,002	0,387	-0,018	0,022	0,417	0,345	0,396	0,197	0,046
EC	0,688	1,000	0,242	-0,141	-0,190	0,168	0,124	0,014	0,115	-0,263	0,235	0,161	0,061	0,545	0,473	0,490	0,198	0,210
Cl ⁻	0,063	0,242	1,000	0,046	-0,153	0,190	-0,140	0,075	0,482	-0,294	0,176	0,687	0,044	0,034	-0,009	0,018	0,019	-0,055
NO ₃ ⁻	-0,015	-0,141	0,046	1,000	-0,165	-0,073	-0,264	-0,275	-0,128	0,661	0,116	-0,150	-0,142	0,260	0,229	0,283	-0,253	-0,104
SO ₄ ²⁻	-0,131	-0,190	-0,153	-0,165	1,000	0,031	0,484	0,382	0,070	0,394	-0,087	0,016	0,121	-0,414	-0,380	-0,349	-0,097	0,100
C ₂ O ₄ ²⁻	0,100	0,168	0,190	-0,073	0,031	1,000	0,175	0,273	0,085	-0,089	0,037	0,104	0,060	0,172	0,272	0,211		
PO ₄ ³⁻	0,361	0,124	-0,140	-0,264	0,484	0,175	1,000		-0,136	0,182	0,113	-0,090	0,209	-0,331	-0,315	-0,305		
MSA	-0,268	0,014	0,075	-0,275	0,382	0,273		1,000	0,516	-0,258	-0,183	0,457	0,434					
Na ⁺	-0,046	0,115	0,482	-0,128	0,070	0,085	-0,136	0,516	1,000	-0,377	0,011	0,883	0,771	0,039	-0,023	0,039	-0,080	-0,133
NH ₄ ⁺	-0,002	-0,263	-0,294	0,661	0,394	-0,089	0,182	-0,258	-0,377	1,000	0,020	-0,430	-0,225	-0,118	-0,106	-0,040	-0,256	0,011
K ⁺	0,387	0,235	0,176	0,116	-0,087	0,037	0,113	-0,183	0,011	0,020	1,000	0,045	-0,037	0,585	0,642	0,612	0,126	0,118
Mg ²⁺	-0,018	0,161	0,687	-0,150	0,016	0,104	-0,090	0,457	0,883	-0,430	0,045	1,000	0,563	-0,002	-0,058	-0,001	-0,030	-0,105
Ca ²⁺	0,022	0,061	0,044	-0,142	0,121	0,060	0,209	0,434	0,771	-0,225	-0,037	0,563	1,000	-0,063	-0,087	-0,133	0,183	-0,047
Levoglu	0,417	0,545	0,034	0,260	-0,414	0,172	-0,331		0,039	-0,118	0,585	-0,002	-0,063	1,000	0,861	0,874	-0,151	-0,132
Manno	0,345	0,473	-0,009	0,229	-0,380	0,272	-0,315		-0,023	-0,106	0,642	-0,058	-0,087	0,861	1,000	0,860	-0,097	-0,095
Galacto	0,396	0,490	0,018	0,283	-0,349	0,211	-0,305		0,039	-0,040	0,612	-0,001	-0,133	0,874	0,860	1,000	-0,215	-0,100
Arabitol	0,197	0,198	0,019	-0,253	-0,097				-0,080	-0,256	0,126	-0,030	0,183	-0,151	-0,097	-0,215	1,000	0,699
Manitol	0,046	0,210	-0,055	-0,104	0,100				-0,133	0,011	0,118	-0,105	-0,047	-0,132	-0,095	-0,100	0,699	1,000

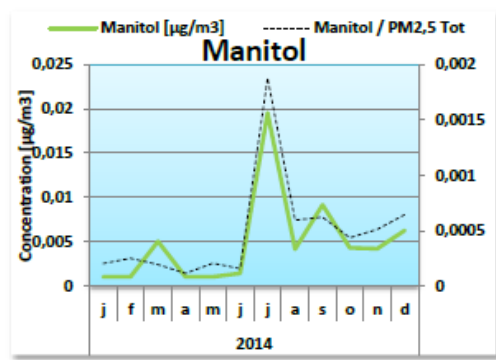
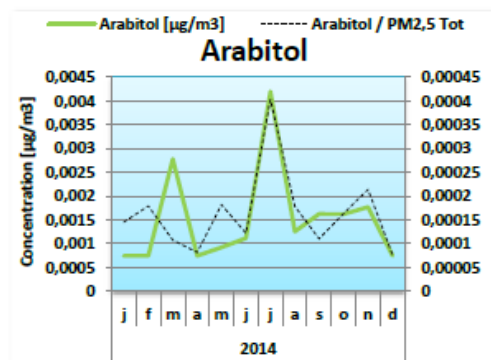
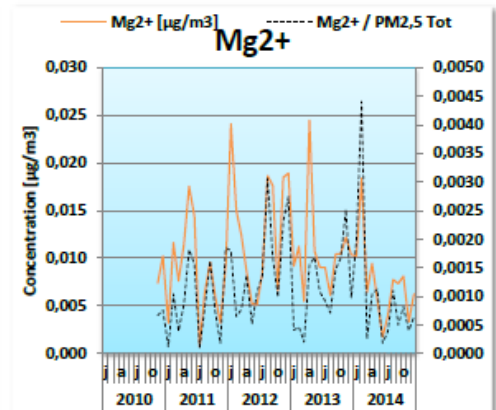
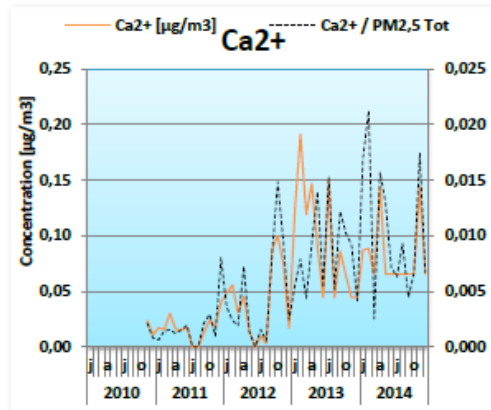
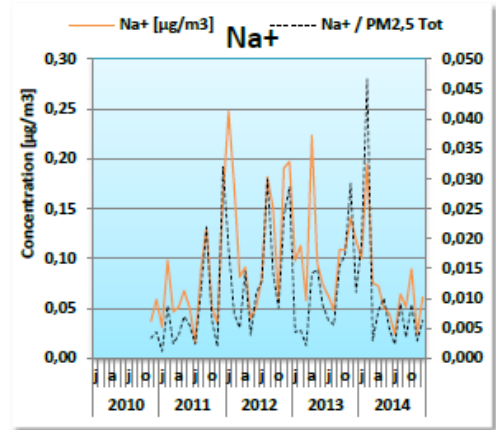
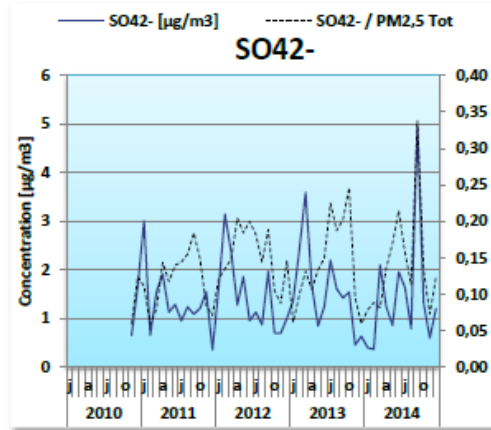
CORRELATION DES PM_{2.5} 2011-2014 APRES NORMALISATION

	OM	EC	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	MSA	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Levoglu	Manno	Galacto	Arabitol	Manitol
OM	1,000	0,722	0,091	-0,043	-0,097	0,146	0,361	-0,221	0,023	-0,027	0,393	0,043	0,238	0,417	0,345	0,396	0,197	0,046
EC	0,722	1,000	0,259	-0,155	-0,189	0,189	0,124	0,074	0,291	-0,294	0,227	0,243	0,300	0,545	0,473	0,490	0,198	0,210
Cl ⁻	0,091	0,259	1,000	0,049	-0,174	0,186	-0,140	0,074	0,850	-0,315	0,174	0,828	0,157	0,034	-0,009	0,018	0,019	-0,055
NO ₃ ⁻	-0,043	-0,155	0,049	1,000	-0,171	-0,065	-0,264	-0,263	-0,110	0,656	0,105	-0,127	-0,190	0,260	0,229	0,283	-0,253	-0,104
SO ₄ ²⁻	-0,097	-0,189	-0,174	-0,171	1,000	0,004	0,484	0,272	-0,083	0,413	-0,087	-0,078	-0,012	-0,414	-0,380	-0,349	-0,097	0,100
C ₂ O ₄ ²⁻	0,146	0,189	0,186	-0,065	0,004	1,000	0,175	0,265	0,070	-0,086	0,044	0,090	0,061	0,172	0,272	0,211		
PO ₄ ³⁻	0,361	0,124	-0,140	-0,264	0,484	0,175	1,000		-0,136	0,182	0,113	-0,090	0,209	-0,331	-0,315	-0,305		
MSA	-0,221	0,074	0,074	-0,263	0,272	0,265		1,000	0,200	-0,215	-0,160	0,195	-0,025					
Na ⁺	0,023	0,291	0,850	-0,110	-0,083	0,070	-0,136	0,200	1,000	-0,433	0,161	0,923	0,257	0,039	-0,023	0,039	-0,080	-0,133
NH ₄ ⁺	-0,027	-0,294	-0,315	0,656	0,413	-0,086	0,182	-0,215	-0,433	1,000	-0,010	-0,424	-0,217	-0,118	-0,106	-0,040	-0,256	0,011
K ⁺	0,393	0,227	0,174	0,105	-0,087	0,044	0,113	-0,160	0,161	-0,010	1,000	0,117	0,136	0,585	0,642	0,612	0,126	0,118
Mg ²⁺	0,043	0,243	0,828	-0,127	-0,078	0,090	-0,090	0,195	0,923	-0,424	0,117	1,000	0,257	-0,002	-0,058	-0,001	-0,030	-0,105
Ca ²⁺	0,238	0,300	0,157	-0,190	-0,012	0,061	0,209	-0,025	0,257	-0,217	0,136	0,257	1,000	-0,063	-0,087	-0,133	0,183	-0,047
Levoglu	0,417	0,545	0,034	0,260	-0,414	0,172	-0,331		0,039	-0,118	0,585	-0,002	-0,063	1,000	0,861	0,874	-0,151	-0,132
Manno	0,345	0,473	-0,009	0,229	-0,380	0,272	-0,315		-0,023	-0,106	0,642	-0,058	-0,087	0,861	1,000	0,860	-0,097	-0,095
Galacto	0,396	0,490	0,018	0,283	-0,349	0,211	-0,305		0,039	-0,040	0,612	-0,001	-0,133	0,874	0,860	1,000	-0,215	-0,100
Arabitol	0,197	0,198	0,019	-0,253	-0,097				-0,080	-0,256	0,126	-0,030	0,183	-0,151	-0,097	-0,215	1,000	0,699
Manitol	0,046	0,210	-0,055	-0,104	0,100				-0,133	0,011	0,118	-0,105	-0,047	-0,132	-0,095	-0,100	0,699	1,000

