

# Apport de l'isotopie de l'azote sur la caractérisation des sources de pollution émettrices d'ammonium

Samuël WEBER

## Résumé

Dans le cadre de mon stage de recherche de six mois au Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement de Grenoble sous la direction de Jean-Luc JAFFREZO et de Benjamin GOLLY, les données isotopiques de l'azote de l'ammonium issues du programme INACS m'ont permis d'extraire les signatures des sources émettrices d'ammonium. Pour ce faire un algorithme stochastique type Monte-Carlo a été utilisé.

Bien qu'encore actuellement en développement, les premiers résultats tendent à montrer qu'une caractérisation des sources utilisant cette méthode est possible. La répartition des contributions des sources étudiées varie au cours de l'année et des sites de mesures. On observe notamment une forte contribution du facteur agricole lors des épisodes de pollutions printanier contrairement au reste de l'année, largement dominé par le facteur véhiculaire.

## 1 Utilisation de l'isotopie comme critère de séparation des sources

### 1.1 Principe de mesure de l'isotopie

Il existe plusieurs isotopes stables de l'azote, notamment l'azote 14, noté  $^{14}\text{N}$ , et l'azote 15, noté  $^{15}\text{N}$ . Les deux formes de l'azote n'ayant pas la même masse, les processus physiques utilisent préférentiellement l'une ou l'autre forme de l'azote lors des réactions. La quantité d'azote 14 par rapport à l'azote 15 d'un échantillon peut donc contenir une information sur les processus physiques à l'origine de l'échantillon. Seulement l'azote 14 étant très largement supérieur en nombre que l'azote 15, une mesure directe du nombre d'azote 15 par rapport à l'azote 14 donne des nombres très petits, difficilement manipulable. Il en est de même de la variations de quantité d'azote 15 d'un échantillon à un autre. Pour pallier ces difficultés d'appréhension, la *composition isotopique* notée  $\delta^{15}\text{N}$  de l'échantillon est utilisé et se calcule de la façon suivante

$$\delta^{15}\text{N} = \frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{éch}}}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{ref}}} - 1 \quad (1)$$

par rapport à un échantillon de référence, qui est le diazote  $\text{N}_2$  atmosphérique. Ainsi, toutes les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  se réfèrent au même standard, sont comparables entre elles et sont plus facilement manipulables. En effet le  $\delta^{15}\text{N}$  des différentes espèces s'échelonnent de  $\sim -50\text{‰}$  à  $\sim 30\text{‰}$ .

On notera  $\delta^{15}\text{N}$ (espèce mesurée) la composition isotopique en azote de l'espèce mesurée.

### 1.2 Fractionnement isotopique entre l'ammonium $\text{NH}_4^+$ et l'ammoniac $\text{NH}_3$

L'ammoniac gazeux  $\text{NH}_{3(g)}$  est un précurseur du  $\text{NH}_4^+$  du nitrate d'ammonium  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ . La réaction  $\text{NH}_{3(g)} \rightarrow \text{NH}_4^+$  est associée à une modification de la composition isotopique entre le  $\text{NH}_3$  et le  $\text{NH}_4^+$ . Comme expliqué dans le rapport INACS2, ce processus de fractionnement est caractérisé par la constante de fractionnement  $\varepsilon_{\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3}$  permettant de relier la composition isotopique du  $\text{NH}_3$  à celle du  $\text{NH}_4^+$  en fonction du taux de conversion entre ces deux espèces. Nous émettons l'hypothèse d'un système clos et réversible, nous pouvons alors considérer que

$$\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+) = \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3) - (1 - f) \times \varepsilon_{\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3} \quad (2)$$

où  $f$  est le taux de conversion  $[\text{NH}_4^+]/([\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3])$ . En approximant la réaction  $\text{NH}_{3(g)} + \text{HNO}_{3(g)} \rightarrow \text{NO}_3\text{NH}_4$  à une réaction très peu avancée, autrement dit en supposant que la grande majorité du  $\text{NH}_{3(g)}$  ne réagit pas, on a  $f \sim 0$  et l'équation 2 devient

$$\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+) = \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3) - \varepsilon_{\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3}. \quad (3)$$

Li et al. (2012) ont montré que  $\varepsilon_{\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3}$  est dépendant de la température. Pour une température ambiante (23 °C), la valeur de fractionnement entre le  $\text{NH}_3(g)$  et le  $\text{NH}_4^+(s)$  a été pris de  $\varepsilon_{\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3} = -30$  ‰. Cette valeur de fractionnement sera utilisé dans le reste de cette étude.

### 1.3 Équation de mélange

#### 1.3.1 Sources étudiées

Les sources retenues sont des sources connues pour leurs émissions de  $\text{NH}_3$  et par extension de  $\text{NH}_4^+$  mais de façons secondaire. Le véhiculaire est connu pour être une source de  $\text{NH}_3$ , par conséquent cette source est retenue dans cette étude. Le secteur agricole et plus particulièrement les activités d'épandages étant émettrices d'azote sous forme d'urée ou de  $\text{NH}_3$ , leurs contributions peuvent jouer un rôle important durant les épisodes de pollution se produisant en début de printemps. Les deux sources agricole et véhiculaire sont suspectées être les sources principales d'ammoniac conduisant à la formation de nitrate d'ammonium. Une troisième source, la combustion de biomasse, est quant à elle choisie essentiellement pour le cas des vallées alpines où sa contribution est importante, particulièrement en période hivernale.

Les autres sources (émissions marines, bateaux, charbon, etc.) ne sont pas prises en compte dans cette étude pour des raisons d'importance relative mais également pour des raisons d'analyse mathématique. En effet, comme il est expliqué en *infra*, plus le nombre de source considéré est grand plus l'incertitude des résultats est importante. Nous nous limitons donc dans un premier temps à ces trois sources supposées majoritaires sur nos sites d'études et dont les signatures isotopiques sont étudiées dans le cadre du programme INACS.

#### 1.3.2 Approximation par un mélange linéaire

Comme démontré dans le rapport INACS, la signature isotopique est différente pour chaque source d'émission d'ammoniac. Nous pouvons alors, sous certaines conditions, proposer une déconvolution de l'équation de mélange

$$\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)_{\text{atm}} \cdot [\text{NH}_4^+]_{\text{atm}} = \sum_{i=1}^n \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)_i \cdot [\text{NH}_4^+]_i \quad (4)$$

avec  $[\text{NH}_4^+]_{\text{atm}} = \sum_{i=1}^n [\text{NH}_4^+]_i$  [ $\mu\text{g m}^{-3}$ ] la concentration atmosphérique d'ammonium résultant du mélange des  $n$  sources. L'équation 4 peut être réécrite en considérant  $f_i = [\text{NH}_4^+]_i / [\text{NH}_4^+]_{\text{atm}}$  [-] comme étant la contribution de la source  $i$  au mélange final. Ainsi on a

$$\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)_{\text{atm}} = \sum_{i=1}^n \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)_i \cdot f_i. \quad (5)$$

L'utilisation d'un algorithme de type source-récepteur nous amène à assumer trois hypothèses :

1. les ratio isotopiques ne changent pas durant le transport ;
2. les  $n$  sources choisies suffisent à expliquer l'observation ;
3. les incertitudes et les limitations de la méthode Monte Carlo sont dues aux incertitudes du diagnostics des sources.

En considérant les trois sources précédemment citées, à savoir combustion de biomasse, agricole et véhiculaire, pour chaque observation de  $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)_{\text{atm}}$  le système d'équation 6 suivant doit alors être vérifié :

$$\begin{cases} 1 & = f_{\text{bio}} + f_{\text{agr}} + f_{\text{veh}} \end{cases} \quad (6a)$$

$$\begin{cases} \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)_{\text{atm}} & = f_{\text{bio}} \cdot \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)_{\text{bio}} + f_{\text{agr}} \cdot \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)_{\text{agr}} + f_{\text{veh}} \cdot \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)_{\text{veh}} \end{cases} \quad (6b)$$

où  $f_{\text{bio}}$ ,  $f_{\text{agr}}$  et  $f_{\text{veh}}$  sont respectivement la contribution de la source de biomasse, agricole et véhiculaire et  $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)_{\text{bio}}$ ,  $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)_{\text{agr}}$  et  $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)_{\text{veh}}$  les compositions isotopiques respectives des sources biomasse, agricole et véhiculaire.

#### 1.3.3 Conversion $\text{NH}_3$ - $\text{NH}_4^+$ dans l'atmosphère

Sur les échantillons collectés dans le cadre du programme INACS2, a été mesuré le  $\delta^{15}\text{N}$  de l'ammonium présent dans les PM. Or les mesures d'isotopie pour les sources biomasse, agricole et véhiculaire ont été conduites sur l'azote de l'ammoniac gazeux, mesurant ainsi le  $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)$ . Comme présenté dans la section 1.2

les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  ne sont pas les mêmes pour l'ammoniac et l'ammonium. La décision est donc prise de ne travailler qu'avec les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)$ , ainsi toutes les valeurs d'observations seront translatées de  $\varepsilon_{\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3} = -30 \text{ ‰}$ , conformément à l'équation 3. Finalement le système d'équation 6 devient

$$\begin{cases} 1 & = f_{bio} + f_{agr} + f_{veh} \\ \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)_{atm} + \varepsilon_{\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3} & = f_{bio} \cdot \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{bio} + f_{agr} \cdot \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{agr} + f_{veh} \cdot \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{veh}. \end{cases} \quad (7a) \quad (7b)$$

### 1.3.4 Caractérisation des sources

Chaque échantillon du programme INACS2 est mesuré avec un intervalle d'erreur associé. Pour chaque source (biomasse, agricole et véhiculaire), plusieurs échantillons ont été prélevés. Chaque échantillon  $i$  de la source  $src$  est supposé suivre une loi normale  $p_{src,i} \sim \mathcal{N}(\mu_{src,i}, \sigma_{src,i})$  de paramètres  $\mu_{src,i}$  = valeur mesurée et  $\sigma_{src,i}$  = intervalle d'erreur. En effectuant un mélange de population suivant le modèle de mélange gaussien et avec  $n$  le nombre d'échantillon de la source  $src$  on a

$$p_{src} = \frac{1}{n} \times (p_{src,1} + p_{src,2} + \dots + p_{src,n}) \quad (8)$$

où  $p_{src}$  est la loi de probabilité de la source  $src$ .

La figure 1 illustre les sources utilisées dans cette étude tandis que le tableau 1 résume les valeurs des sources. La figure 1 montre d'ores et déjà qu'il existe une importante variabilité des compositions isotopiques

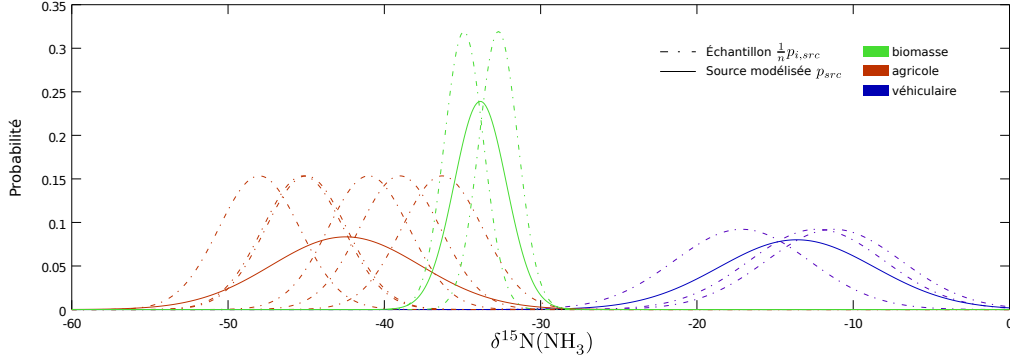


FIGURE 1 – Mélange gaussien des sources biomasse, agricole et véhiculaire. Les traits pleins sont les lois des sources utilisées dans cette études formées à partir des échantillons mesurés, figurés en traits pointillés.

au sein d'une même source, bien que chaque source soit relativement isolée des autres. Une incertitude sur les résultats liés à l'étalement des valeurs de sources est donc attendue.

