



Saint-Malo (35)

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac

Du 09/03/2022 au 04/05/2022

Version du 06/02/2023



Campagne de mesure de la caractérisation chimique des PM_{2,5} et de l'ammoniac – St-Malo (35)

Etude réalisée par Air Breizh

À la demande de l'Agence Régionale de Santé Bretagne



Avertissements

Les informations contenues dans ce rapport traduisent la mesure d'un ensemble d'éléments à un instant et un lieu donné, caractérisé par des conditions climatiques propres.

Air Breizh ne saurait être tenu pour responsable des événements pouvant résulter de l'interprétation et/ou de l'utilisation des informations faites par un tiers.

Conditions de diffusion

Air Breizh est l'organisme agréé de surveillance de la qualité de l'air dans la région Bretagne, au titre de l'article L221-3 du Code de l'environnement, précisé par l'arrêté du 13 juin 2022 pris par le Ministère de l'Environnement portant renouvellement de l'agrément de l'association.

À ce titre et compte tenu de ses statuts, Air Breizh est garant de la transparence de l'information sur les résultats des mesures et les rapports d'études produits selon les règles suivantes :

Air Breizh réserve un droit d'accès au public à l'ensemble des résultats de mesures et rapports d'études selon plusieurs modalités : document papier, mise en ligne sur son site internet www.airbreizh.asso.fr, résumé dans ses publications, ...

Toute utilisation de ce rapport et/ou de ces données doit faire référence à Air Breizh.

Air Breizh ne peut, en aucune façon, être tenu responsable des interprétations et travaux utilisant ses mesures et ses rapports d'études pour lesquels Air Breizh n'aura pas donné d'accord préalable.

Organisation interne – contrôle qualité

Projet : Caractérisation chimique des PM_{2,5} et mesure de l'ammoniac à Saint-Malo (35)

Version (date)	Modifications	Auteur	Validation
<i>Version du 06/02/23</i>	Création	R. Falhun (Ingénieure d'études)	O. Le Bihan (Responsable du service études) G. Lefeuvre (Directeur d'Air Breizh)

SOMMAIRE

Avertissements	2
Conditions de diffusion	2
Organisation interne – contrôle qualité	2
Sommaire.....	3
Table des figures.....	5
Liste des tableaux.....	6
Introduction.....	7
I. Historique des études menées à Saint-Malo.....	8
II. Les polluants étudiés.....	9
II1. Les polluants mesurés	9
a) Les particules (PM)	9
b) L'ammoniac (NH ₃).....	11
II2. Inventaire des émissions	11
II3. Réglementation	13
a) Les particules fines	13
b) L'ammoniac	13
III. Matériel et méthode de mesure	15
III1. Techniques de mesure	15
a) Analyseur de particules : BAM 1020.....	15
b) Prélèvements des PM _{2,5} sur filtre : mesures intégrées sur 1 journée	15
c) Mesure du NH ₃ : Tube passif RADIELLO®	16
d) Mesure du NH ₃ : analyseur automatique.....	16
III2. Sites de mesure	17
a) Mesure à la station Rocabey	17
b) Mesure du NH ₃ par tube.....	17
III3. Dates de la campagne	19
IV. Contexte des mesures	20
IV1. Contexte météorologique	20
a) Températures et précipitations.....	20
b) Direction et vitesse du vent pendant les prélèvements.....	21
IV2. Episode de pollution particulaire	23
IV3. Comparaison des mesures automatiques PM durant 6 mois	24
a) Analyse des données horaires PM ₁₀ et PM _{2,5}	24
b) Analyse des données journalières et des profils journaliers en PM ₁₀ et PM _{2,5}	25

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

V.	Résultats et interprétation des mesures	28
V1.	Contrôle qualité des résultats	28
a)	Taux de couverture des analyseurs	28
b)	Les prélèvements à analyse différée	28
c)	Comparaison des mesures en continu et des mesures passives du NH ₃	28
d)	Bilan de masse pour la spéciation des PM _{2,5}	29
V2.	Résultats des mesures de la composition chimique des PM_{2,5}	29
a)	Mesure des PM _{2,5} à Saint-Malo pendant les prélèvements	29
b)	Validation préalable des données d'analyse chimique	31
c)	Composition moyenne des PM _{2,5}	32
d)	Comparaison avec les mesures de spéciation PM _{2,5} à la station Kergoff	33
e)	Suivi temporel de la spéciation des PM _{2,5}	34
f)	Espèces carbonées.....	34
g)	Espèces inorganiques secondaires majeures	38
h)	Analyse par influence	40
V3.	Résultats des mesures passives du NH₃	43
a)	Résultats des mesures passives.....	43
b)	Etude de la répartition spatiale des concentrations en ammoniac	43
V4.	Résultats des mesures en continu du NH₃	44
a)	Analyse statistique des données horaires	45
b)	Suivi journalier des mesures NH ₃ de décembre 2021 à mai 2022	45
c)	Zoom sur la période des prélèvements	46
	Par la suite, les concentrations en ammoniac mesurées par analyseur sont analysées durant la période concernée par des mesures passives (du 9 mars au 5 mai 2022).	46
d)	Analyse par série	47
VI.	Analyse des mesures lors de l'épisode de mars 2022	52
VI1.	Conditions météorologiques.....	53
VI2.	Composition chimique des PM_{2,5} durant l'épisode	54
VII.	Conclusion	58
VIII.	Annexes	61
	Annexe 1 : Présentation d'Air Breizh.....	62
	Annexe 2 : Roses de vent par série.....	64
	Annexe 3 : Validation des résultats d'analyse de composition chimique	66
	Annexe 4 : Données d'autosurveillance des rejets de NH ₃ Timac Agro	67
	Annexe 5 : Vents et rétrotrajectoires durant l'épisode de mars 2022.....	69

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Comparaison des tailles de particules PM ₁₀ et PM _{2,5} (Source U.S EPA)	9
Figure 2 : Fractions chimiques des particules.....	10
Figure 3 : Inventaire des émissions en 2018 (Source : ISEA v4.1 Air Breizh).....	12
Figure 4 : Analyseur de particules BAM à Rocabey	15
Figure 5 : Préleveur DA80 installé pour la campagne	15
Figure 6 : Boîte contenant un tube à diffusion passive	16
Figure 7 : Analyseur de mesure du NH ₃ en continu installé à Rocabey	16
Figure 8 : Localisation de la station Rocabey (fond de carte OpenStreetMap).....	17
Figure 9: Local de la station de mesures réglementaires Saint-Malo Rocabey.....	17
Figure 10 : Cartographie des points de mesure – Saint-Malo	18
Figure 11 : Evolutions des températures moyennes journalières et cumul des précipitations jour durant les prélèvements.....	20
Figure 12 : Roses des vents mesurés en 2022 et normales des mois de mars et avril	22
Figure 13 : Suivi des concentrations PM ₁₀ journalières mesurées à Rocabey début 2022.....	23
Figure 14 : Données statistiques des données horaires PM ₁₀ et PM _{2,5} du 1 ^{er} décembre 2021 au 31 mai 2022	25
Figure 15 : Evolution des données journalières PM ₁₀ de décembre 2021 à mai 2022 et profil journalier	26
Figure 16 : Evolution des données journalières PM _{2,5} de décembre 2021 à mai 2022 et profil journalier	26
Figure 17 : Evolution des ratio journaliers PM _{2,5} /PM ₁₀ de décembre 2021 à mai 2022	26
Figure 18 : Concentrations en NH ₃ par mesure passive et mesure en continu à Rocabey pendant les séries. 29	
Figure 19: Concentrations journalières en PM _{2,5} et cumul des précipitations pendant la campagne	30
Figure 20 : Evolution du ratio PM _{2,5} /PM ₁₀ à la station Rocabey durant la campagne	30
Figure 21 Rose de pollution PM _{2,5} à Saint-Malo Rocabey du 10/03 au 03/05/2022.....	31
Figure 22 : Corrélation des concentrations massiques en PM _{2,5} reconstituées par bouclage chimique et des PM _{2,5} mesurées par BAM.....	32
Figure 23 : Moyenne de la composition des PM _{2,5} à la station Rocabey du 10 mars au 3 mai 2022	32
Figure 24 : Comparaison des composantes majeures des PM _{2,5} à Saint-Malo (35) et Merléac (22)	33
Figure 25 : Evolution journalière de la composition chimique des particules PM _{2,5}	34
Figure 26 : Concentrations en OC et EC dans les PM _{2,5} et ratio OC/EC	35
Figure 27 : Contributions relatives moyennes des 9 espèces organiques analysées.....	36
Figure 28 : Evolution des concentrations journalières en Lévo-glucosan dans les PM _{2,5} et de la température	36
Figure 29 : Evolution des concentration journalières en oxalate dans les PM _{2,5}	37
Figure 30: Evolution des concentrations journalières en polyols dans les PM _{2,5}	37

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

Figure 31: Evolution des concentrations des concentrations journalières en MSA dans les PM _{2,5}	38
Figure 32 : Evolution des concentrations journalières en nitrates, ammonium, sulfates et PM _{2,5}	39
Figure 33 : Evolution des concentrations moyennes journalières en PM _{2,5} , NO _x et NH ₃ à Rocabey pendant la campagne	40
Figure 34 : Evolution des concentrations de NH ₃ par série pendant la campagne en 2022 et 2021	44
Figure 35 : Distribution statistique des données horaires NH ₃ (µg/m ³) du 01/12/2021 au 31/05/2022	45
Figure 36 : Evolution journalière des concentrations en NH ₃ à la station urbaine Rocabey et à la station rurale Kergoff	46
Figure 37 : Profils journaliers des données NH ₃ du 09/03 au 04/05/2022	46
Figure 38 : Rose de pollution des concentrations horaires (µg/m ³) en NH ₃ à Rocabey du 09/03 au 04/05/2022	47
Figure 39 : Cartes de concentrations journalières modélisées en PM ₁₀ en France métropolitaine (Prévoir.org) et carte des épisodes (LCSQA) du 24 au 30 mars 2022	52
Figure 40 : Paramètres météorologiques durant l'épisode de pollution particulaire : pression, température, précipitation et vitesse du vent	53
Figure 41 : Exemples de profils verticaux à Saint-Malo durant l'épisode	54
Figure 42 : Composition chimique moyenne des PM _{2,5} à la station Rocabey durant l'épisode de pollution de mars 2022	54
Figure 43 : Evolution des concentrations et des contributions journalières de la composition des PM _{2,5} à la station Rocabey	56
Figure 44 : Evolution horaire des concentrations de PM _{2,5} et de NH ₃	57

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Tableau de synthèse des valeurs guides et réglementaires des PM.	13
Tableau 2 : Caractéristiques des points de prélèvement	18
Tableau 3 : Synthèse du dispositif de mesures	18
Tableau 4 : Stations du réseau de surveillance d'Air Breizh utilisées pour la comparaison des résultats	19
Tableau 5 : Séries de prélèvement du NH ₃ lors de la campagne	19
Tableau 6 : Taux de recouvrement des appareils durant la campagne (données horaires)	28
Tableau 7: Statistiques des concentrations moyennes (µg/m ³) en espèces inorganiques majeures	38
Tableau 8 : Profils moyens de composition chimique par secteur dominant	41
Tableau 9 : Moyennes et max des mesures passives de NH ₃ pendant la campagne 2021 et 2022 (03/03 au 04/05)	43
Tableau 10 : Analyse des mesures d'ammoniac par série	49

INTRODUCTION

La **particularité de Saint-Malo** vis-à-vis de la **pollution particulaire** a été identifiée depuis plusieurs années. Depuis 2006, Air Breizh a mené 6 études autour de la qualité de l'air à Saint-Malo Agglomération. Les différents enseignements vont dans le même sens et confirment la particularité du secteur Malouin en raison de sa configuration : proximité du littoral, installations industrielles et portuaires de l'agglomération.

Depuis la mise en place de la mesure des particules atmosphériques PM₁₀ au niveau de la station urbaine de fond Rocabey en 2018, des concentrations PM₁₀ plus élevées à celles d'autres stations de même typologie du réseau de surveillance breton sont constatées.

A l'été 2020, à l'issue d'une étude sur les PM₁₀ mettant en évidence une influence maritime et une influence anthropique et préconisant le suivi des concentrations en PM_{2,5} la station Rocabey a été équipée d'un analyseur PM_{2,5}.

Dans le cadre du PRSE3, la mesure de l'ammoniac (NH₃) au niveau de différents sites bretons a mis en avant des concentrations moyennes plus élevées à Saint-Malo en lien avec une source locale et a entraîné l'installation provisoire d'un analyseur d'ammoniac en continu à Saint-Malo fin 2021. L'ammoniac contribue activement à la pollution de l'air et notamment à la formation de particules.

C'est dans ce contexte et suite à la réalisation de l'évaluation quantitative d'impact sur la santé (EQIS) à Saint-Malo que l'ARS a sollicité Air Breizh afin d'approfondir les connaissances sur les niveaux de PM_{2,5} mesurés sur la commune.

Les objectifs de cette étude sont les suivants :

- Analyser la composition chimique des PM_{2,5} en lien avec les différentes influences et ainsi établir des profils moyens de composition par type d'influence et/ou la présence de composés traceurs de certaines sources d'émissions,
- Etablir des liens entre ces profils de composition et des sources d'émissions (sources maritimes, poussières minérales, combustion...)
- Compléter les investigations menées sur l'ammoniac en étudiant la variation temporelle des concentrations en NH₃ ainsi que les variations spatiales.

Dans le cadre du traitement des données de mesure de l'ammoniac, les rejets atmosphériques canalisés de NH₃ des usines Timac Agro présentes sur la commune vont être considérés. Cependant, l'étude n'a pas pour objet d'étudier l'impact spécifique des activités Timac Agro.

Dans le présent rapport, les résultats de la campagne de mesure sont présentés et analysés.

I. HISTORIQUE DES ETUDES MENEES A SAINT-MALO

Une première campagne de mesure des particules atmosphériques, menée en **2006** (août-novembre)¹ au niveau du stade Marville, a mis en avant des niveaux en PM₁₀ plus élevés qu'à Rennes, Brest ou encore Saint-Brieuc.

Dans la continuité cette étude, en **2010**, une nouvelle étude² d'un mois a porté sur l'analyse de la composition chimique des PM₁₀ avec la mise en place d'un préleveur au cimetière Rocabey. L'analyse de l'évolution temporelle des concentrations des différents composés et la confrontation avec les conditions météorologiques n'ont pas permis de conclure quant à l'influence significative du port sur les niveaux de PM₁₀ relevés durant la période.

En **2017**, Air Breizh a été sollicité par Saint-Malo Agglomération pour réaliser une étude³ afin d'améliorer les connaissances et de répondre au mieux aux interrogations de la population malouine au sujet d'une pollution particulaire. Les études menées en 2006 et 2010 ont été approfondies en partenariat avec des acteurs locaux (la Chambre de Commerce et d'Industrie, TImac Agro et Phosphea). Elle comprenait un volet 'sanitaire' basé sur la mesure de polluants réglementés et un volet 'nuisance' focalisé sur la mesure de particules sédimentables. Ainsi l'implantation de la nouvelle station à Rocabey a été validée pour la mesure des particules (PM₁₀), de l'ozone (O₃) et du dioxyde d'azote (NO₂). Les nuisances liées aux dépôts particuliers ont été confirmées avec une origine naturelle majoritaire sans négliger une contribution des particules d'origine anthropique en fonction des conditions d'activités et météorologiques.

De **juillet 2018 à septembre 2019**, des mesures ont été réalisées afin d'étudier les niveaux de concentration et la composition des particules PM₁₀ à Saint-Malo⁴. Suite à l'ouverture de la station Rocabey, des niveaux plus élevés en PM₁₀ ont été observés par rapport au réseau de surveillance, c'est pourquoi une analyse de la première année de fonctionnement a été menée. Des prélèvements pour la composition des PM₁₀ ont également été réalisés de fin 2018 à début 2019 ainsi que des mesures complémentaires dans le quartier « Découverte » pour étudier les variations spatiales à Saint-Malo. Les principaux enseignements de cette étude portent sur les niveaux moyens en PM₁₀ à Saint-Malo supérieurs à ceux rencontrés dans d'autres villes bretonnes, deux types influences sur les niveaux de fond de PM₁₀ (maritime et anthropique) et qu'1/4 des pics de PM₁₀ sont liés à des épisodes d'influence locale d'origine anthropique.

En 2021, Air Breizh a publié le rapport présentant la modélisation et l'évaluation de l'exposition de la population malouine à la pollution de l'air pour les particules fines (PM₁₀) et le dioxyde d'azote pour l'année **2019**⁵. Quelques dépassements de la valeur limite ont été établis pour le NO₂ à proximité d'axes routiers à fort trafic et une vigilance particulière pour la zone portuaire a été mise en avant.

Dans le cadre du PRSE 3, l'ARS a sollicité Air Breizh pour l'amélioration des connaissances portant sur les niveaux d'ammoniac en Bretagne⁶. Pendant 6 mois de **novembre 2020 à mai 2021**, des mesures d'ammoniac ont été réalisés au niveau de 3 points à Saint-Malo dans le cadre de la campagne de mesure d'ammoniac au niveau de sites en Bretagne. Les concentrations moyennes les plus fortes ont été observées à Saint-Malo avec une forte variation spatiale et un impact potentiel des activités industrielles selon les conditions météorologiques.

¹ Campagne de mesure des particules à Saint-Malo (août-novembre 2006), Air Breizh, 2007

² Etude de la composition des particules dans l'air de Saint-Malo (mai-juin 2010), Air Breizh, 2011

³ Evaluation des niveaux de particules à Saint-Malo – Recherche de sources (2017), Air Breizh, 2018

⁴ Niveaux de concentrations et composition des particules PM₁₀ à Saint-Malo (juillet 2018-septembre 2019), Air Breizh, 2020

⁵ Modélisation et évaluation de la pollution atmosphérique à Saint-Malo agglomération (2019), Air Breizh, 2021

⁶ Campagne de mesure de l'ammoniac en Bretagne (novembre 2020-mai 2021), Air Breizh, 2021

II. LES POLLUANTS ETUDIÉS

II.1. Les polluants mesurés

a) Les particules (PM)

Les particules atmosphériques sont un mélange de composés solides et/ou liquides, en suspension dans un milieu gazeux. Ces polluants particulaires sont parfois désignés sous le nom d'aérosols.

Elles sont constituées d'une très grande variété de composés organiques et inorganiques. Les particules en suspension sont désignées par l'abréviation PM pour « Particulate Matter ».

Granulométrie des particules

Les particules fines sont classées en fonction de leur diamètre aérodynamique, c'est notamment par la taille que sont définis les seuils réglementaires. L'ensemble des particules dont le diamètre est inférieur à 10 micromètres (μm) sont appelées PM₁₀. De la même manière, les PM_{2,5} désignent les particules dont le diamètre est inférieur à 2,5 μm . La figure 1 illustre les PM en les comparant avec le diamètre d'un cheveu (50-70 μm) en parallèle d'un grain de sable (90 μm).

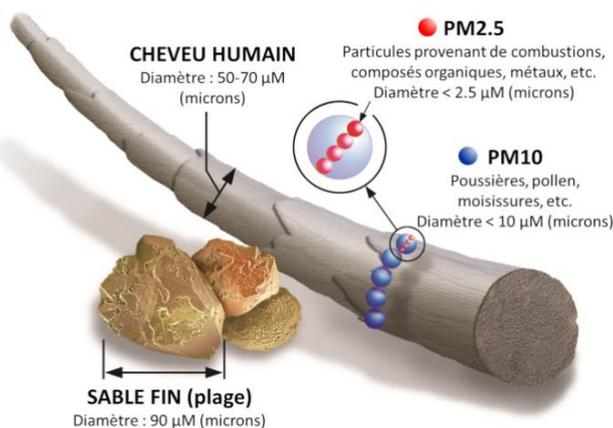


Figure 1 : Comparaison des tailles de particules PM₁₀ et PM_{2,5} (Source U.S EPA)

Origine et composition des particules

Les particules peuvent aussi bien être d'origine **naturelle** que d'origine **anthropique**. Les particules naturelles proviennent des éruptions volcaniques, du transport par le vent de poussières minérales, des embruns marins, ou encore de la végétation. Les sources anthropiques sont la combustion d'hydrocarbures, de biomasse, l'agriculture, l'industrie.

Il faut distinguer deux catégories de particules selon leur **processus de formation** :

- les **particules primaires** émises directement dans l'atmosphère par différents mécanismes : par action mécanique du vent sur le sable, le sol ou la roche, par des processus de combustion tels que les feux de forêts, les incinérateurs, par des processus biologiques conduisant à l'émission de pollens, par des activités industrielles ou encore par usure de matériaux tels que les pneus, les freins, le revêtement des routes.
- les **particules secondaires** formées dans l'atmosphère par des réactions physico-chimiques à partir de précurseurs gazeux tels que le dioxyde soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO_x), l'ammoniac (NH_3), les composés organiques volatils (COV).

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

La composition des particules varie fortement en fonction de la source d'émission mais également selon les processus physico-chimiques auxquels les particules sont soumises au cours du transport. Elles sont composées d'un **mélange d'espèces minérales et d'espèces organiques** :

❖ Fraction carbonée :

- **matière organique (OM)**, constituée de carbone et de nombreux hétéroatomes (H, O, N...). C'est une matrice complexe regroupant une multitude de composés appartenant aux grandes familles de la chimie organique (alcane, acides carboxyliques, alcools, cétones, esters, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), dioxines...). Elle est à la fois d'origine primaire (anthropique : combustion dont le trafic routier, ou naturelle : pollens, débris végétaux, bactéries...) et secondaire (condensation et nucléation de COV : formation aérosols organiques secondaires (AOS)). Les contributions anthropiques et naturelles au sein de la matière organique sont nombreuses et différentes selon la période de l'année. L'OM n'est généralement pas mesurée sur filtres, elle est estimée en multipliant les concentrations en carbone organique (**OC**) par un facteur de conversion issu de la littérature scientifique (cf V.1.d)).
- **carbone élémentaire (EC)** (ou carbone suie BC) a une structure quasi-exclusivement d'atomes de carbone qui s'apparente à celle du graphite pur. Il est produit par la combustion incomplète de combustibles d'origine fossile et de la biomasse (ex : chauffage au bois et trafic routier).

❖ Fraction inorganique :

- **Ions inorganiques** (les ions nitrate, sulfate, carbonate, chlorure, ammonium...) **primaires** sont émis directement dans l'atmosphère comme par exemple les **sels marins** constitués de chlorure de sodium (NaCl) ou encore la composante minérale (aluminium, fer, silicium, calcium...) avec les poussières d'origine terrigène issues de l'érosion des sols, des poussières désertiques (**poussières crustales**) ou d'origine anthropique (processus d'abrasion). Quant aux **ions inorganiques secondaires**, les 3 espèces majoritaires (**NH₄⁺, NO₃⁻, nssSO₄²⁻**) sont formés à partir de précurseurs gazeux (ex : NO_x, SO₂, NH₃). Ces ions se trouvent principalement dans l'atmosphère sous forme de nitrate et sulfate d'ammonium (NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄).

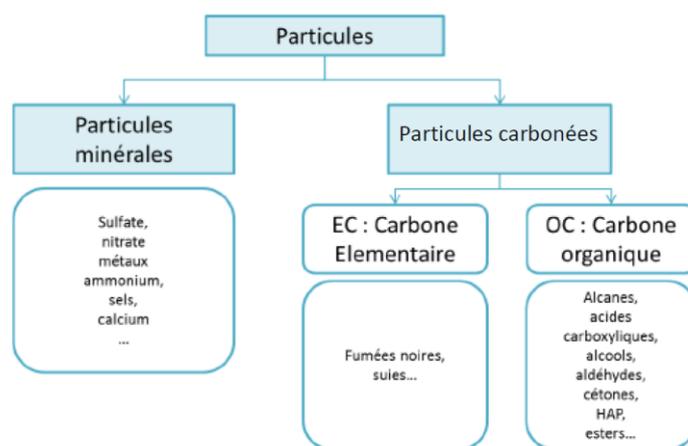


Figure 2 : Fractions chimiques des particules

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons aux particules PM_{2,5} qui sont mesurées en continu au niveau de la station Rocabey à Saint-Malo depuis 2020. Les évolutions temporelles des concentrations mesurées ainsi que la composition chimique seront étudiées afin de tenter de déterminer les sources et/ou processus d'influences.

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

b) L'ammoniac (NH₃)

L'ammoniac (NH₃) est un composé qui existe dans l'air à l'état gazeux ou dissous dans la pluie, le brouillard et les nuages, ou sous forme d'ion ammonium (NH₄⁺) dans les particules. Outre ses propriétés de réfrigérant, il est utilisé dans la fabrication d'engrais, d'explosifs, de plastique. Il est aussi généré naturellement lors de la décomposition de la matière organique.

C'est un gaz incolore, d'odeur piquante caractéristique, pouvant provoquer des gênes olfactives et qui, a des concentrations élevées, provoque des irritations sévères des voies respiratoires et des yeux. Il présente divers effets néfastes sur l'environnement puisqu'il participe à l'acidification et à l'eutrophisation des sols et de l'eau douce et ainsi à la dégradation de la qualité des sols et des eaux.

Il joue également un rôle dans la problématique des particules fines via la formation d'aérosols inorganiques secondaires. En effet, c'est un précurseur majeur des particules fines puisqu'il réagit avec les produits d'oxydation d'autres précurseurs gazeux (les oxydes d'azote - NO_x et le dioxyde de soufre - SO₂) pour produire du sulfate d'ammonium ((NH₄)HSO₄ ou (NH₄)₂SO₄) et du nitrate d'ammonium (NH₄NO₃). La formation de ces espèces inorganiques secondaires dépend, non seulement des niveaux des concentrations des précurseurs, mais également des conditions météorologiques (température et humidité). Ces particules secondaires peuvent représenter une part importante de la composition chimique des particules lors d'épisodes de pollution.

II.2. Inventaire des émissions

Les émissions de polluants (exprimées souvent en tonnes/an) correspondent aux quantités de polluants directement rejetées dans l'atmosphère. Elles sont à ne pas confondre avec les concentrations de polluants (exprimées généralement en µg/m³) qui caractérisent la qualité de l'air respiré. Cette dernière résulte d'un équilibre complexe entre les émissions et différents phénomènes auxquels les espèces chimiques sont soumises une fois dans l'atmosphère sous l'action de la météorologie : transport, dispersion par le vent et la pluie, dépôts (sur le sol et dans les cours d'eau) ou réactions chimiques des composés entre eux sous l'effet du soleil par exemple.

La Figure 3 représente la répartition par secteur des émissions de PM_{2,5} et NH₃ en 2018 aux échelles de la région, l'agglomération et de la commune de Saint-Malo. Ces données sont issues de l'inventaire spatialisé des émissions atmosphériques v4.1 (ISEA) d'Air Breizh⁷. La population et la superficie de la commune représente respectivement 55% et 15% du Pays de Saint-Malo Agglomération.

Il est à noter qu'ISEA fournit des données d'émissions, c'est pourquoi seules les particules primaires sont considérées ; les particules secondaires liées à la transformation entre précurseurs gazeux (NH₃, NO_x...) ne sont pas prises en compte. Les émissions naturelles de particules ne sont pas non plus estimées. En effet, les embruns marins du fait de la proximité littorale, les poussières du sol (ex des poussières désertiques) mises en suspensions et transportées par le vent ainsi que les émissions biogéniques par la végétation et l'environnement marins, émises directement (débris de végétaux, pollens...) ou secondaires (transformation des COV) sont autant de sources de particules qui influencent les concentrations rencontrées dans l'air ambiant.

Les PM_{2,5} sont émises par les mêmes activités aux différentes échelles géographiques. Cependant, les contributions varient du fait de la présence d'activités industrielles et portuaires à l'échelle locale. En effet, à la commune et à la communauté d'agglomération, les secteurs industrie (19% et 32%) et autres transports (maritime, aérien et ferroviaire) (3% et 9%) contribuent de façon plus importante dans les émissions de PM_{2,5} qu'au niveau régional (avec 12% issus de l'industrie et 1% liés autres

⁷ <https://isea.airbreizh.asso.fr/index.php>

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

transports). Quant aux pourcentages du résidentiel/tertiaire et de l'agriculture, ils sont plus faibles à l'échelle communale.

Au niveau **régional**, l'agriculture étant un secteur fortement développé, l'**ammoniac** est émis principalement par les **activités agricoles** (quasi 100%) bien que d'autres activités anthropiques soient émettrices de ce polluant (trafic routier, industries...). La Bretagne contribue à hauteur de 17% aux émissions nationales (pour 5% de la population et de la superficie française). L'**agglomération de Saint-Malo** présente une **autre répartition** et ainsi des enjeux différents localement. A Saint-Malo, commune peu agricole, le **1^{er} secteur** émetteur d'ammoniac est l'**industrie** (57%), l'**agriculture** (25%) est **2^{ème} contributeur**, suivi par le traitement des déchets (16%).

