



« Caractérisation chimique des PM₁₀ sur les quatre sites du programme Part'Aéra »

Rapport final du 15 Février 2015

Rédaction :

Antoine Waked,
Benjamin Golly,
Jean-Luc Besombes
et
Jean-Luc Jaffrezo

SOMMAIRE

1. Objectifs et contexte.....	4
2. Description des sites de mesures	4
3. Mise en place du programme	6
3.1 Protocole de prélèvements et de transports	6
3.2 Types d'analyses réalisées.....	7
4. Prélèvements et assurance qualité	10
4.1 Mise en place des prélèvements	10
4.2 Suivi de la qualité des blancs.....	11
5. Concentrations atmosphériques mesurées sur les 4 sites de mesures.....	16
5.1 Composition chimique globale.....	16
5.1.1 Matière carbonée	18
5.1.2 Espèces ioniques.....	21
5.2 Spéciation de la fraction métallique	25
5.3 Spéciation de la fraction organique	28
5.3.1 Sucres et polyols.....	28
5.3.2 Hydrocarbures aromatiques polycycliques et dérivés	31
5.3.3 Les hydrocarbures.....	34
6. Approches qualitatives d'estimation des sources de combustion.....	35
7. Estimation des sources de PM par approche PMF « classique ».....	36
7.1 Description simplifiée du modèle.....	36
7.2 Choix des données et des paramètres d'entrée	37
7.3 Validation des résultats obtenus à l'aide d'indicateurs et de tests statistiques	39
7.4 Caractéristiques et identification : notions de « source » et de « facteur »	41
7.4.1 Site d'Air Rhône-Alpes	42
7.4.2 Site d'Air Provence-Alpes-Côte d'Azur	44
7.4.3 Site italien du Piémont	46
7.4.4 Site italien de Ligurie	49
7.5 Contributions des sources et leurs variabilités temporelles.....	50
8. Estimation des sources de PM par approche statistique PMF étendue.....	57

8.1	Optimisation de l'approche PMF étendue.....	57
8.1.1	Sélection des composés organiques	57
8.1.2	Performances statistiques du modèle	58
8.2	Identification des sources et leurs caractéristiques.....	60
8.2.1	Site d'Air Rhône-Alpes	60
8.2.2	Site d'Air Provence-Alpes-Côte d'Azur	62
8.2.3	Site italien du Piémont	63
8.3	Contributions des sources et leurs variabilités saisonnières et temporelles.	65
9.	Conclusions et perspectives.....	67
10.	Références bibliographiques	68
11.	ANNEXES	72

1. Objectifs et contexte

Ce document constitue le rapport final du volet étude des sources de l'aérosol du programme « Part'Aera ». Il présente l'ensemble des résultats de ces travaux effectués sur la caractérisation chimique des PM₁₀ et l'étude de leurs sources. Cette étude a été réalisée de juillet 2013 à juillet 2014 sur 4 sites typés « fond urbain » dans les régions françaises de Rhône-Alpes et de Provence Alpes Cotes d'Azur et italiennes du Piémont et de Ligurie. Les interprétations finalisées concernant les jeux de données, la caractérisation chimique des particules PM₁₀ sur des cycles annuels et saisonniers ainsi que l'influence des sources de pollutions potentielles seront principalement évoquées dans ce rapport. L'objectif général de cette étude se concentre sur une meilleure compréhension de la composition chimique globale des particules PM₁₀ sur ces sites de fond dans les différentes régions concernées, ainsi que sur leurs évolutions chimiques, avec des cycles annuels et saisonniers bien marqués.

Ces différentes zones géographiques ont été ciblées en raison des dépassements récurrents des valeurs réglementaires de PM₁₀ et des taux élevés de pollution atmosphérique qui peuvent être observés durant l'année. Dans ce contexte, une identification des sources d'émissions et une détermination de leurs contributions aux concentrations de PM₁₀ mesurées, à l'aide de modèles récepteurs constitue l'un des objectifs généraux de cette étude. Les résultats de ces travaux effectués durant ce programme vont permettre ainsi :

- De constituer une large base de données des caractéristiques chimiques des PM₁₀ sur 4 sites de « fond urbain » localisés dans ces régions frontalières des Alpes pour lesquelles des taux de pollutions élevés ont été enregistrés,
- De mener un travail de recherche sur l'évolution de l'impact de certaines sources majeures d'émissions de ces PM (marine, crustale, combustion de la biomasse, véhiculaire, biogénique, industrielles, ..) sur ces sites, pour des cycles annuels et saisonniers,
- De fournir une meilleure compréhension de la contribution des sources de pollution, en particulier, durant les épisodes de dépassement de la directive Européenne 2008/50/CE,
- De fournir à la fois des évolutions spatiales et temporelles de la composition chimique des PM₁₀ et des sources d'émissions,
- D'obtenir une inter-comparaison de mesures gravimétriques des PM₁₀ effectuées à l'aide de deux appareils de mesures différents : par TEOM-FDMS pour les sites urbains situés en France et par SWAM 5A pour les sites urbains situés en Italie)

En résumé, ces travaux de recherche, tels qu'ils ont été proposés dans le cadre de ce programme vont permettre ainsi de mieux appréhender les éventuelles contraintes réglementaires qu'il pourrait être nécessaire de mettre en place afin de développer des plans d'actions pour réduire la pollution atmosphérique à l'échelle régionale alpine. Par ailleurs, cette large base de données chimiques pourra aussi être utilisée pour alimenter des travaux de modélisation utilisant des modèles déterministes qui peuvent être utiles dans des études d'impact et de perspectives de certaines évolutions.

2. Description des sites de mesures

Les 4 sites de mesures retenus pour cette étude sont répartis dans 4 régions (Rhône-Alpes, Provence Alpes Côte d'Azur, Piémont et Ligurie) en France et en Italie. La superficie

globale du territoire de la zone d'étude est d'environ 106 000 km². Ce vaste territoire est caractérisé par la présence de l'arc alpin, de la plaine du Po en Italie, de plateaux vallonnés en France et de la mer méditerranéenne.

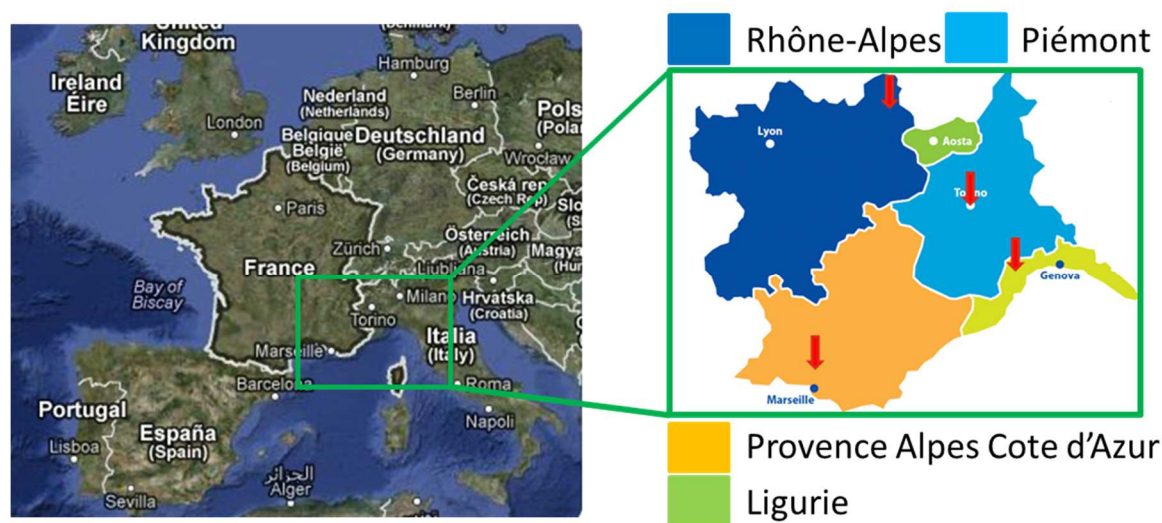


Figure 1 : Localisation géographique des sites de mesures.

Le site de mesure choisi par l'Agence Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) de la région Rhône-Alpes en France est un site de fond urbain représentatif du fond atmosphérique de la vallée de l'Arve. Les problématiques de la qualité de l'air dans cette région sont liées en grande partie à la morphologie de ce type de vallées alpines, que ce soit en termes de mauvaise dispersion des masses d'air ou de contrainte géographique concentrant les activités émettrices de polluants atmosphériques en fond de vallée. Les principales sources de pollution recensées dans les inventaires d'émissions sont essentiellement liées aux activités industrielles, au trafic routier et au chauffage résidentiel majoritairement représenté par la combustion du bois. Le site de mesure se trouve à une altitude de 505 m du niveau de la mer avec une température annuelle moyenne en 2013 enregistrée aux alentours de 10 °C et une pluviométrie de 894 mm, ce qui correspond à ce qui peut être classiquement observé sur ce type de site en vallées alpines.

Le second site français est un site de mesure de l'AASQA Air PACA à Aix-en-Provence. Il constitue un site de mesure réglementaire à l'intérieur de l'école supérieure d'art correspondant à une typologie de site « urbain » sous influence industrielle potentielle. Ce site est remarquable vis-à-vis des nombreux jours de dépassements des valeurs réglementaires pouvant y être observés. Les principales sources de pollution sont liées aux différentes activités industrielles en proximité, au trafic routier et aux émissions du secteur résidentiel. Le site de mesure se trouve à une altitude de 73 m du niveau de la mer à une distance de quelques kilomètres de la Mer Méditerranée. Le climat est un climat méditerranéen avec une température moyenne annuelle de 13 °C et une pluviométrie de 555 mm.

Enfin, les deux sites italiens se situent dans la ville de Turin pour le Piémont et en proximité de la ville de Gêne pour la Ligurie. Le premier est un site de mesure réglementaire d'Arpa-Piémont localisé dans un parc de la ville de Turin à environ 257 m d'altitude avec une température moyenne de 14°C et une pluviométrie de 1005 mm. Ce site est en proximité d'un

important carrefour routier et d'une zone d'activités industrielles. Ces différentes proximités de sources lui confèrent des influences de 3 secteurs principaux: l'industrie, les transports et le secteur résidentiel. Le dernier site de mesure en Ligurie, est un site défini comme fond atmosphérique rural se trouvant à quelques kilomètres de la Mer Méditerranée en proximité d'un quartier résidentiel. Le climat est méditerranéen avec une température annuelle de 13°C et une pluviométrie de 998 mm.

3. Mise en place du programme

3.1 Protocole de prélèvements et de transports

Cette partie du travail a fait l'objet d'un accord avec les opérateurs des sites (AASQA) des différentes régions et les laboratoires de recherche (LGGE et LCME). Elle est très largement basée sur les préconisations déjà établies auparavant, mais aussi sur l'expérience acquise par ces laboratoires dans le cadre de plusieurs programmes d'envergures nationales et internationales (Particul'Air, CAMERA, Andra, FORMES, etc...). La fréquence de prélèvement a été initialement établie à 1 prélèvement tous les 3 jours sur les 4 sites de mesure, les filtres finalement choisis pour une analyses complète étant pris dans cette série, selon des choix propres aux AASQA. Le rythme a été modifié pour le partenaire Ligurie compte tenu des contraintes de début de campagne.

La fraction particulaire des aérosols qui fait l'objet d'une analyse est collectée sur un filtre en quartz non téflonné (150 mm de diamètre) à l'aide d'un préleveur haut débit équipé d'une tête de prélèvement en PM₁₀. Le débit de prélèvement est régulé à 30 m³/h +/- 2% dans les conditions ambiantes de température et de pression (T et P). La régulation est assurée en aval du filtre par un rotamètre équipé d'une cellule photoélectrique régulant la puissance de la turbine de la pompe d'aspiration. Les conditions environnementales de température et de pression lors du prélèvement sont enregistrées en continu. Certains artefacts de prélèvement sont à considérer en raison de la présence de certains composés inorganiques et/ou organiques particulièrement volatils. En effet, la dépression sur le filtre et la température de prélèvement peuvent favoriser la volatilisation des composés les plus volatils lors de prélèvement sur 24 heures. Afin de limiter au maximum la perte de ces composés due à une élévation de la température, le préleveur est placé dans une enceinte climatisée et régulée le plus proche possible de 20°C.

L'échantillonnage est réalisé individuellement sur chaque filtre des 4 sites de mesure précédemment décrits. Le LGGE se charge d'effectuer les poinçonnages nécessaires pour les différentes analyses. Les filtres utilisés sont du type Tissu Quartz (Pallflex) car ils présentent un niveau de fond plus bas pour les espèces ioniques que les filtres de type QMA. Ils permettent, particulièrement l'analyse du sodium, dont la détermination est impossible avec des filtres QMA. Ces filtres sont fournis et préparés par le LGGE. Les filtres utilisés dans le cadre de ce programme sont préalablement conditionnés avant exposition par calcination à 500°C pendant 8 h au laboratoire, puis emballés dans un film aluminium et stockés pour le transport sous gaine scellée ou en sacs étanches (Ziplock). Pour une simplicité d'utilisation et de référencement, les filtres non impactés sont emballés par lots de 10, à plat. Chaque lot est repéré par un code sur les étiquettes de suivi des filtres. Une traçabilité des lots est établie permettant de détecter

d'éventuelle contamination de certains lots. Les filtres vierges sont conservés par les AASQA dans leur sac scellé, dans un local propre à l'abri de l'humidité mais pas nécessairement climatisé. En cas de doute sur la qualité de conservation, les lots sont renvoyés au LGGE pour être reconditionnés. Il avait été convenu qu'un blanc terrain soit réalisé une fois par mois sur chacun des sites. Le « blanc terrain » est obtenu en réalisant un prélèvement sur une durée nulle et sans pompage. Il est installé en même temps que le filtre prélevé associé puis retiré. Le filtre « blanc terrain » subit ensuite, la même procédure de traitement et d'analyse qu'un filtre « échantillon ».

En attendant l'expédition vers les laboratoires d'analyses, les échantillons sont conservés à une température d'environ -18°C au congélateur de préférence ou au minimum à une température négative dans la partie congélateur des réfrigérateurs. Les filtres sur leur support sont expédiés au LGGE (procédure organisée et coûts de transport supportés par le laboratoire) par série, une fois par mois. Les expéditions se font en utilisant les boîtes réfrigérées et les blocs gel eutectiques fournis par le LGGE. A leur arrivée au LGGE, les filtres sont déchargés et référencés puis découpés à l'emporte-pièce en sous-échantillons pour :

- une extraction des particules en vue d'une analyse par chromatographie ionique des espèces inorganiques,
- une extraction pour les analyses des sucres par HPLC-PAD,
- une mesure de EC et OC par méthode thermo-optique,
- une extraction pour les analyses par GC-MS des traceurs organiques et par HPLC-Fluorescence pour les HAP,
- une extraction pour la mesure de métaux traces par ICP-MS,
- un poinçon de Ø37mm réserve est conservé au LGGE en tant qu'archive de ce programme.

3.2 Types d'analyses réalisées

Afin de caractériser la composition chimique des aérosols, les analyses effectuées permettent la quantification :

- de la matière carbonée (carbone organique et carbone élémentaire),
- d'espèces ioniques,
- de métaux et éléments traces,
- d'une large gamme de composés organiques.

Les techniques analytiques employées pour cette caractérisation sont détaillées ci-dessous.

Analyses de la matière carbonée

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

Analyses des espèces ioniques par chromatographie

L'analyse de la fraction ionique des aérosols et des acides organiques légers est réalisée en phase aqueuse par chromatographie ionique (modèle Dionex ICS 3000) équipée d'une colonne CS16 pour l'analyse des cations et d'une colonne AS11 HC pour l'analyse des anions. L'analyse des anions permet la quantification des ions **chlorures, nitrates et sulfates. Les concentrations d'oxalate sont aussi accessibles sur le même chromatogramme d'analyse, ainsi que les concentrations de MSA (Acide méthanesulfonique).** L'analyse des cations permet quant à elle, la quantification du **sodium, de l'ammonium, du potassium, du magnésium et du calcium.** Les calibrations sont réalisées tous les jours à partir de solutions standards certifiées. Le protocole analytique est conforme à la norme CEN 16 269.

Analyses des sucres et polyols par HPLC-PAD

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

Analyses de métaux et éléments en trace

Cette action inclut l'ensemble des phases nécessaires à l'analyse d'un ensemble d'éléments-traces métalliques, depuis le poinçonnage des filtres jusqu'à la constitution d'une base de données des résultats de ces analyses. Les analyses sont réalisées dans un laboratoire qui propose une prestation d'analyse chimique. Ce laboratoire est accrédité COFRAC selon la norme NF EN ISO/CEI 17025 : 2005 et participe à l'exercice d'inter comparaison organisé actuellement par l'Ecole des Mines de Douai. Ces analyses sont réalisées par ICP-MS après digestion acide. La liste des éléments mesurés en une seule analyse comprend 33 espèces, incluant: Al, As, Ba, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Pd, Pt, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn, Zr. Cette liste inclut les 4 métaux réglementés (As, Cd, Ni, Pb).

Analyses d'autres traceurs organiques

La spéciation de la matière organique particulaire (MOP) est réalisée en deux temps. Une première fraction est obtenue après extraction solide/liquide sous hautes pressions et hautes températures. L'extraction est réalisée par un système ASE 200, Dionex fonctionnant à 100°C et 100 bars. En raison de la grande diversité des composés organiques cibles à extraire, des mélanges de solvants organiques dans différentes proportions sont utilisés. L'appareil effectue 3 cycles d'extraction selon la procédure optimisée dans le cadre de la thèse de Benjamin Golly (Golly 2014) au LCME pour les composés organiques ciblés (2 cycles : 10/90 MeOH/CH₂Cl₂ et 1 cycle : 50/50 Ace/CH₂Cl₂). Cette fraction est analysée directement par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse fonctionnant en mode SIFI (GC Clarus 500 associée à un MS 560 – Perkin Elmer). Cette méthode d'analyse permet la quantification de 67 composés organiques dont la liste des familles de composés est résumée dans le Tableau 1. Cette liste comporte l'analyse de composés apolaires et polaires dont les hydrocarbures

aromatiques polycycliques soufrés (HAPS) considérés comme potentiellement traceurs de certains types d'activités industrielles (Golly 2014). De plus à l'ensemble de ces composés qui constituent les éléments de base de la spéciation organique a été rajoutée la quantification du 6, 10,14-triméthyl 2-pentadécanone (abréviation : TMPD) proposé dans la littérature comme potentiellement indicateur de l'aérosol organique secondaire (Shrivastava et al. 2007).

Tableau 1 : Liste des familles de composés organiques analysés en mode SIFI avec leurs m/z de quantification correspondants.

Composés		Nombre de composés	Mode d'acquisition	m/z de quantification
Alcanes linéaires et ramifiés	C ₁₁ -C ₄₀	30	SCAN	85
	Pristane / Phytane	2		85
Cétone	6, 10,14-triméthyl 2-pentadécanone	1		58
Etalon interne	Tétracosane-d50	1		66
Hopanes	Hopanes	10	SIR	191
HAP méthylés	2-méthyl-naphthalène	1		165
	1-méthylfluorène	1		142
	Méthylphénanthrène/anthracène	5		192
	Méthylfluoranthène/Pyrène	6		216
	Méthylchrysène/Benzo(a)anthracène	2		242
HAP soufrés	Dibenzothiophène	1		184
	Phenanthro(4,5- <i>bcd</i>)thiophène	1		208
	Benzo(b)naphthothiophène	3		234
	Dinaphtho(2,1- <i>b</i> ;1',2'- <i>d</i>)thiophène	1		284
	Benzo(b)phénanthro(2,1- <i>d</i>)thiophène	1		
Etalon interne	Benzo(a)anthracène-d12	1	240	

A partir de ce même extrait, 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (dont 13 classés prioritaires par l'US-EPA) sont quant à eux analysés par chromatographie liquide haute performance couplée à un détecteur de fluorescence (HPLC-fluo). La séparation des composés est réalisée à l'aide d'une HPLC modèle Series 200 équipée d'une colonne de type phase inverse C₁₈ (NUCLEOSIL 100-5 C₁₈ PAH, 25 cm x 4,6 cm, Macherey-Nagel) avec un gradient

d'élution binaire méthanol/eau. Les composés une fois séparés sont détectés en sortie de colonne par un détecteur de fluorescence de type Series 200a (Perkin Elmer).

4. Prélèvements et assurance qualité

Nous avons mis en place aussi une chaîne de traçabilité des prélèvements et des analyses, comparable à celle mise en place pour le programme ADEME/Particul'Air. En particulier, en sus des « bonnes pratiques » générales d'un laboratoire, elle comprend :

- traçabilité sur les lots de filtres et leur date de nettoyage,
- traçabilité sur les envois et réceptions des filtres,
- traçabilité des opérateurs (terrain et laboratoire),
- traçabilité sur les dates d'analyses, les données brutes, les procédures de calibration et de calcul,
- traçabilité d'éventuels incidents sur la chaîne de collecte et d'analyse,
- sauvegarde dupliquée de ces données.

4.1 Mise en place des prélèvements

Les premiers prélèvements sur site ont finalement été effectués le 22 juillet 2013 sur le site de Rhône-Alpes, le 18 juillet 2013 sur le site d'Aix Marseille, le 23 juillet 2013 sur le site de Piémont et le 12 avril 2014 sur le site de Ligurie. Par ailleurs, il est à signaler que les premiers prélèvements ont été énormément ajournés sur le site de Ligurie à cause de problèmes techniques et administratifs. Les nombres d'échantillons collectés sur l'ensemble du programme de juillet 2013 à juillet 2013 pour chaque site ainsi que les blancs de filtres réalisés sont présentés sur le *Tableau 2* en détaillant chaque type d'analyse. Le site de Ligurie comporte un nombre d'échantillons moins élevé que les autres sites du fait du commencement tardif des prélèvements uniquement à partir d'avril 2014 au lieu de juillet 2013. Le nombre de blancs analysés pour la caractérisation chimique globale (OC, EC, ions) permet d'assurer un bon niveau de qualité pour ce type d'analyse. En effet, cela permet une bonne évaluation de la qualité des prélèvements, de la conservation, du suivi d'éventuelles contaminations et une très bonne estimation des limites de quantification pour les différentes espèces chimiques étudiées.

Tableau 2 : Nombres d'échantillons et de blancs analysés pour chaque site

Nbre analyses effectuées	OC, EC		Ions		Métaux, éléments traces		Spéciation organique		Sucres et Polyols	
	Ech.	Blcs	Ech	Blcs	Ech.	Blcs	Ech	Blcs	Ech	Blcs
Air RA	121	18	121	18	100	18	100	18	121	18
Air PACA	120	12	120	12	59	12	59	12	120	12
Piémont	124	13	124	13	63	13	63	13	124	13
Ligurie	60	7	60	7	45	7	45	7	60	7

4.2 Suivi de la qualité des blancs

Afin d'évaluer le poids que représente les contaminations et le substrat des filtres par rapport aux concentrations atmosphériques, les concentrations atmosphériques des blancs ont été calculées pour un volume théorique de prélèvement de 720 m³ (représentant un prélèvement journalier à haut-débit tels que ceux réalisés dans le cadre de ce programme). Ainsi, les concentrations atmosphériques moyennes des échantillons de juillet 2013 à juillet 2014 ont été comparées aux valeurs estimées pour les blancs.

Matière carbonée

La matière carbonée est constituée de deux fractions : la matière organique quantifiée à partir de la mesure du carbone organique et le carbone élémentaire (appelé également carbone suie). Le carbone élémentaire (EC) présent dans l'atmosphère provient essentiellement des émissions de combustion. Sa présence dans des blancs de terrain est de manière générale très rare. Dans les conditions auxquelles ont été réalisés les prélèvements, les concentrations en EC mesurées dans les blancs étaient toutes inférieures à la limite de détection de l'appareil qui est de 0,3 µg.cm⁻² de filtre analysé ; Ainsi le ratio entre concentrations moyennes des filtres blanc et échantillon est-il très bas (cf tableau 3).

Tableau 3: % des moyennes des blancs/ moyennes des échantillons pour les espèces carbonées et ioniques à Rhône-Alpes, Aix-Marseille, Piémont et Ligurie.

% moy blc/moy éch						
Air RA	OC	3,28	NO₃	1,22	Cl	6,17
	EC	0,09	SO₄	0,35	K	0,77
			NH₄	1,53	Mg	1,63
Air PACA	OC	1,25	NO₃	0,17	Cl	0,43
	EC	0,00	SO₄	0,09	K	1,01
			NH₄	0,65	Mg	0,48
Piémont	OC	3,68	NO₃	0,07	Cl	0,32
	EC	0,05	SO₄	0,16	K	0,65
			NH₄	0,19	Mg	0,43
Ligurie	OC	5,40	NO₃	2,09	Cl	4,71
	EC	0,00	SO₄	0,07	K	2,16
			NH₄	1,02	Mg	0,09

Le carbone organique provient quant à lui de différentes sources d'émissions à la fois naturelles et anthropiques, à la fois combustions et autres types de sources (toutes sortes de sources d'émissions biogéniques). Des contaminations en OC des échantillons peuvent être observées provenant de la phase gazeuse (dépôt de COV) mais aussi par la phase particulaire. Les concentrations en OC mesurées dans les blancs de terrain montrent que les concentrations dans les blancs de l'ordre de 0,18 ; 0,06 ; 0,28 et 0,20 µg.m⁻³, calculées sur les sites de Rhône-Alpes, d'Aix-Marseille, du Piémont et de Ligurie, respectivement, sont largement inférieures à celles des échantillons pour l'OC. Les ratios ne dépassent pas 6% (Tableau 3) en moyenne pour OC sur les sites de mesure du programme Part'Aera. Les apports par contaminations sont donc négligeables par rapport aux teneurs mesurées dans les échantillons pour ces deux espèces sur

l'ensemble des sites.

Espèces ioniques majeures et mineures

Pour les espèces ioniques majeures telles que le nitrate (NO_3^-), le sulfate (SO_4^{2-}) et l'ammonium (NH_4^+), les concentrations moyennes mesurées dans les blancs de terrain des 4 sites de mesure de juillet 2013 à juillet 2014 sont aussi très inférieures par rapport aux niveaux des concentrations mesurées dans les échantillons (de l'ordre de 0,22% à 2%). La qualité des blancs en espèces ioniques est donc très bonne pour ces types de prélèvements. Il en est de même pour les autres espèces ioniques telles que le Cl^- , le K^+ et le Mg^{2+} sur ces 4 sites de ce programme, avec des concentrations moyennes mesurées dans les blancs qui ne dépassent pas les quelques pourcents (0,3 à 6,2% de la valeur moyenne mesurée dans les échantillons). Une comparaison de ces niveaux par rapport à ceux mesurés dans d'autres campagnes auxquelles participe le laboratoire LGGE sur des sites de fond urbains et ruraux, montre des valeurs du même ordre de grandeur (*Tableau 4*). On voit qu'il est nécessaire de maintenir un protocole adéquat de stockage et de manipulation des filtres afin d'obtenir une bonne qualité des blancs avec des valeurs mesurées comparables à ceux observées en général dans des sites de type urbains et ruraux.

Tableau 4 : % des moyennes des blancs/ moyennes des échantillons pour OC, Nitrate, Sulfate, Mg et Ca dans plusieurs sites à fond urbain et rural.

%	Urbain			Rural	Urbain		Rural	
	Air RA	Air PACA	Piémont	Ligurie	Lyon	Bordeaux	Peyrusse-Vieille	Revin
OC	3,28	1,25	3,68	5,40	2,10	1,07	10,69	10,34
Nitrate	1,22	0,17	0,07	2,09	0,48	0,06	1,08	0,50
Sulfate	0,35	0,09	0,16	0,07	0,30	0,12	0,75	0,66
Mg	1,63	0,48	0,43	0,09	1,63	0,49	4,94	2,70
Ca	3,04	0,76	0,78	2,27	4,52	3,27	12,00	11,00

Métaux et éléments traces

L'analyse des éléments-traces métalliques (ETM) permet de quantifier une large gamme de composés : 33 ETM sont ainsi mesurées dans les échantillons atmosphériques. La qualité des blancs, pour ces espèces, est très variable (*Tableau 5*). Les concentrations moyennes mesurées dans les échantillons varient entre 0,1 et 800 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Dans ces conditions, les valeurs des blancs peuvent représenter plus de 50% de la valeur de l'échantillon notamment pour les espèces les moins concentrées et certains éléments crustaux qui possèdent des concentrations importantes dans les blancs de terrain pour ce type de prélèvement off-line sur filtre.

Les concentrations mesurées dans les blancs et les échantillons montrent des contaminations fortes pour certaines espèces crustales telles que l'Al, le Fe et pour certaines espèces en faibles concentrations telles que le Co et le Cr. Par ailleurs, une comparaison des valeurs des blancs mesurées sur les différents sites pour Al, Fe Ni, Pb et Ti avec d'autres sites de fond urbain tels que Lyon et Bordeaux et des sites de fond rural tels que Revin et Peyrusse-Vieille (*Tableau 6*) montre des valeurs mesurées dans les blancs équivalentes entre ces sites. Cette observation indique que les protocoles de stockage et de manipulation des filtres sont

acceptables et que ces contaminations sont principalement dues à la présence de ces espèces dans les matrices de filtre.

Tableau 5 : % de moyenne des blancs/ moyennes des échantillons pour les métaux à Rhône-Alpes, Aix-Marseille, Piémont et Ligurie.

	% moy blc/moy éch.								
	Air RA	Air PACA	Piémont	Ligurie		Air RA	Air PACA	Piémont	Ligurie
Al	70,46	38,00	24,95	27,64	Ni	26,20	7,26	5,49	5,35
As	7,33	9,15	4,64	8,67	Pb	1,24	1,24	0,48	11,13
Ba	17,71	4,04	2,70	15,46	Pd	78,46	N,A	34,25	66,77
Cd	22,69	18,30	11,79	39,57	Pt	N,A	N,A	N,A	N,A
Ce	35,64	14,76	14,78	77,15	Rb	13,83	42,85	15,11	9,75
Co	50,73	67,38	58,62	268,38	Sb	5,44	1,73	1,04	7,89
Cr	45,00	23,46	9,02	36,05	Sc	95,33	N,A	84,19	78,20
Cs	71,14	32,84	53,38	66,71	Se	20,21	9,35	12,43	14,24
Cu	3,63	1,53	0,71	7,45	Sn	7,75	3,41	1,83	3,33
Fe	42,16	3,68	1,65	5,54	Sr	6,64	2,33	4,27	1,04
Cd	22,69	18,30	11,79	39,57	Ti	13,22	4,31	4,36	1,84
La	48,29	15,42	17,11	65,17	Tl	63,66	37,01	54,83	56,02
Li	48,20	163,35	93,50	21,21	V	15,25	2,65	6,26	1,20
Mn	11,17	3,22	1,68	0,85	Zn	2,78	2,61	1,41	2,73
Mo	16,22	4,11	2,65	13,61	Zr	36,62	19,98	12,59	50,77

Tableau 6 : % de moyenne des blancs/ moyennes des échantillons pour les métaux dans plusieurs sites à fond urbain et rural.