La composition isotopique de référence pour la source agricole ne prend pas en compte les valeurs obtenues lors du programme INACS2 mais celle de la littérature. En effet les prélèvements n'ont pas été effectués sous atmosphère contrôlée et sans doute mélangés au bruit de fond atmosphérique. Ceci expliquerait leurs valeurs intermédiaires entre les valeurs de David Felix et al. (2013) et le bruit de fond.

Le tableau 1 présente les sources utilisées dans cette étude. La source dite « biomasse » est issue de la combustion de poêle à bois individuel (bûche de chêne), la source dite « agricole » correspond au fertilisant de synthèse et la source dite « véhiculaire » provient de mesures dans le tunnel de Fréjus.

Source	# échantillon	$\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)$	Référence
Biomasse	2	$-33.85 \pm 1.67$	INACS2
Agricole	6	$-42.46 \pm 4.78$	David Felix et al. (2013)
Véhiculaire	3	$-13.62 \pm 4.97$	INACS2

TABLE 1 – Caractérisation isotopique des sources. Les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)$  sont données sous la forme moyenne  $\pm$  écart-type.

## 1.4 Ajout d'une contrainte sur l'ammonium issue de la combustion de biomasse

### 1.4.1 Nécessité d'une nouvelle contrainte

Le système d'équation 7 présente trois inconnues pour deux contraintes (bilan de masse et isotopie). Le système est donc en l'état sous-déterminé et présentera de fortes incertitudes. De plus, certaines des solutions de ce système autoriseront des concentrations en ammonium issue de la biomasse que nous savons aberrantes. En effet, le modèle Monte-Carlo détermine l'ensemble des solutions possibles que nous fournit l'information isotopique, sans tenir compte d'information *a priori* sur la chimie de la source. Ainsi la valeur isotopique intermédiaire de la biomasse pourrait expliquer la totalité de certaines observations et atteindre jusqu'à plusieurs micro gramme d'ammonium. Or de telles valeurs ne sont pas observées sur le terrain comme présentée ci-après. Deux nouvelles contraintes pourraient être ajoutées : 1) une information sur l'isotopie de l'hydrogène et 2) une connaissance *a priori* de la géochimie des sources. La deuxième solution est retenue. En effet un proxy de la combustion de biomasse, le lévoglucosan, est déjà mesuré pour la quasi totalité des sites d'études.

### 1.4.2 Concentrations de lévoglucosan et d'ammonium

Les sites des vallées alpines sont connus pour présenter des épisodes de pollutions aux particules fines dont la source est quasi exclusivement issue de la combustion de biomasse (Piot, 2011; Golly, 2014). De plus, le lévoglucosan étant issu de la pyrolyse de la cellulose, il est considéré comme étant un traceur univoque de la combustion de biomasse. En utilisant les données chimiques de ces sites, il est donc possible de trouver une relation entre la concentration de  $\text{NH}_4^+$  issue de la combustion de biomasse et la concentration en lévoglucosan.

Le seuil de concentration en lévoglucosan à  $5000 \text{ ng m}^{-3}$  est considéré comme critère de sélection des jours où la source biomasse est prépondérante. Pour ces jours ci, le  $\text{NH}_4^+$  émis est considéré comme étant exclusivement du  $\text{NH}_4^+$  provenant de la combustion de biomasse. Avec ces hypothèses, il semblerait que la relation

$$[\text{NH}_4^+_{bio}] < \frac{3}{8} \times [\text{lévoglucosan}] \quad (9)$$

soit vérifiée pour les sites alpins de Passy et Lescheraines (*cf.* figure 2, zone verte). Les autres sites présentant de fortes concentrations en lévoglucosan (Grenoble Fresnes, Talence, Marnaz) confortent également cette relation.

Cependant un tel critère tronquerait les valeurs possibles de la biomasse. Les distributions résultantes ne seraient pas cohérentes. Pour pallier ce problème tout en gardant une forte « ignorance » *a priori* sur la distribution du  $\text{NH}_4^+$  de la biomasse, l'approche suivante est utilisée. L'ammonium de la combustion de biomasse est relié à la concentration en lévoglucosan par une loi normale de moyenne  $m_{bio} = 0.221 \times [\text{lévoglucosan}]$  et d'écart-type  $\sigma_{bio} = \frac{1}{8} \times [\text{lévoglucosan}]$ . Les paramètres de cette loi reposent sur les jours de forte concentration en lévoglucosan. Une régression linéaire entre l'ammonium et le lévoglucosan montre en effet la relation  $[\text{NH}_4^+] = 0.221 \times [\text{lévoglucosan}]$  (trait plein sur la figure 2). L'écart-type est volontairement choisi très large pour rendre compte du faible nombre d'échantillon (18) et du caractère expérimental de cette relation (trait pointillés sur la figure 2).

Ainsi, l'équation suivante est rajoutée au système à résoudre

$$\begin{cases} f_{bio} &= \{\mathcal{N}(m_{bio}, \sigma_{bio})\} / [\text{NH}_4^+_{total}] \end{cases} \quad (10a)$$

$$\begin{cases} 1 &= f_{bio} + f_{agr} + f_{veh} \end{cases} \quad (10b)$$

$$\begin{cases} \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{atm} &= f_{bio} \cdot \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{bio} + f_{agr} \cdot \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{agr} + f_{veh} \cdot \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{veh}. \end{cases} \quad (10c)$$

L'équation 10a est une contrainte géochimique et non isotopique. Elle fournit toutes les valeurs géochimiquement possibles, tandis que l'équation 10c sélectionne celles qui sont en accords avec l'observation isotopique.

## 1.5 Modèle mathématique de type Monte-Carlo

### 1.5.1 Intérêt d'un modèle stochastique

Les sources biomasse, agricole et véhiculaire n'étant pas des valeurs ponctuelles mais possédant une distribution de valeur, la résolution analytique du système 10 masquerait leur diversité. L'utilisation d'un modèle stochastique type Monte-Carlo permet la prise en compte de cette distribution des valeurs des sources et permet une estimation de l'incertitude associée.

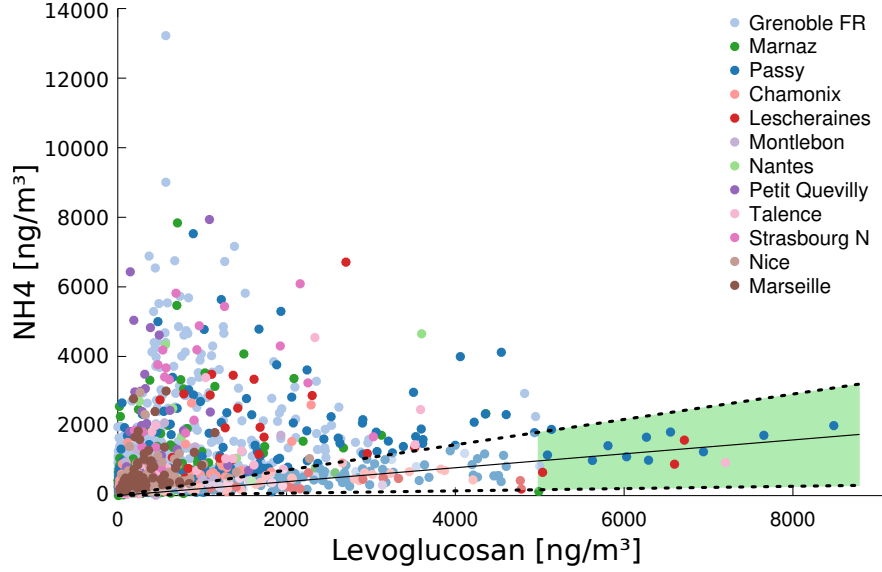


FIGURE 2 – Concentration en  $\text{NH}_4^+_{bio}$  pour les jours de fortes concentrations en lévoglucosan. La droite noire en trait plein représente la droite  $[\text{NH}_4^+_{bio}] = 0.221 \times [\text{lévoglucosan}]$ , les droites en trait pointillés les écart-types considérés ( $\frac{1}{8} \times [\text{lévoglucosan}]$ ) et la zone verte les jours où la source de combustion de biomasse est considérée comme prépondérante.

### 1.5.2 Algorithme de différenciation des sources

**Discretisation des contributions des sources** Afin d’explorer l’ensemble des valeurs des contributions possibles pour les  $f_{src}$ , l’intervalle  $[0, 1]$  est discrétisé en 256 éléments. De ce fait, la résolution maximale du modèle est de  $1/255$ , soit environ 0.4 %, sur la quantification de la contribution des sources.

**Détermination de la contribution de la biomasse** La contrainte géochimique permet d’estimer la contribution de la biomasse selon l’équation 10a. 10 000 valeurs de  $f_{bio}$  sont ainsi aléatoirement choisis par jour contrainte par la concentration en lévoglucosan. Les contributions négatives ou plus grande que 100 % sont écartées de l’étude.

**Conservation de la masse** La conservation de la masse conduit au fait que  $1 - f_{bio} = f_{agr} + f_{veh}$ . Pour avoir un résultat exhaustif il convient dans un premier temps de trouver tous les triplets satisfaisant cette condition, puis dans un deuxième temps de tester leur adéquation avec l’équation 7b.

Ainsi,  $f_{agr}$  et  $f_{veh}$  peuvent prendre les valeurs respectivement de 0 à  $1 - f_{bio}$  et de  $1 - f_{bio}$  à 0 par pas de  $1/255$ . Chaque triplet  $(f_{bio}, f_{agr}, f_{veh})$  satisfait bien l’équation 10b.

Selon la valeur de lévoglucosan et donc la gamme de variabilité de  $f_{bio}$ , entre  $1.652 \cdot 10^6$  et  $31.505 \cdot 10^6$  triplets sont choisis par jour d’observation.

**Généralisation à  $k$  sources** On cherche le nombre de  $k$ -uplet  $(n_1, \dots, n_k)$  tels que  $0 \leq n_i \leq N$  et  $n_1 + \dots + n_k = N$ .

En posant  $m_i = n_i + 1$  on a  $1 \leq m_i \leq N + 1$  et  $m_1 + \dots + m_k = N + k$ . On remarque que

$$N + k = 1 + 1 + \dots + 1$$

et donc une solution  $(m_1, \dots, m_k)$  est univoquement définie par le choix de  $k - 1$  signes + dans le membre de droite (puisqu’alors on regroupe les  $k$  termes délimités). On doit alors choisir  $k - 1$  signes + parmi  $N + k - 1$ , il y a donc

$$\binom{N + k - 1}{k - 1}$$

triplets possibles pour  $k$  sources.

**Fonction coût et variation des valeurs des sources** Pour chaque triplet précédemment déterminé est calculé la valeur isotopique associée selon le membre de droite de l’équation 10c. L’écart entre l’observation

et la valeur associée à chaque triplet est une simple différence.

$$e = \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{atm} - \sum_{src} f_{src} \cdot \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{src}. \quad (11)$$

Cette fonction coût est calculée pour  $N_{iter} = 2000$  valeurs de  $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)$  des sources choisies aléatoirement suivant leur distribution discutée dans la section 1.3.4. Tous les triplets de coefficient  $f_{bio}$ ,  $f_{agr}$  et  $f_{veh}$  qui satisfont  $e \leq e_{mesure}$ , où  $e_{mesure}$  est l'erreur de mesure, sont considérés comme des triplets plausibles et sont donc gardés.

**Fonction de densité de probabilité des sources** Une fois les  $N_{iter}$  itérations effectuées, l'histogramme des  $f_{src}$  qui ont satisfait l'ensemble du système 7 fournit la fonction de densité de probabilité de la source  $src$ .

La moyenne ( $\mu$ ), l'écart-type ( $\sigma$ ) et la médiane ( $\bar{x}$ ) sont calculés à partir des fonctions de densité de probabilités des sources  $p_{src}$  où  $\sum_{i=1}^N p_{src}(i) = 1$  avec  $N$  le nombre de classe ( $N = 256$ ) :

$$\mu_{src} = \sum_{i=1}^N i \times p_{src}(i) \quad (12)$$

$$\sigma_{src} = \sqrt{\sum_{i=1}^N (i - \mu_{src})^2 \times p_{src}(i)} \quad (13)$$

$$\bar{x}_{src} = \frac{j}{N} \text{ tel que } \sum_{i=1}^j p_{src}(i) = \sum_{i=j}^N p_{src}(i) = 0.5 \quad (14)$$

où l'indice  $src$  représente la source considérée (biomasse, agricole ou véhiculaire).