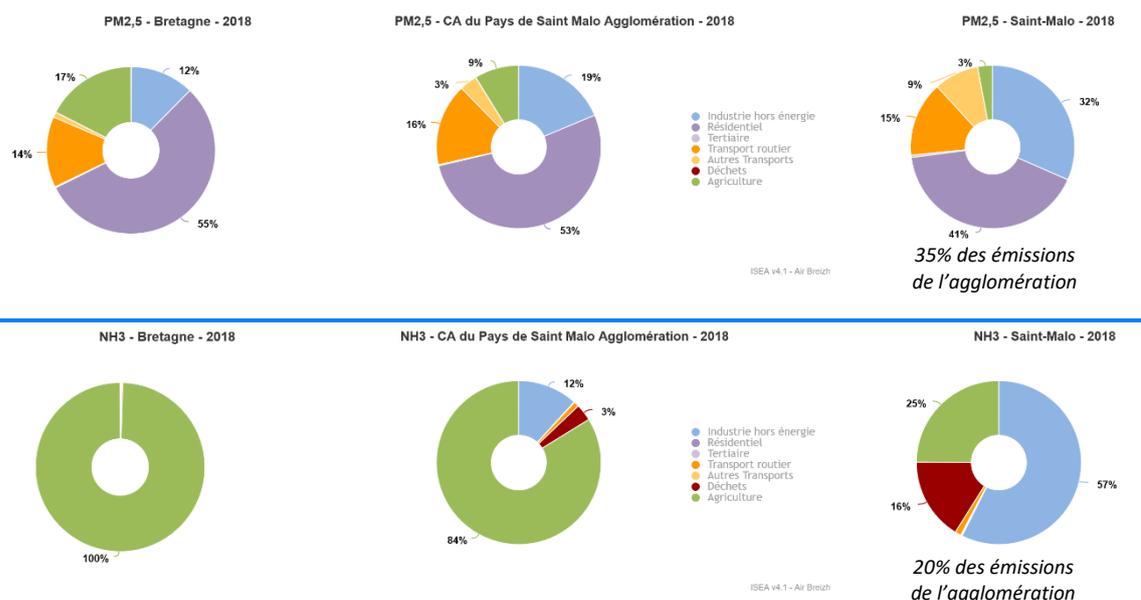
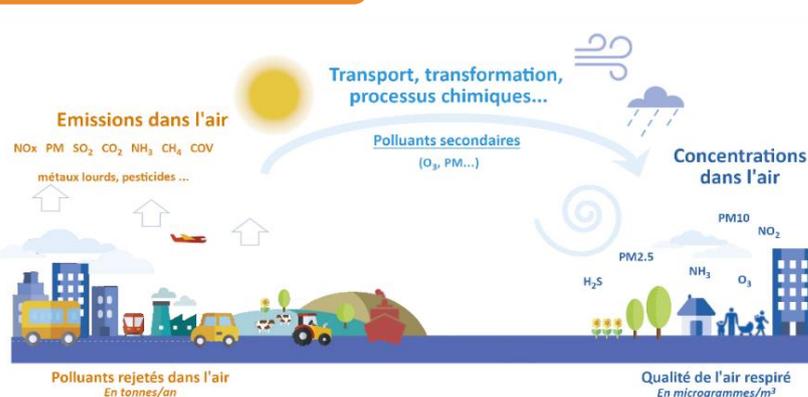


Figure 3 : Inventaire des émissions en 2018 (Source : ISEA v4.1 Air Breizh)

Une spécificité à Saint-Malo est la contribution plus élevée des secteurs industriels et autres transports dans les rejets de PM_{2,5}. La présence d'industries et du port maritime explique cette particularité locale. De même, pour l'ammoniac, l'activité industrielle est la 1^{ère} source d'émissions, avant l'agriculture (contrairement à l'échelle régionale).

Des émissions aux concentrations

Les **émissions de polluants** correspondent aux quantités de polluants directement rejetées dans l'atmosphère par les activités humaines ou par des sources naturelles. Elles sont différentes des **concentrations de polluants**, qui caractérisent la **qualité de l'air que l'on respire**, elle s'exprime le plus souvent en microgrammes par mètre cube ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).



II.3. Réglementation

a) Les particules fines

Les valeurs de référence sont issues du **code de l'environnement** (article R221-1)⁸ et des nouvelles lignes directrices OMS relatives à la qualité de l'air (révisées en 2021)⁹. Elles sont présentées dans le Tableau 1 ci-dessous :

Tableau 1 : Tableau de synthèse des valeurs guides et réglementaires des PM.

	En moyenne journalière	En moyenne annuelle
Particules PM10		
Valeur limite pour la protection de la santé humaine	50 µg/m ³ *	40 µg/m ³
Seuil d'information et de recommandation	50 µg/m ³	-
Seuils d'alerte	80 µg/m ³	-
Valeur guide OMS	45 µg/m ³ **	15 µg/m ³
Particules PM2,5		
Valeur limite pour la protection de la santé humaine	-	25 µg/m ³
Valeur guide OMS	15 µg/m ³ **	5 µg/m ³

* A ne pas dépasser plus de 35 jours par an

** A ne pas dépasser plus de 3 à 4 jours par an.

b) L'ammoniac

Ce composé n'est pas réglementé, il n'existe pas de seuil ni de valeur limite réglementaire dans l'air ambiant au même titre que les particules fines (article R-221-1 du Code de l'Environnement).

Des valeurs limites d'exposition (VLEP) contraignantes dans l'air des lieux de travail sont fixées pour l'ammoniac anhydre (Article R.4412-149 du Code du travail)¹⁰ :

- valeur limite de moyenne exposition (VME), exposition pendant 8h : 7 000 µg/m³,
- valeur limite de courte durée (VLCT), exposition pendant 15 min : 14 000 µg/m³.

En 2018, l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) a publié un rapport pour le choix et la sélection de valeurs toxicologiques de référence (VTR). Une VTR est un indice toxicologique permettant de qualifier ou de quantifier un risque pour la santé humaine. Elle établit le lien entre une exposition à une substance toxique et le risque d'occurrence d'un effet sanitaire indésirable. Ainsi l'Anses a validé 3 VTR pour une exposition au NH₃ par inhalation¹¹ :

- pour une exposition aiguë sur une durée de 24h : 5 900 µg/m³,
- pour une exposition subchronique de 15 à 364 jours : 500 µg/m³ (US EPA 2016),
- pour une exposition chronique à partir de 365 jours : 500 µg/m³ (US EPA 2016).

Pour la protection de la végétation et des écosystèmes, les niveaux critiques de concentration en ammoniac, de la Commission Economique des Nations Unies pour l'Europe (CEE-ONU) sont respectivement de 1 µg/m³ et 3 de µg/m³ en moyenne annuelle pour la protection des lichens/bryophytes et des végétaux supérieurs en conditions réelles. Afin de prendre en compte

⁸Article R221-1 du code de l'environnement qui transpose les directives européennes 2008/50/CE et 2004/107/CE

⁹ Résumé d'orientation (OMS 2021) : Lignes directrices OMS relatives à la qualité de l'air

¹⁰ Fiche toxicologique n°16 de l'INRS, Ammoniac et solutions aqueuses

¹¹ Élaboration de VTR aiguë, subchronique et chronique par voie respiratoire pour l'ammoniac, Anses, 2018

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

d'éventuels pics d'émissions élevés pendant les périodes d'épandage de fumier (notamment au printemps), un niveau critique mensuel de 23 µg/m³ a été retenu provisoirement.¹²

S'il n'existe **pas de seuil réglementaire concernant les concentrations du NH₃ dans l'air**, l'ammoniac est **réglementé en terme d'émission**. La directive 2016/2284/UE, faisant suite à la révision du Protocole de Göteborg (2012) concernant la réduction des émissions nationales de certains polluants atmosphériques, définit des plafonds d'émission pour chaque état membre. Les **objectifs fixés** pour la France à l'horizon 2030, sont de **réduire les émissions d'ammoniac** de 4% à partir de 2020 et de 13% à partir de 2030 (par rapport à 2005). Ces plafonds ont été inclus au niveau national dans le Plan national de Réduction des Émissions de Polluants Atmosphériques (PREPA) adopté par le gouvernement français en 2017. Un objectif intermédiaire a été ajouté dans le PREPA pour 2025, de -8%.

¹² Norme NF EN 17346, Air ambient – Méthode normalisée pour la détermination de la concentration en ammoniac au moyen d'échantillonneurs par diffusion, AFNOR, 2020

III. MATERIEL ET METHODE DE MESURE

Deux types de mesure ont été réalisées lors de cette étude : des mesures en continu avec des appareils de type analyseur et des prélèvements passifs ou actifs qui ont ensuite été analysés en laboratoire.

III.1. Techniques de mesure

a) Analyseur de particules : BAM 1020

Le BAM est un analyseur de particules capable de les prélever sur une bande filtrante (à un débit d'1m³/h) puis d'en mesurer leur masse au moyen d'une source interne de rayonnement de type bêta.

Le principe de fonctionnement d'un analyseur de poussière de type BAM 1020, consiste à déterminer grâce à une jauge bêta la quantité d'énergie absorbée par un échantillon exposé à la source radioactive à partir de laquelle est déduite la concentration en particules. La mesure consiste à calculer la différence d'absorption entre le filtre vierge au début et le filtre exposé en fin de période.

Cet analyseur est homologué pour la surveillance réglementaire en France des PM₁₀ et des PM_{2,5}.



Figure 4 : Analyseur de particules BAM à Rocabey

b) Prélèvements des PM_{2,5} sur filtre : mesures intégrées sur 1 journée

Des prélèvements journaliers sur filtre quartz ont été effectués via un préleveur DA80 haut débit (30 m³/h) sur la fraction PM_{2,5} des particules.

Le recours à ces prélèvements actifs est la méthode de prélèvement recommandée par le LCSQA pour la caractérisation chimique des particules (également utilisée dans le cadre du programme de caractérisation des particules CARA¹³ ou encore MERA¹⁴).

Les analyses de composition chimique ont été réalisées par le laboratoire LSCE¹⁵ qui réalise également les analyses des dispositifs nationaux.

Les prélèvements quotidiens (de minuit à minuit) ont été réalisés pendant toute la durée de la campagne (du 10/03 au 04/05).

Les espèces dans les particules qui ont été analysées par un laboratoire sont les suivantes :

Les aérosols carbonés :

- Carbone élémentaire (EC)
- Carbone organique (OC)

Les aérosols inorganiques :

- Chlorures (Cl⁻)
- Nitrates (NO₃⁻)
- Sulfates (SO₄²⁻)
- Phosphates (PO₄³⁻)
- Oxalate (C₂O₄²⁻)
- Sodium (Na⁺)
- Ammonium (NH₄⁺)
- Potassium (K⁺)
- Magnésium (Mg²⁺)
- Calcium (Ca²⁺)

Les sucres et polyols :



Figure 5 : Préleveur DA80 installé pour la campagne

¹³. L'observatoire [CARA](https://www.lcsqa.org/fr/le-dispositif-cara) (caractérisation chimique des particules) répond au besoin de compréhension et d'information sur la nature et l'origine des particules fines (<https://www.lcsqa.org/fr/le-dispositif-cara>)

¹⁴L'observatoire [MERA](https://www.lcsqa.org/fr/le-dispositif-mera) est la composante française du dispositif européen EMEP (European Monitoring and Evaluation Program) de suivi sur le long terme de la pollution atmosphérique dans le cadre de la Convention de Genève sur la pollution transfrontalière à longue distance. Il fait partie intégrante du dispositif national de surveillance de la pollution atmosphérique (<https://www.lcsqa.org/fr/le-dispositif-mera>)

¹⁵ LSCE : Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

- Arabitol
- Sorbitol
- Mannitol
- Lévoglucosan
- Mannosan
- Galactosan
- Glucose

c) Mesure du NH₃ : Tube passif RADIELLO®

L'échantillonnage passif est une technique de mesure courante dans la surveillance de la qualité de l'air. Sa facilité de mise en œuvre et son faible coût permettent la réalisation de mesures simultanées sur plusieurs sites.

La technique s'appuie sur le principe du transfert de matière par diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration. Le polluant est piégé sur un support imprégné d'une substance chimique adaptée à l'adsorption du polluant recherché.

Les tubes à diffusion passive utilisés dans le cadre de cette étude (de marque Radiello) sont constitués d'un corps diffusif (membrane poreuse en polyéthylène) et d'une cartouche de prélèvement, imprégnée d'acide phosphorique. L'ammoniac est ainsi piégé sous forme d'ion ammonium (NH₄⁺).

Les échantillonneurs passifs sont exposés dans l'air ambiant pendant une période de sept jours, puis analysés ultérieurement par un laboratoire sous-traitant. Les prélèvements ont été renouvelés tous les mercredis pour couvrir toute la durée de la campagne du 9 mars 2022 au 4 mai 2022.

La concentration atmosphérique moyenne sur la période d'échantillonnage a été calculée à partir de la masse piégée, d'un débit d'échantillonnage (recommandé par le LCSQA¹⁶) et d'une durée d'exposition connue. La limite de quantification de la méthode est de 0,6 µg/m³ pour l'ammoniac.

Remarque : L'échantillonnage par tube à diffusion ne fournit pas de données en temps réel, mais fait état d'une situation moyenne sur la durée d'exposition des tubes. Des élévations en concentrations de courtes durées peuvent donc ne pas être observées.



Figure 6 : Boîte contenant un tube à diffusion passive

d) Mesure du NH₃ : analyseur automatique



Figure 7 : Analyseur de mesure du NH₃ en continu installé à Rocabey

La mesure en continu permet de caractériser les concentrations et la variabilité temporelle des niveaux de concentration en NH₃.

L'analyseur G2103 de Picarro (Figure 7) est un analyseur automatique basé sur la spectrométrie d'absorption dans le proche infrarouge.

Cet appareil a été installé provisoirement à la station Rocabey en décembre 2021.

La limite de détection de cet analyseur est inférieure à 0,02 µg/m³.

¹⁶ Guide méthodologique pour la mesure des concentrations en ammoniac dans l'air ambiant, LCSQA, 2021

III.2. Sites de mesure

Afin d'optimiser le dispositif à mettre en place dans le cadre de cette campagne, il a été choisi d'optimiser et d'exploiter les mesures à la station de surveillance réglementaire de Rocabey, et de retenir les points de prélèvement CCI et ZI, afin de pouvoir comparer l'historique de ces points avec la campagne réalisée en 2020-2021.

a) Mesure à la station Rocabey

La **station de mesure réglementaire** de la qualité de l'air à Saint-Malo se trouve dans le cimetière de Rocabey, le long de l'avenue de 47^{ème} régiment d'infanterie. Elle se trouve dans la partie Nord de la ville, dans le quartier Rocabey. Elle a été mise en route en juin 2018, suite à la fermeture de la station Courtoisville.

Le site est séparé de la grande plage du sillon par des quartiers résidentiels dont les constructions sont de faibles hauteurs. La distance entre le littoral et le site est de 400 m (Figure 8).

Le port se trouve à environ 600 m à l'Ouest de cette station. Les zones industrielles Nord et Sud se trouvent respectivement à 700 et 1600 m.

Du fait de sa localisation géographique, le site de mesure se trouve sous les influences suivantes en fonction de la direction des vents (Figure 8) :

- de la zone industrielle Sud par vent de Sud-Est,
- du port et des installations industrielles avoisinantes par vent de Sud-Ouest.

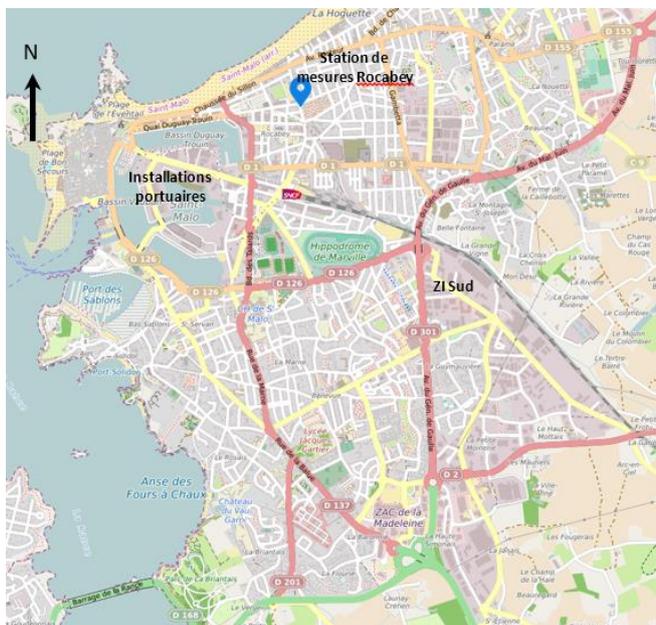


Figure 8 : Localisation de la station Rocabey (fond de carte OpenStreetMap)



Figure 9: Local de la station de mesures réglementaires Saint-Malo Rocabey

Les mesures de particules (concentrations massiques et prélèvements pour spéciation chimique) ont été réalisées au niveau de la station Rocabey.

b) Mesure du NH₃ par tube

Pour **apprécier la variation spatiale** des niveaux de concentration en NH₃ au niveau de Saint-Malo, différents points de prélèvement ont été mis en place :

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

- 1 point de prélèvement au niveau de la station périurbaine de fond **Rocabey**,
- 1 point de prélèvement **CCI**, à 600 m au Nord-Est des activités du Quai Intérieur,
- 1 point de prélèvement **ZI**, à 200m au Sud-Ouest d'une industrie.

Au total, 3 points de prélèvements passifs ont été retenus sur la zone d'étude (Tableau 2).

Tableau 2 : Caractéristiques des points de prélèvement

Point de prélèvement	Typologie du point de prélèvement	Localisation du point	Coordonnées des points (degrés, minutes, secondes)	
			Latitude	Longitude
Rocabey	Périurbain de fond	Cimetière Rocabey	48°39'10.9"N	2°0'9.97"O
CCI	Urbain proximité industrielle	Avenue Louis Martin	48°38'51.8"N	2°0'39.59"O
ZI	Urbain proximité immédiate industrielle	Rue du Bois Aurant	48°38'21.94"N	1°59'11.9"O

La Figure 10 ci-dessous présente la situation de chacun de ces points.

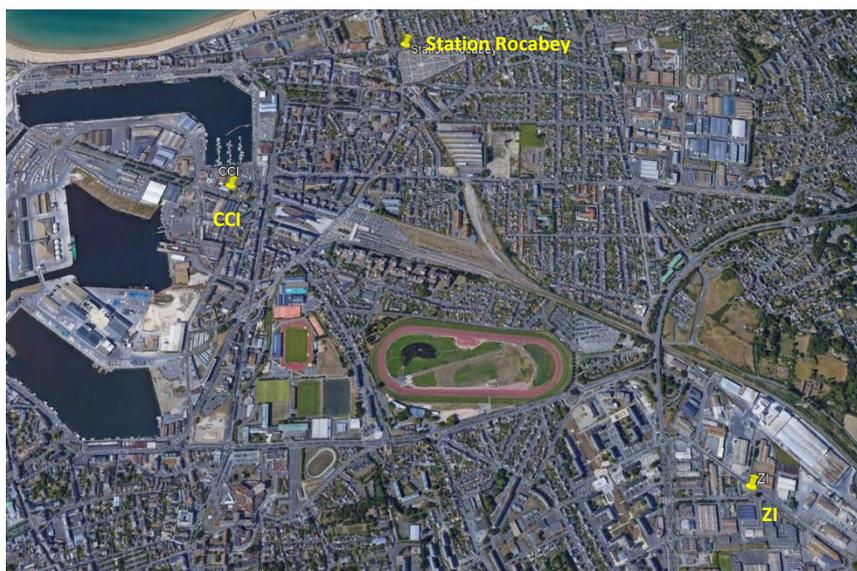


Figure 10 : Cartographie des points de mesure – Saint-Malo

Le Tableau 3 fait la synthèse des mesures réalisées dans le cadre de cette campagne.

Tableau 3 : Synthèse du dispositif de mesures

	Appareil	Station Rocabey	Point CCI	Point ZI
NH ₃	Tubes radiello	x	x	x
NH ₃	Picarro	x		
PM ₁₀	BAM	x		
PM _{2,5}	BAM	x		
Caractérisation PM _{2,5}	DA80	x		

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

Dans ce rapport, les **mesures réalisées à Saint-Malo sont comparées**, sur une plus longue période (**décembre 2021 à mai 2022**), aux mesures des stations du réseau de surveillance d'Air Breizh suivantes.

Tableau 4 : Stations du réseau de surveillance d'Air Breizh utilisées pour la comparaison des résultats

Station	Ville (Dpt)	Typologie	Distance à Rocabey	Spécificité	Données utilisées
Pays-Bas	Rennes (35)	Urbaine de fond	≈ 70 km	Programme CARA	PM10, PM2,5
Balzac	Saint-Brieuc (22)		≈ 60 km	Proximité littorale	PM10, PM2,5
Kergoff	Merléac (22)	Rurale nationale de fond	≈ 80 km	Dispositif MERA	PM10, PM2,5, NH ₃ , spéciation PM2,5

III.3. Dates de la campagne

La **campagne de mesure** a été réalisée sur une période de **2 mois** à la fin d'hiver et au printemps de **début mars à début mai 2022**. Il s'agit de la période pendant laquelle les niveaux en PM sont les plus élevés du fait des conditions météorologiques favorables à l'accumulation de PM et à la formation de particules inorganiques secondaires (liés aux épandages agricoles). De plus, elle coïncide avec l'étude NH₃ 2020-2021, ce qui permet de comparer les résultats 2022 avec les séries 19 à 26 (09/03 au 04/05/2021) de la campagne en 2021.

Les **prélèvements journaliers de PM_{2,5}** sur filtres, à la station Rocabey, ont été réalisés pendant toute la campagne du **10/03 au 04/05/2022** (de minuit à minuit).

Pour les prélèvements passifs d'ammoniac (09/03 au 04/05/2022), chaque tube, sur l'ensemble des sites, a été posé/déposé le même jour : tous les mercredis les tubes ont été changés par le service technique.

Tableau 5 : Séries de prélèvement du NH₃ lors de la campagne

Série	Dates
Série 1	Du 09/03 au 16/03/2022
Série 2	Du 16/03 au 23/03/2022
Série 3	Du 23/03 au 30/03/2022
Série 4	Du 30/03 au 06/04/2022
Série 5	Du 06/04 au 13/04/2022
Série 6	Du 13/04 au 20/04/2022
Série 7	Du 20/04 au 27/04/2022
Série 8	Du 27/04 au 04/05/2022

Afin d'approfondir les investigations, **l'exploitation des mesures en continu en PM et NH₃** à la station Rocabey est réalisée du 1^{er} décembre 2021 au 31 mai 2022 (~ 6 mois).

IV. CONTEXTE DES MESURES

IV1. Contexte météorologique

Le **contexte météorologique peut avoir un impact** sur les conditions de dispersion de la pollution atmosphérique. Certains paramètres favorisent la dispersion et/ou leur lessivage (par exemple la pluie), d'autres au contraire vont favoriser une accumulation des polluants (comme les hautes pressions), ou leur formation (comme l'ensoleillement).

Pour une campagne de mesure de la qualité de l'air ambiant, il est donc important d'étudier les conditions météorologiques dans lesquelles les mesures des polluants ont été effectuées.

Afin de mieux interpréter les résultats des mesures, différents paramètres météorologiques ont fait l'objet d'un suivi pendant la campagne. Ils sont issus de la station Météo France la plus proche des points de mesure, située à Dinard (Indicatif 35228001).

a) Températures et précipitations

La Figure 11 présente l'évolution des températures moyennes journalières et le cumul des précipitations journalières durant les prélèvements.

La **température moyenne** pendant la campagne de prélèvement (10,6°C) est **supérieure à la moyenne des températures moyennes normales** (1991-2020) mensuelles de mars-avril (9,4°C). C'est notamment le mois de mars 2022 qui a été plus chaud de 1,1°C à la normale moyenne mensuelle.

La température augmente à la fin de la série 2 jusqu'à la fin de la série 3 pendant laquelle elle commence à chuter pour atteindre la plus basse moyenne durant la série 4. Les 4 dernières séries présentent des températures plus élevées que la série 4.

Avec un cumul de précipitations de 68 mm pour les mois de **mars et avril 2022**, la **période concernée est plus sèche** (34 mm de déficit d'eau) comparée à la hauteur de précipitations normale en mars et avril (1991-2020) de 102 mm. En effet, seules les série 1, 4 et 5 présentent des cumuls journaliers de précipitation supérieurs à 5 mm.

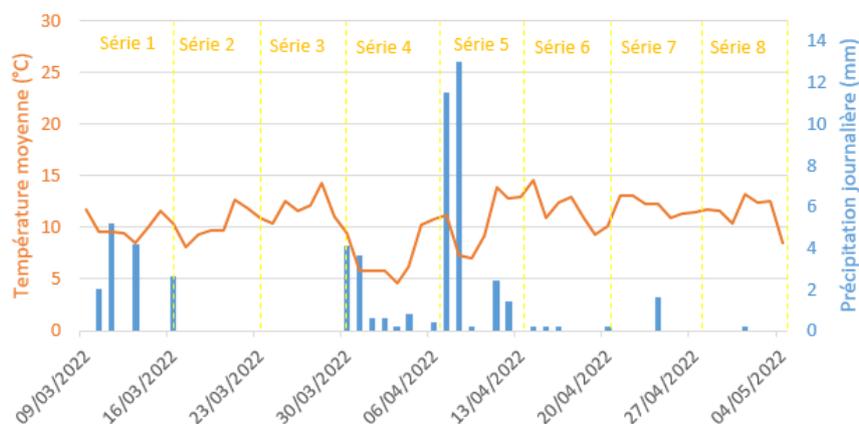


Figure 11 : Evolutions des températures moyennes journalières et cumul des précipitations jour durant les prélèvements

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

b) Direction et vitesse du vent pendant les prélèvements

La direction et vitesse du vent durant une période donnée sont représentées avec une rose des vents. Elles permettent de visualiser sur une durée précise :

- le pourcentage de vent pour chaque direction : ainsi plus la pale est de grande taille plus les vents venant de cette direction ont été nombreux pendant la période,
- les vitesses des vents venant de chaque direction et leur occurrence : la couleur de chaque pale indique la classe de vitesse et sa grandeur, le pourcentage de vent avec cette vitesse.

Les conditions de direction et vitesse des vents pour les mois de mars et d'avril mesurés à Dinard en 2022 ainsi que les normales sont présentées dans la Figure 12. Les roses de vents à la station Météo France ont été réalisées à partir des données horaires des mesures pour les mois concernés par des prélèvements.

Le mois de **mars 2022** présente des **vents faibles** d'un **large secteur Sud à Nord-Est** alors que la normale est dominée par des vents de Sud-Ouest, Nord-Est et Nord-Ouest et une faible présence de vent du secteur Sud-Est. Les conditions **d'avril 2022** sont différentes de celles de mars, ce sont des **vents de Nord-Est** qui dominent, les vents de Nord-Ouest sont moins fréquents que la normale.

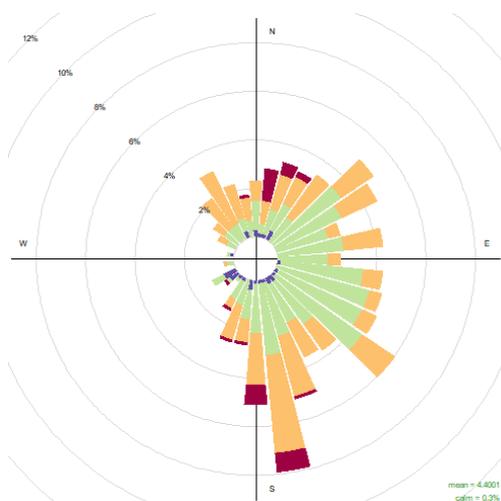
La normale d'avril est proche de celle de mars alors que les roses des vents de mars 2022 et avril 2022 sont différentes.

A noter que les conditions de vents varient en fonction des séries et que les roses de vent par série de prélèvement sont présentées en annexe 2.