	Urbain			Rural	Urbain		Rural	
%	Air RA	Air PACA	Piémont	Ligurie	Lyon	Bordeaux	Peyrusse-Vieille	Revin
Al	70,46	38,00	24,95	27,64	71,89	64,60	64,18	67,56
Fe	42,16	3,68	1,65	5,54	48,41	17,09	6,43	36,27
Ni	26,20	7,26	5,49	5,35	79,81	15,57	17,36	44,53
Pb	1,24	1,24	0,48	11,13	10,71	0,86	19,08	8,19
Ti	13,22	4,31	4,36	1,84	30,85	3,18	51,31	43,58

Espèces organiques analysées

Pour les sucres (lévoglucosan, mannosan, galactosan et glucose) et les polyols (arabitol,

sorbitol, mannitol), il n'y a visiblement pas de contamination dans les blancs pour ces espèces et la quasi-totalité des valeurs mesurées dans les blancs sont inférieures à la limite de détection (LD) analytique à l'exception du lévoglucosan sur le site d'Air Rhône-Alpes. Les concentrations moyennes mesurées dans les blancs effectués sur ce site sont de l'ordre de 0,12 % des concentrations moyennes mesurées dans les échantillons et sont donc légèrement supérieures à la LD analytique.

Dans le *Tableau 7* sont indiqués les pourcentages moyens des masses de composés organiques cibles mesurées sur les blancs par rapport aux masses des échantillons. Nous observons des concentrations de blancs élevées sur l'ensemble des sites pour la famille des alcanes linéaires de C₁₁ à C₄₀, de l'ordre de 1 à 12% des concentrations moyennes mesurées. De plus des concentrations de HAP légers (Phénanthrène/Anthracène et Fluoranthène/Pyrène) ont des valeurs de blancs plus important que les HAP lourds. Ceci s'explique par les expositions prolongées des blancs, à l'intérieur des préleveurs, qui favorisent leurs contaminations par des espèces essentiellement gazeuses comme les HAP légers considérés.

Tableau 7 : % de moyenne des blancs/ moyennes des échantillons pour les espèces organiques analysées

Composés		% moy blc/ moy éch.			
		Air RA	Air PACA	Piémont	Ligurie
Alcanes linéaires et ramifiés	C ₁₁ -C ₄₀	1,41	7,68	11,6	8,83
	Pristane / Phytane	0,0	0,21	8,5	1,04
Cétone	6,10,14-trimethyl 2-pentadecanone	0,0	1,35	0,95	0,0
Hopanes	Hopanes	0,0	0,0	0,0	0,0
HAP méthylés	2-methylnaphthalène	0,0	2,27	1,27	0,0
	1-methylfluorène	0,0	0,0	0,0	0,0
	Methylphénanthrène/anthracène	0,0	0,0	2,85	0,0
	MethylFluoranthène/Pyrène	0,0	0,0	0,23	0,0
	MéthylChrysène/Benzo(a)anthracène	0,0	0,0	0,20	0,0
HAP soufrés	Dibenzothiophène	0,0	0,0	4,43	0,0
	Phenanthro(4,5- <i>bcd</i>)thiophène	0,0	0,0	0,0	0,0
	Benzo(b)naphthothiophène	0,0	0,0	1,12	0,0
	Dinaphtho(2,1- <i>b</i> ;1',2'- <i>d</i>)thiophène	0,0	0,0	0,0	0,0
HAP	Phénanthrène/Anthracène	7,42	9,55	1,62	22,6
	Fluoranthène/Pyrène	7,7	2,58	3,33	17,5
	Chrysène/Benzo(a)anthracène	2,09	0,85	1,06	4,0
	Benzo(e,a)pyrène/Benzofluoranthène	2,65	0,92	1,76	2,53
	Indenopyrène/Benzo(ghi)pérylène	1,52	0,86	1,38	2,31
	coronène	1,98	0,13	0,42	3,03

Pour les composés organiques analysés, le site du Piémont semble avoir des masses de composés dans les blancs plus importantes que les autres sites du programme. Ceci peut indiquer une potentielle contamination plus forte liée au protocole de manipulation des filtres ou aux conditions de prélèvements. La comparaison avec les valeurs des pourcentages blancs/échantillons obtenues pour différents sites de fond urbain et rural permet de valider ces valeurs élevées. En effet, ces pourcentages élevés pour les alcanes et les HAP, sur le site du Piémont, sont comparables avec ceux obtenus sur les sites à typologie similaire de fond urbain comme Lyon et Lens. La méthodologie de prélèvement et de stockage peut alors être validée sur ce site. Une contamination plus importante doit être toutefois soulignée pour les composés HAP monosubstitués et soufrés, mais elle reste inférieure à 5% des concentrations moyennes mesurées, ce qui est largement acceptable.

Tableau 8 : % de moyenne des blancs/ moyennes des échantillons pour les composés organiques cibles dans plusieurs sites de fond urbain et rural.

Composés		% moy blc/ moy éch.			
		Urbain		Rural	
		Lyon	Lens	Peyrusse-Vieille	Revin
Alcanes linéaires et ramifiés	C ₁₁ -C ₄₀	15,4	15,2	47,8	33,1
	Pristane / Phytane	0,0	0,0	N.A	66,6
Cétone	6,10,14-triméthyl 2-pentadecanone	N.A	1,62	2,98	2,50
Hopanes	Hopanes	0,0	1,58	0,0	1,04
HAP méthylés	2-méthyl-naphthalène	0,0	N.A	N.A	N.A
	1-méthylfluorène	0,0	N.A	N.A	N.A
	Méthylphénanthrène/anthracène	0,0	0,0	N.A	N.A
	Méthylfluoranthène/Pyrène	0,0	0,0	N.A	N.A
	Méthylchrysène/Benzo(a)anthracène	0,0	0,0	N.A	N.A
HAP soufrés	Dibenzothiophène	0,0	N.A	N.A	N.A
	Phénanthro(4,5- <i>bcd</i>)thiophène	0,0	N.A	N.A	N.A
	Benzo(b)naphthothiophène	0,0	0,0	N.A	N.A
	Dinaphtho(2,1- <i>b</i> ;1',2'- <i>d</i>)thiophène	0,0	N.A	N.A	N.A
HAP	Phénanthrène/Anthracène	3,78	26,0	24,8	9,08
	Fluoranthène/Pyrène	4,20	11,3	9,37	2,49
	Chrysène/Benzo(a)anthracène	0,63	4,06	4,0	1,00
	Benzo(e,a)pyrène/Benzofluoranthène	0,37	2,24	3,76	2,11
	Indenopyrène/Benzo(ghi)pérylène	1,03	3,60	3,65	1,42
	coronène	0,0	0,58	3,14	1,51

N.A: non analysé

En comparant les valeurs moyennes des masses des composés organiques mesurées sur

les blancs de différents sites urbains (Lyon, Lens) et ruraux (Peyrusse-vieille, Revin), on constate que les valeurs de blancs pour l'ensemble des sites de Part'Aéra sont dans l'ordre de grandeur de ce qui peut être observé classiquement (*Tableau 8*). Seulement un faible nombre de valeurs peut être comparé pour les HAP méthylés et HAP soufrés en raison du peu d'études dans lesquelles ces composés sont analysés. Ces résultats obtenus sur les filtres blancs permettent de valider les protocoles de prélèvement, de stockage et d'analyse pour ces composés organiques cibles.

5. Concentrations atmosphériques mesurées sur les 4 sites de mesures

Parmi les espèces chimiques mesurées, on trouve

- Soit des espèces qui sont importantes pour la reconstruction du bilan de masse des PM10
- Soit des espèces qui sont moins importantes (voir très minoritaires dans ce bilan de masse) mais qui sont importantes comme traceurs ou indicateur de sources.

L'intérêt géochimique de ces différentes espèces sera discuté en section 7.4, par rapport aux différentes sources qui sont identifiées par l'application du modèle source récepteur.

5.1 Composition chimique globale

Dans toute la suite de ce travail, les concentrations présentées sont donc calculées en retranchant les valeurs moyennes annuelles des blancs de terrain, comme discuté ci-dessus.

D'une façon générale, la composition chimique globale des PM peut être divisée en trois grandes composantes: la matière carbonée, les espèces ioniques, et une composante métallique et éléments traces. **Ces trois fractions permettent de réaliser un bilan chimique global des PM en introduisant des premières notions de type de source.** La composition chimique globale des PM₁₀ est ainsi reconstruite en utilisant la formule suivante:

$$[PM_{10}] = [OC \cdot 1,75] + [EC] + [nss-sulfate] + [nitrate] + [ammonium] + 3 \cdot [Na] + 10 \cdot [Ca],$$

avec :

- $[nss-sulfate] = [SO_4] - 0,252 \cdot [Na]$: (non-sea-salt sulfate : sulfate déduction faite de sa composante marine),
- matière organique (OM) = $1,75 \cdot OC$ pour tenir compte de la composition réelle de la matière organique,
- $10 \cdot [Ca]$: estimation de la fraction crustale à partir de la mesure du Calcium.

Cette reconstruction moyenne a été appliquée pour les 4 sites de ce programme Part'Aera. Les composés majoritaires classiquement, identifiés sont, la matière organique (OM), les sulfates et les nitrates. Ces 3 espèces représentent entre 63% et 73% de la masse totale des PM. On notera par ailleurs, une contribution importante de l'OM (58%) à Air RA situé dans en région alpine. Cette proportion importante de l'OM dans les PM prélevées en vallées alpines est couramment rencontrée sur ces types de sites en raison de l'impact important de la combustion du bois (Golly 2014; Piot 2011). En revanche, une contribution maximale pour le nitrate (22%) est enregistrée sur le site du Piémont, de même qu'une contribution importante du sulfate (10%) à Air PACA. Il est à noter que les résultats obtenus en Ligurie sont difficilement comparables aux 3 autres sites car ils ne couvrent pas la même période temporelle

sur les différentes saisons. Les contributions estimées pour l'aérosol marin par cette méthode sont similaires sur les sites de Air RA et du Piémont, alors que les valeurs sont plus importantes (4-8%) sur les sites d'Air PACA et de Ligurie. Ceci est en accord global avec la localisation géographique de ces deux derniers situés à quelques kilomètres de la mer Méditerranée. La composante crustale apporte quant à elle, une contribution non négligeable (9-21%), en particulier sur le site de mesure d'Aix-en-Provence.

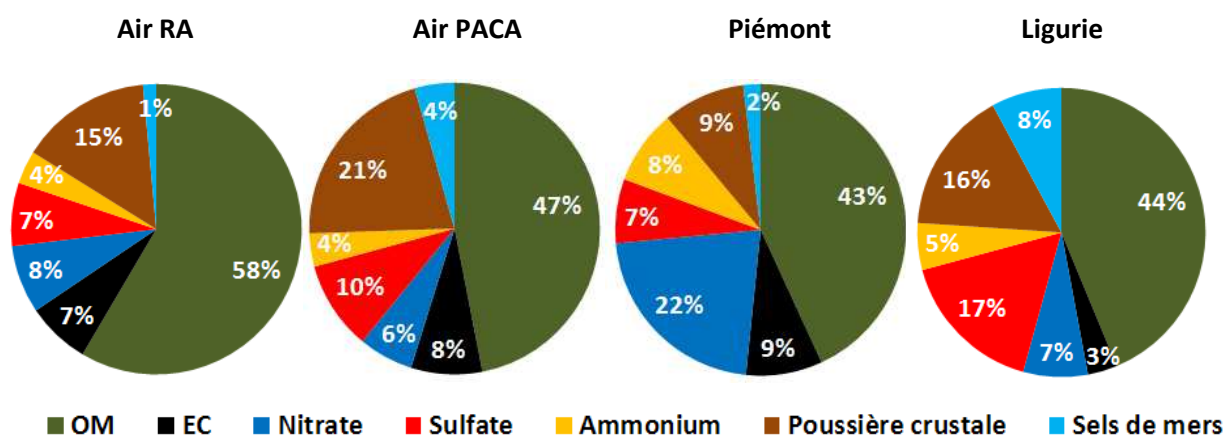


Figure 2 : Bilan de masse des PM10 de juillet 2013 à juillet 2014 à Air RA, Air PACA et Piémont et d'Avril 2014 à juillet 2014 à Ligurie.

Sites	OC	EC	MSA	Cl	NO3	SO4	Oxalate
Air RA	4996,5	1057,9	16,0	102,8	2023,9	622,7	74,0
Air PACA	4891,3	1445,9	23,4	150,6	1111,0	1795,5	109,8
Piémont	7332,5	2531,8	25,1	341,3	6513,8	2121,1	189,5
Ligurie	3578,7	476,6	39,2	133,0	1035,5	2366,3	114,0
	Na	NH4	K	Mg	Ca	Arabitol	Levo
Air RA	68,6	658,6	100,8	9,5	220,1	27,6	469,6
Air PACA	268,6	672,2	100,1	35,4	385,0	17,6	264,5
Piémont	190,7	2461,4	248,7	49,0	272,2	25,8	430,6
Ligurie	376,9	751,2	77,9	85,5	229,7	27,2	85,2
	∑ Métaux	Al	Fe	Mo	Ti	V	Zn
Air RA	139,1	228,4	129,4	0,28	2,7	0,3	12,2
Air PACA	185,9	123,3	275,0	0,8	5,0	2,2	14,6
Piémont	468,3	132,1	666,3	1,8	6,0	1,1	37,7
Ligurie	215,8	88,0	168,3	0,3	9,2	2,5	11,0

Tableau 9 : Concentrations moyennes (en $ng.m^{-3}$) des espèces chimiques mesurées à Air RA, Air PACA et Piémont de juillet 2013 à juillet 2014 et à Ligurie d'avril 2013 à juillet 2014.

Les valeurs moyennes annuelles des espèces chimiques présentes dans les PM₁₀ pour les 4 sites de mesures sont présentées dans le tableau 9. Les résultats montrent des concentrations plutôt élevées en matière carbonée au Piémont, supérieures d'un facteur de 1,5 pour l'OC et de 2 pour l'EC par rapport aux autres sites. Il en est de même pour la majorité des métaux, du nitrate (NO₃⁻) et de l'ammonium (NH₄⁺). Par ailleurs, sur le site du Piémont, l'ammonium semble être visiblement associé au nitrate.

Pour le lévoglucosan, traceur organique univoque de la combustion de la biomasse, les valeurs mesurées sont plus élevées d'un facteur 2 pour les sites de mesures en proximité des zones alpines (Air RA et Piémont) en comparaison des autres sites en bordure de la Méditerranée (Air PACA et Ligurie). Les températures hivernales plus basses couplées avec l'importance de la combustion du bois pour le chauffage en hiver permettent sans doute d'expliquer ses variabilités fortes entre les différents sites d'étude (cf section 7).

5.1.1 Matière carbonée

La matière carbonée est constituée d'une fraction organique (OM) et d'une fraction élémentaire appelée également carbone suie (EC). La Matière Organique Particulaire (MOP) représente généralement une fraction importante des aérosols : de 10 à 70% de la masse de PM selon les sites (Turpin, Saxena, and Andrews 2000). La concentration en matière organique (OM) est déterminée à partir de la mesure du carbone organique (OC) à laquelle est appliqué un facteur correctif prenant en compte le degré de fonctionnalisation de l'OM c'est à dire les atomes autres que le carbone formant la matière organique (en particulier l'oxygène). Ce facteur correctif est classiquement de 2,2 pour la combustion de bois et de 1,2 pour les émissions véhiculaires (Turpin and Lim 2001). Les mesures disponibles pour les zones alpines montrent qu'un facteur de 1,7 à 1,8 est cohérent.

Les ratios entre le carbone élémentaire et le carbone organique (EC/OC) contenus dans les PM sont différents selon les sources d'émission. En particulier, la combustion du bois émet en proportion plus importante de l'OC alors qu'à l'inverse les émissions véhiculaires émettent majoritairement de l'EC. Ainsi, le ratio EC/OC est de l'ordre de 0,04 pour les émissions de combustion du bois (Fine, Cass, and Simoneit 2004) et de 1,89 pour les émissions véhiculaires (Haddad et al. 2009). Cependant, ces ratios à la source sont fortement modifiés pour des atmosphères de fond dans lesquels il peut être observé des augmentations importantes de l'OM liées à la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS).

Les évolutions temporelles de ces espèces carbonées OC et EC sur les sites Part'Aera (figure 3) montrent des variations synchrones avec des maximums atteints durant la période hivernale. Les valeurs observées au Piémont qui varient de 2 à 30 µg.m⁻³ pour l'OC et de 1 à 14 µg.m⁻³ pour l'EC sont significativement plus élevées par rapport à celles observées sur les sites d' Air RA (1-28 µg.m⁻³ pour l'OC et 1-15 µg.m⁻³ pour l'EC) et d' Air PACA (2-17 µg.m⁻³ pour l'OC et 1-11 µg.m⁻³ pour l'EC), en particulier, durant la période d'octobre 2013 à mars 2014. En revanche, durant décembre 2013, les concentrations de la matière carbonée à Air RA sont comparables à celles mesurées au Piémont. L'évolution temporelle de ces espèces carbonées avec des maximums en période hivernale peut être expliquée, en partie par la consommation importante de la biomasse et des énergies fossiles pour le chauffage en hiver.

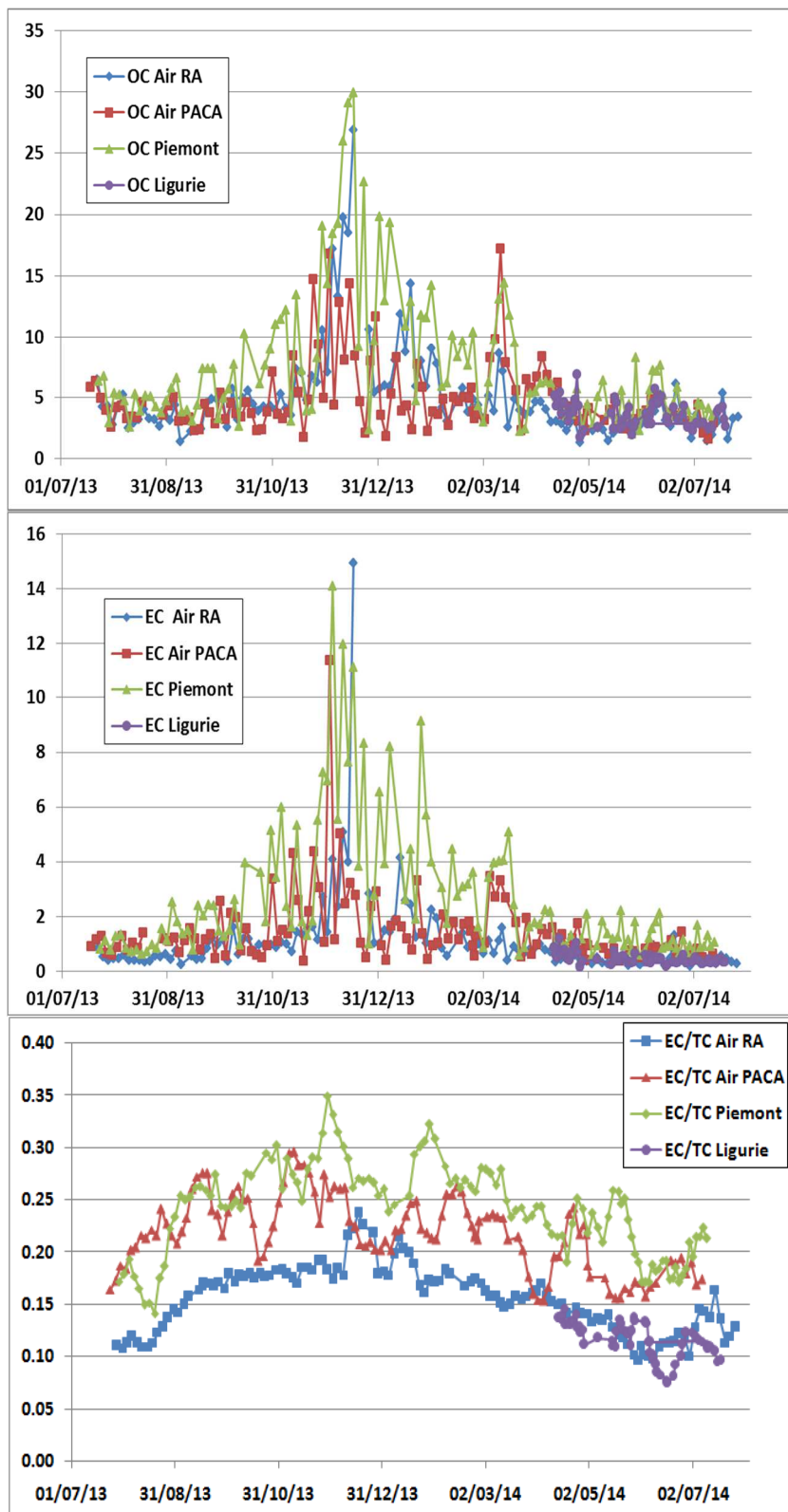


Figure 3 : Evolutions temporelles des concentrations en OC et EC en $\mu\text{g.m}^{-3}$ et du ratio EC/TC de juillet 2013 à juillet 2014 à Air RA, Air PACA et Piémont et d'avril à juillet 2014 à Ligurie.

L'évolution du ratio EC/TC ($\text{TC} = \text{EC} + \text{OC}$) montre aussi des valeurs maximales durant les périodes hivernales pouvant atteindre des valeurs de 0,35 ce qui indique une influence nette des sources primaires de combustion durant cette période. En effet l'EC, traceur des sources d'émissions d'origine primaire atteint son maxima en période hivernale. Les coefficients de corrélations obtenus entre les concentrations de PM_{10} et l'EC varient de 0,82 à 0,96 en hiver ce

qui indique une forte similitude des sources d'émissions de ces espèces sur les 3 sites de prélèvement. En revanche en été, ces corrélations sont sensiblement plus faibles variant de 0,28 à 0,74 indiquant d'autres sources majoritaires de PM₁₀.

Tableau 10 : Concentrations moyennes (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) pour OC et EC pour des études menées en France, Italie et Suisse.

Site de mesure	Pays	Période	OC en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	EC en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	Référence
Air RA	France	2013/2014	4,8±3,2	0,9±0,8	Cette étude
Air PACA	France	2013/2014	4,9±2,9	1,4±1,3	Cette étude
Lens	France	2011/2012	3,4±2,8	0,9±0,8	(Waked et al. 2013)
Andra-OPE	France	2013/2014	2,3±1,6	0,3±0,2	Données non publiées
Grenoble	France	2013/2014	5,6±3,3	1,6±1,3	Données non publiées
Air RA	France	Hiver 2014	8,6±4,7	2,0±1,2	Cette étude
Air PACA	France	Hiver 2014	5,9±3,6	1,9±2,0	Cette étude
Lens	France	Hiver 2012	3,7±3,1	0,9±0,6	(Waked et al. 2013)
Andra-OPE	France	Hiver 2014	1,7±0,7	0,3±0,1	Données non publiées
Grenoble	France	Hiver 2014	5,2±4,6	2,0±2,1	Données non publiées
Piémont	Italie	2013/2014	7,3±5,4	2,5±2,4	Cette étude
Ispra	Italie	2002/2003	7,8	1,8	(Yttri et al. 2007)
SPC	Italie	2002/2003	5,9	1,4	(Yttri et al. 2007)
Piémont	Italie	Hiver 2014	13,4±7,4	5,3±3,4	Cette étude
Sondrio	Italie	Hiver 2006	19,2	3,7	(Piazzalunga et al. 2011)
Cantu	Italie	Hiver 2006	16,2	4,1	(Piazzalunga et al. 2011)
Milano	Italie	Hiver 2006	20,4	5,1	(Piazzalunga et al. 2011)
Mantova	Italie	Hiver 2006	7,0	1,7	(Piazzalunga et al. 2011)
Zurich	Suisse	2008/2009	3,3	1,3	(Gianini et al. 2013)
Basel	Suisse	2008/2009	3,2	0,9	(Gianini et al. 2013)
Payerne	Suisse	2008/2009	3,1	0,7	(Gianini et al. 2013)

La comparaison des valeurs mesurées en EC et en OC en moyennes annuelles et en périodes hivernales entre les sites de ce programme et d'autres études en France, Italie et Suisse (Tableau 10) montre que les niveaux de concentrations à Air RA et à Air PACA sont plutôt comparables à ceux des autres sites de mesure en région alpine comme Grenoble mais restent plus élevées que les valeurs observées sur des sites urbains tels que Lens, dans le nord de la France ou Zurich et Basel en Suisse. De plus, en hiver, les concentrations en OC à Air RA atteignent des valeurs de ratio OC/EC autour de 1,8 alors qu'à Air PACA, un ratio plus faible de l'ordre de 1,2 est mesuré, ce qui indique une influence, potentiellement plus importante des

sources fortement émettrice d'OC comme la combustion du bois, sur les sites en région alpine. Il est de même sur le site du Piémont avec un ratio de l'ordre de 1,8. En Italie, les valeurs mesurées en OC et EC sont équivalentes pour Ispra et le Piémont en terme de moyenne annuelle. De même, les valeurs moyennes de $13 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour l'OC au Piémont et de $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ en EC durant l'hiver 2014 sont comparables à celles mesurées sur différents sites urbains en Italie durant l'hiver 2006, qui varient de 7 à $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ et de 2 à $5 \mu\text{g.m}^{-3}$, respectivement.

5.1.2 Espèces ioniques

Les trois ions majoritaires sont classiquement : NO_3^- , SO_4^{2-} et NH_4^+ , qui constituent avec les espèces carbonées la partie majeure des PM mesurées. Ces espèces chimiques sont en grande partie considérées comme des indicateurs de sources de production secondaire et peuvent être formées par oxydation de gaz précurseurs tels que le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO_x) et l'ammoniac (NH_3). La Figure 4 montre des évolutions temporelles similaires pour le nitrate (NO_3^-) et l'ammonium (NH_4^+) sur les 3 sites de mesures (Air RA, Air PACA et Piémont) avec des épisodes bien marqués en hiver entre le mois de novembre et de décembre de l'année 2013 et au printemps durant le mois de mars de l'année 2014. La décroissance des concentrations de juin à octobre due en partie aux artéfacts négatifs de prélèvements des espèces semi-volatiles est traditionnellement observée sur un grand nombre de site. Les niveaux de concentrations au Piémont pour le nitrate et l'ammonium sont significativement plus élevés d'un facteur 3 par rapport aux autres sites de mesure et ne sont donc pas représentés sur la même échelle graphique pour permettre de visualiser l'évolution temporelle. Durant l'épisode printanier de mars, des concentrations de nitrate de $90 \mu\text{g.m}^{-3}$ au Piémont et de l'ordre de 10 à $13 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour les sites d'Air RA et d'Air PACA, ont été enregistrées. Ces concentrations de 10 à $13 \mu\text{g.m}^{-3}$ sont typiquement rencontrées pendant les épisodes de pollution régionale du mois de mars sur différents sites Européens.

Les concentrations de sulfate (SO_4^{2-}), sont plutôt semblables tout au long de l'année hormis quelques fortes concentrations observées ponctuellement dans le Piémont, en particulier le 9/10 et le 11/11 de l'année 2013 pour lesquelles les valeurs atteignent une valeur maximale de $7 \mu\text{g.m}^{-3}$. Il est noté que les valeurs enregistrées pour le sulfate de juillet 2013 à mars 2014 à Air RA sont plus faibles que celles mesurées à Air PACA et au Piémont. La diminution des concentrations de sulfate en période hivernale peut être liée aux processus secondaires d'oxydation qui diminuent potentiellement durant cette saison à cause de la diminution de l'insolation et des températures. Les mesures menées en Ligurie d'avril à juillet 2014 montrent aussi une évolution synchrone des concentrations pour ces 3 ions majoritaires avec peu de variations temporelles notables.

Les coefficients de corrélation R^2 entre le nitrate et l'ammonium varient entre 0,94 et 0,99 ce qui montre l'association qui existe entre l'ammonium le nitrate (Nitrate d'ammonium) sur le site d'Air RA et du Piémont. Par contre, l'association sulfate d'ammonium est plus faible sur ces sites, avec des valeurs de corrélation entre le sulfate et l'ammonium de 0,54 à 0,56. Ce n'est pas le cas, en revanche, sur le site d'Air PACA, où l'ammonium semble être plus associé au sulfate avec des valeurs de R^2 de l'ordre de 0,79.

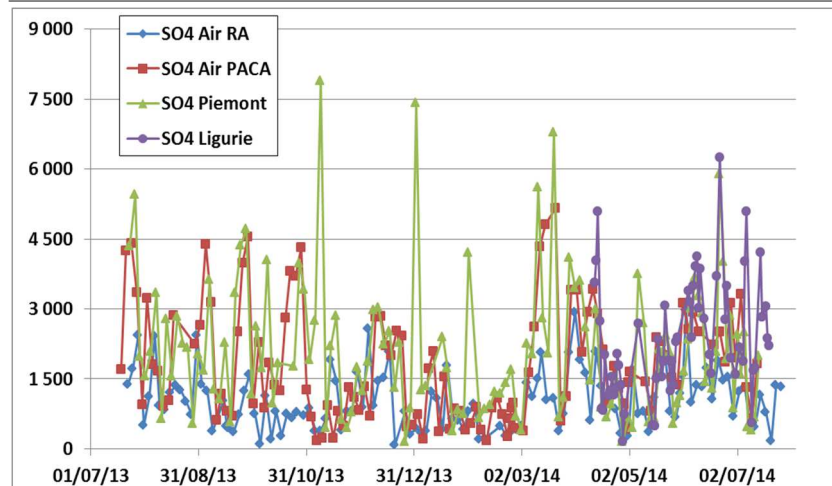
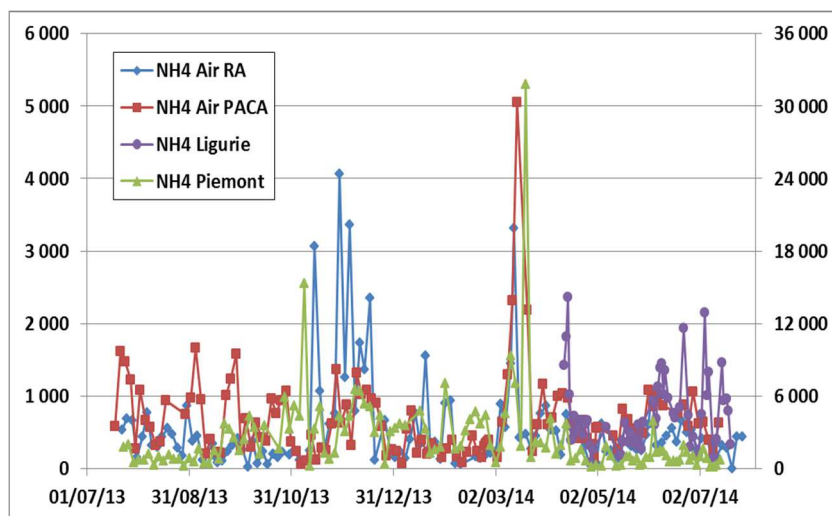
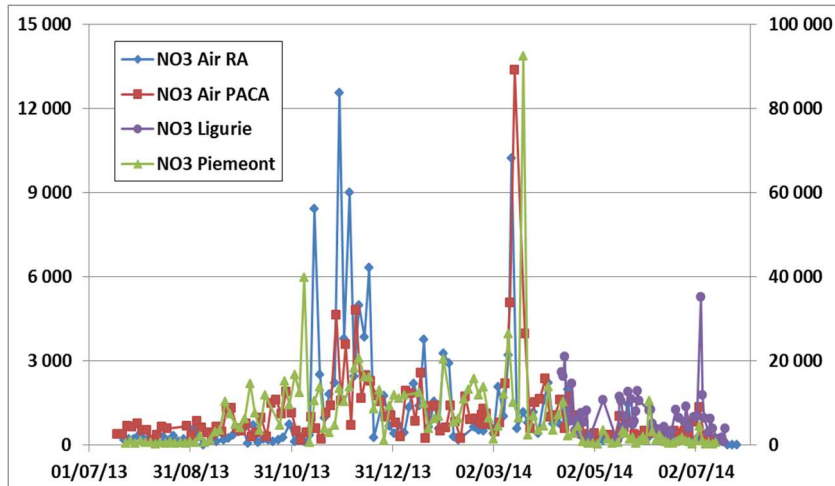


Figure 4 : Evolutions temporelles des concentrations en nitrate (NO_3^-), ammonium (NH_4^+) et sulfate (SO_4^-) en ng.m^{-3} de juillet 2013 à juillet 2014 à Air RA, Air PACA et Piémont et d'avril à juillet 2014 à Ligurie.