Un exemple de sortie du modèle est fourni en figure 3.

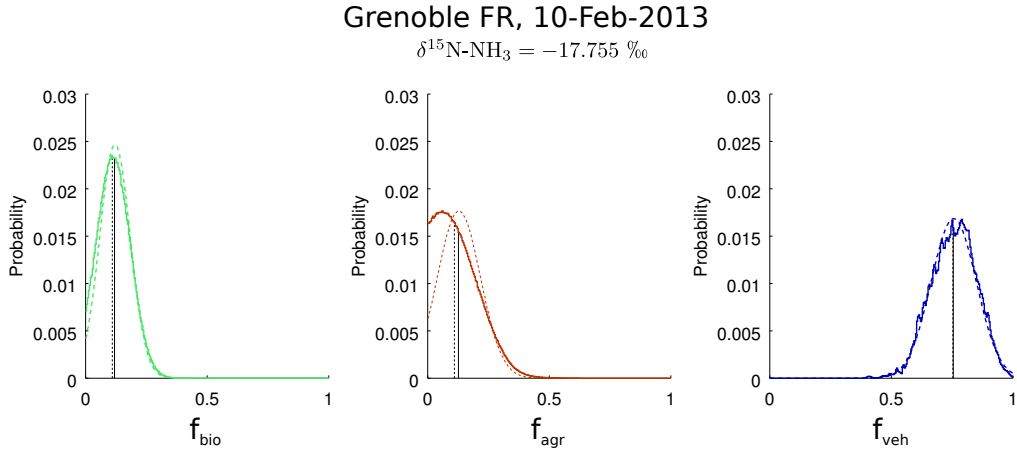


FIGURE 3 – Répartition des contributions des sources biomasse, agricole et véhiculaire (resp.  $f_{bio}$ ,  $f_{agr}$  et  $f_{veh}$ ) sur le site de Grenoble Fresnes le 10 février 2013. Les lignes noires pleines représentent les moyennes des distributions et les lignes noires pointillées les médianes. Les lignes colorées en pointillées sont les lois normales modèles associées aux distributions.

## 2 Limitation du modèle

### 2.1 Robustesse du modèle

Le modèle Monte Carlo étant fondé sur un tirage aléatoire, un grand nombre d'itération est utilisé pour obtenir un ensemble représentatif des solutions possibles et ainsi obtenir une solution stable statistiquement. Pour déterminer le nombre d'itération nécessaire il convient de trouver le « pire des cas » qui correspond au cas où le nombre d'itération pour faire converger le modèle est le plus grand. Dans notre cas le pire des cas est celui où la contrainte sur la biomasse n'apporte aucune limitation pour l'agricole et le véhiculaire. C'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas de lévoglucosan et que la valeur isotopique est intermédiaire entre l'agricole et le véhiculaire (environ -25 ‰). C'est en effet le cas où le plus de lancers aléatoires est requis pour évaluer l'ensemble des possibilités pour la source agricole et véhiculaire.

Dès l'utilisation de 500 valeurs aléatoires de source les moyennes des solutions convergent à  $\pm 1$  % près, de même pour les écart-types. Ainsi, 500 valeurs sont suffisantes pour obtenir un résultat statistique reproductible. Nous choisissons cependant ici d'utiliser 2000 valeurs aléatoires pour accentuer la typologie normale des fonctions de densité de probabilité de sortie de modèle (figure 4).

L'incertitude liée à la méthode Monte Carlo est donc négligeable. Le modèle est suffisamment robuste : les incertitudes des résultats ne sont pas inhérentes à la méthode mais sont dues à l'incertitude des valeurs d'entrée.

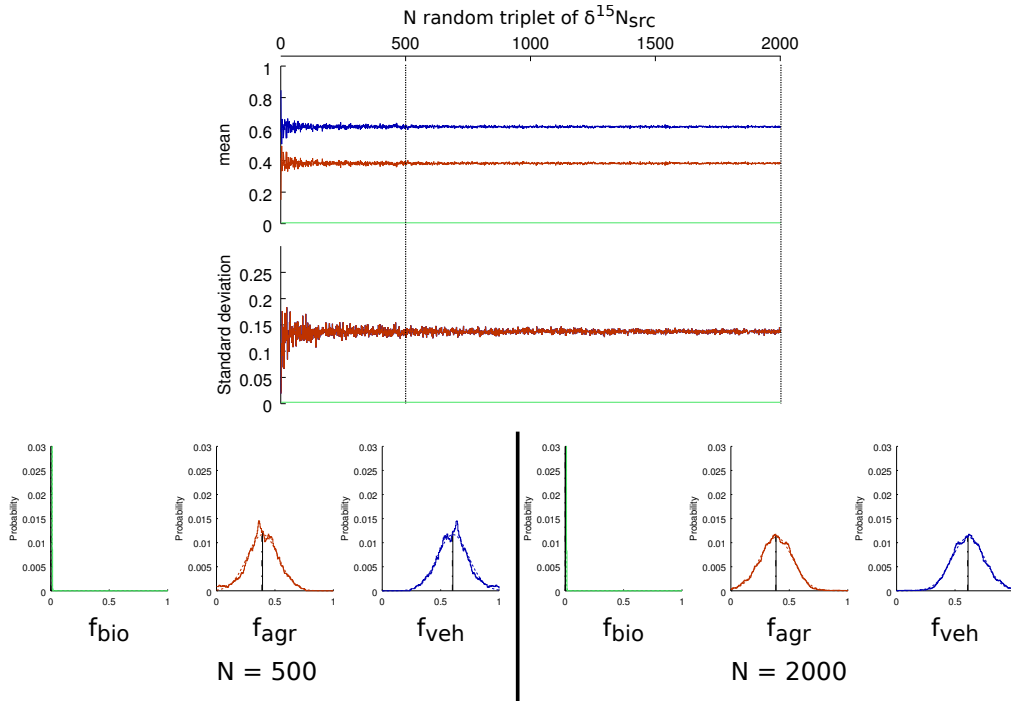


FIGURE 4 – Convergence de la moyenne et de l'écart-type des PDF des sources avec le nombre de triplet aléatoire des valeurs des sources pour le « pire des cas » ( $\delta^{15}\text{N} = -25$  ‰, [lévoglucosan] =  $0 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Les PDF pour  $N = 500$  et 2000 tirages sont représentées : les traits pleins correspondent aux valeurs obtenues et les traits pointillés sont les lois normales modèles associées.

### 2.2 Prédicibilité du modèle

Lors de l'utilisation de modèle stochastique du type Monte Carlo, il est important de s'assurer que la méthode peut reproduire des résultats connus à l'avance. Pour ce faire la prédictibilité du modèle est testée en conduisant des simulations avec comme données d'entrée ( $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)$  et  $\text{NH}_4^+_{\text{bio}} = 0.221 \times [\text{levoglucosan}]$ ) les valeurs des sources biomasse, agricole et véhiculaire. La concentration en  $\text{NH}_4^+$  est de  $0.221 \times 8 \mu\text{g m}^{-3}$  pour tous les tests et la concentration en lévoglucosan de  $8 \mu\text{g m}^{-3}$  pour la source biomasse, et 0 pour les deux autres sources.

L'étalement de la distribution des valeurs des sources ( $\sigma$ ) influençant la précision de la reconstruction de la source, les simulations ont été conduites avec trois valeurs d'écart-type ( $\sigma$ ,  $\sigma/4$  et  $\sigma/7$ ).

L'examen de ces résultats montre que le véhiculaire et l'agricole ont les plus fortes prédictibilités et sont assez bien reconstruites (cf. figure 5). Ce résultat était attendu puisqu'elles sont les sources extrêmes (resp.  $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3) = -13.62 \text{ ‰}$  et  $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3) = -42.46 \text{ ‰}$ ) et donc peu sujettes à un mélange des deux autres sources.

En revanche la biomasse représente la source la moins prédictible car les valeurs proches du membre pur biomasse ( $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3) = -33.85 \text{ ‰}$ ) peuvent résulter soit d'une source pure biomasse soit d'un mélange des sources véhiculaire et agricole. Ce propos est néanmoins à nuancer car la contrainte sur le  $\text{NH}_4^+_{\text{bio}}$  conduit à des PDF qui ne sont pas des lois normales pour la biomasse. La moyenne et l'écart-type ne sont donc pas de bons indicateurs de la reconstruction de la source. Cependant la biomasse reste la source la plus indéterminée car la contrainte imposée est volontairement faible pour refléter l'incertitude de nos connaissances sur le lien entre l'ammonium et le lévoglucosan émis à la source.

Comme attendu également, la diminution de l'écart-type des sources augmente significativement leur prédictibilité (cf. 2). Cet effet est nettement visible pour l'agricole et le véhiculaire qui possèdent des écart-types importants. Dans une moindre mesure, la diminution de l'écart-type de la source biomasse augmente aussi sa prédictibilité. Ceci est cependant moins net car d'une part l'écart-type de la biomasse est faible et d'autre part l'indétermination provient essentiellement de son caractère central par rapport aux deux autres sources.

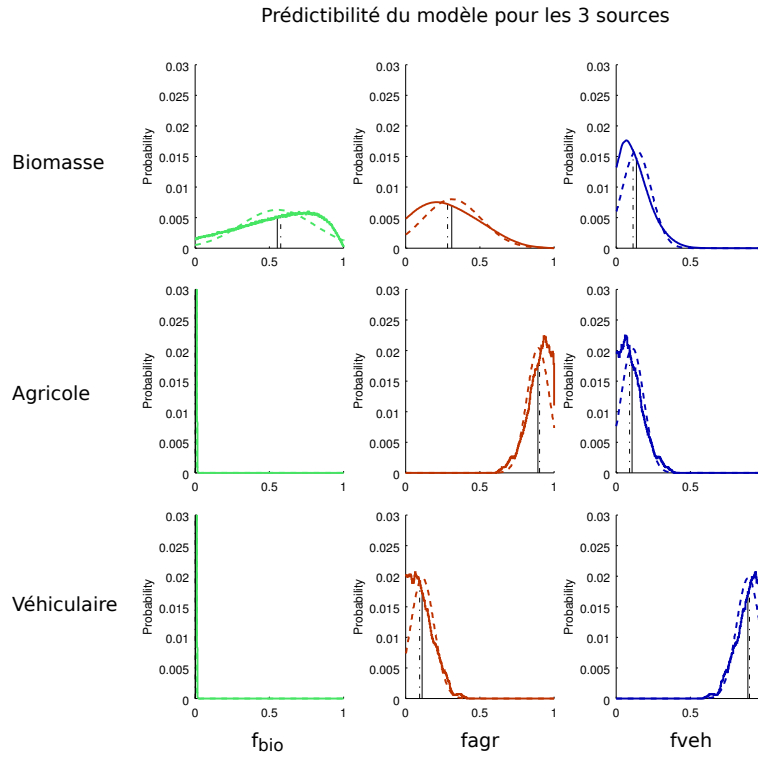


FIGURE 5 – Reconstruction des sources par le modèle. Les traits pleins sont les PDF obtenues et les traits pointillés les lois normales modélisées associées.

### 2.3 Importance du coefficient de fractionnement

La valeur du coefficient de fractionnement  $\varepsilon_{\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3} = -30 \text{ ‰}$  utilisée dans cette étude repose sur deux études antérieures et rappelées par Li et al. (2012). Seulement une troisième étude également citée dans cette publication montre un coefficient de fractionnement de  $-37 \text{ ‰}$ . Cette variabilité n'est pas étudiée actuellement. Or la différence de  $7 \text{ ‰}$  peut avoir des conséquences importantes sur l'attribution des contributions des sources. Ce point sera détaillé par la suite.