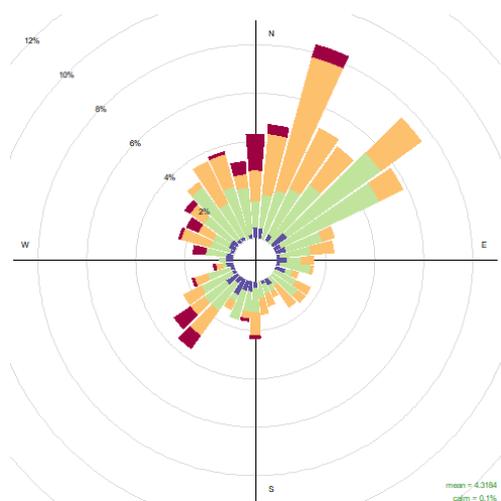
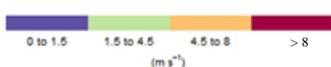
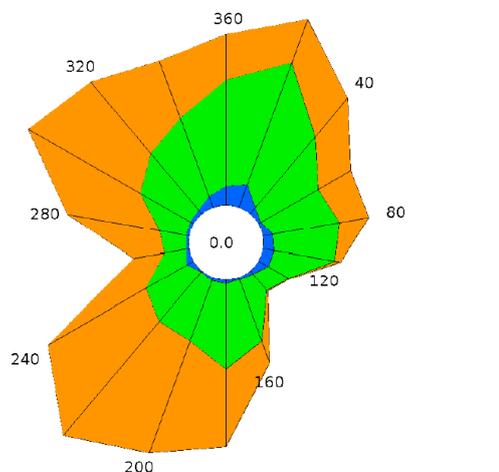
Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

Rose des vents de mars 2022

Normale de rose des vents de mars (1991-2020)



Fréquence des vents en fonction de leur provenance en %



Rose des vents d'avril 2022

Normale de rose des vents d'avril (1991-2020)

Figure 12 : Roses des vents mesurés en 2022 et normales des mois de mars et avril

Cette analyse des conditions météorologiques sur la période des prélèvements révèle que globalement les conditions diffèrent des normales en ce qui concerne les vents, les précipitations et les températures.

Etude par série

Pour la **série 1**, les vents sont de secteur Sud, Sud-Sud-Est, avec quelques jours de précipitations et des températures stables.

La **série 2** présente des vents faibles (< 8 m/s) du Sud-Est, associés l'arrêt des précipitations et le début de l'augmentation des températures journalières.

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

Lors de la **série 3**, les vents restent faibles en provenance du Nord-Est. Les précipitations sont absentes et les températures douces notamment les après-midi.

La **série 4** est caractérisée par le retour de la pluie, des vitesses de vent supérieures à 8 m/s de secteur Nord avec la présence de vents du Nord-Ouest et Sud-Ouest accompagnée d'une baisse des températures.

Le secteur dominant de la **série 5** est moins marqué avec des vents en provenance d'un large secteur, Sud-Ouest, Sud et Sud-Est. Le plus fort cumul de précipitations est observé et les températures moyennes journalières sont variables entre le début et la fin de la série.

La **série 6** est dominée par des vents faibles de Nord-Ouest, accompagnés de la baisse des précipitations et des températures journalières.

Les **séries 7 et 8** sont soumises à des flux de secteur Nord-Est, avec peu de précipitations et des températures stables.

IV.2. Episode de pollution particulaire

En Ile-et-Vilaine, le début de l'année 2022 a été concerné par plusieurs journées de dépassement du seuil Information et Recommandation (IR) 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne journalière pour les PM₁₀. Notamment, un **épisode de pollution particulaire de 7 jours consécutifs a eu lieu pendant la campagne, du 24 au 30 mars 2022 (série 3)**.

La Figure 13 présente les évolutions des concentrations journalières en PM₁₀ mesurées au niveau de la station Rocabey depuis début le 1^{er} janvier 2022. Le **seuil journalier pour les PM₁₀ de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$** est dépassé lors de **10 jours durant les mois de février et mars 2022**.

Rappelons que selon le Code de l'Environnement, ce seuil ne doit pas être dépassé plus de 35 jours par an. De son côté l'OMS recommande de ne pas dépasser le seuil journalier de 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ plus de 3 jours par an (cf. II3a), de janvier 2022 à mai 2022, 9 jours ont dépassé ce seuil.

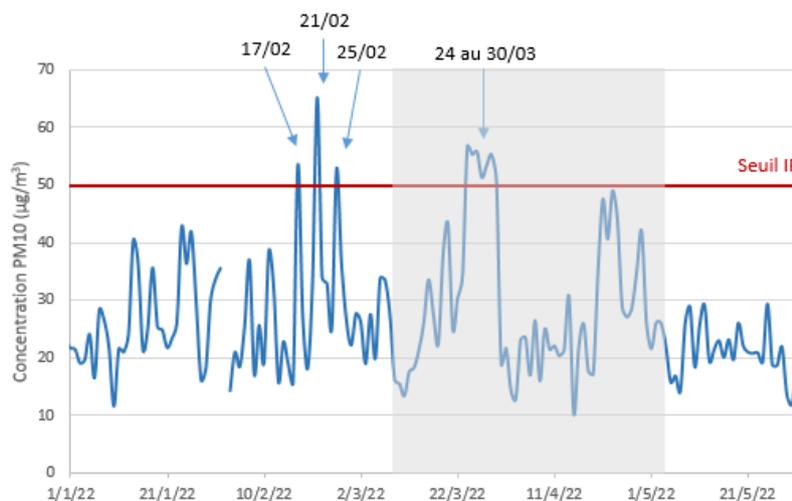


Figure 13 : Suivi des concentrations PM₁₀ journalières mesurées à Rocabey début 2022

Ces dépassements ont fait l'objet d'un déclenchement des procédures d'informations recommandation et d'alerte sur persistance pour l'Ile-et-Vilaine. Ces dépassements n'étaient pas localisés à Saint-Malo uniquement puisque des dépassements ont également été mesurés dans le Morbihan et le Finistère les 17/02 et 21/02 puis dans l'ensemble des départements bretons lors de certains jours de l'épisode de mars. Seul le dépassement du 25/02 a été constaté seulement à Saint-Malo.

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

L'épisode particulière de mars 2022 durant la série 3 sera étudié dans la suite du rapport (cf VI.).

IV3. Comparaison des mesures automatiques PM durant 6 mois

L'objectif de la comparaison des mesures PM₁₀, PM_{2,5} entre différentes stations du réseau de surveillance est de **caractériser les niveaux de PM mesurés à Rocabey par rapport à d'autres stations en Bretagne et pendant une durée plus longue que celle des prélèvements (mars-avril 2022).**

a) Analyse des données horaires PM₁₀ et PM_{2,5}

La Figure 14 ci-dessous présente les données statistiques des mesures horaires du **1^{er} décembre 2021 au 31 mai 2022** en PM₁₀ et PM_{2,5} au niveau de différents sites de dispositif de surveillance régionale :

- station périurbaine de fond Rocabey (RBY) à Saint-Malo,
- station urbaine de fond Pays-Bas (PBA) à Rennes (35),
- station urbaine de fond Balzac (BAL) à Saint-Brieuc (22),
- station rurale nationale de fond Kergoff (KER) à Merléac (22).

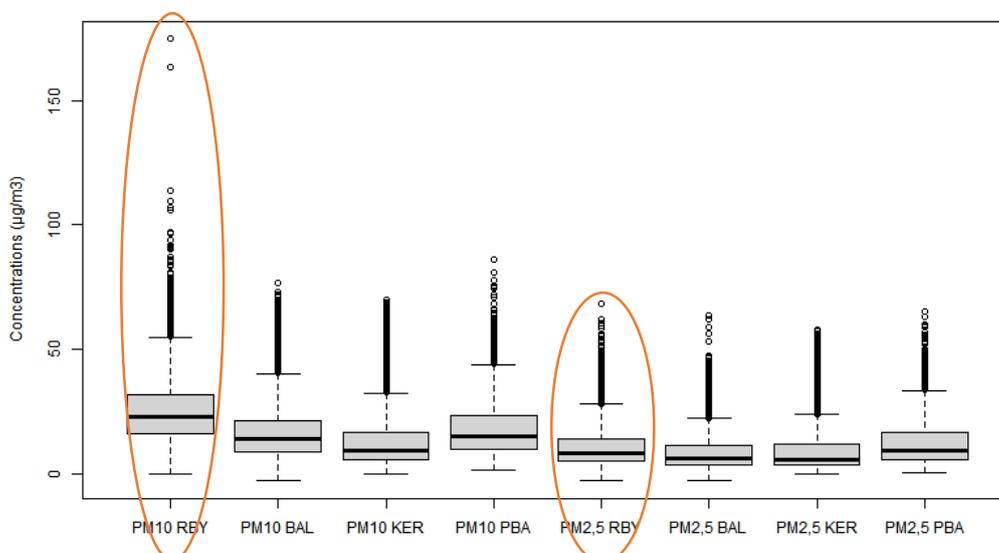
Les stations Pays-Bas et Kergoff sont équipées d'un Fidas (analyseur optique) pour la mesure des PM et les stations du littoral nord (Saint-Malo et Saint-Brieuc) sont équipées de BAM.

La **moyenne PM₁₀** du 1^{er} décembre 2021 au 31 mai 2022 de la station Rocabey à Saint-Malo est la plus élevée à savoir 26 µg/m³. Elle est respectivement 42%, 54% et 100% plus élevée que celles des stations de Pays-Bas à Rennes, de Balzac à Saint-Brieuc et de la station rurale Kergoff dans le centre Bretagne. Le Fidas ayant tendance à surestimer les concentrations en PM₁₀ par rapport au BAM¹⁷, **les écarts de mesure PM₁₀ entre Saint-Malo Rocabey et les 3 autres stations sont significatifs et non liés à la méthode de mesure.** La station urbaine de Saint-Malo se caractérise par de nombreuses valeurs horaires élevées comparées aux autres sites (de nombreux points extérieurs au boxplot). De plus, la médiane (non influencée par les valeurs élevées) est bien supérieure au niveau de la station Rocabey ce qui traduit des **niveaux de fond plus élevé en PM₁₀ à Saint Malo que dans les autres stations considérées.** La station rurale Kergoff présente le niveau de fond le plus bas des 4 stations, cette station caractérise les niveaux en PM sans influence locale.

Pour les PM_{2,5}, c'est à Rennes que la moyenne la plus élevée est observée avec 13 µg/m³ alors qu'à Saint-Malo Rocabey la moyenne est de 11 µg/m³ (-14%) et au niveau des 2 autres sites les moyennes sont similaires avec 9 µg/m³. Les observations sont identiques concernant la médiane sur les différents sites. Au regard, de l'écart d'environ 2 µg/m³ vis-à-vis des incertitudes de mesure et des différences de technique d'analyse, **la moyenne PM_{2,5} à Saint-Malo est considérée équivalente à celle mesurée à Rennes. A méthode de mesure identique, la différence des niveaux de fond à Saint-Malo et Saint-Brieuc est de +27% pour la médiane à la station Rocabey ce qui représente moins de 2 µg/m³ d'écart.** Cependant, notons que la **concentration maximale horaire** de 68 µg/m³ est mesurée au niveau de la station Rocabey à Saint-Malo.

¹⁷ Niveaux de concentrations et composition des particules PM₁₀ à Saint-Malo (juillet 2018-septembre 2019), Air Breizh, 2020

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)



01/12/21 – 31/05/22 (µg/m ³)	Rocabey (PUF)	Balzac (UF)	Kergoff (RNF)	Pays-Bas (UF)
Particules PM10				
1^{er} quartile	16,3	8,7	5,8	9,8
Médiane	22,8	13,8	9,4	15,1
3^{ème} quartile	31,8	21,4	16,5	23,5
Moyenne	26,0	16,9	13,0	18,3
Maximum	174,8	76,5	69,9	86,0
Particules PM2,5				
1^{er} quartile	5,0	8,7	3,5	5,7
Médiane	8,1	6,4	5,8	9,2
3^{ème} quartile	14,2	11,3	11,7	16,9
Moyenne	10,9	9,1	9,3	12,7
Maximum	68,4	63,4	58,1	65,0

Figure 14 : Données statistiques des données horaires PM₁₀ et PM_{2,5} du 1^{er} décembre 2021 au 31 mai 2022

b) Analyse des données journalières et des profils journaliers en PM₁₀ et PM_{2,5}

L'évolution des concentrations journalières en PM₁₀ et PM_{2,5} ainsi que les profils journaliers, mesurés à Saint-Malo Rocabey, Rennes Pays-Bas, Saint-Brieuc Balzac et Merléac Kergoff du 1^{er} décembre 2021 au 31 mai 2022, sont représentés respectivement sur la Figure 15 et la Figure 16.

Les **variations des concentrations journalières en PM suivent les mêmes tendances** au niveau des différents sites de mesure avec une augmentation des concentrations à la fin de l'hiver et au début du printemps.

Les **mesures PM₁₀ à la station de Saint-Malo sont supérieures à celles des autres stations**, ce qui confirme le constat réalisé précédemment d'un niveau de fond en PM₁₀ plus élevé à Saint-Malo Rocabey. Des dépassements du seuil information/recommandation sont constatés en février et mars 2022 et le maximum PM₁₀ journalier est observé à Rocabey le 21 février 2022 (cf IV.3). L'analyse des mesures sous la forme de **profils journaliers** montre des évolutions similaires des niveaux entre les sites urbains tout au long de la journée, avec **2 pics observés** ; un dans la matinée et un autre en soirée. La différence de niveau de fond en PM₁₀ à la station Rocabey est d'autant plus visible avec les profils journaliers. La typologie rurale de fond de la station Kergoff (pas d'influence locale) explique les niveaux en PM₁₀ plus faibles et le profil linéaire constaté.

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

Les variabilités journalières en PM_{2,5} sont similaires entre les différentes stations. Contrairement aux PM₁₀, les **moyennes journalières en PM_{2,5} à Saint-Malo sont proches de celles mesurées au niveau des 3 autres stations**. Le maximum journalier est mesuré courant mars 2022 en centre Bretagne, à la station Kergoff. Les profils journaliers des PM_{2,5} sont rapprochés par rapport à ceux des PM₁₀. Au lieu de présenter 2 pics journaliers comme pour les autres stations, la **station Rocabey se démarque avec un 3^{ème} pic journalier** en début de journée, quelques heures après minuit, s'expliquant probablement par une spécificité locale.

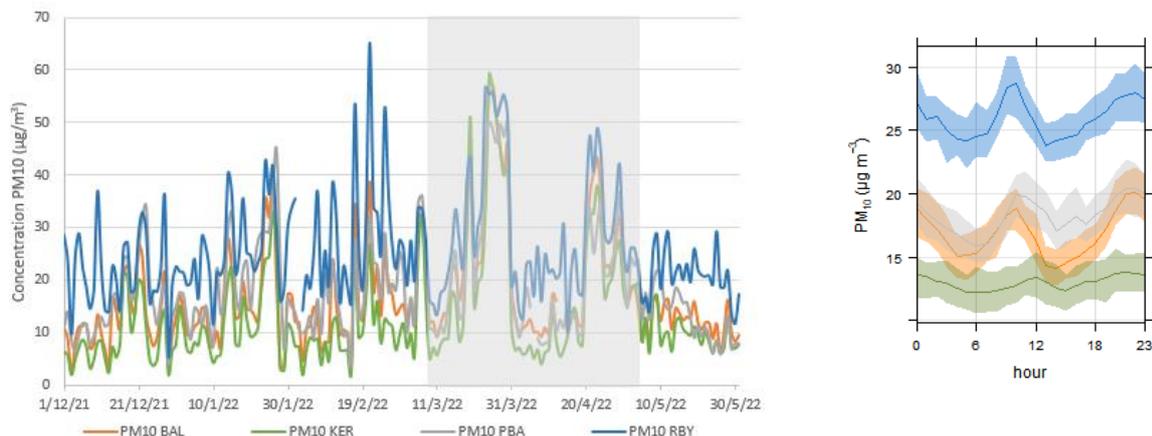


Figure 15 : Evolution des données journalières PM₁₀ de décembre 2021 à mai 2022 et profil journalier

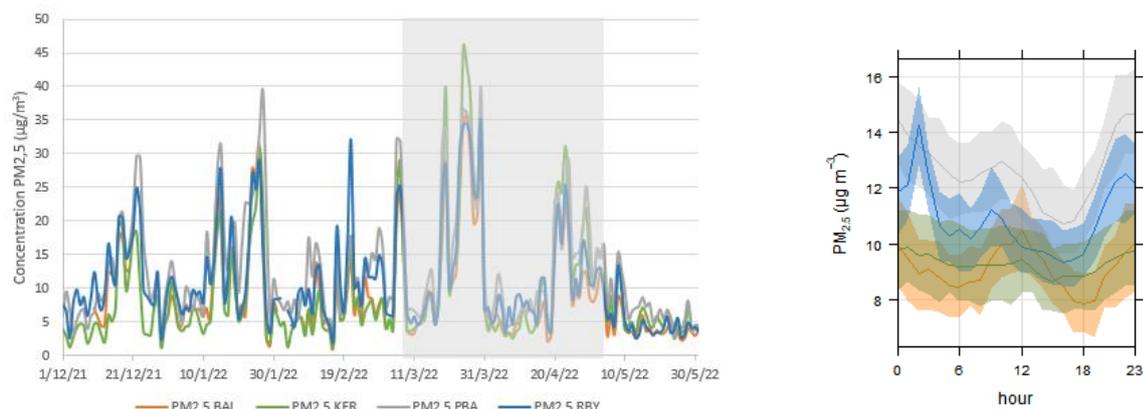


Figure 16 : Evolution des données journalières PM_{2,5} de décembre 2021 à mai 2022 et profil journalier

La comparaison de l'évolution du ratio **PM_{2,5}/PM₁₀** en moyenne journalière (Figure 17) montre des fluctuations semblables pour les 4 stations durant ces 6 mois. Les ratios à la station Pays-Bas à Rennes et à la station Kergoff sont proches (0,7 en moyenne) et supérieurs à ceux des stations Balzac (0,5) et Rocabey (0,4). La **proximité littorale** (la présence d'embruns marins) à Saint-Brieuc et Saint-Malo est une explication de cette fraction grossière (poussière dont la taille est comprise entre 2,5 et 10 µm) plus importante. La partie grossière est plus forte à Saint-Malo, en moyenne les PM_{2,5} représentent 40% des PM₁₀ (station Rocabey à 400 m de la mer).

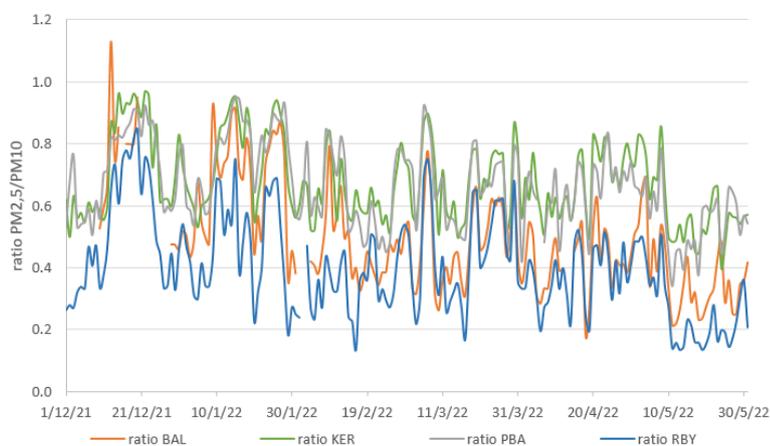


Figure 17 : Evolution des ratio journaliers PM_{2,5}/PM₁₀ de décembre 2021 à mai 2022

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

L'analyse des évolutions de PM₁₀ (décembre 2021 – mai 2022) présente des niveaux plus forts à la station Rocabey et un profil journalier comparable aux autres stations. Cette analyse est différente pour les PM_{2,5} puisque les concentrations mesurées à Saint-Malo Rocabey sont similaires à ceux des autres sites. De plus, le constat d'un 3^{ème} pic journalier traduit une probable spécificité locale à Saint-Malo. La comparaison des ratios PM_{2,5}/PM₁₀ entre les 4 stations met en évidence une proportion plus importante de la partie grossière dans les PM₁₀ à la station Rocabey. Dans la partie résultats (cf V.), seules les PM_{2,5} seront étudiées puisque la composition chimique est analysée dans la fraction PM_{2,5}.

V. RESULTATS ET INTERPRETATION DES MESURES

Au préalable, un contrôle qualité a été effectué pour vérifier la validité des mesures.

V1. Contrôle qualité des résultats

a) Taux de couverture des analyseurs

Pour assurer une bonne représentativité des mesures sur la période d'évaluation. Le taux de recouvrement doit être supérieur à 90%, conformément à l'Arrêté du 16 avril 2021¹⁸.

Les taux de recouvrement des appareils de mesure en continu (Station Rocabey) durant la campagne (09/03-04/05/2022) sont présentés dans le Tableau 6 ci-dessous :

Tableau 6 : Taux de recouvrement des appareils durant la campagne (données horaires)

	Taux de couverture
PM _{2,5}	99,6%
PM ₁₀	99,7%
NH ₃	100%

Les taux de recouvrement des appareils sont tous supérieurs à 90 %, ce qui est satisfaisant pour l'exploitation des données de mesure.

b) Les prélèvements à analyse différée

Au total, les 85 prélèvements prévus ont été réalisés.

Pour la **mesure passive des niveaux d'ammoniac**, les prélèvements suivants ont été analysés :

- 24 tubes exposés (1 prélèvement par point de mesure),
- 4 blancs terrain (1 tous les 15 jours en alternant par site).

Après analyse, 2 résultats ont été invalidés suite à des problèmes sur les tubes.

Les blancs terrain sont des cartouches soumises aux mêmes manipulations que les cartouches exposées et qui sont gardés dans un tube hermétique pendant la durée du prélèvement. Tous les blancs terrain ont présenté des résultats inférieurs à la limite de quantification (LQ= 1,22 µg).

Pour la **spéciation chimique des PM_{2,5}**, tous les prélèvements sur filtre ont été réalisés et ont fait l'objet d'une analyse complète de leur composition chimique :

- 55 filtres
- 2 blancs terrains.

c) Comparaison des mesures en continu et des mesures passives du NH₃

Les résultats obtenus par série à partir des mesures par tube passif sont comparés aux mesures en continu (par analyseur Picarro). Les données sont présentées dans la Figure 18. Lors de la série 2, l'écart le plus important est constaté entre l'analyseur en continu et la mesure passive.

¹⁸ Arrêté du 16 avril 2021 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

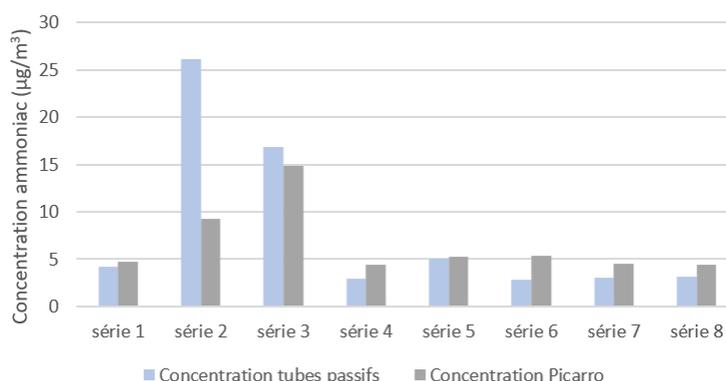


Figure 18 : Concentrations en NH₃ par mesure passive et mesure en continu à Rocabey pendant les séries

Pendant les **2 mois de prélèvement**, l'écart entre les moyennes mesurées, au niveau de la station Rocabey, par analyseur continu (6,6 µg/m³) et par tube passif (8,0 µg/m³) est en moyenne de + 22%.

d) Bilan de masse pour la spéciation des PM_{2,5}

Comme précisé précédemment (cf., II1a), la composition des particules varie dans l'espace et dans le temps, il existe tout de même des composés dits « majoritaires » ; les **particules carbonées**, les **espèces inorganiques secondaires**, les **sels de mer** et les **poussières minérales**. Ces composés majoritaires peuvent être reliés à des familles de sources et permettent d'estimer l'impact de ces sources sur la masse totale des particules. Certaines de ces espèces sont directement mesurées par analyse chimique (EC, NO₃⁻...) et d'autres (dust ou poussières crustales, sels marins...) nécessitent d'être estimées à partir de facteurs de conversion¹⁹ issus de la littérature.

Un exercice de **fermeture chimique** peut être réalisé. Cela consiste à comparer la somme des concentrations massiques de chaque composante majeure mesurée (« PM_{2,5} reconstituées ») à la concentration totale PM_{2,5} mesurée par l'analyseur en continu (BAM).

$$[\text{PM}_{2,5} \text{ reconstituées}] = [\text{EC}] + [\text{OM}] + [\text{nssSO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{NH}_4^+] + [\text{sels marins}] + [\text{dust}] \quad (1)$$

Avec

$$[\text{OM}] = 1,75 \times [\text{OC}]$$

$$[\text{nssSO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - 0,251 \times [\text{Na}^+]$$

$$[\text{dust}] = ([\text{Ca}^{2+}] - 0,039 \times [\text{Na}^+]) \times 8$$

$$[\text{sels marins}] = 3 \times [\text{Na}^+]$$

V2. Résultats des mesures de la composition chimique des PM_{2,5}

a) Mesure des PM_{2,5} à Saint-Malo pendant les prélèvements

La Figure 19 présente l'**évolution des moyennes journalières en PM_{2,5}** mesurées à la station Rocabey pendant la campagne ainsi que le cumul de précipitations journalières (station Météo France). Faute

¹⁹ [Fiche MERA](#), Evolution sur le long terme de la composition chimique des PM_{2,5}, LCSQA, 2020

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

de réglementation nationale, les concentrations sont comparées à titre indicatif à la moyenne journalière PM_{2,5} recommandée par l'OMS (2021).

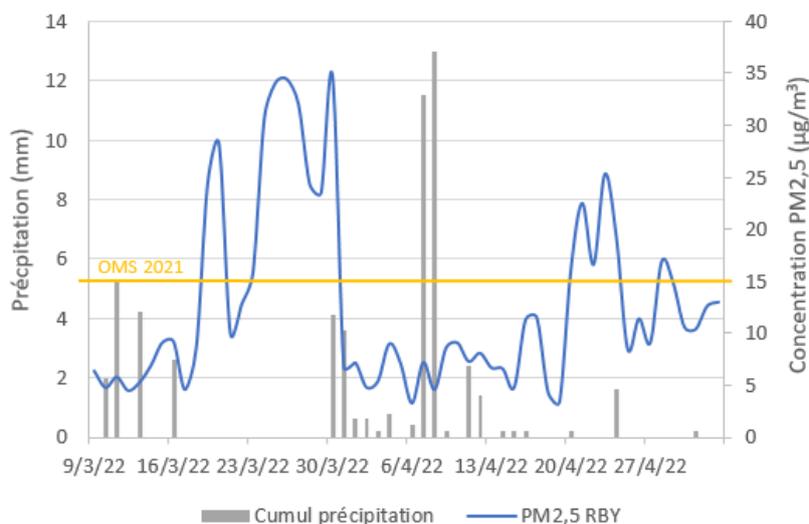


Figure 19: Concentrations journalières en PM_{2,5} et cumul des précipitations pendant la campagne

De **fortes variations journalières de PM_{2,5}** (de 3 µg/m³ à 35 µg/m³) sont constatées durant les 2 mois de printemps. La **période sèche de 14 jours** présente du 17 au 30 mars 2022, correspond également aux **niveaux les plus forts mesurés**. La concentration journalière maximale en PM_{2,5} (35 µg/m³) est mesurée durant l'épisode particulier (24 au 30/03/2022). Les niveaux de PM_{2,5} baissent à partir du 31 mars 2022 en lien avec l'arrivée de la pluie. Les précipitations ont pour conséquence de lessiver l'atmosphère ; la pluie est un paramètre influençant les concentrations en PM à la baisse.

La valeur journalière recommandée par l'OMS (2021) de 15 µg/m³ est dépassée durant 16 jours au niveau de la station Rocabey pendant la campagne.

L'évolution du ratio PM_{2,5}/PM₁₀ en moyenne journalière est présentée sur la Figure 20. Ce ratio est variable au cours de la campagne allant de 0,2 à 0,7, ce qui signifie que les particules plus fines (<2,5 µm) peuvent représenter de 20 à 70% des PM₁₀. C'est en mars que le ratio est le plus élevé notamment durant l'épisode de pollution.