Les autres espèces ioniques telles que le Cl^- , le Na^+ et le MSA (Acide Méthane Sulfonique) sont des marqueurs d'épisodes marins. Les ions Chlorures et sodium sont de bon indicateur des épisodes d'influence du sel de mer, mais leurs concentrations peuvent aussi être importantes durant des épisodes de poussières crustales. En revanche le MSA est un acide organique bien connu pour être un traceur des émissions biogéniques marines, avec des processus de formation secondaire depuis des précurseurs gazeux comme le Diméthyl Sulfide

(DMS), conduisant à la fois à la formation de MSA et de sulfate. A l'heure actuelle, à part une éventuelle source liée à l'utilisation industrielle de DMSO (Diméthylsulfoxyde), la littérature ne mentionne pas d'autres sources que cette source biogénique marine pour le MSA atmosphérique.

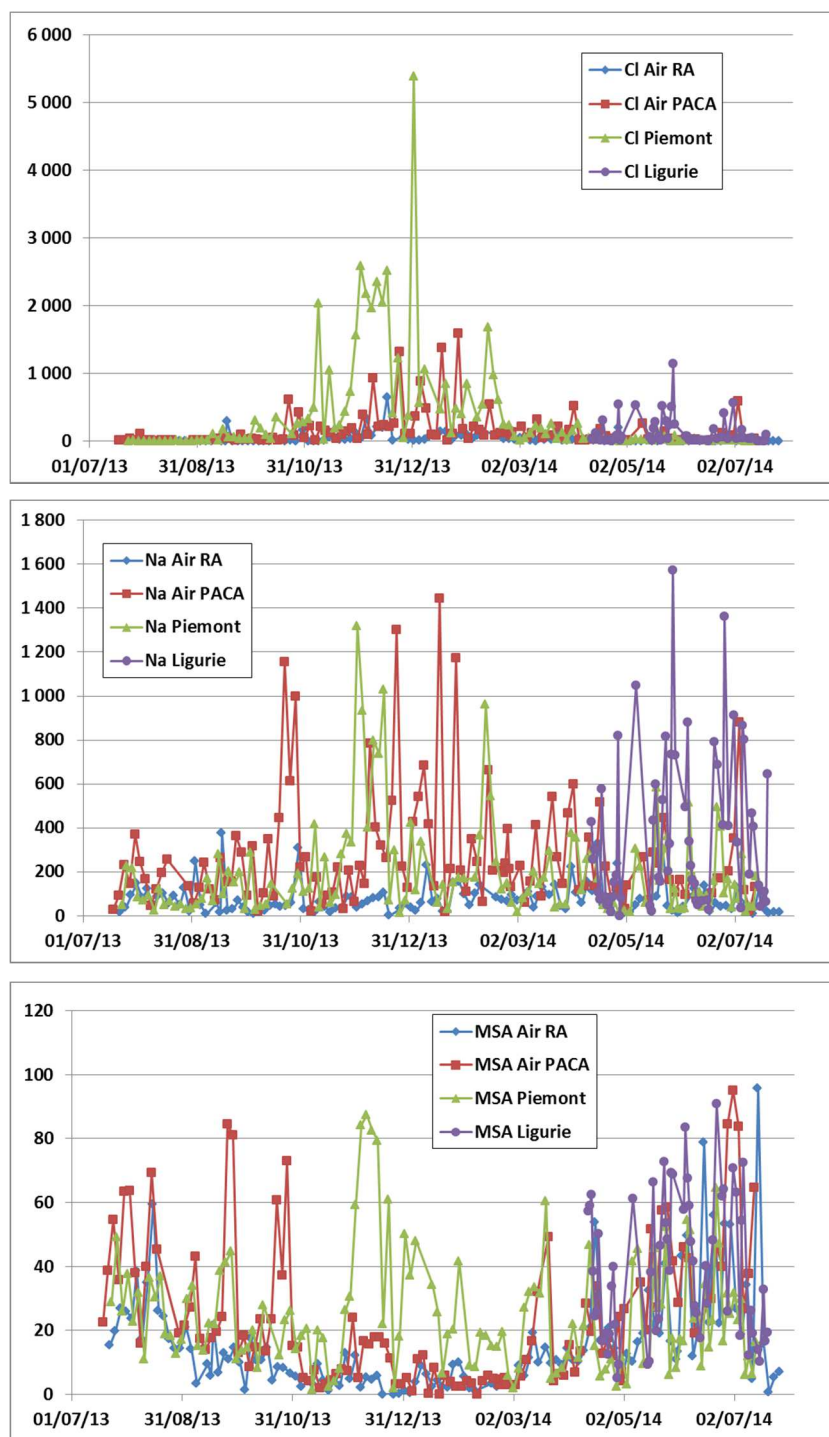


Figure 5 : Evolutions temporelles des concentrations en Cl, Na et MSA en ng.m^{-3} de juillet 2013 à juillet 2014 à Air RA, Air PACA et Piémont et d'avril à juillet 2014 à Ligurie.

Les évolutions temporelles de ces espèces (Figure 5) montrent des concentrations plus élevées pour le Na^+ durant les périodes hivernales en particulier sur les sites du Piémont et d'Air PACA. En Ligurie, des concentrations importantes de Na^+ sont observées de mai à juillet 2014.

Sur le site d'Air RA, il n'y a visiblement pas d'évolutions particulièrement remarquables pour cette espèce. Les concentrations observées pour les chlorures au Piémont sont supérieures d'un facteur 2 à celles enregistrées à Air RA et Air PACA, avec des valeurs maximales assez élevées atteintes en hiver. Les coefficients de corrélation entre le Cl^- et le Na^+ sont de 0,85 et 0,78 à Air PACA et en Ligurie respectivement. Mais la corrélation entre ces espèces est plus faible au Piémont de l'ordre de 0,45, comparable à celle reportée à Air RA (0,35). Ces faibles corrélations montrent que le Cl^- mesuré sur les sites du Piémont et de Air RA est issu en partie de sources d'origines non-marines et de processus chimiques différents de ceux des sels de mer. En effet, les ratios Cl^-/Na^+ enregistrés durant l'hiver sur ces sites sont très différents du ratio marin de 1,8 donné par le rapport molaire Cl / Na .

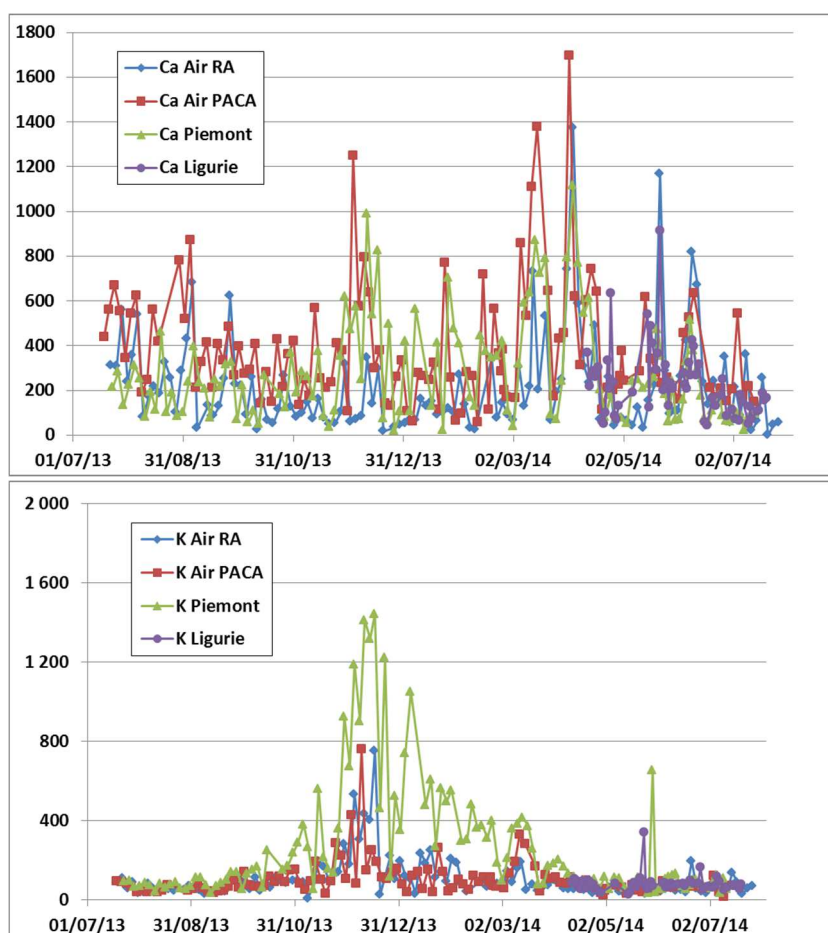


Figure 6 : Evolutions temporelles des concentrations en Ca^{2+} et K^+ en ng.m^{-3} de juillet 2013 à juillet 2014 à Air RA, Air PACA et Piémont et d'avril à juillet 2014 à Ligurie.

Les évolutions temporelles des concentrations de MSA, traceur des épisodes marins non liés aux sels, sont particulières avec des maxima observés en périodes chaudes d'avril à septembre à Air RA et Air PACA. Ces évolutions sont comparables à celles reportées dans les régions polaires, et pour des études récentes menées par nos groupes sur de nombreux sites français. Elles témoignent donc d'une dynamique continentale particulière, avec un impact à grande échelle de la source biogénique marine en été, qui devrait logiquement conduire à la formation d'une fraction (naturelle) de sulfate biogénique marin à cette période. En revanche, et sur le site du Piémont seulement, des concentrations importantes du MSA durant l'hiver

(décembre 2013 à février 2014) ont été observées. Ces évolutions ne sont pas cohérentes avec l'origine marine du MSA et peuvent donc être liées à l'oxydation du DMSO, un solvant utilisé dans le secteur industriel. C'est à notre connaissance les premières observations de ce type. En Ligurie, les évolutions temporelles du MSA d'avril à juillet suivent celles d'Air PACA et Air RA ce qui témoigne probablement d'une origine biogénique marine à l'échelle régionale pour ce composé.

Le Ca^{2+} est un indicateur des émissions terrigènes principalement. L'évolution des concentrations de cette espèce (figure 6) montre un comportement synchrone entre les différents sites avec des maxima observés de mars à aout. Malgré cette similitude temporelle, les processus conduisant à ces concentrations sur chacun des sites peuvent être foncièrement différents, sans qu'on puisse aller plus loin dans la formulation d'hypothèse (ré-émission naturelle des poussières du sol, travaux agricoles ou de carrières, remise en suspension par le trafic routier, épisodes de poussières désertiques, ...).

Quant au potassium (K^+) (figure 6), ce composé est potentiellement un traceur de la combustion de la biomasse mais peut aussi provenir de nombreuses autres sources (sources marines et crustales). Il présente une évolution saisonnière avec des maximums en hiver et des minimums en été. Cette évolution saisonnière est observée sur les 3 sites de façon comparable. De manière équivalente à l'évolution temporelle de l'OC et de l'EC, il est présent en concentrations plus élevées au Piémont, en particulier, durant la période hivernale. De telles évolutions sont indicatrices d'une fraction importante de potassium liée aux émissions de combustion de biomasse. En effet, pendant l'hiver 2013/2014, les corrélations entre OC et K^+ sont de l'ordre de 0,92 à Air RA et au Piémont et de 0,76 à Air PACA, ce qui indique une telle influence. Ces évolutions seront être comparées par la suite à celles observées pour le lévoglucosan qui est le composé organique, traceur univoque des émissions de combustion de biomasse.

5.2 Spéciation de la fraction métallique

Les analyses de métaux et éléments traces mesurés par ICP-MS permettent l'identification et la quantification de 33 espèces. Les connaissances géochimiques sont moins bien développées pour cette classe d'éléments chimiques que pour les précédentes, et de nombreux composés peuvent avoir des sources d'émissions très variées. Les concentrations moyennes de la somme de ces métaux mesurées (Tableau 11) pour toute la période de mesure sur les 4 sites montrent une valeur moyenne de 178 ng.m^{-3} à Air RA, 378 ng.m^{-3} à Air PACA, 907 ng.m^{-3} au Piémont et 294 ng.m^{-3} en Ligurie.

Des concentrations importantes de la somme des métaux sont donc à noter au Piémont avec cette concentration moyenne de 907 ng.m^{-3} supérieure d'un facteur 2 à celle reportée à Air PACA et d'un facteur 5 par rapport à Air RA. En particulier, des concentrations importantes en Fe, Cu, Ba, Pb et Zn sont mesurées sur ce site Piémontais. Sur le site d'Air RA, des teneurs importantes en Al ont été observés dépassant d'un facteur 2 celles observées sur les autres sites à Air PACA et au Piémont. Par ailleurs, sur le site de Ligurie, les teneurs moyennes présentées sont calculées pour une période où les concentrations des métaux atteignent leurs maximums

durant les saisons de printemps et d'été, respectivement. Donc, la concentration moyenne annuelle devrait sans doute diminuer en tenant compte de l'ensemble de l'année.

Tableau 11 : Concentrations moyennes en ng.m^{-3} des métaux mesurées par ICP/MS à Air RA, Air PACA, Piémont et Ligurie.

	Moyenne en ng.m^{-3}								
	Air RA	Air PACA	Piémont	Ligurie		Air RA	Air PACA	Piémont	Ligurie
Al	228 ±278	123 ±130	132 ±107	88 ±63	Pb	2,3 ±1,6	4,6 ±3,4	8,3 ±8,9	1,9 ±0,9
As	0,3 ±0,6	0,28 ±0,22	0,6 ±0,4	0,3 ±0,1	Pd	0,1 ±0,0	0,1 ±0,0	0,1 ±0,1	0,0 ±0,0
Ba	2,7 ±1,6	5,27 ±3,61	20,6 ±52,0	2,8 ±1,2	Pt				
Cd	0,1 ±0,1	0,14 ±0,26	0,2 ±0,2	0,1 ±0,0	Rb	0,3 ±0,3	0,3 ±0,3	1,1 ±1,3	0,2 ±0,1
Ce	0,1 ±0,1	0,20 ±0,17	0,3 ±0,2	0,1 ±0,2	Sb	0,4 ±0,3	1,5 ±1,5	2,4 ±2,2	0,4 ±0,4
Co	0,1 ±0,1	0,22 ±0,05	0,2 ±0,1		Sc			0,3 ±0,0	0,2 ±0,1
Cr	0,7 ±0,2	0,83 ±0,62	2,8 ±2,3	0,8 ±0,3	Se	0,2 ±0,1	0,3 ±0,2	0,4 ±0,2	0,5 ±0,2
Cs	0,0 ±0,0	0,08 ±0,06	0,1 ±0,0	0,0 ±0,0	Sn	0,7 ±0,4	1,7 ±1,5	4,0 ±3,3	2,5 ±1,5
Cu	5,1 ±3,1	13,51 ±11,20	31,2 ±30,7	3,8 ±1,6	Sr	0,9 ±1,2	1,8 ±1,7	1,8 ±1,7	2,6 ±9,0
Fe	129 ±88	275 ±205	666 ±500	168 ±81	Ti	2,7 ±3,0	5,0 ±3,9	6,0 ±3,9	9,2 ±14,3
La	0,1 ±0,1	0,17 ±0,16	0,2 ±0,1	0,1 ±0,1	Tl	0,0 ±0,0	0,1 ±0,0	0,1 ±0,0	0,0 ±0,0
Li	0,1 ±0,1	±0,43	0,1 ±0,1	0,1 ±0,1	V	0,3 ±0,4	2,2 ±1,4	1,1 ±0,9	2,5 ±1,5
Mn	2,5 ±2,1	4,32 ±3,20	12,2 ±9,4	13,4 ±10,0	Zn	11,7 ±9,4	14,6 ±12,8	37,7 ±34,8	11,0 ±5,0
Mo	0,3 ±0,2	0,81 ±0,88	1,8 ±1,4	0,3 ±0,2	Zr	0,2 ±0,1	0,6 ±0,5	1,0 ±0,9	0,1 ±0,1
Ni	0,4 ±0,2	1,36 ±0,89	2,5 ±1,8	1,5 ±0,8	Σ Métaux	178 ±207	378 ±292	907 ±666	294 ±159

Les évolutions temporelles des traceurs de poussière crustale tels que Al, Fe et Ti, celles des espèces réglementées (As, Cd, Ni, et Pb) et celle du V (traceur de la combustion du fioul lourd) sont représentées sur la Figure 7. Les évolutions des concentrations d'Al et de Ti montrent un épisode bien marqué sur les sites d'Air RA, d'Air PACA et de Ligurie entre mars et avril de l'année 2014. Cet épisode spécifique peut être potentiellement expliqué par des phénomènes de panaches de poussière crustale à grandes échelles qui peuvent provenir du nord du Sahara et qui ont lieu en général durant les saisons de printemps.

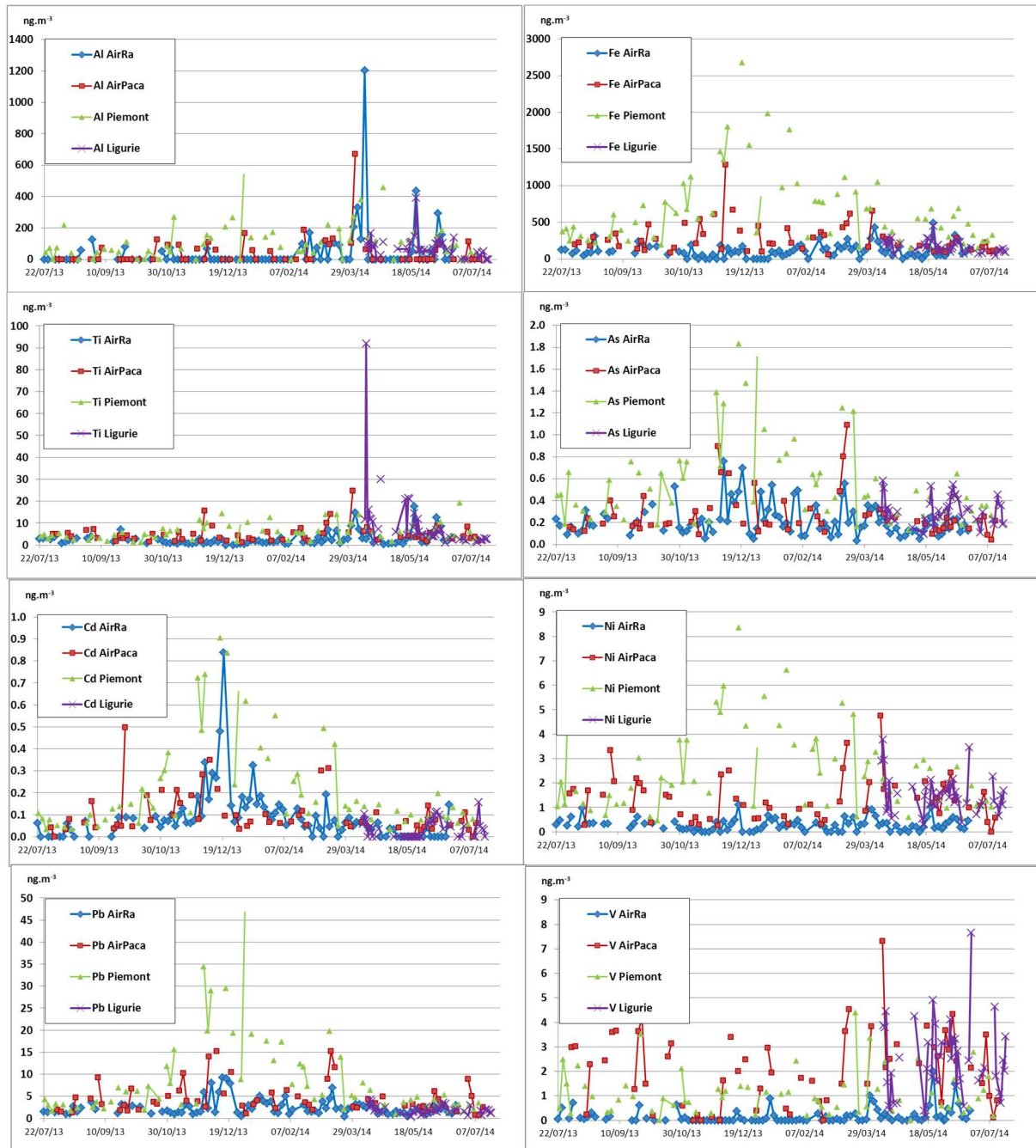


Figure 7 : Evolutions temporelles des concentrations pour le Mannitol en ng.m⁻³ et du ratio Mannitol/Arabitol de juillet 2013 à juillet 2014 à Air RA, Air PACA et Piémont et d'avril à juillet 2014 en Ligurie.

Les évolutions temporelles des polluants métalliques réglementés (As, Cd, Ni et Pb) ne montrent pas de dépassements des valeurs cibles (annuelles) de 6 ng.m⁻³ pour As, 5 ng.m⁻³ pour le Cd, 20 ng.m⁻³ pour le Ni et 500 ng.m⁻³ pour le Pb. Sur le site du Piémont, des concentrations importantes en Fe en hiver avec un maximum de 2,7 µg.m⁻³ sont quantifiées ; on retrouve ce même maximum sur l'ensemble de la période hivernale pour les espèces réglementées. Sur le site d'Air RA, le Cd présente des évolutions temporelles comparables à celles mesurées sur le site du Piémont avec des maxima pendant la période hivernale, en particulier durant le mois de décembre 2013. Cependant, il est à signaler des concentrations en Pb assez élevées au Piémont

avec des valeurs maximales de l'ordre de 45 ng.m^{-3} qui dépassent les valeurs maximales observées à Air RA et Air PACA d'un facteur 3. Les deux traceurs de combustion de fioul lourd (Ni et V), quant à eux présentent des niveaux plus élevés à Air PACA que les autres sites. De plus, les évolutions temporelles de Ni et V sont similaires en Ligurie et pourraient donc provenir des mêmes sources, ce qui n'est pas retrouvé sur le site du Piémont, pouvant indiquer des sources différentes de Ni et V.

Une comparaison des valeurs moyennes annuelles obtenues durant ce programme avec d'autres sites de mesures en France à Lens (2011/2012) et Andra-OPE (2013/2014) ; (Waked et al. 2013; données non publiées), en Suisse à Zurich (Gianini et al. 2013) et en Italie à Lecce (2007/2008) et Sicile (Février 2005 à Novembre 2005) ; (Contini et al. 2010; Dongarrà, Manno, and Varrica 2009) montre principalement (cf figure 8) des niveaux très comparables pour Al, Fe, Ti, As, Cd, Ni et Pb pour les sites Français. En Piémont, les concentrations d'Al sont comparables à celles mesurées à Zurich en Suisse et inférieures à celles reportées sur Lecce et en Sicile alors que les concentrations en Fe sont quant à elles, plutôt plus élevées. Concernant les polluants réglementés, le Ni et Pb sont comparables entre le Piémont et Lecce alors que l'As est moins élevé en concentration mais comparables à Zurich en Suisse. Ces résultats montrent que les mesures effectuées sont du même ordre de grandeur en comparaison à d'autres études menées à la fois sur des sites de mesures en France et en Italie.

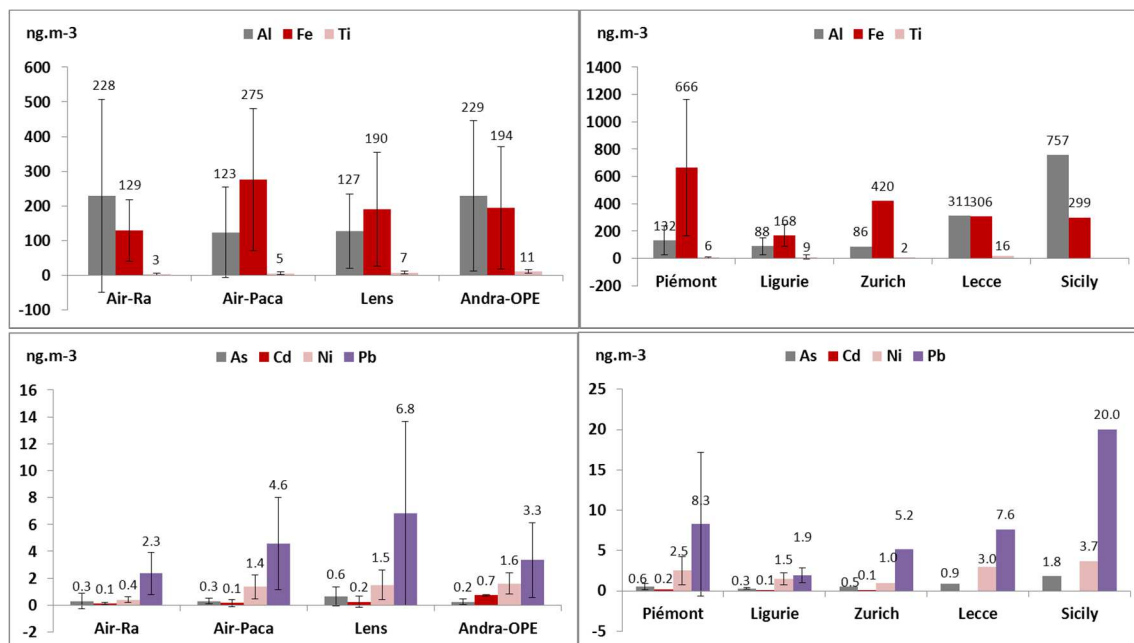


Figure 8 : Valeurs moyennes en ng.m^{-3} mesurées pour Al, Fe, Ti, As, Cd, Ni et Pb dans plusieurs sites en France, en Suisse et en Italie en moyenne annuelle.

5.3 Spéciation de la fraction organique

5.3.1 Sucres et polyols

Les sucres (Lévoglucosan, mannosan et galactosan) mesurés par HPLC-PAD, qui sont des traceurs de la combustion de la biomasse issus de la pyrolyse de la cellulose, composé omniprésent dans les végétaux.

Les concentrations de ces espèces présentent des évolutions annuelles comparables à celles d'OC, EC et K^+ . Leurs évolutions temporelles (Figure 9) montrent des variations saisonnières bien marquées avec des maximums atteints durant les saisons d'hiver de façon synchrone sur les 3 sites de mesures. Cependant, les concentrations moyennes sur les sites d'Air Ra et du Piémont ont des concentrations plus élevées d'un facteur 2 par rapport aux concentrations mesurées à Air PACA. Cette particularité est certainement en lien avec une potentielle prédominance de la combustion de la biomasse pour le chauffage résidentiel dans ces régions alpines par rapport aux régions plus tempérées proches de la mer Méditerranée.

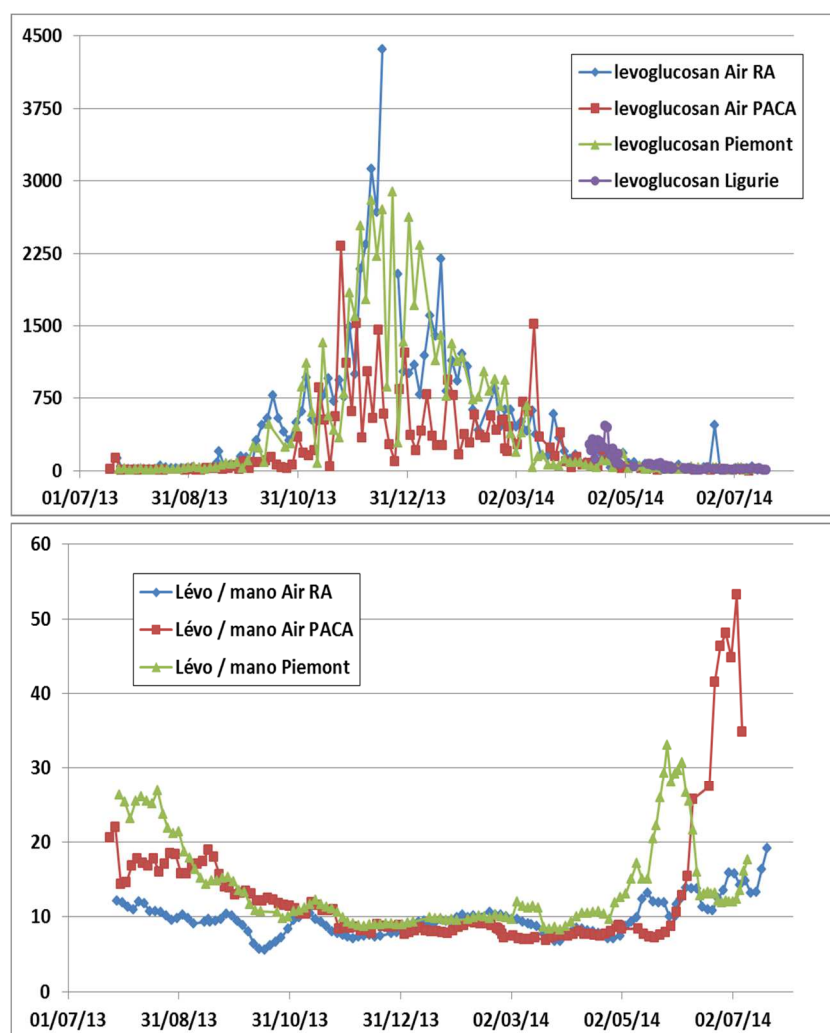


Figure 9 : Évolutions temporelles des concentrations en Lévo-glucosan en $ng.m^{-3}$ et du ratio Lévo-glucosan/Mannosan.

Les coefficients de corrélation entre le Lévo-glucosan et l'OC en hiver à Air RA et Piémont varient de 0,92 à 0,97 ce qui confirme l'hypothèse de la source « combustion de biomasse » comme très significative dans l'apport d'OC mesurée durant cette période hivernale sur ces sites. Les ratios moyens OC/Lévo-glucosan durant l'hiver varient de 7 à 12 sur les 3 sites de mesures. Ils sont en accord avec les ratios mesurés à l'émission dans la littérature, qui sont compris entre 6 et 13 (Herich et al. 2014 ; Gelencsér et al. 2007). Le ratio Lévo-glucosan/Mannosan, présente lui aussi une évolution synchrone sur les 3 sites et varie de 8 à 12 ce qui est proche de la valeur de 15 (Fine, Cass, and Simoneit 2002) indiquée pour la combustion du bois dur.