### 2.4 Choix des sources et de leurs valeurs

Dans cette étude seules trois sources d'ammonium sont considérées. Or la réalité est sans doute plus complexe, d'autres sources pourraient peut-être légitimement être incluses. Par exemple, certaines études (Altieri et al., 2014; Jones et al., 2007) suggèrent que l'océan pourrait être une source non négligeable d'ammonium.



source	membre pur $\sigma$	$f_{bio}$	$f_{agr}$	$f_{veh}$
Biomasse ( $\delta^{15}\text{N} = -33.85 \text{ ‰}$ )	$\sigma$	$0.55 \pm 0.24$	$0.31 \pm 0.19$	$0.13 \pm 0.10$
	$\sigma/4$	$0.58 \pm 0.26$	$0.29 \pm 0.19$	$0.12 \pm 0.10$
	$\sigma/7$	$0.58 \pm 0.26$	$0.29 \pm 0.19$	$0.12 \pm 0.10$
Agricole ( $\delta^{15}\text{N} = -42.46 \text{ ‰}$ )	$\sigma$	$0.00 \pm 0.00$	$0.89 \pm 0.07$	$0.11 \pm 0.08$
	$\sigma/4$	$0.00 \pm 0.00$	$0.96 \pm 0.03$	$0.04 \pm 0.03$
	$\sigma/7$	$0.00 \pm 0.00$	$0.98 \pm 0.02$	$0.02 \pm 0.02$
Véhiculaire ( $\delta^{15}\text{N} = -13.62 \text{ ‰}$ )	$\sigma$	$0.00 \pm 0.00$	$0.11 \pm 0.08$	$0.89 \pm 0.08$
	$\sigma/4$	$0.00 \pm 0.00$	$0.03 \pm 0.03$	$0.96 \pm 0.03$
	$\sigma/7$	$0.00 \pm 0.00$	$0.02 \pm 0.02$	$0.98 \pm 0.02$

TABLE 2 – Reconstruction des sources biomasse ( $f_{bio}$ ), agricole ( $f_{agr}$ ) et véhiculaire ( $f_{veh}$ ) pour des valeurs isotopiques égales aux membres purs connus de chaque source. Les fractions de  $f_{bio}$ ,  $f_{agr}$  et  $f_{veh}$  sont fournis sur le format moyenne  $\pm$  écart-type de leur fonction de distribution.

Cette diversité n'est pas prise en compte actuellement et peut invalider l'hypothèse du modèle concernant l'exhaustivité des sources.

Aussi, les valeurs isotopiques des sources pourraient être discutées. En effet, pour la combustion de biomasse la valeur repose sur des expérimentations avec des bûches de chênes en foyer ouvert. Or, les bûches de sapin montrent une valeur isotopique différente. De plus, les chaudières à bois granulés ne présentent pas non plus la même composition isotopique en sortie. L'hypothèse que nous faisons est que la majeure partie du parc est constituée de poêles à foyer ouvert brûlant des bûches de chênes. Cependant cette hypothèse peut, peut-être, être invalidée sur certains sites.

Enfin, la signature de la source véhiculaire ne repose que sur trois observations :  $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{veh} = -11.2, -12.3$  et  $-17.1 \text{ ‰}$ . Sa représentativité est donc limitée.

Il est cependant important de savoir que chacune des hypothèses que nous assumons converge vers une estimation basse de la source agriculture. Chacune des sources non prise en compte ayant une signature isotopique plus proche de 0, leur intégration dans le modèle donnerait en effet une importance accrue de l'agriculture afin de retrouver les observations isotopiques.

### 3 Outil annexe : la provenance géographique des masses d'airs (PSCF)

L'origine géographique des masses d'airs peut également être une source d'information importante. Pour ce faire la méthodologie PSCF (Potential Source Contribution Function) utilise les rétrotrajectoires calculées pour la station de mesure du site récepteur étudié.

Après avoir définie une grille de  $0.5^\circ$ , le dénombrement des rétrotrajectoires par maille de la grille fournit une matrice  $N$ . Sur cette même grille est également compté le nombre de rétrotrajectoires associées au dépassement d'une concentration seuil, notée alors matrice  $M$ . La PSCF est le résultat de l'opération  $M_{ij}/N_{ij}$ . Les valeurs les plus proches de 1 sont les mailles où les rétrotrajectoires associées aux fortes concentrations sont les plus fréquentes et au contraire, les mailles de valeurs 0 sont les mailles où aucune de ces rétrotrajectoires n'est passée. La méthodologie est illustrée figure 6.

Afin d'avoir un nombre significatif de rétrotrajectoires, pour chaque jours d'observations les rétrotrajectoires entre l'heure du départ d'acquisition moins 9 heures et la fin d'acquisition sont prises en compte par pas de 3 heures. Il y a donc 11 rétrotrajectoires utilisées pour une journée d'observation.

Une fonction de poids intervient ensuite. En effet si seule une rétrotrajectoire passe par une maille et qu'elle est également associée à une forte concentration, la PSCF lui attribuera la valeur de 1 ( $M_{ij} = N_{ij} = 1$ ). Or, cette situation n'est absolument pas représentative de la climatologie mais bien plus d'un phénomène météorologique ponctuel. La fonction de poids a donc pour effet d'attribuer moins d'importance à ce type de rétrotrajectoire. Plusieurs fonction de poids sont possibles et sont laissées au jugement de l'utilisateur. Ici une fonction continue de la forme

$$WF_{ij} = \frac{\log(M_{ij})}{\log(\max(N))} \quad (15)$$

est utilisée, où  $WF$  est la fonction de poids.

Enfin, un filtre gaussien lisse les résultats car les masses d'airs ne sont pas ponctuelles mais ont une ampleur spatiale supérieure à  $0.5^\circ$ .

En définitive, les résultats sont présentés sous forme d'échelle de couleur, où la couleur foncée indique une forte proportion de rétrotrajectoire passant par cette maille et la couleur claire une faible proportion.

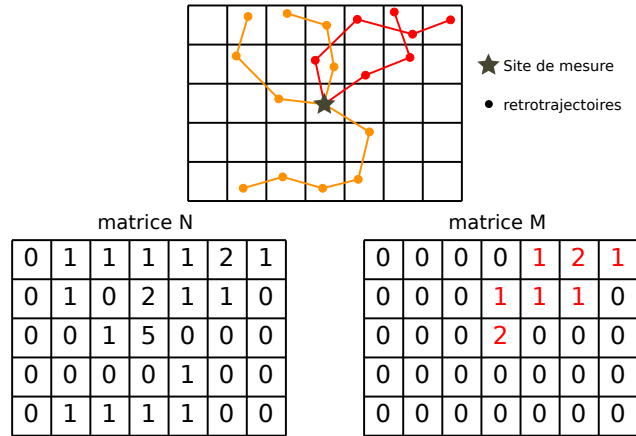


FIGURE 6 – Principe de la PSCF. Les rétrotrajectoires rouges sont celles pour lesquelles la concentration seuil a été observée sur le site de mesure.

## 4 Apport du modèle Monte-Carlo pour la séparation des sources d'ammonium

### 4.1 Étude d'un site typique : série annuelle de l'ANDRA OPE, site rural

Le site rural de l'OPE est un site typique des tendances générales de l'ensemble des sites d'études.

Durant la période chaude (de mai à septembre) le fond atmosphérique est très majoritairement dû au secteur véhiculaire qui explique à lui seul  $90 \pm 8\%$  du  $\text{NH}_4^+$  total (cf. figure 7.a). La quantité d'ammonium apportée par cette source est sensiblement constante autour  $0.6 \pm 0.4 \mu\text{g m}^{-3}$  tout au long de l'année (figure 7.b).

D'après le modèle, les épisodes de printemps (mars et avril) sont imputables à l'agriculture. En effet durant ces événements l'apport en  $\text{NH}_4^+$  provenant de l'agriculture explique  $80 \pm 10$  % de la totalité de l'ammonium. Ce secteur apporte jusqu'à  $5 \mu\text{g m}^{-3}$  d'ammonium le 2 avril, soit plus de 8 fois l'apport moyen du véhiculaire.

Une observation intéressante concerne le pic de pollution de janvier, attribué à l'agriculture. La quantité d'ammonium provenant de la combustion de biomasse reste négligeable ( $< 0.2 \mu\text{g m}^{-3}$ ) mais peut expliquer 10 % de l'ammonium total certains jours de faible concentration.

Il est également important de signaler que la quantité totale de  $\text{NH}_4^+$  est bien reproduite chaque jour d'observation. La différence entre l'observation et la somme des moyennes des prédictions est toujours inférieure à quelques nano gramme.

L'observation isotopique est également toujours retrouvée (en bleu sur la figure 7.c). Cependant certains jours où la valeur de  $\delta^{15}\text{N}$  est proche de 0 ‰, particulièrement en été, des valeurs des sources éloignées de leurs moyennes sont nécessaires pour expliquer l'observation. La courbe orange de la figure 7.c présente la reconstruction de la valeur isotopique étant donnée les concentrations de  $\text{NH}_4^+_{\text{bio}}$ ,  $\text{NH}_4^+_{\text{agr}}$  et  $\text{NH}_4^+_{\text{veh}}$  et les distributions des valeurs isotopiques de chaque source. Ainsi lorsque des valeurs isotopiques extrêmes d'une source sont impliquées, les deux courbes diverge. Par exemple le 27 juillet des valeurs de la source  $\delta^{15}\text{N}_{\text{veh}}$  éloignées de 3 écart-types de la moyenne sont nécessaires pour reconstruire la valeur isotopique observée.

Deux hypothèses sont avancées pour expliquer ces « improbabilité » : 1) la source véhiculaire est insuffisamment connue et sa valeur réelle est plus élevée que ne le présente les 3 échantillons de mesure et 2) le coefficient de fractionnement  $\varepsilon_{\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3}$  est trop modéré. En effet l'étude de Urey (1947) suggère une valeur de  $-37$  ‰ au lieu de  $-30$  ‰. Les deux hypothèses sont possibles mais ne sont pas étudiées plus en avant ici. Cette inconnue est actuellement la limitation principale de la méthode. Il est cependant important de voir qu'actuellement, l'estimation de la contribution de la source agricole est donc l'estimation la plus basse. Si l'une des deux hypothèses ci-dessus devait être confirmée, la contribution de l'agricole augmenterait.

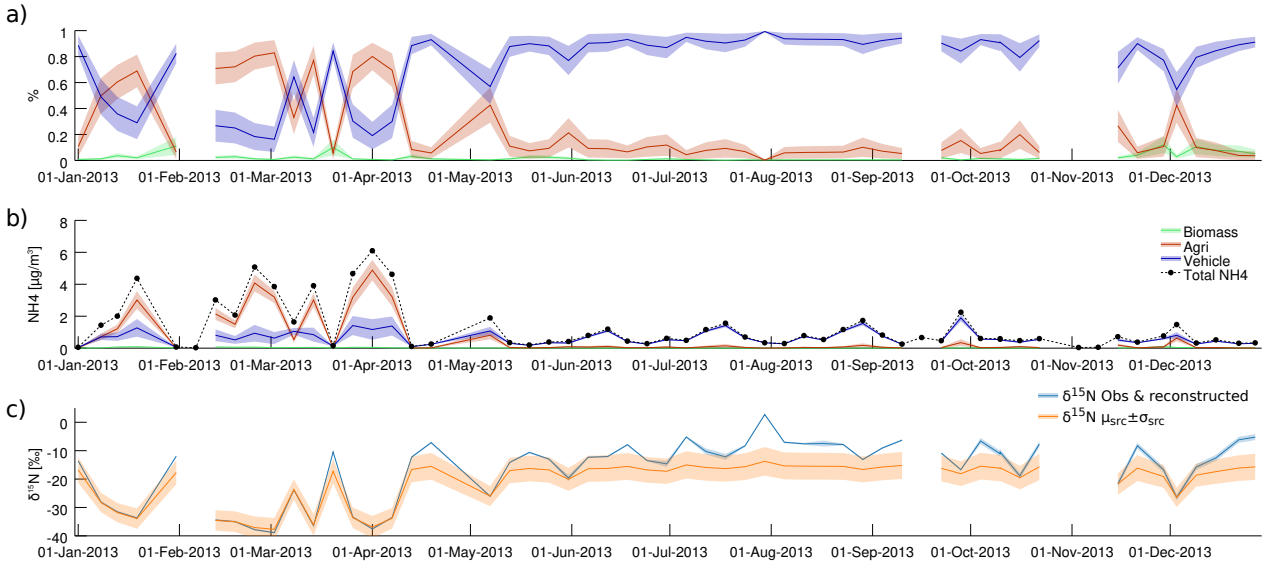


FIGURE 7 – Série temporelle du site de l'OPE. Sont représentés la moyenne de la densité de probabilité et l'écart-type ( $1\sigma$ ) associé. **a)** Contribution relative de chaque source à l'observation. **b)** Contribution absolue de chaque source. Le trait noir pointillé est le  $\text{NH}_4^+$  observé. **c)**  $\delta^{15}\text{N}$  observé et reconstruit en bleu,  $\delta^{15}\text{N}$  reconstruit à partir de la totalité des valeurs des sources en oranges.

