



HAL
open science

Contribution des sources d'aérosols au potentiel oxydant : vers une meilleure prise en compte de la qualité de l'air

Samuel Weber

► **To cite this version:**

Samuel Weber. Contribution des sources d'aérosols au potentiel oxydant : vers une meilleure prise en compte de la qualité de l'air. Milieux et Changements globaux. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2020. Français. NNT : 2020GRALU023 . tel-03137224

HAL Id: tel-03137224

<https://theses.hal.science/tel-03137224v1>

Submitted on 10 Feb 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Océan, Atmosphère, Hydrologie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Samuël Weber

Thèse co-dirigée par **Jean-Luc JAFFREZO**
et par **Gaëlle UZU**

préparée au sein de l' **Institut des Géosciences de l'Environnement**
dans l'Ecole Doctorale **Terre Univers Environnement**

Contribution des sources d'aérosols au potentiel oxydant vers une meilleure prise en compte de la qualité de l'air

Thèse soutenue publiquement le **20 octobre 2020**,
devant le jury composé de :

Didier VOISIN

Professeur, Université Grenoble Alpes – IGE, Grenoble, Président

Imad EL HADDAD

Senior researcher, PSI, Suisse, Rapporteur

Éric VILLENAVE

Professeur, Université de Bordeaux – EPOC, Bordeaux, Rapporteur

Matthias BEEKMANN

Directeur de recherche, CNRS – LISA, Paris, Examinateur

Éva LÉOZ-GARZIANDIA

Ingénieure, INERIS, Verneuil-en-hallate, Examinatrice

Nathalie POISSON

Ingénieure, ADEME, Paris, Examinatrice

Gaëlle UZU

Chargée de recherche, IRD – IGE, Co-Directrice de thèse

Jean-Luc JAFFREZO

Directeur de recherche, CNRS – IGE, Co-Directeur de thèse







RÉSUMÉ

Français

La qualité de l'air que nous respirons est responsable de nombreuses affections de santé allant de l'asthme aux pathologies cardio-vasculaires ou cancers. À l'échelle mondiale, la mauvaise qualité de l'air représente la 4^e cause de mortalité, principalement due à la présence de particules fines (aérosols ou PM pour particulate matter) de propriétés physico-chimiques très variées et provenant de sources naturelles (forêts, poussières crustales, spray marin, etc.) ou anthropiques (trafic routier, chauffage résidentiel, cuisine, industrie, agriculture, etc.).

La diversité considérable de ces PM rend l'évaluation de leur toxicité complexe. Dans cette thèse, une mesure intégratrice des différentes propriétés physico-chimiques des aérosols (taille, forme, solubilité, composition chimique, etc.) est utilisée à travers la métrique du potentiel oxydant (PO) des particules. Cette mesure indirecte des espèces réactives de l'oxygène à travers les tests à l'acide ascorbique (AA) et au dithiothreitol (DTT) permet une vision de l'aérosol plus proche des impacts sanitaires.

Afin d'estimer les sources d'émissions responsables du PO, des études approfondies de la géochimie des sources et de leur quantification à travers des mesures longue durée de terrain, de mesure chimique sur filtre et l'utilisation du modèle *Positive Matrix Factorization* (PMF) sont tout d'abord présentées. Les incertitudes des profils chimiques et des contributions des sources de PM sont également quantifiées et la variabilité géochimique entre sites estimée par la méthode deltaTool proposée par le groupe FAIRMODE. Une synthèse à grande échelle spatiale portant sur quinze sites de prélèvements grâce à une étude harmonisée montre la présence de 8 facteurs PMF présents sur l'ensemble du territoire : combustion de biomasse, trafic routier, émissions biologiques primaires, poussières crustales, sel marin agé, *MSA-rich*, *nitrate-rich* et *sulfate-rich*. D'autres facteurs, propres à la spécificité de chacun des sites, sont également bien déterminés. Il est à noter que l'aérosol organique secondaire est peu caractérisé dans cette étude et que le facteur trafic comporte à la fois les émissions à l'échappement et hors échappement.

La contribution de ces sources au potentiel oxydant est ensuite étudiée grâce à la mesure conjointe du PO sur les filtres ayant permis les études PMF. Un modèle d'inversion simple (régression linéaire multiple) entre les sources de PM et le PO permet une estimation statistiquement satisfaisante de la contribution des sources au PO. La pertinence géochimique de ce modèle est évaluée à travers son application sur quinze séries annuelles (a minima) de mesure. Les sources présentant un PO intrinsèque les plus élevés sont le trafic routier, la combustion de biomasse, les poussières crustales et dans une moindre mesure les émissions primaires biogéniques pour le test au DTT et la combustion de biomasse et le trafic routier pour le test à l'AA. Ainsi, certaines sources contribuant de façon importante à la masse des PM ne contribuent pas ou peu à leur PO (notamment le *nitrate-rich*) et l'on observe une redistribution de l'importance des sources de PM selon que la métrique d'observation considérée est la concentration massique ou le potentiel oxydant.

Les mesures sur des séries de prélèvements annuels et la grande base de données utilisée regroupant plus de 1700 filtres permet également de mettre en évidence l'importance de l'exposition



chronique au potentiel oxydant. L'importance de la combustion de biomasse en hiver, notamment en vallées alpines, fait de cette source la source principale du PO en moyenne annuelle. Cependant, la présence à de plus faibles concentrations mais relativement constantes au cours de l'année fait des émissions primaire du trafic routier la contributrice majeure à l'exposition chronique.

Finalement, de par l'estimation robuste d'un potentiel oxydant intrinsèque par typologie de source d'émission, cette thèse ouvre la voie à la prévision du PO par les modèles déterministes et à l'amélioration de la prise en compte du potentiel oxydant dans les études épidémiologiques, étapes importantes afin de permettre, à terme, l'utilisation de cette métrique pour la réglementation de la qualité de l'air.

Anglais

The quality of the air we breathe is responsible for many diseases ranging from asthma to cardiovascular disease and cancer. Worldwide, poor air quality is the 4th leading cause of death, mainly due to the presence of fine particles (aerosols or PM) of very varied chemistry and physical properties, coming from natural sources (forests, crustal dust, marine spray, etc.) or anthropogenic sources (road traffic, residential heating, cooking, industry, agriculture, etc.).

The considerable diversity of these PMs makes the assessment of their toxicity complex. In this thesis, an integrative measure of the different physico-chemical properties of aerosols (size, shape, chemical composition, etc.) is used through the metric of the oxidizing potential (OP) of the particles. This indirect measurement of reactive oxygen species through the ascorbic acid (AA) and dithiothreitol (DTT) tests allows a vision of the aerosol closer to health impacts.

In order to estimate the emission sources responsible for the OP, in-depth studies on the geochemistry of the sources and on their quantification through long field measurements, chemical species analysis and the use of the *Positive Matrix Factorization* (PMF) model are first presented. Uncertainties in the chemical profiles and contributions of PM sources are also quantified and the geochemical variability between sites estimated by the deltaTool method proposed by the FAIRMODE group. A large spatial scale synthesis of 15 sampling sites through a harmonized study shows the presence of 8 PMF factors present over the whole territory: biomass burning, road traffic, primary biological emissions, crustal dust, aged sea salt, *MSA-rich*, *nitrate-rich* and *sulfate-rich*. Other factors, specific to the peculiarity of each site, are also well determined. It should be noted that secondary organic aerosol is poorly characterised in this study and that the traffic factor includes both exhaust and non-exhaust emissions.

The contribution of these sources to the oxidizing potential is then investigated using the joint measurement of PO on the filters from the previous PMF studies. A simple inversion model (multiple linear regression) between the PM sources and the OP provides a statistically satisfactory estimate of the contribution of the sources to the OP. The geochemical relevance of this model is evaluated through its application on fifteen measurement series. The sources with a major intrinsic OP (i.e. per microgram of PM) are road traffic, biomass burning, crustal dust and to a lesser extent primary biogenic emissions for the DTT test and biomass burning and road traffic for the AA test. Thus, some sources that contribute significantly to the mass of PM contribute little to their PO (namely *nitrate-rich*) and there is a redistribution of the importance of PM sources according to whether the metric of observation is the mass concentration or their oxidizing potential.



Measurements on annual sampling series and the large database of more than 1700 filters also highlight the importance of chronic exposure to oxidizing potential. The importance of biomass burning in winter, especially in alpine valleys, makes this source the main source of OP on annual average. However, the presence at lower but relatively constant concentrations during the year makes the road traffic source the major contributor to chronic exposure.

Finally, due to the robust estimation of an intrinsic oxidizing potential by emission source typology, this thesis opens the way to the prediction of OP by deterministic models and to the improvement of the consideration of the oxidizing potential in epidemiological studies, important steps in order to eventually allow the use of this metric for air quality regulation.



REMERCIEMENTS

Une thèse est un point d'étape dans une formation et un travail de recherche. Sans les enseignants et enseignantes m'ayant aiguillé au fur et à mesure de mon parcours vers cette voie, assurément, je n'aurais pas écrit cette page. Merci beaucoup à vous toutes et tous.

Notamment, pour avoir entretenu mon enthousiasme pour les sciences, fait découvrir les ENS et m'avoir permis d'y entrer, mais aussi d'avoir fait que je garde un pied dans la biologie et fait sortir de mon laboratoire grâce aux sup2 et aux sorties géol' pendant ma thèse, merci Alexandra!

Je remercie aussi grandement Emmanuel, Théo et Didier pour m'avoir fait enseigner dans vos UE mais surtout pour la grande liberté que vous m'avez laissée dans vos cours la confiance que vous m'y avez accordée.

L'ensemble de ma thèse n'aurait pas eu lieu non plus sans l'ENS, qui en plus de m'avoir financé pendant ces trois ans de thèse, a considérablement ouvert mon esprit critique grâce à son approche interdisciplinaire extrêmement riche, notamment en sciences environnementales.

Merci également à toutes et tous les techniciens et techniciennes, chercheurs et chercheuses, ingénieurs et ingénieures, stagiaires et personnels de laboratoire, pour tous les prélèvements ou analyses et de manière générale, le travail que vous effectuez sans lequel cette thèse n'existerait simplement pas, et notamment les Fannys, Vincent, Coralie, Benjamin, Véronique, Stéphan, Jean-Luc, Auriane, Lisa, Anthony, Laure, Armelle, Céline, Rhabira, Claire, Kévin, Jean-baptiste et tous les personnels des ASQAA dont je ne connais malheureusement pas le nom.

Many thanks also to the TNO team, Martijn, Richard, Astrid and Arjo, for the warm welcome in Utrecht.

Bravo et merci aussi aux docteur · e · s chiantiesque ou assimilé Florie, Aude, Julie et Abdoulaye, Valéria et Foteini. Et hop, passage de relais à Anouk! Merci aussi à toute l'équipe chianti pour la bonne ambiance, la disponibilité et les discussions en tout genre (mais parfois scientifique quand même)! Notamment, merci à ma mentor PMF Dalia et à ma co-bureau du PO Lucille.

Pour m'avoir écouté pendant plusieurs heures parler du potentiel oxydant et de sources de PM et leurs regards critiques et constructifs pendant ces trois années, merci également à Aurélien et Rémy.

De toute évidence, merci aussi à Gaëlle pour sa foultitude d'idée et son énergie débordante, et à Jean-Luc pour son dessin intelligent et à être en avant de la science et pour la qualité de votre encadrement. Ça a été un grand plaisir de faire cette thèse avec vous. Merci vraiment pour la confiance que vous m'avez accordée.

Forcément, merci à mes parents, Alain et Isabelle, pour m'avoir poussé à être curieux, à chercher à comprendre, à aller toujours un peu plus loin à chaque fois tout en me laissant la liberté de mes choix et m'avoir tout le temps soutenu quels qu'ils soient.

Finalement, merci à toi Sarah, pour partager nos vies et m'accompagner depuis plus de huit ans maintenant et pour je l'espère encore longtemps, le plus longtemps possible!

TABLE DES MATIÈRES

Résumé	i
Remerciements	iv
Table des matières	iv
Introduction	1
I État de l'art	3
1. Rappel sur la géodynamique de l'atmosphère terrestre	4
1.1. Composition chimique de l'atmosphère.	4
1.2. Structuration de l'atmosphère	4
2. Les aérosols atmosphériques	7
2.1. Qu'est-ce qu'un aérosol?	7
2.2. Composition chimique	8
2.3. Impacts des aérosols sur l'écosystème terrestre	10
2.4. Impacts sanitaires	11
3. Détermination des sources d'émission des PM	12
3.1. Modèle d'attribution des sources.	13
3.2. Atouts et limitations des différents modèles récepteurs	21
4. Vers une mesure unifiée de l'impact sanitaire : le potentiel oxydant	24
4.1. Méthodologie de mesure	25
4.2. Attribution du PO aux sources d'émissions des PM	26
5. Objectifs de cette thèse	28
5.1. Problématique générale.	28
5.2. Questionnement et plan de la thèse.	30
Références du chapitre.	31



II	Matériel et méthode	39
1.	Stratégie de cette thèse (et du groupe CHIANTI)	40
1.1.	Place de ma thèse dans les problématiques de CHIANTI	40
1.2.	Méthodologie générale	41
2.	Méthodologie de prélèvement et d'analyse	42
2.1.	Un filtre pour les gouverner tous	42
2.2.	Mesure des composés chimiques	43
2.3.	Mesure des potentiels oxydants	45
3.	Signature chimique des facteurs PMF	48
3.1.	Profil chimique des sources d'émissions courantes	48
3.2.	"Sources" ou processus secondaires	50
4.	Harmonisation et gestion de base de données	51
4.1.	Problématique : des quantités de plus en plus conséquentes	51
4.2.	Mise en place et gestion d'une base de données pour la filtrothèque	52
4.3.	Visualisation facilitée	55
	Références du chapitre	56
III	Approfondissement des connaissances des sources des PM	61
1.	Introduction	63
2.	Validation externe des solutions PMF	64
2.1.	Confrontation aux mesures de radiocarbone ^{14}C	64
2.2.	Confrontation mesure sur site récepteur et origine géographique	65
3.	Incertitudes associées aux PMF	69
4.	Comparabilité des solutions	70
4.1.	Méthodologie	71
4.2.	Implémentation et utilisation	73
5.	Amélioration des solutions PMF par ajout de traceurs spécifiques	73
5.1.	Apport de l'isotopie de l'azote sur la caractérisation des sources de pollution émettrices d'ammonium	73
5.2.	Émission biogénique primaire	82
5.3.	Variabilité fine échelle, processus secondaires et traceurs organiques	86
6.	Résultats du programme SOURCES	92
6.1.	Introduction	92
6.2.	Comparison of PM_{10} sources profiles at 15 french sites using a harmonized constrained positive matrix factorization approach	93
6.3.	Conclusion	116
7.	Conclusion	116
7.1.	Résumé du chapitre	116
7.2.	Pistes de travaux futurs	117
	Références du chapitre	118

IV	Estimation des sources de PO	123
1.	Introduction	124
1.1.	Quelle métrique pour l'impact sanitaire ?	124
1.2.	Un PO par espèces chimiques ?	125
1.3.	Du PO par espèce chimique au PO par source	126
1.4.	Couplage de la méthodologie PMF avancée avec l'estimation du PO	127
2.	Généralisation de la mesure du PO	128
2.1.	Climatologie du PO	128
2.2.	Observation de longue durée du PO	132
2.3.	Variation du PO selon la fraction prélevée (PM ₁₀ ou PM _{2.5})	134
3.	Développement méthodologique à Chamonix	136
3.1.	Le PO par sources d'émissions	136
3.2.	Méthodologie de déconvolution des sources de PO : application à Chamonix, France	136
3.3.	Conclusion	150
4.	Pertinence géochimique à grande échelle des sources de PO	151
4.1.	Introduction	151
4.2.	Synthèse à grande échelle : sources du potentiel oxydant en France	152
4.3.	Conclusion	176
5.	Conclusion du chapitre.	177
5.1.	Une nouvelle vision de l'aérosol, reliée à son exposition sanitaire	177
5.2.	Limitation et travaux futurs	178
	Références du chapitre.	179
V	Poursuites	185
1.	Vers une prise en compte améliorée de l'exposition sanitaire	186
2.	Spatialisation du PO	187
2.1.	Estimation du PO à partir de la concentration massique des PM	187
2.2.	Prévision déterministe du PO (modélisation CTM)	191
3.	Contribution non linéarité des sources aux PO : réseaux de neurone.	193
3.1.	Limitations inhérentes aux modèles linéaires	193
3.2.	Les réseaux de neurones	194
4.	Vers l'exposition fine et les impacts épidémiologiques du PO	199
	Références du chapitre.	200
	Conclusion	203
	Annexes	231
	Annexe I. INACS : isotopie et PMF	232
	Annexe II. Résumé des sites d'études utilisés	256
	Annexe III. Fine scale source-apportionment with organic tracers	258



Annexe IV. Weber et al. (2019) SOURCES : complément d'information	294
Annexe V. Weber et al. (2018) Méthodologie de déconvolution du PO : complément d'information	298
Annexe VI. Programmes de recherches ayant permis l'acquisition des données utilisées dans cette thèse	308
Annexe VII. Productions scientifiques	310
Annexe VII-1. Articles parus	310
Annexe VII-2. Articles soumis	311
Annexe VII-3. Articles en cours d'écriture	311
Annexe VII-4. Communications orales	311
Annexe VII-5. Rapports	312
Annexe VII-6. Parcours, formations et encadrements	312

INTRODUCTION

Le rôle d'un travail scientifique est d'observer, d'interroger, de comprendre et d'expliquer. Dans ce contexte, la science permet de questionner l'état d'un système, de l'étudier et éventuellement d'alerter sur ses probables évolutions.

Dans le domaine des sciences du climat ou des géosciences dans leur ensemble, la situation de changement du climat terrestre a ainsi été observée, comprise et expliquée par la communauté scientifique, de même que d'autres "crises" ou changements brutaux actuels concernant le système Terre (trou de la couche d'ozone, diminution de la biodiversité, qualité des eaux et des sols, etc). Les débats scientifiques ne portent actuellement plus que sur l'affinement des théories et modèles prédictifs, mais les généralités sont maintenant bien établies et acceptées. C'est à la société dans son ensemble de trouver une réponse aux dangers auxquels nous faisons face.

En revanche, l'impact de la qualité de l'air sur les écosystèmes et en particulier sur les populations humaines est encore mal quantifié. Les observations disponibles sont parcellaires et la compréhension physico-chimique des processus d'émissions et de transformations dans l'atmosphère reste à étudier. Aussi, l'impact sur la santé humaine de la pollution de l'air demande un travail interdisciplinaire important croisant épidémiologie, toxicologie et géosciences.

La question de l'outil de l'observation de la qualité de l'air est un sujet complexe. La composition de l'air que nous respirons est extrêmement vaste et complexe. Chimiquement, plusieurs milliers de molécules gazeuses différentes pénètrent dans nos poumons à chaque inspiration. Physiquement, des particules de tailles variant du nanomètre au centième de millimètre, de formes et chimies très différentes sont également inspirées et expirées toutes les secondes par notre organisme. Biologiquement, des pollens, bactéries, spores ou virus évoluent ou vivent dans l'air que nous respirons.

Ainsi, plusieurs métriques d'observation et de quantification de l'impact sanitaire ont pu être proposées : distribution en taille des particules, espèces chimiques présentes, concentration massique. Mais chacune de ces observations ne regarde qu'un aspect de la pollution. Il est donc nécessaire de trouver une mesure intégratrice, permettant la prise en compte de la diversité chimique, physique et biologique de l'air, tout en prenant en compte l'impact sanitaire potentiel sur le système biologique humain.



L'un des mécanismes suspectés des maladies générées ou accentuées par la pollution de l'air est imputable à la mise en place d'un état de stress oxydatif dans notre corps, à l'origine des dysfonctionnements conduisant aux diverses pathologies observées (asthme, maladie cardiovasculaire, etc). Ainsi, une mesure intégratrice prometteuse concerne la capacité de l'air inspiré à déséquilibrer nos défenses anti-oxydantes, notamment pulmonaires, instaurant un état de stress oxydatif. La mesure de cette capacité oxydante de l'air, appelée potentiel oxydant, pourrait être l'une de ces métriques recherchées.

Cette thèse s'inscrit dans cette démarche de recherches des déterminants de ce potentiel oxydant des particules atmosphériques. Seulement, pour estimer les sources de potentiel oxydant, il est nécessaire de se poser en amont la question des sources de particules atmosphériques. L'utilisation de nombreuses mesures de terrain, collectées et analysées lors de différents programmes de recherches antérieurs ou actuels, permettra dans un premier temps la compréhension de différents processus d'émissions et le renforcement de méthodologies de quantification des sources d'émissions. L'évaluation à grande échelle spatiale de la contribution des différentes sources d'émission ainsi que leur apport au potentiel oxydant sera traité dans un second temps. Finalement, quelques pistes de travaux futurs seront explorées, toujours avec pour objectif principal la mise en place d'un meilleur indicateur de la qualité de l'air d'intérêt sanitaire.