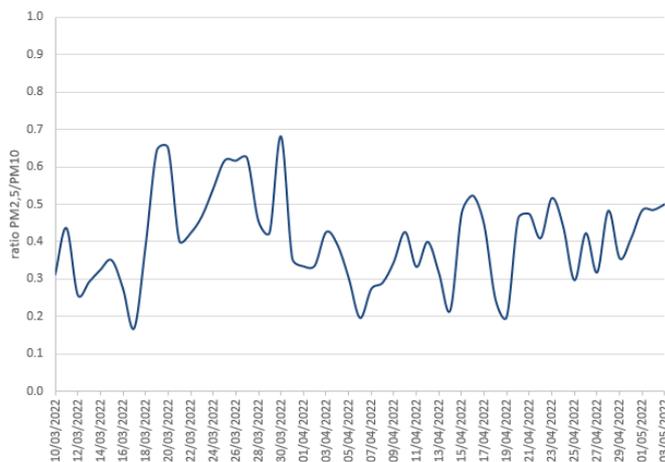


Figure 20 : Evolution du ratio PM_{2,5}/PM₁₀ à la station Rocabey durant la campagne

L'influence des concentrations en PM_{2,5} en fonction des vents est analysée à partir de rose de pollution. Celle présentée en Figure 21 est réalisée (via openair) selon l'approche Non-parametric Wind

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

Regression (NWR) développée par Henry et al. (2009). Cette méthodologie permet de visualiser les concentrations non pas par occurrence mais par vitesse de vent en m/s (cercles). L'échelle de couleur permet de différencier les concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) lissées en fonction de la vitesse et de la direction du vent.

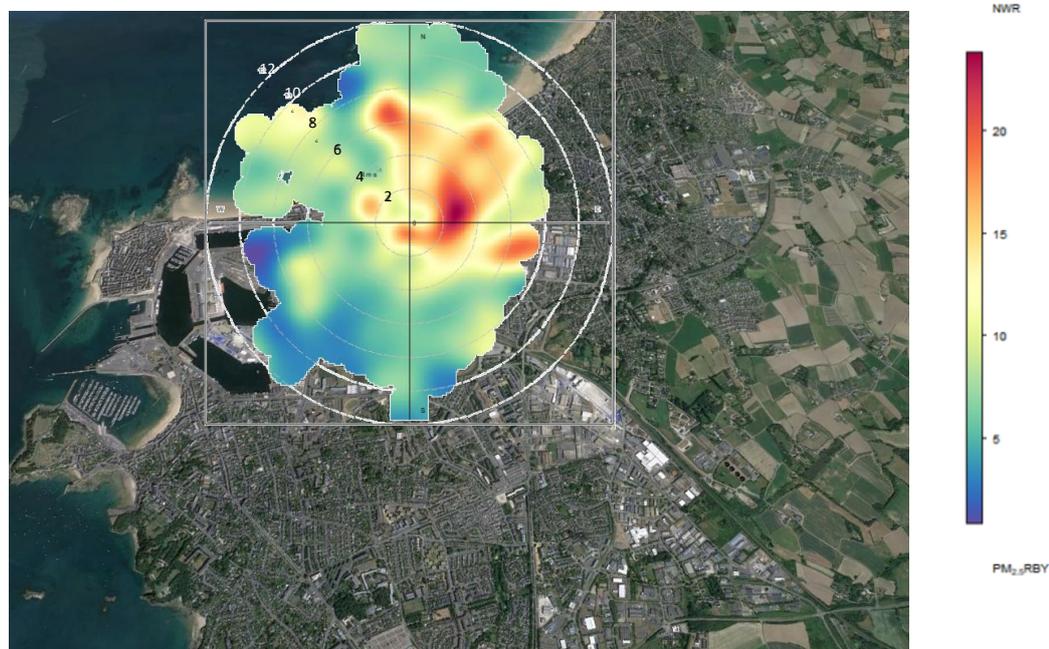


Figure 21 Rose de pollution PM_{2,5} à Saint-Malo Rocabey du 10/03 au 03/05/2022

Durant la campagne, les vents porteurs de PM_{2,5} sont observés en **provenance d'un large quart Nord-Est**. Les concentrations les plus fortes sont observées par vents supérieurs à 2 m/s. issus du **Nord-Nord-Est**. Notons une influence des vents forts (>6m/s) en provenance du Nord et des vents de Nord-Ouest. Ceci indique que des **sources locales et des sources lointaines sont toutes responsables des augmentation de concentrations** observées.

b) Validation préalable des données d'analyse chimique

Les étapes de validation des résultats d'analyse sont présentées en annexe 3.

La Figure 22 montre la comparaison des PM_{2,5} reconstituées par l'équation (1) à celles mesurées en continu par l'analyseur pendant les prélèvements. La différence correspond alors à la partie des particules « **non déterminées** » (nd). Cette **part non déterminée « moyenne »** (estimée par le coefficient directeur de la régression linéaire affine entre les PM_{2,5} mesurées et les PM_{2,5} reconstituées) est de **20 %**. La **corrélation entre les PM_{2,5} mesurées et les PM_{2,5} reconstituées est bonne** ($R^2=0,95$).

Cette différence entre la masse reconstituée (par bilan de masse) et la masse mesurée (par analyseur) peut-être liée :

- aux incertitudes de mesure par analyseur, de technique de prélèvement et d'analyse,
- aux hypothèses d'estimation des concentrations de certaines espèces majeures via l'utilisation de facteurs issus de la littérature,
- à la quantité d'eau contenue dans les PM_{2,5}, non prise en compte dans l'analyse chimique,

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

- aux composés semi-volatils qui sont mesurés par les analyseurs automatiques mais qui ne sont plus présents lors de l'analyse en laboratoire (ex : une partie du nitrate d'ammonium).

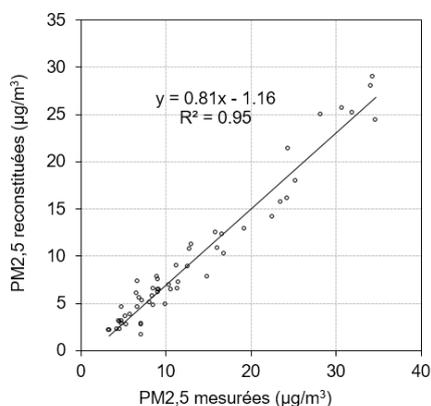


Figure 22 : Corrélation des concentrations massiques en PM_{2,5} reconstituées par bouclage chimique et des PM_{2,5} mesurées par BAM

c) Composition moyenne des PM_{2,5}

La composition chimique moyenne des PM_{2,5} à Saint-Malo pour la période du 10 mars au 3 mai 2022 est présentée dans la Figure 23. Les espèces prises en compte pour le calcul de la composition chimique sont celles de l'équation (1).

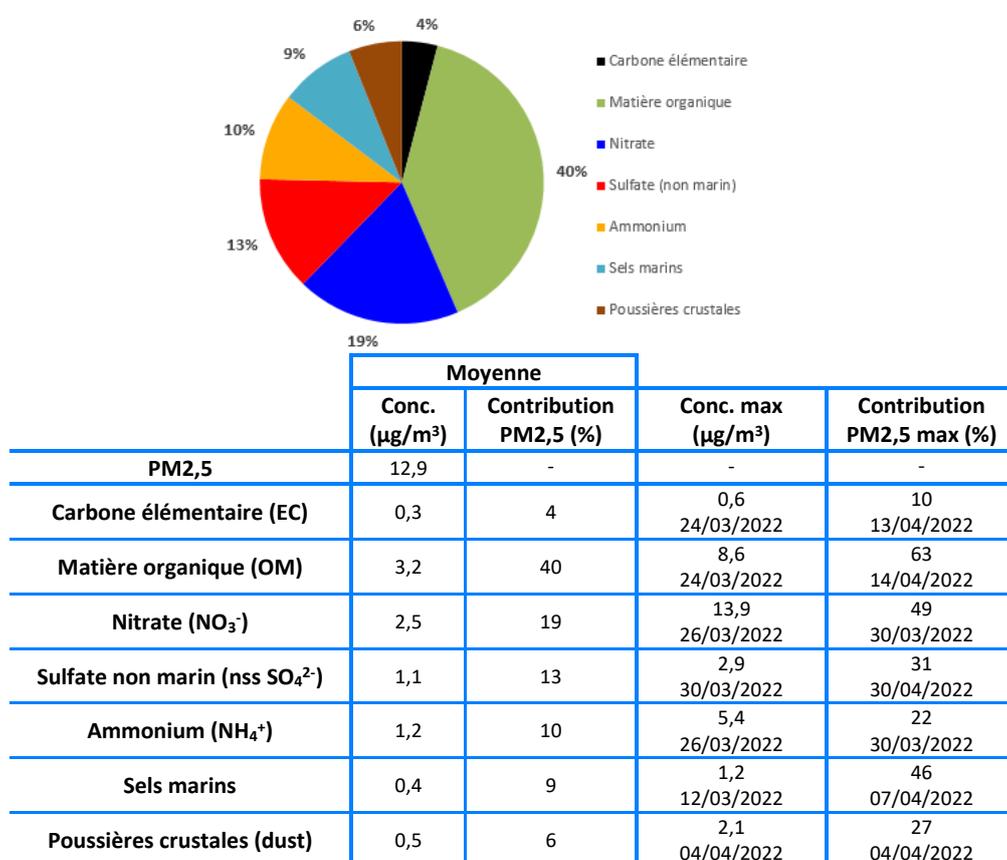


Figure 23 : Moyenne de la composition des PM_{2,5} à la station Rocabey du 10 mars au 3 mai 2022

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

La **matière carbonée (EC+OM)** contribue à hauteur de 44% de la composition des PM_{2,5} dont 40% de matière organique (OM) et 4% de carbone élémentaire. L'influence des émissions des processus de combustion (ex : du chauffage résidentiel, des transports routier et maritime) est ainsi mise en avant.

Les **ions inorganiques secondaires (NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻)** représentent en moyenne 42% des PM_{2,5}. Ils sont dominés par les ions nitrates (19%) puis les ions sulfates non marins (13%). Le nitrate et le sulfate sont majoritairement associés à l'ammonium qui contribue à 10% de la spéciation des PM_{2,5}.

Les **sels marins et les poussières minérales (dust)** contribuent respectivement en moyenne à 9 et 6%. Ces 2 composantes sont majoritairement présentes dans le mode grossier des particules (comprises entre 2,5 et 10 µm). En effet, les sels marins ont une contribution plus forte dans les PM₁₀.

Les composés mesurés les plus importants sont la matière organique et le nitrate.

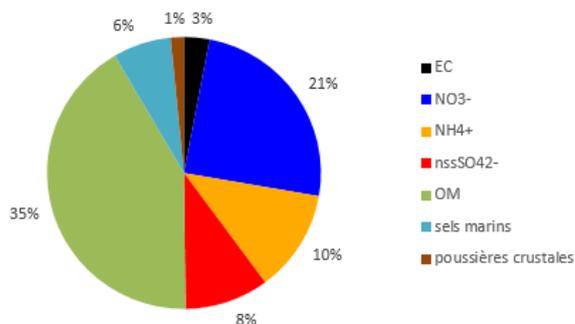
d) Comparaison avec les mesures de spéciation PM_{2,5} à la station Kergoff

Dans le cadre du dispositif MERA, des **mesures de spéciation des PM_{2,5} sont réalisées, à la station rurale nationale Kergoff** en centre Bretagne (22), tous les 6 jours selon un calendrier national. Ainsi, ce sont **6 prélèvements communs qui ont pu être comparés** (14/03, 20/03, 01/04, 13/04, 25/04, 01/05). La Figure 24 présente la moyenne des compositions chimiques des 6 prélèvements PM_{2,5} communs sur les stations Kergoff (22) et Rocabey (35). Durant ces 6 jours, la composition moyenne à Rocabey est comparable à celle de la campagne.

Les concentrations massiques moyennes en PM_{2,5} (obtenues avec des analyseurs différents) sont proches à la station Rocabey (11,3 µg/m³) et à la station Kergoff (10,1 µg/m³) avec un écart +12% à Saint-Malo.

Des **compositions chimiques des PM_{2,5} similaires sont observées**, pouvant indiquer une cohérence régionale des sources et/ou processus influençant les concentrations massiques en PM_{2,5}. La **proximité littorale** de Saint-Malo explique la contribution légèrement plus forte pour les sels marins à la station Rocabey (10% contre 6% à Kergoff). La typologie de la station Rocabey (péri-urbaine de fond) justifie les **contributions plus importantes en matière organique et carbone élémentaire** par la présence de sources de combustion (chauffage résidentiel, trafic routier...) dans la ville. De même, le sulfate non marin est d'origine variée (issu de sources anthropiques comme la combustion de carburant, de la dégradation du DMS émis par le phytoplancton) et sa contribution est donc plus élevée dans la masse des PM_{2,5} à Saint-Malo.

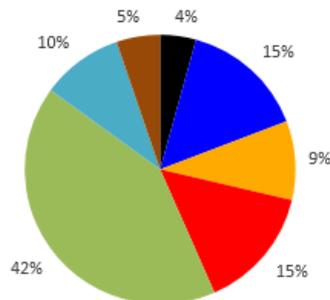
Composantes majeures des PM_{2,5} à Kergoff



Moyenne PM_{2,5} mesurées : 10,1 µg/m³

Moyenne de la part non déterminée des PM_{2,5} par analyse chimique : 16%

Composantes majeures des PM_{2,5} à Rocabey



Moyenne PM_{2,5} mesurées : 11,3 µg/m³

Moyenne de la part non déterminée des PM_{2,5} par analyse chimique : 32%

Figure 24 : Comparaison des composantes majeures des PM_{2,5} à Saint-Malo (35) et Merléac (22)

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

e) Suivi temporel de la spéciation des PM_{2,5}

La composition chimique des PM_{2,5} durant les 2 mois de prélèvement est variable en termes de concentration mais aussi en ce qui concerne la contribution en pourcentage de chaque composé dans la masse des PM_{2,5} (Figure 25). Au fil de la campagne, la **matière organique est le composé majeur**. Les augmentations des concentrations en PM s'accompagnent d'une proportion relative en composés inorganiques secondaires plus importante (notamment l'ammonium et le nitrate). La contribution des espèces inorganiques primaires (sels marins et poussières crustales) est faible. La part des poussières minérales est plus forte début avril lorsque les concentrations en PM_{2,5} sont faibles.

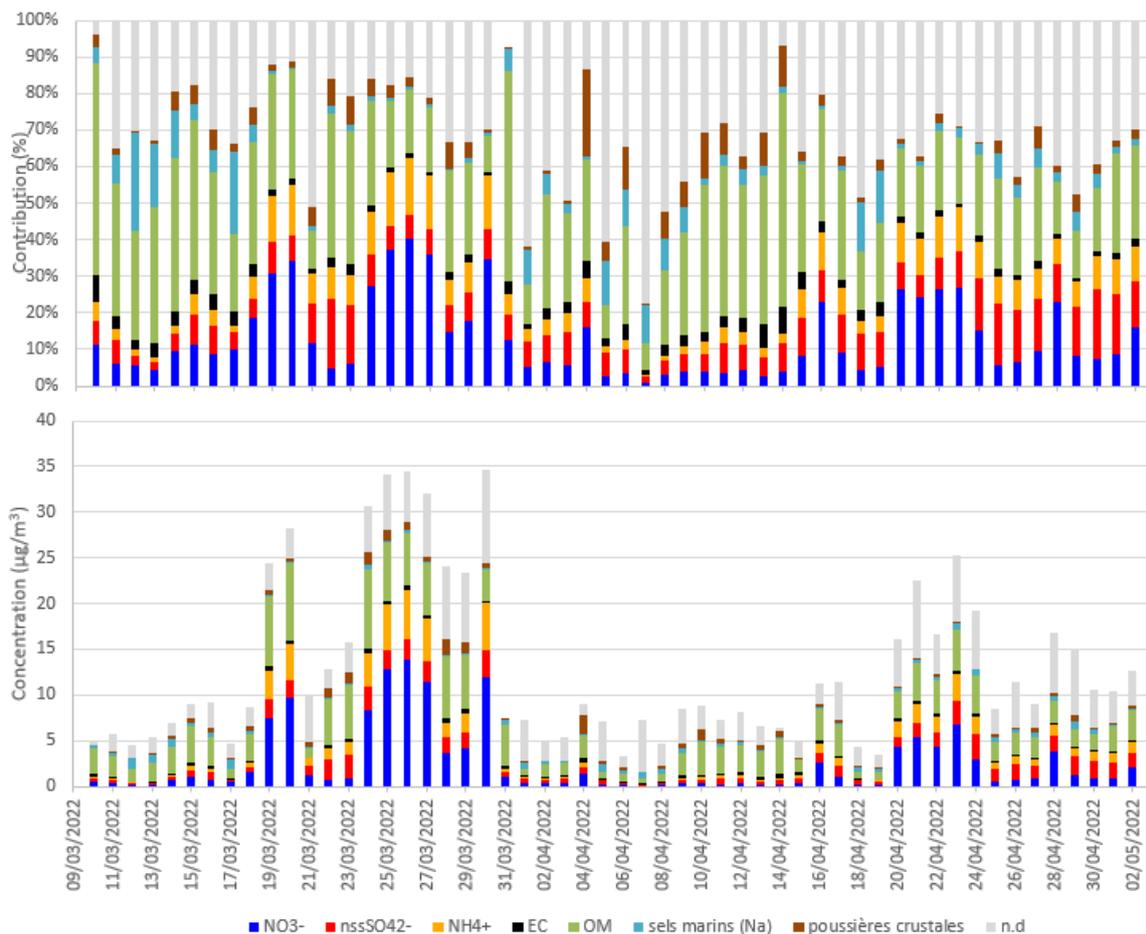


Figure 25 : Evolution journalière de la composition chimique des particules PM_{2,5}

f) Espèces carbonées

Les **particules carbonées** représentent une **part importante des PM_{2,5} (44% en moyenne)**. Le carbone organique (OC) est la fraction regroupant tous les composés organiques fonctionnalisés. Le carbone élémentaire est constitué quasi-exclusivement d'atomes de carbone, il est émis directement dans l'atmosphère par les processus de combustion. Les concentrations des deux fractions EC et OC présentent des évolutions journalières similaires (Figure 26). Les concentrations maximales d'EC et d'OC sont atteintes courant mars, notamment durant l'épisode de pollution particulaire. La baisse des concentrations est constatée à partir du 31 mars et la reprise des précipitations (cf. V2.a).

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

De plus, le ratio OC/EC peut être un indicateur de l'origine des particules atmosphériques²⁰. La combustion de bois émet en grande proportion de l'OC alors que les émissions véhiculaires émettent majoritairement de l'EC. Un ratio OC/EC faible indique que le site de mesure est proche des sources d'émissions qui influence les PM et vice-versa. Il est généralement inférieur à 2 pour les sites influencés par le trafic. Il varie de 2 à 9 pour les sites urbains de fond et il augmente avec la diminution des émissions anthropiques par rapport aux émissions biogéniques (jusqu'à 10 en site rural).

A la station Rocabey, le ratio OC/EC varie de 2,5 à 11,2 pendant la campagne. Le ratio moyen est de 6,3, ce qui est cohérent avec la typologie du site de prélèvement.

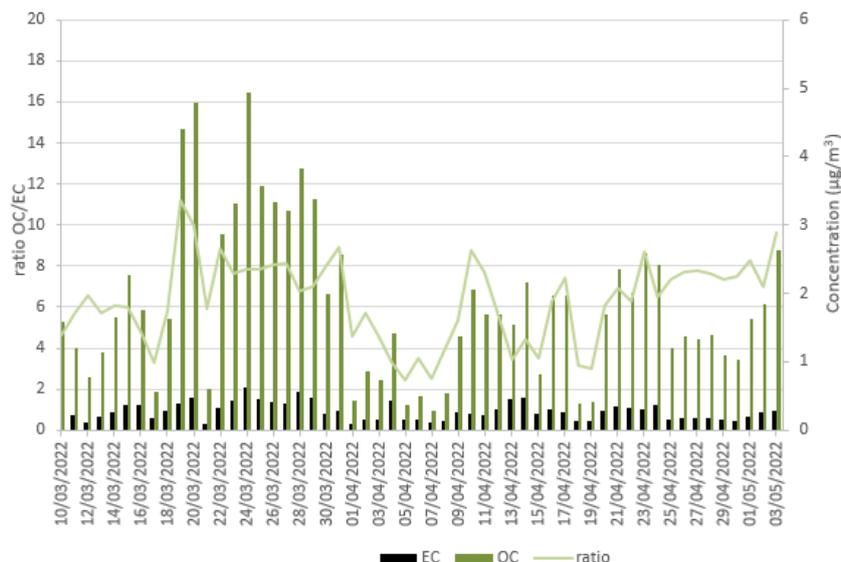


Figure 26 : Concentrations en OC et EC dans les PM_{2,5} et ratio OC/EC

Notons que l'évolution des concentrations en carbone élémentaire à Saint-Malo est similaire à la station Pays-Bas à Rennes (EC estimé à partir des mesures de l'AE33).

Certains **composés organiques sont considérés comme des marqueurs spécifiques de sources de PM**, leur spéciation chimique permet de mieux caractériser les sources d'émissions.

La Figure 27 présente les contributions relatives moyennes des sucres et polyols analysés à savoir l'acide méthylsulfonique (MSA), l'oxalate, le lévoglucosan, 2 polysaccharides (mannosan et galactosan), 2 polyols (arabitol et manitol) et 2 monosaccharides (mannose et glucose). Les contributions de chaque espèce sont calculées comme le rapport entre la concentration massique moyenne de l'espèce sur le total de concentration massique des 9 espèces.

Ces **9 espèces analysées** dans les prélèvements représentent en moyenne **10% de la masse de la matière organique** estimée dans la composition chimique des PM_{2,5}. Ce premier constat traduit la complexité de la matière organique et de la multitude d'espèces chimiques dont le nombre et les concentrations individuelles sont impossibles à quantifier dans leur totalité.

Parmi les espèces identifiées : le **lévoglucosan (34%)**, l'**oxalate (32%)** et le **MSA (27%)** sont les **3 espèces majoritaires**.

²⁰ Caractérisation des particules PM₁₀ dans la région Hauts-de-France, Atmo Hauts-de-France, 2021

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

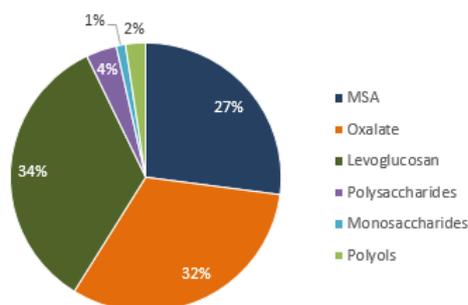


Figure 27 : Contributions relatives moyennes des 9 espèces organiques analysées

➤ Lévo-glucosan : marqueur de la combustion de biomasse

Le lévoglucosan est spécifique de la combustion de cellulose. Il est communément considéré comme un bon traceur de la combustion du bois, notamment le chauffage en hiver ou encore le brûlage de déchets verts ou l'éco-buage dans l'agriculture. Pendant les 2 mois de la campagne, les résultats d'analyse montrent que les concentrations sont plus élevées lorsque les températures diminuent (Figure 28) et qu'à partir de mi-avril les niveaux restent faibles (augmentation des températures). La période de la campagne n'est pas favorable à la détection des plus fortes concentrations.

La concentration moyenne pendant cette campagne printanière est de 99 ng/m³. Le niveau maximal (481 ng/m³) est relevé le 20 mars 2022 par vent de Sud-Est.

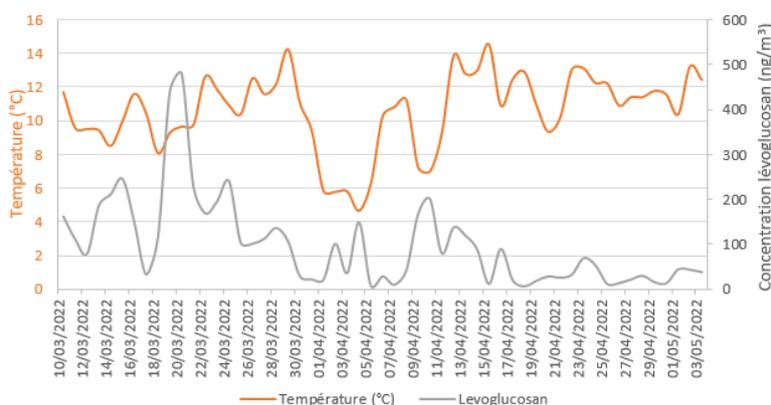


Figure 28 : Evolution des concentrations journalières en Lévo-glucosan dans les PM_{2,5} et de la température

➤ Oxalate

L'oxalate peut être émis comme polluant primaire lors de combustion et peut être formé suite à des réactions photochimiques dans l'atmosphère. Il est considéré comme un produit de fin de chaîne d'oxydation des espèces organiques particulières²¹. Sa présence est un témoin du vieillissement de la matière organique et donc un indice de l'importance du processus de transport de la masse d'air à grande échelle par rapport aux émissions locales.

Durant la campagne les concentrations les plus fortes sont mesurées courant mars, durant l'épisode de pollution ce qui traduit d'un import probable de particules à cette période.

²¹ Caractérisation chimique des particules en trois sites de Midi-Pyrénées, ORAMIP, 2013-2014

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

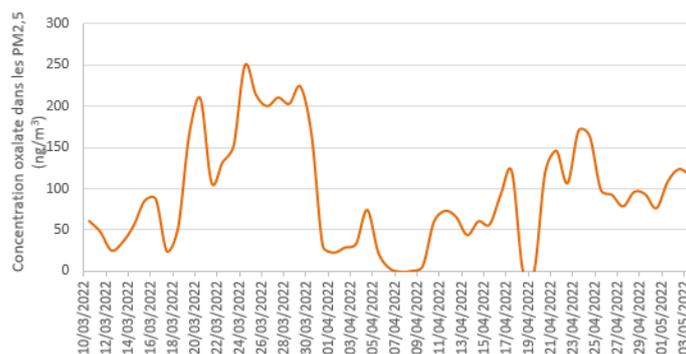


Figure 29 : Evolution des concentrations journalières en oxalate dans les PM_{2,5}

➤ Polyols : marqueurs des émissions biogéniques primaires

Les polyols (arabitol et manitol) sont considérés comme des traceurs des sources biogéniques primaires terrestres. Ils sont émis notamment par les spores fongiques, les grains de pollen et débris de plantes. De par ces sources d'émissions, les concentrations les plus élevées sont observées lors de périodes d'ensoleillement intense et des températures fortes ; par exemple l'été ou l'automne²².

Les prélèvements réalisés à Saint-Malo révèlent une faible activité biogénique durant la campagne ; la moyenne est de 7 ng/m³. La concentration maximale (38 ng/m³) a été observée le 19/03/22 par vent d'Est.

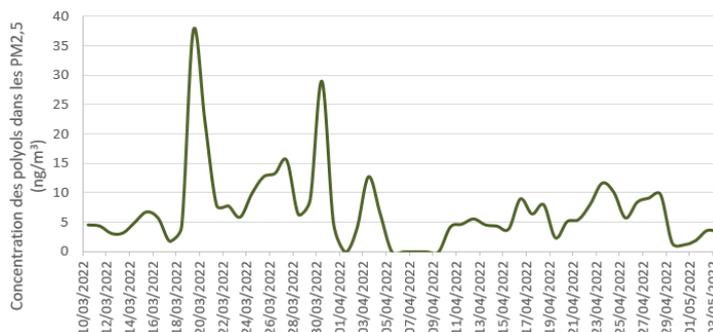


Figure 30: Evolution des concentrations journalières en polyols dans les PM_{2,5}

➤ MSA : marqueur des émissions biogéniques marines secondaires

L'acide méthylsulfonique (MSA) est produit par l'oxydation du diméthylsulfure (DMS) généralement émis par le phytoplancton marin. Il est considéré comme un traceur secondaire des émissions biogéniques marines de composés soufrés naturels.

La concentration moyenne relevée pendant la période est de 79 ng/m³ avec un maximum de 355 ng/m³ le 29 avril 2022 par vent de Nord-Est. A partir de mi-avril, une augmentation des concentrations est constatée. En effet, le MSA présente une variation saisonnière marquée avec des concentrations maximales observées en été principalement liées à l'ensoleillement, aux températures élevées en lien avec l'activité du phytoplancton.

²² Variations spatio-temporelles des espèces chimiques majeures et de composés traces des PM₁₀ en France métropolitaine, LCSQA, 2017

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

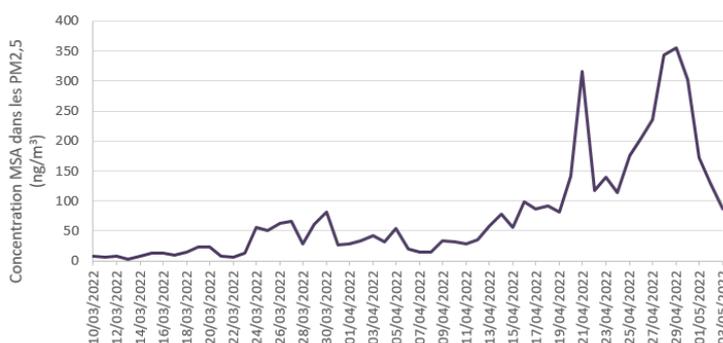


Figure 31: Evolution des concentrations des concentrations journalières en MSA dans les PM_{2,5}

L'analyse de certains marqueurs organiques met en avant que :

- L'influence de la combustion n'est pas conséquente durant la campagne (peu de chauffage à cette période),
- Les émissions biogéniques marines liées à l'activités du phytoplancton sont plus fortes à partir d'avril,
- Les émissions biogéniques primaires sont faibles à cette période.

g) Espèces inorganiques secondaires majeures

Au sein des PM_{2,5}, les **3 espèces inorganiques secondaires** majeures sont le **sulfate**, le **nitrate** et l'**ammonium**. Le nitrate et le sulfate sont majoritairement associés à l'ammonium respectivement sous la forme de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium. Ils sont issus de mécanisme de formation secondaire impliquant les produits d'oxydation des précurseurs gazeux (NO_x et SO₂) avec l'ammoniac (NH₃).