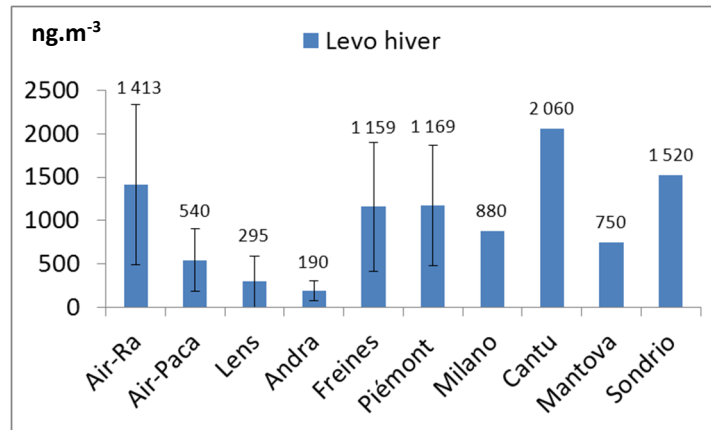


Figure 10 : Valeurs moyennes en ng.m^{-3} mesurées pour le lévoglucosan dans plusieurs sites en France et en Italie durant la saison hivernale

Une comparaison des moyennes mesurées durant l'hiver pour le lévoglucosan entre les sites de ce programme Part'Aera et d'autres sites (Figure 10) en Italie (Milano, Cantu, Mantova et Sondrio) et en France (Lens, Andra et Fresnes) reportés dans la littérature (Waked et al. 2013; Piazzalunga et al. 2011) montrent que les sites de mesures proche des régions alpines tels que Air RA, Piémont, Grenoble les Fresnes, Cantu et Sondrio présentent des valeurs de lévoglucosan relativement élevées qui peuvent largement dépasser les $1,5 \mu\text{g.m}^{-3}$, alors que les sites de mesures du nord de la France (tels que Andra et Lens) ou proches de la mer Méditerranéenne (tels que Air PACA et Mantova en Italie) présentent des valeurs beaucoup moins élevées.

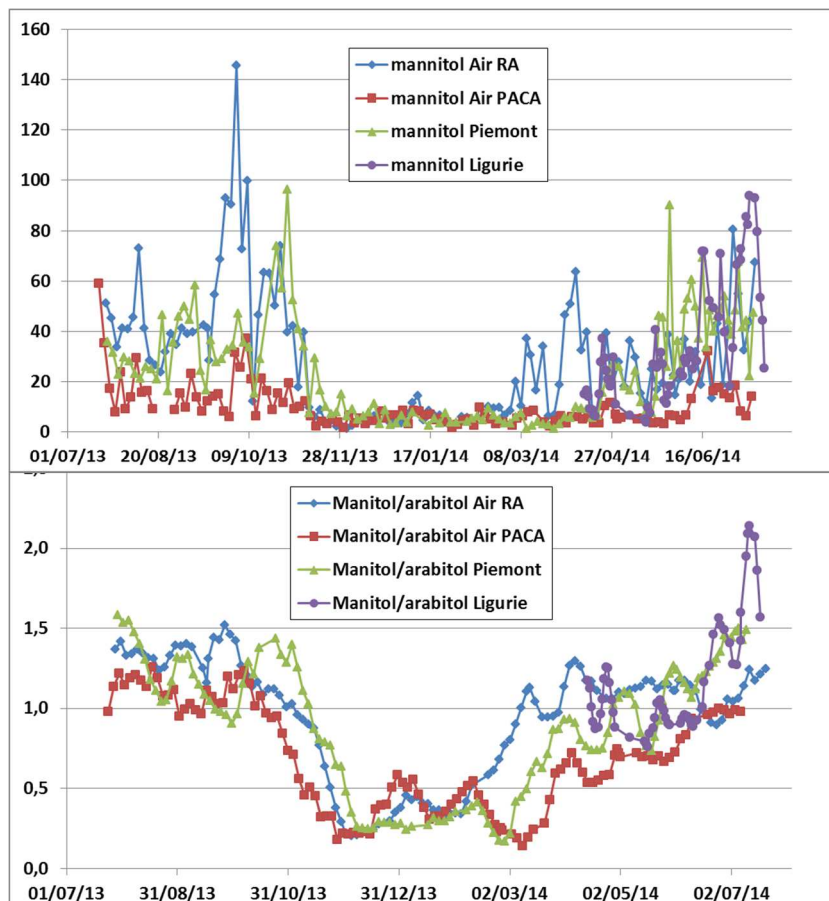


Figure 11 : Evolutions temporelles des concentrations pour le Mannitol en ng.m^{-3} et du ratio Mannitol/Arabitol de juillet 2013 à juillet 2014 à Air RA, Air PACA et Piémont et d'avril à juillet 2014 à Ligurie.

Malgré une connaissance des concentrations et des cycles atmosphériques peu développée, les polyols (Arabitol, Sorbitol et Mannitol) sont identifiés comme des bons indicateurs des émissions biogéniques primaires liées aux processus fongiques des sols. Leurs évolutions de concentration (Figure 8) montrent des saisonnalités marquées. Des valeurs maximales sont mesurées durant l'été et l'automne, entre mai et septembre de façon plutôt synchrone sur les 3 sites de mesures. De telles évolutions sont aussi observées dans les études récentes faites par nos groupes sur d'autres types de sites en France (études « 5 sites ruraux nationaux » en 2013 ; études CARA en milieux urbain (Lens, Bordeaux, Grenoble, ...)).

Les études de la littérature sont aussi en accord sur ce point, mentionnant que durant cette période les activités biologiques des sols ainsi que celles des spores, des pollens et des champignons atteignent leur maximum (Yttri et al. 2007; Graham et al. 2003). Il est intéressant de noter que le ratio mannitol/arabitol montre aussi des valeurs et des tendances très similaires sur tous les sites de mesures Part'Aera, ce qui indique que ces traceurs sont probablement émis d'une façon très comparable à une échelle régionale très large.

5.3.2 Hydrocarbures aromatiques polycycliques et dérivés

Ses hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et leurs dérivés soufrés (HAPS) ont été analysés sur les échantillons. Parmi eux, les 16 HAP classés prioritaires par l'US EPA sont quantifiés. Les évolutions temporelles des concentrations des HAP particuliers ($m/z > 228$) sur les 4 sites sont représentées sur la Figure 12.

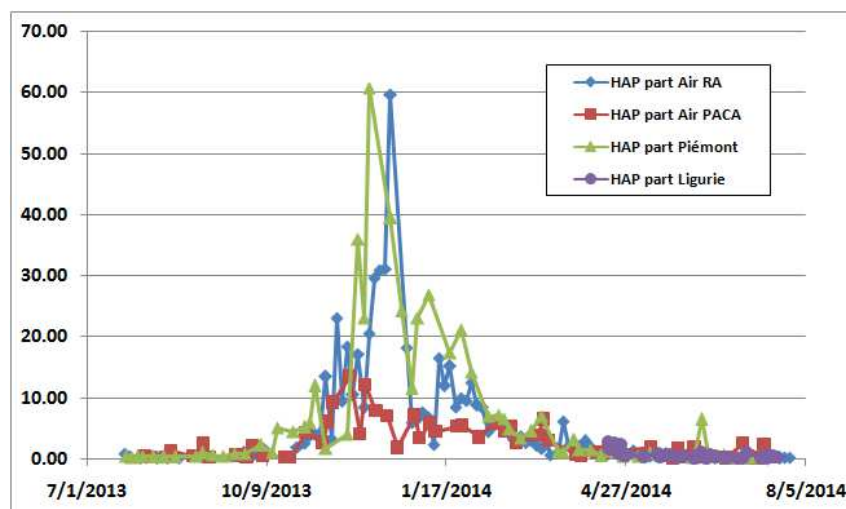


Figure 12: *Evolutions temporelles des concentrations en $ng.m^{-3}$ en HAP particuliers (HAP part) et en benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène (BNT) de juillet 2013 à juillet 2014 à Air RA, Air PACA et Piémont et d'avril à juillet 2014 à Ligurie.*

Une variation saisonnière des concentrations classique est observée sur les sites d'Air RA, d'Air PACA et du Piémont avec de plus fortes concentrations en automne et en hiver. Ces évolutions saisonnières sont similaires aux évolutions des concentrations en OC, EC et lévoglucosan déjà discutées précédemment, ce qui est en accord avec l'influence importante des sources primaires émettrices de HAP entre octobre et mars. Ces composés atteignent des maxima proches de $60 ng.m^{-3}$ pour les deux sites en régions alpines (Air RA et Piémont) et de $14 ng.m^{-3}$ à Air PACA. Ces fortes concentrations à Air RA et Piémont sont proches de celles

mesurées sur d'autres sites Alpains par nos groupes, avec des maximums hivernaux mesurés à 45 ng.m^{-3} et à 87 ng.m^{-3} sur les sites de La Léchère (vallée de la Tarentaise) et de Lanslebourg (vallée de la Maurienne), respectivement (Golly 2014).

La comparaison des concentrations moyennes annuelles en benzo(a)pyrène sur les sites Part'Aéra avec des sites urbains comme Lens et ruraux (comme Revin ou Peyrusse Vieille) est représentée sur la Figure 13. Pour l'ensemble des sites, les valeurs moyennes sont inférieures à la valeur cible de 1 ng.m^{-3} , mais des valeurs maximales journalières sont mesurées de 2 ng.m^{-3} jusqu'à 10 ng.m^{-3} pour les sites d'Air PACA, d'Air RA et du Piémont. Ceci est en accord avec les maxima observés sur les évolutions temporelles des HAP particuliers. Les concentrations en B(a)P sont du même ordre de grandeur que celles observées en fond urbain (site de Lens), mettant en évidence l'influence importante des sources de ces composés sur les différents sites Part'Aéra. Les valeurs de concentrations en Ligurie sont difficilement comparables en raison de la différence de temporalité dans les prélèvements par rapport aux autres sites.

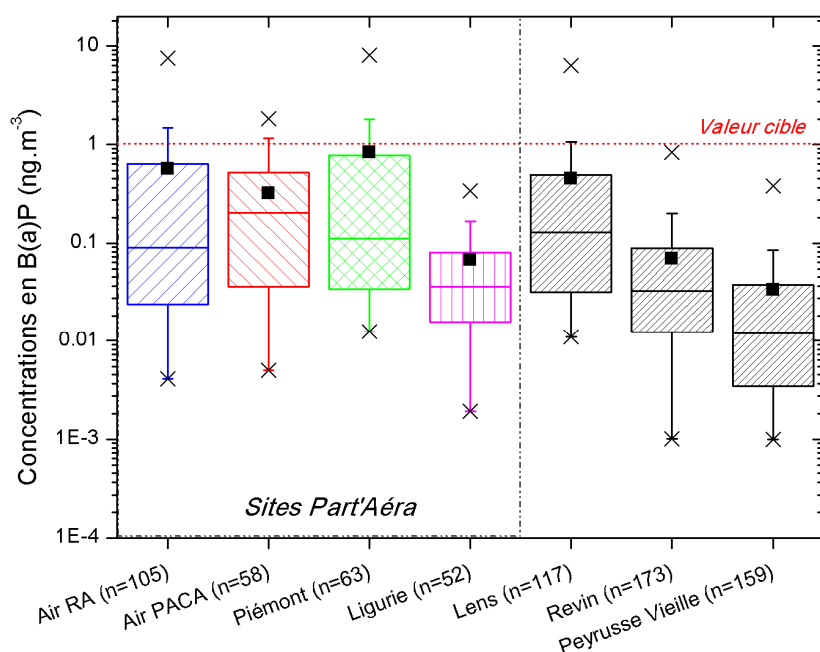


Figure 13: Représentation par "box plot" des concentrations de benzo(a)pyrène (B(a)P) mesurées.

Une spéciation plus complète a été réalisée sur les échantillons des différents sites avec la quantification de composés organiques spécifiques comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés (HAPS). Ces composés sont émis dans l'atmosphère par plusieurs sources d'émission qui sont principalement liées à l'industrie du carbone comme les alumineries, cokeries, la combustion du charbon, raffineries ou encore les centrales d'enrobage. Certaines études ont proposé cette famille de composés comme traceur organique moléculaire de ce secteur industriel (Golly 2014). En particulier, le benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène (en abrégé noté BNT(2,1)), composé HAPS majoritaire en phase particulaire, est détecté sur l'ensemble des sites. Sa détection dans les atmosphères des sites de Part'Aéra semble indiquer une influence possible de certaines sources industrielles, qui pourra être évaluée par l'utilisation de ces composés organiques comme traceurs dans les études sources récepteurs (cf section 7).

Des évolutions différentes des concentrations sont observées selon les sites. Une importante évolution saisonnière avec de plus fortes concentrations en période hivernale, est

constatée sur les sites d'Air RA et Piémont. Ce composé est bien corrélé avec les concentrations de HAP particulaires sur ce dernier site avec un coefficient de détermination de $R^2=0,6$ pouvant indiquer une similitude de sources d'émission entre les HAP et les HAPS. Une saisonnalité similaire a déjà été constatée sur le site urbain de Lens en proximité de centrale thermique fonctionnant au charbon de manière saisonnière. Cette évolution saisonnière pourrait indiquer une source intermittente mais il n'est pas à exclure, à la vue des évolutions saisonnières de l'OC et des HAP, un effet de dynamique atmosphérique lié à la formation de couches d'inversion plus basses sur ces sites en région alpine, faisant évoluer toutes les concentrations de façon très similaire.

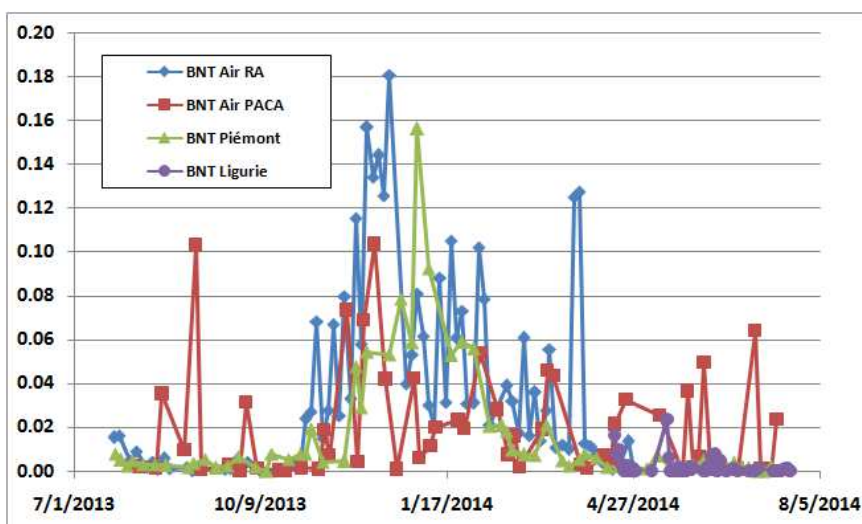


Figure 14: Evolutions temporelles des concentrations en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ en benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène (BNT(2,1)) de juillet 2013 à juillet 2014 à Air RA, Air PACA et Piémont et d'avril à juillet 2014 en Ligurie.

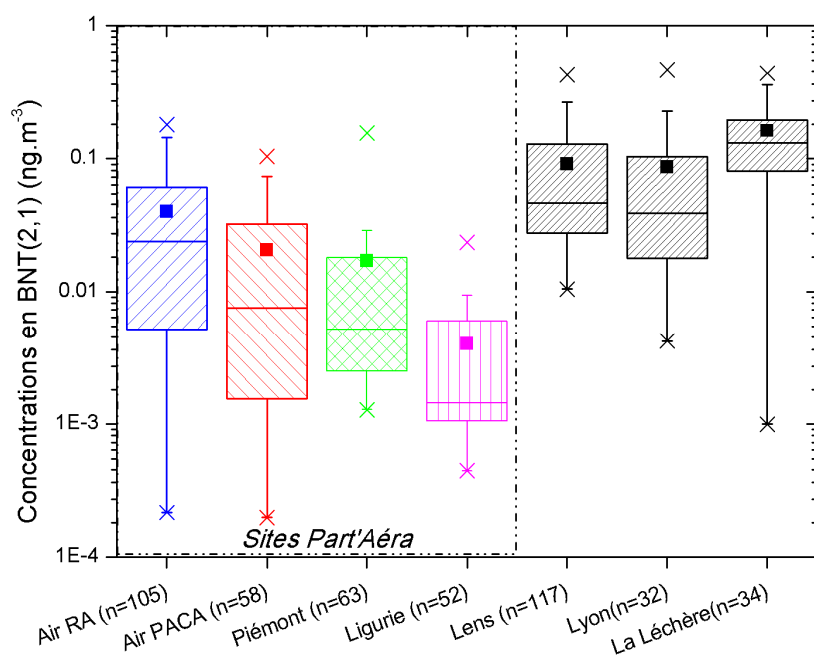


Figure 15: Représentation par "box plot" des concentrations de benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène (BNT(2,1)) mesurées.

A l'inverse, une plus faible saisonnalité des concentrations de BNT(2,1) est mesurée sur le site d'Air PACA (figure14). Les concentrations présentent une dynamique plutôt régulière tout au long de l'année avec notamment des maxima non liés à un processus saisonnier. Ceci peut confirmer l'influence d'une activité industrielle permanente comme cela a déjà été mis en évidence sur le site urbain de Lyon (Golly 2014).

Pour l'ensemble des sites, les concentrations moyennes en BNT(2,1) sont légèrement inférieures aux valeurs de concentrations mesurées en fond urbain (Lens, Lyon) et en vallée alpine (La Léchère). Elles atteignent, respectivement 0,04 ng.m⁻³, 0,02 ng.m⁻³, 0,02 ng.m⁻³ et 0,004 ng.m⁻³ pour les sites d'Air RA, d'Air PACA, du Piémont et de Ligurie. Ces plus faibles concentrations peuvent indiquer des sources plus éloignées par rapport aux autres sites d'étude comparatifs, mais permettent cependant de confirmer l'influence potentielle de sources d'émission émettrices d'HAPS sur les sites de Part'Aéra. En Ligurie, les concentrations de ces composés sont faibles par rapport aux autres sites du programme. Mais il est nécessaire de souligner la faible temporalité de prélèvement d'avril à juillet 2014, qui rend difficile la comparaison par rapport à des valeurs moyennes annuelles.

5.3.3 Les hydrocarbures

L'analyse des composés de type alcanes linéaires à partir de C₁₁, présents dans les échantillons, permet l'estimation d'un indice WAX. Cet indice quantifie la part des alcanes qui peuvent provenir de la fraction biogénique en se basant sur les distributions relatives des homologues à nombre pair et impair d'atomes de carbone, pour chaque échantillon. Cette approche s'appuie sur le changement du profil chimique de cette famille de composé, selon leur origine. En effet, il est constaté un enrichissement en composés à nombre de carbone impair pour les sources biogéniques comme les cires végétales, par rapport aux émissions d'origine anthropique (de combustion). On calcule l'indice WAX d'un alcane C_n selon :

$$WAX C_n = [C_n] - \frac{1}{2} \times ([C_{n+1}] - [C_{n-1}])$$

avec [C_n], [C_{n+1}] et [C_{n-1}] les concentrations en ng.m⁻³ des alcanes à n nombre de carbonnes.

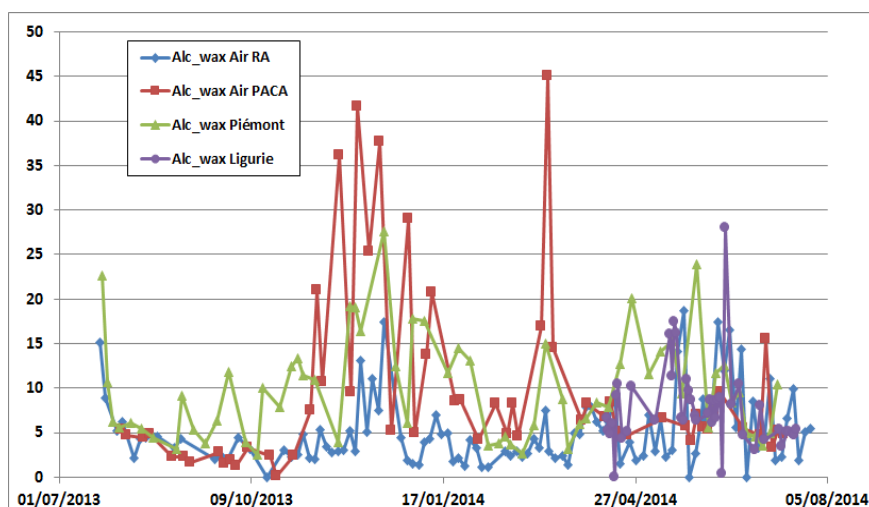


Figure 16: Evolutions temporelles des concentrations d'alcanes provenant des cires végétales (ng.m⁻³)

Les évolutions temporelles des concentrations totales d'alcane qui peuvent être attribuées à cette fraction biogénique sont représentées sur la Figure 16 pour l'ensemble des sites. Ces concentrations sont obtenues par addition des différentes parts d'alcane « wax » de C₁₆ à C₃₉.

Nous pouvons constater que les sites d'Air PACA et du Piémont semblent avoir des concentrations plus importantes en cires avec des maximums autour de 40 ng.m⁻³ et 25 ng.m⁻³ respectivement. Sur l'ensemble des sites, excepté en Ligurie, une saisonnalité est visible avec une augmentation des concentrations en hiver, très marquée sur les sites d'Air PACA et du Piémont. Cette saisonnalité est moins visible sur le site d'Air RA avec des concentrations sensiblement plus faibles d'un facteur 3 par rapport à Air PACA. Ces concentrations sont similaires à ce qui peut être calculés sur d'autres sites en France en fond urbain à Lens en 2011 avec des maxima proches de 28 ng.m⁻³. Cependant, elles restent très inférieures à ce qui est obtenue sur des sites ruraux comme les sites de Revin ou Peyrusse-Vieille qui atteignent des concentrations de 180 ng.m⁻³ en alcanes biogéniques.

6. Approches qualitatives d'estimation des sources de combustion

Afin d'évaluer qualitativement l'influence de différentes sources de combustion sur chaque site, une approche graphique de comparaison de ratios entre composés organiques et le carbone élémentaire a été utilisée. Ces approches ont largement été utilisées précédemment dans différentes études et permettent d'obtenir une appréhension qualitative des « sources de combustion » influençant les différents sites. Les ratios utilisés sont le benzo(ghi)pérylène et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène normalisés tous les deux par le carbone élémentaire. Les points « source » utilisés ont été définis dans la littérature et correspondent aux émissions véhiculaires en tunnel (Haddad et al. 2009), essences catalysées (Rogge et al. 1993), combustion du bois dur et tendre (Fine, Cass, and Simoneit 2004), cokerie (Weitkamp et al. 2005) et industrie du carbone (Golly 2014). Les positionnements des points moyens et des écarts types des différents sites sont représentés sur la Figure 17.

Une variation saisonnière globale selon la période considérée est remarquée pour l'ensemble des sites. Les points moyens en période dite « froide » (de novembre à mars) se situent généralement sur des valeurs de ratios plus élevés par rapport aux valeurs moyennes en période « chaude » (d'avril à octobre). Cette variation peut s'expliquer par l'influence grandissante de certaines sources principalement présentes en hiver comme la combustion du bois. Il est noté que sur cette période, le point du site d'Air RA est le plus proche du point source de combustion du bois, suivi par les points moyens du Piémont et d'Air PACA, montrant une influence relativement plus faible de cette source pour ces 2 derniers sites.

L'influence du secteur industriel, représenté par la source « industrie du carbone » semble être confirmée par ces ratios avec un décalage notable des points « échantillons » par rapport à la ligne de mélange entre les points sources « combustion de bois dur et tendre » et les émissions véhiculaires en tunnel. Les points se placent proche de la ligne de mélange entre les points sources « industrie du carbone » et « émissions véhiculaire en tunnel ». Ce comportement a déjà été mis en évidence sur le site de Passy dans la vallée de l'Arve, fortement impacté par cette source industrielle (Golly 2014).

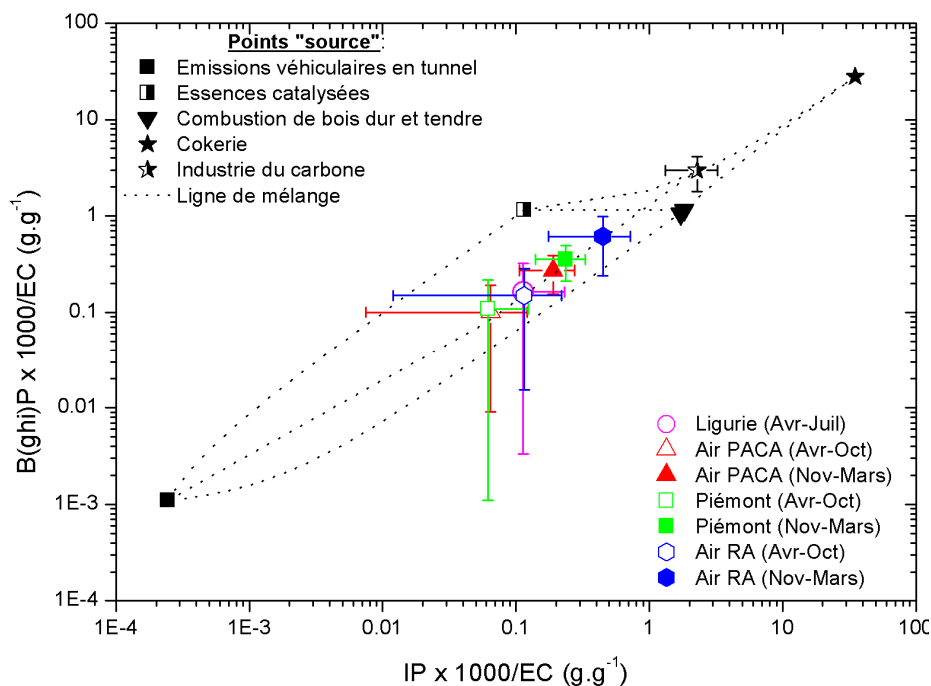


Figure 17: Approche ratio-ratio IP et B(ghi)P normalisés par EC pour l'étude de l'influence des sources de combustion sur les différents sites.

La variabilité des points en période chaude est plus importante pour l'ensemble des sites avec des valeurs plus faibles de ratios. Les nuages de points s'étendent très nettement vers le point caractéristique de la source véhiculaire, illustrant une influence plus importante de cette source sur cette saison. On ne peut cependant pas exclure ici que ce comportement puisse être également dicté en partie par un effet de réactivité du BghiP et de l'IP, qui diminuerait artificiellement les ratios par rapport à l'EC, même si ces 2 composés présentent une réactivité faible. Les sites du Piémont et d'air PACA semblent avoir, sur cette période, des similitudes d'influence de sources. En effet les points moyens et les variabilités associées sont très similaires sur ces deux sites. De même, des ratios moyens très proches sont observés pour les sites de Ligurie et d'Air RA sur les échantillons d'avril à octobre, montrant potentiellement ici aussi, des influences similaires de source sur cette période.

7. Estimation des sources de PM par approche PMF « classique »

La détermination et la quantification des sources des aérosols (PM₁₀) sur les 4 sites (Air RA, Air PACA, Piémont et Ligurie) de ce programme Part'Aera de juillet 2013 à juillet 2014 ont été effectuées en utilisant une analyse par composantes principales à l'aide du logiciel PMF (Positive Matrix Factorisation ; (Paatero and Tapper 1994)) version 5.0 de l'EPA (Environmental Protection Agency). La description du modèle et les principaux résultats obtenus seront présentés dans les parties suivantes.

7.1 Description simplifiée du modèle

Le modèle PMF se base sur une analyse factorielle qui prend en compte l'évolution de la concentration des espèces chimiques mesurées et rassemble ainsi dans un même facteur les

fractions des espèces évoluant de la même manière. Chaque facteur sera par la suite attribué à une source par l'utilisateur en se basant sur les données de la littérature et la connaissance géochimique des caractéristiques des sources en termes d'espèces chimiques.

L'application de ce modèle ne nécessite pas de connaissance préalable des profils chimiques des sources, mais son application doit être réalisée sur un vaste jeu de données (nombreuses espèces chimiques, incluant en particulier des traceurs et indicateurs des sources majeures) et sur une large série temporelle d'échantillons. L'équation générale résolue en utilisant ce modèle PMF est la suivante :

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} \cdot f_{kj} + e_{ij}$$

avec x_{ij} : concentration de l'espèce j le jour i
 g_{ik} : contribution du facteur k le jour i
 f_{kj} : fraction du facteur k provenant de l'espèce j
 e_{ij} : fraction de l'espèce j le jour i non expliquée par le modèle
ce qui peut s'exprimer sous la forme matricielle simplement par l'équation :

$$X = G \times F + E$$

Dans sa résolution d'équation, le modèle cherche à minimiser la matrice E pondérée par la matrice S contenant les incertitudes sur les mesures. La matrice S est calculée en utilisant l'équation suivante proposée par (Gianini et al. 2013) et adaptée d'(Anttila et al. 1995):

$$s_{ij} = \sqrt{(DL_j)^2 + (CV_j x_{ij})^2 + (CV_{PM} x_{ij})^2}$$

avec DL_j : détection limite pour l'espèce j (2 fois l'écart-type des blancs)
 CV_j : coefficient de variation de l'espèce j (calculé à partir de plusieurs analyses successives d'un même échantillon)
 CV_{PM} : coefficient de variation de la mesure des PM ($CV_{PM} = 3\%$)

Pour certaines espèces, il a été nécessaire d'utiliser une incertitude élargie qui prend en compte l'erreur analytique et l'erreur liée au prélèvement, qui peuvent être utilisées à la place de la méthodologie proposée par Gianini (Gianini et al. 2013).