ÉTAT DE L'ART

Table des matières

1. Rappel sur la géodynamique de l'atmosphère terrestre	4
1.1. Composition chimique de l'atmosphère.	4
1.2. Structuration de l'atmosphère	4
1.2.1. Une organisation stratifiée	4
1.2.2. La couche limite atmosphérique	5
2. Les aérosols atmosphériques	7
2.1. Qu'est-ce qu'un aérosol ?	7
2.2. Composition chimique	8
2.3. Impacts des aérosols sur l'écosystème terrestre	10
2.3.1. Impacts climatiques	10
2.3.2. Impacts environnementaux	11
2.4. Impacts sanitaires	11
3. Détermination des sources d'émission des PM	12
3.1. Modèle d'attribution des sources.	13
3.1.1. Modèle déterministe de chimie-transport	13
3.1.2. Modèles récepteurs	15
3.1.3. Chemical mass balance CMB	16
3.1.4. Positive Matrix Factor PMF	17
3.2. Atouts et limitations des différents modèles récepteurs	21
3.2.1. La PMF : modèle théoriquement le moins biaisé par l'information a priori	21
3.2.2. Analyses chimiques ou spectrométrie de masse	22
3.2.3. Nécessité d'inclure des espèces traceuses dans les PMF	23
4. Vers une mesure unifiée de l'impact sanitaire : le potentiel oxydant	24
4.1. Méthodologie de mesure	25
4.1.1. Différents agents réactants	25
4.1.2. Un "meilleur" test que les autres ?	26
4.2. Attribution du PO aux sources d'émissions des PM	26
4.2.1. Mesure directe du PO des espèces chimiques	26
4.2.2. Corrélations PO – chimie.	27
4.2.3. Sources de PM et de PO	27
5. Objectifs de cette thèse	28
5.1. Problématique générale.	28
5.2. Questionnement et plan de la thèse.	30
Références du chapitre.	31



1 Rappel sur la géodynamique de l'atmosphère terrestre

1.1 Composition chimique de l'atmosphère

L'atmosphère de la Terre est composée principalement de gaz. Sa composition sèche est faite de diazote N_2 à 78.087 %, de dioxygène O_2 à 20.95 % et d'argon Ar à 0.93 %. Parmi les pourcentages restant se trouvent le dioxyde de carbone CO_2 (0.041 %) et le méthane CH_4 , en augmentation depuis le début de l'ère industrielle, ainsi que d'autres gaz à l'état de trace (néon Ne , hélium He et krypton Kr). Cette composition est dite "sèche" car ne prend pas en compte la vapeur d'eau, représentant en moyenne 0.25 % de la masse totale de l'atmosphère, mais en quantité extrêmement variable selon l'espace ou le temps.

De plus, sous l'effet des radiations solaires et notamment les longueurs d'ondes ultra-violettes (UV), de nombreux radicaux, dont les radicaux hydroxyles HO^\bullet sont formés et réagissent rapidement avec les autres composants de l'atmosphère. La présence de dioxygène, de gaz traces (composés organiques volatiles (COV), oxydes d'azote (NO_x) et de dioxyde de sulfate (SO_2)) ainsi que des radicaux hydroxyles, entre autres, font de l'atmosphère un milieu à grande capacité oxydante ayant un impact direct sur les différentes réactions pouvant avoir lieu, aussi bien avec les gaz à effet de serre qu'avec les polluants, en particulier organiques, présents dans les basses couches de l'atmosphère.

Enfin, il est à noter que l'atmosphère n'est pas composée que de gaz mais également de particules solides ou liquides en suspension, que ce soit des cristaux de glace ou de l'eau liquide sous forme de nuage, mais également des "poussières", dont il sera question dans cette thèse, et qui seront plus explicitement présentées ci-après section 2.

1.2 Structuration de l'atmosphère

1.2.1 Une organisation stratifiée

À première vue, l'atmosphère terrestre peut sembler homogène depuis le sol jusqu'à l'espace. En réalité, de grandes hétérogénéités sont observées à certaines altitudes, formant des couches concentriques aux propriétés physico-chimiques très différentes, ne se mélangeant que peu, limitant ainsi les échanges entre elles (voir Figure I.1-1).

Notamment, c'est dans la première strate atmosphérique, de 0 km à 13 km en moyenne, la troposphère, que se déroulent les phénomènes météorologiques "directement sensibles" au quotidien (convection, formation de nuages, transport longue distance de poussières...). C'est aussi la troposphère qui totalise près de 75 % de la masse totale de l'atmosphère et contient la quasi-totalité de l'eau et des aérosols, ce qui nous intéresse particulièrement pour cette thèse.

La tropopause marque la séparation entre la troposphère et la stratosphère. Elle est notable par son changement brutal de gradient thermique ($-6^\circ C km^{-1}$ dans la troposphère, à $0^\circ C km^{-1}$ dans le bas de la stratosphère). Ceci conduit à une inversion thermique très forte, faisant de la tropopause une véritable barrière physique. La présence de la couche d'ozone (O_3) dans la stratosphère protège la surface de la Terre d'une partie des UV provenant du Soleil, en absorbant ses radiations. Du

fait de cette absorption par l’ozone, la stratosphère se réchauffe progressivement avec l’altitude, jusqu’à arriver à une nouvelle frontière : la stratopause, marquée par un gradient thermique proche de 0.

Vient ensuite la mésosphère, dénuée d’ozone et peu concentrée en autres gaz et présentant donc un refroidissement du fait de la faible absorption du rayonnement solaire. Puis la dernière strate, la thermosphère, est réchauffée sous l’effet des radiations solaires formant des ions par photodissociation. C’est également à cette altitude que se produisent les aurores boréales, lorsque les particules du vent solaire se heurtent au champ électromagnétique terrestre à environ 100 km d’altitude. Finalement, vient l’espace extra-terrestre au-delà 600 km d’altitude.

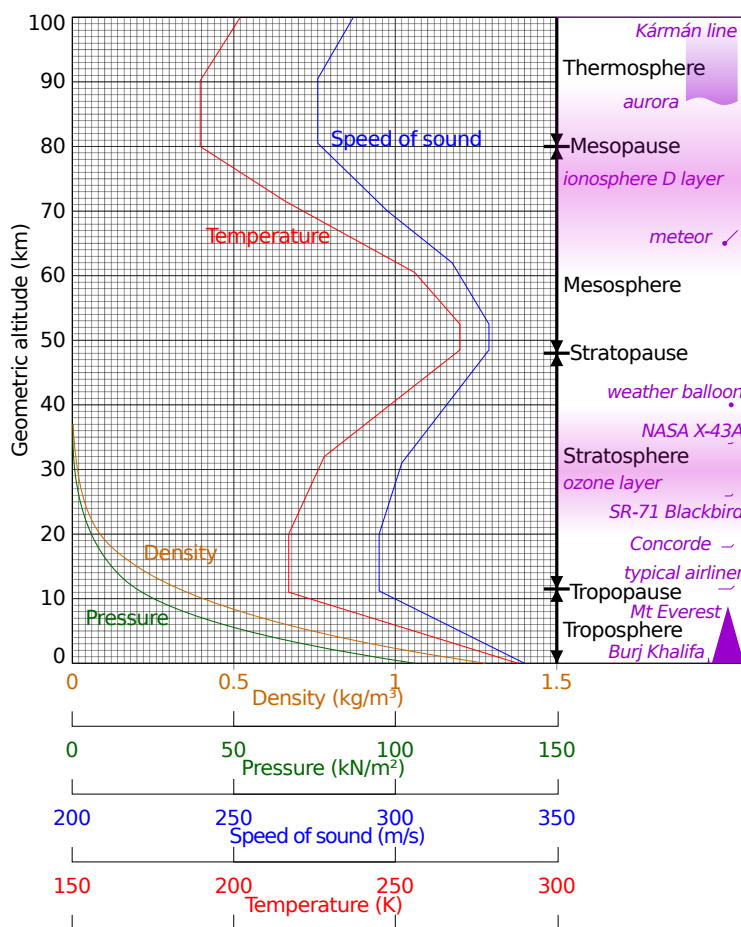


Figure I.1-1 – Comparaison des variables atmosphériques selon l’atmosphère standard définie par l’US standard atmosphere de 1962. Source : [wikicommons](#), par [Cmglee](#), CC-BY-SA.

1.2.2 La couche limite atmosphérique

À l’intérieur de cette fine couche d’environ 600 km, seule la troposphère, c’est-à-dire les 13 premiers kilomètres, nous est directement familière. C’est en effet dans la troposphère que les phénomènes météorologiques auxquels nous sommes habitués se déroulent : nuage, vent, pluie, etc. Alors que l’atmosphère paraît immense, il est important de noter la faible hauteur de cette couche.

La partie de la troposphère directement impactée par les effets de la surface terrestre (friction, réchauffement, turbulence) est appelée la couche limite atmosphérique (CLA, ou *atmospheric*

boundary layer (ABL)). Cette couche variant de quelques dizaines à centaines de mètres selon les lieux et périodes de la journée, a une dynamique rapide et convective. Notamment intéressant pour cette thèse, cela a pour conséquence que les émissions de surface anthropiques ou naturelles, et notamment les polluants, sont redistribuées sur l'intégralité de cette hauteur.

Durant la nuit, la hauteur de la CLA est faible du fait de l'affaiblissement du gradient thermique vertical lié à l'absence de réchauffement radiatif du sol (voir Figure I.1-2) et la mise en place de la couche de surface après le coucher du soleil. À l'aube, la surface se réchauffe et la convection se met en place, rendant la CLA beaucoup plus homogène et diluant gaz et particules dans un plus gros volume d'air. Les composés ne traversent cependant que rarement la couche d'inversion thermique, limite entre la CLA et la troposphère libre. Ainsi, après le coucher du soleil, on observe fréquemment une couche résiduelle au milieu de la CLA qui "capture" les composés d'une journée à une autre.

Il est à noter que des couches d'inversions thermiques à plus basse altitude peuvent se mettre en place, notamment dans les vallées alpines. Pour un flux d'émission constant, cela entraîne donc une accumulation forte des composés chimiques dans un volume très restreint, augmentant mécaniquement les concentrations. ALLARD 2018 a ainsi pu montrer que le gradient thermique est l'un des facteurs explicatifs le plus important pour la compréhension des concentrations en vallées alpines.

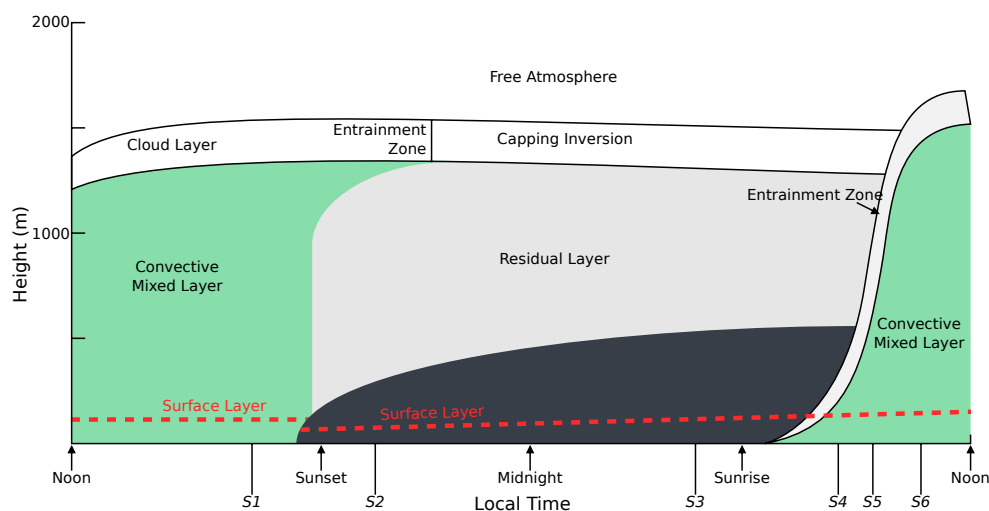


Figure I.1-2 – Évolution journalière schématique de la couche limite atmosphérique. Credit : By NikNaks - Own work based on : <http://ars.sciencedirect.com/content/image/1-s2.0-S0360128504000371-gr4.jpg>. See also : <http://www.archaeocosmology.org/eng/tropospherelayers.htm>, CC BY-SA 3.0

2 Les aérosols atmosphériques

2.1 Qu'est-ce qu'un aérosol ?

L'air que nous respirons est constitué majoritairement de gaz (N_2 , O_2 ...) mais également de particules solides ou liquides en suspension dans l'air. Très légères et de tailles de l'ordre du nanomètre à quelques dizaines de micromètres, ces particules sont communément appelées particules fines, ou *particulate matter* (PM). À titre de comparaison, cela reviendrait à grouper dans une même catégorie une marche de 100 m pour aller chercher son pain à un voyage de 10 000 km. Ainsi, cette nomenclature "PM" regroupe nécessairement des objets aux caractéristiques très diverses, comme le montre la Figure I.2-1. Selon que l'on observe les PM en s'intéressant à leur nombre, surface ou volume, l'importance relative des classes de taille change complètement.

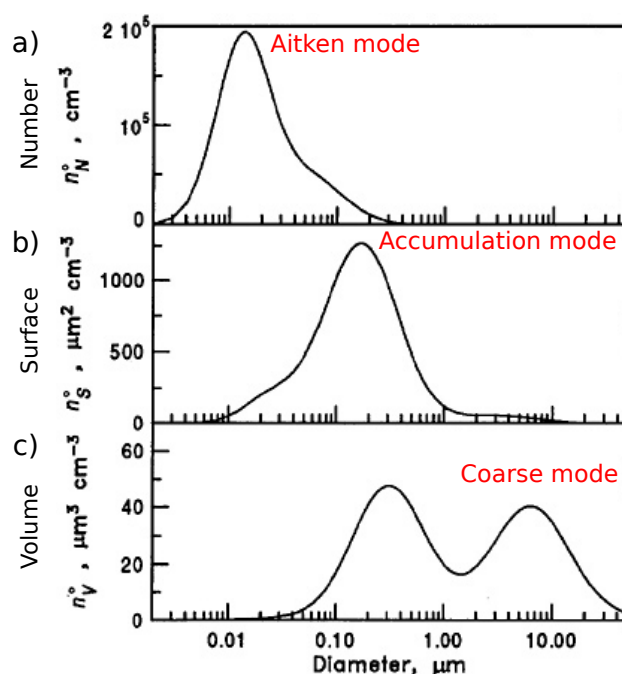


Figure I.2-1 – Distribution (a) en nombre, (b) surface, et (c) volume, pour un ensemble typique de distribution trimodale d'aérosols. Figure adaptée du livre de SEINFELD et SPANDIS 1998.

Ces différentes classes de taille (appelées modes) sont dues à différents procédés à l'origine de leurs présences dans l'air. Le mode le plus fin et prépondérant en nombre, dit d'Aikten, correspond à la nucléation à partir de composés gazeux ou de sources de combustion. Par coagulations successives et transformations dans les nuages, des particules plus grosses se forment (mode d'accumulation). Enfin se forme le mode grossier alimenté par diverses autres sources comme la remise en suspension de poussières ou sable par le vent, les pollens, les activités humaines, parmi d'autres, comme nous le verrons plus loin.

La nomenclature des aérosols est ainsi historiquement fondée sur leur taille :

- PM₁₀, dont le diamètre aérodynamique est inférieur ou égal à 10 µm (petit grain de sable, pollens...)
- PM_{2.5}, dont le diamètre aérodynamique est inférieur ou égal à 2.5 µm (suie, fumée...)

- PM_{10} , parfois appelées particules ultrafines (UFP), dont le diamètre aérodynamique est inférieur ou égal à $1\ \mu\text{m}$ (coagulation et condensation de vapeur...)

Par définition, les PM_{10} contiennent donc les autres modes, et ainsi de suite.

Ces catégories très diverses présentent ainsi des formes variées, comme illustré par les clichés de microscopies électroniques présentés figure I.2-2. On retrouve des particules sphériques de petites tailles, des formes plus géométriques issues de processus de cristallisation comme le sel marin, etc.

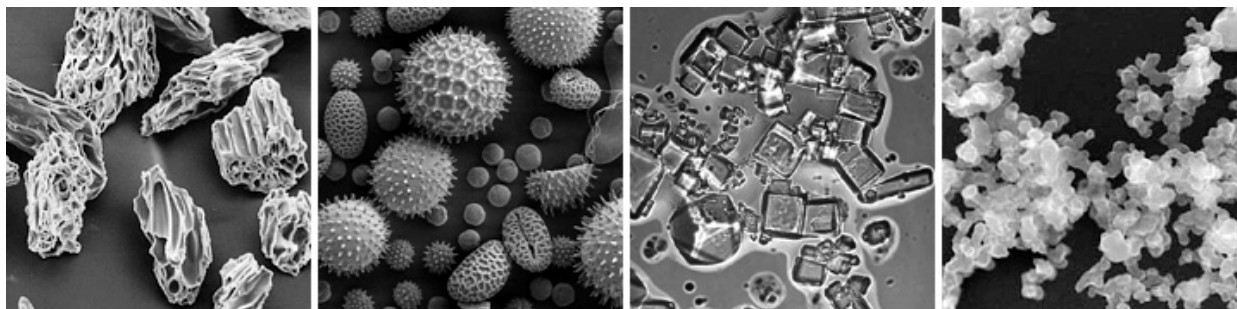


Figure I.2-2 – Image au microscope électronique à balayage, à des échelles différentes, illustrant la diversité de forme des aérosols. De gauche à droite : cendre volcanique, pollen, sel de mer et suie. Micrographies de l'USGS, UMBC (Chere Petty) et de l'Arizona State University (Peter Buseck). Crédit : NASA earthobservatory <https://earthobservatory.nasa.gov/Features/Aerosols/>.

2.2 Composition chimique

Les espèces chimiques constitutives des PM sont regroupées en différents groupes. La figure I.2-3 présente les gammes de concentrations observées à travers le monde pour différentes typologies de sites de prélèvement. On y trouve divers ions issus de la condensation de la phase gazeuse : nitrate NO_3^- formé à partir des NO_x ; ammonium NH_4^+ formé à partir de NH_3 ; sulfate SO_4^{2-} formé par condensation et réaction chimique du SO_2 . Une part importante de la masse provient de la matière carbonée, notée ici carbone organique (ou *organic carbon* OC). Ce terme regroupe un nombre extrêmement important d'espèces chimiques comportant une chaîne carbonée, de l'oxygène et de l'azote. On y trouve par exemple la cellulose ou autres sucres issus de sa dégradation par combustion (lévoglucosan, mannosan, galactosan), des "polyols" (arabitol, mannitol, etc) émis par les bactéries ou champignons (SAMAKÉ et al. 2019a), ou encore d'autres familles de molécules comme les alcanes, hopanes, composés aromatiques polycycliques ou pesticides. Cette matière carbonée est souvent nommée matière organique (MO, ou *organic matter* OM) afin de prendre en compte la masse du carbone et celles des autres atomes (oxygène, azote...). Le facteur correctif entre OC et OM varie entre 1.2 et 2.3 suivant les lieux de prélèvement. Mais le carbone est également présent sous forme plus "pure" (i.e. avec très peu d'oxygène ou autres atomes). On parle alors de carbone élémentaire (*elementary carbon* EC) lorsqu'il est mesuré par méthode thermique, et de carbone noir (*black carbon* BC) lorsqu'il est mesuré par méthode optique. Cette distinction EC ou BC provient du fait qu'il existe un continuum entre le carbone organique et le carbone élémentaire, et chacune des méthodes d'observation implique un seuil différent de séparation entre ces deux catégories. Pour finir, d'autres ions sont également présents, comme le sodium Na^+ , le chlore Cl^- , le magnésium Mg^{2+} , etc. mais également de nombreux éléments métalliques comme le cuivre Cu, l'aluminium Al, le titane Ti, le calcium Ca, le fer Fe, etc.

La composition chimique d'un aérosol dépend de ses sources d'émissions (voir 3.1) mais également des différents processus bio-physico-chimiques présents dans l'atmosphère. Sous l'effet des radiations solaires, de la capacité oxydante de l'atmosphère ou des micro-organismes vivant dans l'air, la composition chimique des aérosols évolue au cours de leur vie. Lorsque les espèces chimiques constituant les aérosols sont identiques à celles émises par les différentes sources d'émission, on parle d'*aérosol primaire*. En revanche, lorsque les aérosols ont subi différentes modifications et présentent de nouvelles espèces chimiques, on parle d'*aérosol secondaire*.

Cette sensibilité aux sources d'émission explique en partie la variabilité observée pour la composition chimique et sa sensibilité à la typologie du site d'étude. Par exemple, les sites marins présentent davantage de sels marins, les sites proches des déserts de sable ont davantage de poussières minérales, les sites urbains ont plus de marqueurs de combustions (EC), etc.