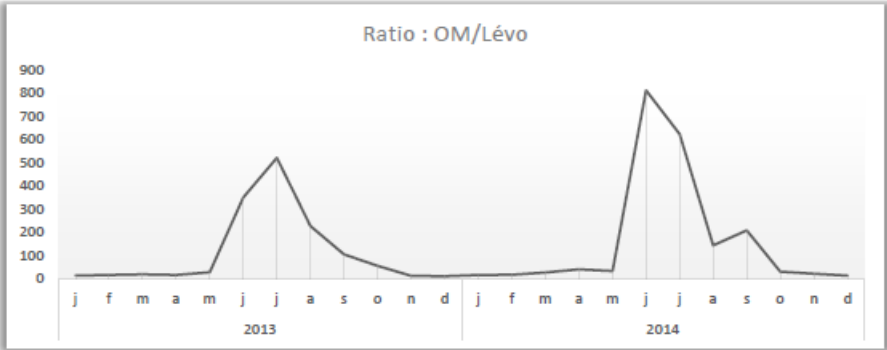
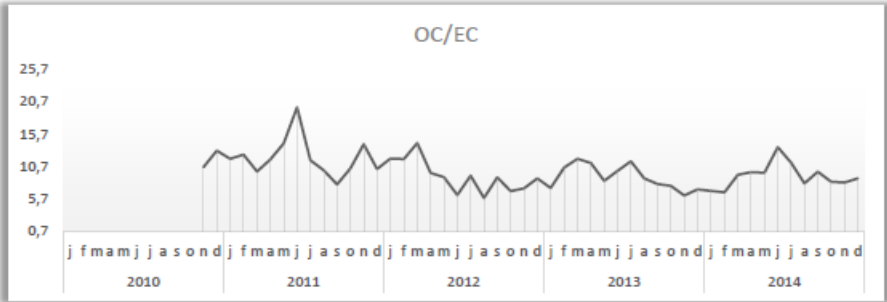
ANNEXE 12 : Variations temporelles des composés

ANNEXE 12 : VARIATIONS TEMPORELLES DES COMPOSES



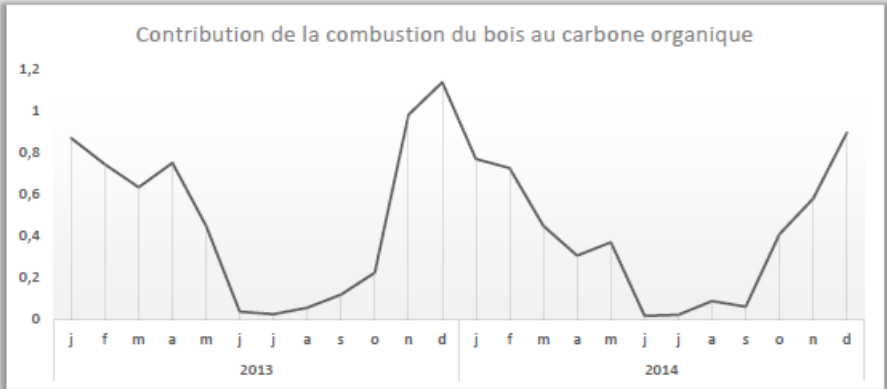


ANNEXE 13 : Combustion du bois

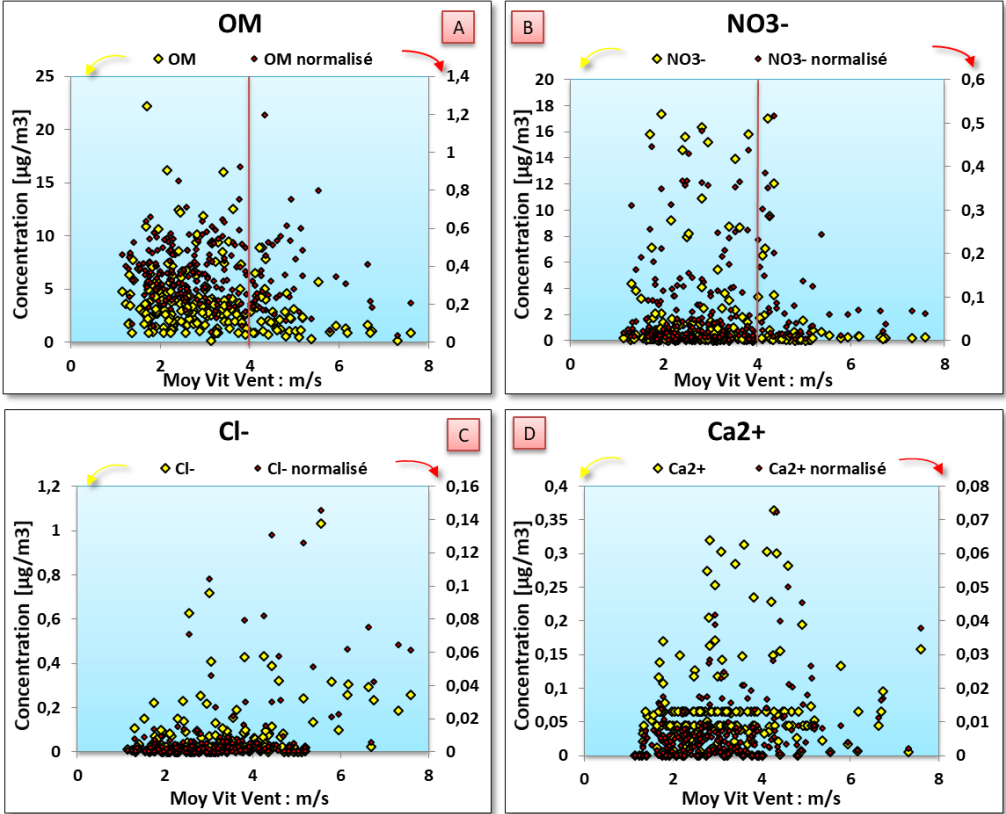


Contribution de la combustion du bois à la matière organique = $\frac{7,35 * [\text{Levoglucon}]}{[\text{OC}]}$