Parmi les 3 composés (Tableau 7), le nitrate présente les concentrations les plus variables avec une moyenne de 2,5 µg/m³ et une médiane de 0,9 µg/m³. Les concentrations en sulfate sont celles qui fluctuent le moins durant la campagne (max de 2,9 et min de 1 µg/m³). Les niveaux en ammonium varient eux de 0 à 5,4 µg/m³.

Tableau 7: Statistiques des concentrations moyennes (µg/m³) en espèces inorganiques majeures

	Moyenne	Max	Min	Médiane
Nitrate (NO₃⁻)	2,5	13,9	0,1	0,9
Sulfate non marin (nss SO₄²⁻)	1,1	2,9	1,0	1,0
Ammonium (NH₄⁺)	1,2	5,4	0,0	0,7

L'évolution des concentrations de ces composés durant la campagne est similaire. Plusieurs jours présentent des augmentations des contributions plus importantes dans la composition des PM_{2,5}. Cela est notamment observé mi-mars, fin mars (pendant l'épisode de pollution particulaire) et mi-avril. Ces périodes coïncident avec l'augmentation des concentrations en PM.

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

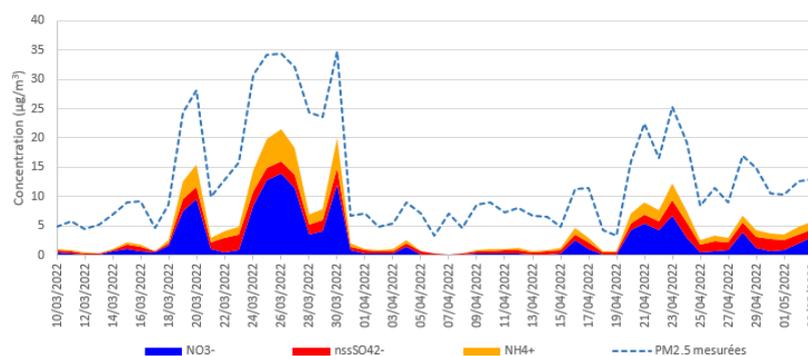


Figure 32 : Evolution des concentrations journalières en nitrates, ammonium, sulfates et PM_{2,5}

Le **nitrate d'ammonium** est une **espèce semi-volatile** en équilibre entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Sa répartition entre ces 2 phases est fonction de la température et de l'hygrométrie ambiante. Sa formation dépend également des concentrations de ces précurseurs gazeux (NO_x et NH₃). La concentration en nitrate est donc fonction des conditions météorologiques et des émissions. La période de l'étude (fin d'hiver - début de printemps) est favorable à des concentrations plus élevées en lien avec la survenue d'épisode anticyclonique couplée à des épandages agricoles (NH₃) associés aux émissions de NO_x.

Le **sulfate d'ammonium** n'est pas un composé semi-volatile, il est donc **plus stable en phase particulaire**. Le sulfate présente également des variations saisonnières, les concentrations maximales sont observées lorsque l'ensoleillement est fort ; favorisant ainsi l'oxydation photochimique du SO₂.

Les concentrations des **oxydes d'azote** et de l'**ammoniac, gaz précurseurs** jouant un rôle dans la **formation de certaines particules secondaires** (nitrate d'ammonium), sont mesurées au niveau de la station Rocabey. Leur évolution en fonction des concentrations en PM_{2,5} sont présentées dans la Figure 33. Il est difficile de définir une tendance entre les évolutions des concentrations des précurseurs et des PM_{2,5}. Quelques pics ponctuels sont communs aux NO_x, à NH₃ et PM_{2,5} traduisant des conditions météorologiques favorables à l'accumulation de polluants

Le 1^{er} jour de l'épisode de pollution aux PM_{2,5}, le 24 mars, les niveaux en précurseurs gazeux (NO_x et NH₃) sont au maximum, puis diminuent lorsque les PM_{2,5} sont les plus fortes. Le 29 mars, les concentrations en PM_{2,5} diminuent et cela coïncide avec une augmentation des concentrations en gaz.

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

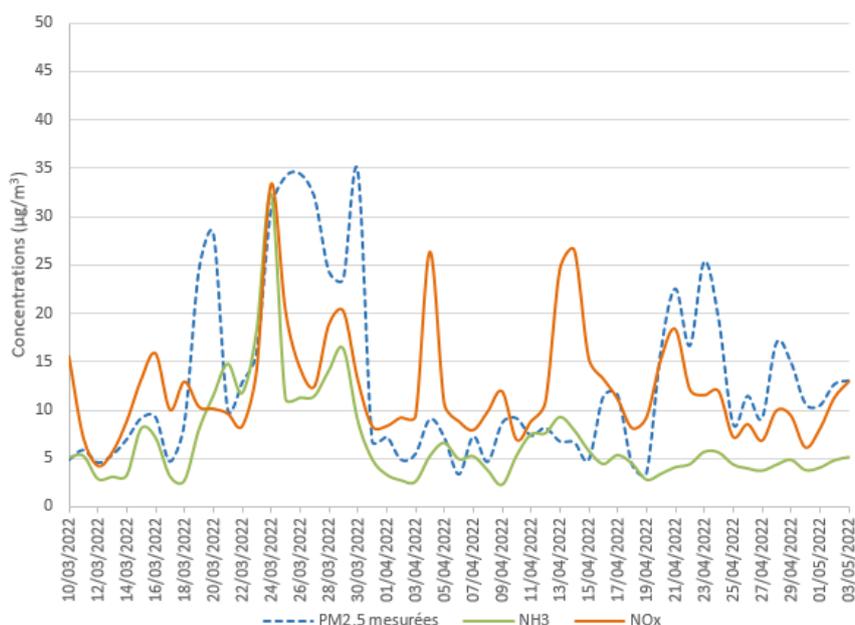


Figure 33 : Evolution des concentrations moyennes journalières en PM_{2,5}, NO_x et NH₃ à Rocabey pendant la campagne

La matière organique, émise directement dans l'atmosphère (sources anthropiques ou naturelles) et issue de mécanismes de transformations secondaires impliquant les COV, est le composé dominant (40%) dans la composition chimique des PM_{2,5} à Saint-Malo. L'OM est constituée d'une multitude de composés dont certains ont été analysés car considérés comme marqueurs organiques de sources de PM (combustion, activités biogéniques). Les PM_{2,5} sont composés à hauteur de 42% d'espèces inorganiques secondaires constituées principalement de nitrate et de sulfate. Ces anions sont principalement associés à l'ammonium en fonction des conditions météorologiques. Les concentrations et contributions des différents composés évoluent durant la campagne. L'augmentation des concentrations de ces espèces inorganiques (ex : nitrate d'ammonium) correspond à l'augmentation des PM_{2,5}. Aucune tendance entre les évolutions des concentrations en précurseurs gazeux et des niveaux de PM_{2,5} n'a pu être mise en avant.

h) Analyse par influence

Afin d'identifier d'éventuelles influences dans la composition chimique des PM_{2,5}, les données traitées ci-dessous (Tableau 8), moyennent les contributions journalières des différentes espèces majeures des PM_{2,5} en fonction des secteurs d'influence des roses de pollution journalières en PM_{2,5}. La limite de cette analyse repose sur le fait que tous les prélèvements ne peuvent pas être classés car certains jours présentent des roses de pollution plus complexes (différentes influences). Au total, ce sont 43 jours (sur les 55 jours de prélèvements) qui ont pu être classés selon 5 secteurs d'influence et les roses de pollution PM_{2,5} des jours regroupés par secteur ont été réalisées selon la méthode NWR.

Lorsque les PM_{2,5} sont majoritairement portées par un vent de **secteur Nord-Est** (secteur dominant durant la campagne), la matière organique a une contribution, à hauteur de 34%, plus faible que la moyenne et la contribution des espèces inorganiques secondaires est forte (54%). Ainsi, **l'influence d'activités anthropiques** (agriculture, transports...), locales ou non, responsables d'émissions de gaz précurseurs (NO_x, NH₃...) est notable. En effet, la rose de pollution met en avant une influence par vents faibles (de 3 m/s à 7 m/s) de Nord-Est. La stabilité du sulfate d'ammonium en phase particulaire

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

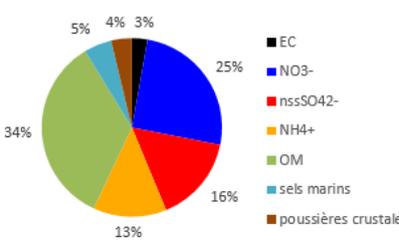
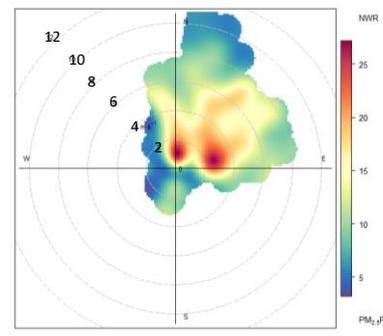
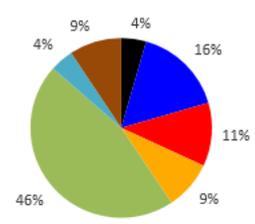
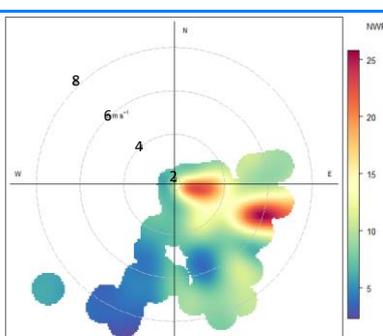
est favorable au transport sur de longues distances et la contribution du sulfate (16%) est plus forte sous cette influence NE. De plus, les conditions météorologiques en avril (65% des jours influencé par ce secteur NE) sont propices à l'oxydation du SO₂. Ainsi des imports d'aérosols inorganiques secondaires issues de régions voisines telles que la Normandie, les Hauts-de-France ou encore le nord de l'Europe s'ajoutent aux PM_{2,5} émises et formées localement. Notons que cette influence liée au transport de masses d'air en provenance du Nord-Est chargées en PM est fortement présente durant l'épisode de pollution particulaire de mars (cf VI.). A cette influence de Nord-Est, s'ajoute également une influence plus locale de Nord avec des vitesses de vents inférieures à 2 m/s.

Les vents de **Sud-Est**, sont porteurs de PM_{2,5} ayant une contribution en particules carbonées plus forte (50% pour OM+EC). De même, la part des poussières minérales (9%) est significative. La rose de pollution présente des fortes concentrations en PM_{2,5} par vents faibles (<4 m/s) et par vents forts (6 m/s) en provenance du Sud-Est. Cela suggère ainsi **l'influence des activités anthropiques** (ex : processus de combustion) locale et régionale et aussi **naturelles** (ex : remise en suspension de poussières crustales).

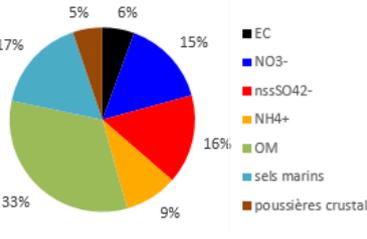
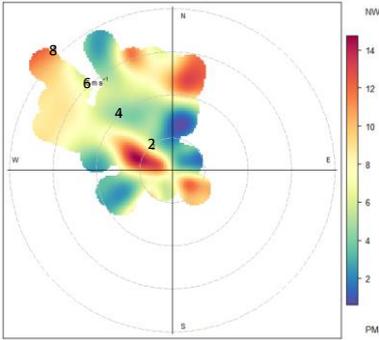
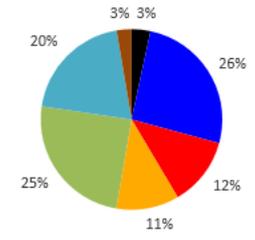
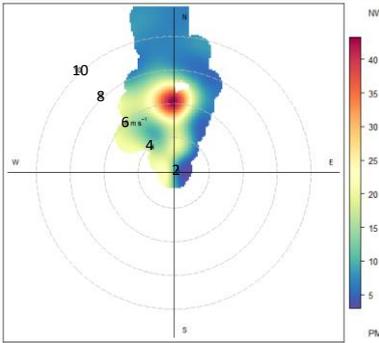
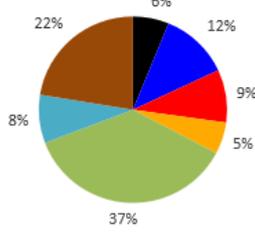
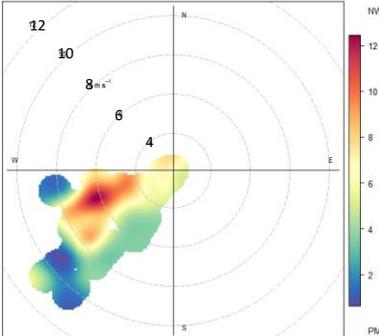
Sans surprise, **l'influence maritime** est constatée lorsque les PM_{2,5} sont issues des secteurs **Nord et Nord-Ouest** (contribution en sels marins respective de 20 et 17%) en direction de la mer. L'influence des embruns marins est fortement marquée par vents forts (6 m/s) en provenance du Nord.

Seulement 2 jours du mois d'avril ont été classés dans le secteur **Sud-Ouest** (contrairement à la normale de rose des vents, l'occurrence des vents de SO a été faible durant la campagne). La composition se distingue par une part importante de poussières minérales qui peut s'expliquer par les éventuelles activités portuaires.

Tableau 8 : Profils moyens de composition chimique par secteur dominant

Secteur d'influence	Jours considérés	Composition moyenne	Rose de pollution
Nord-Est	<u>17 jours</u> : 18/03/2022 25/03/2022 26/03/2022 27/03/2022 31/03/2022 02/04/2022 03/04/2022 22/04/2022 23/04/2022 24/04/2022 25/04/2022 26/04/2022 27/04/2022 28/04/2022 29/04/2022 30/04/2022 03/05/2022		
Sud-Est	<u>13 jours</u> 10/03/2022 11/03/2022 14/03/2022 15/03/2022 19/03/2022 20/03/2022 21/03/2022 22/03/2022 23/03/2022 28/03/2022 04/04/2022 10/04/2022 13/04/2022		

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

<p>Nord-Ouest</p>	<p><u>4 jours</u> : 05/04/2022 15/04/2022 18/04/2022 19/04/2022 20/04/2022</p>		
<p>Nord</p>	<p><u>3 jours</u> : 17/03/2022 30/03/2022 01/04/2022</p>		
<p>Sud-Ouest</p>	<p><u>2 jours</u> : 04/04/2022 06/04/2022</p>		

Durant la campagne, de fortes variations des concentrations journalières en PM_{2,5}, influencées par les conditions météorologiques, ont été constatées. Les vents issus d'un large quart Nord-Est sont porteurs de PM_{2,5}. Durant les 2 mois printaniers, les composés dominants dans les PM_{2,5} à la station Rocabey sont la matière organique et le nitrate. La comparaison avec la composition chimique des PM_{2,5} à la station rurale nationale (située en centre Bretagne) met en évidence une cohérence régionale (mêmes composés majoritaires). La typologie de la station de Rocabey à Saint-Malo (proximité littorale, milieu urbain) explique la contribution plus forte de certains composés (sels marins, matière organique).

La matière organique, constituée d'une multitude de composés, contribue aux PM_{2,5} plus fortement par vents (forts et faibles) issus d'Est/Sud-Est, porteurs également de poussières minérales. Ainsi l'influence d'activités anthropiques (ex : processus de combustion) locale et régionale mais aussi naturelles (remise en suspension) est constatée. La contribution des composés inorganiques secondaires (principalement nitrate et sulfate), impliquant l'influence d'activités anthropiques (agriculture, transport...), locales ou non, est forte par vents de secteur Nord-Est. Quant aux sels marins, ils sont portés par des vents de Nord et Nord-Ouest traduisant l'influence maritime.

Cette analyse par influence va être complétée par l'étude de l'épisode de pollution particulaire de mars 2022 (cf VI.)

V3. Résultats des mesures passives du NH₃

Les résultats des mesures NH₃ par tube sont présentés comme suit :

- Tableau de synthèse des résultats de 2022 et des moyennes 2021,
- Etude de la répartition spatiale des concentrations.

a) Résultats des mesures passives

Les **concentrations moyennes** mesurées par tube passif, présentées dans le Tableau 9 sont du **même ordre de grandeur pour les 3 points**, comprises entre 8 et 12 µg/m³. Le **point Rocabey** présente la **moyenne** et le **max les plus faibles**. Pour rappel, les 3 points (Rocabey, CCI et ZI) concernés par des mesures passives sont représentés sur la Figure 10.

C'est au **point ZI** que la **concentration moyenne** durant la campagne est **maximale**. Les concentrations maximales mesurées au niveau des points Rocabey et CCI sont obtenues à la même période (série 2), soumise à des vents faibles du Sud-Est. Il est à noter que le maximal est bien plus élevé au niveau de CCI (55 µg/m³) avec +112%.

La **comparaison 2021 – 2022** sur la même période du 03/03 au 04/05 met en avant une **moyenne comparable au niveau du point ZI** alors qu'aux 2 autres points **CCI et Rocabey**, les **concentrations moyennes sont bien plus élevées en 2022 qu'en 2021**. De plus, en 2022, c'est le point Rocabey qui présente la moyenne la plus faible (8 µg/m³) alors qu'en 2021 c'était le point CCI (3,5 µg/m³). Les échantillons max mesurés en 2022 sont plus forts qu'en 2021.

Tableau 9 : Moyennes et max des mesures passives de NH₃ pendant la campagne 2021 et 2022 (03/03 au 04/05)

Point de prélèvement	Moyenne campagne 2022 (µg/m ³)	Echantillon max (µg/m ³)	Période du maximum	Moyennes 2021 (09/03 au 04/05) (µg/m ³)	Echantillon max (µg/m ³) (Période)
Rocabey	8,0	26,1	Du 16/03 au 23/03/2022	4,6	12,6 (30/03-06/04/2021)
CCI	11,3	55,1		3,5	6,1 (23/03-30/03 et 30/03-06/04/2021)
ZI	12,4	30,3	Du 27/04 au 04/05/2022	10,2	16,9 (16/03-23/09/2021)

Les moyennes des différents points sont proches en 2022 et c'est à nouveau au point ZI que la moyenne est la plus élevée. De façon générale, les résultats des mesures passives NH₃ 2022 des 3 points à Saint-Malo sont supérieurs à ceux de 2021.

b) Etude de la répartition spatiale des concentrations en ammoniac

Les résultats par série sont présentés dans la Figure 34.

Sur l'ensemble de la campagne, 2 prélèvements ont présenté des résultats qui ont été invalidés, il s'agit de la série 1 au point ZI et de la série 3 au point CCI.

Les **concentrations varient au fil de la campagne pour l'ensemble des sites**. Le **site CCI** se démarque ponctuellement lors de la **série 2**, avec la **concentration maximale hebdomadaire en NH₃ mesurée durant la campagne** (55 µg/m³). Notons que pour l'ensemble des sites, les concentrations mesurées durant la série 2 sont élevées, elles sont maximales pour les points Rocabey et CCI. Les conditions de la série 2, vents faibles de secteur Sud-Est, sans précipitations et avec des températures augmentant légèrement en fin de série, sont favorables à une augmentation des concentrations en ammoniac en

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

lien avec une période également propice aux épandages agricoles auxquels s'ajoutent des émissions industrielles locales d'ammoniac. Les données d'activité des sites Timac Agro, présentées ci-dessous, sont issues des rapports d'autosurveillance (annexe 4).

Pour la **majorité des séries** (63% des prélèvements), le **point ZI** présente des **concentrations en ammoniac plus élevées**. Le même constat avait été réalisé lors de la campagne 2021, puisque durant la même période (mars – avril 2021), les plus fortes concentrations étaient atteintes pour 88% des prélèvements au point ZI ; mettant en avant l'influence probable d'une source locale d'émission de NH₃. En effet, le point ZI se trouve en proximité immédiate (environ 200 m au Sud/Sud-Ouest) d'un site industriel (usine Timac de la Zone Industrielle, notée ZI) spécialisé en nutrition végétale et rejetant de l'ammoniac. Notons que par comparaison entre les 4 sites Timac Agro, c'est l'usine ZI qui a fonctionné le plus d'heures avec émissions d'ammoniac pendant les mois de mars et avril ; avec un total de 732h (soit 50% du temps). Les séries 4, 7 et 8, présentent des concentrations supérieures au point ZI et des vents de Nord-Est, ce qui confirme l'influence potentielle de l'industrie ZI dans l'air ambiant de son environnement proche et notamment au niveau des mesures effectuées au point ZI. En effet, des émissions d'ammoniac sont observées à l'émissaire de l'usine ZI durant les séries 7 et 8. L'analyse de la série 4 est plus complexe car seuls 2 jours (5 et 6 avril) sont concernés par des émissions canalisées d'ammoniac à l'émissaire ZI et les vents ne sont pas de Nord-Est.

La série 3 est concernée par un épisode de pollution aux PM₁₀ qui va être analysé par la suite (cf VI.).

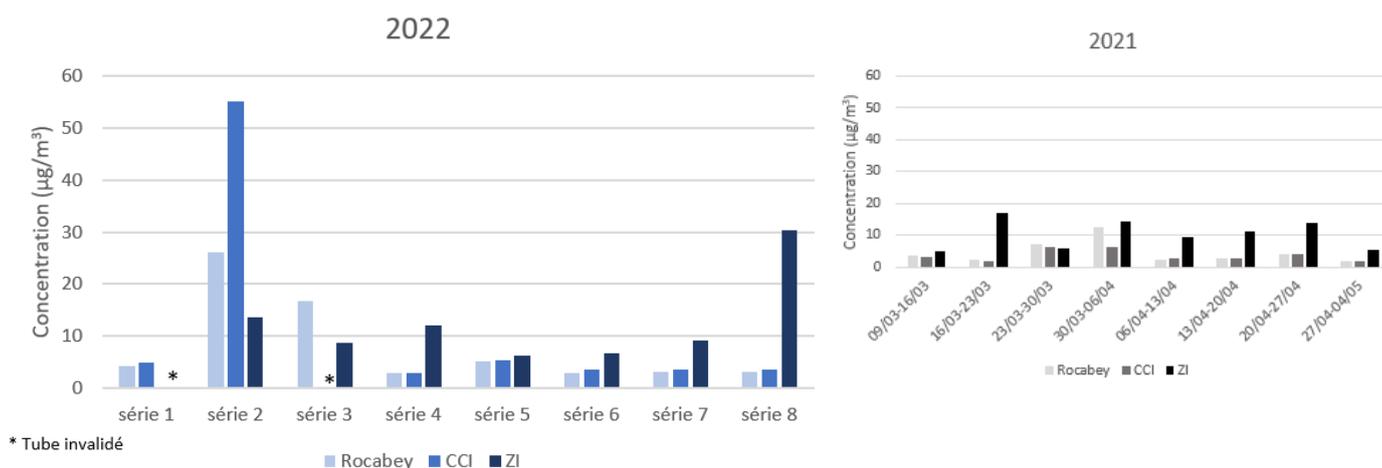


Figure 34 : Evolution des concentrations de NH₃ par série pendant la campagne en 2022 et 2021

V4. Résultats des mesures en continu du NH₃

L'exploitation des résultats de l'analyseur NH₃ installé fin 2021 au niveau de la station Rocabey permet :

- De couvrir une période plus longue que celle de la campagne,
- De comparer les concentrations avec un autre analyseur installé à la station rurale nationale Kergoff (22),
- De suivre l'évolution temporelle à un pas de temps plus petit que celui imposé par la mesure passive (semaine).

Les résultats des **mesures automatiques** de **décembre 2021 à mai 2022** sont présentés dans cette partie.

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

a) Analyse statistique des données horaires

La Figure 35 présente les données horaires mesurées en ammoniac à la station Rocabey et à la station rurale Kergoff du 1^{er} décembre 2021 au 31 mai 2022.

Concentrations en NH ₃ (µg/m ³)	Rocabey (PUF)	Kergoff (RNF)
1^{er} quartile	2,6	3,1
médiane	3,9	4,5
3^{ème} quartile	5,4	6,5
Max	108,4	71,8
Moyenne horaire	4,9	5,6

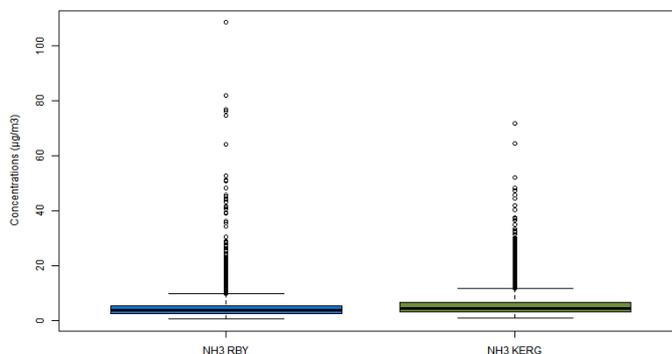


Figure 35 : Distribution statistique des données horaires NH₃ (µg/m³) du 01/12/2021 au 31/05/2022

Les **moyennes mesurées pendant les 6 mois de décembre 2021 à mai 2022** sont proches au niveau des 2 stations. Les niveaux de fond mesurés à la station Kergoff et Rocabey sont similaires avec moins de 1 µg/m³ d'écart entre les médianes.

Notons une différence importante entre les maxima horaires mesurés à Rocabey et Kergoff. Le **maximum horaire mesuré à Rocabey est 51% plus élevé que la valeur horaire maximale à Kergoff.**

A titre d'information, la concentration moyenne annuelle lors de la 1^{ère} année de mesure au niveau de la station rurale Kergoff, en 2021, est de 4,8 µg/m³. En 2021, Airparif a mesuré des concentrations en ammoniac par tube passif en site de fond (2,7 à 4,6 µg/m³) inférieures à celles des sites trafic (4,8 à 5,7 µg/m³)²³.

b) Suivi journalier des mesures NH₃ de décembre 2021 à mai 2022

La comparaison entre les **moyennes journalières** à la station péri-urbaine Rocabey et à la station rurale Kergoff (Figure 36) montre des **fluctuations journalières importantes pour les 2 sites**. Les concentrations et leurs évolutions au niveau de ces 2 stations sont **similaires en hiver. De mi-février à mi-mars, des écarts significatifs ponctuels** sont visibles. Ainsi ; le même constat que précédemment est réalisé ; à savoir que le **site de Rocabey se démarque** de la station Kergoff avec des **pics ponctuels plus forts** (max journalier de 32 µg/m³ le 25/03/2022). Notons également la présence de pics journaliers mi-février, des jours concernés par des émissions de 2 usines émettrices d'ammoniac (11 et 12 février notamment).

A partir de **mi-mars, l'augmentation des niveaux de fond en ammoniac** avec l'arrivée du printemps est visible. En effet, **l'influence saisonnière (hiver/printemps) est marquée pour ce composé en lien avec les activités agricoles** (fertilisation des sols, épandage de fumier...).

Fin mars, les concentrations sont légèrement **plus fortes à Kergoff qu'à Saint-Malo**. L'environnement rural de la station Kergoff, la proximité des champs et la période printanière propice aux activités agricoles avec des épandages d'engrais azotés expliquent cette différence.

Les prélèvements par tube sont réalisés durant la **zone grisée** qui correspond à la période où les concentrations journalières sont maximales.