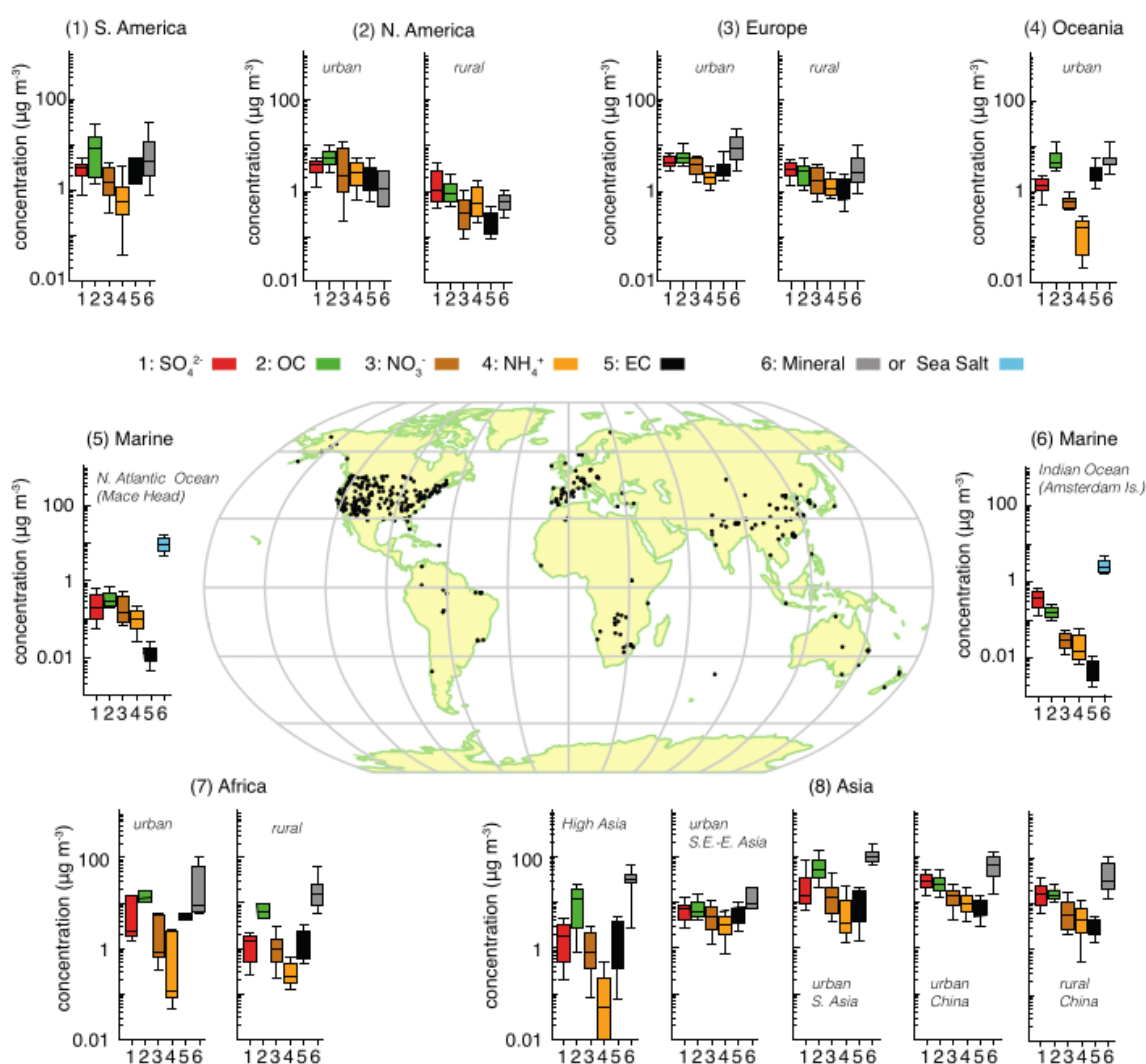


Figure I.2-3 – Composition chimique majeure de la masse des PM_{10} pour différentes typologies de sites de prélèvement. Crédit : BOUCHER et al. 2013, figure 7.13, agrégeant 113 études sur au moins une année de prélèvement, entre 1993 et 2012.



2.3 Impacts des aérosols sur l'écosystème terrestre

2.3.1 Impacts climatiques

Les aérosols sont des éléments essentiels de la machine climatique terrestre de par leur interaction avec le rayonnement solaire et donc leur impact sur le bilan radiatif de la Terre. Ils sont également essentiels de par leur interaction très forte avec la dynamique des nuages, au point que les rapports du GIEC traitent dans le même chapitre les nuages et les aérosols.

Impact radiatif

De par leur faible taille, les aérosols diffusent le rayonnement incident. Ils agissent donc comme "bouclier thermique", ré-émettant une partie du flux solaire entrant dans l'espace, conduisant ainsi à un refroidissement de l'atmosphère. Cependant, les aérosols absorbent aussi une partie du rayonnement incident, ce qui augmente l'agitation thermique et donc conduit à un réchauffement du climat. Ces deux effets antagonistes agissent de concert à différentes altitudes de l'atmosphère et dépendent de la composition chimique des aérosols. Enfin, le dépôt des aérosols et notamment du *black carbon* sur la neige ou les glaces des banquises induit un effet bien connu de rétroaction positive. Le carbone diminue l'albédo et absorbe le rayonnement normalement réémis par les surfaces blanches, augmente donc localement la température et fait fondre la glace, découvrant ainsi des surfaces plus sombres (roche ou océan) absorbant davantage de rayonnement, conduisant à un réchauffement accru, et ainsi de suite.

Impacts sur la dynamique des nuages

Les aérosols, grâce à leurs tailles et leurs ions, permettent en revanche de baisser l'énergie d'activation nécessaire à l'agrégation de la vapeur d'eau sous forme liquide en gouttelettes, puis gouttes, facilitant l'apparition des nuages. Ainsi, les aérosols agissent comme noyaux de condensation des nuages (CCN pour *cloud condensation nuclei*). Certes, les nuages empêchent les infrarouges terrestres de repartir vers l'espace, mais présentent également un albédo élevé renvoyant une grande partie du rayonnement à courte longueur d'onde du Soleil vers l'espace. L'effet observé est donc un refroidissement de l'atmosphère. Aussi, pour une même quantité d'eau, le nombre de CCN disponibles conditionne la taille des gouttelettes des nuages donc la taille de ceux-ci, leur durée de vie et probabilité de se transformer en nuage précipitant.

Impacts sur le dérèglement climatique en cours

Du fait de ces différents aspects antagonistes, très brièvement exprimés ci-dessus, l'impact total des aérosols sur le climat n'est connu qu'avec une incertitude élevée.

La contribution des aérosols à la différence du forçage radiatif entre 1750 et 2011 s'estime entre -0.77 W m^{-2} et 0.23 W m^{-2} (pour un forçage total actuel de 2.29 W m^{-2}), avec un forçage négatif pour les poussières minérales, le sulfate, nitrate et carbone organique, mais positif pour le carbone suie. Quant à leur rôle sur la dynamique des nuages, il s'estime entre -1.33 W m^{-2} et -0.06 W m^{-2} , mais présente des incertitudes plus élevées du fait de la complexité à prendre en compte ces phénomènes dans les modèles de climat. C'est actuellement le forçage radiatif le moins bien connu de la machine climatique Terrestre.



2.3.2 Impacts environnementaux

La durée de vie des aérosols dans l'atmosphère entre leur émission et leur déposition est de plusieurs jours pour la majorité d'entre eux. Dans ce délai, la circulation atmosphérique les déplace sur des distances pouvant atteindre plusieurs milliers de kilomètres. Il n'est pas rare par exemple en Europe d'avoir des épisodes de dépôts de sable provenant du désert saharien. Ce déplacement longue distance d'aérosols est même un des mécanismes clef de certains *bloom* de phytoplancton, en apportant d'importantes quantités de nutriments à la surface de l'océan (métaux et phosphate notamment). Autre exemple marquant, le nitrate, élément limitant de la croissance des plantes en prairie d'altitude, est apporté en partie par déposition de nitrate d'ammonium particulaire provenant du transport longue distance (BOURGEOIS et al. 2019).

Plus spectaculaire, les cendres volcaniques relarguées dans l'atmosphère suite à de violentes éruptions, en plus de leur impact climatique potentiel, peuvent occasionner des pluies acides du fait de la présence en quantité de sulfate dans ces cendres.

Ces phénomènes présentent à quel point les aérosols et leur composition chimique variée impactent directement de nombreux écosystèmes terrestres, et ce, qu'ils proviennent de sources anthropiques comme c'est le cas pour le nitrate, ou bien de sources naturelles.

2.4 Impacts sanitaires

L'impact sanitaire des aérosols sur la population humaine a commencé à être un sujet de recherche suite à l'industrialisation et aux épisodes de "smog" causant la mort de nombreuses personnes à Engis (Meuse, Belgique) en 1930, Donora (Pennsylvanie, USA) en 1948 ou encore le plus connu "Great smog of London", en 1952. Durant ces épisodes de pollutions, il est important de noter que la sur-mortalité due à l'exposition aiguë durant l'épisode est très importante (jusqu'à 3 fois supérieure à la normale pour le smog de Londres), mais que la surmortalité persiste dans les mois qui suivent – pendant près d'un an pour le smog de Londres – alors même que les niveaux de pollution étaient revenus à leurs états antérieurs à décembre 1952 (BELL et DAVIS 2001). Ces épisodes de pollution intenses marquent le début de la prise de conscience par la population de la problématique de la pollution de l'air et ont conduit à la première législation anglaise en matière de qualité de l'air en 1956 avec le *Clean Air Act*. Aussi, des programmes de mesures de la qualité de l'air pour différents polluants ont émergé et les actions mises en œuvre au niveau national et international ont permis en Europe une amélioration très sensible de la qualité de l'air (Figure I.2-4).

Cependant, la qualité de l'air (incluant les aérosols, mais également les composés gazeux comme les NO_x ou l'ozone) demeure actuellement la 5^e cause de mortalité dans le monde, représente un décès sur dix et est catégorisée "cancérogène certain" par le CIRC depuis 2013. En Europe, pour l'année 2013, c'est ainsi 800 000 personnes qui sont décédées des suites de maladies cardiovasculaires, cancer, pneumonie... directement attribuables à la qualité de l'air (WORLD HEALTH ORGANIZATION 2016). Récemment, LELIEVELD et al. 2020 estiment qu'en moyenne et à travers le monde, c'est 2.9 ans de vie perdue par personne qui sont imputables à la pollution de l'air, dont 1.7 ans "évitables" car provenant directement de sources anthropiques.

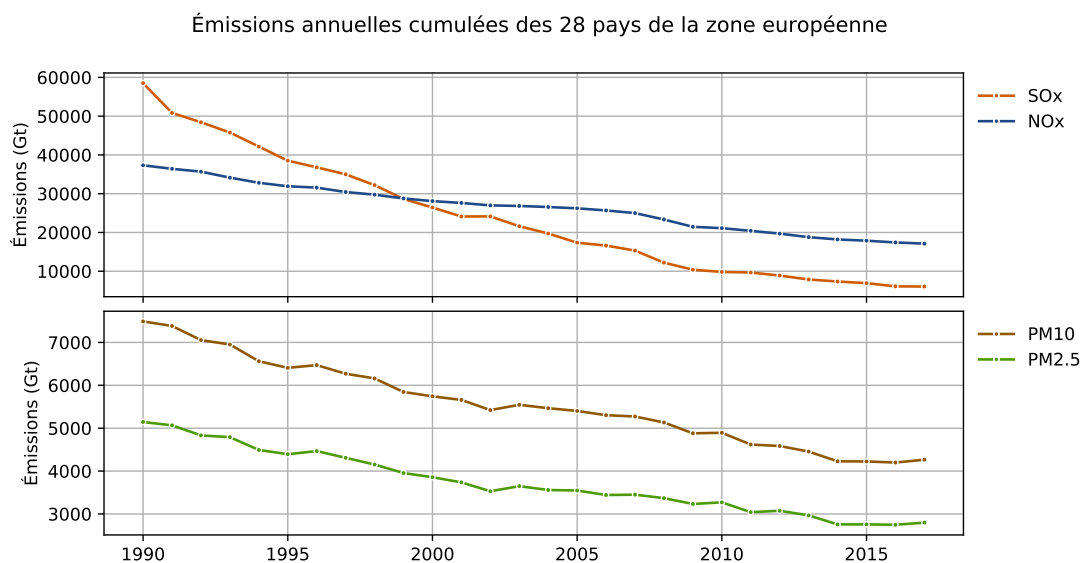


Figure I.2-4 – Évolution temporelle des émissions cumulées des 28 pays de la zone européenne depuis 1990, indiquant une prise de conscience et une diminution des émissions de différents polluants gazeux (SO_x et NO_x) et particulaires (PM₁₀ et PM_{2.5}). Données issues de *National emissions reported to the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP Convention)*, ©European Environment Agency (EEA).

En termes de bilan financier, la banque mondiale en collaboration avec l'Institute for Health Metrics and Evaluation (IHME) de l'université de Washington estimait que le coût associé aux décès prématurés de la seule année 2013 s'évaluait à plus de \$5.11 trillions de dollar dans le monde (WORLD BANK et INSTITUTE FOR HEALTH METRICS AND EVALUATION 2016).

Afin de limiter cet impact sanitaire, de nombreux pays ont défini des seuils de concentrations de différents composés (voir Tableau I.2-1 pour les PM). Seulement ces seuils sont différents d'une institution à une autre. Par exemple, entre 2015 et 2017, le seuil de concentration journalière recommandé pour les PM₁₀ par l'union européenne (50 µg m⁻³ en moyenne journalière) était dépassé pour 13 à 19 % de la population européenne, mais cette proportion augmente entre 42 et 62 % si l'on prend en compte le seuil recommandé de l'OMS de 20 µg m⁻³ en moyenne annuelle (EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY 2019a). De plus, il est à noter qu'il n'existe pas de seuil à partir duquel l'exposition aux PM est inoffensive.

3 Détermination des sources d'émission des PM

Comme nous l'avons vu, les sources d'aérosols sont très diverses. Afin d'avoir un impact sur les concentrations de polluants via des réglementations, il est primordial de retracer leur provenance. Plusieurs techniques d'analyses existent, qu'elles soient purement physiques ou géochimiques.

Table I.2-1 – Seuils de concentration de PM recommandés par différents organismes.

Organisme	Polluant	Concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Période
OMS ^a	PM _{2.5}	10	moyenne annuelle
OMS ^a	PM _{2.5}	25	moyenne sur 24 h (≤ 3 jour/an)
OMS ^a	PM ₁₀	20	moyenne annuelle
OMS ^a	PM ₁₀	50	moyenne sur 24 h (≤ 3 jour/an)
Europe/France ^{bc}	PM _{2.5}	25	moyenne annuelle
Europe/France ^{bc}	PM ₁₀	40	moyenne annuelle
Europe/France ^{bc}	PM ₁₀	50	moyenne sur 24 h (< 35 jour/an)
France ^c	PM _{2.5}	20	moyenne annuelle

^a OMS air quality guideline WORLD HEALTH ORGANIZATION 2006

^b Directive 2008/50/EC OFFICIAL JOURNAL OF THE EUROPEAN UNION 2008

^c Code de l'environnement R 221-1 LÉGIFRANCE 2007

3.1 Modèle d'attribution des sources

Afin d'estimer la contribution de chaque source de PM en un point donné, il est possible d'utiliser deux grandes familles de modèles d'attribution des sources (*source apportionment* (SA)). La première est fondée sur notre connaissance des émissions et de la météorologie et calcule les réactions physico-chimiques depuis les sources jusqu'au lieu d'étude (modèle dit de chimie-transport (*chemical transport model* CTM) alors que la deuxième s'évertue à mesurer en un point donné la chimie des PM et par traitement statistique, attribue à différentes sources ou "facteurs" leurs contributions aux concentrations observées (modèle dit récepteur (*receptor model* RM)).

3.1.1 Modèle déterministe de chimie-transport

Présentation

Les modèles déterministes s'appuient sur l'inventaire des sources d'émissions sur la région étudiée. Ces cadastres d'émissions sont regroupés en catégories *Selected Nomenclature for reporting of Air Pollutants* (SNAP) représentant chacune un secteur d'activité : Énergie, Procédés industriels, Agriculture, Déchets, Autres et enfin Naturelle. Chacune de ces catégories possédant évidemment des sous-catégories raffinant la classification (par exemple, les émissions de l'aviation civile des avions de plus de 100 m de long se retrouvent dans le SNAP 080503 (ou *Nomenclature For Reporting* (NFR) 1.3.A.c) autrement dit Énergie - Combustion - Aviation - Aviation civile de plus de 100 m) (EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY 2019b). À chacune de ces SNAP est associé un profil d'émission (O₃, SO₂, NO_x, NH₃, PM₁₀, PM_{2.5}, VOC principalement), obtenu soit par mesure directe, soit par calcul.

Vient ensuite un inventaire de ces sources d'émissions sous forme de cadastre géographique et temporel. Notamment la *Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution* (LRTAP) implémentée par l'*European Monitoring and Evaluation Program* (EMEP) sous l'égide de *United Nations Economic Commission for Europe* (UNECE) prévoit que les différentes parties prenantes à cette convention (i.e. les pays membres) présentent un rapport de leurs émissions régulièrement à l'EMEP.



Il est alors possible de construire des modèles déterministes de dispersion et de réaction des polluants, en couplant un modèle de diffusion résolvant les équations de la physique de l'atmosphère (Navier-Stoke, turbulence, rayonnement, etc) avec un modèle physico-chimique faisant évoluer les composés gazeux et particulaires, incluant leurs émissions, dépôts, interaction physico-chimique, etc. Pour n'en citer que quelques-uns : Community Multi-scale Air Quality (CMAQ)¹, Comprehensive Air Quality Model with Extensions (CAMx)², WRF-Chem³, Chimère⁴, LOTOS-EUROS⁵...

La raison de la pluralité de ces modèles provient des différentes paramétrisations possibles des équations physiques, mais également des choix conceptuels de recherche.

Estimation de la contribution des sources d'émissions par CTM

Concernant l'attribution des sources, il est possible d'utiliser deux techniques au sein des CTM :

1. Faire une première simulation incluant toutes les sources d'émissions (référence ou témoin), puis une deuxième simulation avec une source d'émission en moins. La différence reflétant l'impact de la source supprimée sur les concentrations ambiantes (technique dite de *force-brute*);
2. Garder en mémoire la provenance de chacune des espèces chimiques lors des schémas réactionnels (technique dite de *source labelling* ou *tagged species*).

Seulement, du fait des nombreux processus non linéaires, la suppression d'une source d'émission aura des répercussions beaucoup plus complexes que la simple diminution des concentrations propres à cette source (par exemple, des NO_x pourraient ne pas passer en phase particulaire du fait d'un manque d'ammoniac, ou inversement). La seconde technique a commencé à être implémentée plus récemment dans certains CTM (Z. WANG et al. 2009; WAGSTROM et al. 2008; KRANENBURG et al. 2013; BRANDT et al. 2013) et elle est détaillée dans le rapport de MIRCEA et al. 2020. Elle présente également l'avantage de pouvoir tagguer non seulement les sources des espèces chimiques, mais également leur provenance géographique, c'est-à-dire leur lieu d'émission.

Limitations

Cependant, l'utilisation des CTM présente certaines limites du fait de leur complexité. Notamment, il semble illusoire de pouvoir un jour inclure toutes les réactions chimiques possibles dans les modèles déterministes. Par exemple, les interactions aérosols/neige ou même plus simplement les interactions aérosols/nuages et la chimie aqueuse qui s'y produit ne sont pas encore complètement comprises ni bien représentées dans ces modèles.

Quand bien même ce serait le cas – car les modèles réactionnels sont de plus en plus poussés –, ces modèles déterministes reposant sur une connaissance a priori la plus complète possible, il faudrait alors avoir des inventaires d'émissions beaucoup plus complets et précis temporellement, avec aucune certitude d'un oubli potentiel d'une source non prise en compte. Ce sont par exemple, une industrie locale non-encore répertoriée, la sous-estimation de la contribution d'un écosystème, une

1. CMAQ : <https://www.epa.gov/cmaq>

2. CAMx : <http://www.camx.com/>

3. WRF-chem : <https://www2.acom.ucar.edu/wrf-chem>

4. Chimère : <https://www.lmd.polytechnique.fr/chimere/>

5. LOTOS-EUROS : <https://lotos-euros.tno.nl/>

consommation de bois de chauffage individuel non inventoriée, etc. En plus de cette connaissances de la quantité des émissions, celle de leurs distributions temporelles et spatiales s'avère également compliquée. Notamment, la répartition annuelle de la quantité de bois de chauffage totale peut s'avérer approximative selon les paramétrisations des modèles et ne pas représenter la réalité des émissions.

Aussi, la limitation physique des modèles météorologiques se retrouve dans les CTM. Il est donc compliqué d'envisager, du fait du coût de calcul et de stockage, une simulation à 10 m de résolution spatiale (ou moins), ce qui serait cependant nécessaire pour appréhender correctement des phénomènes précis. Notamment, les milieux complexes comme les vallées alpines demandent une résolution fine du fait d'une topographie très variable et des sources d'émissions localisées. BESSAGNET et al. 2020 ont montré que l'augmentation de la résolution spatiale améliore en partie les prédictions de ces modèles sur la vallée de l'Arve et Grenoble, mais un biais négatif de l'ordre de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les PM_{10} demeure. En dehors de ces travaux de recherches à fine échelle, les prévisions opérationnelles françaises de PREV'AIR (ROUIL et al. 2009) se font à résolution spatiale de l'ordre de 4 km alors que la vallée de l'Arve ne fait qu'un kilomètre de large. De fait, les prévisions ne pourront pas prendre en compte certains phénomènes très locaux.

3.1.2 Modèles récepteurs

À l'inverse des CTM, il est possible d'estimer les sources contribuant aux concentrations ambiantes en un lieu donné sans la moindre information météorologique ou simulation déterministe. Pour cela, il convient de faire des prélèvements sur le lieu d'étude, d'analyser la chimie que l'on y trouve et retrouver à l'aide d'un modèle statistique les différents profils de source et leurs contributions, ce qui peut se traduire en particulier par l'équation d'équilibre des masses

$$X = G \cdot F \tag{I.3-1}$$

où X est la matrice de dimension $n \times m$ des observations, G est la matrice des contributions de taille $n \times p$ et F la matrice des profils de taille $p \times n$, avec n le nombre d'échantillons, m le nombre de variables chimiques mesurées et p le nombre de facteurs. Un *facteur* peut être une source d'émission (combustion de biomasse par exemple), mais également regrouper des espèces chimiques provenant d'un même processus secondaire (nitrate d'ammonium par exemple). Il est courant d'exprimer X en $\mu\text{g m}^{-3}$, G en $\mu\text{g m}^{-3}$ ou concentration normalisée $[-]$ et F en concentration relative $[-]$ (i.e. $\mu\text{g } \mu\text{g}^{-1}$) ou $\mu\text{g m}^{-3}$.