## 4.2 Vue d'ensemble à grande échelle

Les séries temporelles de l'ensemble des sites d'études sont présentés sur la figure 8. L'ensemble des séries temporelles est synchronisé sur la même frise chronologique.

### 4.2.1 Fond atmosphérique de l'ensemble des sites

L'été, lorsque seule la source véhiculaire est active, la même quantité d'ammonium est observé sur l'ensemble des sites comme le montre la figure 9. La source véhiculaire est donc sensiblement constante sur l'ensemble du territoire à raison de  $\sim 0.6 \mu\text{g m}^{-3}$ . Toutefois les sites de Lens et de Turin semblent être au dessus de ces tendances. Ces particularités sont discutés par la suite.

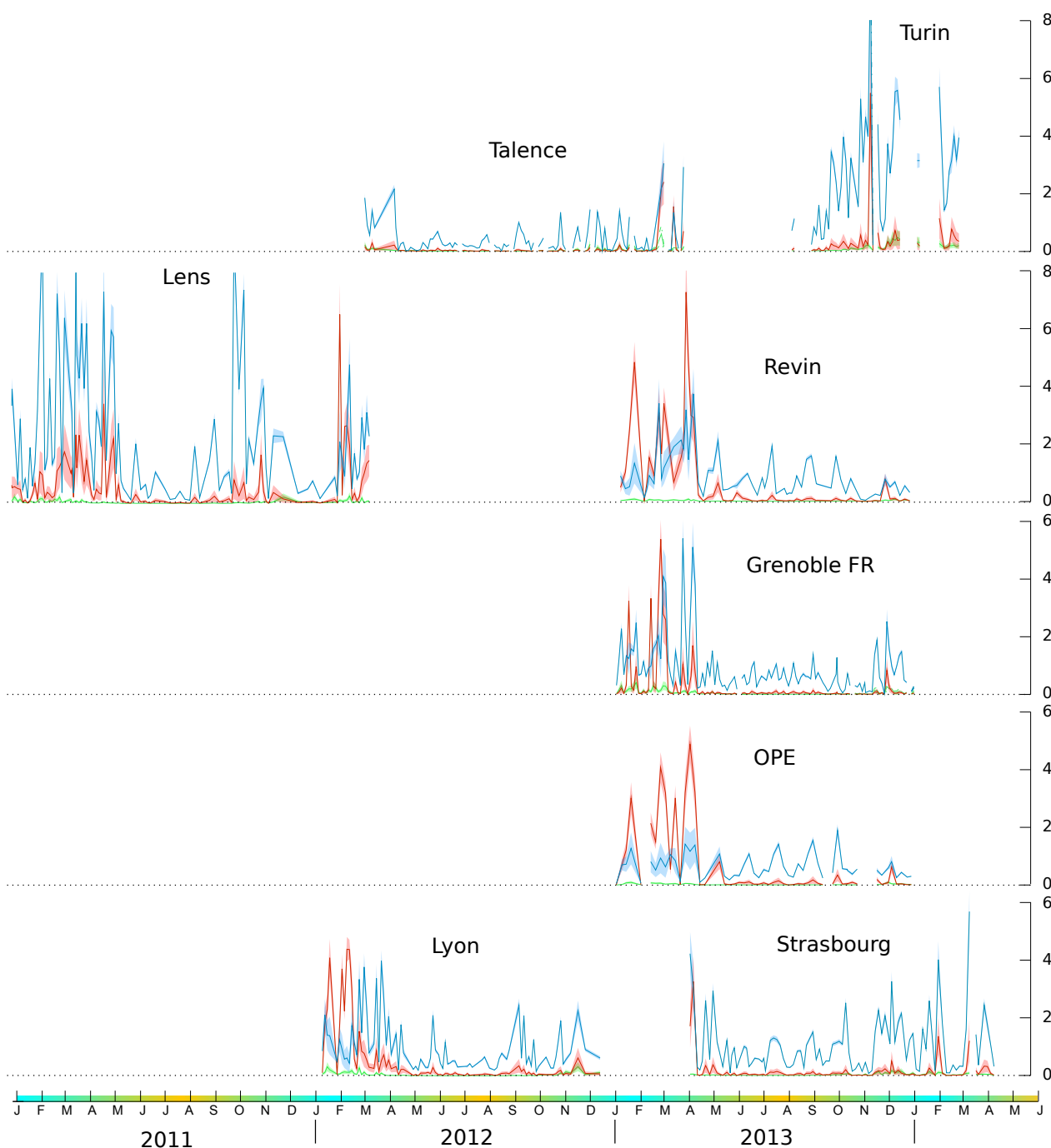


FIGURE 8 – Contribution du  $\text{NH}_4^+_{bio}$ ,  $\text{NH}_4^+_{agr}$  et  $\text{NH}_4^+_{veh}$  au  $\text{NH}_4^+$  total (resp. en vert, rouge et bleu) pour les différents sites d'étude entre 2011 et 2014. Les concentrations sont exprimées en  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

#### 4.2.2 Épisodes synchrones à l'échelle du territoire

Sur les sites étudiés, il apparaît également que les pics de pollution sont synchrones à l'échelle nationale : février 2012, février 2013 et mars 2013. La plupart des pics de pollution lors de ces événements sont attribués pour une grande part au secteur agricole. La contribution du  $\text{NH}_4^+_{agr}$  au  $\text{NH}_4^+$  total lors de ces épisodes est reportée sur la figure 10.

Les sites où l'influence du facteur agricole est le plus visible sont les deux sites ruraux de Revin et l'OPE pour lesquels les jours les plus impactés sont attribués à plus de 80 % à l'agriculture pour des concentrations excédent respectivement 7 et 5  $\mu\text{g m}^{-3}$ , soit environ 10 fois plus que le fond atmosphérique.

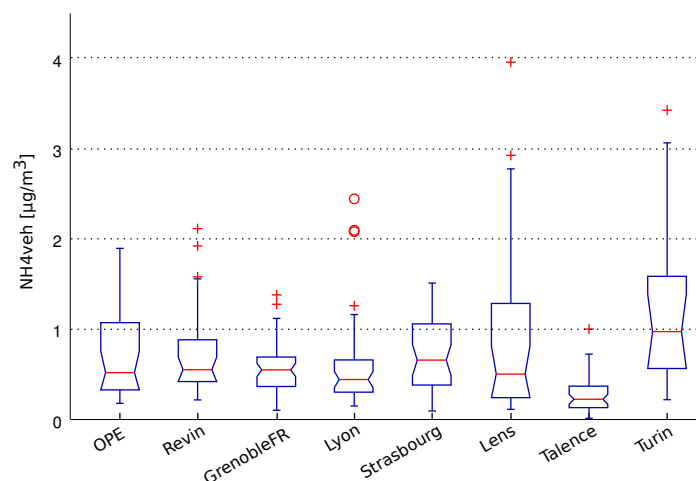


FIGURE 9 – Contribution moyenne de la source véhiculaire durant les jours de la période chaude.

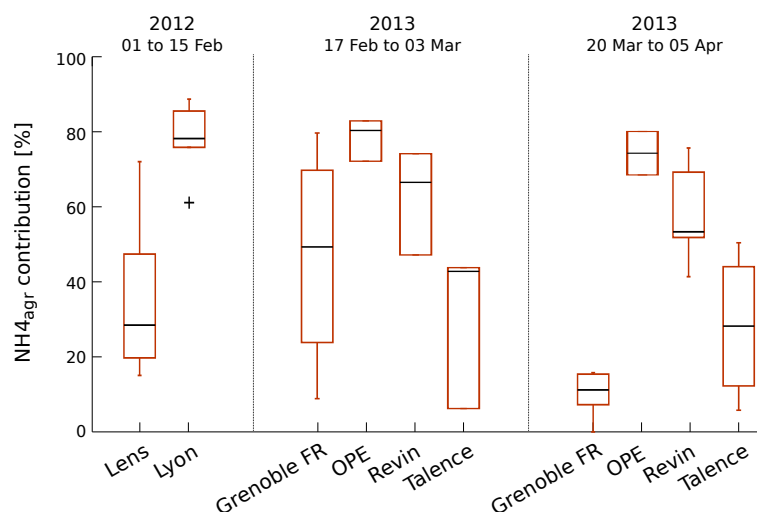


FIGURE 10 – Contribution relative moyenne de la source agricole pour les jours des trois pics de pollution printaniers observés.

#### 4.2.3 Gradient NE/SO et photochimie

Il apparaît également un gradient NE/SO de la concentration en  $\text{NH}_4^+_{agr}$  : de fortes concentrations sont observées sur la face NE de la France à Revin ( $7 \mu\text{g m}^{-3}$ ), puis l'OPE ( $5 \mu\text{g m}^{-3}$ ) et enfin sur la façade Atlantique avec le site de Talence ( $3 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Ceci est néanmoins à nuancer dans la mesure où Grenoble présente des concentrations plus élevées que l'OPE en février 2013. L'explication pourrait reposer sur deux phénomènes conjoints. Premièrement, l'advection de masses d'airs en provenance des plaines d'agriculture du nord de l'Europe pourrait être responsable des fortes concentrations et du gradient NE/SO. La masse d'air s'appauvrissant en nitrate d'ammonium au fur et à mesure du temps, les fortes concentrations se trouvent en effet proches des zones d'émissions. Deuxièmement, des conditions météorologiques favorables à la formation de nitrate d'ammonium en condition anticyclonique, par photochimie, tendent à favoriser la formation de nitrate d'ammonium entre l'OPE et Grenoble en février 2013. Ainsi la masse d'air s'enrichit en nitrate d'ammonium au fur et à mesure du temps.

Enfin, une troisième hypothèse est qu'entre l'OPE et Grenoble la masse d'air se soit chargée en nitrate d'ammonium par les sources agricoles du territoire français.

#### 4.2.4 Une variation des contributions suivant les saisons

Les sources d'ammoniac étant variables selon la saison, une étude saisonnière est conduite selon les quatre périodes suivantes : hiver (D-J-F), printemps (M-A-M), été (J-J-A) et automne (S-O-N).

Sur l'ensemble des sites étudiés, comme le montre la figure A.1, en été l'ammonium provient essentiellement de la source véhiculaire. Le fond atmosphérique semble bien être dominé par cette source sur l'ensemble du

territoire.

Les épisodes hivernaux et printaniers sont attribués pour la plupart des sites au facteur agricole à l'exception notable de Strasbourg et de Grenoble Fresnes. Ces exceptions seront discutées dans la suite de ce rapport.

L'influence de la combustion de biomasse est visible essentiellement en hiver et dans une moindre mesure en automne. Cependant son importance dans l'apport de  $\text{NH}_4^+$  reste faible devant les autres sources (maximum en hiver à 9 % sur Grenoble et 10 % sur Talence).

#### 4.2.5 Particularité de certains sites

**Sites sous influence d'aérosol marin** Sur les sites sous influences des vents océaniques (Lens, Talence et Turin) l'influence du véhiculaire apparaît importante et « chaotique ». Or, une source d'ammonium volontairement écartée de l'étude est celle issue de les aérosols marins (voir la section 2.4). Sa signature isotopique étant proche de celle du véhiculaire, l'hypothèse initiale du modèle Monte-Carlo présumant la présence des trois seules sources combustion de biomasse, agricole et véhiculaire se trouve certainement invalidée ou biaisée pour ces sites. Une partie du  $\text{NH}_4^+$  dit véhiculaire pourrait en réalité être du  $\text{NH}_4^+$  issue de l'océan. Une étude approfondie de ces sites serait nécessaire pour étayer cette hypothèse.

**Turin** Bien que ne recoupant pas un épisode de printemps, le cas de Turin est singulier. En effet, la concentration en  $\text{NH}_4^+$  est élevée et attribuée au véhiculaire. De plus, en novembre, une partie du  $\text{NH}_4^+$  semble provenir de l'agricole. Ces phénomènes atypiques par rapport aux sites français s'explique certainement par plusieurs phénomènes :

- la dynamique météorologique est sensiblement différente en raison de sa situation géographique l'autre côté des Alpes lui conférant un système aérologique différent des sites français,
- la présence régulière de brouillard où des réactions chimiques peuvent avoir lieu et qui pourrait masquer la signature isotopique des sources.