7.2 Choix des données et des paramètres d'entrée

Les variables utilisées dans le modèle PMF sont les concentrations atmosphériques et leurs incertitudes pour différentes espèces chimiques quantifiées sur les échantillons. Les choix des variables utilisées pour les solutions retenues sont généralement optimisés en effectuant une série de nombreux essais et tests incluant différentes combinaisons d'espèces chimiques et nombres de facteurs solution. Selon le site de mesure, certaines espèces chimiques ne sont pas prises en compte, en particulier celles issues de l'analyse de métaux par ICP-MS pour lesquels une partie des concentrations étaient inférieures à la limite de détection expérimentale. Le glucose a été également exclu de l'analyse par PMF car il n'apportait pas d'information à la résolution d'équation. Ce composé ne permettait pas de distinguer un facteur spécifique et augmentait la fraction résiduelle de la matrice (E). Les espèces finalement choisies ainsi que les paramètres d'entrée sur les différents sites sont résumés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : *Les espèces chimiques choisies et les paramètres d'entrées des essais PMF à Air RA, Air PACA, Piémont et Ligurie.*

Site	Air RA	Air PACA	Piémont	Ligurie
Nb d'échantillons	90	58	61	40
Date	Juillet 2013-Juin 2014	Juillet 2013-Juillet 2014	Juillet 2013-Juillet 2014	Avril 2014-Juillet 2014
Espèces carbonées	OC, EC	OC, EC	OC, EC	OC, EC
Espèces ioniques	NO ₃ , SO ₄ , NH ₄ , K, Mg, Ca, Na et Cl	NO ₃ , SO ₄ , NH ₄ , K, Mg, Ca, Na et Cl	NO ₃ , SO ₄ , NH ₄ , K, Mg, Ca, Na et Cl	NO ₃ , SO ₄ , NH ₄ , K, Mg, Ca, Na et Cl
Espèces organiques	MSA, Polyols (Arabitol + Mannitol + Sorbitol) et Levoglucosan	MSA, Polyols (Arabitol + Mannitol + Sorbitol) et Levoglucosan	MSA, Polyols (Arabitol + Mannitol + Sorbitol) et Levoglucosan	MSA, Polyols (Arabitol + Mannitol + Sorbitol) et Levoglucosan
Métaux	As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ti, V et Zn	As, Ba, Ce, Cr, Cu, Fe, La, Mn, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, V et Zn	Al, As, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, V et Zn	Al, As, Ba, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Rb, Sn, Sr, Ti, V, Zn et Zr
Variable totale	PM ₁₀ Gravimétrie	PM ₁₀ Gravimétrie	PM ₁₀ Gravimétrie	PM ₁₀ Gravimétrie
Incertitude	10% OC, 15% EC, MSA et Polyols, Gianini ions et incertitude élargie métaux	10% OC, 15% EC, MSA et Polyols, Gianini ions et incertitude élargie métaux	10% OC, 15% EC, MSA et Polyols, Gianini ions et incertitude élargie métaux	10% OC, 15% EC, MSA et Polyols, Gianini ions et incertitude élargie métaux

Pour toutes les analyses PMF effectuées, l'espèce PM₁₀ issue des analyses par gravimétrie a été choisie comme variable totale afin de pouvoir déterminer la contribution des sources sur chaque site par rapport aux concentrations de PM. Pour le calcul des incertitudes, la formule de Gianini (cf §7.1) a été utilisée pour les ions et une incertitude élargie pour les éléments métalliques. Une incertitude élargie de 15% de la concentration mesurée a été utilisée pour l'EC, le lévoglucosan, le MSA et les polyols (dont la somme a été utilisée comme variable). De même, une incertitude de 20% pour les PM₁₀ et une valeur de 10% pour l'OC ont été utilisées. Cette méthode de calcul des incertitudes a déjà été utilisée dans l'étude PMF menée à Lens (Waked et al. 2013) à laquelle le LGGE et LCME ont participé. Pour le choix du nombre de facteurs, une analyse géochimique préalable permet tout d'abord de définir un nombre de

sources potentielles. Par la suite, le nombre de facteurs est augmenté progressivement jusqu'à ce qu'une même source soit fragmentée entre deux facteurs ou que le profil d'un facteur ne puisse pas être attribué correctement à une source. En fonction de ces critères, le choix d'un nombre de facteur optimal est alors déterminé, tout en respectant au mieux des indicateurs statistiques (cf 7.3).

Les nombres d'échantillons utilisés dans ces études PMF du programme Part'Aerea sont divers : 38 en Ligurie ; 58 en PACA ; 61 au Piémont ; et 102 en Rhône-Alpes. Pour les 3 premiers sites, ils sont clairement inférieurs au nombre maintenant recommandé par le groupe de travail européen sur les méthodologies source récepteur, dans le guide édité en 2014 : http://source-apportionment.jrc.ec.europa.eu/Docu/EU_guide_on_SA.pdf. Le choix d'un nombre d'échantillons aux alentours de 60 a été fait dès Janvier 2012 (donc bien avant ces recommandations) dans notre première proposition, sur des bases à la fois de contraintes financières fortes et de tests spécifiques sur la série de Lens qui montraient des résultats très similaires avec des séries de 60 ou de 120 échantillons. Pour le site de Marnaz, nous avons pu bénéficier de la synergie avec le programme ADEME DECOMBIO, ce qui a permis un nombre d'échantillon plus élevé. Pour le site de Ligurie, des retards de mise en place de la station n'ont pas permis de collecter une série de données en adéquation avec le protocole proposé. Les résultats des études PMF sur cette série sont donc proposés ici à titre purement indicatif, et pour une période bien plus restreinte que pour les autres sites, avec un nombre d'échantillons très faible.

7.3 Validation des résultats obtenus à l'aide d'indicateurs et de tests statistiques

La validation des résultats issus des runs du modèle PMF est réalisée par l'intermédiaire de plusieurs tests statistiques inclus dans la version de l'EPA-PMF5.0. Récemment, le Joint Research Community (JRC, 2014) propose donc une harmonisation des méthodologies d'estimation des sources par l'intermédiaire des modèles récepteurs à l'aide d'un protocole commun. Selon leurs recommandations et d'après la littérature, une solution est considérée comme stable et valide lorsque :

- Le ratio de $Q_{\text{true}}/Q_{\text{robust}}$ est $<1,5$ (sachant que Q représente un rapport entre les résidus et les incertitudes). Q_{robust} est la valeur calculée quand les points aberrants (« outliers ») sont exclus alors que Q_{true} prend en compte toutes les valeurs sans correction. Quand la valeur de Q est très élevée, le modèle remplace cette valeur par une valeur corrigée ;
- La capacité du modèle à bien reproduire les concentrations mesurées (estimée avec les coefficients de corrélation estimés / mesurés);
- Les sources identifiées doivent avoir une valeur positive de contribution et une réalité physique (géochimie des sources);
- Lors de la permutation d'ordre de la matrice « échantillons », les résultats obtenus par le modèle doivent être les mêmes (facteurs, contributions...). Ce test se fait par l'intermédiaire du « bootstrap » pour 100 essais de permutation (itérations). Par ailleurs, il faut que pour la majorité des essais, les mêmes facteurs entre le test initial et les tests de permutation soient retrouvés.

Les différentes performances statistiques du modèle PMF obtenues sur les 4 sites Part'Aéra sont résumées brièvement dans le Tableau 13. Les valeurs de ces paramètres statistiques permettent d'évaluer la stabilité des résultats obtenus.

- Pour les différents sites, les solutions optimales comportent 10 facteurs qui sont attribués à 10 sources d'émissions influençant les concentrations de particules fines.
- Le ratio $Q_{\text{true}}/Q_{\text{robust}}$ est inférieur à 1,5 sur l'ensemble des sites, ce qui indique une bonne stabilité des résultats.
- Les tests de permutation de la matrice « échantillon », montrent globalement que le modèle PMF arrive à déterminer d'une façon assez stable les mêmes facteurs entre l'essai initial et les essais de permutation dans lesquels la matrice « échantillon » est modifiée. En effet, les facteurs possédant les plus faibles stabilités sont retrouvés au moins à 79% des itérations pour le site d'Air RA, 88% pour Air PACA, 75% au Piémont et 64% en Ligurie (cette dernière valeur est faible).
- La proportion de facteurs qui ne sont pas attribués lors des tests de permutation (notés « Unmapped ») est très faible, quoique plus élevée pour les sites d'Air RA et du Piémont.
- Le modèle reproduit correctement une grande partie des concentrations observées avec pour une majorité d'espèce des coefficients de détermination R^2 élevés, supérieurs à 0.7 entre les concentrations mesurées et observées. Les principaux constituants des PM sont correctement modélisés avec des R^2 de 0,95 à 0.97 pour l'OC, 0,77 à 0,93 pour l'EC, de 1.00 pour le nitrate et 0.98 à 1.00 pour le sulfate. Ces valeurs restent comparables à ce qui est obtenu dans la littérature (Beuck et al. 2011; Cusack et al. 2013; Waked et al. 2013).

Tableau 13 : Récapitulatif des performances statistiques obtenues avec l'approche PMF classique.

Site	Air RA	Air PACA	Piémont	Ligurie
Nombre de facteurs	10	10	10	10
Q true/ Q robust	1.00	1.00	1.01	1.01
« Bootstrap » minimum	79	88	75	64
Facteurs non attribués lors des permutations	1%	0.1%	1.6%	0.4%

Les résultats détaillés des matrices de permutation pour chaque site et des valeurs de coefficient de détermination pour chaque élément sont présentés dans les Tableau 17 et Tableau 18, en ANNEXES de ce rapport.

Dans l'ensemble, ces résultats statistiques sont comparables à ceux reportés dans d'autres études menées en Europe (Beuck et al. 2011; Cusack et al. 2013; Waked et al. 2013). Néanmoins, pour ce qui est des tests de permutation, les résultats des 100 itérations successives sont sensiblement inférieurs à ceux obtenus sur des sites à typologie similaire en France, comme à Lens pour laquelle 92% des itérations reproduisaient les mêmes résultats (Waked et al. 2013).

Ces plus faibles performances peuvent sans doute s'expliquer par les nombres d'échantillons plus faibles introduits dans le modèle (40-100 échantillons) qui sont, dans le cas de cette étude, inférieurs à ceux d'autres études comparatives qui comportent des séries temporelles supérieures à 100 échantillons.

7.4 Caractéristiques et identification : notions de « source » et de « facteur »

Pour une meilleure compréhension et interprétation des différents profils de sources par le lecteur, il est nécessaire d'émettre certaines précautions. Le modèle PMF, comme décrit précédemment, permet d'identifier les colinéarités internes à la matrice d'entrée, c'est-à-dire qu'il permet de visualiser les espèces constitutives des PM dont les concentrations (ou une partie des concentrations) évoluent de la même manière au cours du temps. **L'hypothèse principale qui en résulte, est que les éléments chimiques ayant une colinéarité forte au cours du temps sont émis par la même source et elles sont donc rassemblés sous un même facteur.**

Des limites peuvent apparaître sur certains sites d'étude qui possèdent des dynamiques atmosphériques particulières, comme de fréquentes inversions de température comme cela peut être le cas en vallées alpines. En effet, la dynamique temporelle des espèces chimiques introduites dans le modèle peuvent posséder une certaine colinéarité en raison de ces processus de dynamique atmosphérique et non pas en raison de sources communes. Ainsi, si ce phénomène est durable sur une partie de l'année (périodes hivernales), des composés chimiques peuvent être associés dans un même facteur mais provenir de sources d'émissions différentes. Ceci a déjà été discuté lors de travaux récents (Golly 2014) et constitue une limite importante de ce modèle. A l'heure actuelle, les recherches continuent afin de tenter de minimiser l'influence de ces colinéarités internes liées à une dynamique atmosphérique spécifique, différente des sources d'émissions. Il est donc primordial de connaître finement les sites d'études, que cela soit en termes de chimie des particules mais aussi de météorologie.

A la fin du processus de résolution du système, certains facteurs présentent un profil chimique qui ne peut pas être clairement identifié avec une source donnée. C'est en particulier le cas pour **i)** des facteurs à dominante « production d'aérosols secondaire », **ii)** pour des facteurs présentant visiblement une signature mixte / mélangée, ou **iii)** pour des facteurs pour lesquels le ou les traceurs ne sont pas clairement reliés à une source selon les connaissances géochimiques actuelles. Ainsi, les facteurs comportant un important pourcentage de nitrate ou de sulfate souvent associés à l'ammonium, sont attribués à des sources génériquement appelées dans le milieu des utilisateurs PMF « nitrate-rich » et « sulfate-rich » respectivement. Ces facteurs sont retrouvés dans la plupart des études de sources de particules réalisées en Europe (Belis et al. 2013). Actuellement, ces sources ne sont pas clairement identifiées et peuvent rassembler un certain nombre de sources primaires (agriculture, industries...) et de processus secondaires (formation depuis les précurseurs gazeux). **Dans notre étude, afin de simplifier l'interprétation de ces facteurs qui ne sont pas clairement attribués à des sources, leur dénomination est donc précédée du mot « facteur » et non de « source ».** Ainsi, les sorties du modèle PMF appelées facteur « nitrate-rich », facteur « sulfate-rich » ou encore facteur « industriel » rassemblent sous ces appellations les processus secondaires conduisant au nitrate

et au sulfate, ou les émissions de type industriel mais qui pour lesquelles les sources d'émissions industrielles précises sont indéterminées.

A l'inverse, certains facteurs sont clairement attribués à une source ou ensemble de sources particulier en raison de la spécificité du traceur chimique présent dans le profil. C'est le cas pour les polyols et le MSA, traceurs spécifiques des émissions biogéniques primaires des sols et des émissions biogéniques marines respectivement, ou encore pour le lévoglucosan comme traceur des émissions de combustion de biomasse. Le cas est plus complexe pour le MSA sur le site du Piémont, dans la mesure où le cycle annuel est totalement singulier par rapport aux connaissances actuelles sur les émissions biogéniques marine, avec un large maximum en hiver, incompatible avec ce genre d'émission. Dans ce cas, nous avons choisi de laisser « facteur MSA » pour ce facteur bien caractérisé mais de source indéterminée.

Après plusieurs tests effectués sur le choix des facteurs et des espèces et de leurs incertitudes, des solutions optimales à 10 facteurs ont été obtenues sur les 4 sites de mesures. Comme discuté dans le paragraphe précédent, ces solutions sont les solutions optimales du modèle PMF « classique » avec ces séries temporelles limitées. Par la suite, les différents profils chimiques des sources obtenus sont discutés en termes d'attribution des sources pour chaque site du programme Part'Aéra. Les profils chimiques de ces facteurs sont présentés sur les

Figure 18 à

Figure 21 pour Air RA, Air PACA, Piémont et Ligurie, respectivement.

7.4.1 Site d'Air Rhône-Alpes

L'attribution des 10 facteurs à Air RA a été réalisée grâce aux différents composés chimiques (

Figure 18) les caractérisant :

- **Facteur « Sulfate-rich »** est principalement représenté par la présence de SO_4^{2-} associé couramment à l'ion NH_4^+ confirmant la présence du sulfate sous la forme de sulfate d'ammonium ;
- **Facteur « Nitrate-rich »** : ce facteur est lui aussi principalement représenté par la présence d'ion à savoir l'ion NO_3^- avec la présence de l'ion NH_4^+ indiquant la présence du nitrate sous la forme de nitrate d'ammonium ;
- **Sels de mer** est un facteur marqué essentiellement par la présence des ions Cl, Na et Mg qui sont des traceurs des sels de mer et sont bien appréhendés dans la littérature (Pio et al. 1996; Belis et al. 2013); Sur des sites proches des côtes, l'attribution aux embruns marins ne fait généralement pas de doute. Pour un site comme celui de Marnaz, il est nécessaire de mieux caractériser ces épisodes. En particulier en hiver, on peut largement penser que la source est plutôt liée à la remise en suspension du sel de salage des routes.
- **Marin biogénique** est un facteur spécifique largement représenté par son traceur moléculaire, l'acide méthylsulfonique (MSA). Ce composé provient de l'oxydation

d'un précurseur, le DMS, émis dans l'atmosphère par les algues. Cette source d'émissions biogéniques marines présente une saisonnalité marquée avec des maxima au printemps et en été.

- **Primaire biogénique des sols** est bien représenté par les composés de type polyols (sommés d'arabitol, sorbitol et mannitol) qui sont des marqueurs des sources biogéniques primaires reliés aux émissions des champignons, spores, pollens (Jia, Bhat, and Fraser 2010; Bauer et al. 2008) et débris de végétaux (Yttri et al. 2007). Cette source d'émissions biogéniques des sols présente une saisonnalité avec des concentrations faibles en hiver.

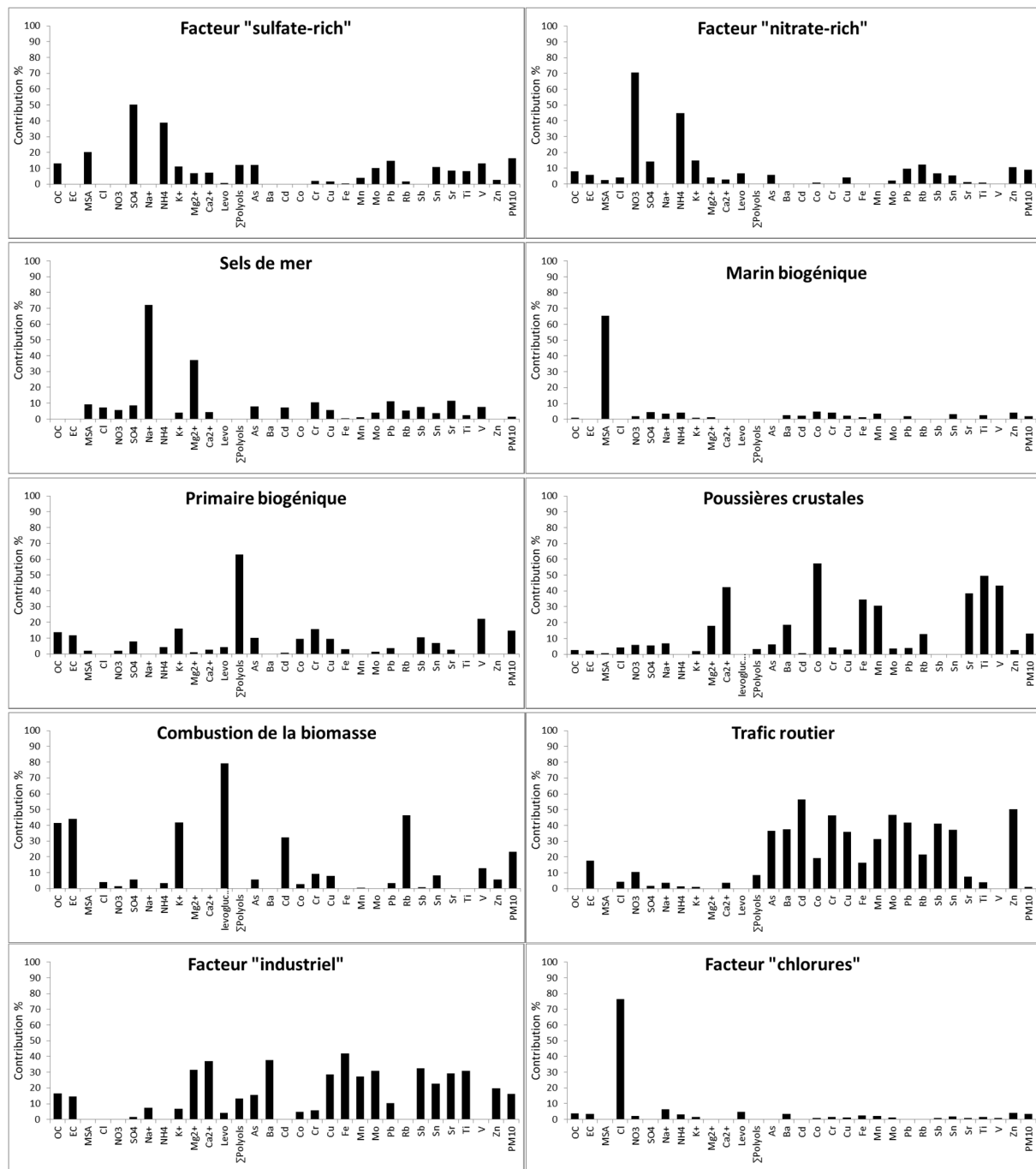


Figure 18 : *Profils chimiques des 10 facteurs identifiés par le modèle PMF sur la série à Air RA. Cette figure présente le % de chacune des espèces chimiques mesurées compris dans chacun des facteurs. Donc, plus ce % est élevé, plus le facteur est caractérisé par cette espèce chimique.*

- **Poussières crustales** est couramment rencontré avec un profil chimique caractérisé par la prédominance de Ca, Mg, Ti, Fe, Mn qui sont des éléments constituant la croûte continentale. Ils sont donc caractéristiques des phénomènes de remise en suspension des poussières de roches et de sols (Dall'Osto et al. 2013; T. Moreno et al. 2011; Almeida et al. 2005) ; on retrouve le même cortège pour les épisodes de poussières désertiques en provenance d'Afrique, avec une temporalité, des ratios inter-élémentaires, et des concentrations qui peuvent être largement différents.
- **Combustion de la biomasse :** Ce facteur est couramment rencontré lors des études PMF. Il est caractérisé par une forte proportion d'OC (ratio OC/EC>1) et une prédominance du composé traceur organique de cette source, le lévoglucosan (Puxbaum et al. 2007; Jordan, Seen, and Jacobsen 2006). De plus, la présence de potassium et rubidium, composés aussi fortement émis par cette source, permettent de confirmer l'attribution de ce facteur ;
- **Trafic :** Ce facteur est caractérisé par un ensemble de métaux présent spécifiquement dans les particules provenant de débris de freins, de plaquette ou émis par les véhicules, comme Cd, Fe, Ba, Ag, Ca, Zn et Sb (Viana et al. 2008). De plus, ce facteur a un ratio OC/EC<1 indiquant une source fortement émettrice d'EC comme les sources d'émissions véhiculaire directes ; pour autant que les temporalités et les covariations les associent (cf 7.4), ce facteur peut éventuellement contenir des fractions massiques liées à la transformation des NOx, ainsi qu'à la remise en suspension des poussières du sol.
- **Facteur industriel :** Ce facteur est bien marqué par la présence de métaux et éléments traces tels que Mg, Ca, Fe, Mn, Sr, Zn et Ti qui peuvent être des marqueurs de différentes sources industrielles (Alleman et al. 2010) ;
- **Facteur « chlorures »:** Ce facteur est atypique (ie peu rencontré dans nos études ou décrit dans la littérature) et il est ici majoritairement représenté par l'ion Cl⁻ (qui est habituellement associé à Na⁺ dans la source « sels de mer »). Au contraire, sur ce site, ce facteur se sépare parfaitement de la source « sels de mer ». La robustesse de la solution attachée à ce facteur (bootstrap =99) indique que celui-ci représente bien une source d'émission particulière. La présence de ce facteur est exceptionnelle et n'a pas, à notre connaissance, été retrouvé dans d'autres études PMF en France ou en Europe. D'après la littérature, différentes activités anthropiques peuvent émettre des chlorures sous différentes formes (HCl, KCl ou encore CaCl₂) comme les incinérateurs (Wey et al. 2008; Matsuda et al. 2005; Yoo et al. 2002) et les activités industrielles qui utilisent des solvants chlorés (décolletage industriel). Ce dernier point pourra être éclairci par les prélèvements réalisés en 3 points de la vallée de l'Arve dans le cadre du programme DECOMBIO (cf thèse de Florie Chevrier LGGE/LCME financée par la région Rhône-Alpes). Ces travaux pourront apporter plus d'information sur la source de ces chlorures.

7.4.2 Site d'Air Provence-Alpes-Côte d'Azur

Une solution optimale à 10 facteurs a aussi été déterminée sur le site d'Air PACA. Comme précédemment, l'attribution de sources d'émissions aux différents facteurs est réalisée à l'aide des profils chimiques de chaque facteur. Les justifications des attributions des sources pour chaque facteur, à partir des composés chimiques sont présentées ci-dessous :

- **Facteur « Sulfate-rich »** est principalement représenté par le SO_4^{2-} associé couramment à l'ion NH_4^+ mais il est noté la présence dans ce facteur de Ni et V sur ce site. Dans la littérature, la présence de sulfate associé aux Ni et V est identifiée comme indication de l'influence de combustion de fioul lourd, d'activité pétrochimique ou de combustion de coke (Pandolfi et al. 2011; Querol et al. 2002). **Ceci confère à ce facteur un caractère anthropique** marqué et spécifique;
- **Facteur « Nitrate-rich »** : Ce facteur est très similaire en première approche à celui mis en évidence pour le site d'Air RA ;
- **Sels de mer** est un facteur marqué essentiellement par la présence du Cl, Na et Mg qui sont des traceurs des sels de mer et sont bien appréhendés dans la littérature (Pio et al. 1996; Belis et al. 2013) ;
- **Sels anthropisés** est un facteur déjà rencontré dans des études PMF antérieures réalisées en France comme par exemple sur le site de fond urbain de Lens (Waked et al. 2013). Il est caractérisé par une prédominance de Na (~50%) et de Mg (~40%) avec l'absence de Cl^- associé. En effet, ce facteur explique moins que 5% des chlorures indiquant ainsi que ceux-ci ont dû subir des transformations et réactions, identifiées dans la littérature à un sel dit « vieillis ou anthropisé » (Dall'Osto et al. 2013; Beuck et al. 2011) ;
- **Marin biogénique** : Ce facteur est très similaire en première approche à celui mis en évidence pour le site d'Air RA ;
- **Primaire biogénique** : Ce facteur est très similaire en première approche à celui mis en évidence pour le site d'Air RA ;
- **Poussières crustales** : Ce facteur est très similaire en première approche à celui mis en évidence pour le site d'Air RA ;
- **Combustion de la biomasse** : Ce facteur est très similaire en première approche à celui mis en évidence pour le site d'Air RA ;
- **Trafic routier**: Ce facteur est très similaire en première approche à celui mis en évidence pour le site d'Air RA ;
- **Facteur « industriel »** : Ce facteur est identifié à l'aide du rubidium qui est prépondérant (~70%) et par la présence de métaux et éléments traces tels que As, La, Pb et Se qui peuvent être des marqueurs de sources industrielles (Alleman et al. 2010). **Mais il reste à être confirmé car il se diffère fortement des facteurs industriels habituellement rencontrés dans la littérature en raison de la présence du rubidium comme élément trace majoritaire. En effet ce composé est aussi émis par la combustion du bois (Reid et al. 2005), ce qui peut constituer un facteur de confusion à dissiper.**

Finalement, sur le site d'Air PACA, la solution obtenue à 10 facteurs (**Erreur ! Référence non valide pour un signet.**) présente des sources similaires à celles identifiées sur

le site d'Air RA (Marin biogénique, sulfate-rich, primaires biogéniques, sels de mer, combustion de la biomasse, poussière crustale, trafic routier et nitrate-rich). Seuls les facteurs « sels anthropisés », « industrie » et « sulfate-rich » incluant un caractère anthropique, sont différents.

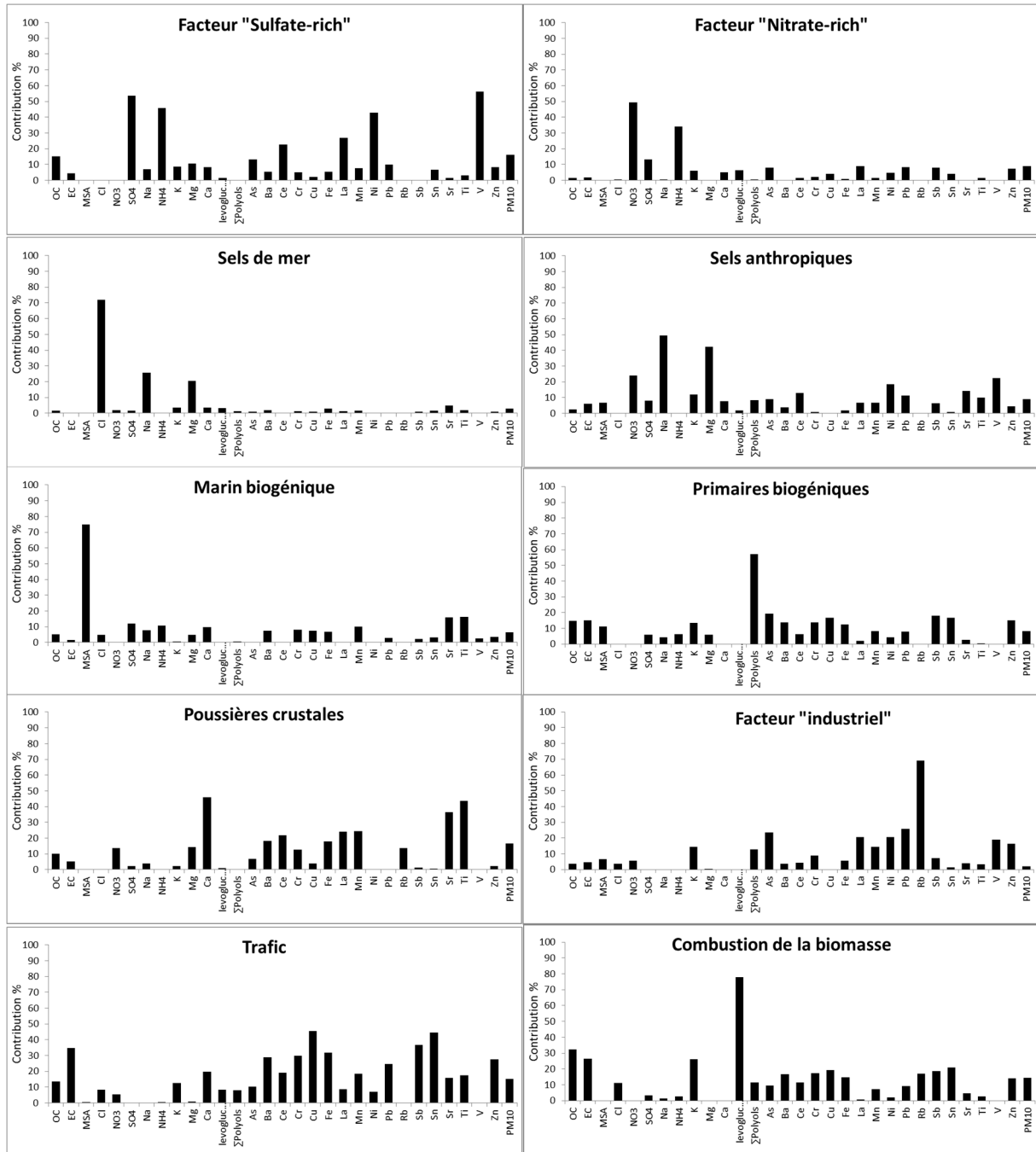


Figure 19 : Profils chimiques des 10 facteurs identifiés par le modèle PMF sur la série à Air PACA.

7.4.3 Site italien du Piémont

Sur le site Italien du Piémont (cf section 8).