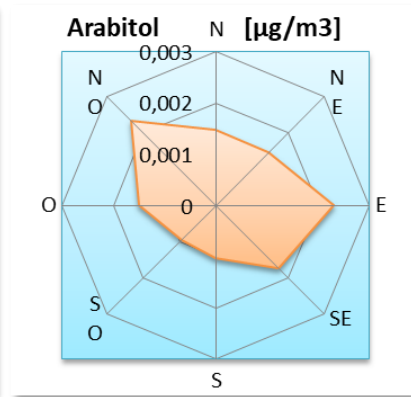
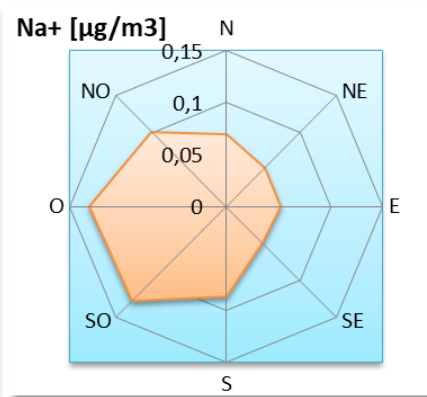
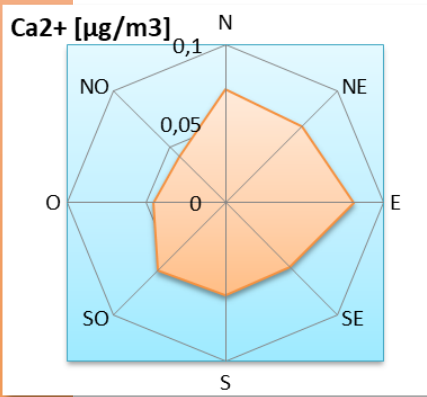
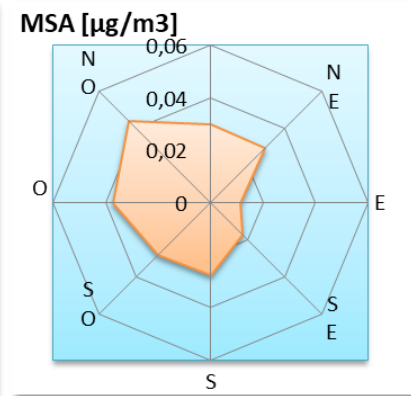
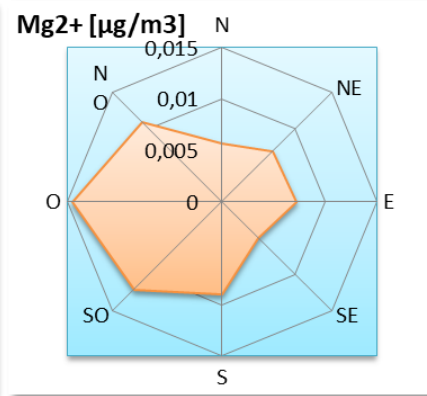
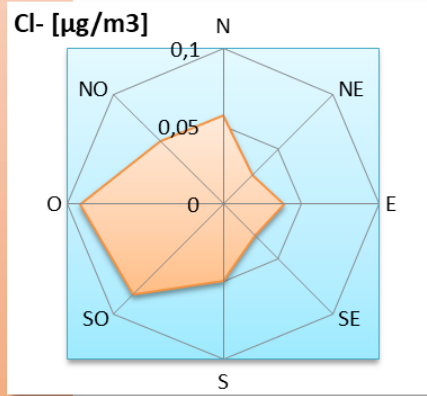
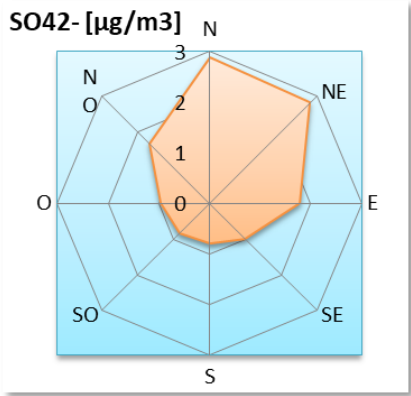
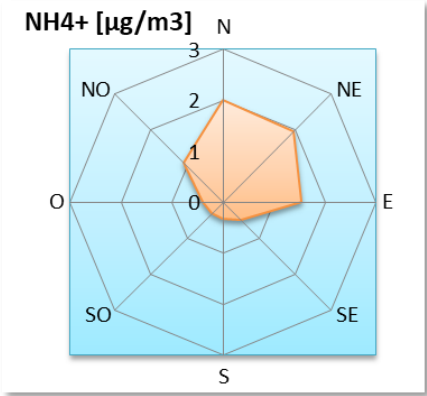
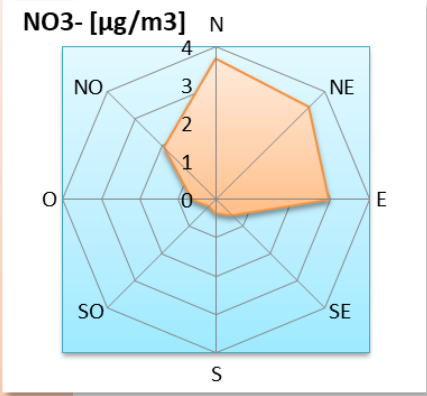
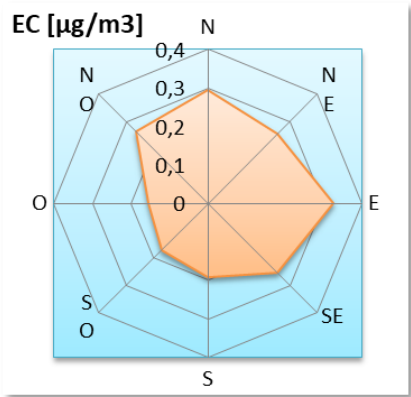
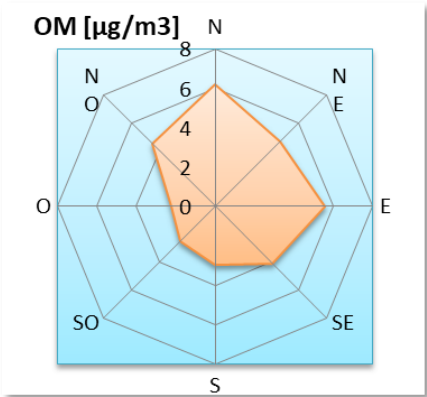
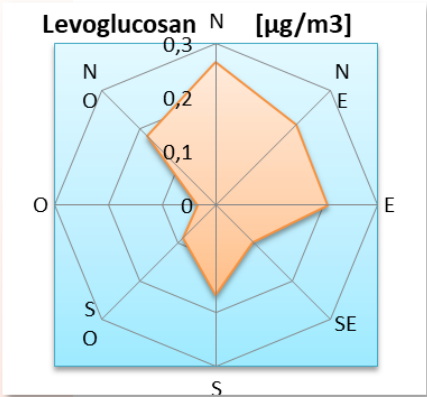
Fine et al. (2004)



ANNEXE 14 : concentration de l'OM (a), du nitrate (b), du chlore (c) et du calcium (d) en fonction de la vitesse du vent.

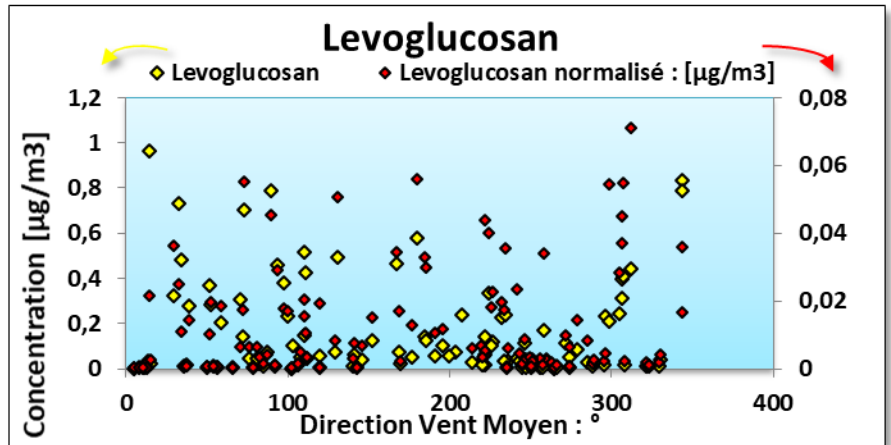
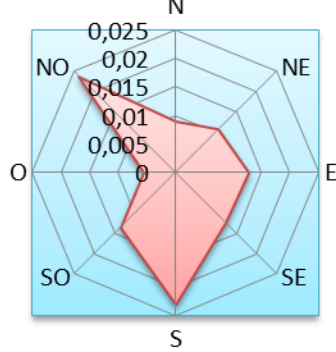


ANNEXE 15 : concentrations des composés en fonction de la direction du vent

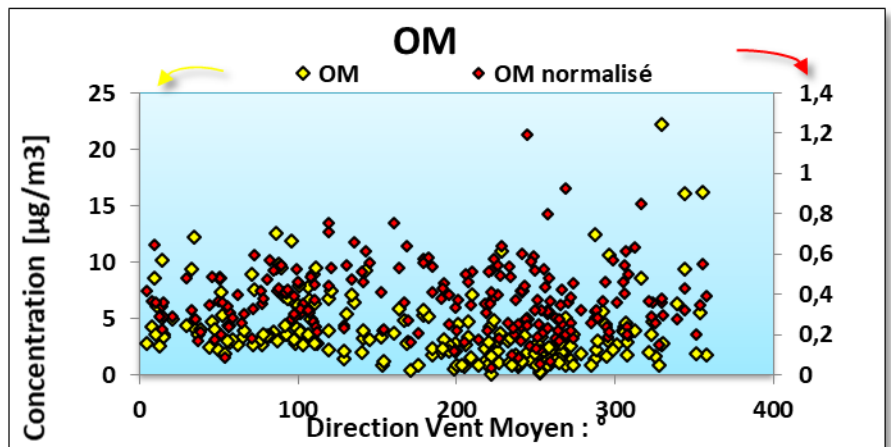
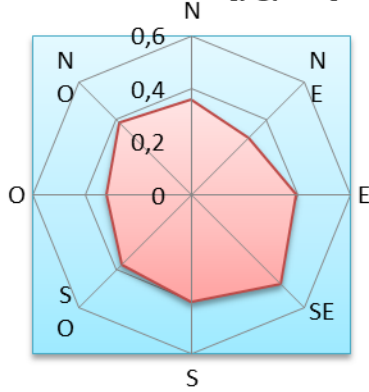


ANNEXE 16 : fraction des composés en fonction de la direction du vent

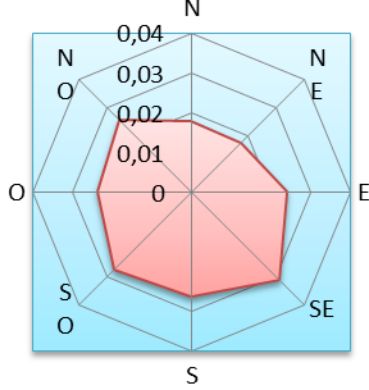
Levogluconan normalisé : [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]



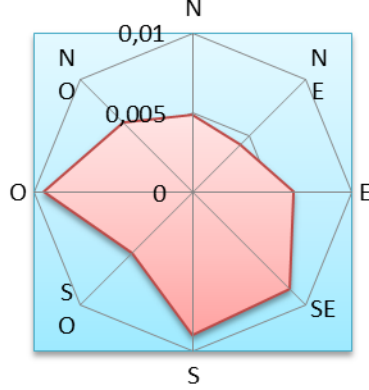
OM normalisé : [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]



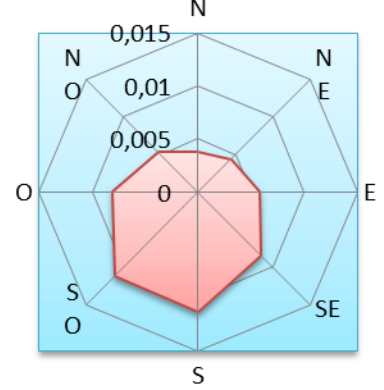
EC normalisé : [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]