²³ Surveillance et information sur la qualité de l'air en Île-de-France – Bilan de l'année 2021, Airparif

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

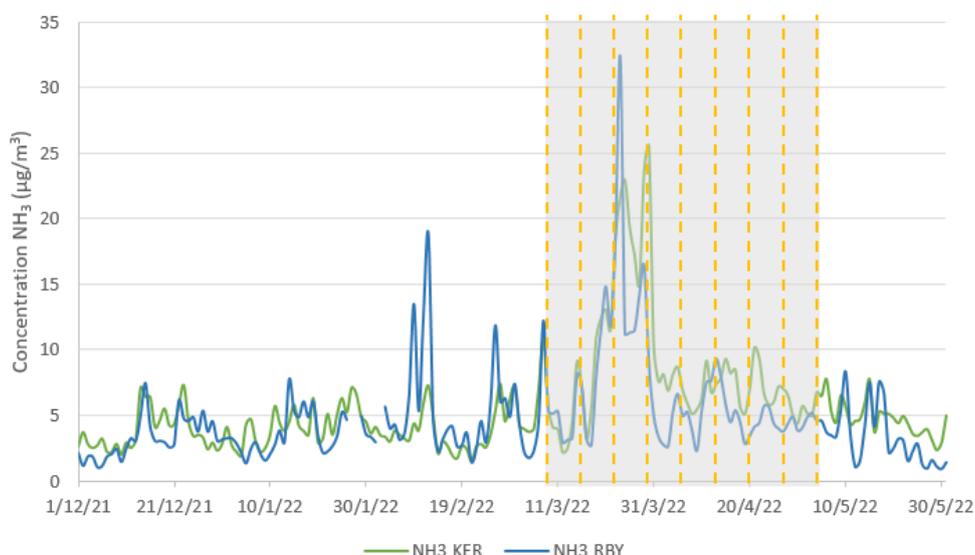


Figure 36 : Evolution journalière des concentrations en NH₃ à la station urbaine Rocabey et à la station rurale Kergoff

La mesure en continu pendant 6 mois met en avant des niveaux de fond plus élevés à partir de mars, période associée aux activités agricoles de fertilisation azotée. De plus, la comparaison Kergoff-Rocabey permet de confirmer le constat réalisé avec les tubes passifs à Saint-Malo, d'une influence locale industrielle à Saint-Malo.

c) Zoom sur la période des prélèvements

Par la suite, les concentrations en ammoniac mesurées par analyseur sont analysées durant la période concernée par des mesures passives (du 9 mars au 5 mai 2022).

Profils journaliers

Le traitement des données de mesure sous la forme de **profils journaliers** (Figure 37) montre des **évolutions différentes entre les 2 sites** avec une augmentation des concentrations observée à Kergoff en milieu de journée et absente à Saint-Malo. Le profil journalier à la station Kergoff est cohérent avec l'influence de la température dans le mécanisme de volatilisation de l'ammoniac. Le profil journalier à la station Rocabey n'est pas corrélé à la température puisqu'il présente une augmentation des concentrations en début de journée et une baisse dans l'après-midi. **A Saint-Malo, la variabilité des concentrations est marquée** (zone ombragée) avec 2 pics horaires tôt le matin. Ce profil journalier « atypique » confirme l'influence d'une source locale émettrice d'ammoniac notamment le matin.

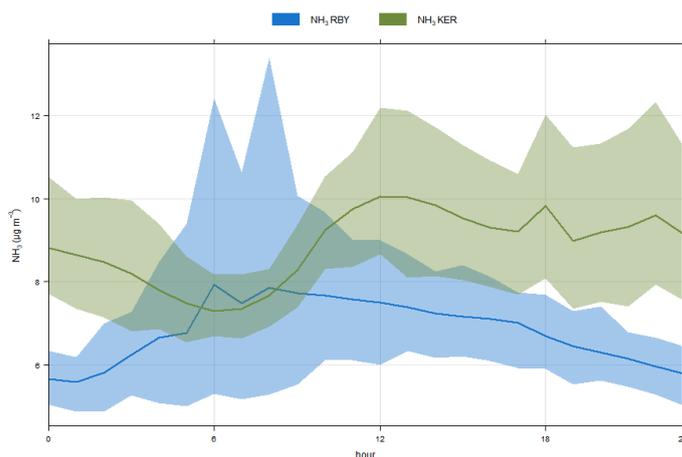
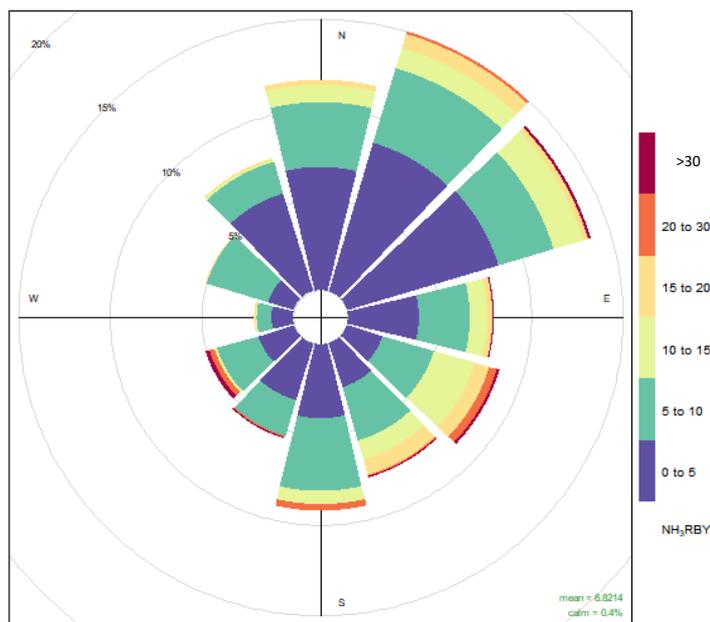


Figure 37 : Profils journaliers des données NH₃ du 09/03 au 04/05/2022

Analyse des influences en NH₃ durant les prélèvements

La **rose de pollution** pendant les 2 mois de prélèvements (Figure 38), réalisée avec un pas de temps horaire, permet de visualiser les concentrations en ammoniac en fonction de la provenance des vents et de leur fréquence. Si les vents sont plus fréquemment issus du secteur Nord-Est, les concentrations supérieures à 10 µg/m³ sont plus souvent mesurées par des **vents de Sud-Est**. Une influence Sud-Est est donc marquée même si des concentrations fortes (>30 µg/m³) sont ponctuellement portées par des vents de Sud-Ouest.



Frequency of counts by wind direction (%)

Figure 38 : Rose de pollution des concentrations horaires (µg/m³) en NH₃ à Rocabey du 09/03 au 04/05/2022
La comparaison des mesures en continu d'ammoniac à Kergoff et à Rocabey pendant 6 mois (hiver et printemps 2022) montre des niveaux comparables en hiver, un niveau de fond qui augmente au printemps en lien avec la période propice aux activités agricoles (fertilisation azotée) et des pics ponctuels à Saint-Malo.

Pendant les 2 mois de prélèvements au printemps, les mesures en NH₃ réalisées en continu au niveau de la station péri-urbaine Rocabey à Saint-Malo présentent un profil journalier, avec des pics matinaux, différent de celui de la station de Kergoff. Les concentrations élevées en NH₃ à Rocabey sont plus fréquemment portées par des vents de Sud-Est. Ainsi une influence d'une source d'émissions d'ammoniac issue du Sud-Est notamment tôt le matin se révèle.

d) Analyse par série

Comme précisé précédemment, les mesures passives permettent de multiplier la quantité de points de mesure et la mesure en continu apporte une évolution horaire des concentrations rencontrées au niveau de la station Rocabey. L'analyse des résultats de mesure en continu de l'ammoniac par l'analyseur au niveau de la station Rocabey permet de mieux caractériser les niveaux observés par mesure passive lors de chaque série. Le Tableau 10 synthétise les résultats obtenus par série ; les vents dominants, les résultats des mesures passives pour les 3 sites, les évolutions des concentrations horaires, la rose de pollution au niveau de la station Rocabey et le maximum horaire. Les données d'émission d'ammoniac des sites sont détaillées à la journée (annexe 4). L'analyse émissions/concentrations se fait à la journée, ainsi la rose de pollution journalière et le détail par site Timac Agro des émissions d'ammoniac (mg/m³) sont présentés. Les 4 sites industriels cités (QI, PM-

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

FTD, MG-QI et ZI) sont présentés en annexe 4. L'analyse des données horaires par série permet de mettre en avant la **variabilité des concentrations** observées durant les 7 jours de prélèvement.

La **série 1** présente une rose de pollution à Rocabey avec une influence Sud et Sud-Est avec des concentrations stables (5 µg/m³) et une augmentation à 12 µg/m³ le 15 mars par vent de Sud-Est qui pourrait être lié au rejet de l'usine ZI.

Les **séries 2 et 3** se démarquent à nouveau avec des concentrations horaires qui varient fortement (max H de 75 et 108 µg/m³) respectivement les 23 et 24 mars à des heures matinales et des **niveaux de fond en ammoniac plus élevés**. La rose de pollution à Rocabey de la série 2 montre des concentrations plus fortes par vent de Sud-Est. L'influence des rejets de l'usine ZI durant cette série est probable et impacte plus fortement le point CCI. Notons que le 23 mars (jour du max H), l'atelier MG-QI a également des rejets au niveau de son émissaire. La série 3 présente une rose de pollution à Rocabey avec des influences dominantes de Nord-Est et des concentrations fortes de Sud-Est. Ainsi, l'influence des activités des sites du quai intérieur semble probable. L'étude de la rose de pollution du 24 mars (jour du max H) corrobore ce constat d'autant plus que les 2 sites MG-QI et QI étaient en fonctionnement cette journée.

Les concentrations à Rocabey durant la **série 4** baissent dès le début puis une légère augmentation le 4 avril dans l'après-midi (niveaux peu élevés difficulté à faire le lien entre le vent de Sud-Ouest et les activités QI). Les conditions météorologiques (vents dominants de Nord / Nord-Est) impactent le point ZI qui présente une moyenne supérieure aux autres points de prélèvement (usine ZI en fonctionnement durant la série).

Les séries 5 et 6 présentent des concentrations en ammoniac similaires au niveau des 3 sites de prélèvement et le maxima horaire est mesuré entre les 2 séries le 13 avril. La rose de pollution du 13 mars ne permet pas de distinguer l'influence d'une usine (3 sont en fonctionnement). La **série 5**, pluvieuse, soumise à des vents d'un large secteur Sud présente les concentrations les plus fortes venant du Sud. Les vents dominants de Nord-Ouest pendant la **série 6** ne sont pas porteurs de concentrations en ammoniac élevées, elles sont légèrement supérieures par vent de Nord-Est.

Lors des séries 7 et 8 dominées par des vents de Nord-Est, les **concentrations en ammoniac à Rocabey restent stables** (proches de 4 µg/m³) et les maxima horaires sont de l'ordre de 6 µg/m³. Notons tout de même, des concentrations supérieures au point ZI du fait de sa proximité à une source d'émission et l'influence des rejets de l'usine ZI par vent de Nord-Est.

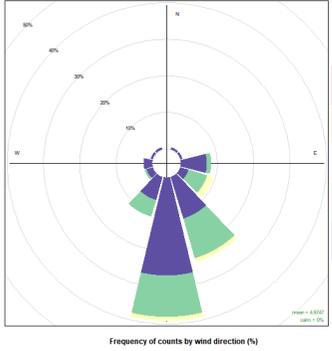
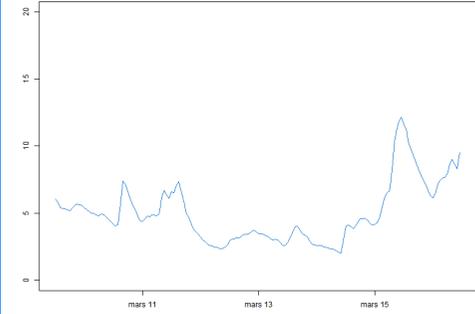
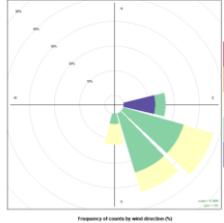
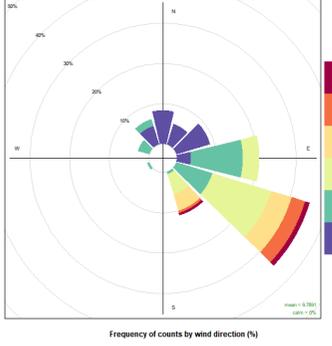
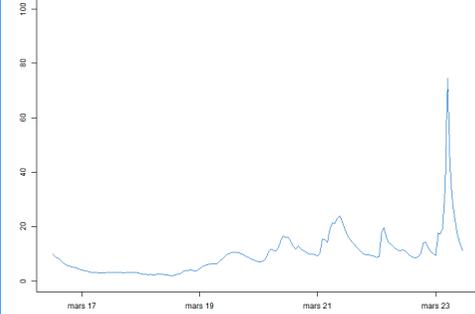
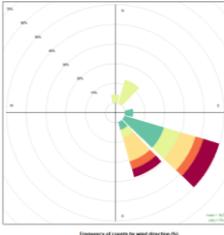
L'étude des mesures en continu en ammoniac à la station Rocabey en parallèle des résultats par mesure passive est cohérente et permet de mettre en avant des variations ponctuelles non visibles par la mesure passive. Une augmentation des niveaux de fond est constatée à partir du 20 mars 2022 à Saint-Malo et également au niveau régional.

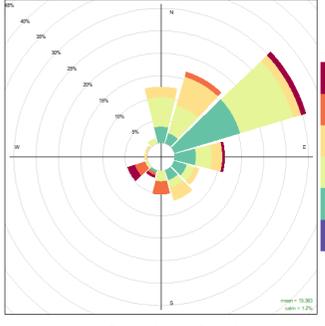
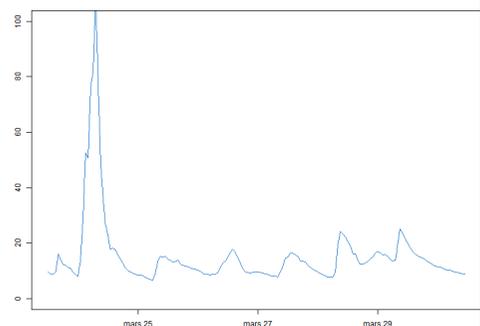
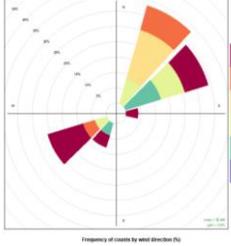
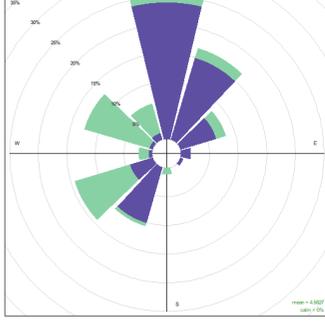
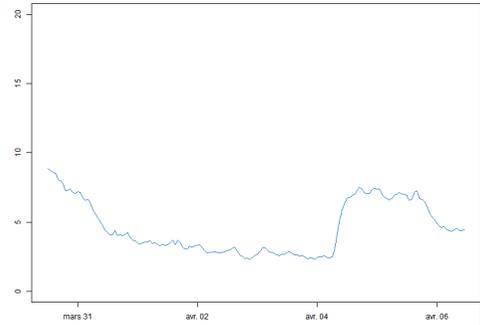
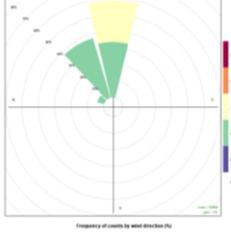
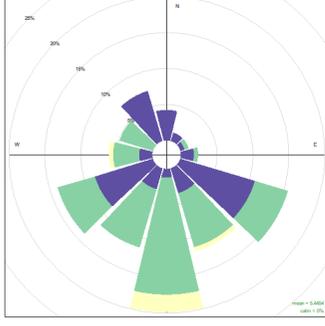
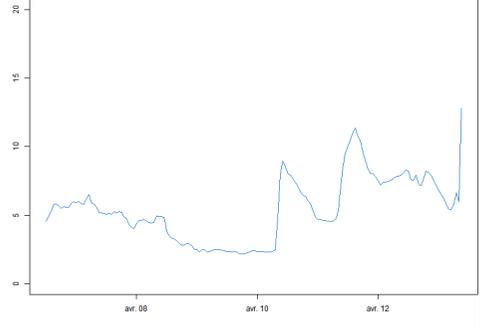
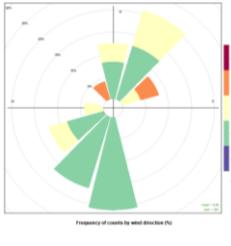
Les rejets d'ammoniac des sites Timac Agro semblent influencer ponctuellement, les 23 et 24 mars 2022 (pics horaires tôt le matin), les concentrations mesurées au niveau de la station Rocabey lorsque les vents sont porteurs des émissions industrielles. Ces émissions industrielles variables d'un site à un autre permettent d'expliquer la variabilité spatiale des concentrations mesurées par tube au niveau des 3 points ZI, CCI et Rocabey. D'une manière générale, les variations des concentrations en NH₃ sont influencées par les quantités émises et les conditions météorologiques.

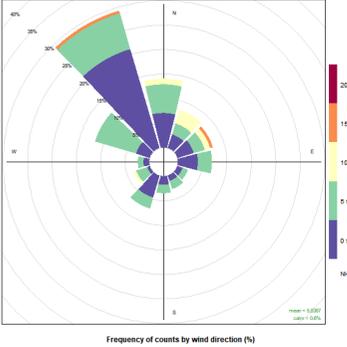
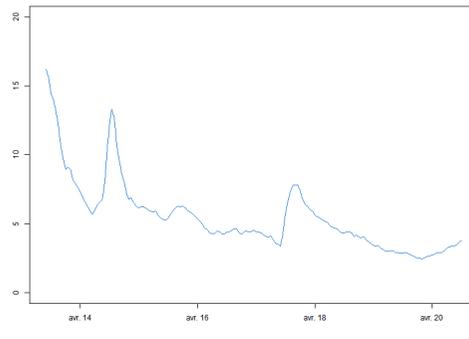
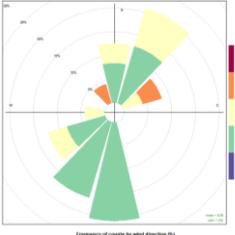
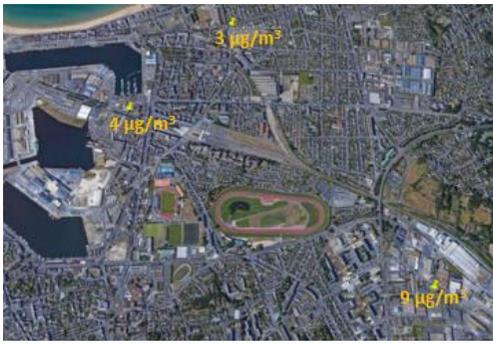
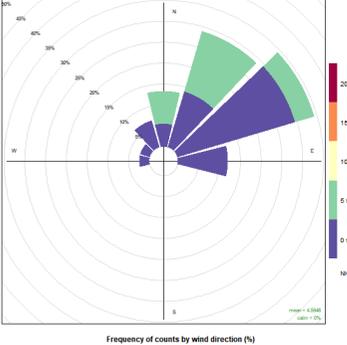
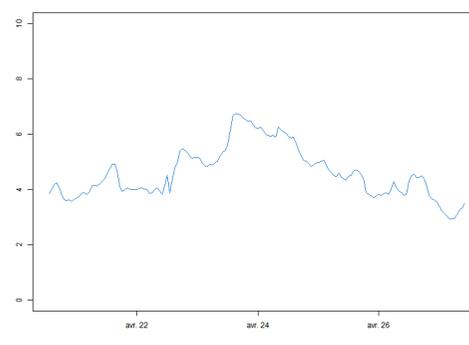
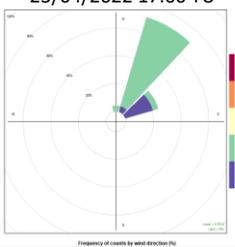
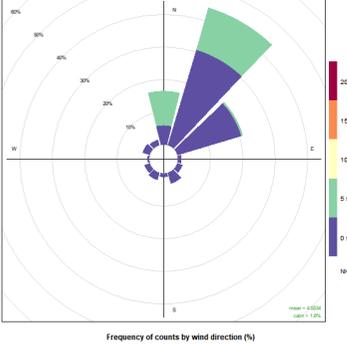
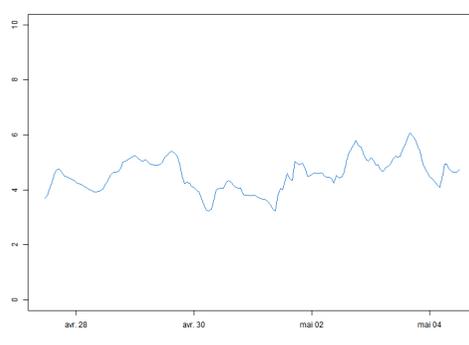
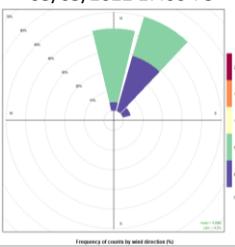
Il est parfois plus complexe d'expliquer des variations (ex. du 13 avril) sur la base des éléments à disposition. L'exploitation de données horaires mesurées au niveau des émissaires des sites Timac Agro, des informations sur d'éventuelles émissions diffuses pourraient compléter la compréhension des fluctuations de concentrations de NH₃ dans l'air ambiant en proximité industrielle et station de fond.

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

Tableau 10 : Analyse des mesures d'ammoniac par série

	Vent dominant	Mesures par tube Radiello ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Rose de pollution à Rocabey	Evolution horaire des mesures d'ammoniac à Rocabey pendant la série ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Conc. max horaire à Rocabey ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Rose de pollution du jour du max H	Emissions de NH ₃ le jour du max H (mg/m ³) (cf. annexe 4)
Série 1 09/03-16/03/22	S-SSE				12,1 15/03/2022 12:00 TU 	MG-QI : 8 QI : 18 ZI : 2
Série 2 16/03-23/03/22	SE				74,5 23/03/2022 06:00 TU 	MG-QI : 23 QI : 0 ZI : 2

<p>Série 3 23/03-30/03/22</p>	<p>NE</p>		 <p>Frequency of counts by wind direction (%)</p>		<p>108,4 24/03/2022 08:00 TU</p>  <p>Frequency of counts by wind direction (%)</p>	<p>MG-QI : 24 QI : 2 ZI : 4</p>
<p>Série 4 30/03-06/04/22</p>	<p>N-NE</p>		 <p>Frequency of counts by wind direction (%)</p>		<p>8,9 30/03/2022 12:00 TU</p>  <p>Frequency of counts by wind direction (%)</p>	<p>MG-QI : 5 ZI : 0</p>
<p>Série 5 06/04-13/04/22</p>	<p>SO-S-SE</p>		 <p>Frequency of counts by wind direction (%)</p>		<p>12,8 13/04/2022 10:00 TU</p>  <p>Frequency of counts by wind direction (%)</p>	<p>MG-QI : 15 ZI : 2 PM-TFD : 3</p>

<p>Série 6 13/04- 20/04/22</p>	<p>NO</p>		 <p>Frequency of counts by wind direction (%)</p>		<p>16,2 13/04/2022 11:00 TU</p>  <p>Frequency of counts by wind direction (%)</p>	<p>MG-QI : 15 ZI : 2 PM-TFD : 3</p>
<p>Série 7 20/04- 27/04/22</p>	<p>NE</p>		 <p>Frequency of counts by wind direction (%)</p>		<p>6,8 23/04/2022 17:00 TU</p>  <p>Frequency of counts by wind direction (%)</p>	<p>QI : 23 ZI : 1</p>
<p>Série 8 27/04- 04/05/22</p>	<p>NE</p>		 <p>Frequency of counts by wind direction (%)</p>		<p>6,1 03/05/2022 17:00 TU</p>  <p>Frequency of counts by wind direction (%)</p>	<p>MG-QI : 0 ZI : 2</p>

VI. ANALYSE DES MESURES LORS DE L'EPISODE DE MARS 2022

Les épisodes de pollution particulaire apparaissent principalement entre la fin de l'automne et le début du printemps, sous des conditions anticycloniques favorisant l'accumulation de polluants, que les vents de faible intensité dispersent peu. De faibles températures conduisent aussi à un renforcement des émissions par le chauffage résidentiel. En outre, en fin d'hiver et début de printemps, la situation est favorable à la formation de particules secondaires combinée à des sources d'émissions primaires encore intenses, notamment lorsque les émissions issues de pratiques agricoles s'ajoutent aux émissions de trafic, de l'industrie ou, selon les conditions, du chauffage résidentiel.

Durant **7 jours consécutifs**, du **24 mars au 30 mars 2022**, un **dépassement du seuil IR des PM₁₀** (50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne journalière) est observé à la station Rocabey (Figure 13). Cet épisode de pollution aux particules a touché dans un premier temps une grande partie Nord de la France et de l'Europe du 24 au 27 mars 2022 puis à partir du 28 mars un large quart Sud-Ouest de la France est touché également (Figure 39). En Bretagne, les **24, 28 et 30 mars 2022**, seule l'**Ille-et-Vilaine** et plus particulièrement Saint-Malo est concerné par un dépassement du seuil IR en PM₁₀. En effet, seuls les 25, 26, 27 et 29 mars présentent des épisodes de pollution au niveau de différents départements bretons. Pour

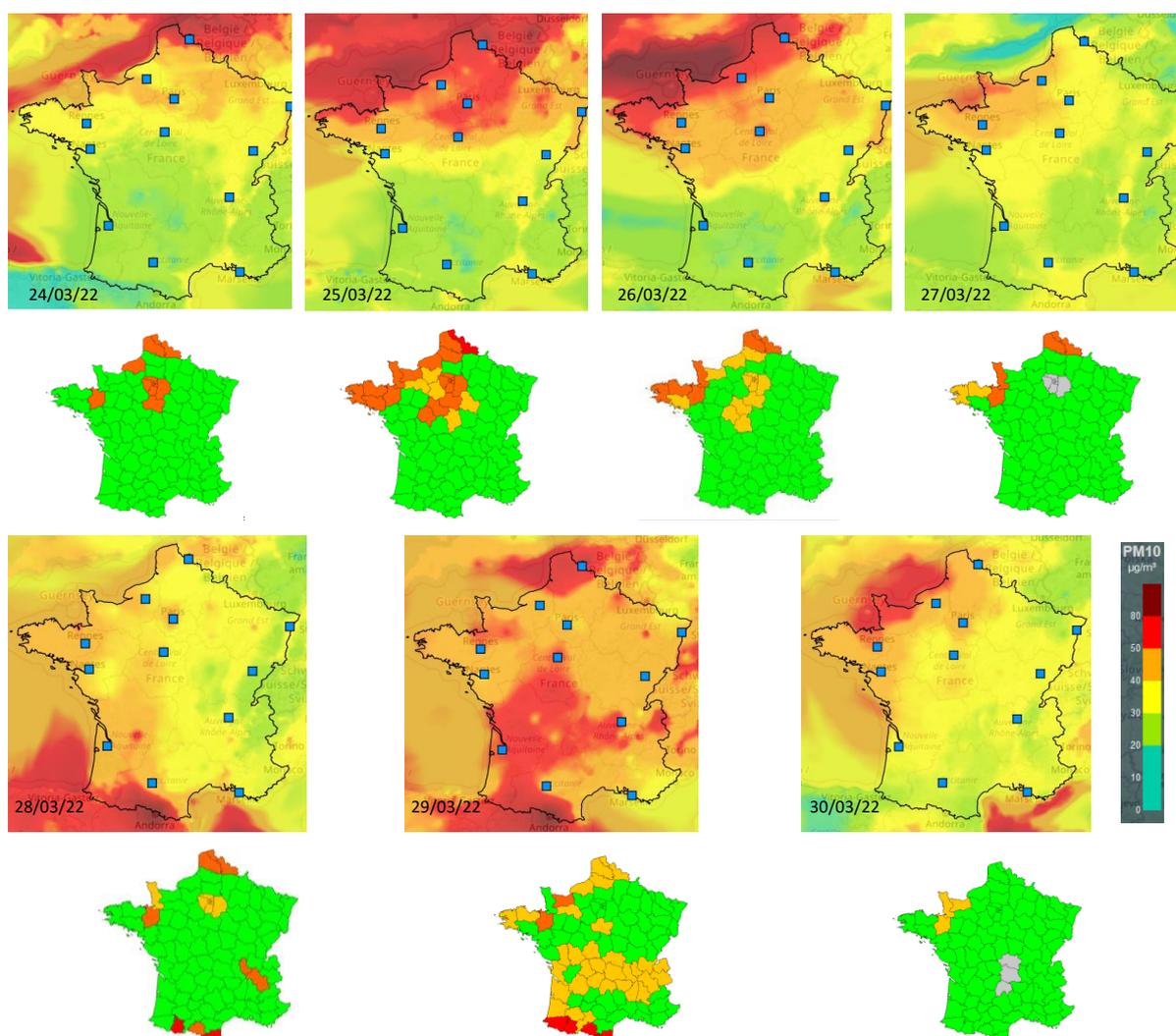


Figure 39 : Cartes de concentrations journalières modélisées en PM₁₀ en France métropolitaine (Prévoir.org) et carte des épisodes (LCSQA) du 24 au 30 mars 2022

VI1. Conditions météorologiques

Les données météorologiques (station Météo France à Dinard) durant l'épisode sont présentées dans la Figure 40. Les conditions météorologiques se caractérisent par un **temps sec**, des **conditions anticycloniques** avec des amplitudes journalières marquées pour les températures du 24 au 28 mars. La fin de l'épisode présente une baisse de la pression atmosphérique à partir du 28 mars et une baisse des températures.