Si l'on mesure X , ce qui nous intéresse ici est de connaître G ou F . Si l'on admet que l'on connaît a priori les profils d'émissions possibles, alors F est connue et l'on cherche à estimer G . Le modèle de déconvolution adapté est alors le *Chemical Mass Balance* (CMB). À l'opposé, on peut n'avoir aucune information a priori à la fois sur les contributions et les profils d'émissions. On utilisera alors le modèle de déconvolution *Positive Matrix Factorization* (PMF).

Ces 2 types de modèles statistiques sont aux deux extrêmes d'un spectre de modèles de déconvolution, depuis une information "absolue" des profils de sources à une absence totale d'information sur ces mêmes profils. Il existe cependant un continuum entre ces deux pôles (voir Figure I.3-1), et

de nombreux modèles ont été développés et améliorés depuis la première étude de SA de COLUCCI et BEGEMAN 1965 utilisant la “simple” corrélation entre le CO et le plomb et benzo(a)pyrène. Une revue détaillée et historique du fonctionnement de ces différents modèles peut être retrouvée dans les articles de HENRY 1997 ; VIANA et al. 2008 ; BELIS et al. 2013 ; HOPKE 2016.

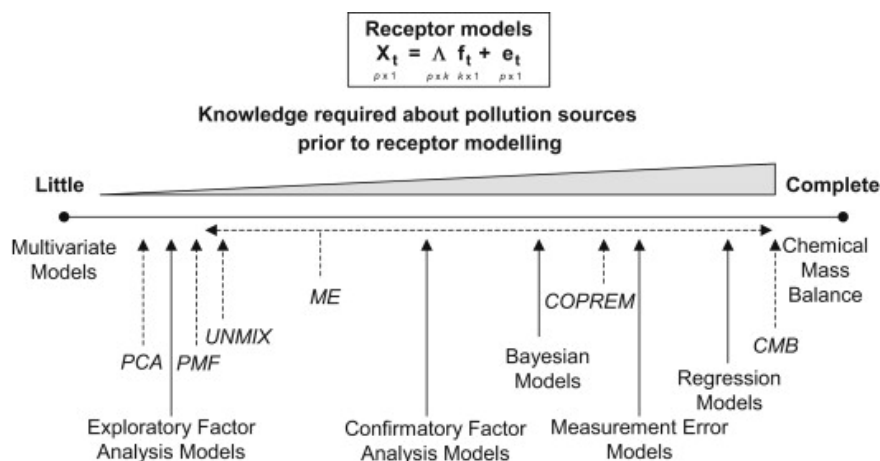


Figure I.3-1 – Connaissances a priori nécessaires pour les différents modèles de SA existant, depuis la simple analyse de facteur par ACP au modèle CMB. Crédit : VIANA et al. 2008 adaptée de SCHAUER et al. 2006

3.1.3 Chemical mass balance CMB

Le principe du CMB est de déterminer la contribution G d'un nombre de sources aux profils chimiques F prédéfinis aux concentrations ambiantes X . Il est donc nécessaire de connaître les signatures chimiques des sources utilisées.

Afin d'utiliser le modèle CMB – mais également pour d'autres buts – l'US EPA construit depuis 1988 la base de données SPECIATE (SIMON et al. 2010), répertoriant différents profils d'émission, dont la 5^e version a été publiée en 2019 (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 2019). Seulement, ces profils sont représentatifs des sources présentes aux États-Unis et sont très certainement non transposables à d'autres régions du monde. En Europe, il existe depuis 2016 une base de données similaire, SPECIEUROPE (PERNIGOTTI et al. 2016), compilant des mesures à l'émission et les résultats d'autres types d'étude permettant d'estimer la signature chimique des profils d'émission.

Cependant, des erreurs ou variabilités locales spécifiques au site récepteur sur ces profils peuvent conduire à une estimation erronée des contributions finales des différentes sources en utilisant le modèle CMB. Aussi, il est nécessaire de choisir ou d'agréger certains des plus de 3000 profils de sources différents répertoriés afin de restreindre à une valeur réaliste le nombre de sources potentielles en un lieu donné. Enfin, les processus secondaires sont mal pris en compte dans ce type de modèle. L'exemple typique concerne l'aérosol inorganique secondaire sulfaté, représenté comme un mélange de sulfate et d'ammonium. Or ce facteur secondaire est souvent associé en réalité à de la matière organique ou d'autres espèces sulfatées.

3.1.4 Positive Matrix Factor PMF

Un modèle beaucoup plus agnostique que le CMB pour résoudre l'équation de conservation de la masse a été développé par PAATERO et TAPPER 1994. Dans cette formulation, seule la matrice d'observation X est connue, et les matrices de contribution G et des profils chimiques F sont inconnues.

Formulation mathématique

Le principe de la PMF provient initialement de la recherche sur le *machine learning*, et plus particulièrement de l'analyse factorielle appliquée au problème bilinéaire $X = G \times F$. L'intérêt initial est de permettre une réduction dimensionnelle sans perte d'information. Par exemple, en informatique, une image de n par m pixels forme une matrice $n \times m$ éléments. S'il est possible de retrouver cette matrice par multiplication de 2 matrices G ($n \times p$) et F ($p \times m$), alors la quantité d'information stockée dans G et F est $n \times p + p \times m = p \times (n + m)$. Ainsi, tant que $p < \frac{n \times m}{n + m}$, alors le nombre d'éléments de $G \times F$ est toujours inférieur au nombre d'éléments de X , permettant un gain de mémoire de plus en plus important au fur et à mesure que n et m augmentent. Tout le problème réside en le fait de trouver la décomposition de X en minimisant l'erreur engendrée par cette simplification.

Aussi, on observe que la formulation $X = G \cdot F$ est similaire à celle de la conservation de la masse (Eq. I.3-1). Ce problème peut-être résolu par analyse en composante principale (ACP), seulement, le résultat obtenu présente des combinaisons linéaires (additive et soustractive) des différents composants. Cette possible négativité des composants n'a pas de sens dans beaucoup de domaines physiques, y compris en géochimie. PAATERO et TAPPER 1994 présentent donc une nouvelle méthode de déconvolution, implémentant une contrainte de non-négativité, nommée *Positive Matrix Factorization* (PMF).

La formulation est la suivante : étant donné une matrice d'observation X de taille $n \times m$, une matrice associée des incertitudes U de taille $n \times m$ et un rang p , alors

$$X = G \cdot F + E \quad (\text{I.3-2})$$

$$\forall i, k, j, G_{ik} \geq 0 \text{ et } F_{kj} \geq 0 \quad (\text{I.3-3})$$

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m E_{ij}^2 / U_{ij}^2 \quad (\text{I.3-4})$$

$$Q, F = \arg \min_{G, F} Q. \quad (\text{I.3-5})$$

Différents algorithmes de résolution du système Eq. I.3-2 ont été développés. L'implémentation initiale de PAATERO 1997 a été améliorée pour pouvoir ajouter des contraintes sur les matrices G et F , notamment grâce au solveur *multi-linear engine* (ME-2) (PAATERO 1999). En effet, il n'existe pas de solution unique au problème Eq. I.3-2, notamment, car le système est invariant par

rotation :

$$X = G \cdot F + E \quad (\text{I.3-6})$$

$$= (G \cdot T) \cdot (T^{-1} \cdot F) + E \quad (\text{I.3-7})$$

$$= G' \cdot F' + E \quad (\text{I.3-8})$$

où T est une matrice de rotation quelconque, et ainsi une infinité de solutions coexistent.

Interprétabilité du modèle PMF

L'avantage de la PMF réside en le fait que l'algorithme n'est pas fondé sur la corrélation entre variables, comme c'est le cas de l'ACP, mais bien en la formation d'un modèle additif linéaire de ce qui est observé.

We shall not be satisfied in finding some correlations, we wish to form a quantitative model of what was observed! (PAATERO et TAPPER 1994)

Il a été montré que la PMF est capable d'extraire des informations partielles cohérentes des données là où l'ACP n'est qu'une représentation holistique (LEE et SEUNG 1999). Par exemple, appliquée à la reconnaissance d'image faciale, la PMF déconvolue les visages en sous partie (bouche, sourcils, front, etc) alors que d'autres méthodes "se contentent" d'une approche globale de l'information et où seules les premières dimensions portent l'information nécessaire à la reconstruction du signal (voir figure I.3-2).

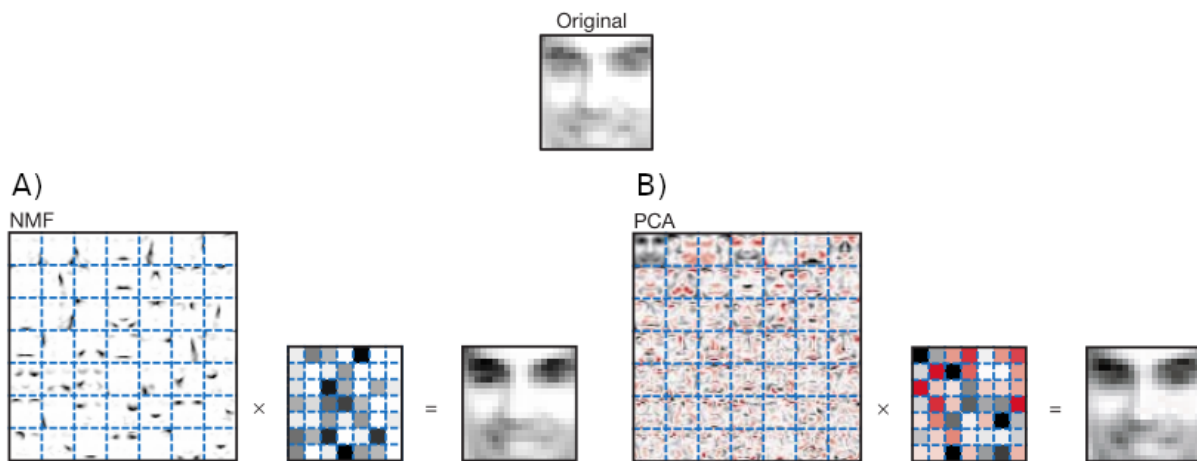


Figure I.3-2 – Analyse factorielle par PMF (ou NMF pour *non-negative matrix factorization*) et ACP d'une banque d'image de 2429 images en niveau de gris de 19 pixels par 19 pixels. Les deux techniques essaient de reproduire l'image originale en fonction de leur apprentissage. **A)** Le rang de la PMF est $p = 49$, correspondant aux 49 représentations des 19×19 images à gauche, chacune étant un facteur de la matrice F , et leurs "contributions" respectivement identifiées par le carré de 7 par 7 en niveau de gris, à droite. **B)** Analyse en composante principale, le carré de gauche représentant les 49 vecteurs propres et celui de droite les 49 valeurs propres. Les échelles de couleurs sont : rouges pour les coefficients négatifs, noirs pour les coefficients positifs. Figure adaptée de LEE et SEUNG 1999



Applicabilité en science de l'atmosphère

Dans le cas qui nous intéresse ici, cela signifie que chacun des vecteurs de la matrice F correspond à un profil chimique, en $\mu\text{g m}^{-3}$, indépendant des autres profils, et que la matrice G représente la contribution de chacun de ces profils au jour d'observation considéré, de manière cohérente avec l'équation de conservation de la masse.

Puisque la PMF ne nous donne qu'un profil chimique, certains de ces profils représentent directement une source d'émission, et d'autres correspondent à un ensemble de processus conduisant à un profil chimique stable. On ne peut donc pas appeler "source" tous les ensembles identifiés par la PMF puisque certains ne sont pas à proprement parler émis tels quels et proviennent de processus physico-chimiques ayant eu lieu après les émissions de ces composés. Le terme de **facteur** est donc utilisé pour désigner un profil chimique et sa contribution.

Le modèle PMF est maintenant très largement utilisé, et son application a été grandement favorisée par son implémentation dans le logiciel de l'EPA : EPA PMF5.0 (NORRIS et al. 2014). Si l'EPAPMF5 est massivement utilisée pour les données provenant d'analyses de filtres, l'utilisation pour des spectres de masse provenant de mesures d'AMS est facilitée par l'utilisation du logiciel SoFi (CANONACO et al. 2013). Ces deux logiciels utilisent le solveur ME-2 pour résoudre le système d'équation de la PMF.

Estimation des incertitudes

Il existe différents types d'incertitudes pour ce modèle : 1) la sensibilité aux données d'entrée (sur ou sous représentation de certains événements : impact d'un point "extrême" par exemple) et 2) l'incertitude rotationnelle (BROWN et al. 2015).

La première incertitude est évaluée à travers une méthode dite de *bootstrap* consistant à ré-échantillonner par blocs la matrice des observations X , à reconduire une simulation PMF et à faire correspondre chacun des nouveaux facteurs obtenus à ceux qui lui sont le plus proche dans la simulation initiale. On obtient ainsi une incertitude sur les profils chimiques mais également sur les contributions temporelles. Cela permet aussi d'évaluer si la solution initiale était statistiquement peu fréquente dans l'espace des possibles ou si au contraire elle correspond à minimum de la fonction coût Q relativement commun.

L'incertitude rotationnelle s'estime par méthode dite de *displacement*. La gamme des valeurs possibles de chacune des espèces chimiques de chacun des profils correspondant à une variation de la fonction coût Q inférieure à une quantité donnée (par exemple $dQ = 0.5\%$) est évaluée. Toutes ces valeurs sont alors possibles, et correspondent donc à l'incertitude rotationnelle de la solution.

Limitation de l'ambiguïté et contrainte géochimique

Cependant, il est possible de limiter l'ambiguïté rotationnelle et donc de limiter l'incertitude de la solution par l'ajout de contraintes géochimiques au modèle statistique. Cela est rendu possible par le solveur ME-2 qui permet notamment l'ajout de contraintes sur les matrices G et F , limitant de fait le nombre de rotations possibles de ces matrices. Ce faisant, l'utilisateur rajoute de la connaissance a priori au modèle qui était jusqu'alors purement statistique. C'est pourquoi dans la figure I.3-1 le ME-2 n'est pas à l'extrémité de l'axe : l'utilisateur rajoute de la connaissance sur les profils ou contributions temporelles des différents facteurs.



L'ajout de ces contraintes limite de fait les rotations possibles des matrices F et G , conduisant non-seulement à des solutions géochimiquement plus compréhensibles mais aussi à une incertitude plus faible des profils des différents facteurs.

Subjectivité de l'expérimentateur

L'utilisateur a donc 3 paramètres à choisir manuellement : les observations X , leurs incertitudes U (utilisées pour le calcul de la fonction objective Q Eq. I.3-4) et le nombre de facteurs (ou rang) p . Chacun de ces paramètres influencera la solution finale obtenue et provient de la subjectivité de l'expérimentateur : quelles espèces chimiques utiliser ? garder ou non ce jour d'observation "extrême" ? quelles incertitudes pour quelles espèces ? combien de facteurs accepter dans la solution retenue ?

Une inter-comparaison européenne de modèle récepteur utilisant une base de donnée constituée sur le site de Lens a été conduite par BELIS et al. 2020. Les 38 études des participants bénéficiaient de la même base de données. Cependant, non seulement le nombre de facteurs retrouvés varie de 5 à 12 mais les contributions temporelles, bien que globalement concordantes, varient entre les différentes études, comme le montrent les z-scores de la figure I.3-3⁶.

Cette diversité s'explique par le **choix des variables utilisées par la PMF**, reposant finalement sur la "connaissance d'expert" de l'expérimentateur. En effet, toutes les données d'entrée ne portent pas la même quantité d'information et l'ajout d'espèces traceuses de sources particulières conduira à l'obtention d'un facteur relié à ces sources. Au contraire, l'ajout trop important d'espèces n'apportant pas suffisamment d'information peut déstabiliser statistiquement le modèle et résulter en une solution statistiquement faible (peu de répétabilité, variance importante, etc) et de fait géo-chimiquement douteuse. Aussi, le **choix des contraintes** à appliquer impliquera des solutions nécessairement différentes. Là encore, ces contraintes sont issues de la connaissance a priori de l'expérimentateur et sont donc en partie subjectives.

Enfin, l'identification des facteurs est laissée à l'appréciation de l'expérimentateur. Il faut donc savoir identifier quel profil d'émission peut être responsable du facteur observé. Cette nomenclature des facteurs est elle aussi subjective et non standardisée : véhiculaire, émission routière, trafic routier, combustion diesel, etc. peuvent être différents noms donnés au même profil, par différents utilisateurs.

Pour toutes ces raisons, la comparabilité des profils issus de différentes études PMF est donc un sujet de recherche en cours, et sera abordée plus en détail dans le chapitre III.

6. Le z-score représente ici une distance entre les contributions temporelles de chacune des sources des différentes études à la moyenne de celles-ci, définie par

$$z = \frac{x - X}{\sigma} \quad (\text{I.3-9})$$

où x est une série temporelle d'un facteur, X la moyenne des séries temporelles de ce facteur issue des différentes études et σ définie comme $0.5 \times X$ (PERNIGOTTI et BELIS 2018).

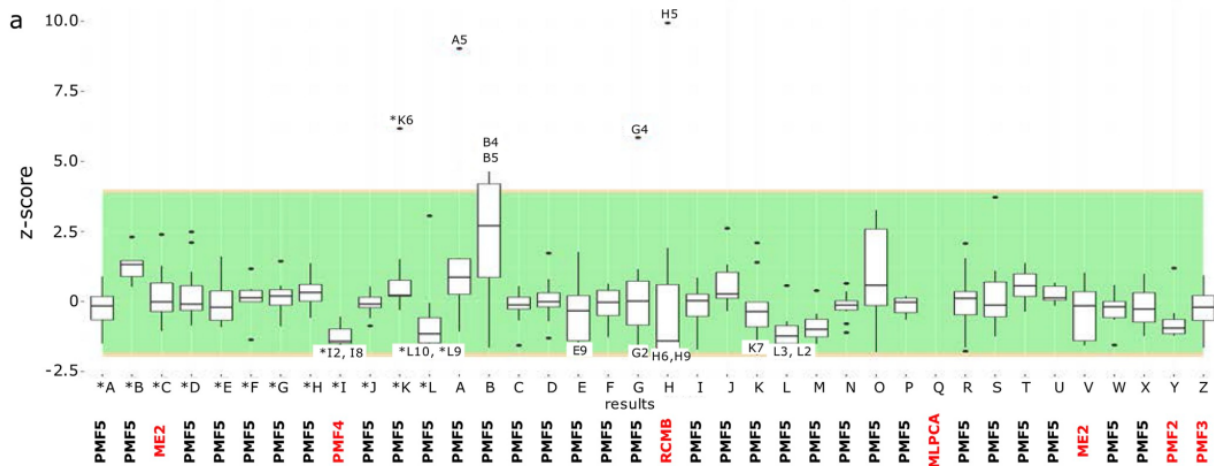


Figure 1.3-3 – Comparabilité des séries temporelles obtenues par les 38 différentes solutions sur l'étude de comparaison des modèles sources-récepteurs sur le site de Lens par rapport à la moyenne de l'ensemble des différentes études. L'axe X représente chacune des solutions des participants, et l'axe Y le z-score, mesure de la similitude des contributions temporelles. La solution commune IGE-ENERIS-EMD est la solution W. Source : BELIS et al. 2020

3.2 Atouts et limitations des différents modèles récepteurs

Les 3 types de modèles listés précédemment (CTM, CMB et PMF) ne sont pas les seuls utilisés, mais représentent néanmoins la très grande majorité des études d'attribution des sources. Leurs atouts et limitations sont repris dans le tableau 1.3-1 et nous expliquerons dans cette partie plus en avant le choix pour cette thèse du modèle PMF avec analyse chimique sur filtre.

3.2.1 La PMF : modèle théoriquement le moins biaisé par l'information a priori

Lorsque l'on s'intéresse à un site particulier, le contexte géographique peut nous donner des indications sur les sources majoritaires. Seulement, prédéfinir à l'avance les sources possibles résulte en un biais évident : on ne voit que ce que l'on s'attend à voir. L'utilisation des CTM ou du CMB ne nous permet donc pas de découvrir de nouvelles sources locales. Au mieux, le modèle échouera à reproduire les observations, ce qui indiquerait une source ou un processus manquant.

Au contraire, la PMF étant totalement agnostique aux sources ou processus réels, les facteurs déterminés reflètent les observations locales sans biais. Ainsi, l'ajout d'une espèce peut conduire à découvrir et quantifier une nouvelle source d'émission ou processus atmosphérique, jusqu'alors non prise en compte ou sous-estimée, comme nous le verrons dans le chapitre III. À noter également que la réciproque est vraie : la non-prise en compte d'une espèce chimique peut conduire à ne pas identifier un facteur important, ayant un impact direct sur la contribution des autres facteurs aux PM. Toute la difficulté réside dans le choix des "bonnes espèces" et en l'interprétation de ce modèle, fondé sur nos connaissances géochimiques.