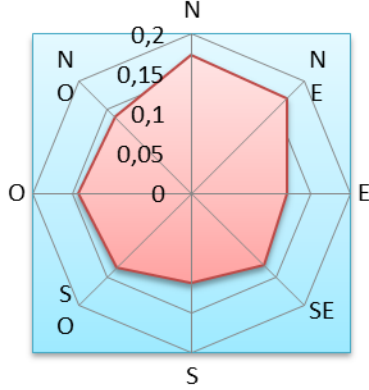
K+ normalisé : [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]



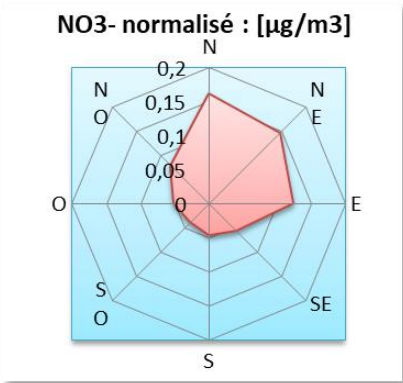
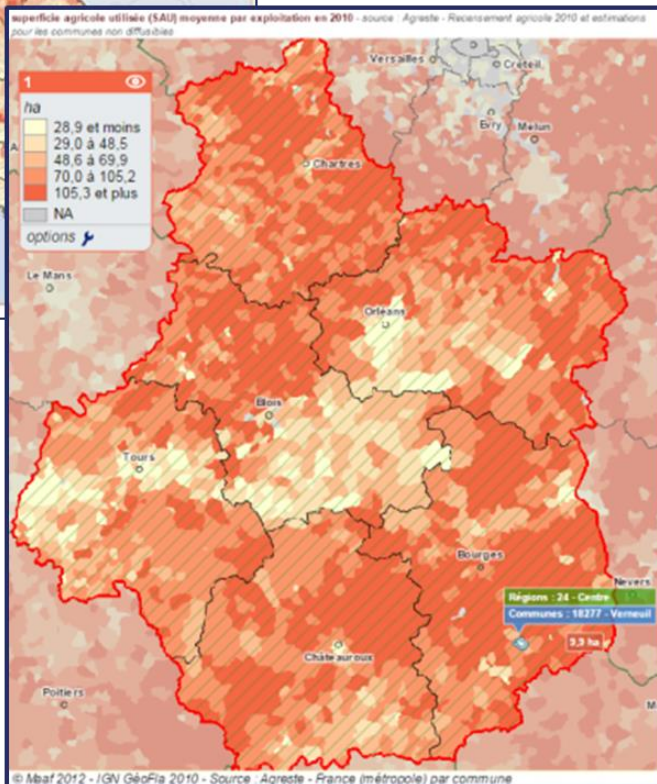
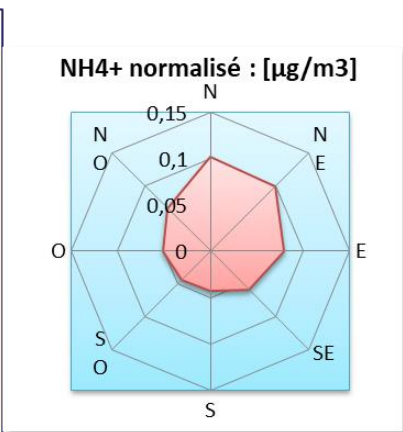
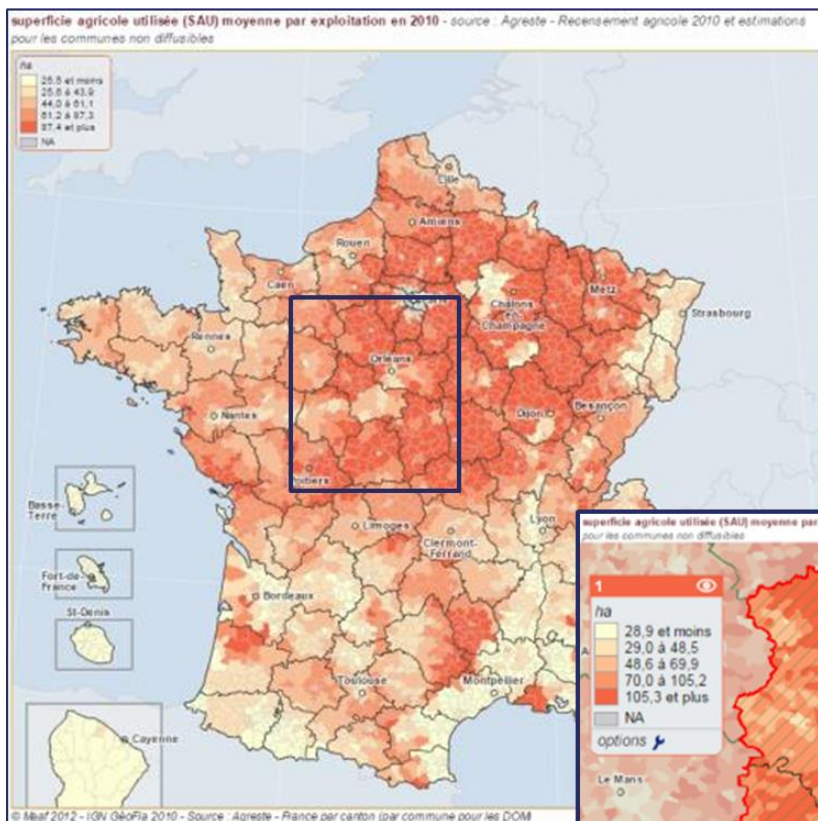
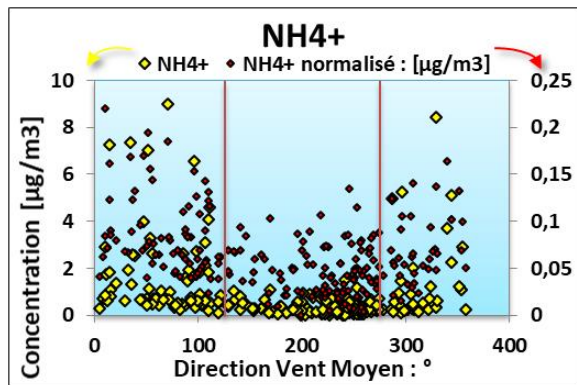
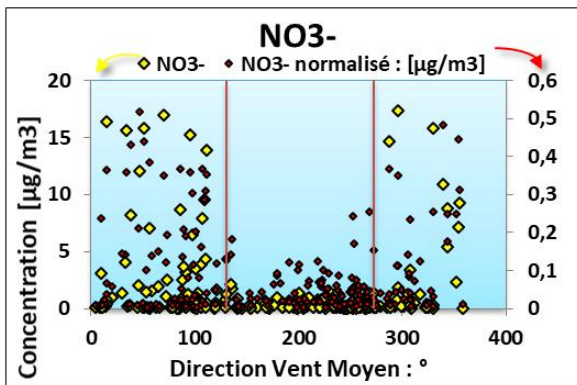
Ca2+ normalisé : [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]