**Grenoble Fresnes et Lyon** En avril 2013 pour Grenoble et en mars 2012 pour Lyon, le pic de pollution n'est pas attribué à la source agricole mais à la source véhiculaire. Ce résultat contraste avec la tendance générale des autres sites d'études.

Cependant, une étude de l'origine géographique des masses d'airs nous apprend que ces jours de forte influence du véhiculaire ne sont pas sous les vents NE comme pour les autres sites.

Pour le site de Grenoble le mois d'avril est sous influence d'une masse d'air provenant de la plaine du Pô qui remonte la vallée du Rhône. Le même phénomène est observé fin février où un changement des vents s'effectue de manière synchrone avec le basculement de l'influence agricole à l'influence véhiculaire : d'une provenance Nord/Nord-Est mi-février la masse d'air provient de la plaine du Pô à partir de fin février. Ainsi, le site de Grenoble présente une signature isotopique et des concentrations proches de celles observées en moyenne sur le site de Turin.

Enfin, Lyon présente un premier pic de pollution attribué à l'agriculture, puis un deuxième au véhiculaire. Cependant, l'ensemble des jours excédant  $2 \mu\text{g m}^{-3}$  durant ce deuxième pic de pollution est associé à une masse d'air qui est passée au dessus d'un océan. De même, lors du premier pic de pollution certaines valeurs élevées du véhiculaire sont observées. Chacun de ces jours est également associé à une rétrotrajectoire passant au dessus d'une mer.

## 5 Couplage isotopie-chimie à travers l'utilisation d'un modèle de *source apportement* type PMF

Une fois le  $\text{NH}_4^+$  séparé en trois variables distinctes cette information peut être utilisée dans une approche de type Positive Matrix Factorization (PMF) pour mieux comprendre la dynamique des différents facteurs. Cela nous permettra également de mieux identifier certaines sources, comme la source agricole par exemple. L'avantage majeur de l'utilisation de la PMF sera aussi de faire le lien entre les sources du nitrate d'ammonium et les sources de PM.

Il est également important de rappeler que ce type d'étude est à notre connaissance la première cherchant à coupler l'isotopie et la chimie dans une approche PMF. Cela fait donc encore l'objet de test et de développement. Elle représente néanmoins une avancée méthodologique pour la littérature scientifique.

### 5.1 Choix du site et des variables d'entrées

Avant d'étendre l'analyse à tous les sites étudiés, un site doit être choisi afin de tester les méthodologies. Le site se doit d'être suffisamment représentatif de l'ensemble des sites et présenter un signal « simple ». Le site rural de l'OPE présente ses caractéristiques. De plus, une étude PMF intégrant les données chimiques de 2012 à 2014 a déjà été conduite sur ce site. Ainsi, cela offre un comparatif intéressant pour le couplage isotopie/PMF.

Les variables chimiques d'entrées utilisés sont donc les mêmes que celles de l'étude précédente de [Golly et al. \(2015\)](#) auxquelles s'ajoute le chlore et sont rappelées dans le tableau 3. Pour l'étude couplée chimie et isotopie seul diffère le  $\text{NH}_4^+$  qui est séparé en trois espèces  $\text{NH}_4^+_{bio}$ ,  $\text{NH}_4^+_{agr}$  et  $\text{NH}_4^+_{veh}$ .

	Matière carbonnée	Métaux	Ions	Composés organiques
PMF	OC, EC	As, Pb, Ti, V	MSA, $\text{NO}_3$ , $\text{SO}_4$ , Oxalate, K, Na, Cl, Ca, Mg, $\text{NH}_4^+$	Levoglucosan, $\Sigma$ polyols, HAP
PMF + MC	OC, EC	As, Pb, Ti, V	MSA, $\text{NO}_3$ , $\text{SO}_4$ , Oxalate, K, Na, Cl, Ca, Mg, $\text{NH}_4^+_{bio}$ , $\text{NH}_4^+_{agr}$ , $\text{NH}_4^+_{veh}$	Levoglucosan, $\Sigma$ polyols, HAP
Incertitudes	Élargie (10 %, 15 %)	Méthode proposée par <a href="#">Gianini et al. (2013)</a> , sauf pour les trois $\text{NH}_4^+_{src}$ où $\sigma_{src}/4$ est utilisé.		

TABLE 3 – Espèces chimiques sélectionnées comme variables d'entrée dans les PMF.

### 5.2 Résultats

#### 5.2.1 Études de 2012-2014 et 2013 : différences et résultats

L'étude de [Golly et al. \(2015\)](#) montre 10 facteurs. En restreignant l'étude à la seule année 2013 uniquement 8 facteurs sont identifiés. Ces différences s'expliquent par des conditions de l'année 2013 qui ne sont pas exactement les mêmes que les années 2012 et 2014 mais également par un nombre d'échantillons différents entre les deux études.

- Le facteur fioul lourd n'est pas retrouvé : l'importance du vanadium (V) étant plus faible sur l'année 2013 que 2012 et 2014 il ne suffit pas à être isolé comme source.
- Les facteurs « poussières crustales » (Ca et Mg) et « biogénique primaire » (polyols) fusionnent en un seul facteur.
- Le facteur « sulfate rich » ( $\text{SO}_4$ ) est réparti dans les facteurs « secondaire organique », « nitrat rich » mais surtout dans le facteur « industrie/trafic ».
- L'ajout du chlore permet cependant une séparation entre le « sels de mer » et le « sels de mer vieilli » où le chlore est absent.

L'étude restreinte à l'année 2013 est présentée en bleu sur la figure 11. Les différents facteurs obtenus sont :

**Combustion de biomasse/fossile** identifié par la grande proportion d'OC et d'EC ainsi que par la contribution du lévoglucosan, des HAP et d'une partie du potassium.

**Poussières/polyols** est bien représenté par les composés de type polyols (sommés d'arabitol, sorbitol et mannitol) qui sont des marqueurs des sources biogéniques primaires reliés aux émissions des champignons, spores, pollens, mais également par du Ca ou du Ti qui sont des éléments omniprésents de la croute continentale et peuvent être considérés comme éléments traceurs de remises en suspension des poussières de roches et de sols.

**Sels de mer** est principalement constitué d'ions apportés par les sels marins (Na, Mg, Cl).

**Sels de mer vieilli** qui est constitué de Na et Mg mais le chlore s'est volatilisé. De plus des substitutions ont pu avoir lieu et du Calcium, du Nitrate et du Sulfate sont également présents.

**Industrie/trafic** est identifié par la présence d'espèces métalliques comme Pb et As principalement d'origine anthropique comme les émissions industrielles ou du trafic routier. Une part importante du  $\text{SO}_4$ , de  $\text{NH}_4^+$  et de l'EC s'y retrouvent également.

**Secondaire organique** est bien marqué par la présence prédominante de l'oxalate et de l'OC qui met en évidence le vieillissement de l'OC et par extension la production probable d'aérosol organique secondaire (AOS).

**Biogénique marin** est un facteur spécifique largement représenté par son traceur moléculaire, l'acide méthanesulfonique (MSA). Ce composé provient de l'oxydation d'un précurseur, le DMS, émis dans l'atmosphère par le phytoplancton.

« **Nitrate-rich** » est principalement représenté par la présence d'ions à savoir l'ion  $\text{NO}_3^-$  avec la présence de l'ion  $\text{NH}_4^+$  indiquant la présence du nitrate sous la forme de nitrate d'ammonium.

La stabilité statistique de ces facteurs est bonne (Bootstrap > 85 %, tableau B.1) et indique un résultat robuste. Cette solution est prise comme référence pour l'étude PMF couplée avec l'isotopie.

### 5.2.2 Apport de l'isotopie dans la PMF

L'ensemble des résultats discutés ici sont présentés figure 11.

En substituant le  $\text{NH}_4^+$  par ses trois contributions  $\text{NH}_4^+_{src}$  dans la PMF, il n'y a pas de changement significatif pour les facteurs ne présentant pas déjà du  $\text{NH}_4^+$ . Ces facteurs indépendant du  $\text{NH}_4^+$  sont les facteurs Secondaire organique, Sels de mer, Sels de mer vieilli, Biogénique marin et Poussières/Biogénique primaire. Les variations de contribution aux  $\text{PM}_{2.5}$  observées entre la PMF et la PMF couplée pour les Sels de mer ne sont pas dues à l'ajout de l'ammonium mais à une incertitude propre à ces facteurs. En effet ces variations se retrouvent également entre deux solutions de PMF non couplées.

Le  $\text{NH}_4^+_{bio}$  se retrouve bien dans le facteur de combustion de biomasse à raison de 70 % du  $\text{NH}_4^+_{bio}$  total. Ce résultat était attendu car par construction le modèle Monte-Carlo introduit une dépendance forte entre le lévoglucosan et le  $\text{NH}_4^+_{bio}$ . Il est également intéressant de voir que *seul* l'ammonium issue de la combustion de biomasse se retrouve dans ce facteur. Il faut cependant noter que le  $\text{NH}_4^+_{bio}$  n'est pas entièrement attribué à ce facteur mais également au facteur « Nitrate rich » (20 %) et dans un moindre mesure au sel de mer vieilli (10 %). Enfin le potassium a une contribution plus importante dans cette source (+5 % par rapport à la solution chimique seule) et les métaux une influence réduite, ce qui est en cohérence avec nos connaissances des émissions de la combustion de biomasse.

La source Industrie/trafic se voit attribuer 45 % de l'ammonium dit véhiculaire. De plus aucune des deux autres sources d'ammonium n'est présente dans ce facteur, ce qui tend à affirmer davantage l'étiquette « trafic » de ce facteur. Une autre observation importante concerne l'activité de cette source au long de l'année : l'industrie et le trafic sont connus pour avoir une activité constante, ou du moins non saisonnière. Or en n'utilisant pas les données isotopiques deux pics étaient observés fin février et fin mars. L'utilisation de l'isotopie diminue l'importance de ces pics, qui étaient vraisemblablement une erreur d'attribution entre du  $\text{NH}_4^+$  entre le  $\text{NH}_4^+_{veh}$  et le  $\text{NH}_4^+_{agr}$ . Une part non négligeable de l'ammonium dit véhiculaire est également retrouvée dans le facteur Secondaire organique (>20 %). Il serait intéressant d'investiguer plus en avant cet ammonium afin de savoir s'il s'agit véritablement d'ammonium véhiculaire. Sinon, nous émettons l'hypothèse que les aérosols organiques secondaire peuvent être une source d'ammonium en tant que telle (activité biogénique?) ou simplement un support de fixation de l'ammonium sous forme de sulfate d'ammonium.

Enfin, le résultat sans doute le plus important réside dans l'identification du facteur « Nitrate rich ». La quasi-intégralité (>90 %) de l'ammonium agricole est dans ce facteur. Or il n'existe pas à notre connaissance une autre source ayant une signature voisine ou plus négative en  $\delta^{15}\text{N}$  que la source agricole. Ainsi, il n'y a pas d'ambiguïté de source possible et le facteur « Nitrate rich » peut être identifié et renommé Agriculture. En plus de l'ammonium, l'importance du nitrate et du sulfate augmente légèrement dans ce facteur. Aussi 10 % supplémentaires du potassium sont présents, ce qui est également cohérent pour une source agricole, le potassium faisant parti des trois macro-nutriments du base des engrais (Azote (N), Potassium (K) et



Phosphore (P)). Notons aussi que la contribution aux  $PM_{2.5}$  de ce facteur augmente en prenant en compte l'information isotopique : de moins de  $15 \mu g m^{-3}$  à plus de  $20 \mu g m^{-3}$  en mars 2013.