Table I.3-1 – Forces et limitations des différents modèles d'attribution des sources

Type	Atouts	Limitations
CTM	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Grande couverture spatiale et temporelle ✓ Comparaison facilité : sources identiques partout^a ✓ Préviation à court et long terme Peu de subjectivité^b 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Nécessite des cadastres d'émissions ✗ Nécessite un modèle météo ✗ Ne voit que ce qui est donné des cadastres ✗ Variabilité temporelle des émissions peu robuste ✗ Nombre d'espèces chimiques limité
CMB	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Spécificité du site potentiellement prise en compte ✓ Grand nombre d'espèces pouvant être utilisées 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Faible représentativité spatiale et temporelle ✗ Prélèvement et analyses couteux (humain et financier) ✗ Profils des sources fixes et connus à l'avance ✗ Nécessite une base de connaissance de profils chimiques ✗ Subjectivité de l'expérimentateur
PMF	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Pas besoin de connaissance a priori des sources ✓ Spécificités du site prise en compte 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Faible représentativité spatiale et temporelle ✗ Prélèvement et analyses couteux (humain et financier) ✗ Nécessite des espèces traceuses ✗ Grand nombre d'échantillons requis ✗ Subjectivité de l'expérimentateur
PMF-AMS	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Grande caractérisation de la matière organique ✓ Possibilité de résolution temporelle très fine (mesure on-line) 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Difficultés d'interprétation ✗ Cible uniquement la matière non réfractaire ✗ Peu utile pour la réglementation
PMF-filtre	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Large gamme de famille d'espèces chimiques ✓ Directement applicable pour la réglementation ✓ D'autres analyses possibles sur les mêmes filtres (potentiel oxydant par exemple) 	

3.2.2 Analyses chimiques ou spectrométrie de masse

Comme expliqué précédemment, les PM sont composées en grande majorité de matière organique – tout du moins dans les écosystèmes européens. Devant la myriade d'espèces chimiques la constituant, la caractérisation exhaustive de cette matière organique est illusoire. Pourtant, il est possible de décrire cette matière organique de manière extrêmement précise par spectrométrie de masse (*aerosol mass spectrometer* (AMS)). On obtient alors des fragments d'espèces chimiques ionisées, caractérisés par leur ratio masse sur charge ionique (m/z ou Th).

L'avantage principal est la quasi-exhaustivité et la possibilité de résolution temporelle fine pouvant aller à un échantillon toutes les 2 minutes (MĂRMUREANU et al. 2020). Le désavantage majeur est la quantité extrêmement importante de données générées à analyser. En plus, l'identification

des fragments en facteur PMF est difficilement interprétable en termes de source d'émission. En effet, si l'on retrouve des facteurs primaires comme l'*hydrocarbon-like organic* (HOA) pouvant être relié au trafic ou le *biomass burning organic aerosol* (BBOA), certains, reflétant des processus secondaires, sont plus "abstraits" et classés selon leur degré d'oxygénation : *less-oxidized oxygenated organic aerosol* (LO-OOA) ou encore *more-oxidized oxygenated organic aerosol* (MO-OOA). Enfin, l'utilisation de PMF sur données AMS présente aussi la limitation de ne prendre en compte que la matière non réfractaire. Il est donc difficile voire impossible d'estimer la contribution des poussières crustales, présentant très peu ou pas de matière organique. De même, les émissions secondaires du trafic comme l'usure des freins ou des pneus ne peuvent pas être retrouvées par PMF-AMS.

Les méthodes de PMF-AMS sont cependant récentes et en développement très rapide et ces dernières années de nouveaux travaux tentent de combiner mesure AMS et mesures chimiques sur filtre (VLACHOU et al. 2018; VLACHOU et al. 2019). Cependant, lorsque l'on s'intéresse aux sources d'émissions dans une optique réglementaire et non de compréhension fine des processus secondaires, la PMF avec analyses chimiques sur filtre reste pour l'instant davantage adaptée que la PMF-AMS.

En effet, les analyses sur filtres permettent l'identification des types d'espèces chimiques plus larges qu'uniquement la matière organique (ions et métaux notamment). Le recul scientifique des analyses chimiques sur filtres est également appréciable pour déterminer les sources ou processus à l'œuvre.

Enfin, et plus spécifiquement à cette thèse, nous chercherons à analyser d'autres variables que la chimie (notamment le potentiel oxydant, voir section 4) sur les mêmes échantillons que les mesures de chimie. Cela exclut donc les données AMS on-line et donc la résolution temporelle fine, réduisant l'intérêt de cette méthode pour cette thèse.

3.2.3 Nécessité d'inclure des espèces traceuses dans les PMF

L'une des limitations des PMF provient de leur sensibilité aux variables d'entrées utilisées. La détermination d'un facteur sera grandement facilitée par la présence d'une espèce chimique permettant l'identification précise de ce facteur. Par exemple, un facteur "combustion de biomasse" peut être déterminé avec uniquement des espèces métalliques et la présence de potassium, mais l'ajout du lévoglucosan – produit de pyrolyse de la cellulose – permet une identification beaucoup plus claire et non équivoque de ce facteur.

L'utilisation d'*espèces traceuses* rend l'identification de facteur plus aisée, mais permet aussi la détermination de nouvelles sources qui auraient été jusque-là peu ou pas visibles. Par exemple, SRIVASTAVA et al. 2018 ont pu déterminer des facteurs peu courants grâce à l'ajout de certaines espèces organiques traceuses de différents processus : *fungus spores* (présence de près de 80% de l'arabitol et du sorbitol), *plant debris* (présence d'alcane impairs), *biogenic SOA* (présence de produits d'oxydation de l'isoprène (acide α -methylglycerique et 2-methylerythritol) et de l' α -pinène (acide hydroxyglutarique)) et *anthropogenic SOA* (présence d'acenaphthenequinone, de 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one, de 1,8-naphthalique anhydre et de DHOPA). De même, l'analyse des HULIS a permis une meilleure détermination des facteurs organiques. CHEVRIER 2016 a également utilisé des mesures de radiocarbone et la séparation en carbone *fossil fuel* et *wood burning*

provenant de mesures d'aethalomètre AE33, permettant une séparation et une évaluation des contributions des facteurs plus précises grâce à ces traceurs spécifiques.

Cependant, bien que l'on sache maintenant l'importance de l'ajout de ces espèces dans les PMF, la généralisation de l'emploi de ces traceurs est limitée par le coût analytique et l'automatisation de certaines de ces mesures. Il convient donc d'essayer de déterminer le corpus analytique permettant une caractérisation chimique optimisée à un coût raisonnable.

4 Vers une mesure unifiée de l'impact sanitaire : le potentiel oxydant

Devant la grande variété de chimie, forme, surface réactionnelle, taille, etc. des aérosols, il apparaît compliqué de résumer la toxicité de l'air que l'on respire à la simple concentration massique en aérosols. En effet, il est évident que respirer un $\mu\text{g m}^{-3}$ de sable n'aura pas le même impact sur notre santé qu'un $\mu\text{g m}^{-3}$ de mercure ou de plomb. Seulement, la mesure des concentrations massiques est l'une des plus simples à implémenter en routine et est également facilement automatisable, permettant ainsi un premier ordre de grandeur de l'exposition des populations.

Bien qu'il ne soit pas encore établi de mécanismes clairs entre les PM et leur impact sanitaire, leur capacité à induire un stress oxydant dans notre corps est une des hypothèses privilégiées, notamment par leur transport ou induction d'espèces réactives de l'oxygène (*reactive oxygen species* (ROS)) (SQUADRITO et al. 2001 ; LI et al. 2003a ; LI et al. 2003b ; GONZÁLEZ-FLECHA 2004).

La présence de ROS dans nos cellules est un phénomène naturel, produit en grande partie par catabolisme oxydatif et notamment la respiration cellulaire lors du transfert d'électron depuis le O_2 vers l'accepteur final H_2O . Lors de ce transfert, il est possible d'avoir des électrons captés par d'autres espèces chimiques, conduisant à la formation de l'anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ ou $\text{HO}^{\bullet-}$, entre autres. En temps normal, les anti-oxydants cellulaires réduisent ces oxydants avant qu'ils ne puissent avoir des effets délétères sur les chaînes protéiques ou les acides nucléiques.

Seulement, au contact de nos poumons, les PM, oxydantes, interagissent donc avec nos anti-oxydants naturels (KELLY et MUDWAY 2003), voir traversent la paroi épithéliale et entrent dans la circulation générale et les cellules internes, comme illustré figure I.4-1. Dans un premier temps, les défenses anti-oxydantes sont mobilisées, puis si l'oxydation se poursuit, on a alors une inflammation puis une cytotoxicité (BAEZA et MARANO 2007).

Afin de répondre à cette problématique de mesure de l'impact sanitaire des PM, il a été proposé par ZIELINSKI et al. 1999 et CHO et al. 2005 une nouvelle mesure, intégratrice des propriétés physico-chimiques des aérosols, sensée être plus proche des impacts sanitaires occasionnés par les PM : le *potentiel oxydant* (PO, ou *oxidative potential* (OP)). Cette nouvelle mesure tente de quantifier les espèces réactives de l'oxygène présentes ou induites par les aérosols, en utilisant la mise en contact des aérosols avec un anti-oxydant. Le suivi de la cinétique de la réaction permet ainsi d'estimer la réactivité de l'échantillon, prenant en compte non seulement sa chimie, mais aussi la taille et forme des particules à travers leurs surfaces de réaction et également les potentiels "effet cocktail" lors de la combinaison de différentes espèces chimiques.

L'avantage de cette méthode acellulaire réside en son faible coût, mais elle aussi est non-invasive et implémentable en routine en laboratoire, comparativement aux tests cellulaires nécessitant des

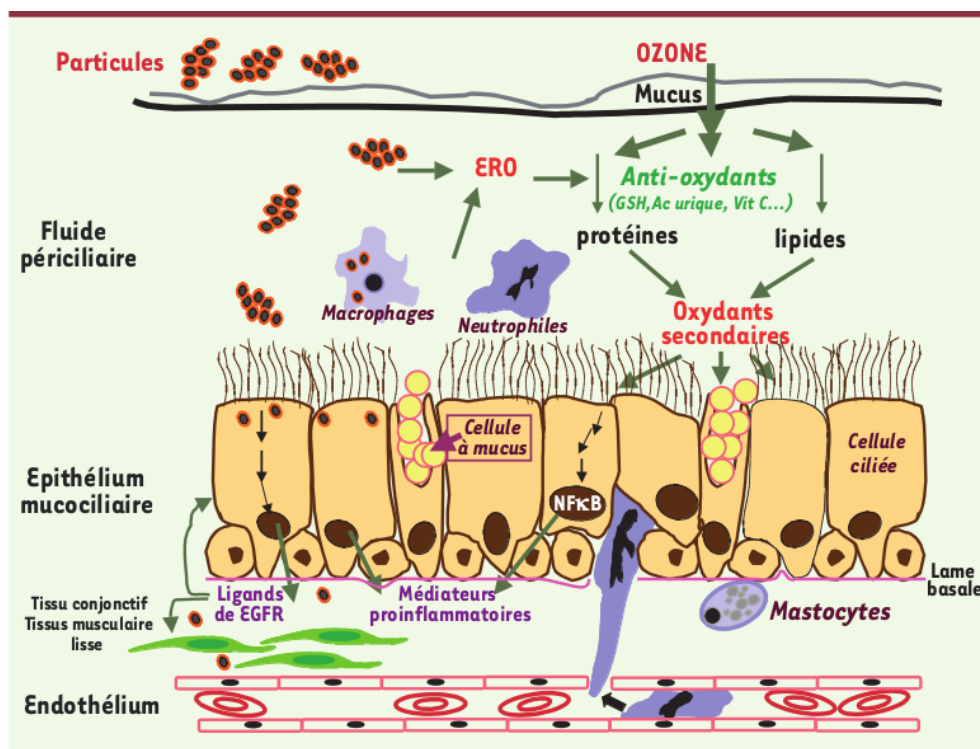


Figure I.4-1 – Mécanismes de toxicité de l'ozone et des particules atmosphériques dans les voies aériennes. Crédit : BAEZA et MARANO 2007, figure 1

prélèvements de tissu et des analyses des protéines marqueuses de l'inflammation. Elle permet également une confrontation facilitée aux autres informations dont nous disposons sur les PM provenant du même échantillon.

4.1 Méthodologie de mesure

Il n'existe pas à l'heure actuelle de méthodologie standardisée de mesure du potentiel oxydant. Plusieurs méthodes coexistent et apportent chacune une vision différente du PO.

Il faut noter également que ces méthodes n'ont pas été développées lors de ma thèse mais s'appuient sur les travaux de CALAS 2017 et que les échantillons ont été analysés par les différentes techniciennes et techniciens du plateau analytique Air-O-Sol de l'IGE.

4.1.1 Différents agents réactants

La mesure du PO se faisant par suivi cinétique de la déplétion d'un anti-oxydant lorsqu'il est mis au contact des PM, le choix de l'anti-oxydant induit des mesures de PO différentes. Au cours de cette thèse, deux mesures différentes sont utilisées conjointement : le test au dithiothreitol (DTT) et à l'acide ascorbique ou vitamine-A (AA), et sont explicités dans le chapitre suivant (section 2.3).

D'autres méthodes de mesures du PO existent, mais n'ont pas été utilisées au cours de cette thèse, à savoir :

Electron spin résonance ESR Sensé cibler particulièrement le radical HO^\bullet (SHI et al. 2003b ; SHI et al. 2003a)



Dichlorofluorescine (DCFH) Mesure de la consommation DCFH par suivi de son produit oxydé la DCF, par fluorescence (FOUCAUD et al. 2007).

Mélange d'anti-oxydant (RTLIF) Bien que la plupart du temps les différents anti-oxydants soient testés indépendamment, il est possible d'estimer un "PO moyen" par la mise en contact de différents anti-oxydants simultanément (acide ascorbique, glutathion et urée par exemple) (MUDWAY et al. 2001 ; CALAS et al. 2018 ; GAO et al. 2020)

Mesure directe de HO• Développement en cours à l'IGE dans le cadre du programme MHYRIAM financé par le LEFE-CHAT.

parmi les mesures les plus fréquemment utilisées (BATES et al. 2019).

4.1.2 Un "meilleur" test que les autres ?

Les différents tests de PO ne sont pas sensibles aux mêmes espèces chimiques ni même aux mêmes conditions physico-chimiques. En effet, l'étude de KÜNZLI et al. 2006 sur 20 sites européens présente des corrélations différentes entre le PO mesuré par ESR, AA ou GSH au regard de la masse des PM et les métaux les constituant. Ce résultat a été retrouvé depuis dans de nombreuses études, ainsi que pour le test au DTT et DCFH également. Par conséquent, cela montre que différents constituants des PM agissent différemment à travers des mécanismes oxydatifs divers, capturés par certains tests et non par d'autres. Il est donc probable que certaines affections sanitaires soient reliées à un test donné, et d'autres affections à un autre test. En l'absence de travaux plus approfondis en toxicologie et épidémiologie, il n'est donc pas possible en l'état actuel des connaissances de trancher pour "le meilleur test de PO".

Par conséquent, les travaux de cette thèse s'emploient à étudier conjointement le PO mesuré par DTT et par acide ascorbique.

4.2 Attribution du PO aux sources d'émissions des PM

Les mesures de PO étant fastidieuses, il a fallu attendre la mise en place de techniques de semi-automatisation pour obtenir des séries temporelles de mesure de "longue durée". Les récents travaux de FANG et al. 2015, parallèlement aux travaux de CALAS 2017, ont permis ce pas technique, permettant l'analyse accrue de prélèvements et les premières séries annuelles de mesure des PO, conjointement avec l'analyse de la chimie des filtres prélevés.

4.2.1 Mesure directe du PO des espèces chimiques

La famille des quinones est suspectée d'avoir un rôle majeur dans le stress oxydatif. La mesure du PO de solutions de différentes quinones montre en effet leurs fortes réactivités vis-à-vis des différents tests de PO (AYRES et al. 2008 ; CHARRIER et ANASTASIO 2012 ; JIANG et al. 2016 ; CALAS et al. 2017 ; S. WANG et al. 2018). Certains métaux, et notamment le cuivre ou le manganèse, présentent aussi un potentiel oxydant important (CHARRIER et ANASTASIO 2012 ; CHARRIER et al. 2016). Cependant, tous les métaux ne réagissent pas de façon similaire et d'autres comme le fer, le zinc ou le chrome ne présentent pas de réactivité particulière au test du DTT.

Il faut noter également que la consommation d'antioxydant de ces différents composés n'augmente pas systématiquement linéairement avec la masse (AYRES et al. 2008; CHARRIER et ANASTASIO 2012; CALAS et al. 2017). De plus, des effets synergiques sont observés (CHARRIER et ANASTASIO 2012; CHARRIER et al. 2014; XIONG et al. 2017; SAMAKÉ et al. 2017) où le mélange de deux composés n'est pas nécessairement la somme de l'action des composés pris individuellement.

Cependant, il n'est pas possible de mesurer l'ensemble des espèces chimiques constituant les PM. Devant cette foulditude, il paraît donc illusoire de pouvoir attribuer un PO intrinsèque à chacune des espèces chimiques.

4.2.2 Corrélation PO – chimie

Afin d'estimer la provenance du PO des particules, les liens entre la chimie PM et les résultats de PO se sont dans un premier temps focalisés sur la simple corrélation univariée. Conformément aux mesures directes, le cuivre présente une forte corrélation avec le PO^{DTT} et PO^{AA} , de même que le carbone organique et les HULIS (VERMA et al. 2015; BATES et al. 2019). Seulement, il est aussi mis en évidence une forte corrélation entre le PO^{DTT} et le NO_3^- , pourtant inerte en termes d'oxydo-réduction.

En effet, une corrélation n'implique pas une causalité. Cette corrélation ne résulte donc que d'une co-corrélation entre le NO_3^- d'autres espèces qui, elles, sont, rédox-actives.

L'étude de la corrélation simple permet donc une première estimation des déterminants du PO, mais se révèle largement insuffisante.

4.2.3 Sources de PM et de PO

Il est aussi possible de chercher à attribuer un PO non pas à une espèce chimique mais à une source d'émission spécifique. Cette vision par source présente également l'avantage de pouvoir se traduire plus simplement en terme de réglementation de la qualité de l'air et permet potentiellement une action politique plus rapide que s'il s'agissait de cibler une espèce chimique particulière.

Mesures directes à l'émission

La méthode la plus intuitive de mesure du PO des sources de PM est de faire les analyses directement à l'émission. Les sources les plus échantillonnées sont différentes émissions liées aux trafic routier (BISWAS et al. 2009; PARK et al. 2018) ou à l'industrie (JOO et al. 2018), ainsi que la combustion de biomasse (JIANG et al. 2016; PARK et al. 2018) (voir notamment la revue de BATES et al. 2019). Certaines autres mesures peuvent être effectuées également en chambre de simulation : SOA, spray marin, etc. (PARK et al. 2018).

Les sources d'émissions liés aux émissions primaires du trafic semblent avoir un PO_m^{DTT} intrinsèque (i.e. par microgramme de PM) du même ordre de grandeur que les émissions de combustion de biomasse. En revanche, les OAS d'origines biogéniques présentent un PO_m^{DTT} plus faible et une variabilité importante.

Il semblerait quand meme tres intéressant de mesurer le PO sur des filtres collectés directement lors de l'émission pour de nombreux types de sources car c'est en définitive le type de mesure le



plus fiable (mais sans prise en compte de phénomènes secondaires). De plus, de nombreux secteurs d'émissions doivent déjà présenter des prélèvements avec une caractérisation chimique (banc d'essai, industrie, etc). Il est également probable que de nombreux programmes passés de caractérisation des émissions permettraient de rassembler le matériel nécessaire à ces mesures de PO, qui ne demandent pas de grandes surfaces de filtre par rapport aux surfaces prélevées.

Seulement, bien que renseignant sur la potentiel toxicité des sources, ces mesures à l'émissions ne permette pas directement de quantifier l'exposition des populations, qui doit également prendre en compte la contribution de chacune des sources aux PM ambiantes.

Études sur sites et en air ambiant

Les premières études de ce type sont celles de VERMA et al. 2014 ; BATES et al. 2015 ; FANG et al. 2016, et utilisent 2 approches différentes :

1. Incorporation des POs comme variables d'entrée d'une étude PMF au même titre qu'une autre espèce chimique ;
2. Analyse de sources via le CMB (sans PO), puis régression linéaire entre les sources de PM ainsi déduites et le PO.

Bien que, de façon inhérente aux différences entre PMF et CMB, les sources retrouvées ne sont pas exactement les mêmes, les auteurs montrent que la combustion de biomasse est la source principale de PO_V^{DTT} , suivie de près par le trafic routier (ensemble des émissions véhiculaires et de la remise en suspension de poussière de route), puis le sulfate d'ammonium et enfin un facteur de composés organiques secondaires solubles. Concernant le PO_V^{AA} , FANG et al. 2016 (voir figure I.4-2) estiment à autour de 45 % la contribution des émissions véhiculaires et à environ 50 % la contribution de facteurs secondaires (organique et inorganique).

Lors du commencement de ma thèse, seules ces études étaient, à ma connaissance, disponibles dans la littérature concernant l'attribution des sources de PM aux potentiels oxydants. Depuis, de nouvelles études ont été publiées, et seront discutées dans le chapitre IV.

5 Objectifs de cette thèse

5.1 Problématique générale

Ma thèse s'inscrit donc dans cette double problématique de l'identification et de la quantification des contributions massiques des différentes sources d'émission de PM en air extérieur, mais aussi de leurs contributions au nouvel indicateur qu'est le potentiel oxydant.