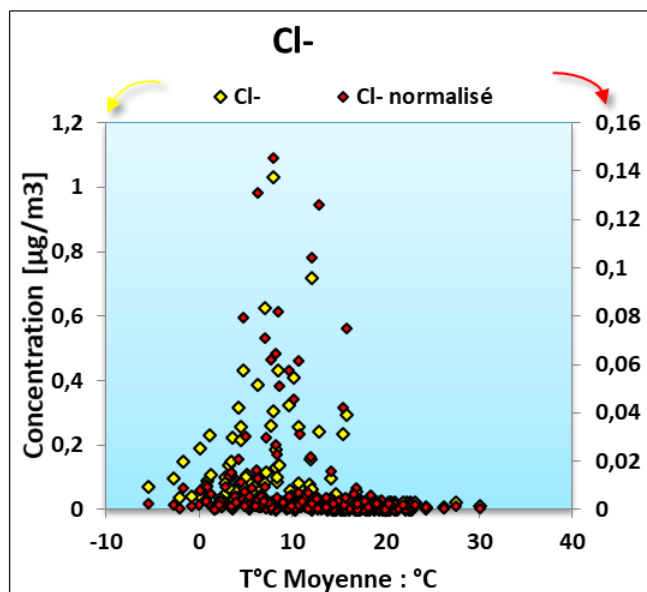
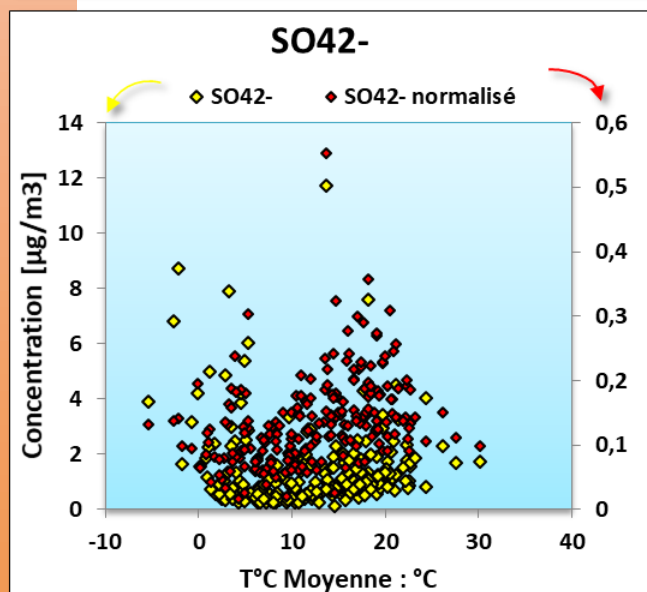
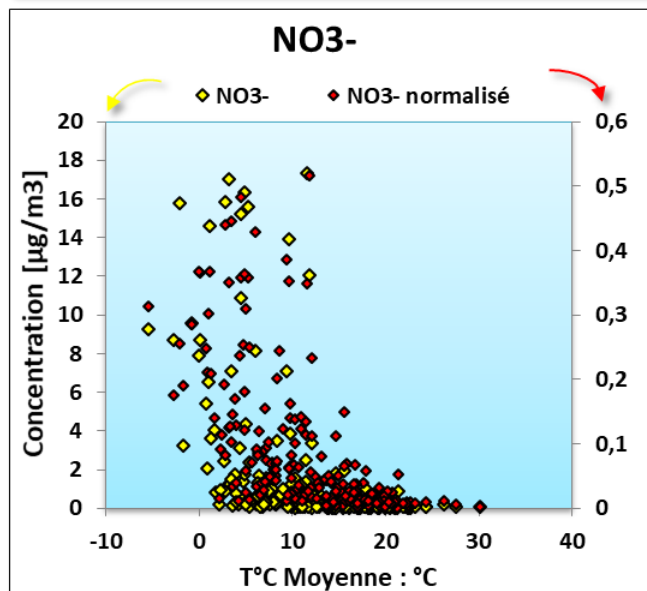
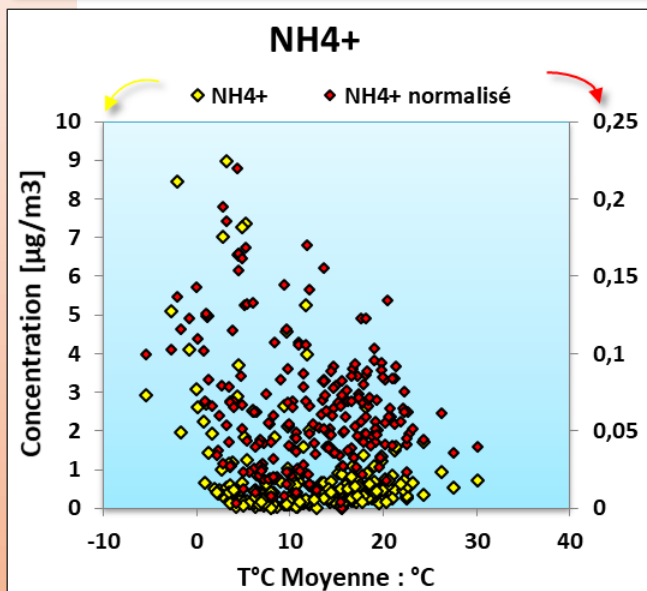
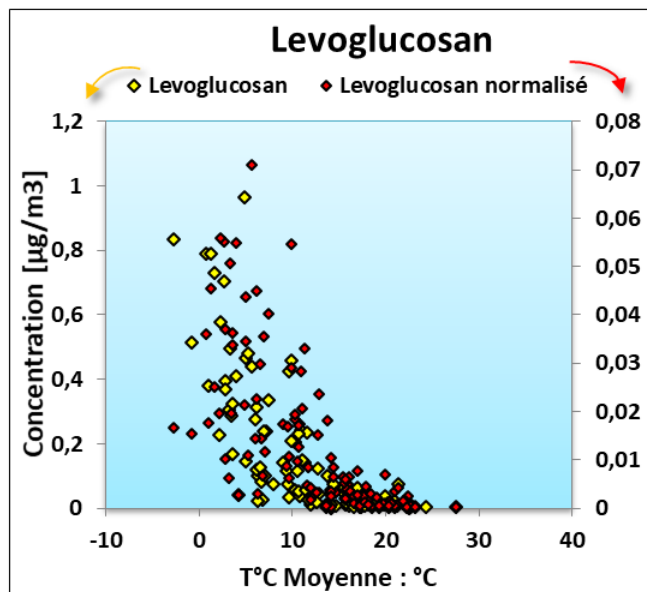
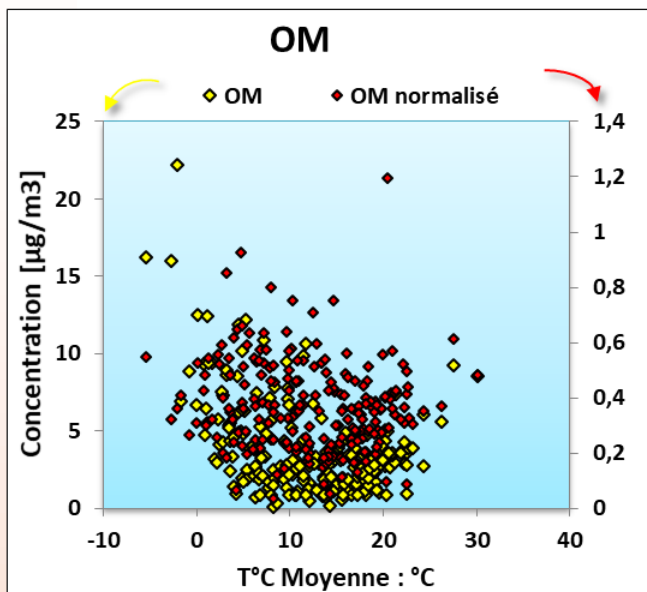
SO42- normalisé : [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]



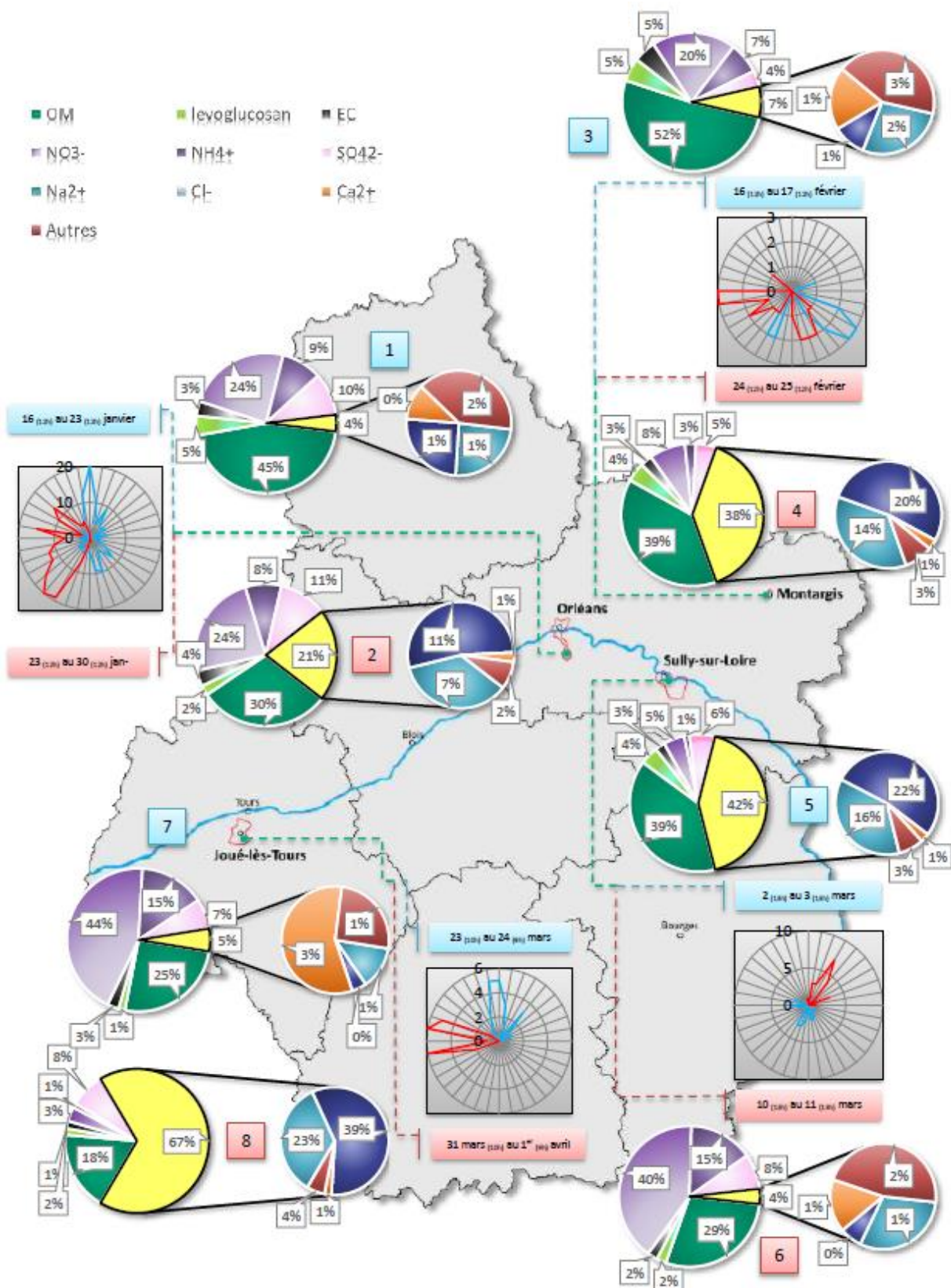
ANNEXE 17 : nitrate et ammonium, possibles origines