Figure 20), les différentes sources obtenues par le modèle PMF sont très fortement les mêmes que celles identifiées à Air PACA à savoir : « marin biogénique », « sulfate secondaire », « primaires biogéniques », « sels de mer », « combustion de la biomasse », « poussière crustale », « trafic routier », « industries » et « nitrate secondaire ». Seul un source claire de combustion « Fioul lourd » apparait et se démarque du site d'Air PACA. Ci-dessous, est résumé pour chaque facteur, les composés des profils chimiques qui permettent l'attribution claire des sources d'émissions :

- **Facteur « Sulfate-rich »** : Ce facteur est très similaire en première approche à celui mis en évidence pour le site d'Air RA ; l'association entre SO_4^{2-} et ammonium (NH_4^+) est cependant plus faible ;
- **Facteur « Nitrate-rich »** : Ce facteur est très similaire en première approche à celui mis en évidence pour le site d'Air RA ;
- **Facteur Sels de mer** : Ce facteur pourtant caractérisé par les ions Na et Cl présente une **proportion de chlorures incompatible avec une origine marine**. Il est probablement à rapprocher du facteur chlore observé à Air RA.
- **Combustion de fioul lourd** : ce facteur est bien principalement identifié par le vanadium (V) qui est un marqueur de combustion de fioul lourd (Teresa Moreno et al. 2010) mais aussi par des marqueurs de sources marines tel que le Mg et le Na ce qui indique plutôt une présence des sels anthropiques d'origine marine.
- **Marin biogénique/facteur MSA** est un facteur spécifique sur ce site du Piémont, représenté par son traceur moléculaire, l'acide méthylsulfonique (MSA) mais qui contient aussi Na, Ni et V. La présence de ces éléments dans tel profil de source, associé de plus à une temporalité différente de celle d'un facteur biogénique marin classique (avec quelques maxima en hiver) met potentiellement en évidence une contribution anthropique dans ce facteur, en lien avec **la présence potentielle d'activités industrielles** axées sur la production (?) et/ou l'utilisation (?) du précurseur du MSA, le diméthylsulfoxyde (DMSO) comme solvant industriel. C'est à notre connaissance la première fois ou un tel facteur est reconnu dans la littérature.
- **Primaire biogénique** : Ce facteur est très similaire en première approche à celui mis en évidence pour le site d'Air RA ;
- **Poussières crustales** : Ce facteur est très similaire en première approche à celui mis en évidence pour le site d'Air RA ;
- **Combustion de la biomasse** : Ce facteur est très similaire en première approche à celui mis en évidence pour le site d'Air RA ; cependant la proportion de lévoglucosan dans l'ensemble du facteur (lévo / PM_{wb}) est très différente (plus forte) de celle généralement observée sur les autres études, malgré un ratio lévoglucosan / OC_{wb} dans un intervalle classique. Cela demandera plus de recherche, en comparaison avec une large gamme d'études.

- **Source trafic** : ce facteur est bien marqué par la présence d'un ratio OC/EC<1, du Ba, Cr, Cu, Mn, Mo, Sb et Zn et qui sont des marqueurs d'émissions véhiculaires (Viana et al. 2008). **Toutefois, ce facteur resterait à confirmer en raison des faibles contributions (10-20%) de chaque espèce chimique qui y participe.**
- Facteur industriel : de même, ce facteur est bien caractérisé par un ratio OC/EC très inférieur à 1, avec la présence de Ba, Co, Cu, Mo, Sn et Zn qui sont des éléments traceurs des émissions industrielles (mais aussi véhiculaires). **L'attribution précise de ces deux facteurs à la source « trafic » et à la source « industrielle » (respectivement) reste à confirmer par l'approche « PMF étendue » (cf section 8).**

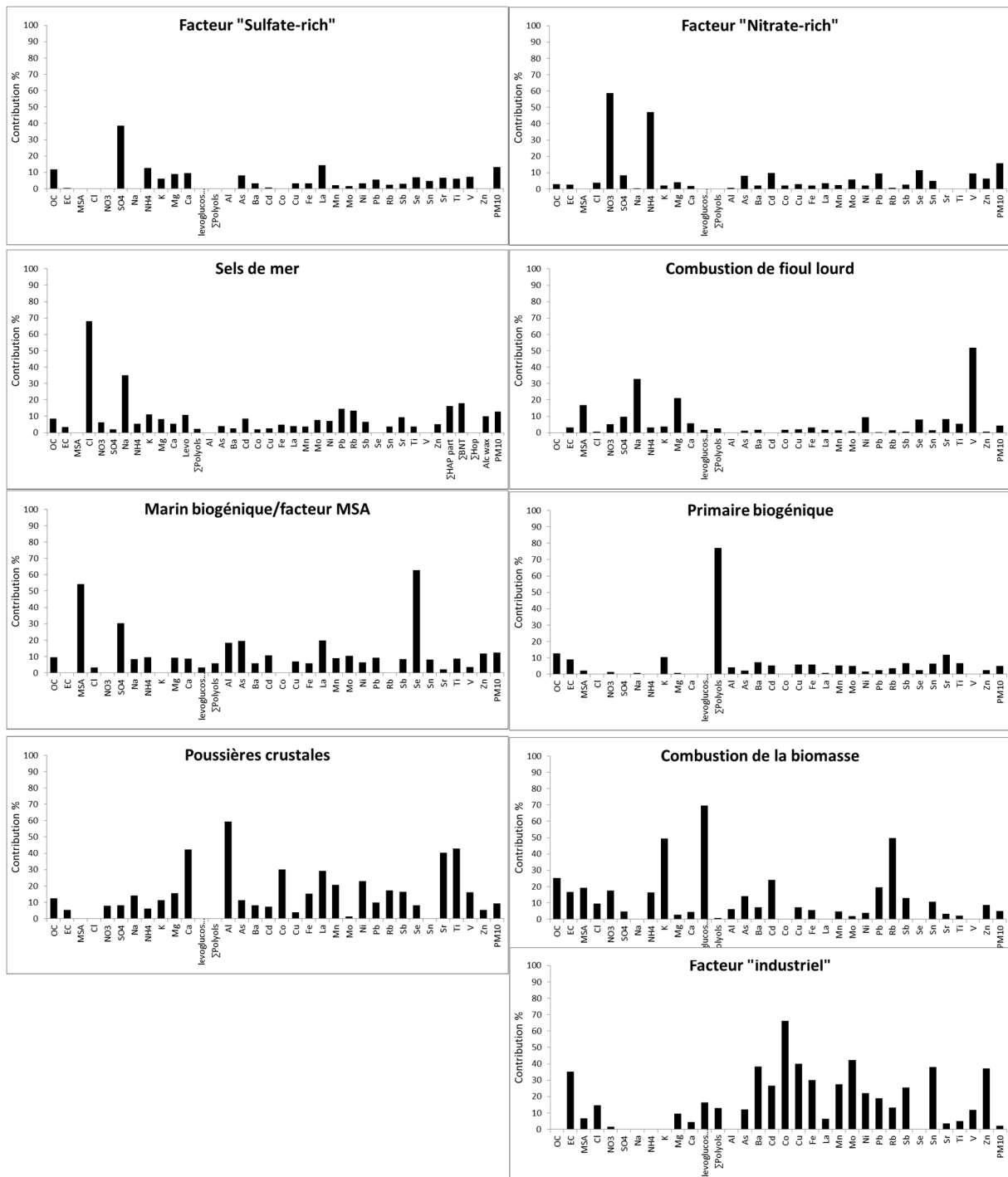
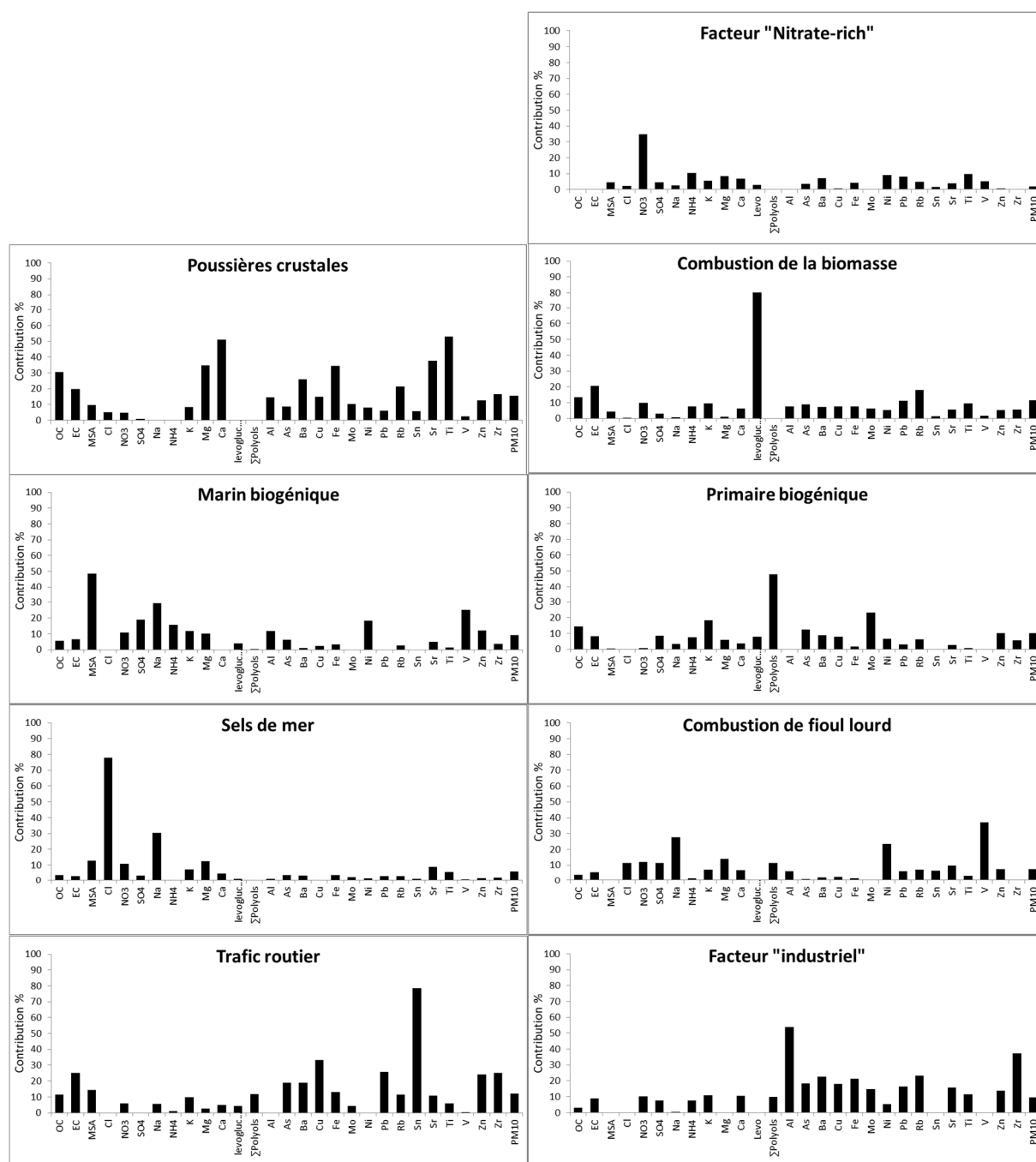


Figure 20 : Profils chimiques des 10 facteurs identifiés par le modèle PMF sur la série en Piémont.

7.4.4 Site italien de Ligurie

On rappelle que les résultats pour la Ligurie (Figure 21), sont présentés à titre indicatif dans la mesure où la période d'échantillonnage représente seulement une courte partie de l'année, pour un faible nombre d'échantillons. Les mêmes sources ont été identifiées que celles déterminées au Piémont (Marin biogénique, sulfate secondaire, primaire biogénique, sels de



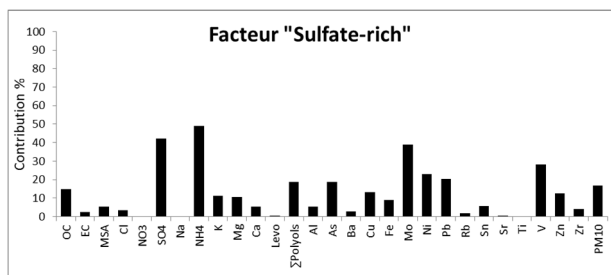


Figure 21 : Profils chimiques des 10 facteurs identifiés sur la série en Ligurie.

mer, combustion de la biomasse, poussière crustale, trafic routier, industries, combustion du fioul lourd et nitrate secondaire).

- **Facteur « Sulfate-rich »** : Ce facteur est très similaire en première approche à celui mis en évidence pour le site d'Air RA ;
- **Facteur « Nitrate-rich »** : Ce facteur est très similaire en première approche à celui mis en évidence pour le site d'Air RA ; l'association entre nitrate et ammonium est cependant plus faible ;
- **Sels de mer** : Ce facteur est très similaire en première approche à celui mis en évidence pour le site d'Air RA ;
- **Combustion de fioul lourd** : ce facteur est bien principalement identifié par le vanadium (V) qui est un marqueur de combustion de fioul lourd (Querol et al. 2009) ; il est associé à des marqueurs de sources marines tel que le MSA, le Mg et le Na ce qui indique plutôt une présence des sels anthropiques d'origine marine.
- **Marin biogénique** : Ce facteur est très similaire en première approche à celui mis en évidence pour le site d'Air RA ; sur ce site il est aussi caractérisé par Se, un élément très présent dans les aérosols marins ;
- **Primaire biogénique** : Ce facteur est très similaire en première approche à celui mis en évidence pour le site d'Air RA ;
- **Poussières crustales** : Ce facteur est très similaire en première approche à celui mis en évidence pour le site d'Air RA ;
- **Combustion de la biomasse** : Ce facteur est très similaire en première approche à celui mis en évidence pour le site d'Air RA ;
- **Trafic** : ce facteur est marqué par la présence prépondérante de Sn, Cu Zn et Zr, marqueurs d'émissions véhiculaires (Viana et al. 2008). De plus, le ratio OC/EC < 1 ce qui confirme l'attribution « trafic routier » pour ce facteur.
- **Facteur industriel** : ce dernier facteur est bien caractérisée par un ratio OC/EC très inférieur à 1 avec la présence d'Al, As, Cu, Mo, Sn et Zr qui sont des éléments traceurs des émissions industrielles (mais aussi véhiculaires). **De la même manière que pour le site du Piémont, l'attribution de ces deux derniers facteurs (Trafic et facteur « industriel ») pourra être confirmée dans la suite de ces travaux.**

7.5 Contributions des sources et leurs variabilités temporelles.

Les contributions moyennes des sources estimées par le modèle PMF par rapport aux concentrations de PM₁₀ sont représentées sur la

Figure 22 pour les différents sites du programme Part'Aréa de juillet 2013 à juillet 2014, à l'exception faite du site de Ligurie (avril à juillet 2014). Ces contributions montrent une prédominance des sources primaires (et anthropiques) d'émission de PM, à savoir la

combustion de la biomasse, de fioul lourd, les émissions du trafic et de l'industrie pour l'ensemble des sites. Ces sources représentent près de 43%, 37% et 32% des concentrations moyennes annuelles de PM mesurées à Air RA, Air PACA et au Piémont, respectivement. Sur la période d'échantillonnage en Ligurie, la contribution des sources primaires de combustion est de l'ordre de 41% entre avril et juillet 2014. L'impact des sources de combustion aux concentrations de PM sur ces sites est comparable à ce qui est observé sur différents sites français avec des contributions annuelles totales de ces sources (42% à Lens ou encore 41% à Bordeaux, par exemple). Pour la plupart de ces sources, les contributions retrouvées sur les sites Part'Aera restent proches des valeurs de la littérature sur ces typologies de sites.

Il est noté un impact important de la combustion du bois sur le site d'Air RA (21%) en comparaison des autres sites, en accord avec la localisation de ce site dans la vallée de l'Arve fortement impactée par cette source d'émission particulièrement pendant la saison hivernale. Pour les autres sites, les contributions de la combustion du bois sont de l'ordre de grandeur de ce qui est observé sur les sites urbains en France et en Europe, compris entre 8% et 20% de contribution (Belis et al. 2013).

La source trafic impacte de manière plus importante les sites d'Air PACA, du Piémont et de Ligurie avec des contributions de 14%, 23% et 12% respectivement alors qu'elle n'est que de 1% à Air RA. Cette dernière valeur semble faible au regard de la typologie de la vallée de l'Arve, incluant une voie importante de circulation internationale entre la France et l'Italie ; on retiendra que le site est éloigné des axes de circulation, légèrement en altitude, et dans une vallée qui semble en partie isolée de l'influence de la circulation générale des masses d'air.

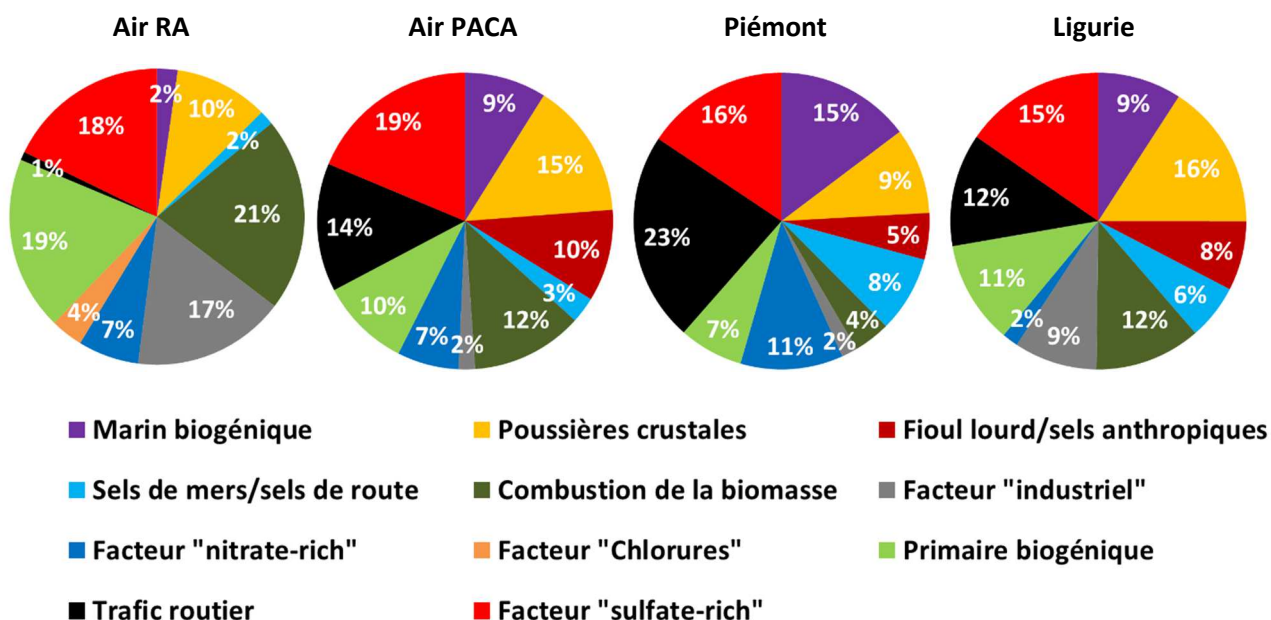


Figure 22: Pourcentages des contributions des différentes sources aux PM10 à Air RA, Air PACA, Piémont et Ligurie.

Les facteurs « sulfate-rich » ont des contributions très proches sur les 4 sites comparables aux valeurs déterminées sur les différents sites urbains de Lyon, Lens et Bordeaux

(à savoir 13%, 14% et 8%) en France mais aussi en Europe (entre 16% et 24%) (Belis et al. 2013). De même, les contributions des poussières crustales au PM sont très similaires sur les 4 sites et dans l'ordre de grandeur des contributions déterminées sur de nombreux sites en Europe (5% à 30% de la masse totale des PM₁₀). Ces valeurs similaires sur l'ensemble des sites indiquent clairement l'influence à grande échelle de cette source. Au contraire, le facteur enrichi en nitrate montre des contributions plus variables sur les différents sites semblant indiquer des influences plus locales : concentrations de précurseurs plus importantes ou conditions de formation plus favorables.

Les sels de mer, source primaire d'origine naturelle, qui contribue entre 3% et 9% de la masse totale des PM₁₀ pour cette étude, se trouvent dans l'ordre de grandeur des valeurs observées sur les sites en France et en Europe (3% à 20%). Par ailleurs, l'influence des sources biogéniques des sols, très peu étudiée à ce jour dans la littérature, semble pour les sites Part'Aera dans la gamme de contribution sur les sites urbains comme Bordeaux (12%) ou Lyon (21%). Enfin, des facteurs spécifiques apparaissent, comme la combustion de « fioul lourd/ sels anthropiques » très souvent associés à Ni, V, Na et SO₄²⁻ correspondant à un mélange de sources marine et anthropique. Cette source atteint des contributions moyennes significatives sur les sites d'Air PACA, du Piémont et de Ligurie avec respectivement, 9%, 5% et 8% de la masse totale des PM. Ces contributions sont inférieures aux contributions rencontrées sur les sites de Lens (19%) et de Bordeaux (13%).

Les évolutions temporelles des différentes sources identifiées sur chacun des sites sont représentées sur les figures ci-dessous. Ces évolutions sont des informations supplémentaires qui permettent de confirmer l'attribution des facteurs dont certains sont reconnus pour avoir des saisonnalités annuelles fortes comme la combustion du bois, les phénomènes de poussières crustales, les aérosols marins ou encore les périodes de salage produisant un apport potentiel de sels de mer dans l'atmosphère.

La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** montre les évolutions temporelles des différentes sources pour le site d'Air RA. On peut distinguer 3 principaux types d'évolutions temporelles à savoir les sources qui ont des périodes de fortes influences en périodes froides ou inversement, en périodes chaudes, et les sources qui ne montrent pas de variations saisonnières notables. Les sources enrichies en sulfates, les sels de mer, les émissions industrielles et le trafic routier ont une faible saisonnalité, avec des contributions variables sur l'ensemble de l'année. Ceci est cohérent avec les types de source décrits et qui émettent normalement tout au long de l'année. La combustion du bois, l'aérosol enrichis en nitrate, ainsi que la source d'émissions de Cl⁻ associée potentiellement aux émissions d'une activité industrielle spécifique, ont une variabilité saisonnière comparable avec de fortes concentrations en hiver. Pour la source de combustion du bois, la variation saisonnière s'explique facilement par l'utilisation de cette énergie comme moyen de chauffage. Concernant l'aérosol enrichis en nitrate, ces fortes concentrations en hiver peuvent attester de conditions de stabilité fortes au sein de la vallée qui pourraient favoriser la formation de nitrate secondaire, lors des épisodes de brouillard, par exemple. Un pic important de nitrate d'ammonium est noté en mars 2014 (comme sur une large partie du territoire national), qui peut être attribuable aux activités agricoles plus intenses sur cette période. Bien sûr, cette saisonnalité est aussi liée aux artefacts de décomposition thermique de cette espèce semi volatile.

Enfin en ce qui concerne, la source de Cl⁻ sa variation saisonnière peut s'expliquer par les conditions aérologiques moins dynamiques (peu de vents catabatiques) en périodes hivernales favorisant la formation de brouillards généralisés sur l'ensemble de la vallée ce qui peut permettre la formation spécifique d'une espèce particulaire chlorée sur le site de prélèvement. Pour les sources biogéniques (issues des sols et du milieu marins) et de poussières, l'évolution des contributions montre une saisonnalité opposée avec des contributions fortes en périodes chaudes liées aux cycles biogéniques, ainsi qu'à des apports extérieurs à la vallée de l'Arve en raison des vents plus importants et des phénomènes de transport longue distance de l'aérosol à l'échelle régionale.

Sur le site d'Air PACA, plusieurs sources communes à celles identifiées à Air RA possèdent les mêmes évolutions temporelles que celles précédemment décrites, à savoir la source de combustion du bois et les sources biogéniques du sol et marines. Ces évolutions

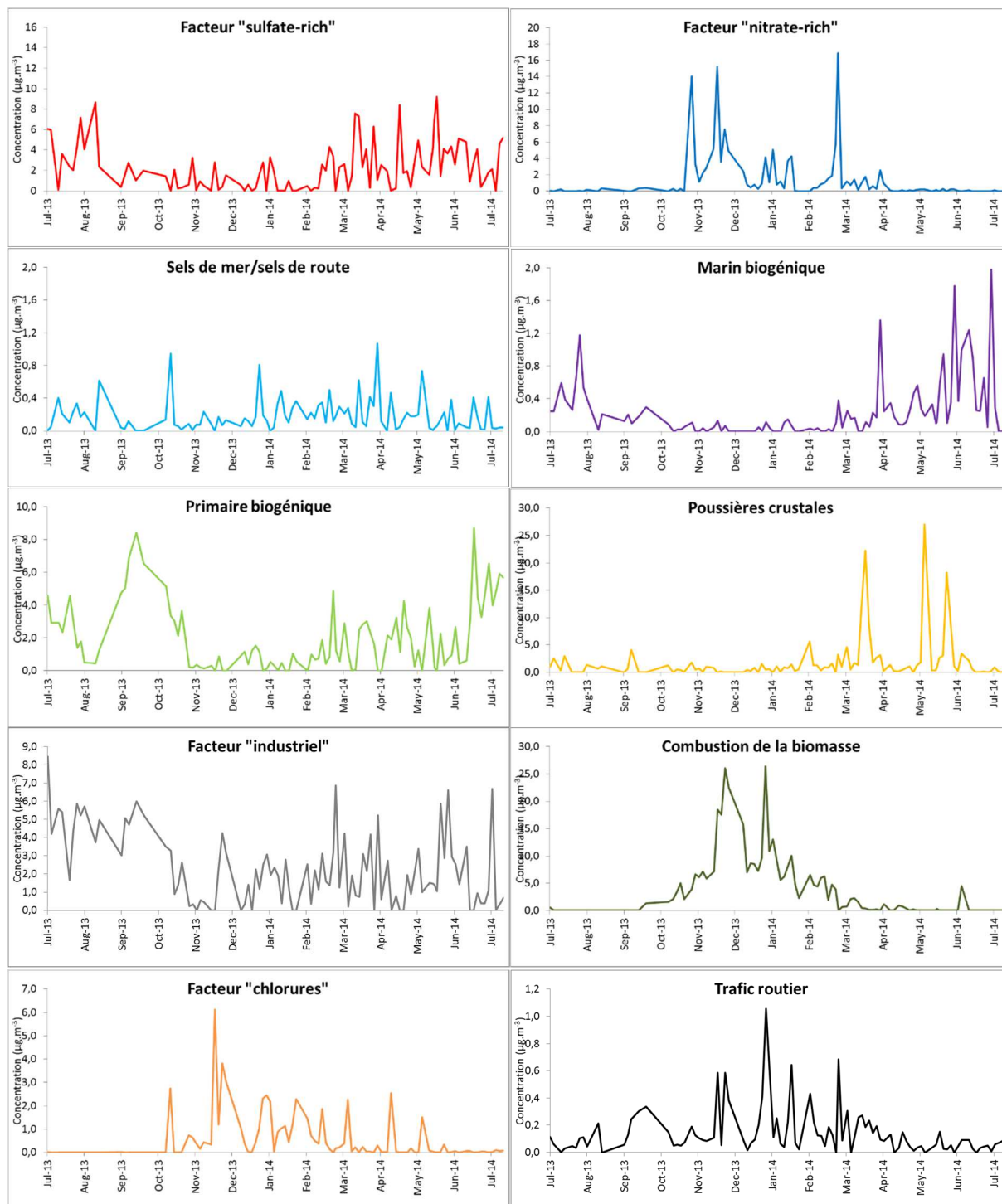


Figure 23: Evolution temporelle en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ des sources identifiées à Air RA.

temporelles ont les mêmes justifications c'est-à-dire l'utilisation du bois-énergie en période hivernale et les phénomènes de transport liés à l'intensité des vents plus important en période chaude (printemps/été). De même, les sources d'aérosol enrichis en sulfate et du trafic routier n'ont pas de variabilité saisonnière forte. Il est à noter pour les sources d'aérosols enrichis en nitrate et les émissions industrielles ont une faible saisonnalité mais montrent 2 pics marqués le 12/09/13 et le 15/03/14 pour ces deux sources. Cette concomitance de pics peut indiquer une similitude d'émission de nitrate liée à une activité industrielle spécifique durant l'année 2013-

2014 sur ce site. Toutefois la présence de ce pic majoritaire en nitrate de mars 2014 également visible sur le site d'Air RA semble est en lien avec un processus à grande échelle comme les sources agricoles. La source associée au sel de mer, possède une saisonnalité différente qu'à Air RA avec des contributions plus élevées en hiver (maximum en février 2014) ce qui peut indiquer l'influence de vents marins plus importants durant cette période.

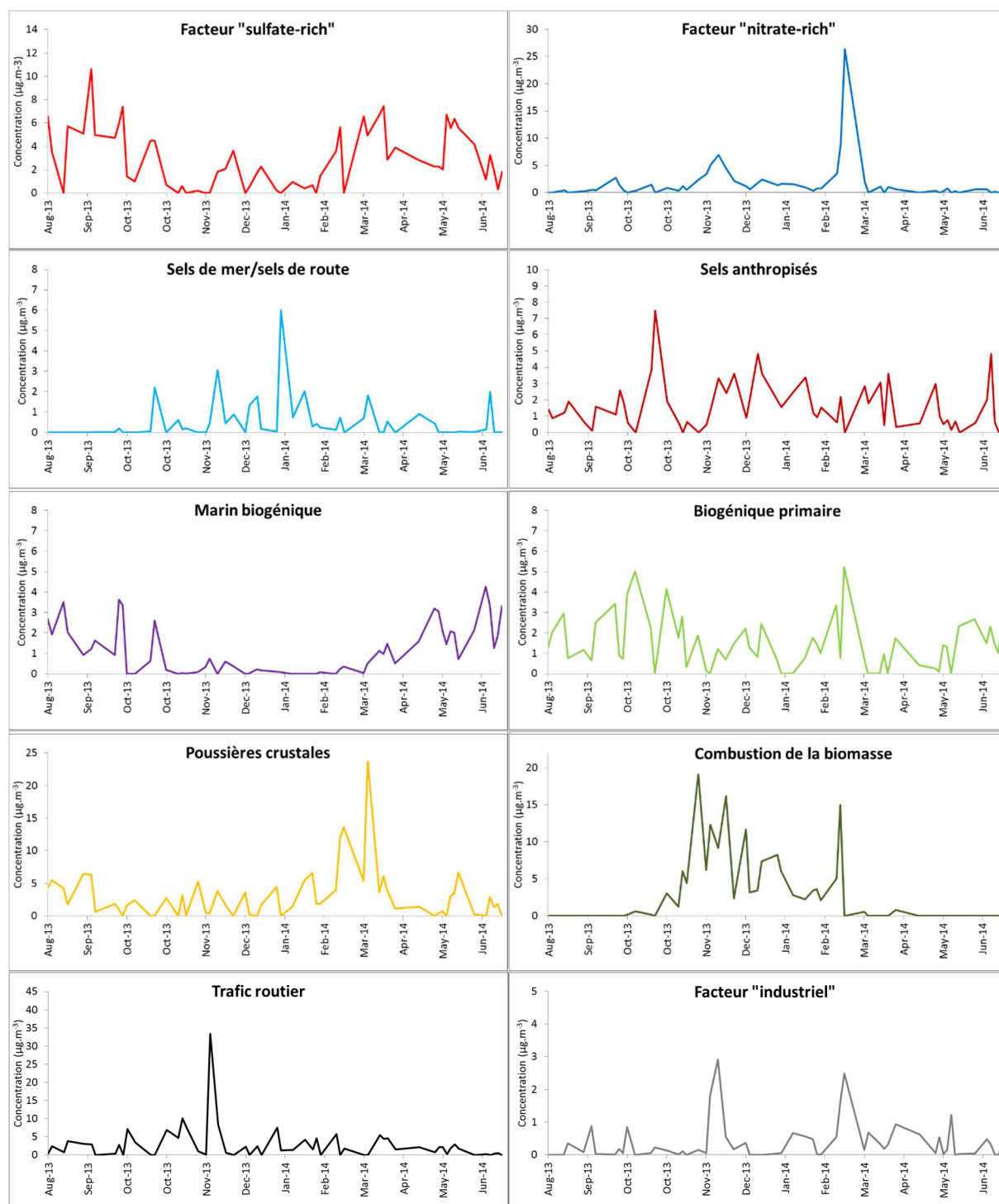


Figure 24: Evolution temporelle en $\mu\text{g.m}^{-3}$ des sources identifiées à Air PACA

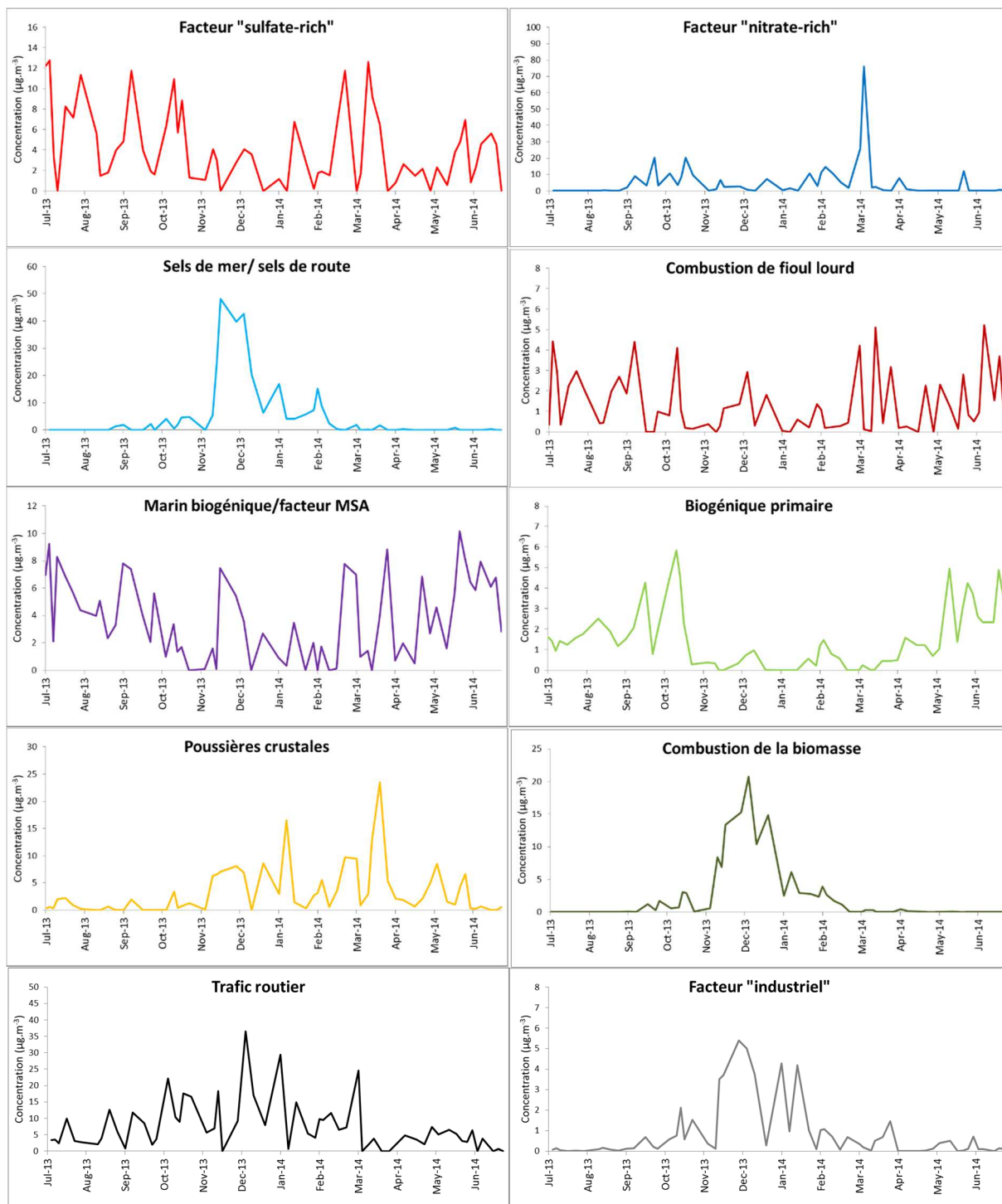


Figure 25: Evolution temporelle en $\mu\text{g.m}^{-3}$ des sources identifiées au Piémont.