Premièrement, il s'agit d'améliorer l'outil de déconvolution des sources de PM *Positive Matrix Factorization*. Cette amélioration ne concernent pas de nouveaux développements mathématiques de résolution de l'équation de conservation des masses, mais l'élaboration d'une expertise dans les différentes paramétrisations de ce modèle, dans son entraînement et dans la critique de ses résultats. Notamment, la question de la prise en compte ou non des sources majoritaires de PM dans les solutions PMF se posera dans le chapitre III, à travers l'implémentation de nouveaux traceurs chimiques ou isotopiques. Également, les incertitudes des solutions PMF ne sont que

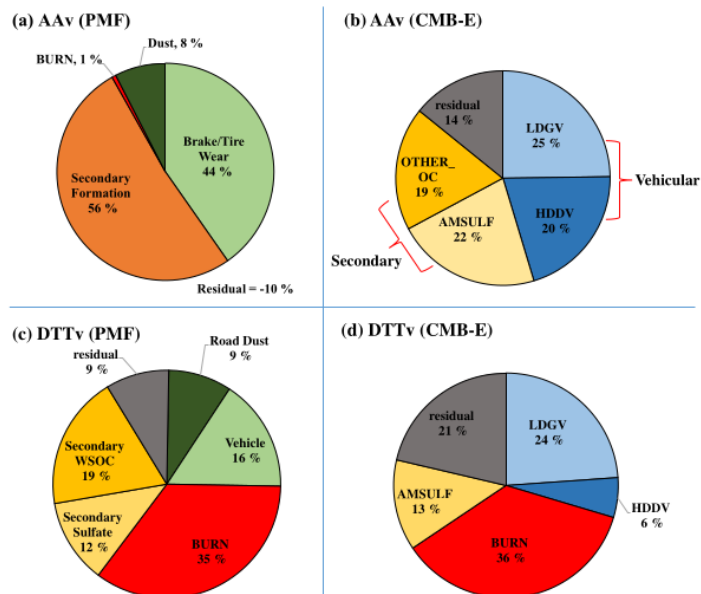


Figure 4. Contribution of various factors resolved by PMF (a, c), and CMB-E (b, d), to the water-soluble AA (a, b) and DTT (c, d) activities measured during 2012–2013. BURN – biomass burning; AMSULF – ammonium sulfate; HDDV – heavy-duty diesel vehicles; LDGV – light-duty gasoline vehicles; OTHER_OC – other organic carbon which secondary organic aerosols from biogenic emissions, and possible additional contributions from other VOC sources.

Figure I.4-2 – Contribution des sources de PM aux PO_v^{AA} et PO_v^{DTT} par l'étude de FANG et al. 2016 portant sur un ensemble de 238 échantillons sur 3 sites distincts à Atlanta, US, pendant l'année 2012-2013.

rarement explicitées alors mêmes que c'est une question centrale qui intéresse d'autant plus les décideurs publics. Mes travaux s'appliqueront donc à systématiquement quantifier les incertitudes des contributions des sources de PM_{10} aux espèces mesurées. Aussi, afin de pouvoir généraliser à large échelle spatiale des résultats issus d'études PMF sur différents sites, une méthodologie harmonisée doit être employée (mêmes espèces chimiques, mêmes contraintes...), mais la similitude géochimique des différents facteurs doit également être objectivée.

Enfin, l'estimation des sources majoritaires du potentiel oxydant des PM se doit d'être quantifiée, aussi bien en termes de $PO_m - PO$ par microgramme, reflétant la toxicité de la source – que de $PO_v - PO$ par mètre cube d'air, reflétant l'exposition à cette source. Aussi, les différences de contributions des sources entre concentration massique et potentiel oxydant, qui ont commencé à être mises en évidence par les études antérieures, manquent de généralisation spatiale, les études précédentes ne couvrant que peu de sites de prélèvements différents et présentant une étendue temporelle limitée.



5.2 Questionnement et plan de la thèse

Ainsi, mes recherches tenteront de répondre aux questions suivantes :

- Comment obtenir des contributions et profils de sources reflétant au mieux les processus d'émissions et de transformation dans l'atmosphère ? (Chapitre III)
- Est-il possible de diminuer la subjectivité de l'expérimentateur dans ces études d'attribution des sources ? (Chapitre III)
- Comment comparer efficacement 2 profils attribués à la même source, à différents sites de prélèvement et différentes années de mesure ? (Chapitre III)
- Comment remonter à la contribution des sources de PO une fois les sources d'émissions de PM identifiées ? (Chapitre IV)
- Les sources contribuant au potentiel oxydant sont-elles les mêmes que celles contribuant à la masse des PM ? (Chapitre IV)
- Est-ce que les valeurs PO des sources des PM sont les mêmes à large échelle spatiale ou sont-elles dépendantes du lieu considéré ? (Chapitre IV)
- Est-il possible, à terme, d'obtenir une prévision du PO intégrée à la prévision de la qualité de l'air, complémentairement à la concentration massique ? (Chapitre IV et V)

Ces différentes questions seront abordées entre autres avec la présentation des résultats de recherches déjà publiés dans 7 articles scientifiques auxquels j'ai contribué (dont 2 en premier auteur) ainsi qu'avec des travaux en cours de publication (6, dont 2 en premier auteur). La liste complète de ces travaux est fournie en [Annexe VII](#) et s'appuie sur un grand nombre de programmes de recherche (voir [Annexe VI](#)) et des travaux que j'ai encadré (voir [Annexe VII](#)). Les articles en premier auteur sont reproduits in extenso.



5 Références du chapitre

- ALLARD, Julie (2018). *Qualité de l'air Dans La Vallée de l'Arve : Météorologie Locale et Mesures Des Réductions Des Émissions Liées Au Chauffage Au Bois*.
- AYRES, Jon G., Paul BORM, Flemming R. CASSEE, Vincent CASTRANOVA, Ken DONALDSON, Andy GHIO, Roy M. HARRISON, Robert HIDER, Frank KELLY, Ingeborg M. KOOTER, Francelyne MARANO, Robert L. MAYNARD, Ian MUDWAY, Andre NEL, Constantinos SIOUTAS, Steve SMITH, Armelle BAEZA-SQUIBAN, Art CHO, Sean DUGGAN et John FROINES (jan. 2008). Evaluating the Toxicity of Airborne Particulate Matter and Nanoparticles by Measuring Oxidative Stress Potential—A Workshop Report and Consensus Statement. In : *Inhalation Toxicology*, 20.1, p. 75-99. ISSN : 0895-8378, 1091-7691. DOI : [10.1080/08958370701665517](https://doi.org/10.1080/08958370701665517). URL : <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/08958370701665517> (visité le 30/03/2017).
- BAEZA, Armelle et Francelyne MARANO (1^{er} mai 2007). Pollution atmosphérique et maladies respiratoires - Un rôle central pour le stress oxydant. In : *médecine/sciences*, 23.5, p. 497-501. ISSN : 0767-0974, 1958-5381. DOI : [10.1051/medsci/2007235497](https://doi.org/10.1051/medsci/2007235497). URL : <https://www.medecinesciences.org/articles/medsci/abs/2007/07/medsci2007235p497/medsci2007235p497.html> (visité le 28/08/2018).
- BATES, Josephine T., Ting FANG, Vishal VERMA, Linghan ZENG, Rodney J. WEBER, Paige E. TOLBERT, Joseph Y. ABRAMS, Stefanie E. SARNAT, Mitchel KLEIN, James A. MULHOLLAND et Armistead G. RUSSELL (16 avr. 2019). Review of Acellular Assays of Ambient Particulate Matter Oxidative Potential : Methods and Relationships with Composition, Sources, and Health Effects. In : *Environmental Science & Technology*, 53.8, p. 4003-4019. ISSN : 0013-936X. DOI : [10.1021/acs.est.8b03430](https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03430). URL : <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03430> (visité le 09/07/2019).
- BATES, Josephine T., Rodney J. WEBER, Joseph ABRAMS, Vishal VERMA, Ting FANG, Mitchel KLEIN, Matthew J. STRICKLAND, Stefanie Ebel SARNAT, Howard H. CHANG, James A. MULHOLLAND, Paige E. TOLBERT et Armistead G. RUSSELL (17 nov. 2015). Reactive Oxygen Species Generation Linked to Sources of Atmospheric Particulate Matter and Cardiorespiratory Effects. In : *Environmental Science & Technology*, 49.22, p. 13605-13612. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : [10.1021/acs.est.5b02967](https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02967). URL : <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.5b02967> (visité le 14/12/2016).
- BELIS, Claudio A., Federico KARAGULIAN, B.R. LARSEN et Philip K HOPKE (avr. 2013). Critical Review and Meta-Analysis of Ambient Particulate Matter Source Apportionment Using Receptor Models in Europe. In : *Atmospheric Environment*, 69, p. 94-108. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2012.11.009](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.009). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231012010540> (visité le 09/05/2017).
- BELIS, Claudio A., Denise PERNIGOTTI, Guido PIROVANO, Olivier FAVEZ, Jean-Luc JAFFREZO, J. KUENEN, H. DENIER VAN DER GON, M. REIZER, V. RIFFAULT, L. Y. ALLEMAN, M. ALMEIDA, F. AMATO, A. ANGYAL, G. ARGYROPOULOS, S. BANDE, I. BESLIC, J. -L. BESOMBES, M. C. BOVE, P. BROTTTO, G. CALORI, D. CESARI, C. COLOMBI, D. CONTINI, G. DE GENNARO, A. DI GILIO, E. DIAPOULI, I. EL HADDAD, H. ELBERN, K. ELEF-THERIADIS, J. FERREIRA, M. Garcia VIVANCO, S. GILARDONI, B. GOLLY, S. HELLEBUST, P. K. HOPKE, Y. IZADMANESH, H. JORQUERA, K. KRAJSEK, R. KRANENBURG, P. LAZZERI, F. LENARTZ, F. LUCARELLI, K. MACIEJEWSKA, A. MANDERS, M. MANOUSAKAS, M. MASIOL, M. MIRCEA, D. MOOIBROEK, S. NAVA, D. OLIVEIRA, M. PAGLIONE, M. PANDOLFI, M. PERRONE, E. PETRALIA, A. PIETRODANGELO, S. PILLON, P. POKORNA, P. PRATI, D. SALAMEH, C. SAMARA, L. SAMEK, D. SARAGA, S. SAUVAGE, M. SCHAAP, F. SCOTTO, K. SEGA, G. SIOUR, R. TAULER, G. VALLI, R. VECCHI, E. VENTURINI, M. VESTENIUS, A. WAKED et E. YUBERO (1^{er} jan. 2020). Evaluation of Receptor and Chemical Transport Models for PM10 Source Apportionment. In : *Atmospheric Environment : X*, 5, p. 100053. ISSN : 2590-1621. DOI : [10.1016/j.aeaoa.2019.100053](https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2019.100053). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590162119300565> (visité le 10/02/2020).
- BELL, M. L. et D. L. DAVIS (juin 2001). Reassessment of the Lethal London Fog of 1952 : Novel Indicators of Acute and Chronic Consequences of Acute Exposure to Air Pollution. In : *Environmental Health Perspectives*, 109 Suppl 3, p. 389-394. ISSN : 0091-6765. DOI : [10.1289/ehp.01109s3389](https://doi.org/10.1289/ehp.01109s3389). pmid : 11427388.
- BESSAGNET, Bertrand, Laurent MENUT, Rémy LAPERE, Florian COUVIDAT, Jean-Luc JAFFREZO, Sylvain MAILLER, Olivier FAVEZ, Romain PENNEL et Guillaume SIOUR (juin 2020). High Resolution Chemistry Transport Modeling with the On-Line CHIMERE-WRF Model over the French Alps—Analysis of a Feedback of Surface Particulate Matter Concentrations on Mountain Meteorology. In : *Atmosphere*, 11.6 (6), p. 565. DOI : [10.3390/atmos11060565](https://doi.org/10.3390/atmos11060565). URL : <https://www.mdpi.com/2073-4433/11/6/565> (visité le 09/06/2020).

-
- BISWAS, Subhasis, Vishal VERMA, James J. SCHAUER, Flemming R. CASSEE, Arthur K. CHO et Constantinos SIOUTAS (15 mai 2009). Oxidative Potential of Semi-Volatile and Non Volatile Particulate Matter (PM) from Heavy-Duty Vehicles Retrofitted with Emission Control Technologies. In : *Environmental Science & Technology*, 43.10, p. 3905-3912. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : [10.1021/es9000592](https://doi.org/10.1021/es9000592). URL : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es9000592> (visité le 06/11/2017).
- BOUCHER, Olivier, David RANDALL, Paulo ARTAXO, Christopher BRETHERTON, Graham FEINGOLD, Piers FORSTER, V.-M. KERMINEN, Yutaka KONDO, Hong LIAO, Ulrike LOHMANN et al. (2013). « Clouds and Aerosols ». In : *Climate Change 2013 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, p. 571-657. URL : http://pubman.mpdl.mpg.de/pubman/item/escidoc:2007900/component/escidoc:2007949/WG1AR5_Ch07SM_FINAL.pdf (visité le 31/05/2017).
- BOURGEOIS, Ilann, Jean-Christophe CLÉMENT, Nicolas CAILLON et Joël SAVARINO (2019). Foliar Uptake of Atmospheric Nitrate by Two Dominant Subalpine Plants : Insights from in Situ Triple-Isotope Analysis. In : *New Phytologist*, 223.4, p. 1784-1794. ISSN : 1469-8137. DOI : [10.1111/nph.15761](https://doi.org/10.1111/nph.15761). URL : <https://nph.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/nph.15761> (visité le 06/08/2020).
- BRANDT, J., J. D. SILVER, J. H. CHRISTENSEN, M. S. ANDERSEN, J. H. BØNLØKKE, T. SIGSGAARD, C. GEELS, A. GROSS, A. B. HANSEN, K. M. HANSEN, G. B. HEDEGAARD, E. KAAS et L. M. FROHN (12 août 2013). Contribution from the Ten Major Emission Sectors in Europe and Denmark to the Health-Cost Externalities of Air Pollution Using the EVA Model System – an Integrated Modelling Approach. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13.15, p. 7725-7746. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-13-7725-2013](https://doi.org/10.5194/acp-13-7725-2013). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/13/7725/2013/> (visité le 11/02/2020).
- BROWN, Steven G., Shelly EBERLY, Pentti PAATERO et Gary A. NORRIS (juin 2015). Methods for Estimating Uncertainty in PMF Solutions : Examples with Ambient Air and Water Quality Data and Guidance on Reporting PMF Results. In : *Science of The Total Environment*, 518-519, p. 626-635. ISSN : 00489697. DOI : [10.1016/j.scitotenv.2015.01.022](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.022). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004896971500025X> (visité le 07/12/2018).
- CALAS, Aude (2017). *Pollution atmosphérique particulaire : développement de méthodologies non-invasives et acellulaires pour l'évaluation de l'impact sanitaire*. PhD Thesis. Grenoble, France : Université Grenoble Alpes. 212 p.
- CALAS, Aude, Gaëlle UZU, Frank J. KELLY, Stephan HOUDIER, Jean M. F. MARTINS, Fabrice THOMAS, Florian MOLTON, Aurélie CHARRON, Christina DUNSTER, Ana OLIETE, Véronique JACOB, Jean-Luc BESOMBES, Florie CHEVRIER et Jean-Luc JAFFREZO (5 juin 2018). Comparison between Five Acellular Oxidative Potential Measurement Assays Performed with Detailed Chemistry on PM₁₀ Samples from the City of Chamonix (France). In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18.11, p. 7863-7875. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-18-7863-2018](https://doi.org/10.5194/acp-18-7863-2018). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/18/7863/2018/> (visité le 07/06/2018).
- CALAS, Aude, Gaëlle UZU, Jean M. F. MARTINS, Didier VOISIN, Lorenzo SPADINI, Thomas LACROIX et Jean-Luc JAFFREZO (déc. 2017). The Importance of Simulated Lung Fluid (SLF) Extractions for a More Relevant Evaluation of the Oxidative Potential of Particulate Matter. In : *Scientific Reports*, 7.1, p. 11617. ISSN : 2045-2322. DOI : [10.1038/s41598-017-11979-3](https://doi.org/10.1038/s41598-017-11979-3). URL : <http://www.nature.com/articles/s41598-017-11979-3> (visité le 03/02/2020).
- CANONACO, F., M. CRIPPA, J. G. SLOWIK, U. BALTENSPERGER et A. S. H. PRÉVÔT (23 déc. 2013). SoFi, an IGOR-Based Interface for the Efficient Use of the Generalized Multilinear Engine (ME-2) for the Source Apportionment : ME-2 Application to Aerosol Mass Spectrometer Data. In : *Atmospheric Measurement Techniques*, 6.12, p. 3649-3661. ISSN : 1867-8548. DOI : [10.5194/amt-6-3649-2013](https://doi.org/10.5194/amt-6-3649-2013). URL : <https://www.atmos-meas-tech.net/6/3649/2013/> (visité le 15/05/2020).
- CHARRIER, Jessica G. et Cort ANASTASIO (3 mai 2012). On Dithiothreitol (DTT) as a Measure of Oxidative Potential for Ambient Particles : Evidence for the Importance of Soluble Transition Metals. In : *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 12.5, p. 11317-11350. ISSN : 1680-7375. DOI : [10.5194/acpd-12-11317-2012](https://doi.org/10.5194/acpd-12-11317-2012). URL : <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/12/11317/2012/> (visité le 30/03/2017).
- CHARRIER, Jessica G., Alexander S. MCFALL, Nicole K. RICHARDS-HENDERSON et Cort ANASTASIO (17 juin 2014). Hydrogen Peroxide Formation in a Surrogate Lung Fluid by Transition Metals and Quinones Present in Particulate Matter. In : *Environmental Science & Technology*, 48.12, p. 7010-7017. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : [10.1021/es501011w](https://doi.org/10.1021/es501011w). URL : <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/es501011w> (visité le 04/08/2019).

-
- CHARRIER, Jessica G., Alexander S. MCFALL, Kennedy K-T. VU, James BAROI, Catalina OLEA, Alam HASSON et Cort ANASTASIO (nov. 2016). A Bias in the “Mass-Normalized” DTT Response – An Effect of Non-Linear Concentration-Response Curves for Copper and Manganese. In : *Atmospheric Environment*, 144, p. 325-334. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2016.08.071](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.071). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231016306707> (visité le 03/04/2018).
- CHEVRIER, Florie (2016). *Chauffage au bois et qualité de l'air en Vallée de l'Arve : définition d'un système de surveillance et impact d'une politique de rénovation du parc des appareils anciens*. Grenoble : Université Grenoble Alpes. 218 p. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01527559> (visité le 28/06/2018).
- CHO, Arthur K., Constantinos SIOUTAS, Antonio H. MIGUEL, Yoshito KUMAGAI, Debra A. SCHMITZ, Manisha SINGH, Arantza EIGUREN-FERNANDEZ et John R. FROINES (sept. 2005). Redox Activity of Airborne Particulate Matter at Different Sites in the Los Angeles Basin. In : *Environmental Research*, 99.1, p. 40-47. ISSN : 00139351. DOI : [10.1016/j.envres.2005.01.003](https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.01.003). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935105000058> (visité le 06/11/2017).
- COLUCCI, Joseph M. et Charles R. BEGEMAN (mar. 1965). The Automotive Contribution to Air-Borne Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Detroit : Informative Report No. 6. In : *Journal of the Air Pollution Control Association*, 15.3, p. 113-122. ISSN : 0002-2470. DOI : [10.1080/00022470.1965.10468342](https://doi.org/10.1080/00022470.1965.10468342). URL : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00022470.1965.10468342> (visité le 06/05/2020).
- EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY (2019a). *Air Quality in Europe : 2019 Report*. ISBN : 978-92-9480-088-6. URL : https://op.europa.eu/publication/manifestation_identifieur/PUB_THAL19012ENN (visité le 28/04/2020).
- (2019b). *EMEP/EEA Air Pollutant Emission Inventory Guidebook 2019 : Technical Guidance to Prepare National Emission Inventories*. ISBN : 978-92-9480-098-5. URL : https://op.europa.eu/publication/manifestation_identifieur/PUB_THAL19015ENN (visité le 06/05/2020).
- FANG, Ting, Vishal VERMA, Josephine T. BATES, Joseph ABRAMS, Mitchel KLEIN, Matthew J. STRICKLAND, Stefanie E. SARNAT, Howard H. CHANG, James A. MULHOLLAND, Paige E. TOLBERT, Armistead G. RUSSELL et Rodney J. WEBER (23 mar. 2016). Oxidative Potential of Ambient Water-Soluble PM_{2.5} in the Southeastern United States : Contrasts in Sources and Health Associations between Ascorbic Acid (AA) and Dithiothreitol (DTT) Assays. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16.6, p. 3865-3879. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-16-3865-2016](https://doi.org/10.5194/acp-16-3865-2016). URL : <http://www.atmos-chem-phys.net/16/3865/2016/> (visité le 29/05/2017).
- FANG, Ting, Vishal VERMA, Hongyu GUO, L. E. KING, E. S. EDGERTON et Rodney J. WEBER (29 jan. 2015). A Semi-Automated System for Quantifying the Oxidative Potential of Ambient Particles in Aqueous Extracts Using the Dithiothreitol (DTT) Assay : Results from the Southeastern Center for Air Pollution and Epidemiology (SCAPE). In : *Atmospheric Measurement Techniques*, 8.1, p. 471-482. ISSN : 1867-8548. DOI : [10.5194/amt-8-471-2015](https://doi.org/10.5194/amt-8-471-2015). URL : <http://www.atmos-meas-tech.net/8/471/2015/> (visité le 23/10/2017).
- FOUCAUD, L, M WILSON, D BROWN et V STONE (1^{er} nov. 2007). Measurement of Reactive Species Production by Nanoparticles Prepared in Biologically Relevant Media. In : *Toxicology Letters*, 174.1-3, p. 1-9. ISSN : 03784274. DOI : [10.1016/j.toxlet.2007.08.001](https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2007.08.001). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378427407008296> (visité le 03/02/2020).
- GAO, Dong, Krystal J. GODRI POLLITT, James A. MULHOLLAND, Armistead G. RUSSELL et Rodney J. WEBER (4 mai 2020). Characterization and Comparison of PM_{2.5} Oxidative Potential Assessed by Two Acellular Assays. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20.9, p. 5197-5210. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-20-5197-2020](https://doi.org/10.5194/acp-20-5197-2020). URL : <https://acp.copernicus.org/articles/20/5197/2020/> (visité le 16/08/2020).
- GONZÁLEZ-FLECHA, Beatriz (1^{er} fév. 2004). Oxidant Mechanisms in Response to Ambient Air Particles. In : *Molecular Aspects of Medicine*, Oxidative Stress in Aging and Disease - Mitochondrial Aging, Neuronal Function and Neurodegeneration, and Oxidative Metabolic Disorders and Diseases 25.1, p. 169-182. ISSN : 0098-2997. DOI : [10.1016/j.mam.2004.02.017](https://doi.org/10.1016/j.mam.2004.02.017). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098299704000184> (visité le 14/05/2020).
- HENRY, Ronald C (1^{er} mai 1997). History and Fundamentals of Multivariate Air Quality Receptor Models. In : *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37.1, p. 37-42. ISSN : 0169-7439. DOI : [10.1016/S0169-7439\(96\)00048-2](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(96)00048-2). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169743996000482> (visité le 06/05/2020).
- HOPKE, Philip K. (3 mar. 2016). Review of Receptor Modeling Methods for Source Apportionment. In : *Journal of the Air & Waste Management Association*, 66.3, p. 237-259. ISSN : 1096-2247, 2162-2906. DOI : [10.1080/](https://doi.org/10.1080/)