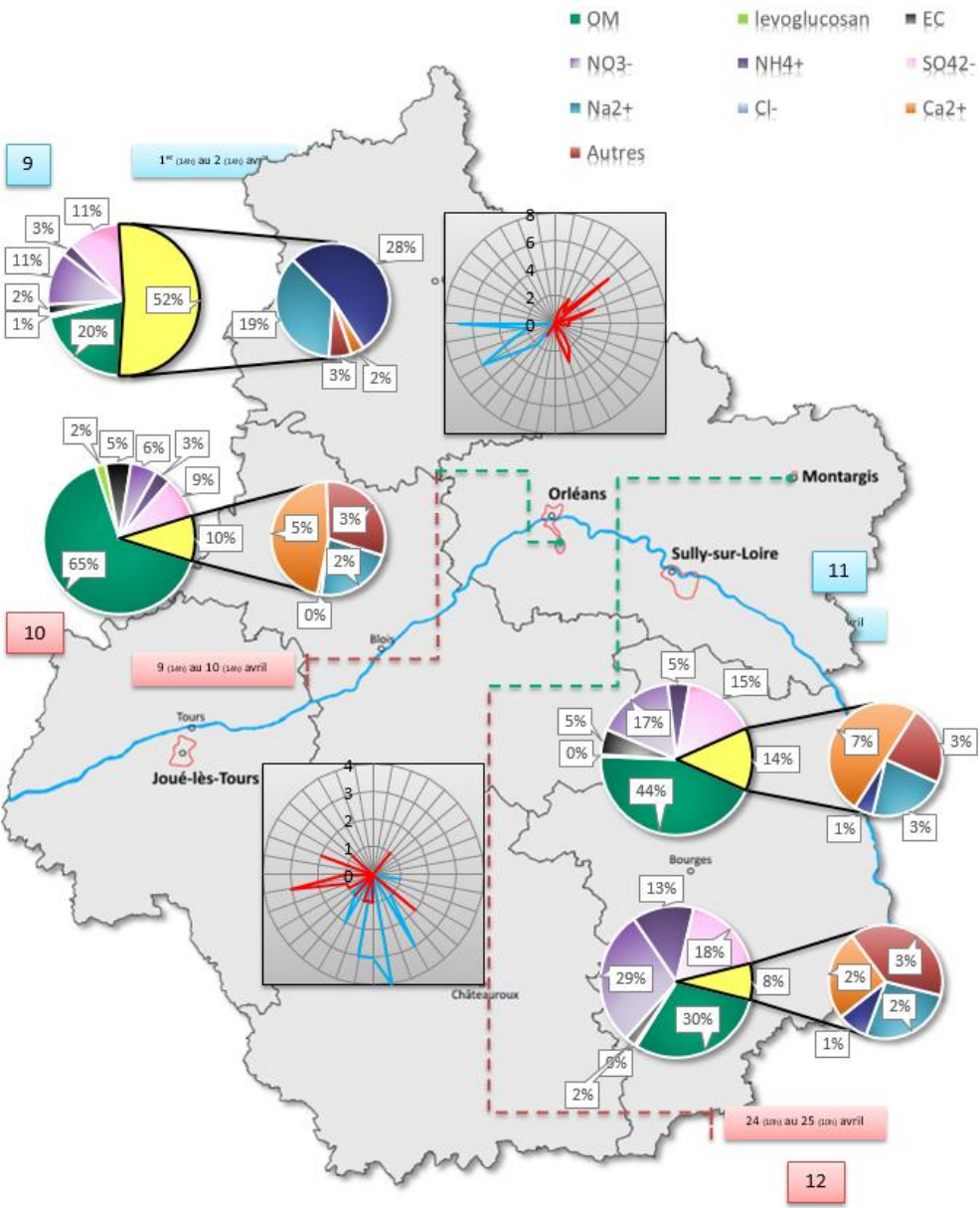
ANNEXE 18 : Validation des données : données PM_{2,5}
Verneuil 2013



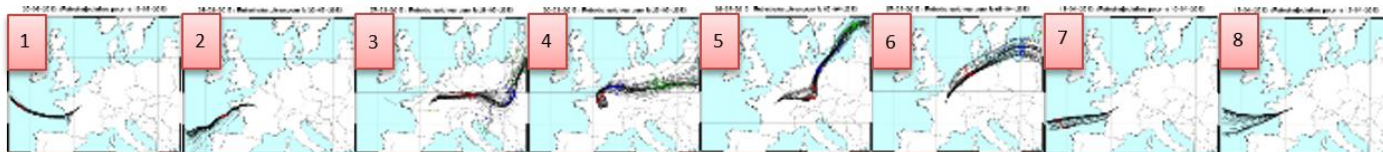
ANNEXE 19 : campagne régionale : PM₁₀ hiver avec les occurrences des vents en heures (sur chaque site : 1^{er} filtre = bleu & 2^{eme} filtre = rouge)



ANNEXE 20 : campagne régionale : PM₁₀ printemps avec les occurrences des vents en heures (sur chaque site : 1^{er} filtre = bleu & 2^{eme} filtre = rouge)

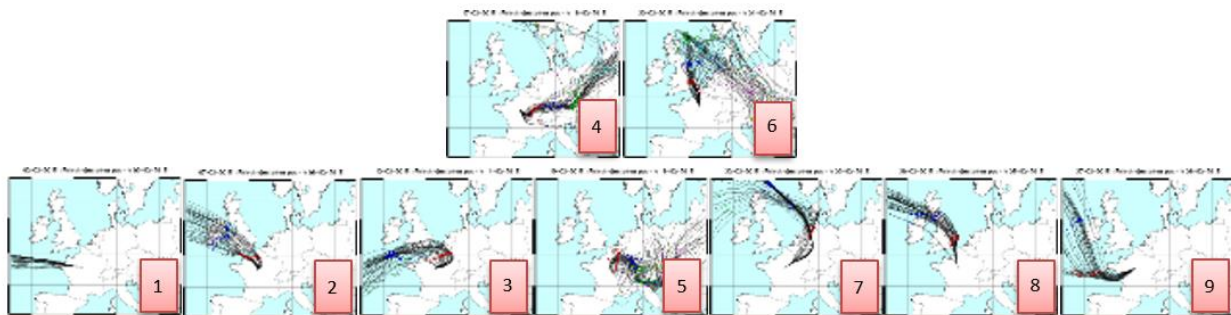
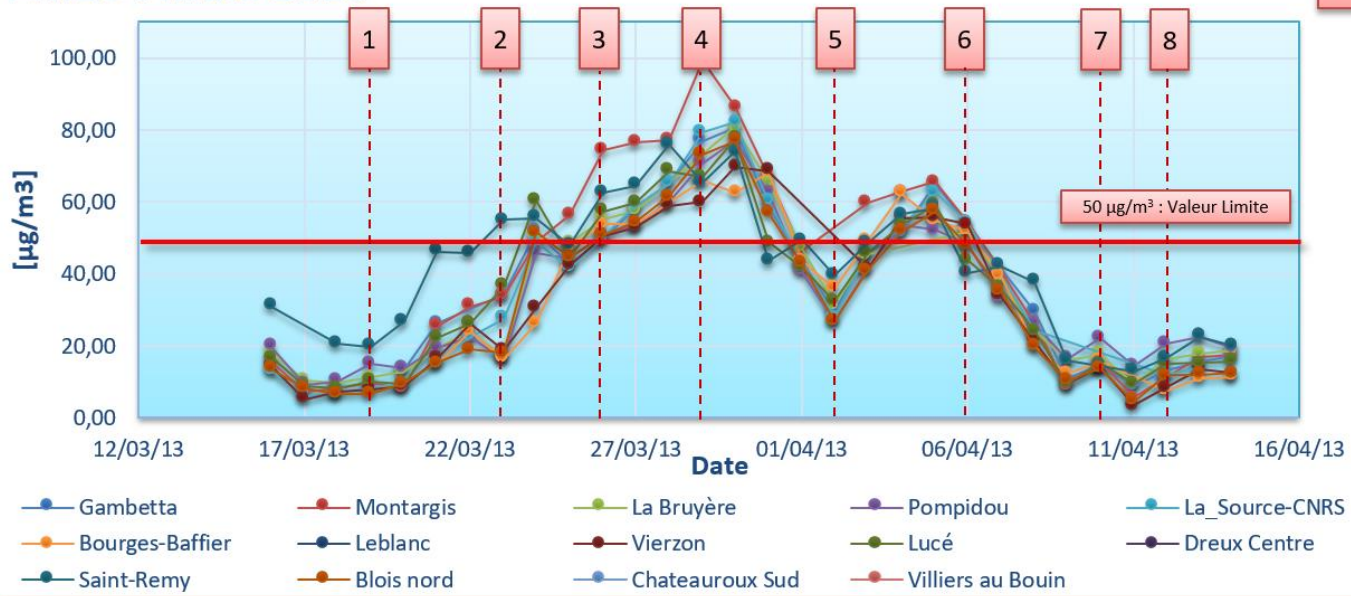