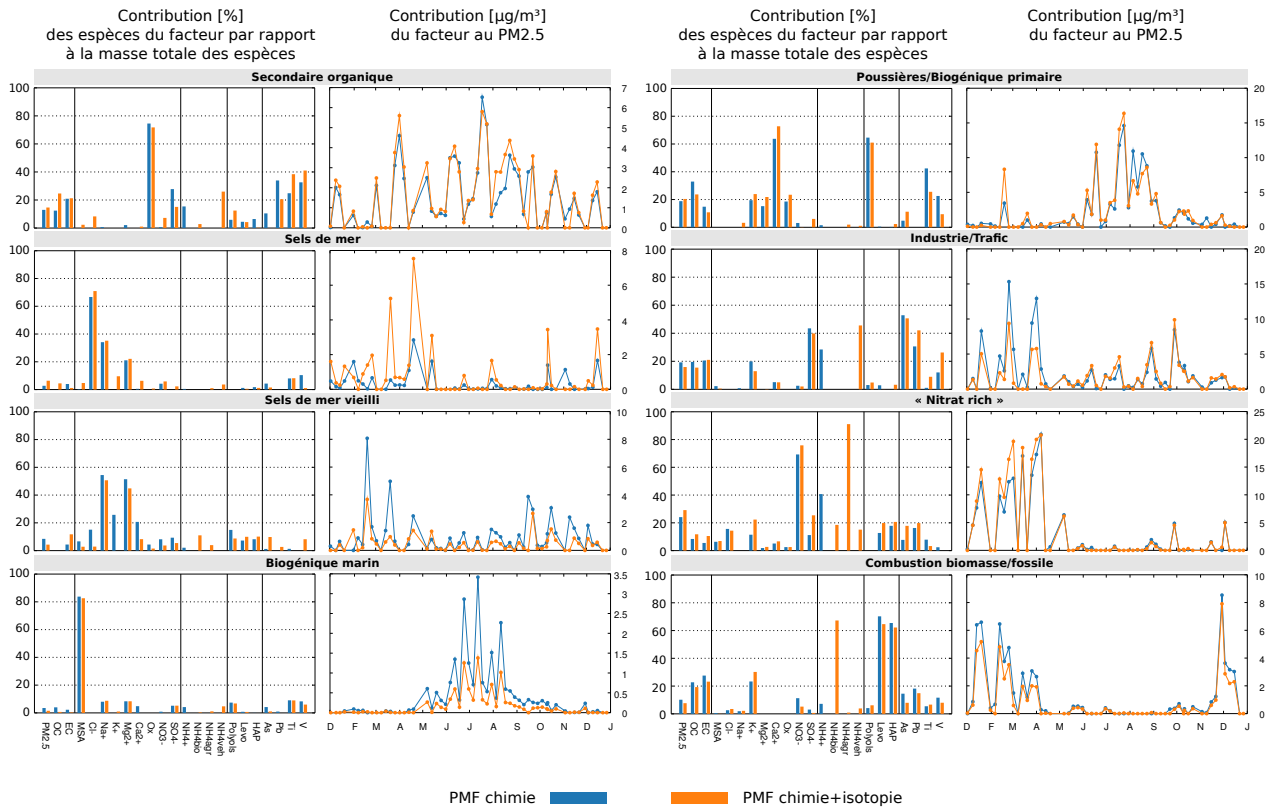


FIGURE 11 – Profils PMF pour une solution à 8 facteurs. Les histogrammes représentent la contribution de l'espèce dans chaque facteur par rapport à la masse de l'espèce totale et les courbes la contribution temporelle du facteur aux  $PM_{2.5}$  [ $\mu g m^{-3}$ ].

Finalement, la confrontation entre la prédiction du modèle Monte-Carlo et celle issue de la PMF couplée est importante à mener afin de s'assurer que les contraintes données par Monte-Carlo ont été respectées par la PMF.

La figure 12.a nous apprend qu'en été les différents  $NH_4^+$  prédit par la PMF sont sensiblement les mêmes que ceux prédit par Monte-Carlo. En revanche, durant les épisodes de pollutions hivernaux et printaniers, alors que l'information isotopique montre clairement une grande séparation entre la source véhiculaire et agricole, la PMF atténue cette ségrégation. Plus important encore, les prédictions de la PMF sont en dehors des écart-types du modèle Monte-Carlo pour les pics de pollutions de fin février et fin mars-début avril. Alors que la quantité totale d'ammonium est respectée (figure 12.b), la séparation entre les trois sources par la PMF n'est pas suffisamment acquise. Le corolaire de cette mauvaise attribution des sources par la PMF est une reconstruction de la valeur isotopique qui respecte les tendances générales mais qui n'est pas exacte (*cf.* figure 12.c), notamment durant les épisodes de pollution. Les observations d'été sont également riches d'enseignement car le 8 août montre des valeurs isotopiques positives, ce qui n'est actuellement pas atteignable avec la valeur de la source véhiculaire. Ceci repose la question déjà soulevée précédemment de la significativité de la source véhiculaire : est-elle représentative de l'ensemble du parc automobile ?

Il est donc important de noter que les résultats de la PMF couplée vont dans le sens d'une meilleure attribution des sources mais possèdent néanmoins encore une marge d'évolution importante. En « forçant » davantage la PMF d'après les données issues de Monte-Carlo, l'importance du facteur agricole augmenterait et celle du trafic/industrie diminuerait. L'estimation PMF présentée ici est donc une estimation basse de l'importance du facteur agricole.

### 5.3 Provenance géographique des facteurs

En utilisant la méthodologie PSCF appliquée aux concentrations des facteurs de la PMF, des provenances distinctes des masses d'airs apparaissent (figure 13). Le seuil du 75<sup>e</sup> centile des concentrations est choisi pour retenir les rétrotrajectoires de la matrice M. Les rétrotrajectoires sont calculées sur 72 heures et à raison de

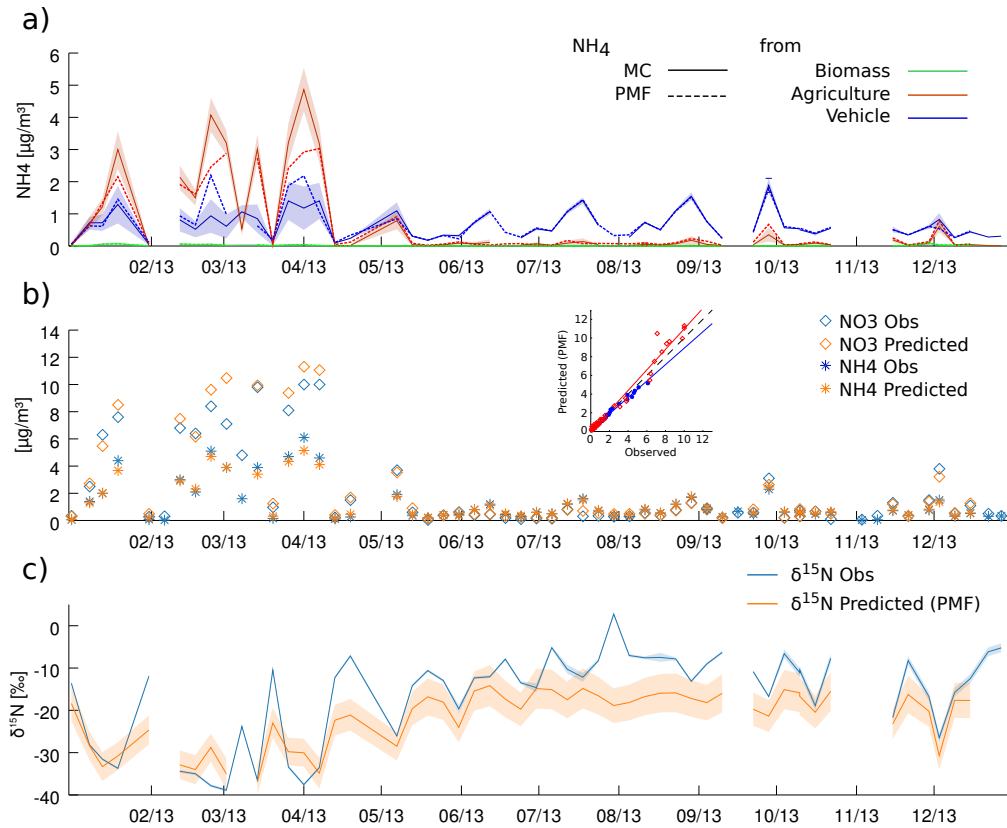


FIGURE 12 – Reconstruction des variables **a)**  $\text{NH}_4^+_{src}$ , **b)**  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+_{tot}$  et **c)**  $\delta^{15}\text{N}$  par modèle inverse d’après les données de sorties de PMF. **b)** Le  $\text{NO}_3^-$  prédit est celui reconstruit par la PMF et le  $\text{NH}_4^+$  est la somme des trois  $\text{NH}_4^+_{src}$  donnés par la PMF. **c)** L’observation le trait plein est la mesure et les barres d’erreur l’erreur associé et pour la modélisation PMF le trait plein est la moyenne pour 2000 valeurs de sources et les barres d’erreurs l’écart type associé.

9 rétrotrajectoires par jour de mesure, soit une toutes les 3 heures.

La carte de la provenance de toutes les rétrotrajectoires ne présente pas de direction privilégiée. Il est intéressant cependant de noter que les Alpes forment une barrière importante et que les masses d’airs de la plaine du Pô n’impactent pas le site de l’OPE.

Les facteurs Biogénique marin et Sels de mer proviennent toujours des mers ou de l’océan, ce qui conforte l’identification de ces facteurs.

Notons également la provenance Alpine du facteur Combustion de biomasse/fossile. Cette provenance rejoint les observations de [Piot \(2011\)](#) et [Golly \(2014\)](#) qui montrent que les vallées alpines de l’Arve sont des sources importantes de combustion de biomasse. Ce résultat semble ici s’étendre au-delà de la vallée du Rhône.

Le facteur identifié comme agricole est toujours associé à une provenance des masses d’airs Est/Nord-Est. Deux hypothèses sont ici avancées, l’une proposant un lien causale et l’autre une simple simultanéité.

- L’advection de nitrate d’ammonium depuis les plaines agricoles d’Allemagne, de la Hollande et des pays de l’Est de l’Europe.
- Les conditions météorologiques de type anticyclonique, apportant de fait les masses d’airs Est/Nord-Est, qui sont favorables à la formation de nitrate d’ammonium par photochimie dans les basses couches de l’atmosphère.

Il est probable que ces deux hypothèses agissent conjointement et forment les fortes concentrations observées lors des pics printaniers.

Enfin, le facteur Industrie/Trafic semble provenir également de l’Est/Nord-Est mais d’une source plus proche du site de mesure. De plus, en abaissant le critère de seuil de concentration dans la PSCF, la provenance de ce facteur est beaucoup plus homogène (non présenté ici). Ceci tendrait à montrer que les fortes valeurs du facteur Industrie/Trafic sont plutôt liées à l’industrie et proviennent donc de la vallée du Rhin alors que la part véhiculaire de ce facteur est beaucoup plus homogène autour du site de mesure et constitue une partie du fond atmosphérique comme suggéré précédemment.