Pour le site du Piémont, les sources de combustion de fioul lourd, du trafic routier et des aérosols enrichis en sulfate n'ont pas de variabilité saisonnière marquée, en accord avec les évolutions temporelles déjà discutées sur les autres sites du programme. La source biogénique marine semble avoir une variabilité visible mais moins marquée sur l'ensemble de l'année par rapport à ce qui a été observé pour Air RA et Air PACA. On rappelle l'hypothèse d'une influence industrielle pour expliquer les concentrations de MSA en hiver sur ce site. L'influence d'un processus à grande échelle pour la formation de nitrate d'ammonium (impliquant très

probablement des sources agricoles) est confirmée par l'apparition d'un maximum de contribution de ce facteur sur la même période que pour les sites d'Air RA et d'Air PACA.

La saisonnalité des sources « combustion du bois », « sels de mer » et « émissions industrielles » est similaire. Cette variabilité annuelle importante peut être imputée à une saisonnalité propre de ces sources d'émissions mais aussi pour une grande partie aux conditions météorologiques favorisant les phénomènes d'accumulation en hiver.

En raison de la courte période d'échantillonnage sur le site de Ligurie (avril et juillet 2014), il s'avère difficile et peu pertinent de discuter des variabilités saisonnières des différentes sources. Nous pouvons juste remarquer une contribution significativement plus importante de la combustion du bois en avril puis sa diminution à l'approche des saisons chaudes. De même, une forte contribution du facteur enrichi en nitrate est observée en mars 2014 ce qui est cohérent avec l'influence à grande échelle des processus de formation du nitrate d'ammonium sur cette période, mis en évidence sur l'ensemble des sites Part Aéra.

8. Estimation des sources de PM par approche statistique PMF étendue

Comme nous venons de le voir, l'approche PMF par l'utilisation des éléments-traces métalliques et de certains composés organiques traceurs (polyols, lévoglucosan), permet une identification d'un nombre important de sources (10 sources identifiées) qui contribuent aux concentrations de PM sur les différents sites. Mais l'attribution de certains facteurs repose sur l'identification d'un seul composé (MSA, polyols...) ou encore sur un ensemble d'éléments qui peuvent être émis par plusieurs sources, comme les métaux par exemple. En particulier, sur certains sites, l'attribution des facteurs trafic peut apparaître difficile en raison de similitudes dans la diversité des émissions de métaux ou du carbone suie ($OC/EC < 1$) ce qui peut être une source de confusion et d'erreur.

Dans le cadre de ce programme, il a été proposé d'appliquer une méthodologie dite « PMF étendue » qui utilise un nombre plus important de composés organiques spécifiquement choisis. Cette approche permet ainsi d'avancer vers une identification des facteurs plus robuste à l'aide des différentes informations obtenues dans les fractions métalliques mais aussi organiques. De plus, cette extension de la matrice des données utilise des traceurs de sources organiques permettant de caractériser des sources qui n'ont pas de spécificités fortes vis-à-vis des métaux (Golly 2014). Cette partie du travail s'appuie sur les recherches actuellement les plus avancées dans ce domaine afin d'améliorer l'identification et la quantification des sources de PM par les approches statistiques PMF.

Dans la suite de ce rapport sont présentés les résultats obtenus pour les sites d'Air RA, d'Air PACA et du Piémont. En raison de la faible série temporelle d'échantillons prélevés sur le site de Ligurie, cette approche PMF étendue n'a pas été appliquée sur ce site.

8.1 Optimisation de l'approche PMF étendue

8.1.1 Sélection des composés organiques

Dans l'approche PMF étendue, plusieurs composés organiques ont été ajoutés dans la matrice de données. Ces composés organiques ont été sélectionnés pour leur caractère traceur

d'une source ou ensemble de sources d'émissions. Les composés organiques choisis sont les suivants :

- les HAP majoritairement particulaires, comme traceurs de processus de combustion de la matière carbonée ;
- les hopanes comme traceurs spécifiques des émissions de combustion d'huile. Ces composés sont considérés comme des traceurs véhiculaires principalement ;
- les HAPS : ces composés ont été proposés (Golly 2014) comme traceurs spécifiques des émissions industrielles liées à la production et à la manipulation de matériaux carbonés (combustion de charbon, cokeries, électrometallurgie, production d'électrode de graphite, ...)
- les alcanes linéaires par l'intermédiaire d'un indice WAX prenant en compte la prédominance de chaînes carbonées à nombre de carbones pairs et impairs de C₁₈ à C₃₉. Ces concentrations représentent la fraction des alcanes pouvant être attribuée à des cires végétales, et représentent donc une source biogénique issue de la végétation.

Ces composés sont introduits dans le modèle PMF sous la forme de sommes des concentrations des membres de ces familles chimiques. L'état de l'art ne permet pas de différencier leurs origines, et ils semblent de toute façon être émis conjointement. Ces composés organiques sont détectés dans des proportions très faibles sur les échantillons. Afin que ces composés présents à l'état de trace dans l'atmosphère puissent avoir un poids non négligeable sur les résultats du modèle, ils ont été utilisés de la façon suivante :

- Les HAP particulaires sont sommés sur 10 composés à partir du benzo(a)anthracène. Cette somme comprend les concentrations de benzo(a)anthracène (B(a)A), chrysène (Chr), benzo(e)pyrène (B(e)P), benzo(b)fluoranthène (B(b)F), benzo(k)fluoranthène (B(k)F), benzo(a)pyrène (B(a)P), benzo(ghi)pérylène (B(ghi)P), Dibenzo(ah)anthracène (DB(ah)A), Indéno(1,2,3-cd)pyrène (IP) et le coronène (Cor).
- Pour les hopanes, la somme s'effectue sur l'ensemble des 10 hopanes quantifiés au laboratoire (cf chapitre 2).
- De même, les composés HAPS particuliers choisis sont les 3 isomères du BNT à savoir le benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène (BNT(2,1)), benzo(b)naphtho(1,2-d)thiophène (BNT(1,2)) et le benzo(b)naphtho(2,3-d)thiophène (BNT(2,3)).
- Enfin, les concentrations d'alcanes WAX sont additionnées à partir des composés avec un nombre de carbone supérieur à C₁₈.

Afin de permettre une comparaison avec les résultats obtenus par l'approche PMF classique, les incertitudes pour chaque espèce ont été calculées suivant la même méthodologie, à savoir celle proposée par Gianini (Gianini et al. 2013).

8.1.2 Performances statistiques du modèle

La procédure de validation des résultats est identique à celle décrite pour le modèle PMF classique (cf §7.3). Brièvement, la validation s'appuie sur différents tests statistiques en accord avec le protocole commun proposé par le JRC en 2013 (JRC, 2013 ; Belis et al. 2013) dont les recommandations ont été citées précédemment.

Après plusieurs essais d'optimisation des solutions du modèle sur les 3 sites d'étude, une solution optimale à 10 facteurs a été obtenue pour les sites d'Air PACA et du Piémont, équivalente à celles obtenues par l'approche PMF « classique ». Pour le site d'Air RA, l'approche PMF étendue converge vers une solution optimale à 11 facteurs, ce qui permet l'identification d'une source supplémentaire sur ce site. Les différentes performances statistiques obtenues sont résumées brièvement dans le Tableau 14.

Pour l'ensemble des sites, il est constaté une légère amélioration des paramètres statistiques. Les ratio $Q_{\text{true}}/Q_{\text{robust}}$ sont tous inférieurs à 1,5 et tendent généralement plus près de la valeur 1,0 par rapport à l'approche PMF « classique ». De plus, les tests de permutation des matrices « échantillons » réalisées à l'aide de l'outil « bootstrap » du logiciel PMF montrent que tous les facteurs sont correctement retrouvés dans 75% des itérations pour le site d'Air RA, 94% pour Air PACA et 78% pour le site du Piémont. Les matrices de permutations sont présentées en détails dans le Tableau 19 en annexes de ce rapport. Il est constaté une amélioration des valeurs de « bootstrap » pour les sites d'Air PACA et du Piémont, ce qui montre bien une meilleure stabilisation des facteurs déterminés par le modèle PMF. Cette amélioration de la stabilité des facteurs est aussi visible par la diminution du nombre de facteur non attribués (« Unmapped ») pour les 3 solutions obtenues. Sur le site d'Air RA, cette valeur minimum d'itération semble, apparemment, diminuée de 79% à 75% des itérations. Mais cette diminution est à mettre en parallèle avec l'identification d'un facteur additionnel, ce qui nous permet de considérer comme très positif l'apport du modèle PMF étendu.

Tableau 14 : Récapitulatif des performances statistiques obtenues avec l'approche PMF étendue.

Site	Air RA	Air PACA	Piémont
Nombre de facteurs	11	10	10
$Q_{\text{true}}/Q_{\text{robust}}$	1.00	1.00	1.00
Bootstrap minimum	75	94	78
Facteurs non attribués lors des permutations	0.9%	0.0%	0.1%

Le modèle reconstruit correctement une grande partie des concentrations observées avec pour une majorité d'espèce, des coefficients de détermination R^2 élevés, supérieurs à 0.7 entre les concentrations mesurées et observées. Les composés organiques qui ont été ajoutés ont des R^2 légèrement plus faibles que le reste des espèces ioniques, métalliques et carbonées. Ces coefficients sont présentés dans le Tableau 15. Les HAP particuliers sont correctement modélisés avec un coefficient de détermination minimum de 0,84 pour le site d'Air PACA. Pour les composés HAP soufrés, les hopanes et les alcanes provenant des cires végétales (alc-wax), ces coefficients sont plus variables selon les sites et légèrement plus faibles avec des $R^2(\text{min})$ de 0,65 ; 0,65 et 0,52 pour Air RA, Air PACA et Piémont, respectivement. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues sur d'autres études de PMF étendu avec des valeurs de $R^2(\text{min})$ pour les composés organiques de 0,75 ; 0,47 et 0,44 pour le site urbain de Lens et les sites ruraux Revin et Peyrusse-vielle, respectivement (cf rapport ADEME du programme

CAMERA). Ces pourcentages, faibles pour certains composés organiques, peuvent sans doute s'expliquer par les faibles concentrations de ces composés dans l'atmosphère qui engendrent des incertitudes numériquement très faibles. Le modèle est alors très contraint, rendant la reconstruction des concentrations de chacun des composés organiques difficiles. On en peut ps exclure des mélange de sources liées à l'utilisation de la somme des concentrations pour chaque famille, ni des évolutions chimiques de ces espèces en partie réactives, qui modifient les profils selon les distances à la source et les conditions météorologiques.

Tableau 15 : Coefficients de détermination R^2 entre les concentrations des espèces estimées par le modèle PMF étendu et les concentrations mesurées.

Espèces	R^2 Air RA	R^2 Air PACA	R^2 Piémont
HAP part	0.85	0.84	0.88
BNT	0.94	0.65	0.90
Hopanes	0.65	0.93	0.98
Alc-wax	-	-	0.52

8.2 Identification des sources et leurs caractéristiques

L'attribution d'une grande partie des sources aux différents facteurs s'appuie sur les mêmes éléments chimiques que ceux discutés dans l'approche PMF « classique ». Pour cette raison, dans cette dernière partie, une description plus précise est faite principalement sur les facteurs modifiés dans l'approche PMF « étendue ». Un point particulier est porté à l'intérêt de ces composés pour l'identification explicite des facteurs pouvant être ambigus, comme les sources trafic et industrielles.

8.2.1 Site d'Air Rhône-Alpes

Sur le site d'Air RA, l'utilisation de composés organiques traceurs montre entièrement son intérêt avec la convergence d'une solution optimale à 11 facteurs et l'identification d'une source supplémentaire (Figure 26). Plusieurs facteurs restent inchangés par l'approche PMF étendue, à savoir les facteurs biogéniques (émission des sols et marines), nitrate et sulfate secondaire, poussières crustales, sels de mer et le facteur associé à la source d'émission de chlorures. Seuls les facteurs de combustion du bois et trafic routier sont modifiés et sont présentés ci-dessous avec le facteur supplémentaire nommé « **industrie du carbone** » :

- **Combustion de la biomasse** est toujours caractérisé par la présence prépondérante de différents composés chimiques traceurs comme le lévoglucosan, le potassium et le rubidium mais aussi par un ratio OC/EC > 1. On peut noter la présence des HAP particuliers dans ce profil qui met en évidence l'impact important de ce type de combustion sur les concentrations de ces composés dans l'atmosphère. Cette association des HAP avec ce facteur pourrait cependant aussi s'expliquer par la forte colinéarité entre les évolutions temporelles induites par les conditions météorologiques.

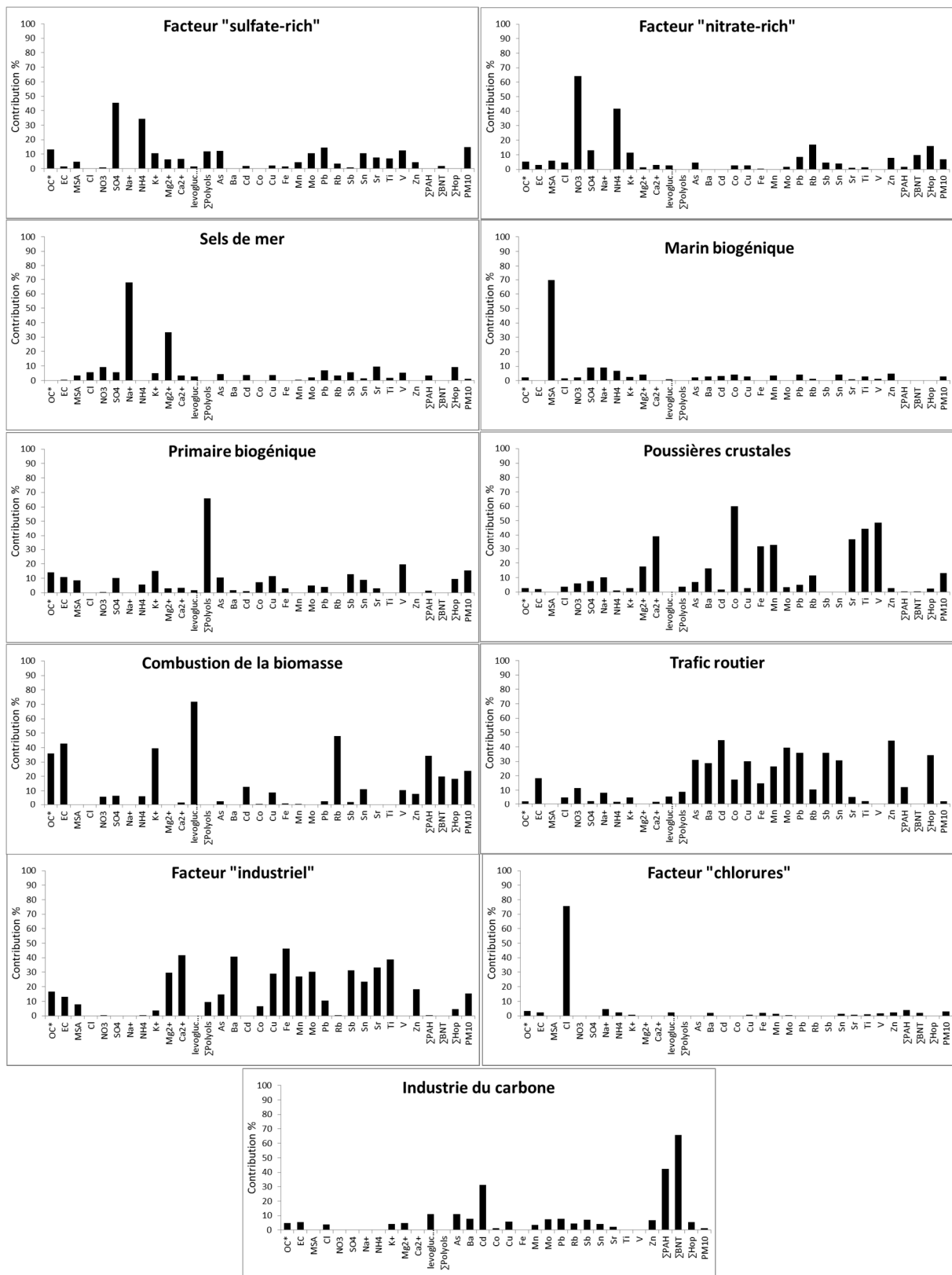


Figure 26 : Profils chimiques des 11 facteurs identifiés par le modèle PMF étendu sur la série à Air RA.

- **Trafic et facteur « industriel »** : ces deux facteurs présentaient des ambiguïtés dans leur attribution en raison des similitudes des différents métaux émis et du ratio

OC/EC<1. **L'introduction des hopanes qui sont considérés, dans la littérature, comme des marqueurs des émissions véhiculaires (Fraser, Cass, and Simoneit 1999; Rogge et al. 1993), permet une identification explicite de la source « trafic routier ».** Ces composés sont associés au facteur contenant les métaux Cd, Ba, Cu, Zn déjà identifié dans l'approche PMF « classique » comme source d'émission du trafic routier.

- **Industrie du carbone :** ce facteur supplémentaire est identifié comme « industrie du carbone » en raison de la prédominance des composés HAP soufrés. Ces composés sont considérés comme traceurs spécifiques des activités industrielles axées sur la production et la manipulation de matériaux graphitiques. Ce facteur est souvent associé, en partie, aux HAP particulaires en raison de leur co-émission au sein de plusieurs sources. Il est noté que ce facteur est moins enrichi en HAP par rapport à celui de la combustion du bois. Ceci est en accord avec l'éloignement (sur le site de Marnaz) de la source industrielle plus important que celle de la combustion du bois qui est mieux répartie sur l'ensemble de la vallée. Un facteur très similaire a déjà été identifié sur le site urbain de Lens et était attribué aux centrales thermiques utilisant la combustion du charbon (Golly 2014).

8.2.2 Site d'Air Provence-Alpes-Côte d'Azur

Les profils chimiques des sources identifiées sur le site d'Air PACA à l'aide de l'approche PMF étendue sont présentés sur la **Figure 27**. Sur ce site, la solution optimale obtenue comprend 10 facteurs avec une grande similitude des profils chimiques de source par rapport à ceux obtenus précédemment. Les composés organiques sélectionnés sont les HAP particulaires, les HAP soufrés et les hopanes. Les alcanes provenant des cires végétales n'ont pas été utilisés car ils n'apportaient pas de plus-value aux solutions du modèle. Comme dans le cas d'Air RA, les facteurs inchangés sont les mêmes à savoir les facteurs non associés à des sources anthropiques primaires (facteurs biogéniques, nitrate et sulfate secondaires, poussières crustales, sels de mer, sels anthropisés).

- **Combustion de la biomasse** est caractérisé par la présence du lévoglucosan, et d'un ratio OC/EC>1. Comme cela était déjà le cas sur le site d'Air RA, ce facteur est aussi maintenant associé aux HAP particulaires.
- **Trafic:** le facteur trafic est clairement identifié à l'aide de cette nouvelle approche PMF. Les hopanes, traceurs des émissions véhiculaires sont associés (30% de la masse totale de ces composés) au facteur caractérisé dans l'approche PMF « classique » par Ba, Cu, Fe, Zn et le ratio OC/EC<1, ce qui permet de valider son attribution comme profils de source des émissions véhiculaires.
- **Facteur « industriel » :** ce facteur était précédemment caractérisé par un seul composé qui était le rubidium, aussi émis lors de la combustion du bois. Avec l'approche PMF étendue qui utilise des composés organiques comme les HAP soufrés, ce facteur est à présent clairement attribuable à une source d'émission industrielle. Plus précisément, cette famille de composé est émise par des activités industrielles spécifiques comme l'industrie du carbone (coke, charbon, aluminium) mais aussi potentiellement par

l'industrie pétrochimique. Nous pouvons émettre l'hypothèse que ce facteur correspond à un ensemble de source d'émission correspondant à ce secteur d'industrie.

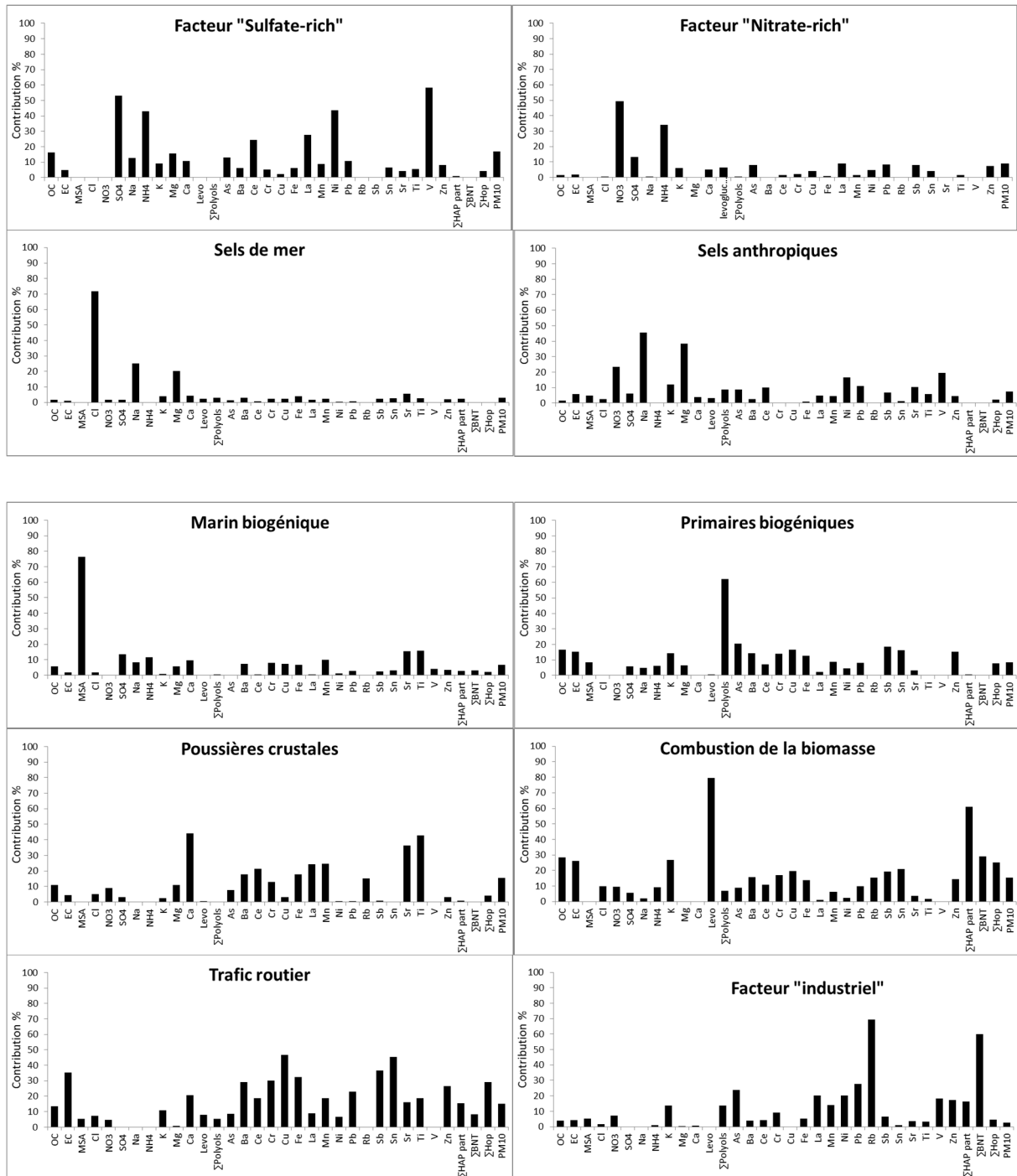


Figure 27 : Profils chimiques des 10 facteurs identifiés par le modèle PMF étendu sur la série à Air PACA.

8.2.3 Site italien du Piémont

Le dernier site du programme Part'Aéra sur lequel a été appliqué la méthodologie PMF étendue est le site italien d'Arpa Piémont. Une solution à 10 facteurs, similaire à celle déterminée par l'approche PMF « classique » a été trouvée. Sur ce site, les alcanes provenant

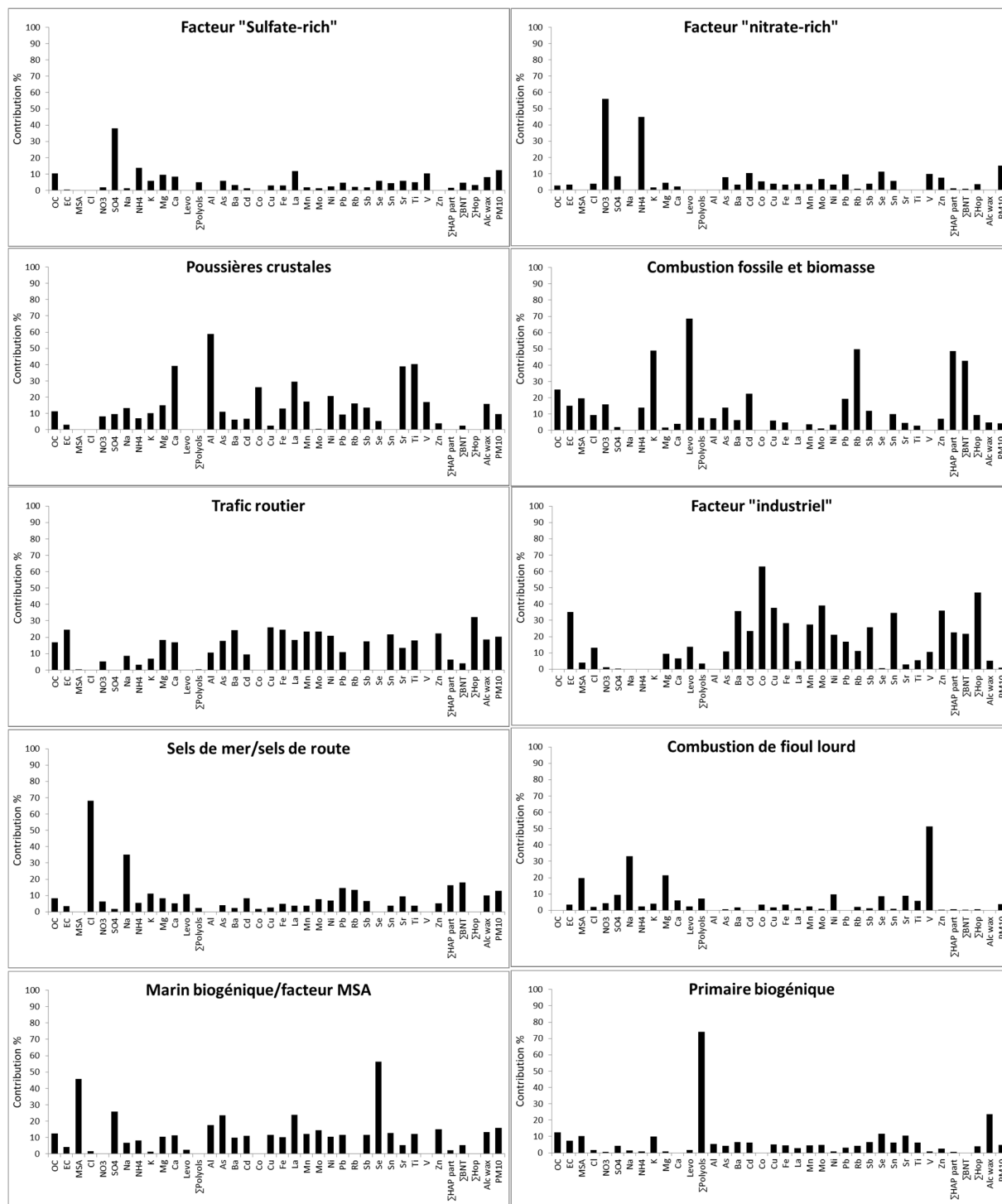


Figure 28 : Profils chimiques des 10 facteurs identifiés par le modèle PMF étendu sur la série du Piémont.

des cires végétales ont été conservés dans la solution finale car ces composés semblent se répartir de manière cohérente au sein des différents facteurs. Les facteurs inchangés par rapport à l'approche PMF « classique » sont les sources biogéniques, secondaires (nitrate et sulfate), de combustion de fioul lourd, et les « sels de mer ». Ci-dessous sont présentés les facteurs dans lesquels se répartissent les différents composés organiques ajoutés (HAP, BNT, Hop et Alc-wax) dans l'approche PMF « étendue ».