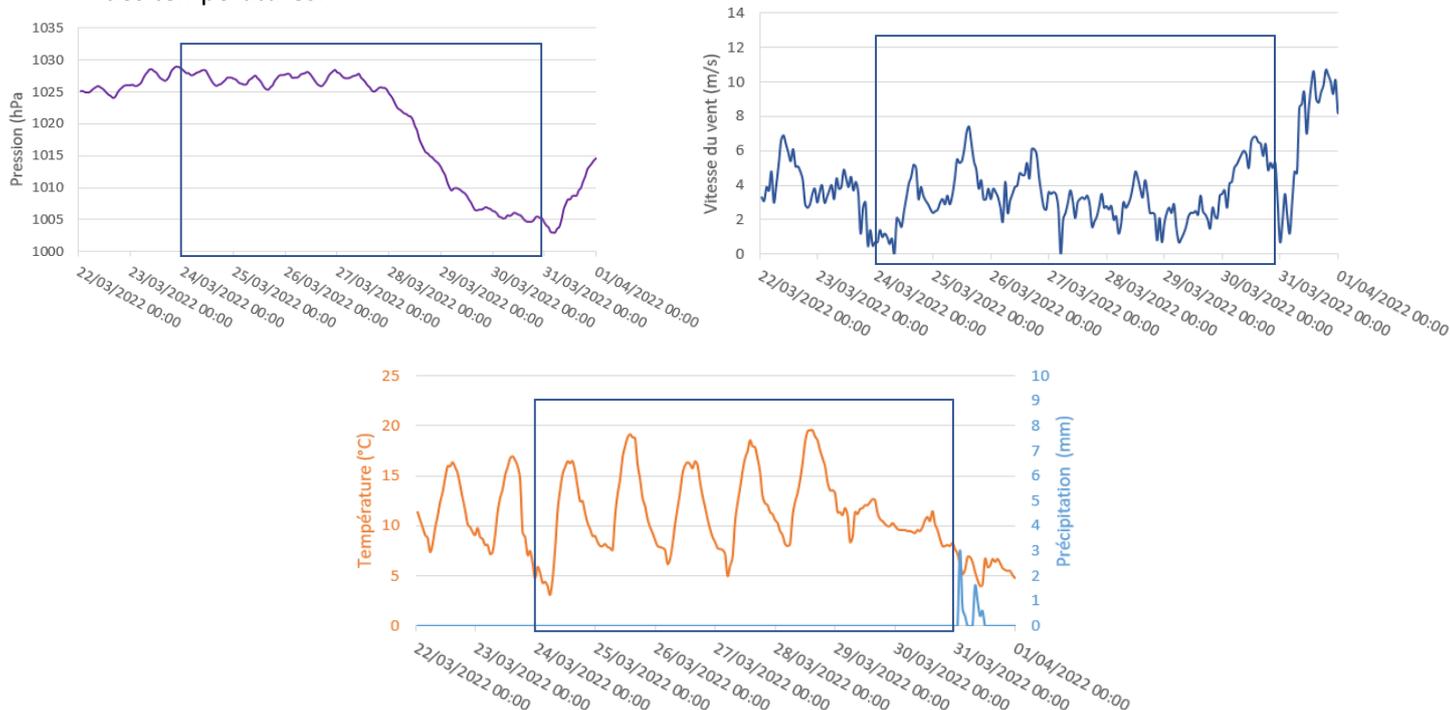


Figure 40 : Paramètres météorologiques durant l'épisode de pollution particulaire : pression, température, précipitation et vitesse du vent

Les **roses de vent journalières** (station météo France de Dinard) ainsi que les **rétrotrajectoires** sont présentées en Annexe 5. Au cours de cet épisode, du 24 au 27 mars, des **vents faibles de secteur Nord-Est** ont apporté des masses d'air d'origine continentales chargées en PM. A partir du 28 mars, les vents changent de direction, ils sont issus du Sud-Est avec des masses d'air en provenance du Nord de l'Afrique potentiellement chargées en poussières sahariennes (d'origine naturelle). Le 30 mars, un flux de secteur Nord est de retour associé à des masses d'air en provenance du Nord de l'Europe.

En début d'épisode, l'air s'est refroidi plus rapidement près du sol qu'en altitude, notamment durant la nuit, induisant la survenue d'**inversion thermique** notamment de 3h à 9h TU (Figure 41). Ces dernières associées à des vents faibles, participent à l'accumulation de particules fines et de précurseurs gazeux émis localement. L'air froid plus lourd que l'air chaud le surplombant est contraint de rester au sol et ne peut s'élever : la hauteur de mélange est moins élevée et les particules sont alors piégées et s'accumulent. Les 29 et 30 mars ne sont pas concernés par ce phénomène d'inversion.

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

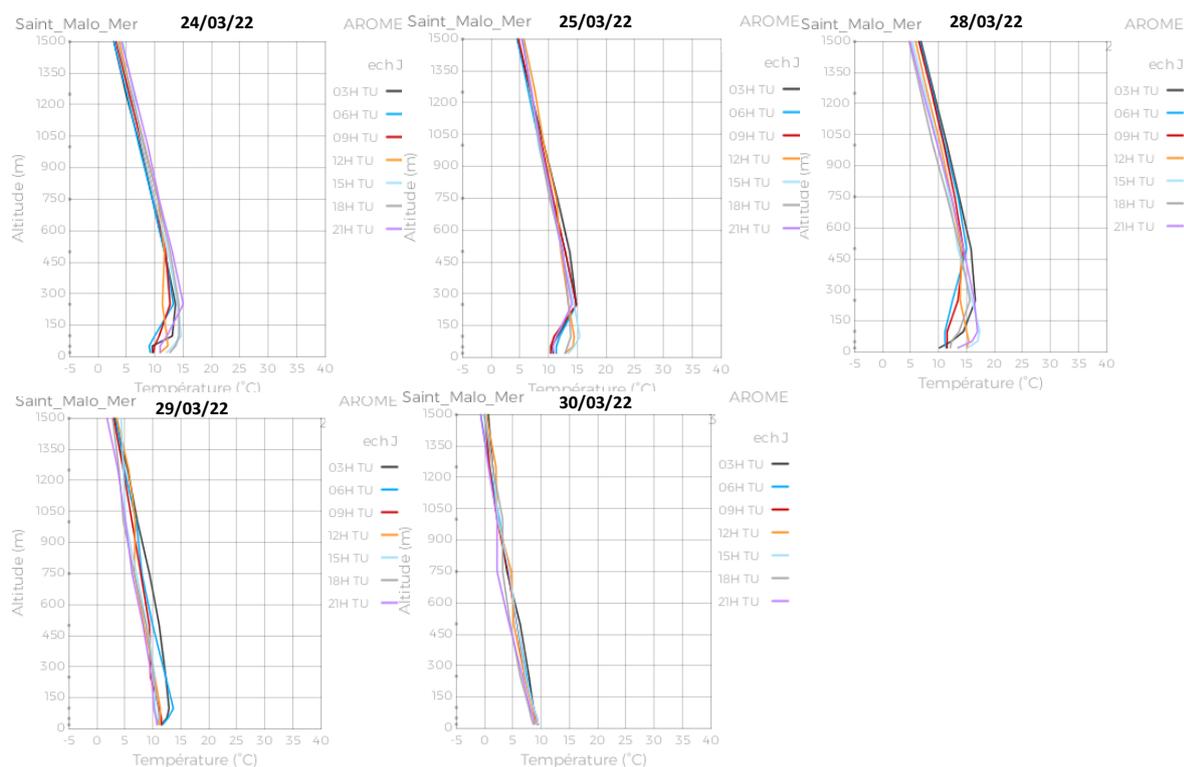


Figure 41 : Exemples de profils verticaux à Saint-Malo durant l'épisode

VI2. Composition chimique des PM_{2,5} durant l'épisode

L'analyse de la **composition chimique des PM_{2,5}** pendant cet épisode de pollution particulaire met en avant une composition moyenne (Figure 42) différente de celle obtenue durant les 2 mois de prélèvement (cf V2.c). La matière organique (25%) présente une contribution inférieure à la moyenne de mars-avril (40%) (cf Figure 23) alors que le nitrate et l'ammonium ont des parts plus importantes.

Ainsi les résultats de spéciation chimique suggèrent que cet **épisode de pollution particulaire** est majoritairement lié à des **particules secondaires inorganiques (66%)**.

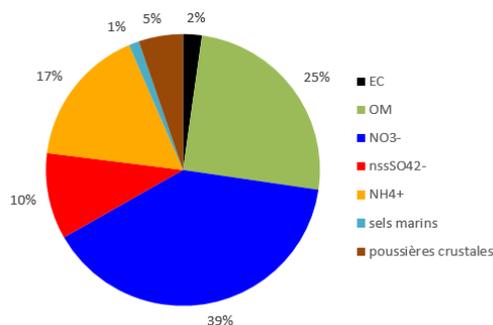


Figure 42 : Composition chimique moyenne des PM_{2,5} à la station Rocabey durant l'épisode de pollution de mars 2022

La Figure 43 présente les évolutions journalières de concentrations en PM et la composition chimique des PM_{2,5}. Les concentrations en PM augmentent à partir du 23 mars et les **PM₁₀ sont supérieures au seuil IR à partir du 24 mars**. Le 27 mars une légère baisse en PM₁₀ est constatée ainsi que pour les PM_{2,5}. A partir du **28 mars les PM₁₀ et les PM_{2,5} ne suivent pas la même tendance** puisque le niveau en PM₁₀ ré-augmente alors que la concentration en PM_{2,5} continue à diminuer jusqu'au 29 mars

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

avant d'augmenter à nouveau le 30 mars. Ainsi les 28 et 29 mars, le ratio PM_{2,5}/PM₁₀ est plus faible ce qui implique une contribution plus importante de la fraction dite « grossière » des PM₁₀ (PM_{>2,5} µm).

Le suivi journalier de la composition chimique des PM_{2,5} confirme la forte contribution du nitrate d'ammonium à partir du 24 mars et une plus faible part de la matière organique.

A nouveau, les 28 et 29 mars se différencient par rapport au début de l'épisode. En effet durant ces 2 jours où la part des PM_{2,5} diminuent dans les PM₁₀, la composition chimique présente une part plus importante de poussières minérales et une contribution plus faible des composés inorganiques secondaires.

L'analyse de la composition chimique des PM_{2,5} est cohérente avec la situation météorologique décrite précédemment. Les **changements de flux et de provenance de masse d'air le 28 mars** (passage à un flux de Sud-Est cf Annexe 5) **expliquent l'évolution de constitution des PM_{2,5}** avec une augmentation de la part des poussières crustales (dont des poussières sahariennes : cf rétrotrajectoire du 30 mars 2022 en annexe 5) en lien avec la fraction grossière plus forte. Le retour du flux de Nord le 30 mars entraîne une baisse des poussières minérales (induisant une baisse des PM₁₀) et une augmentation du nitrate d'ammonium avec l'augmentation des PM_{2,5}. Le 31 mars, la baisse des concentrations en PM₁₀ et en PM_{2,5} est liée aux conditions météorologiques favorables à une meilleure dispersion (vents plus forts de secteur Nord) et le retour de la pluie. L'augmentation de la contribution des sels marins à partir du 31 mars s'explique par la faible concentration journalière en PM₁₀.

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

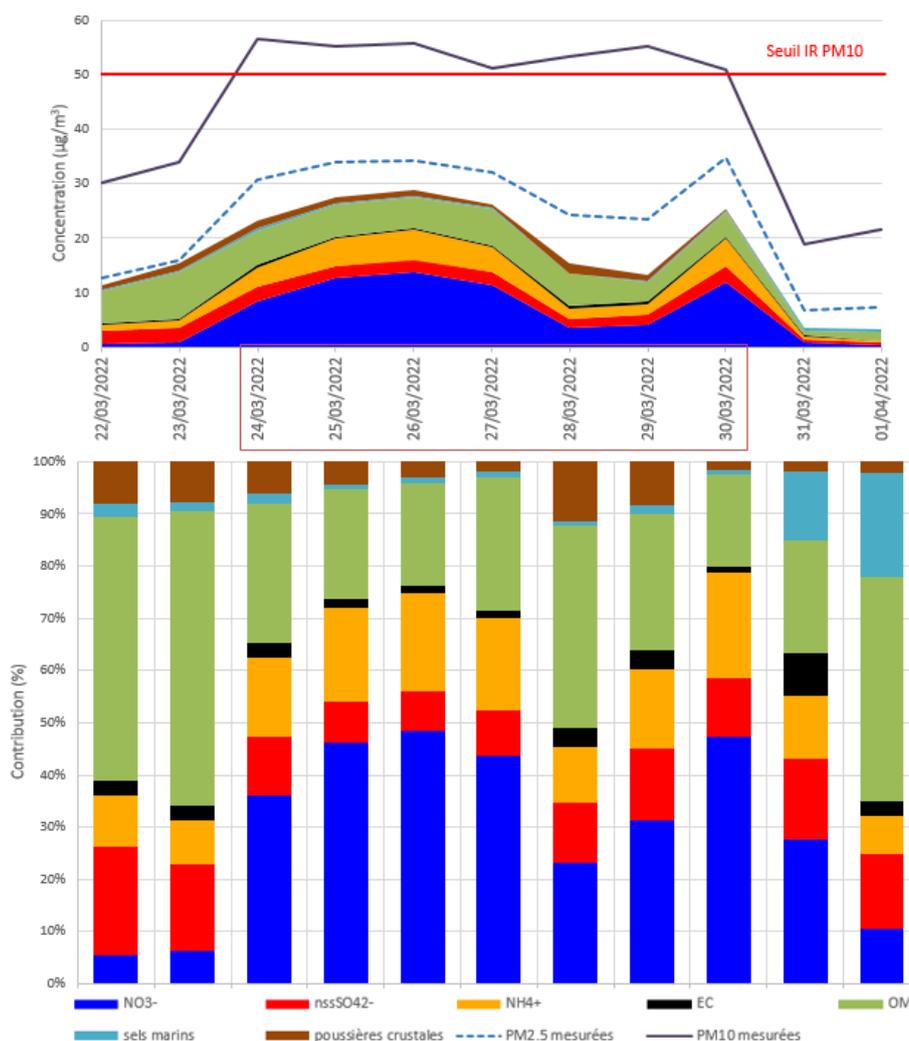


Figure 43 : Evolution des concentrations et des contributions journalières de la composition des PM_{2,5} à la station Rocabey

Les évolutions horaires des concentrations en ammoniac et en PM_{2,5} à la station Rocabey durant l'épisode sont présentées en Figure 44. Comme évoqué précédemment (V4.d), une augmentation des niveaux en NH₃ est constatée le 24 mars à partir de 5h TU par vent de Sud-Ouest et un pic horaire (108 µg/m³) est atteint à 8h TU et corrélé à un pic PM. Ces pics peuvent être expliqués par les conditions météorologiques (inversion thermique favorable à l'accumulation de polluant) et aux rejets des activités industrielles malouines (3 usines émettent de l'ammoniac le 24/03, cf. annexe 4). L'influence locale est marquée pour cette journée (seule la station de Saint-Malo est en dépassement du seuil IR pour les PM₁₀ le 24/03). Notons que les activités industrielles sont peu émettrices les 27 et 29 mars.

Les 25, 26 et 27 mars, des pics journaliers en NH₃ sont constatés dans l'après-midi. La corrélation entre le NH₃ et la température est marquée pour ces 3 jours. La baisse des concentrations en PM_{2,5} les 28 et 29 mars en fin de matinée coïncide avec l'augmentation de la concentration en NH₃. Lors de ces 2 journées, les conditions favorisent la volatilisation du nitrate d'ammonium avec l'augmentation de la température.

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

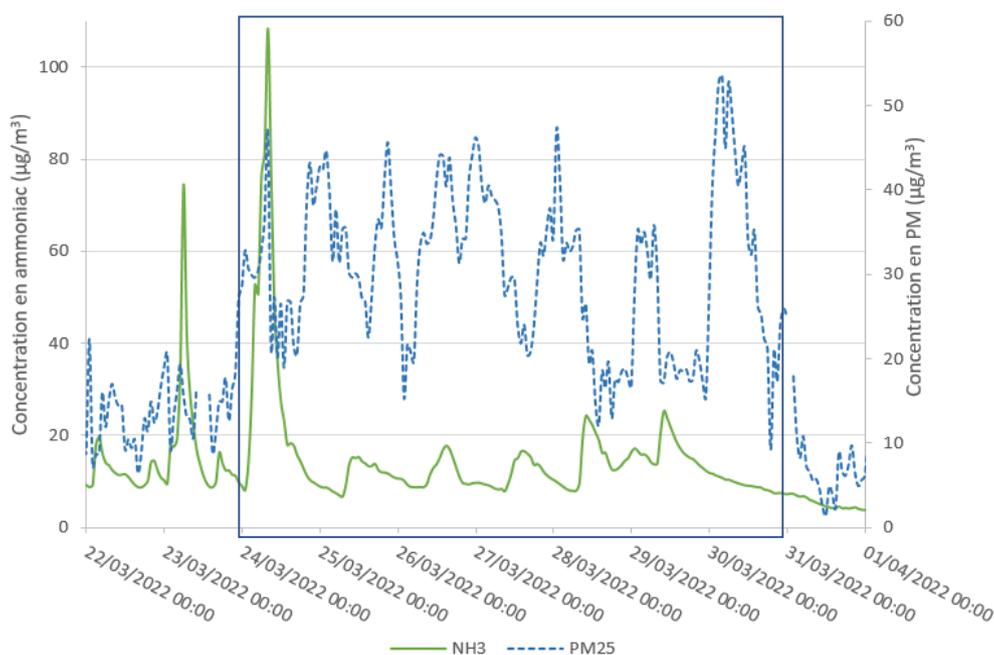


Figure 44 : Evolution horaire des concentrations de PM_{2,5} et de NH₃

Les sources de cette importante augmentation des particules fin mars à Saint-Malo sont multiples : trafic routier, chauffage résidentiel (avec des nuits et matinées fraîches), activités agricoles (fertilisation des sols), industrie, sources naturelles (poussières terrigènes). Différents phénomènes anthropique et naturel expliquent cet épisode :

- L'import de masses d'air chargées en particules en suspension associé à des conditions météorologiques propices à l'accumulation et à la formation de particules (nitrate d'ammonium),
- La remontée de poussières sahariennes (part plus importante de la fraction grossière et contribution plus forte des poussières minérales dans les PM_{2,5}),
- L'influence d'émissions industrielles locales est notable notamment le 24 mars.

VII. CONCLUSION

Depuis 2006, Air Breizh a réalisé plusieurs études au niveau de la commune de Saint-Malo afin de caractériser les niveaux de particules atmosphériques et améliorer les connaissances sur les particularités malouines. Ces investigations ont surtout porté sur les PM₁₀.

Une étude récente sur la mesure de l'ammoniac en Bretagne a révélé des concentrations plus fortes à Saint-Malo et a mené à l'installation provisoire d'un analyseur en continu à partir de fin 2021.

Suite à la réalisation d'une EQIS à Saint-Malo, Air Breizh a été sollicité par l'ARS afin **d'analyser la composition chimique des PM_{2,5}** au niveau de la commune. Dans le même temps (mars à mai 2022), des mesures complémentaires d'ammoniac ont été réalisées afin de **poursuivre les investigations sur ce précurseur gazeux** de particules au niveau de Saint-Malo.

Spéciation des PM_{2,5}

Contrairement au PM₁₀, les **niveaux moyens en PM_{2,5} à Saint-Malo** (station de fond de Rocabey) durant 6 mois (décembre 2021 à mai 2022) sont **proches** de ceux mesurés à Rennes Pays-Bas (+16%) et à Saint-Brieuc Balzac (-16%). En revanche, l'analyse des **profils journaliers** en PM_{2,5} met en évidence une **spécificité locale à Saint-Malo** avec un pic en début de journée, peu après minuit.

Les conditions météorologiques durant la campagne diffèrent des normales mensuelles aussi bien en ce qui concerne les précipitations, les températures ou encore les vents (peu de vents de Sud-Ouest). La valeur journalière recommandée par l'OMS en 2021 pour les PM_{2,5} (15 µg/m³) est dépassée durant 16 jours au niveau de la station Rocabey du 10 mars au 3 mai 2022 (soit environ 30% de la période).

Les **composés majoritaires** mis en avant suite à l'analyse de la composition chimique moyenne des **PM_{2,5}** de mars à mai 2022 sont la **matière organique** et le **nitrate**. La comparaison des résultats moyens, entre des prélèvements PM_{2,5} sur des périodes communes à Saint-Malo et au niveau du site rural national à Merléac (22), met en évidence une cohérence régionale. Ainsi les PM_{2,5} sont globalement influencées par les mêmes sources et/ou processus. La localisation de la station de mesure Rocabey et les conditions météorologiques expliquent l'influence ponctuelle des émissions biogéniques marines (ex : embruns marins) ; **l'influence maritime** a été constatée par vent de Nord et Nord-Ouest même si ces conditions sont peu présentes pendant la campagne.

La matière organique est constituée d'une multitude de composés dont certains ont été analysés car considérés comme marqueurs organiques de sources de PM. Sa contribution est plus forte par vent de Sud-Est. Dans ces conditions, une influence locale et régionale (activités anthropiques et naturelles) est constatée.

La contribution importante du nitrate, sulfate et ammonium, témoigne de la **formation et du transport de particules secondaires inorganiques**. Des flux de Nord-Est sont caractéristiques d'une forte contribution de ces composés secondaires. L'influence d'un large secteur Ouest (positionnement notamment la station Rocabey sous les vents du port) est peu présente durant la campagne (contrairement aux normales de rose des vents).

L'épisode de fin mars 2022 illustre la complexité et la variabilité de la composition chimique des PM_{2,5}. En effet, cet épisode de pollution aux PM₁₀ inter-régional est majoritairement lié à des particules secondaires inorganiques en lien en partie à des transports de masses d'air chargées en PM en provenance du nord de l'Europe auxquels s'ajoutent des émissions locales dans des conditions météorologiques peu dispersives. Des changements de flux et de provenance de masse d'air, à partir du 28 mars, entraînent une évolution de la composition chimique du fait de l'import de poussières crustales. La baisse des concentrations en PM est constatée à partir du 30 mars avec l'arrivée des vents de secteur Nord et le retour de la pluie.

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

Mesure de l'ammoniac

Des **mesures passives** ont été réalisées au niveau de 3 points (CCI, ZI et Rocabey) de mars à mai 2022 et ont permis de **confirmer la variabilité spatiale des concentrations et des niveaux plus forts au point ZI comme durant la campagne de mesure de l'ammoniac en 2021**. Les résultats sont plus forts sur l'ensemble des points en 2022 par rapport à 2021. **L'influence des émissions de l'industrie Timac** située à proximité du point de prélèvement ZI est constatée notamment par vent de Nord-Est (positionnant le point de prélèvement ZI sous les vents de l'installation).

La **mesure d'ammoniac en continu** réalisée au niveau de la station Rocabey à l'aide d'un analyseur Picarro installé temporairement depuis fin 2021 permet :

- Une analyse d'un jeu de données sur une période plus longue que celle de cette campagne,
- Une comparaison avec un autre analyseur installé à la station rurale nationale (Kergoff),
- Un suivi de l'évolution horaire des concentrations.

La comparaison des résultats à la station rurale et à Saint-Malo met en évidence des **moyennes horaires proches de décembre 2021 à mai 2022** (-13% d'écart à Rocabey) et un **max horaire plus fort à Rocabey** (+51%) qu'à Kergoff. De plus, au niveau des 2 sites, une augmentation des niveaux est constatée à partir de la mi-mars, période associée aux activités agricoles. Des **pics journaliers** sont fortement marqués au niveau de Saint-Malo. Les profils journaliers des 2 stations de mesures sont différents ; à Saint-Malo, la variabilité des concentrations est marquée avec 2 pics horaires tôt le matin qui confirment **l'influence d'une source locale émettrice d'ammoniac** notamment le matin. La rose de pollution met en avant une influence des vents issus du Sud-Est et de façon moins fréquentes de fortes concentrations en provenance du Sud-Ouest (secteur peu fréquent durant la campagne).

L'analyse en parallèle, mesure passive-mesure en continu, est cohérente et permet d'expliquer des variations ponctuelles. Certains jours, l'influence des industries émettrices d'ammoniac semble être confirmée suite à l'étude des conditions météorologiques, des résultats de mesure dans l'air ambiant et des rejets mesurés aux exutoires. Il n'est pas toujours aisé d'expliquer certaines variations.

La relation entre les concentrations en PM_{2,5} et en NH₃ est complexe puisque la réactivité des précurseurs gazeux n'est pas immédiate et elle est dépendante notamment des conditions météorologiques.

Même si ça n'était pas l'objectif initial, l'étude confirme l'écart important entre les concentrations en PM₁₀ mesurées au niveau de la station Rocabey et celles observées au niveau d'autres stations de même typologie. Cet écart est lié à la fraction grossière des particules.

Les résultats de cette étude sont relatifs à la période étudiée (mars-avril 2022) et aux points de mesure étudiés.

Limites et perspectives

Les données météorologiques utilisées sont celles de la station Météo-France à Dinard ainsi quelques variations des conditions locales (notamment le vent) peut influencer les résultats. Durant la campagne, les vents de secteurs de Sud-Ouest ont été peu présents contrairement aux normales de vent, ainsi toutes les influences potentielles n'ont pas pu être analysées.

Il serait intéressant d'exploiter les mesures en continu sur une durée plus longue couvrant toutes les saisons afin d'étudier les évolutions saisonnières et d'explorer l'été et l'automne (2 saisons qui n'ont pas fait l'objet de suivi).

De même, la réalisation de campagne ponctuelle en PM (mesure en continu, spéciation) à d'autres endroits du territoire permettrait d'évaluer la variation spatiale des concentrations en particules dans l'air ambiant.



Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

D'autre part, l'analyseur d'ammoniac actuellement en place n'est pas installé de façon pérenne c'est pourquoi il serait judicieux de maintenir la mesure en continu de l'ammoniac étant donnée la problématique locale.

L'impact des activités industrielles Timac sur les niveaux de PM n'a pas pu être mis en avant dans cette étude.

Le lien direct avec les industries n'est pas solide puisque l'exploitation des données de rejets d'ammoniac est menée sur un pas de temps journalier et seules les heures de fonctionnement mensuelles sont fournies. Ainsi la corrélation entre les pics horaires d'ammoniac mesurés à Rocabey et les émissions industrielles n'est pas réalisable. La variabilité des émissions journalières aux émissaires a été constatée, il est donc probable que des variations horaires soient également présentes. Par conséquent, l'exploitation de données d'émission et d'activités horaires avec des connaissances sur les éventuelles émissions diffuses d'ammoniac permettrait une analyse plus fine des influences potentielles.

VIII. ANNEXES

Annexe 1 : Présentation d'Air Breizh	62
Annexe 2 : Roses de vent par série	64
Annexe 3 : Validation des résultats d'analyse de composition chimique	66
Annexe 4 : Données d'autosurveillance des rejets de NH ₃ Timac Agro	67
Annexe 5 : Vents et rétrotrajectoires durant l'épisode de mars 2022.....	69

ANNEXE 1 : PRESENTATION D'AIR BREIZH

La surveillance de la qualité de l'air est assurée en France par des associations régionales, constituant le dispositif national représenté par la Fédération ATMO France,

Ces organismes, agréés par le Ministère de la Transition écologique et solidaire, ont pour missions de base, la mise en œuvre de la surveillance et de l'information sur la qualité de l'air, la diffusion des résultats et des prévisions, et la transmission immédiate au Préfet et au public, des informations relatives aux dépassements ou prévisions de dépassements des seuils de recommandation et d'information du public et des seuils d'alerte,

En Bretagne, cette surveillance est assurée par Air Breizh depuis 1986,

Le réseau de mesure s'est régulièrement développé et dispose en 2017, de 18 stations de mesure, réparties sur le territoire breton, ainsi que d'un laboratoire mobile, de cabines et de différents préleveurs, pour la réalisation de campagnes de mesure ponctuelles,

L'impartialité de ses actions est assurée par la composition quadripartite de son Assemblée Générale regroupant quatre collèges :

- Collège 1 : services de l'Etat,
- Collège 2 : collectivités territoriales,
- Collège 3 : émetteurs de substances polluantes,
- Collège 4 : associations de protection de l'environnement et personnes qualifiées.