- 10962247.2016.1140693. URL : <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10962247.2016.1140693> (visité le 22/10/2018).
- JIANG, Huanhuan, Myoseon JANG, Tara SABO-ATTWOOD et Sarah E. ROBINSON (1^{er} avr. 2016). Oxidative Potential of Secondary Organic Aerosols Produced from Photooxidation of Different Hydrocarbons Using Outdoor Chamber under Ambient Sunlight. In : *Atmospheric Environment*, 131, p. 382-389. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2016.02.016](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.02.016). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231016301273> (visité le 14/08/2020).
- JOO, Hung Soo, Tsatsa BATMUNKH, Lucille Joanna S. BORLAZA, Minhan PARK, Kwang Yul LEE, Ji Yi LEE, Yu Woon CHANG et Kihong PARK (3 oct. 2018). Physicochemical Properties and Oxidative Potential of Fine Particles Produced from Coal Combustion. In : *Aerosol Science and Technology*, 52.10, p. 1134-1144. ISSN : 0278-6826. DOI : [10.1080/02786826.2018.1501152](https://doi.org/10.1080/02786826.2018.1501152). URL : <https://doi.org/10.1080/02786826.2018.1501152> (visité le 14/08/2020).
- KELLY, Frank J. et Ian S. MUDWAY (1^{er} déc. 2003). Protein Oxidation at the Air-Lung Interface. In : *Amino Acids*, 25.3, p. 375-396. ISSN : 1438-2199. DOI : [10.1007/s00726-003-0024-x](https://doi.org/10.1007/s00726-003-0024-x). URL : <https://doi.org/10.1007/s00726-003-0024-x> (visité le 14/05/2020).
- KRANENBURG, R., A. J. SEGERS, C. HENDRIKS et M. SCHAAP (3 juin 2013). Source Apportionment Using LOTOS-EUROS : Module Description and Evaluation. In : *Geoscientific Model Development*, 6.3, p. 721-733. ISSN : 1991-959X. DOI : [10.5194/gmd-6-721-2013](https://doi.org/10.5194/gmd-6-721-2013). URL : <https://www.geosci-model-dev.net/6/721/2013/> (visité le 11/02/2020).
- KÜNZLI, Nino, Ian S. MUDWAY, Thomas GÖTSCHI, Tingming SHI, Frank J. KELLY, Sarah COOK, Peter BURNEY, Bertil FORSBERG, James W. GAUDERMAN, Marianne E. HAZENKAMP, Joachim HEINRICH, Deborah JARVIS, Dan NORBÄCK, Felix PAYO-LOSA, Albino POLI, Jordi SUNYER et Paul J.A. BORM (mai 2006). Comparison of Oxidative Properties, Light Absorbance, and Total and Elemental Mass Concentration of Ambient PM_{2.5} Collected at 20 European Sites. In : *Environmental Health Perspectives*, 114.5, p. 684-690. ISSN : 0091-6765, 1552-9924. DOI : [10.1289/ehp.8584](https://doi.org/10.1289/ehp.8584). URL : <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/10.1289/ehp.8584> (visité le 03/02/2020).
- LEE, Daniel D. et H. Sebastian SEUNG (oct. 1999). Learning the Parts of Objects by Non-Negative Matrix Factorization. In : *Nature*, 401.6755, p. 788. ISSN : 1476-4687. DOI : [10.1038/44565](https://doi.org/10.1038/44565). URL : <https://www.nature.com/articles/44565> (visité le 29/04/2019).
- LÉGIFRANCE (2007). *Code de l'environnement – Section 1 : Surveillance de La Qualité de l'air (Articles R221-1 à R221-3)*. URL : <https://www.legifrance.gouv.fr/codes/id/LEGIARTI000006835544/2007-10-18/> (visité le 16/11/2020).
- LELIEVELD, Jos, Andrea POZZER, Ulrich PÖSCHL, Mohammed FNAIS, Andy HAINES et Thomas MÜNZEL (3 mar. 2020). Loss of Life Expectancy from Air Pollution Compared to Other Risk Factors : A Worldwide Perspective. In : *Cardiovascular Research*, ISSN : 0008-6363, 1755-3245. DOI : [10.1093/cvr/cvaa025](https://doi.org/10.1093/cvr/cvaa025). URL : <https://academic.oup.com/cvres/advance-article/doi/10.1093/cvr/cvaa025/5770885> (visité le 02/06/2020).
- LI, Ning, Minqi HAO, Robert F. PHALEN, William C. HINDS et Andre E. NEL (1^{er} déc. 2003a). Particulate Air Pollutants and Asthma : A Paradigm for the Role of Oxidative Stress in PM-Induced Adverse Health Effects. In : *Clinical Immunology*, 109.3, p. 250-265. ISSN : 1521-6616. DOI : [10.1016/j.clim.2003.08.006](https://doi.org/10.1016/j.clim.2003.08.006). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1521661603002377> (visité le 14/05/2020).
- LI, Ning, Constantinos SIOUTAS, Arthur CHO, Debra SCHMITZ, Chandan MISRA, Joan SEMPF, Meiyang WANG, Terry OBERLEY, John FROINES et Andre NEL (avr. 2003b). Ultrafine Particulate Pollutants Induce Oxidative Stress and Mitochondrial Damage. In : *Environmental Health Perspectives*, 111.4, p. 455-460. ISSN : 0091-6765, 1552-9924. DOI : [10.1289/ehp.6000](https://doi.org/10.1289/ehp.6000). URL : <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/10.1289/ehp.6000> (visité le 03/02/2020).
- MĂRMUREANU, Luminița, Jeni VASILESCU, Jay SLOWIK, André S. H. PRÉVÔT, Cristina Antonia MARIN, Bogdan ANTONESCU, Athanasia VLACHOU, Anca NEMUC, Alexandru DANDOCȘI et Sönke SZIDAT (avr. 2020). Online Chemical Characterization and Source Identification of Summer and Winter Aerosols in Măgurele, Romania. In : *Atmosphere*, 11.4 (4), p. 385. DOI : [10.3390/atmos11040385](https://doi.org/10.3390/atmos11040385). URL : <https://www.mdpi.com/2073-4433/11/4/385> (visité le 11/06/2020).
- MIRCEA, Mihaela, Giuseppe CALORI, Guido PIROVANO et Claudio A. BELIS (2020). *European Guide on Air Pollution Source Apportionment for Particulate Matter with Source Oriented Models and Their Combined Use with Receptor*

- Models*. EUR 30052 EN. Luxembourg : Publications Office of the European Union. URL : https://source-apportionment.jrc.ec.europa.eu/Docu/european_guide_SA_SMS_2019.pdf (visité le 13/02/2020).
- MUDWAY, Ian S., Nikolai STENFORS, Anders BLOMBERG, Ragnberth HELLEDAY, Chrissi DUNSTER, S. L. MARKLUND, Anthony J. FREW, Thomas SANDSTRÖM et Frank J. KELLY (15 oct. 2001). Differences in Basal Airway Antioxidant Concentrations Are Not Predictive of Individual Responsiveness to Ozone : A Comparison of Healthy and Mild Asthmatic Subjects. In : *Free Radical Biology and Medicine*, 31.8, p. 962-974. ISSN : 0891-5849. DOI : [10.1016/S0891-5849\(01\)00671-2](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(01)00671-2). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0891584901006712> (visité le 14/08/2020).
- NORRIS, Gary, Rachele DUVAL, Steve BROWN et Song BAI (2014). *EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide*. National Exposure Research Laboratory, Washington, DC 20460 : U.S. Environmental Protection Agency, p. 136.
- OFFICIAL JOURNAL OF THE EUROPEAN UNION (11 juin 2008). *Directive 2008/50/CE*. URL : <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050&from=EN> (visité le 02/06/2020).
- PAATERO, Pentti (1997). Least Squares Formulation of Robust Non-Negative Factor Analysis. In : *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 37.1, p. 23-35. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169743996000445> (visité le 01/06/2017).
- (déc. 1999). The Multilinear Engine : A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, Including the n-Way Parallel Factor Analysis Model. In : *Journal of Computational and Graphical Statistics*, 8.4, p. 854. ISSN : 10618600. DOI : [10.2307/1390831](https://doi.org/10.2307/1390831). JSTOR : 1390831.
- PAATERO, Pentti et Unto TAPPER (1994). Positive Matrix Factorization : A Non-Negative Factor Model with Optimal Utilization of Error Estimates of Data Values. In : *Environmetrics*, 5.2, p. 111-126. URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/env.3170050203/full> (visité le 04/05/2017).
- PARK, Minhan, Hung Soo JOO, Kwangyul LEE, Myoseon JANG, Sang Don KIM, Injeong KIM, Lucille Joanna S. BORLAZA, Heungbin LIM, Hanjae SHIN, Kyu Hyuck CHUNG, Yoon-Hyeong CHOI, Sun Gu PARK, Min-Suk BAE, Jiye LEE, Hangyul SONG et Kihong PARK (19 nov. 2018). Differential Toxicities of Fine Particulate Matters from Various Sources. In : *Scientific Reports*, 8.1, p. 1-11. ISSN : 2045-2322. DOI : [10.1038/s41598-018-35398-0](https://doi.org/10.1038/s41598-018-35398-0). URL : <https://www.nature.com/articles/s41598-018-35398-0> (visité le 24/09/2019).
- PERNIGOTTI, Denise et Claudio A. BELIS (mai 2018). DeltaSA Tool for Source Apportionment Benchmarking, Description and Sensitivity Analysis. In : *Atmospheric Environment*, 180, p. 138-148. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2018.02.046](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.02.046). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231018301316> (visité le 14/06/2018).
- PERNIGOTTI, Denise, Claudio A. BELIS et Luca SPANÒ (1^{er} mar. 2016). SPECIEUROPE : The European Data Base for PM Source Profiles. In : *Atmospheric Pollution Research*, 7.2, p. 307-314. ISSN : 1309-1042. DOI : [10.1016/j.apr.2015.10.007](https://doi.org/10.1016/j.apr.2015.10.007). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1309104215000641> (visité le 01/07/2020).
- ROUIL, Laurence, Cécile HONORÉ, Robert VAUTARD, Matthias BEEKMANN, Bertrand BESSAGNET, Laure MALHERBE, Frédéric MELEUX, Anne DUFOUR, Christian ELICHEGARAY, Jean-Marie FLAUD, Laurent MENUT, Daniel MARTIN, Aline PEUCH, Vincent-Henri PEUCH et Nathalie POISSON (1^{er} jan. 2009). Prev'air : An Operational Forecasting and Mapping System for Air Quality in Europe. In : *Bulletin of the American Meteorological Society*, 90.1, p. 73-84. ISSN : 0003-0007. DOI : [10.1175/2008BAMS2390.1](https://doi.org/10.1175/2008BAMS2390.1). URL : <https://journals.ametsoc.org/bams/article/90/1/73/59438/Prev-air-An-Operational-Forecasting-and-Mapping> (visité le 14/08/2020).
- SAMAKÉ, Abdoulaye, Jean-Luc JAFFREZO, Olivier FAVEZ, Samuël WEBER, Véronique JACOB, Alexandre ALBINET, Véronique RIFFAULT, Esperanza PERDRIX, Antoine WAKED, Benjamin GOLLY, Dalia SALAMEH, Florie CHEVRIER, Diogo Miguel OLIVEIRA, Nicolas BONNAIRE, Jean-Luc BESOMBES, Jean M. F. MARTINS, Sébastien CONIL, Géraldine GUILLAUD, Boualem MESBAH, Benoit ROCQ, Pierre-Yves ROBIC, Agnès HULIN, Sébastien Le MEUR, Maxence DESCHEEMAECCKER, Eve CHRETIEN, Nicolas MARCHAND et Gaëlle UZU (15 mar. 2019a). Polyols and Glucose Particulate Species as Tracers of Primary Biogenic Organic Aerosols at 28 French Sites. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19.5, p. 3357-3374. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-19-3357-2019](https://doi.org/10.5194/acp-19-3357-2019). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/19/3357/2019/> (visité le 18/03/2019).
- SAMAKÉ, Abdoulaye, Gaëlle UZU, Jean M.F. MARTINS, Aude CALAS, E. VINCE, S. PARAT et Jean-Luc JAFFREZO (déc. 2017). The Unexpected Role of Bioaerosols in the Oxidative Potential of PM. In : *Scientific Reports*, 7.1, p. 10978.

- ISSN : 2045-2322. DOI : [10.1038/s41598-017-11178-0](https://doi.org/10.1038/s41598-017-11178-0). URL : <http://www.nature.com/articles/s41598-017-11178-0> (visité le 03/02/2020).
- SCHAUER, James J, Glynis C LOUGH, Martin M SHAFER, William F. CHRISTENSEN, Michael F. ARNDT, Jeffrey T. DEMINTER et June-Soo PARK (2006). *Characterization of Metals Emitted from Motor Vehicles*. Research report 133. Health Effects Institute, p. 98. URL : <https://www.healtheffects.org/system/files/Schauer.pdf> (visité le 06/05/2020).
- SEINFELD, John H et Pyros N SPANDIS (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics : From Air Pollution to Climate Change*. Wiley. 1326 p.
- SHI, Tingming, Ad M. KNAAPEN, J BEGEROW, W BIRMLI, Paul J. A. BORM et Roel P. F. SCHINS (mai 2003a). Temporal Variation of Hydroxyl Radical Generation and 8-Hydroxy-2'-Deoxyguanosine Formation by Coarse and Fine Particulate Matter. In : *Occupational and Environmental Medicine*, 60.5, p. 315-321. ISSN : 1351-0711. DOI : [10.1136/oem.60.5.315](https://doi.org/10.1136/oem.60.5.315). pmid : 12709515. URL : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1740526/> (visité le 14/05/2020).
- SHI, Tingming, Roel P. F. SCHINS, Ad M. KNAAPEN, Thomas KUHLSBUSCH, Mike PITZ, Joachim HEINRICH et Paul J. A. BORM (2003b). Hydroxyl Radical Generation by Electron Paramagnetic Resonance as a New Method to Monitor Ambient Particulate Matter Composition. In : *Journal of Environmental Monitoring*, 5.4, p. 550. ISSN : 1464-0325, 1464-0333. DOI : [10.1039/b303928p](https://doi.org/10.1039/b303928p). URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=b303928p> (visité le 03/02/2020).
- SIMON, Heather, Lee BECK, Prakash V. BHAVE, Frank DIVITA, Ying HSU, Deborah LUECKEN, J. David MOBLEY, George A. POULIOT, Adam REFF, Golam SARWAR et Madeleine STRUM (1^{er} oct. 2010). The Development and Uses of EPA's SPECIATE Database. In : *Atmospheric Pollution Research*, 1.4, p. 196-206. ISSN : 1309-1042. DOI : [10.5094/APR.2010.026](https://doi.org/10.5094/APR.2010.026). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1309104215305250> (visité le 06/05/2019).
- SQUADRITO, Giuseppe L., Rafael CUETO, Barry DELLINGER et William A. PRYOR (1^{er} nov. 2001). Quinoid Redox Cycling as a Mechanism for Sustained Free Radical Generation by Inhaled Airborne Particulate Matter. In : *Free Radical Biology and Medicine*, 31.9, p. 1132-1138. ISSN : 0891-5849. DOI : [10.1016/S0891-5849\(01\)00703-1](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(01)00703-1). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0891584901007031> (visité le 14/05/2020).
- SRIVASTAVA, Deepchandra, Sophie TOMAZ, Olivier FAVEZ, Grazia Maria LANZAFAME, Benjamin GOLLY, Jean-Luc BESOMBES, Laurent Y. ALLEMAN, Jean-Luc JAFFREZO, Véronique JACOB, Emilie PERRAUDIN, Eric VILLENAVE et Alexandre ALBINET (mai 2018). Speciation of Organic Fraction Does Matter for Source Apportionment. Part 1 : A One-Year Campaign in Grenoble (France). In : *Science of The Total Environment*, 624, p. 1598-1611. ISSN : 00489697. DOI : [10.1016/j.scitotenv.2017.12.135](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.135). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969717335593> (visité le 29/06/2020).
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2019). *SPECIATE V5*. URL : <https://www.epa.gov/air-emissions-modeling/speciate>.
- VERMA, Vishal, Ting FANG, Hongyu GUO, L. KING, Josephine T. BATES, R. E. PELTIER, E. EDGERTON, Armistead G. RUSSELL et Rodney J. WEBER (8 déc. 2014). Reactive Oxygen Species Associated with Water-Soluble PM_{2.5} in the Southeastern United States : Spatiotemporal Trends and Source Apportionment. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14.23, p. 12915-12930. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-14-12915-2014](https://doi.org/10.5194/acp-14-12915-2014). URL : <http://www.atmos-chem-phys.net/14/12915/2014/> (visité le 17/02/2017).
- VERMA, Vishal, Ying WANG, Rawan EL-AFIFI, Ting FANG, Janessa ROWLAND, Armistead G. RUSSELL et Rodney J. WEBER (nov. 2015). Fractionating Ambient Humic-like Substances (HULIS) for Their Reactive Oxygen Species Activity – Assessing the Importance of Quinones and Atmospheric Aging. In : *Atmospheric Environment*, 120, p. 351-359. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2015.09.010](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.09.010). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231015303526> (visité le 03/02/2020).
- VIANA, M., T.A.J. KUHLSBUSCH, X. QUEROL, A. ALASTUEY, R.M. HARRISON, P.K. HOPKE, W. WINIWARTER, M. VALLIUS, S. SZIDAT, A.S.H. PRÉVÔT, C. HUEGLIN, H. BLOEMEN, P. WÄHLIN, R. VECCHI, A.I. MIRANDA, A. KASPER-GIEBL, W. MAENHAUT et R. HITZENBERGER (oct. 2008). Source Apportionment of Particulate Matter in Europe : A Review of Methods and Results. In : *Journal of Aerosol Science*, 39.10, p. 827-849. ISSN : 00218502. DOI : [10.1016/j.jaerosci.2008.05.007](https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.007). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021850208001018> (visité le 09/05/2017).