ANNEXE 21 : mesure en PM₁₀ lors des épisodes de pollutions



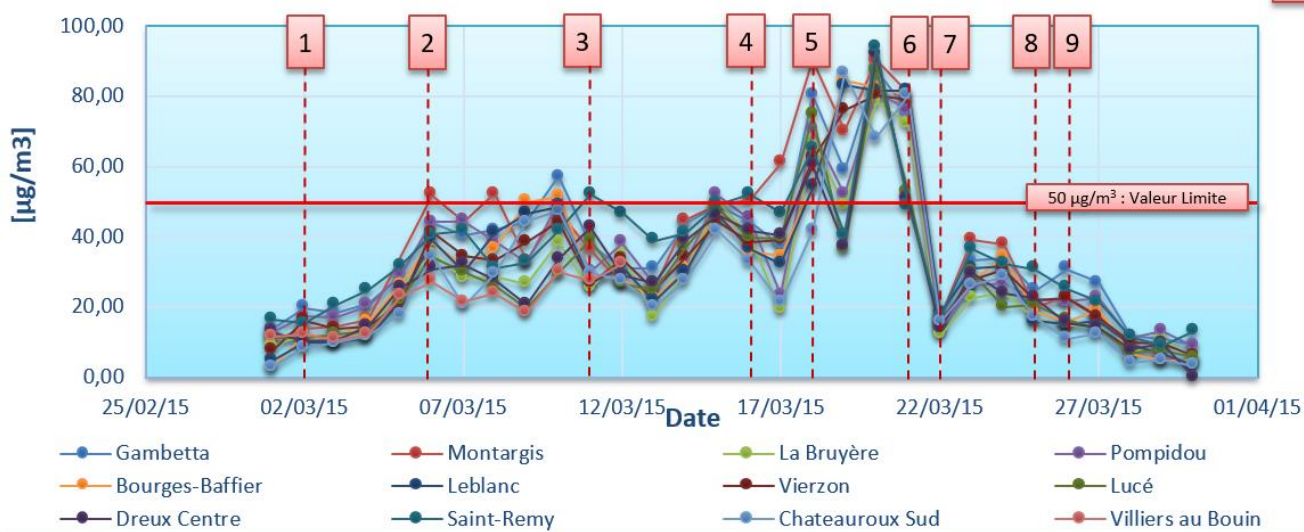
PM₁₀ : Mars 2013

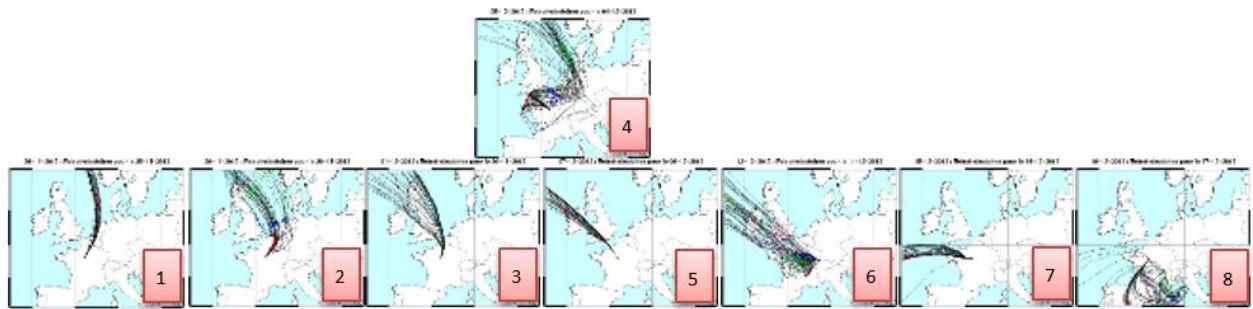
A



PM₁₀ : Mars 2015

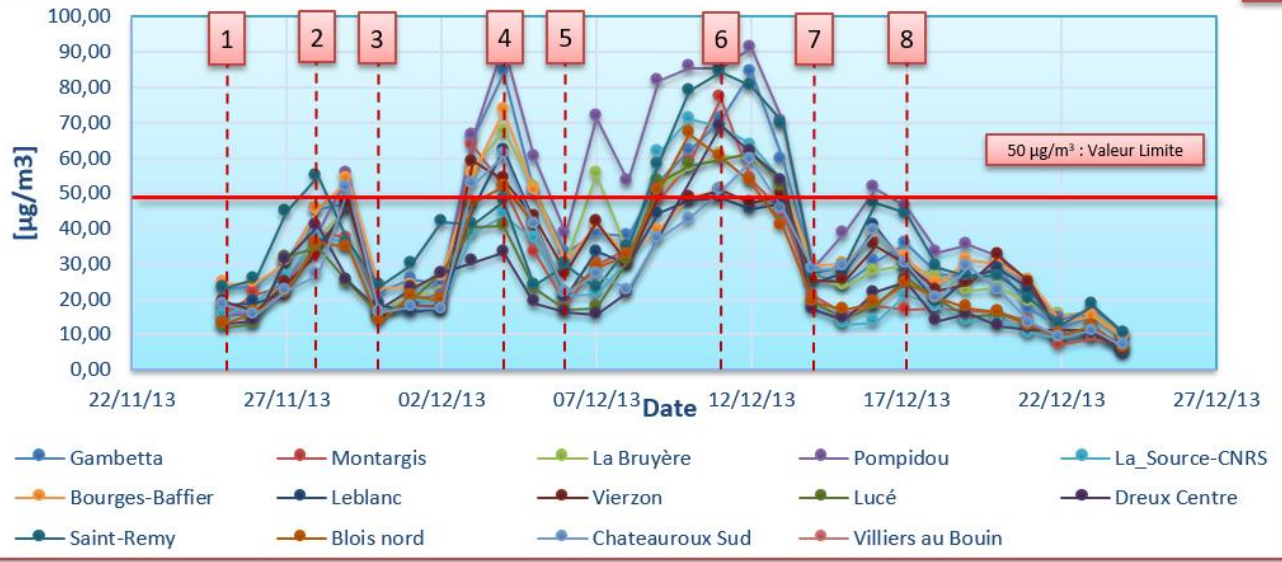
B



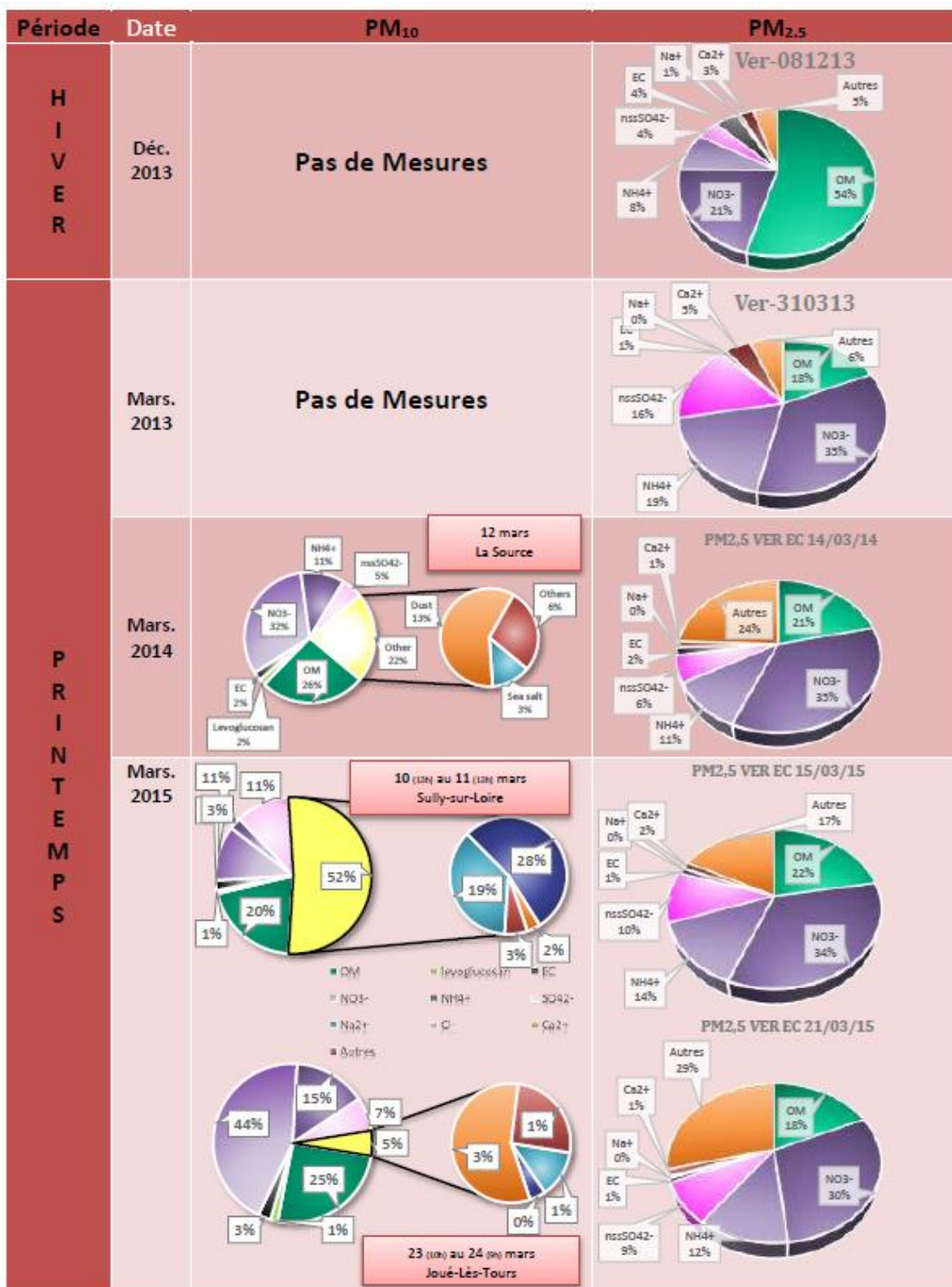


PM10 : Décembre 2013

C



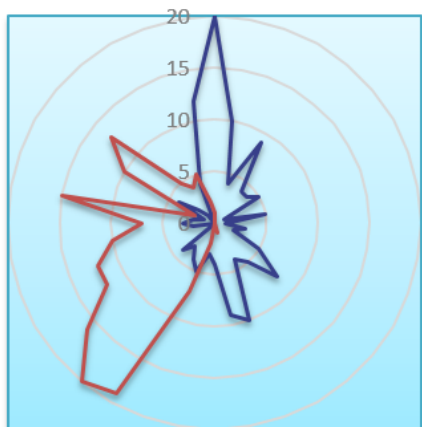
ANNEXE 22 : spéciation chimique des épisodes de pollution