- **La source « Emissions Primaires biogéniques des sols »** est bien représenté par les composés de type polyols (Sommes d'arabitol, sorbitol et mannitol) qui sont des marqueurs des sources biogéniques primaires. Mais ce facteur est complété par la présence des alcanes provenant des cires végétales. Cette colinéarité d'émission entre les cires et le primaire biogéniques semble cohérente et a déjà été observée sur le site de Lens. L'état de l'art ne permet pas de dire si cette co-linéarité est liée à des émissions communes ou à une temporalité de deux sources liées aux facteurs climatiques. On peut noter aussi la présence de ces composés au sein des émissions de poussières crustales indiquant un lien avec les processus d'émission des sources terrigènes.
- **Combustions fossile/biomasse** : ce facteur est très similaire au facteur dénommé « combustion du bois » dans l'approche PMF « classique », avec une prédominance des traceurs de combustion du bois. Cependant, la présence de traceurs de combustion d'origine industrielle comme les HAP soufrés met en lumière un mélange potentiel de sources. Sur ce site la forte colinéarité des évolutions temporelles saisonnières de ces composés organiques ne permet pas, apparemment de séparer correctement ces deux sources : combustion de biomasse et combustion fossile d'origine industrielle. L'introduction de ces composés organiques permet ainsi de mieux identifier ce facteur comme très certainement représentatif d'un mélange de sources de combustion fossile et de biomasse.
- **Trafic et facteur « industriel »** : ces deux facteurs sont caractérisés par la présence d'un ensemble de métaux très divers. Des difficultés peuvent alors apparaître pour différencier ces deux sources d'émissions sur certains sites. L'introduction des hopanes dans le modèle PMF étendu, classiquement utilisés comme traceurs des émissions véhiculaires ne permet visiblement pas de distinguer clairement ces deux sources sur ce site. La littérature indique majoritairement les hopanes comme étant associés aux émissions véhiculaires, mais certains travaux indiquent aussi certaines sources industrielles, notamment (Zhang et al. 2008). Sur ce site d'Aix, leur origine semble plus complexe que sur les autres sites du programme Part'Aéra, pouvant indiquer des sources industrielles plus importantes émettrices de ces composés.

8.3 Contributions des sources et leurs variabilités saisonnières et temporelles.

Les contributions moyennes annuelles des différentes sources identifiées par l'approche « PMF étendue » sont représentées sur la

■ Marin biogénique	■ Poussières crustales	■ Fioul lourd/sels anthropiques
■ Sels de mers/sels de route	■ Combustion de la biomasse	■ Facteur "industriel"
■ Facteur "nitrate-rich"	■ Facteur "Chlorures"	■ Primaire biogénique
■ Trafic routier	■ Facteur "sulfate-rich"	■ Industrie du carbone

Figure 29. Ces contributions montrent toujours une prédominance des sources primaires d'émission de PM (la combustion de la biomasse, de fioul lourd, les émissions du trafic et de l'industrie) avec des contributions moyennes de 43%, 37% et 32% des PM à Air Ra, Air PACA

et au Piémont, respectivement. De même, les contributions des sources naturelles (biogéniques, sels de mer, crustales) et secondaire (nitrate, sulfate) restent quasiment inchangées par rapport à celles calculées par l'approche PMF classique.

La principale différence entre les méthodologies est observée sur le site d'Air RA avec l'identification explicite d'une source industrielle spécifique aux émissions du secteur nommé génériquement « industrie du carbone ». Cette contribution représente environ 4% des concentrations de PM mesurées sur ce site. On peut noter que la contribution de la source « autres industries » est restée identique entre les deux méthodologies, autour de 16%. Ceci

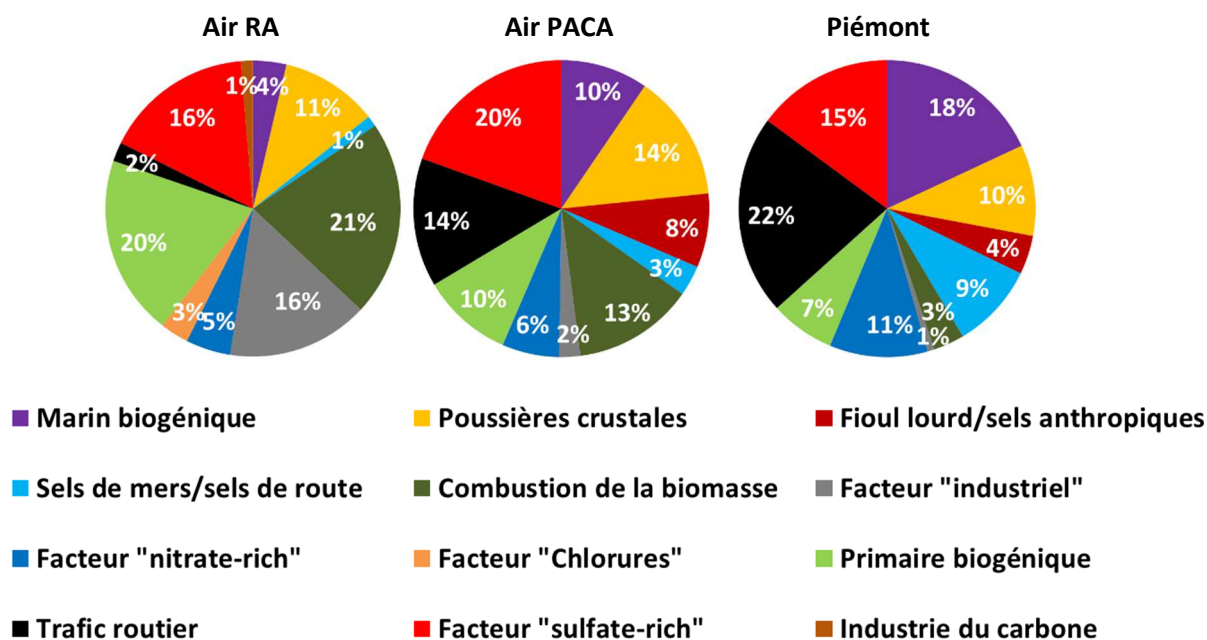


Figure 29: Pourcentages des contributions des différentes sources obtenues en PMF étendu aux PM10 à Air RA, Air PACA et Piémont.

Tableau 16 : Coefficients de détermination R^2 entre les évolutions temporelles des facteurs déterminés par l'approche PMF et PMF étendue.

Facteurs	R^2 Air RA	R^2 Air PACA	R^2 Piémont
Marin biogénique	0.97	1.00	0.91
Poussières crustales	0.99	0.98	0.99
Fioul lourd/sels anthropiques	-	0.97	1.00
Sels de mer/sels de route	0.99	1.00	1.00
Combustion du bois	0.99	1.00	1.00
Facteur « industriel »	0.92	0.99	0.99
Facteur « nitrate-rich »	0.99	0.92	1.00
Facteur « chlorures »	1.00	-	-

Primaire biogénique	0.99	0.99	0.99
Trafic routier	0.88	0.99	0.90
Facteur « sulfate-rich »	0.97	1.00	0.97

indique donc que la source « industrie du carbone » identifiée était répartie, dans l'approche PMF classique dans les autres facteurs comme le trafic routier ou encore la combustion du bois. Pour les autres sites (Air PACA et Piémont), l'apport de la méthodologie PMF étendue est principalement visible dans l'amélioration de l'identification des facteurs aux différentes sources d'émissions de PM.

Les évolutions temporelles des différentes sources entre les deux méthodologies restent inchangées. Comme le montre le Tableau 18, les coefficients de détermination R^2 entre les évolutions temporelles calculées par l'approche PMF classique et PMF étendue sont pour la plupart égaux ou supérieurs à 0,99. Seuls les facteurs trafic à Air RA, secondaire nitrate à Air PACA et biogénique marin ont des coefficients légèrement plus faibles de 0,88 ; 0,92 et 0,91 respectivement.

En ce qui concerne la source supplémentaire identifiée sur le site d'Air RA, son évolution temporelle semble être fortement impactée par l'évolution saisonnière de l'aérogologie de la vallée. En effet, cette source industrielle possède une contribution saisonnière forte sur ce site de mesure avec des contributions importantes en période froide d'octobre à avril. **Cette forte saisonnalité peut être mise en parallèle avec la spécificité de ces typologies de site de vallée alpine, sujettes à des épisodes d'accumulation sur des périodes longues principalement pendant l'hiver.**

9. Conclusions et perspectives

Ces travaux de recherche avaient pour objectifs principaux l'identification des sources d'émissions et une détermination de leurs contributions aux concentrations de PM_{10} mesurées, à l'aide de modèles statistiques de type PMF. Cette étude a été menée sur 4 sites choisis par les partenaires Part'Aera pour leur représentativité d'un large territoire. Elle a conduit à l'identification de certaines sources d'émission et facteurs relativement identiques sur les 4 sites, ainsi qu'à la mise en avant de certaines spécificités liées à des sources et processus locaux.

Les points principaux qui peuvent être retenus au terme de cette étude sont :

- les résultats des deux approches PMF proposées, « classique » et « étendue » convergent et ont permis de confirmer l'impact annuel majoritaire des sources d'émissions primaires de PM comme la combustion du bois ou l'industrie sur ces différents sites.
- le site d'Air RA semble plus fortement impacté par des sources locales comme la combustion du bois et un facteur industriel qui représentent respectivement 18% et 19% des concentrations moyennes annuelles de PM observées.
- les émissions du trafic sont majoritaires sur le site d'Arpa-Piémont avec une contribution annuelle de 22% des PM. Ces émissions n'atteignent que 15% sur le site d'Air PACA,

- on remarque la contribution plus importante de la source « sulfate secondaire » sur ce site qui représente 19% des concentrations moyennes de PM.
- En Ligurie, malgré un échantillonnage qui n'est pas représentatif des contributions annuelles des différentes sources, la source de combustion du bois reste importante pour la saison avec une contribution moyenne de 12% entre avril et juillet 2014.
- Sur l'ensemble de ces sites urbains, une contribution significative des émissions biogéniques est mise en évidence à l'aide de traceurs organiques spécifiques comme les polyols ou l'acide méthanesulfonique. Cette étude montre que ces émissions peuvent représenter de 17 à 29% des concentrations de PM mêmes en milieu urbain. En particulier les émissions biogéniques marines impactent visiblement l'ensemble des sites même ceux en régions alpines et plus éloignés du littoral.

Finalement, ces travaux ont permis de confirmer l'intérêt grandissant de l'utilisation des composés organiques traceurs au sein des méthodologies PMF, afin de permettre une meilleure identification des facteurs à une source ou un ensemble de source. L'ensemble de ces développements permet une meilleure compréhension de la composition des PM afin de donner des outils plus performants et plus précis pour l'élaboration de meilleures stratégies de réduction des émissions sur ces différents sites.

10. Références bibliographiques

- Alleman, Laurent Y, Laure Lamaison, Esperanza Perdrix, Antoine Robache, et Jean-Claude Galloo. 2010. « PM₁₀ metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone ». *Atmospheric Research* 96 (4): 612-25.
- Almeida, S. M., C. A. Pio, M. C. Freitas, M. A. Reis, et M. A. Trancoso. 2005. « Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast ». *Atmospheric Environment* 39 (17): 3127-38. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.01.048.
- Anttila, Pia, Pentti Paatero, Unto Tapper, et Olli Järvinen. 1995. « Source identification of bulk wet deposition in Finland by positive matrix factorization ». *Atmospheric Environment* 29 (14): 1705-18. doi:10.1016/1352-2310(94)00367-T.
- Bauer, Heidi, Magda Claeys, Reinhilde Vermeylen, Elisabeth Schueller, Gert Weinke, Anna Berger, et Hans Puxbaum. 2008. « Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores ». *Atmospheric Environment* 42 (3): 588-93. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.013.
- Belis, CA, F Karagulian, BR Larsen, et PK Hopke. 2013. « Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe ». *Atmospheric Environment* 69: 94-108.
- Beuck, H., U. Quass, O. Klemm, et T. A. J. Kuhlbusch. 2011. « Assessment of sea salt and mineral dust contributions to PM₁₀ in NW Germany using tracer models and positive matrix factorization ». *Atmospheric Environment* 45 (32): 5813-21. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.07.010.
- Contini, D., A. Genga, D. Cesari, M. Siciliano, A. Donato, M. C. Bove, et M. R. Guascito. 2010. « Characterisation and source apportionment of PM₁₀ in an urban background site in Lecce ». *Atmospheric Research* 95 (1): 40-54. doi:10.1016/j.atmosres.2009.07.010.

- Cosme, E., F. Hourdin, C. Genthon, et P. Martinerie. 2005. « Origin of Dimethylsulfide, Non-Sea-Salt Sulfate, and Methanesulfonic Acid in Eastern Antarctica ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 110 (D3): D03302. doi:10.1029/2004JD004881.
- Cusack, M., N. Pérez, J. Pey, A. Alastuey, et X. Querol. 2013. « Source apportionment of fine PM and sub-micron particle number concentrations at a regional background site in the western Mediterranean: a 2.5 year study ». *Atmos. Chem. Phys.* 13 (10): 5173-87. doi:10.5194/acp-13-5173-2013.
- Dall'Osto, M., X. Querol, F. Amato, A. Karanasiou, F. Lucarelli, S. Nava, G. Calzolari, et M. Chiari. 2013. « Hourly elemental concentrations in PM_{2.5} aerosols sampled simultaneously at urban background and road site during SAPUSS – diurnal variations and PMF receptor modelling ». *Atmos. Chem. Phys.* 13 (8): 4375-92. doi:10.5194/acp-13-4375-2013.
- Dongarrà, Gaetano, Emanuela Manno, et Daniela Varrica. 2009. « Possible Markers of Traffic-Related Emissions ». *Environmental Monitoring and Assessment* 154 (1-4): 117-25. doi:10.1007/s10661-008-0382-7.
- Fine, Philip M, Glen R Cass, et Bernd RT Simoneit. 2002. « Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the southern United States ». *Environmental Science & Technology* 36 (7): 1442-51.
- . 2004. « Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent United States tree species ». *Environmental Engineering Science* 21 (6): 705-21.
- Fraser, Matthew P, Glen R Cass, et Bernd RT Simoneit. 1999. « Particulate organic compounds emitted from motor vehicle exhaust and in the urban atmosphere ». *Atmospheric Environment* 33 (17): 2715-24.
- Gianini, M. F. D., C. Piot, H. Herich, J.-L. Besombes, J.-L. Jaffrezo, et C. Hueglin. 2013. « Source apportionment of PM₁₀, organic carbon and elemental carbon at Swiss sites: An intercomparison of different approaches ». *Science of The Total Environment* 454-455 (0): 99-108. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.043.
- Golly, Benjamin. 2014. « Etude des sources et de la dynamique atmosphérique de polluants organiques particulaires en vallées alpines: apport de nouveaux traceurs organiques aux modèles récepteurs ». Université de Grenoble.
- Graham, Bim, Pascal Guyon, Philip E. Taylor, Paulo Artaxo, Willy Maenhaut, M. Michael Glovsky, Richard C. Flagan, et Meinrat O. Andreae. 2003. « Organic Compounds Present in the Natural Amazonian Aerosol: Characterization by Gas Chromatography-mass Spectrometry ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108 (D24): 4766. doi:10.1029/2003JD003990.
- Haddad, Imad El, Nicolas Marchand, Julien Dron, Brice Temime-Roussel, Etienne Quivet, Henri Wortham, Jean Luc Jaffrezo, et al. 2009. « Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France ». *Atmospheric Environment* 43 (39): 6190-98. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.09.001.
- Hallquist, M., J. C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, et al. 2009. « The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues ». *Atmos. Chem. Phys.* 9 (14): 5155-5236. doi:10.5194/acp-9-5155-2009.
- Jia, Yuling, Shagun Bhat, et Matthew P. Fraser. 2010. « Characterization of saccharides and other organic compounds in fine particles and the use of saccharides to track primary

- biologically derived carbon sources ». *Atmospheric Environment* 44 (5): 724-32. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.10.034.
- Jordan, Timothy B, Andrew J Seen, et Geraldine E Jacobsen. 2006. « Levoglucosan as an atmospheric tracer for woodsmoke ». *Atmospheric Environment* 40 (27): 5316-21.
- Matsuda, H., S. Ozawa, K. Naruse, K. Ito, Y. Kojima, et T. Yanase. 2005. « Kinetics of HCl emission from inorganic chlorides in simulated municipal wastes incineration conditions ». *Chemical Engineering Science* 60 (2): 545-52. doi:10.1016/j.ces.2004.07.131.
- Moreno, Teresa, Xavier Querol, Andrés Alastuey, Jesús de la Rosa, Ana María Sánchez de la Campa, MariCruz Minguillón, Marco Pandolfi, Yolanda González-Castanedo, Eliseo Monfort, et Wes Gibbons. 2010. « Variations in vanadium, nickel and lanthanoid element concentrations in urban air ». *Science of The Total Environment* 408 (20): 4569-79. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.06.016.
- Moreno, T., X. Querol, A. Alastuey, C. Reche, M. Cusack, F. Amato, M. Pandolfi, et al. 2011. « Variations in time and space of trace metal aerosol concentrations in urban areas and their surroundings ». *Atmos. Chem. Phys.* 11 (17): 9415-30. doi:10.5194/acp-11-9415-2011.
- Paatero, Pentti, et Unto Tapper. 1994. « Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values ». *Environmetrics* 5 (2): 111-26.
- Pandolfi, Marco, Yolanda Gonzalez-Castanedo, Andrés Alastuey, Jesus D. de la Rosa, Enrique Mantilla, A. Sanchez de la Campa, Xavier Querol, Jorge Pey, Fulvio Amato, et Teresa Moreno. 2011. « Source Apportionment of PM10 and PM2.5 at Multiple Sites in the Strait of Gibraltar by PMF: Impact of Shipping Emissions ». *Environmental Science and Pollution Research* 18 (2): 260-69. doi:10.1007/s11356-010-0373-4.
- Piazzalunga, A., V. Bernardoni, P. Fermo, G. Valli, et R. Vecchi. 2011. « Technical Note: On the effect of water-soluble compounds removal on EC quantification by TOT analysis in urban aerosol samples ». *Atmos. Chem. Phys.* 11 (19): 10193-203. doi:10.5194/acp-11-10193-2011.
- Pio, Casimiro A., Luis M. Castro, Mario A. Cerqueira, Isabel M. Santos, Filipa Belchior, et Maria L. Salgueiro. 1996. « Source assessment of particulate air pollutants measured at the southwest european coast ». *Atmospheric Environment* 30 (19): 3309-20. doi:10.1016/1352-2310(96)00058-1.
- Piot, Christine. 2011. « Polluants atmosphériques organiques particuliers en Rhône-Alpes: caractérisation chimique et sources d'émissions ». Université de Grenoble.
- Puxbaum, Hans, Alexandre Caseiro, Asunción Sánchez-Ochoa, Anne Kasper-Giebl, Magda Claeys, Andrés Gelencsér, Michel Legrand, Susanne Preunkert, et Casimiro Pio. 2007. « Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 112 (D23).
- Querol, Xavier, Andrés Alastuey, Jesús de la Rosa, Ana Sánchez-de-la-Campa, Felicià Plana, et Carmen R Ruiz. 2002. « Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain ». *Atmospheric Environment* 36 (19): 3113-25. doi:10.1016/S1352-2310(02)00257-1.
- Reid, J. S., R. Koppmann, T. F. Eck, et D. P. Eleuterio. 2005. « A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles ». *Atmos. Chem. Phys.* 5 (3): 799-825. doi:10.5194/acp-5-799-2005.

- Rogge, Wolfgang F, Lynn M Hildemann, Monica A Mazurek, Glen R Cass, et Bernd RT Simoneit. 1993. « Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks ». *Environmental science & technology* 27 (4): 636-51.
- Seinfeld, John H., et Spyros N. Pandis. 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics*. Édité par John H. Seinfeld et Spyros N. Pandis. Wiley.
- Shrivastava, Manish K., R. Subramanian, Wolfgang F. Rogge, et Allen L. Robinson. 2007. « Sources of organic aerosol: Positive matrix factorization of molecular marker data and comparison of results from different source apportionment models ». *Atmospheric Environment* 41 (40): 9353-69. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.016.
- Simoneit, Bernd RT, James J Schauer, CG Nolte, Daniel R Oros, Vladimir O Elias, MP Fraser, WF Rogge, et Glen R Cass. 1999. « Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles ». *Atmospheric Environment* 33 (2): 173-82.
- Turpin, Barbara J, et Ho-Jin Lim. 2001. « Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass ». *Aerosol Science & Technology* 35 (1): 602-10.
- Turpin, Barbara J., Pradeep Saxena, et Elisabeth Andrews. 2000. « Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects ». *Atmospheric Environment* 34 (18): 2983-3013. doi:10.1016/S1352-2310(99)00501-4.
- Viana, M., T. A. J. Kuhlbusch, X. Querol, A. Alastuey, R.M. Harrison, P. K. Hopke, W. Winiwarter, et al. 2008. « Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results ». *Journal of Aerosol Science* 39 (10): 827-49. doi:10.1016/j.jaerosci.2008.05.007.
- Waked, A., O. Favez, L. Y. Alleman, C. Piot, J.-E. Petit, T. Delaunay, E. Verlinden, et al. 2013. « Source apportionment of PM₁₀ in a North-Western Europe regional urban background site (Lens, France) using Positive Matrix Factorization and including primary biogenic emissions ». *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 13 (10): 25325-85. doi:10.5194/acpd-13-25325-2013.
- Weitkamp, Emily A., Eric M. Lipsky, Patrick J. Pancras, John M. Ondov, Andrea Polidori, Barbara J. Turpin, et Allen L. Robinson. 2005. « Fine particle emission profile for a large coke production facility based on highly time-resolved fence line measurements ». *Atmospheric Environment* 39 (36): 6719-33. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.06.028.
- Wey, M. Y., K. Y. Liu, W. J. Yu, C. L. Lin, et F. Y. Chang. 2008. « Influences of chlorine content on emission of HCl and organic compounds in waste incineration using fluidized beds ». *Waste Management* 28 (2): 406-15. doi:10.1016/j.wasman.2006.12.008.
- Yoo, Jong-Ik, Ki-Heon Kim, Ha-Na Jang, Yong-Chil Seo, Kwang-Seol Seok, Ji-Hyung Hong, et Min Jang. 2002. « Emission characteristics of particulate matter and heavy metals from small incinerators and boilers ». *Atmospheric Environment* 36 (32): 5057-66. doi:10.1016/S1352-2310(02)00557-5.
- Yttri, K. E., W. Aas, A. Bjerke, J. N. Cape, F. Cavalli, D. Ceburnis, C. Dye, et al. 2007. « Elemental and organic carbon in PM₁₀: a one year measurement campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP ». *Atmos. Chem. Phys.* 7 (22): 5711-25. doi:10.5194/acp-7-5711-2007.
- Yttri, K. E., D. Simpson, J. K. Nøjgaard, K. Kristensen, J. Genberg, K. Stenström, E. Swietlicki, et al. 2011. « Source apportionment of the summer time carbonaceous aerosol at Nordic

rural background sites ». *Atmos. Chem. Phys.* 11 (24): 13339-57. doi:10.5194/acp-11-13339-2011.

Zhang, Yuanxun, James Jay Schauer, Yuanhang Zhang, Limin Zeng, Yongjie Wei, Yuan Liu, et Min Shao. 2008. « Characteristics of particulate carbon emissions from real-world Chinese coal combustion ». *Environmental science & technology* 42 (14): 5068-73.

11. ANNEXES

Tableau 17 : Résultats de permutation à Air RA, Air PACA, Piémont et Ligurie.

Air RA	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Factor 8	Factor 9	Factor 10	Unmapped
Boot Factor 1	79	2	0	9	1	0	0	2	6	0	1
Boot Factor 2	1	99	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 3	0	1	98	1	0	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 4	0	0	0	99	0	0	0	1	0	0	0
Boot Factor 5	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 6	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0
Boot Factor 7	1	0	0	0	0	0	99	0	0	0	0
Boot Factor 8	1	3	0	0	2	0	0	93	0	0	1
Boot Factor 9	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0
Boot Factor 10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0

Air PACA	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Factor 8	Factor 9	Factor 10	Unmapped
Boot Factor 1	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 2	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 3	1	0	98	0	1	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 4	0	0	1	98	0	0	0	0	1	0	0
Boot Factor 5	1	0	0	0	94	1	0	0	1	2	1
Boot Factor 6	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0
Boot Factor 7	0	0	0	0	2	0	96	1	0	1	0
Boot Factor 8	0	0	1	1	0	0	0	97	1	0	0
Boot Factor 9	0	0	0	0	0	0	0	1	99	0	0
Boot Factor 10	0	1	1	0	1	0	0	4	5	88	0

Piémont	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Factor 8	Factor 9	Factor 10	Unmapped
Boot Factor 1	96	0	0	0	0	0	1	0	1	1	1
Boot Factor 2	0	99	0	0	0	0	0	0	0	0	1
Boot Factor 3	2	1	92	0	1	0	0	2	1	0	1
Boot Factor 4	0	0	0	97	0	0	0	0	0	0	3
Boot Factor 5	1	1	0	0	92	4	0	1	0	0	1
Boot Factor 6	1	2	1	3	1	88	0	0	0	3	1
Boot Factor 7	0	0	0	0	0	0	96	0	0	0	4
Boot Factor 8	0	0	0	0	0	0	0	99	0	0	1
Boot Factor 9	8	2	0	1	0	1	3	1	83	0	1
Boot Factor 10	6	0	0	7	0	3	2	0	5	75	2

Liguria	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Factor 8	Factor 9	Factor 10	Unmapped
Boot Factor 1	82	0	2	2	2	6	4	0	1	1	0
Boot Factor 2	3	82	3	0	1	3	2	0	1	2	3
Boot Factor 3	1	0	84	1	0	8	4	0	1	1	0
Boot Factor 4	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 5	8	1	8	0	64	8	7	0	0	4	0
Boot Factor 6	3	0	0	0	0	95	0	0	0	2	0
Boot Factor 7	0	0	1	0	0	1	97	0	1	0	0
Boot Factor 8	0	0	1	1	2	1	2	91	0	2	0
Boot Factor 9	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0
Boot Factor 10	2	0	4	0	1	6	0	0	0	86	1

Tableau 18 : Coefficient de détermination R^2 entre les concentrations des espèces estimées par le modèle PMF classique et les concentrations mesurées.

Espèces	R^2 Air RA	R^2 Air PACA	R^2 Piémont	R^2 Liguria
OC	0.97	0.95	0.99	0.98
EC	0.96	0.97	0.93	0.77
MSA	0.98	0.99	0.94	0.99
Cl	1.00	1.00	1.00	1.00
NO ₃	1.00	1.00	1.00	1.00
SO ₄	0.99	0.98	1.00	0.99
Na	0.85	0.99	0.85	0.97
NH ₄	0.99	0.99	0.99	1.00
K	0.94	0.82	0.95	0.69
Mg	0.98	0.97	0.97	0.89
Ca	0.92	0.96	0.90	0.87
Levoglucozan	0.96	0.99	0.99	1.00
∑Polyols	0.93	0.95	0.93	0.97
Al	N.A	N.A	0.49	0.88
As	0.65	0.56	0.95	0.86
Ba	0.67	0.94	0.98	0.81
Cd	0.86	N.A	0.94	N.A
Ce	N.A	0.62	N.A	N.A
Co	0.88	N.A	0.93	N.A
Cr	0.59	0.95	N.A	N.A
Cu	0.72	0.95	0.97	0.72
Fe	0.77	0.94	0.97	0.83
La	N.A	0.50	0.73	N.A
Mn	0.93	0.62	0.97	N.A
Mo	0.60	N.A	0.95	0.78
Ni	N.A	0.68	0.83	0.86

Pb	0.76	0.71	0.90	0.86
Rb	0.92	0.90	0.97	0.90
Sb	0.47	0.60	0.92	N.A
Se	N.A	0.86	0.81	N.A
Sn	0.82	0.94	0.98	0.92
Sr	0.85	0.82	0.95	0.82
Ti	0.95	0.95	0.92	0.75
V	0.74	0.67	0.87	0.93
Zn	0.81	0.64	0.96	0.43
Zr	N.A	N.A	N.A	0.80
PM ₁₀	0.89	0.99	0.81	0.66

Tableau 19 : Résultats de bootstrap à Air RA, Air PACA, Piémont et Ligurie par l'approche PMF étendue.

Air RA	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Factor 8	Factor 9	Factor 10	Factor 11	Unmapped
Boot Factor 1	96	0	0	0	1	0	1	0	0	0	1	1
Boot Factor 2	0	97	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1
Boot Factor 3	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 4	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 5	0	1	2	0	75	1	8	0	8	0	0	5
Boot Factor 6	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 7	0	0	1	1	2	0	80	6	2	2	3	3
Boot Factor 8	0	0	0	0	0	0	0	99	1	0	0	0
Boot Factor 9	0	0	0	0	0	0	0	1	99	0	0	0
Boot Factor 10	0	0	0	0	0	3	1	0	5	91	0	0
Boot Factor 11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0

Air PACA	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Factor 8	Factor 9	Factor 10	Unmapped
Boot Factor 1	94	0	0	0	0	1	4	1	0	0	0
Boot Factor 2	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 3	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 4	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 5	0	0	0	1	99	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 6	0	0	0	0	0	99	1	0	0	0	0
Boot Factor 7	0	0	0	0	0	0	99	1	0	0	0
Boot Factor 8	1	0	0	2	0	0	1	96	0	0	0
Boot Factor 9	1	0	0	0	0	0	1	0	98	0	0
Boot Factor 10	0	0	0	0	0	0	1	0	2	97	0

Piémont	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Factor 8	Factor 9	Factor 10	Unmapped
Boot Factor 1	78	3	12	2	2	1	1	1	0	0	0
Boot Factor 2	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 3	2	1	86	6	0	3	0	0	0	2	0
Boot Factor 4	1	1	3	92	3	0	0	0	0	0	0
Boot Factor 5	3	0	0	0	94	2	0	1	0	0	0
Boot Factor 6	0	0	0	0	0	99	0	0	0	0	1
Boot Factor 7	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0
Boot Factor 8	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
Boot Factor 9	1	1	0	3	0	0	0	0	95	0	0
Boot Factor 10	4	1	0	2	4	0	1	5	0	83	0