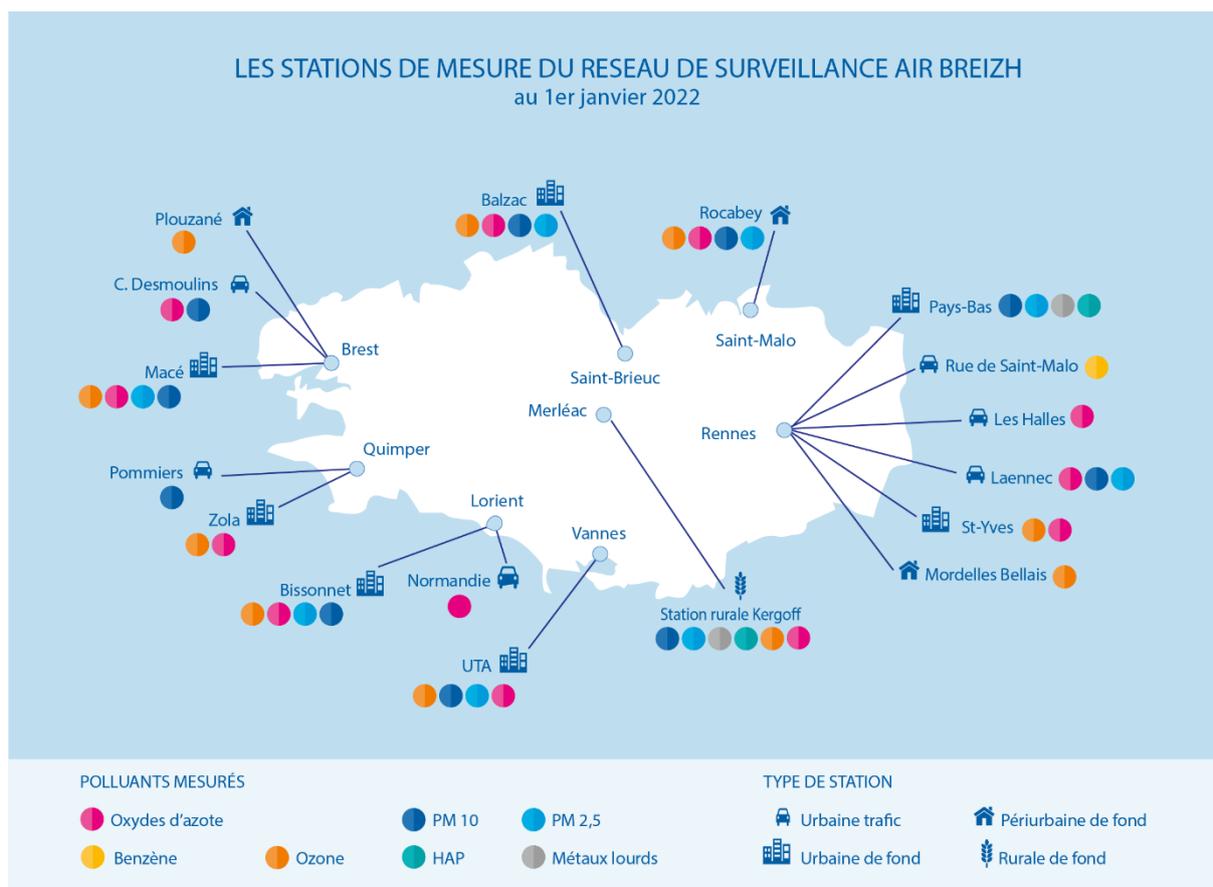
Missions d'Air Breizh

- Surveiller les polluants urbains nocifs (SO₂, NO₂, CO, O₃, Métaux lourds, HAP, Benzène, PM₁₀ et PM_{2,5}) dans l'air ambiant,
- Informer la population, les services de l'Etat, les élus, les industriels..., notamment en cas de pic de pollution, Diffuser quotidiennement l'indice ATMO, sensibiliser et éditer des supports d'information : plaquettes, site web...,
- Etudier l'évolution de la qualité de l'air au fil des ans, et vérifier la conformité des résultats par rapport à la réglementation,
- Apporter son expertise sur des problèmes de pollutions spécifiques et réaliser des campagnes de mesure à l'aide de moyens mobiles (laboratoire mobile, tubes à diffusion, préleveurs, jauges OWEN...) dans l'air ambiant extérieur et intérieur.

Réseau de surveillance en continu

La surveillance de la qualité de l'air pour les polluants réglementés est assurée via des d'analyseurs répartis au niveau des grandes agglomérations bretonnes, Ce dispositif est complété par d'autres outils comme l'inventaire et la modélisation, qui permettent d'assurer une meilleure couverture de notre région,

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)



Implantation des stations de mesure d'Air Breizh (au 01/01/22)

Moyens

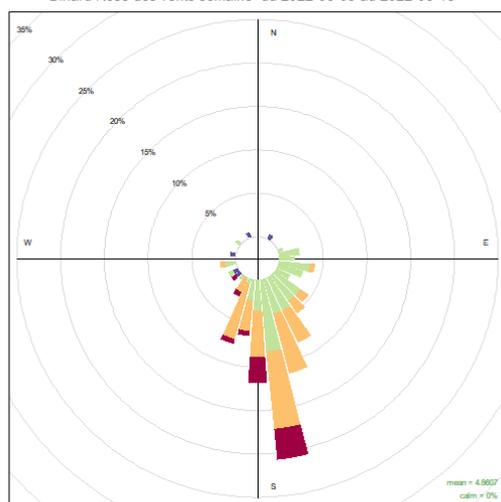
Afin de répondre aux missions qui lui incombent, Air Breizh compte seize salariés, et dispose d'un budget annuel de l'ordre de 2 millions d'euros, financé par l'Etat, les collectivités locales, les émetteurs de substances polluantes, et des prestations d'intérêt général et produits divers,

ANNEXE 2 : ROSES DE VENT PAR SERIE

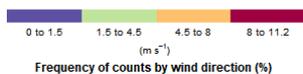
Les conditions de direction et vitesse du vent pendant une période sont souvent représentées par une rose des vents. Celle-ci permet de visualiser sur une *période donnée* :

- le *pourcentage* de vent pour chaque direction, ainsi plus la pâle est de grande taille plus les vents venant de cette direction ont été nombreux pendant la période,
- les *vitesse des vents venant de chaque direction et leur occurrence* : la couleur de chaque pâle indique la classe de vitesse et sa grandeur, le pourcentage de vent avec cette vitesse.

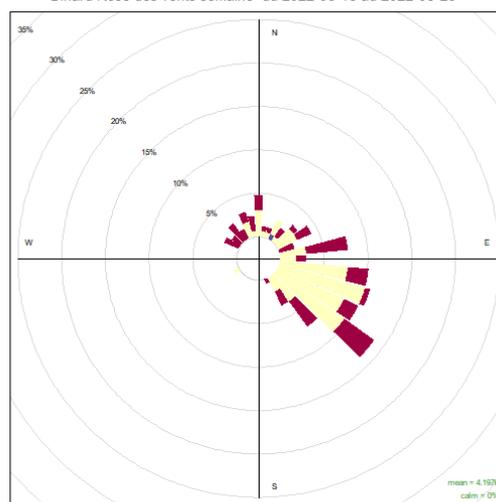
Dinard Rose des vents semaine du 2022-03-09 au 2022-03-16



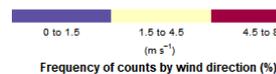
Série 1



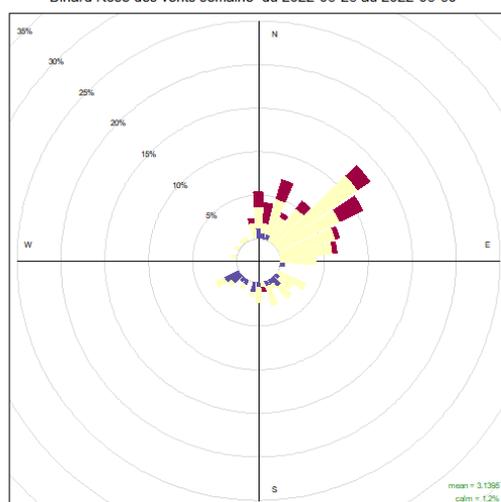
Dinard Rose des vents semaine du 2022-03-16 au 2022-03-23



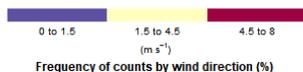
Série 2



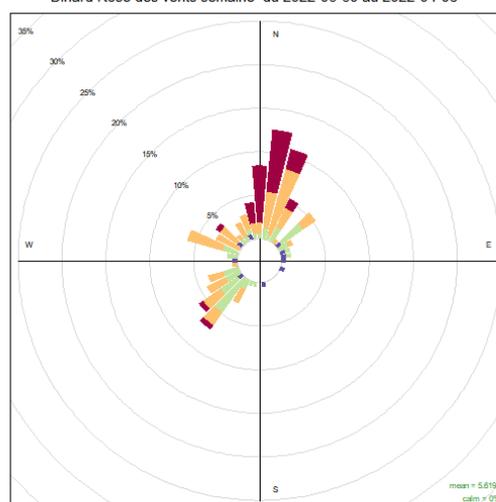
Dinard Rose des vents semaine du 2022-03-23 au 2022-03-30



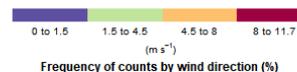
Série 3



Dinard Rose des vents semaine du 2022-03-30 au 2022-04-06

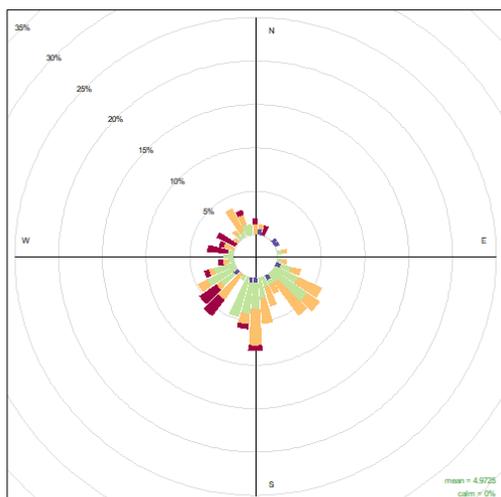


Série 4

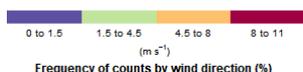


Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

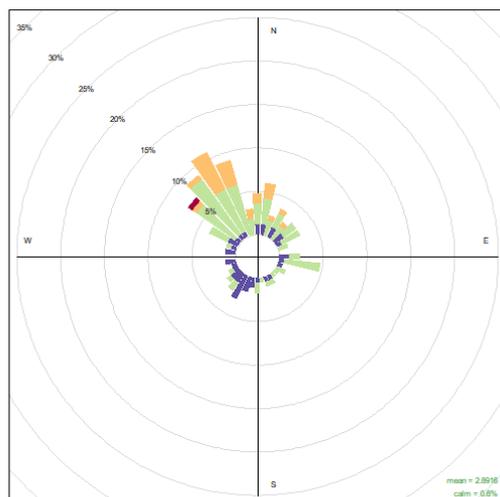
Dinard Rose des vents semaine du 2022-04-06 au 2022-04-13



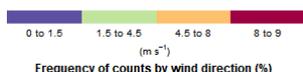
Série 5



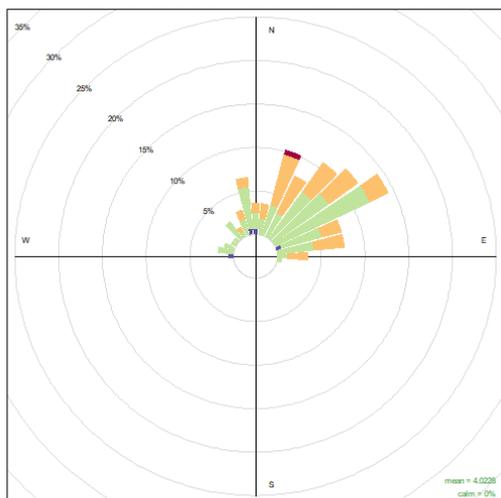
Dinard Rose des vents semaine du 2022-04-13 au 2022-04-20



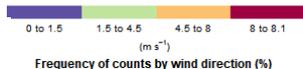
Série 6



Dinard Rose des vents semaine du 2022-04-20 au 2022-04-27



Série 7



Dinard Rose des vents semaine du 2022-04-27 au 2022-05-04



Série 8

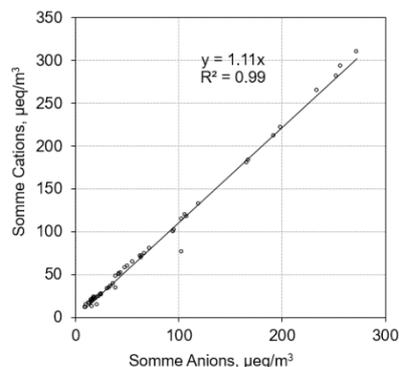


ANNEXE 3 : VALIDATION DES RESULTATS D'ANALYSE DE COMPOSITION CHIMIQUE

La balance ionique

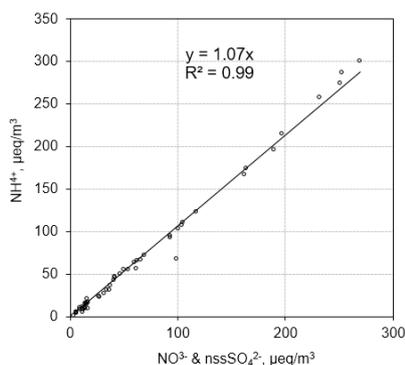
En site de fond, les particules atmosphériques sont globalement en situation d'équilibre électrique (non chargées). La réalisation de la balance ionique correspond au bilan des charges électriques des anions et des cations analysés. Cela permet de déceler d'éventuels problèmes de prélèvement ou d'analyse chimique.

Une bonne corrélation est constatée entre les anions et les cations pour l'ensemble des échantillons ($R^2=0,99$). **Ces résultats révèlent un état d'équilibre électrique (des particules quasi-neutres) et la fiabilité des analyses réalisées.**



Balance ionique pour chacun des prélèvements analysés

Neutralisation de l'ammonium



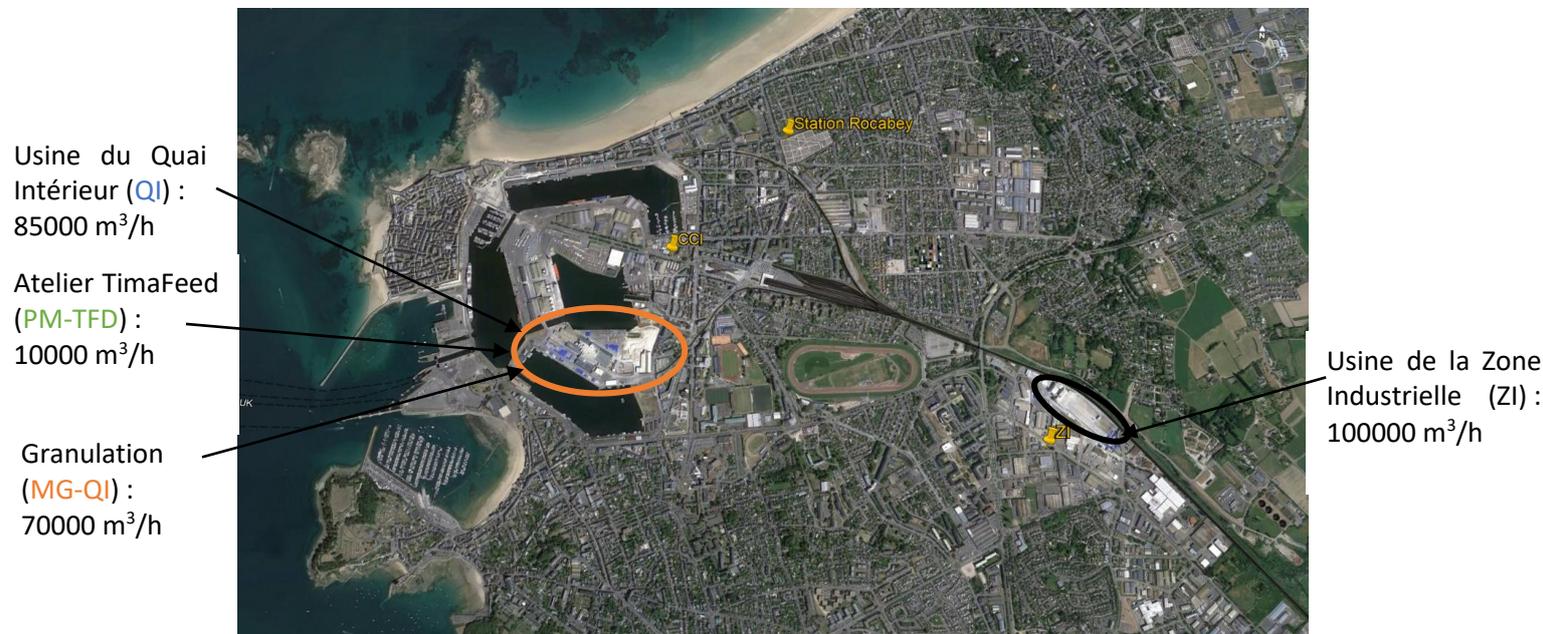
Comme précisé précédemment (II1a), les ions ammonium (NH_4^+) sont très majoritairement associés aux ions nitrate (NO_3^-) et sulfate non-marins (nssSO_4^{2-}). Il s'agit ici de corréler les concentrations en ions ammonium avec les ions nitrate et les ions sulfates non marins.

La corrélation entre les ions ammonium et la somme des ions nitrate et sulfate est très satisfaisante ($R^2=0,99$). Cela confirme la fiabilité des résultats des analyses pour ces 3 espèces et l'association majoritaire de ces 3 espèces pour former le sulfate et le nitrate d'ammonium.

Corrélation entre les ions ammonium (NH_4^+) et les ion sulfates (non marins) et ammonium (NO_3^-) pour chacun des prélèvements analysés

ANNEXE 4 : DONNEES D'AUTOSURVEILLANCE DES REJETS DE NH₃ TIMAC AGRO

Ci-dessous la carte avec les usines considérées et les débits moyens des gaz de chaque exutoire :

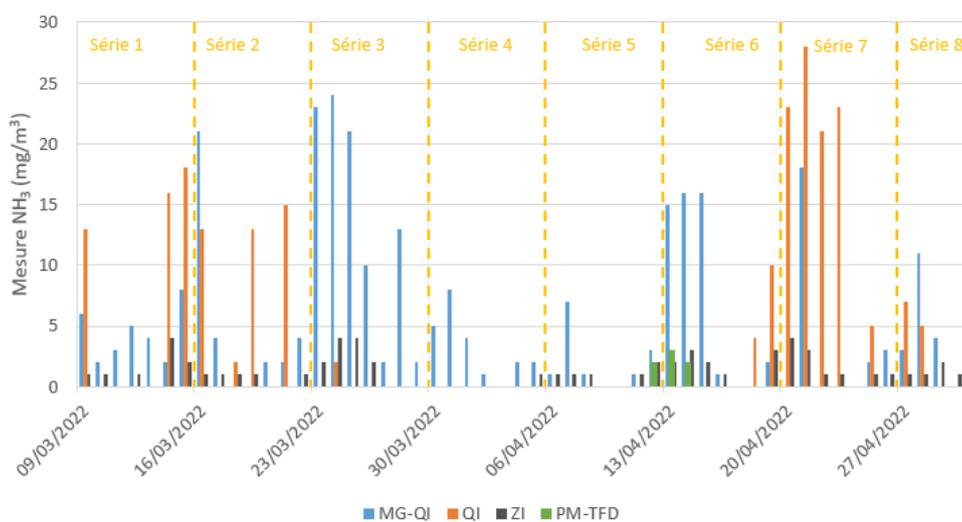


Le graphique page suivante présente les évolutions journalières des émissions de NH₃ des 4 sites TIMAC Agro en fonctionnement et susceptibles d'émettre du NH₃ durant les 2 mois de la campagne de mesure par tube passif. Seules les émissions canalisées sont prises en compte, **les éventuelles émissions diffuses ne sont pas renseignées**. Ces **données sont issues des rapports d'autosurveillance** des émissions d'ammoniac réalisés depuis 2018 suite à une mise en demeure de Timac Agro par Arrêté préfectoral en date du 20 juillet 2018. Le suivi des émissions est assuré par la mesure en permanence du débit et du flux d'ammoniac à l'aide d'un analyseur de gaz par spectrométrie diode laser de la société ENVEA.

La valeur limite d'émission définie par l'article 27 de l'arrêté ministériel du 2 février 1998 de 50 mg/m³ est respecté sur l'ensemble des émissaires durant la campagne.

Notons que la société TIMAC Agro a été mise en demeure en mars 2022, pour le conduit n°11 de l'unité MG implantée sur le site du Quai Intérieur, concernant des dépassements des concentrations des émissions d'ammoniac dans les rejets atmosphériques (en septembre et octobre 2021).

Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

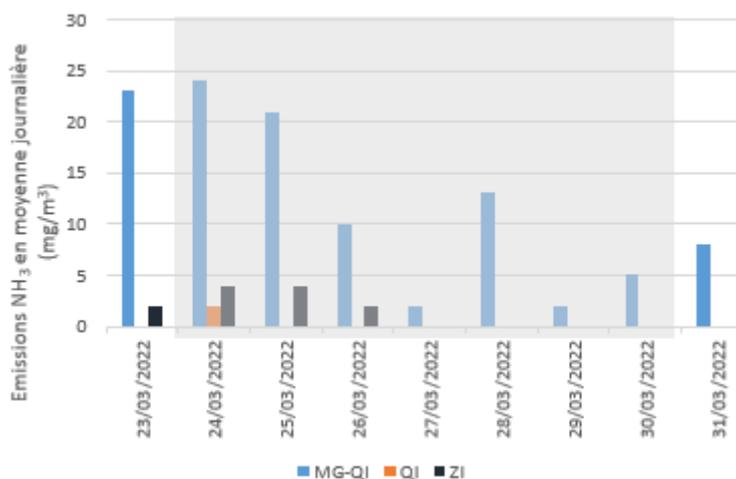


Suivi des moyennes journalières des émissions de NH₃

Le tableau ci-dessous synthétise les données de fonctionnement pour les 4 sites Timac Agro pendant les 2 mois de prélèvement (mars et avril 2022).

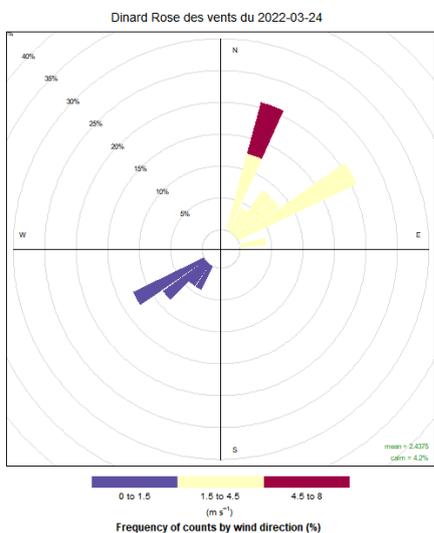
	MG-QI	QI	ZI	PM-TFD
Débit moyen (m³/h)	70 000	85 000	100 000	10 000
Nombre d'heures de fonctionnement avec émission de NH₃ (h)	Mars : 428 Avril : 264	Mars : 148 Avril : 123	Mars : 498 Avril : 234	Mars : - Avril : 50
Moyenne maxi journalière (mg/m³)	Mars : 24 Avril : 18	Mars : 19 Avril : 28	Mars : 4 Avril : 2	Mars : - Avril : 3

Le graphique ci-dessous présente les émissions moyennes journalières d'ammoniac des 3 usines en fonctionnement (MG-QI, ZI, QI) durant l'épisode de pollution particulière de mars 2022.

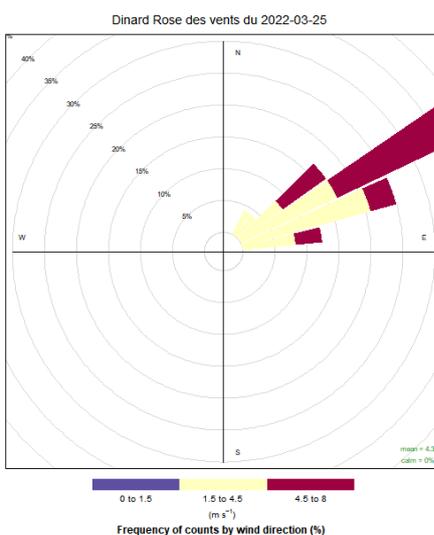


ANNEXE 5 : VENTS ET RETROTRAJECTOIRES DURANT L'EPISODE DE MARS 2022

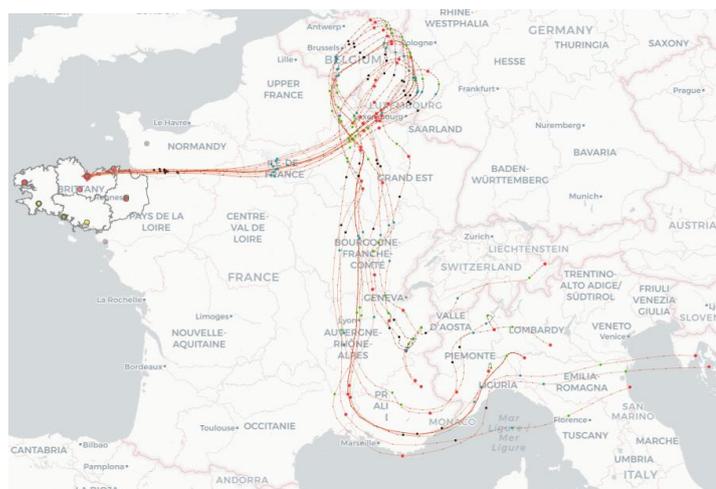
Les roses de vent (station Météo France – Dinard) ainsi que les rétrotrajectoires de Saint-Brieuc (MM5 à 12h TU) sont présentées ci-dessous.



24/03/2022

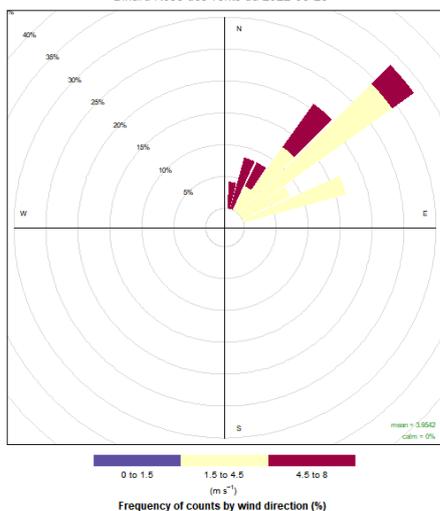


25/03/2022



Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

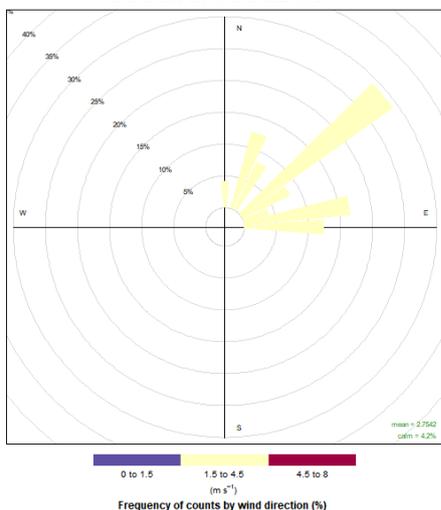
Dinard Rose des vents du 2022-03-26



26/03/2022



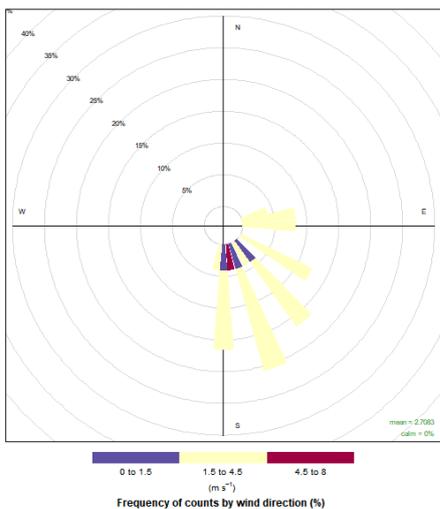
Dinard Rose des vents du 2022-03-27



27/03/2022



Dinard Rose des vents du 2022-03-28



28/03/2022



Campagne de caractérisation chimique des PM_{2,5} et suivi de l'ammoniac à St-Malo (35)