ANNEXE 23 : signature chimique de chaque filtre de mesure

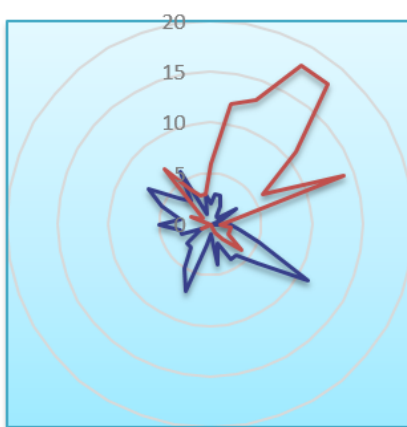
Période Hivernale [fg/m3]								
fg / m3								
Début TU	16/1/15 12:00	23/1/15 12:00	16/2/15 11:49	23/2/15 11:49	2/3/15 13:24	9/3/15 13:24	18/3/15 9:34	25/3/15 9:34
Fin TU	23/1/15 12:00	30/1/15 12:00	23/2/15 11:49	2/3/15 10:30	9/3/15 13:24	16/3/15 13:24	25/3/15 9:34	1/4/15 8:54
Volume total prélevé (m ³)	4855,7803	4855,7129	4860,6157	4850,0034	4844,43	4855,99	4868,79	4889,26
Congénère	Orléans 03-15	Orléans 04-15	Montargis 08-15	Montargis 09-15	Sully-sur-Loire 10-15	Sully-sur-Loire 11-15	Joué-Lès-Tours 12-15	Joué-Lès-Tours 13-15
2,3,7,8 TCDD	0,5651	< LQ	0,0976	< LQ	0,3255	0,2762	0,0608	< LQ
1,2,3,7,8 PeCDD	6,6679	3,1557	2,5115	2,7229	4,2733	3,6061	1,4173	0,4865
1,2,3,4,7,8 HxCDD	7,1402	4,3665	2,9941	4,1001	5,1976	5,9180	2,3400	1,0944
1,2,3,6,7,8 HxCDD	23,7319	13,9054	13,9038	14,8090	16,8116	18,5623	7,0142	3,6442
1,2,3,7,8,9 HxCDD	19,7347	11,3720	10,9938	10,8448	12,8360	16,0752	4,8004	2,8246
1,2,3,4,6,7,8	255,3394	167,3538	157,9970	137,6529	162,3786	187,1009	84,3927	54,2058
OCDD	479,7155	296,3298	251,6316	203,3375	282,4110	306,3812	168,2248	111,9333
Dioxines	792,7948	496,4932	440,0896	373,4673	484,2337	537,9198	268,4502	174,1889
2,3,7,8 TCDF	5,7847	5,5460	1,4030	1,1894	3,3545	2,7218	1,6615	0,3059
1,2,3,7,8 PeCDF	6,9701	4,1947	1,7570	1,9146	2,5468	3,5854	1,9175	0,2614
2,3,4,7,8 PeCDF	14,6623	10,5671	4,3554	7,1595	8,9762	8,2388	5,3475	0,8169
1,2,3,4,7,8 HxCDF	14,5960	8,4056	4,7030	8,1764	8,1432	16,8834	5,2307	1,0231
1,2,3,6,7,8 HxCDF	15,2222	8,6312	4,8279	8,4872	7,7872	13,2854	5,3064	0,9948
2,3,4,6,7,8 HxCDF	21,7883	12,5421	8,4083	19,3817	12,8887	23,5668	7,5876	2,0063
1,2,3,7,8,9 HxCDF	6,9378	4,8735	2,3703	4,1966	< LQ	6,6653	2,1312	0,5728
1,2,3,4,6,7,8	75,3478	37,2603	21,1207	37,5167	33,7668	81,8753	24,7766	7,6936
1,2,3,4,7,8,9	10,0394	6,5490	2,7377	3,9436	3,9413	11,2213	3,4719	0,7047
OCDF	73,9738	49,9745	12,5843	14,5898	21,1474	61,3178	24,6137	5,1775
Furannes	245,3224	148,5440	64,2675	106,5554	102,5520	229,3612	82,0446	19,5571
Période Printanière [fg/m3]								
Données brutes en pg/échantillon								
Début TU	1/4/14 14:00	8/4/14 14:00	16/4/15 10:30	23/4/15 10:30	30/4/15 12:15	7/5/15 12:16	19/5/15 9:30	26/5/15 9:30
Fin TU	8/4/14 14:00	15/4/14 14:00	23/4/15 10:30	30/4/15 9:15	7/5/15 12:15	14/5/15 12:16	26/5/15 9:30	2/6/15 9:30
Volume total prélevé (m ³)	4833,8	4919,8	5091,4771	5067,1465	5150,63	5140,06	4938,3	4978,7
Congénère	Orléans 14-15	Orléans 15-15	Montargis 16-15	Montargis 17-15	Sully-sur-Loire 18-15	Sully-sur-Loire 19-15	Joué-Lès-Tours 21-15	Joué-Lès-Tours 22-15
2,3,7,8 TCDD	0,1403	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,3,7,8 PeCDD	0,9427	0,3507	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,4852	< LQ
1,2,3,4,7,8 HxCDD	1,3286	0,5375	< LQ	< LQ	0,2361	< LQ	0,6948	< LQ
1,2,3,6,7,8 HxCDD	4,4929	1,5194	< LQ	< LQ	0,4670	< LQ	1,4203	1,4034
1,2,3,7,8,9 HxCDD	4,1852	1,4005	< LQ	< LQ	0,2426	< LQ	1,4985	0,8708
1,2,3,4,6,7,8	56,5929	30,2735	0,2699	0,2712	3,2235	0,1540	21,6961	24,6907
OCDD	118,0847	70,8996	0,8293	0,8536	5,1786	0,3748	59,4368	53,9229
Dioxines	185,7671	104,9812	1,0992	1,1247	9,3478	0,5288	85,2317	80,8879
2,3,7,8 TCDF	0,8325	3,2440	< LQ	< LQ	< LQ	0,2111	1,1302	< LQ
1,2,3,7,8 PeCDF	1,0952	1,7066	< LQ	< LQ	< LQ	0,1132	1,5628	< LQ
2,3,4,7,8 PeCDF	2,1046	4,2577	< LQ	< LQ	0,0869	0,1242	2,1279	< LQ
1,2,3,4,7,8 HxCDF	2,7969	2,9058	< LQ	< LQ	0,0999	0,0721	3,3263	0,9407
1,2,3,6,7,8 HxCDF	2,2976	2,8688	< LQ	< LQ	0,1045	0,0688	3,0781	0,7744
2,3,4,6,7,8 HxCDF	3,6291	5,4778	< LQ	< LQ	0,1495	0,0732	4,0951	1,5149
1,2,3,7,8,9 HxCDF	1,0969	1,6277	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1,5300	0,6788
1,2,3,4,6,7,8	12,5849	15,6545	< LQ	0,1296	0,4444	0,0724	16,9137	4,6046
1,2,3,4,7,8,9	1,6418	3,0732	< LQ	< LQ	0,0814	< LQ	2,4634	0,7817
OCDF	9,1514	14,9994	0,1169	0,1461	0,3936	< LQ	21,7661	6,2134
Furannes	37,2308	55,8155	0,1169	0,2757	1,3603	0,7350	57,9935	15,5086
Période Estivale [fg/m3]								
Données brutes en pg/échantillon								
Début TU	1/7/15 8:45	8/7/15 8:45	16/7/15 12:00	23/7/15 12:00	0/1/00 0:00	0/1/00 0:00	0/1/00 0:00	0/1/00 0:00
Fin TU	8/7/15 8:45	15/7/15 8:45	23/7/15 12:00	30/7/15 8:00	0/1/00 0:00	0/1/00 0:00	0/1/00 0:00	0/1/00 0:00
Volume total prélevé (m ³)	4993	4926,3	5017,7	4879,3428	0	0	0	0
Congénère	Orléans 27-15	Orléans 28-15	Montargis 29-15	Montargis 30-15	0	0	0	0
2,3,7,8 TCDD	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,3,7,8 PeCDD	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,3,4,7,8 HxCDD	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,3,6,7,8 HxCDD	< LQ	< LQ	0,7225	0,2667	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,3,7,8,9 HxCDD	< LQ	< LQ	0,3476	0,3111	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,3,4,6,7,8	8,0721	4,9522	8,1863	6,5886	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
OCDD	25,5414	15,1621	< LQ	25,7571	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Dioxines	33,6135	20,1143	9,2564	32,9234	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
2,3,7,8 TCDF	< LQ	0,2233	< LQ	0,1931	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,3,7,8 PeCDF	< LQ	< LQ	< LQ	0,2041	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
2,3,4,7,8 PeCDF	< LQ	0,2544	< LQ	0,3717	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,3,4,7,8 HxCDF	< LQ	0,3121	< LQ	1,2011	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,3,6,7,8 HxCDF	< LQ	0,2031	< LQ	0,7312	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
2,3,4,6,7,8 HxCDF	< LQ	0,4065	0,6877	0,9253	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,3,7,8,9 HxCDF	< LQ	< LQ	< LQ	0,4188	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,3,4,6,7,8	5,5704	2,1732	3,5202	13,6979	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,3,4,7,8,9	1,0808	0,4355	0,5176	2,3368	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
OCDF	24,2306	3,5433	6,6524	71,5116	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Furannes	30,8818	7,5513	11,3779	91,5916	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

ANNEXE 24 : occurrences des vents et concentrations des dioxines et furanes



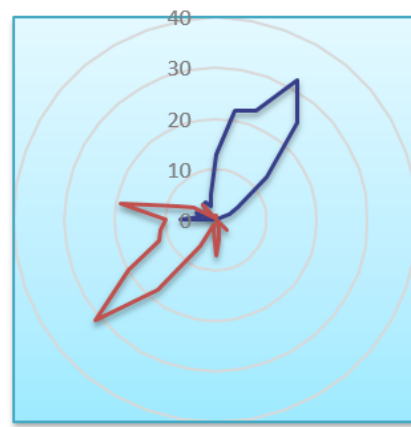
— Orléans 03-15 — Orléans 04-15

Dioxines	Dioxines
792,7948	496,4932
245,3224	148,5440
Furannes	Furannes
[fg/m ³]	



— Sully-sur-Loire 10-15
— Sully-sur-Loire 11-15

Dioxines	Dioxines
484,2337	537,9198
102,5520	229,3612
Furannes	Furannes
[fg/m ³]	



— Joué-Lès-Tours 12-15
— Joué-Lès-Tours 13-15

Dioxines	Dioxines
268,4502	174,1889
82,0446	19,5571
Furannes	Furannes
[fg/m ³]	