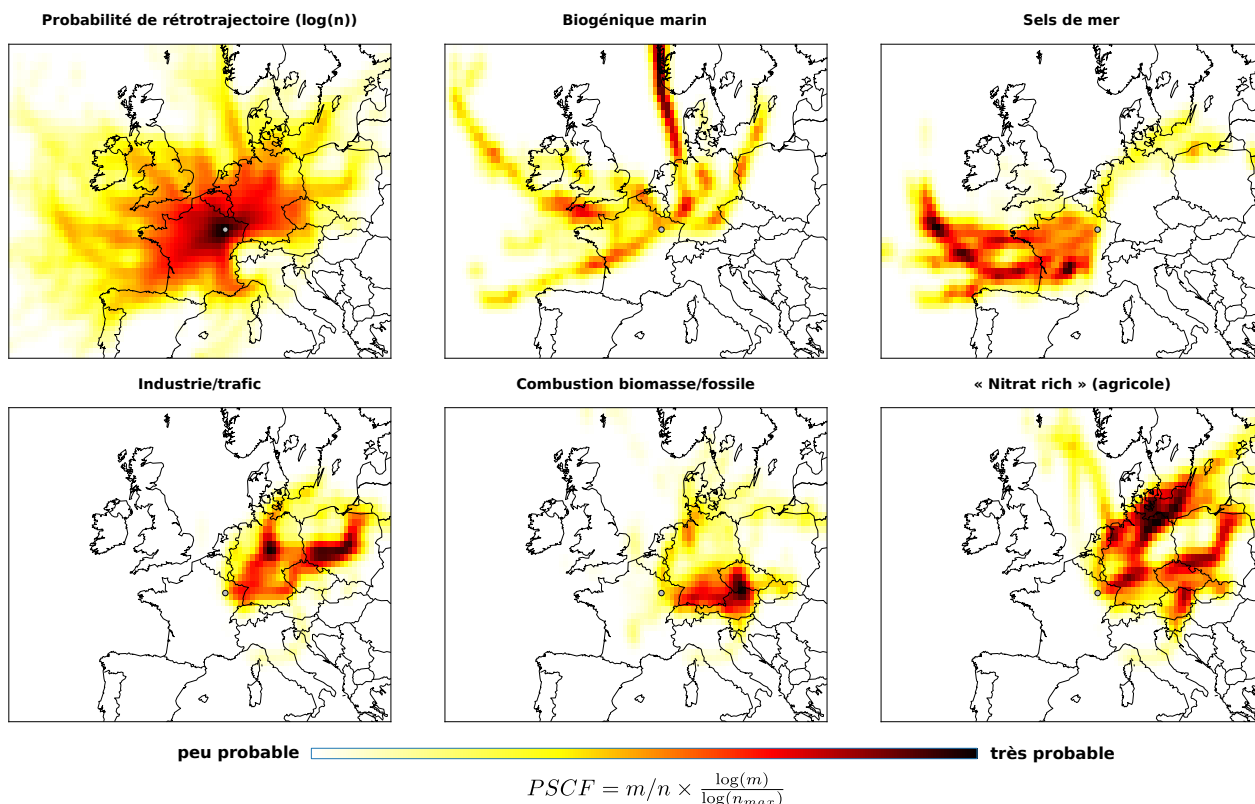


FIGURE 13 – Provenance géographique des masses d’airs présentant une concentration supérieure au 75<sup>e</sup> centile des concentrations de chaque facteur pour 5 des 8 facteurs identifiés de la PMF couplée. Le point représente la station de mesure de l’OPE.

## 6 Conclusion et perspective de travail

Le développement de la méthodologie de séparation des sources de  $\text{NH}_4^+$  utilisant l’isotopie est achevée avec succès. Cette méthodologie a été appliquée à l’ensemble des séries de mesures du programme INACS.

Premièrement et comme il était attendu, les sites proches des Alpes présentent une contribution plus importante de la combustion de la biomasse (7 % de l’ammonium à Grenoble en hiver contre 3 % à l’OPE).

Deuxièmement le fond atmosphérique est identifié comme étant une source ayant la signature isotopique du trafic et étant sensiblement constant à l’échelle du territoire. Il s’agit vraisemblablement des combustions fossiles (véhiculaire et industrie). L’apport moyen en ammonium de cette source est relativement constant autour de  $0.6 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Troisièmement les pics de pollution hivernaux et printaniers au nitrate d’ammonium sont identifiés comme étant en très large part d’origine agricole (plus de 80 % à l’OPE).

En outre, l’approche couplée PMF/isotopie apporte une compréhension plus approfondie de l’origine et de la dynamique des sources d’aérosols. Le lien entre le nitrate d’ammonium et les PM a été conduit avec succès et une quantification robuste de l’apport de l’agriculture est maintenant possible.

Les avancées suivantes ont donc été réalisées :

- reconnaissance et quantification *a minima* de la source agricole lors des pics de pollutions printaniers au nitrate d’ammonium ;
- reconnaissance et quantification du fond véhiculaire sur l’ensemble des sites d’études ;
- amélioration des résultats PMF et identification du facteur agricole, jusqu’ici dénommé « Nitrate riche » à défaut de caractérisation suffisante ;
- quantification de l’apport de l’agriculture aux PM sur le site de l’OPE.

Il est également important de noter que cet outil d’analyse est encore au stade de recherche et de développement et plusieurs améliorations sont nécessaires avant de généraliser l’étude à l’ensemble des sites, à savoir :

- la connaissance précise du coefficient de fractionnement entre l’ammoniaque et l’ammonium dans l’atmosphère ;
- l’inventaire plus nombreux pour la source véhiculaire ;

- l'assurance de l'exhaustivité des sources considérées ;
- l'accord entre les données issues du modèle Monte-Carlo et les facteurs PMF.

Enfin, certains sites s'écartent de cette tendance lorsque les provenances des masses d'airs diffèrent de l'origine Est/Nord-Est et présentent alors une signature isotopique plus proche du véhiculaire alors mêmes que les concentrations sont élevées. L'explication de ce phénomène est encore inconnue bien que plusieurs hypothèses soient à l'étude.

## A Contribution saisonnière moyenne

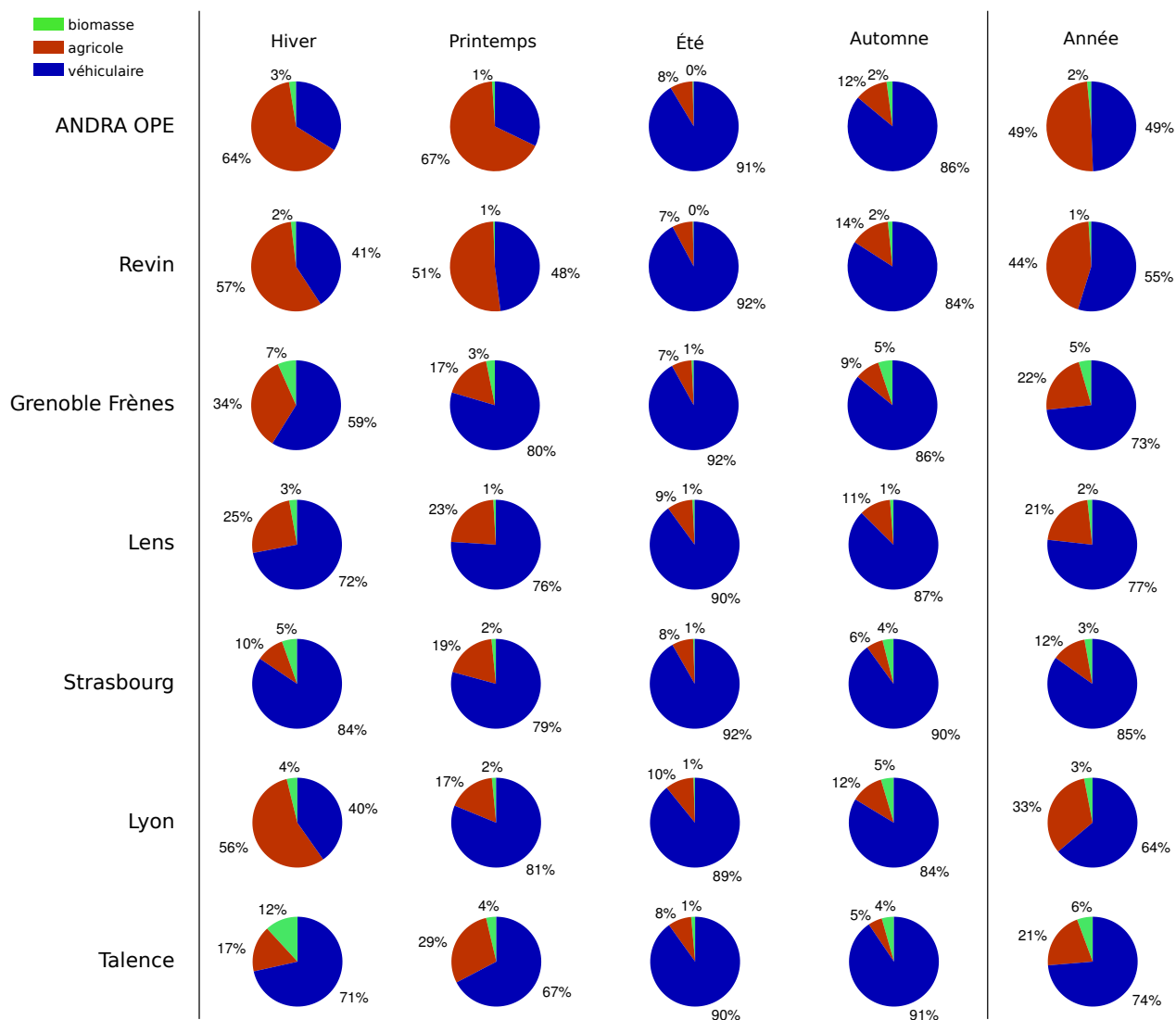


FIGURE A.1 – Répartition du  $\text{NH}_4^+$  des facteurs biomasse, agricole et véhiculaire par saison et par site. Ne sont représentées que les moyennes des facteurs.

## B Statistiques PMF

	Combustion biomasse fossile	AOS	Sels de mer	Sels de mer vieilli	Industrie trafic	Ca Polyols	Nitrate rich	Bio marin	Unmapped
Boot Factor 1	98	0	0	0	1	1	0	0	0
Boot Factor 2	0	98	0	0	0	1	1	0	0
Boot Factor 3	0	0	88	10	0	1	0	0	1
Boot Factor 4	0	0	1	99	0	0	0	0	0
Boot Factor 5	3	3	0	0	85	8	1	0	0
Boot Factor 6	2	0	1	5	1	89	0	0	2
Boot Factor 7	0	0	0	0	0	1	99	0	0
Boot Factor 8	1	1	0	1	2	2	0	93	0

TABLE B.1 – Bootstrap PMF chimie

	AOS	Industrie trafic	Sels de mer vieilli	Bio marin	Nitrate rich	Combustion biomasse fossile	Ca Polyols	Sels de mer	Unmapped
Boot Factor 1	88	1	1	1	4	0	1	0	0
Boot Factor 2	1	82	0	0	8	4	1	0	0
Boot Factor 3	1	1	84	0	2	1	0	7	0
Boot Factor 4	1	5	1	78	2	1	5	0	3
Boot Factor 5	0	0	0	0	96	0	0	0	0
Boot Factor 6	0	1	0	0	4	87	1	0	3
Boot Factor 7	1	5	1	0	6	0	82	0	1
Boot Factor 8	1	2	1	1	6	1	0	81	3

TABLE B.2 – Bootstrap PMF chimie+isotopie

## Références

- Altieri, K. E., M. G. Hastings, A. J. Peters, S. Oleynik, and D. M. Sigman (2014). Isotopic evidence for a marine ammonium source in rainwater at bermuda. *Global Biogeochemical Cycles* 28(10), 1066–1080.
- David Felix, J., E. M. Elliott, T. J. Gish, L. L. McConnell, and S. L. Shaw (2013). Characterizing the isotopic composition of atmospheric ammonia emission sources using passive samplers and a combined oxidation-bacterial denitrifier approach. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 27(20), 2239–2246.
- Gianini, M., C. Piot, H. Herich, J.-L. Besombes, J.-L. Jaffrezo, and C. Hueglin (2013). Source apportionment of PM<sub>10</sub>, organic carbon and elemental carbon at Swiss sites : An intercomparison of different approaches. *Science of The Total Environment* 454–455, 99 – 108.
- Golly, B. (2014, October). *Study of sources and atmospheric dynamics of particulate organic pollutants in Alpine valleys : contribution of new organic tracers for receptor modelling applications*. Theses, Université Grenoble Alpes.
- Golly, B., J.-L. Besombes, and J.-L. Jaffrezo (2015). Caractérisation chimique des PM<sub>10</sub> et PM<sub>2.5</sub> sur le site rural de l'OPE : comparaison des résultats des séries annuelles 2012, 2013 et 2014.
- Jones, A., J. M. Haywood, and O. Boucher (2007). Aerosol forcing, climate response and climate sensitivity in the hadley centre climate model. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* (1984–2012) 112(D20).
- Li, L., B. S. Lollar, H. Li, U. G. Wortmann, and G. Lacrampe-Couloume (2012). Ammonium stability and nitrogen isotope fractionations for  $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3(\text{aq}) - \text{NH}_3(\text{gas})$  systems at 20–70 °C and pH of 2–13 : Applications to habitability and nitrogen cycling in low-temperature hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 84, 280 – 296.
- Piot, C. P. (2011, September). *Atmospheric aerosols in the Rhône-Alpes region : chemical characterization and sources influences*. Theses, Université de Grenoble.
- Urey, H. C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.*, 562–581.