-
- VLACHOU, Athanasia, Kaspar R. DAELLENBACH, Carlo BOZZETTI, Benjamin CHAZEAU, Gary A. SALAZAR, Soenke SZIDAT, Jean-Luc JAFFREZO, Christoph HUEGLIN, Urs BALTENSPERGER, Imad El HADDAD et André S. H. PRÉVÔT (3 mai 2018). Advanced Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols by Coupling Offline AMS and Radiocarbon Size-Segregated Measurements over a Nearly 2-Year Period. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18.9, p. 6187-6206. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-18-6187-2018](https://doi.org/10.5194/acp-18-6187-2018). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/18/6187/2018/> (visité le 12/04/2019).
- VLACHOU, Athanasia, Anna TOBLER, Houssni LAMKADDAM, Francesco CANONACO, Kaspar R. DAELLENBACH, Jean-Luc JAFFREZO, María Cruz MINGUILLÓN, Marek MAASIKMETS, Erik TEINEMAA, Urs BALTENSPERGER, Imad El HADDAD et André S. H. PRÉVÔT (3 juin 2019). Development of a Versatile Source Apportionment Analysis Based on Positive Matrix Factorization : A Case Study of the Seasonal Variation of Organic Aerosol Sources in Estonia. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19.11, p. 7279-7295. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-19-7279-2019](https://doi.org/10.5194/acp-19-7279-2019). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/19/7279/2019/> (visité le 04/07/2019).
- WAGSTROM, Kristina M., Spyros N. PANDIS, Greg YARWOOD, Gary M. WILSON et Ralph E. MORRIS (1^{er} juil. 2008). Development and Application of a Computationally Efficient Particulate Matter Apportionment Algorithm in a Three-Dimensional Chemical Transport Model. In : *Atmospheric Environment*, 42.22, p. 5650-5659. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2008.03.012](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.03.012). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231008002537> (visité le 11/02/2020).
- WANG, Shun Yao, Jianhui YE, Ronald SOONG, Bing WU, Legeng YU, André J. SIMPSON et Arthur W. H. CHAN (22 mar. 2018). Relationship between Chemical Composition and Oxidative Potential of Secondary Organic Aerosol from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18.6, p. 3987-4003. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-18-3987-2018](https://doi.org/10.5194/acp-18-3987-2018). URL : <https://acp.copernicus.org/articles/18/3987/2018/acp-18-3987-2018.html> (visité le 14/08/2020).
- WANG, Zion, Chao-Jung CHIEN et Gail S. TONNESEN (2009). Development of a Tagged Species Source Apportionment Algorithm to Characterize Three-Dimensional Transport and Transformation of Precursors and Secondary Pollutants. In : *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 114.D21. ISSN : 2156-2202. DOI : [10.1029/2008JD010846](https://doi.org/10.1029/2008JD010846). URL : <http://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2008JD010846> (visité le 11/02/2020).
- WORLD BANK et INSTITUTE FOR HEALTH METRICS AND EVALUATION (2016). *The Cost of Air Pollution : Strengthening the Economic Case for Action*. Washington, DC : World Bank : World Bank and Institute for Health Metrics and Evaluation, p. 122. URL : <http://documents.worldbank.org/curated/en/781521473177013155/pdf/108141-REVISED-Cost-of-PollutionWebCORRECTEDfile.pdf> (visité le 28/04/2020).
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (2006). *WHO Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide : Global Update 2005 : Summary of Risk Assessment*. WHO/SDE/PHE/OEH/06.02. Occupational and Environmental Health Team. URL : <https://apps.who.int/iris/handle/10665/69477> (visité le 02/06/2020).
- (2016). *Ambient Air Pollution : A Global Assessment of Exposure and Burden of Disease*. Geneva, Switzerland : World Health Organization. URL : <http://www.who.int/iris/handle/10665/250141>.
- XIONG, Qianshan, Haoran YU, Runran WANG, Jinlai WEI et Vishal VERMA (6 juin 2017). Rethinking Dithiothreitol-Based Particulate Matter Oxidative Potential : Measuring Dithiothreitol Consumption versus Reactive Oxygen Species Generation. In : *Environmental Science & Technology*, 51.11, p. 6507-6514. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : [10.1021/acs.est.7b01272](https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01272). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.7b01272> (visité le 03/02/2020).
- ZIELINSKI, Henryk, Ian S. MUDWAY, Kelly A. BÉRUBÉ, Samantha MURPHY, Roy RICHARDS et Frank J. KELLY (1^{er} oct. 1999). Modeling the Interactions of Particulates with Epithelial Lining Fluid Antioxidants. In : *American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology*, 277.4, p. L719-L726. ISSN : 1040-0605. DOI : [10.1152/ajplung.1999.277.4.L719](https://doi.org/10.1152/ajplung.1999.277.4.L719). URL : <https://journals.physiology.org/doi/full/10.1152/ajplung.1999.277.4.L719> (visité le 14/05/2020).



MATÉRIEL ET MÉTHODE

Table des matières

1. Stratégie de cette thèse (et du groupe CHIANTI)	40
1.1. Place de ma thèse dans les problématiques de CHIANTI.	40
1.2. Méthodologie générale	41
1.2.1. Choix du modèle d’attribution de source	42
1.2.2. Échantillons et analyses	42
1.2.3. PO et chimie ou PO et sources?	42
2. Méthodologie de prélèvement et d’analyse	42
2.1. Un filtre pour les gouverner tous.	42
2.2. Mesure des composés chimiques	43
2.2.1. Préparation des filtres	43
2.2.2. Matière carbonée (EC et OC) : méthode thermo-optique	43
2.2.3. Espèces ioniques : chromatographie ionique	44
2.2.4. Sucres et autres polyols : HPLC-PAD	44
2.2.5. Cellulose : digestion enzymatique et HPLC-PAD.	44
2.2.6. Acides organiques légers : HPLC-MS	45
2.2.7. Métaux et traces : IPC-MS ou AES	45
2.3. Mesure des potentiels oxydants	45
2.3.1. Prendre en compte la bioaccessibilité : SLF	45
2.3.2. Mesure au dithiothréitol (DTT)	46
2.3.3. Mesure à l’acide ascorbique (AA).	46
2.3.4. Unités de mesure	46
3. Signature chimique des facteurs PMF	48
3.1. Profil chimique des sources d’émissions courantes	48
3.2. “Sources” ou processus secondaires	50
4. Harmonisation et gestion de base de données	51
4.1. Problématique : des quantités de plus en plus conséquentes	51
4.2. Mise en place et gestion d’une base de données pour la filtrothèque	52
4.3. Visualisation facilitée	55
Références du chapitre.	56



1 Stratégie de cette thèse (et du groupe CHIANTI)

1.1 Place de ma thèse dans les problématiques de CHIANTI

Le groupe de recherche de chimie atmosphérique, neige, transfert et impacts (CHIANTI) au sein duquel j'ai effectué ma thèse à l'IGE s'emploie "à identifier les sources, les puits et mécanismes de transformations des espèces chimiques générées par les activités humaines (en particulier) afin de déterminer leur impact sur le climat, la composition et la qualité de l'air, et les écosystèmes enneigés"¹. Le cadre de ma thèse concerne donc une sous partie de ces recherches, portant sur l'étude de la qualité de l'air.

Une partie des travaux concerne un aspect fondamental de compréhension des processus conduisant à la présence d'aérosols dans l'atmosphère, étudiée par le biais de prélèvements sur le terrain et d'analyses sur filtre effectuées par le plateau analytique Air-O-Sol à travers notamment l'analyse de la fraction organique des PM (voir section 2). Les mesures enregistrées dans la "filtrothèque" portent actuellement sur 18 000 filtres répartis sur plus de 80 sites différents et ont été possibles grâce à de très nombreux partenariats.

Ces partenariats avec les AASQA ou d'autres instituts (LCSQA, INERIS, ADEME, ANSES...), constituent également un volet important des recherches portant sur la réglementation et sur la connaissance des processus et la quantification des sources d'émissions conduisant aux concentrations de PM en air ambiant. Différents programmes de recherche ont ainsi été élaborés en vue d'une amélioration de la qualité de l'air (grâce au programme PRIMEQUAL par exemple) en appui à des plans de protections de l'atmosphère (PPA). À titre d'exemple, l'importance de la combustion de biomasse domestique en vallée alpine a pu être démontrée, conduisant entre autres à la mise en place de la prime Air-bois, incitatif au remplacement des vieux poêles à bois. Les conséquences de cette action ont été suivies et analysées au sein du laboratoire depuis plusieurs années maintenant, avec le programme DECOMBIO (CHEVRIER et al. 2016; CHEVRIER 2016; ALLARD 2018). Une liste des programmes ayant directement conduit aux données présentées dans cette thèse est proposée en annexe [Annexe VI](#).

Finalement, nous essayons aussi de nous rapprocher de l'impact sanitaire des PM à travers le développement de méthodes d'analyse du potentiel oxydant (PO ou *oxidative potential OP*) (voir section 2.3). En plus du développement méthodologique de leurs mesures, ces efforts du groupe ont porté sur l'analyse des PO sur plus de 45 sites de prélèvement différents, pour un total de plus de 6500 échantillons pour lesquels le PO a été mesuré. L'avantage majeur de la mesure du PO sur filtre consiste en la concomitance des mesures de PO et de chimie, permettant des recherches couplées sur la chimie de l'aérosol et de son potentiel oxydant, afin à terme de mieux comprendre la variabilité des différentes mesures de quantification du PO et leurs liens avec d'autres variables météorologiques (par exemple les connexions avec les déterminants géochimiques). Parallèlement, la pertinence de la mesure du PO comme métrique sanitaire et sa comparaison avec la variable réglementaire en vigueur (la concentration des PM) n'est pas encore totalement établie. Les travaux du groupe sont donc également focalisés sur ce point, notamment par des travaux pluridisciplinaires associant géochimistes et épidémiologistes.

1. <http://www.ige-grenoble.fr/-Chimie-atmosphérique-CHIANTI->

1.2 Méthodologie générale

Ma thèse s'inscrit en plein cœur de ces thématiques du groupe de recherche et est transverse aux différentes thématiques abordées, à savoir la détermination des sources d'émission d'intérêt sanitaire.

Pour ce faire, la méthodologie générale suivante est donc adoptée et résumée sur le schéma synthétique II.1-1 :

1. Grâce aux mesures de chimie et au modèle PMF, il s'agit de retrouver au mieux les sources d'émissions de PM;
2. On entreprend ensuite de coupler les données issues de la PMF et les mesures de PO pour construire un modèle d'inversion permettant l'estimation de la contribution des différentes sources aux mesures des potentiels oxydants;
3. Ces résultats permettent ensuite de tenter d'estimer la variabilité géographique du potentiel oxydant des sources de PM.

Chacun de ces items sera abordé dans des chapitres dédiés.

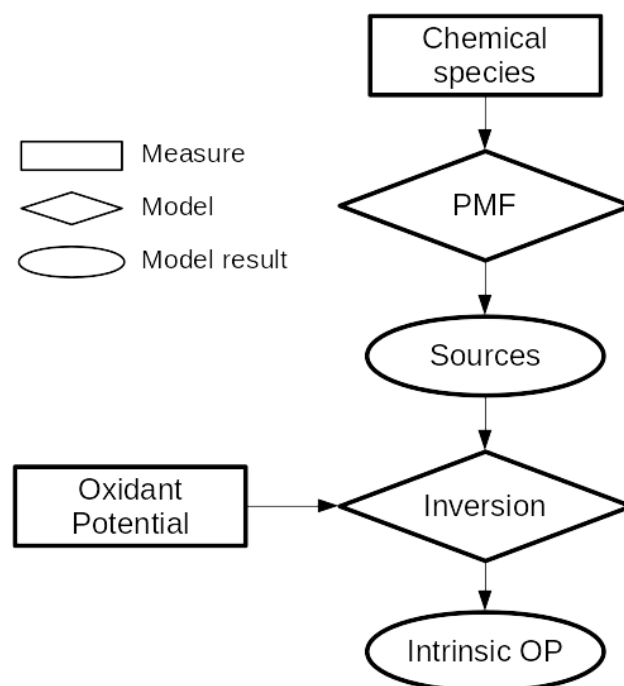


Figure II.1-1 – Méthodologie générale suivie au cours de cette thèse.



1.2.1 Choix du modèle d'attribution de source

Le choix du modèle source-récepteur PMF est motivé par son aptitude à reproduire les concentrations locales sans préjuger a priori des spécificités du site de prélèvement. La capacité du ME-2 à introduire des contraintes géochimiques est également un atout important justifiant l'usage du modèle PMF. Enfin, les précédents travaux au sein de l'équipe CHIANTI, en particulier ceux d'Antoine Waked, Benjamin Golly, Florie Chevrier et Dalia Salameh sur le modèle PMF représentent également une expertise appréciable justifiant le choix de cette méthode.

1.2.2 Échantillons et analyses

Les prélèvements, les mesures de concentrations des différentes espèces chimiques et les mesures du PO s'appuieront sur les travaux préalables et en cours de l'équipe CHIANTI et particulièrement ceux effectués sur le plateau analytique Air-O-Sol. La base de données accumulées depuis plusieurs années est en construction permanente et mon travail sur son organisation est brièvement décrit ci dessous.

1.2.3 PO et chimie ou PO et sources ?

Le choix a été fait de ne pas utiliser directement les espèces chimiques comme prédicteur des PO. En effet, sur la myriade d'espèces chimiques présentes sur les aérosols, seule une partie infime est effectivement mesurée. Il n'est donc pas possible d'avoir une vue exhaustive de la chimie des PM et l'attribution d'un PO intrinsèque par espèce chimique présenterait nécessairement des biais du fait de corrélations entre une espèce mesurée mais non redox-active (par ex. le lévoglucosan) et des espèces co-émises mais non mesurées (par ex. les quinones). Quand bien même toutes les espèces seraient mesurées, on se retrouverait alors avec un système d'équations avec beaucoup trop d'inconnues par rapport au nombre d'observations (i.e jours de prélèvement), rendant caduque sa résolution. A contrario, les facteurs PMF agrègent toute cette chimie en quelques variables, tout en n'ayant besoin que de quelques espèces traceuses des émissions ou processus. Par exemple, la combustion de biomasse est déterminée à partir de la présence de lévoglucosan. On pourra donc attribuer un PO à la source *combustion de biomasse*, avec concentration en PM connue et un profil chimique déterminé (et partiellement inconnue), tout en ne sachant pas exactement quelles espèces chimiques de cette source sont responsables de son PO.

2 Méthodologie de prélèvement et d'analyse

2.1 Un filtre pour les gouverner tous

Les données utilisées pour cette thèse proviennent d'analyses faites en laboratoire à partir de prélèvement de terrain (mesure *off-line*) via des préleveurs automatiques haut-volume, selon les recommandations de la norme (NF-EN-12341 2014), chaque prélèvement correspondant à une journée d'échantillonnage.

L'entièreté des analyses des différents composés chimiques et de PO se fera sur ce même filtre, dont différents morceaux seront prélevés, comme le montre la figure II.2-1.

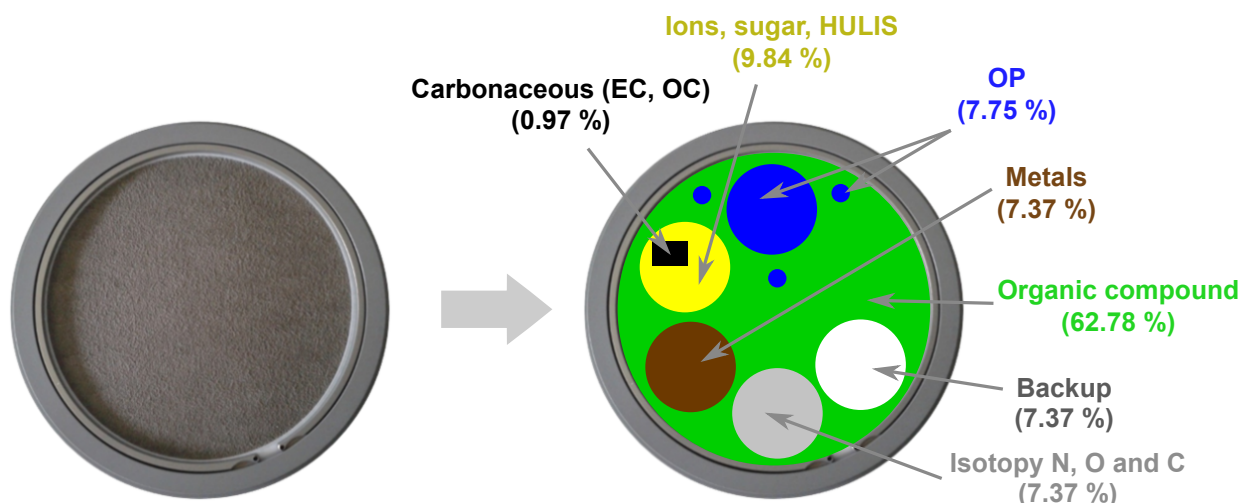


Figure II.2-1 – Séparation typique des différentes surfaces de filtre pour préparation et analyses conduites à l'IGE ou dans les laboratoires collaborateurs.

2.2 Mesure des composés chimiques

2.2.1 Préparation des filtres

Les prélèvements sont réalisés sur des filtres en fibre de quartz pré-chauffés à 500 °C pendant 8 heures pour se prémunir de la présence en espèces ioniques et organiques. Ces filtres sont chargés dans les porte-filtres des préleveurs haut-débit ($30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) DA80 Digital.

La fraction prélevée correspond très généralement aux PM_{10} mais certains programmes ont aussi considéré les $\text{PM}_{2.5}$. Les analyses réalisées sur ces filtres sont présentées brièvement ci dessous.

2.2.2 Matière carbonée (EC et OC) : méthode thermo-optique

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 (BIRCH et CARY 1996, Sunset Lab. Analyser), par le protocole EUSAAR-2 (CAVALLI et al. 2010 ; NF-EN-16909 2017)

Le principe de mesure est basé sur la détection par détecteur FID du CH_4 issu de la combustion puis réduction de la fraction carbonée présente dans l'échantillon. Une fraction d'échantillon (1 ou 1.5 cm^2) est placée dans un four en quartz et soumise à différents plateaux de températures et sous des atmosphères plus ou moins oxydantes. Une calibration journalière est effectuée. L'IGE participe annuellement à des exercices d'intercomparaison dans le cadre du programme européen ACTRIS.

2.2.3 Espèces ioniques : chromatographie ionique

L'analyse de la fraction ionique des aérosols et des acides organiques légers est réalisée sur la phase aqueuse (après extraction du filtre) par chromatographie ionique (JAFFREZO et al. 2005 ; CEN 2017) (modèle Dionex ICS 3000) avec une colonne CS16 pour l'analyse des cations et colonne AS11 HC pour l'analyse des anions. L'analyse des anions permet la quantification des ions chlorure Cl^- , nitrate NO_3^- et sulfate SO_4^{2-} . L'analyse des cations permet la quantification du sodium Na^+ , de l'ammonium NH_4^+ , du potassium K^+ , du magnésium Mg^{2+} et du calcium Ca^{2+} . Les concentrations en oxalate et en acide méthane sulfonique (MSA) sont aussi accessibles. La calibration est réalisée tous les jours à partir de solutions standards certifiées.

2.2.4 Sucres et autres polyols : 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 Thermo 5000+) avec des colonnes Metrosep (Carb 1 – Guard+A Supp 15 – 150+Carb 1 – 150) (PIOT et al. 2012 ; WAKED et al. 2014). Cette analyse permet la quantification des saccharides anhydrides (lévoglucosan, mannosan, galactosan) et des polyols (xylitol, arabitol, sorbitol, mannitol) et sucres (glucose). La calibration est réalisée tous les jours à partir de solutions standards. L'IGE a participé dernièrement à une intercomparaison européenne des mesures de lévoglucosan.

2.2.5 Cellulose : digestion enzymatique et HPLC-PAD

La cellulose est mesurée par un protocole améliorant celui de KUNIT et H. PUXBAUM 1996. La cellulose est extraite en solution aqueuse, puis l'extraction est faite dans différentes solutions enzymatique afin de digérer la cellulose en glucose. Le glucose est ensuite mesuré par HPLC-PAD.

Brièvement, un poignon de 21 mm de diamètre est extrait du filtre dans un bain à ultra-son pendant 40 min dans une solution aqueuse de 3 ml tamponé à pH 4.8 par un buffer au thymol. Deux solutions enzymatiques (cellulase (Sigma Aldrich, C2730) avec 20 μl de solution aqueuse à 70 unit g^{-1} et glucosidase (Sigma Aldrich, 49291), avec 60 μL de solution aqueuse à 5 unit g^{-1}) sont ajoutées. La solution est incubée à 50 °C pendant 24 h pour hydrolyse. L'hydrolyse est arrêtée par chauffage au four à 100 °C pendant 45 min. La solution est ensuite centrifugée (7000 rpm) pendant 15 min et extraite par seringue pour analyse en HPLC-PAD.

L'HPLC-PAD (Dionex DX500) est équipée d'une colonne Methrom (250 mm de long, 4 mm de diamètre) par un run isocratique de 40 min avec les éluants A (50 %, 18 mM NaOH), B (25 %, 100 mM NaOH + 150 mM NaAc) et C (25 %, 220 mM NaOH). La température de la colonne est maintenue à 30 °C. Le débit d'éluant est fixe à 1 ml min^{-1} et le volume d'injection de 250 μl . À chaque lot d'analyse est également incluse une solution standard de glucose et de cellulose (perles de 20 μm , Sigma Aldrich, S3504) analysées selon le même procédé que les échantillons afin de déterminer l'efficacité spécifique de la conversion enzymatique cellulose-glucose. Le calcul de la concentration finale de cellulose libre prend en compte ce ratio de conversion, variant entre les lots entre 65 % et 80 %. À cette concentration est soustraite la concentration initiale des PM en glucose, mesurée parallèlement par HPLC-PAD (décrite section 2.2.4). Enfin, les mesures des blancs de terrain et de laboratoire sont également pris en compte dans cette mesure.

2.2.6 Acides organiques légers : HPLC-MS

L'analyse de la fraction soluble d'une vingtaine d'acides organiques légers (C2 – C7) est réalisée sur la phase aqueuse, par une méthode HPLC avec détection par Spectrométrie de Masse (Dionex DX500 + MS LCQ Fleet Thermo) avec séparation sur une colonne Waters Carotenoid. Cette analyse permet la quantification d'une assez large série d'acides organiques (depuis l'oxalate jusqu'à l'acide benzoïque). Ces acides sont issus de processus d'oxydation de matière organique d'origine biogénique ou anthropique. La calibration est réalisée tous les jours à partir de solutions standards.

2.2.7 Métaux et traces : IPC-MS ou AES

Les analyses sont réalisées dans un laboratoire qui participe aux exercices d'intercomparaison organisés par l'institut Mines Télécom Lille Douai. Ces analyses sont réalisées par ICP-MS après digestion acide (ou ICP-AES selon les sites d'études) (ALLEMAN et al. 2010 ; MBENGUE et al. 2014 ; CEN 2005). Les métaux et éléments traces analysés sont compris dans la liste suivante : Al, Ag, As, Ba, Be, Br, Bi, 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, V, Zn et Zr.

2.3 Mesure des potentiels oxydants

Le PO acellulaire des aérosols est déterminé par la capacité intrinsèque des particules atmosphériques à oxyder le milieu pulmonaire en générant/induisant la formation de ROS. Les différents filtres seront soumis à deux tests de PO complémentaires, choisis pour leur représentativité (dénommés PO DTT, noté PO^{DTT} , et PO AA, noté PO^{AA} , en fonction du substitut de l'antioxydant pulmonaire impliqué dans le test, le Dithiotréitol (DTT) et l'acide ascorbique (AA)).

Pour chacun des deux tests présentés ci-après, des triplicats de mesures sont effectués, un témoin positif à la 1,4-naphtoquinone est utilisé et les blancs de laboratoire sont soustraits aux échantillons.

2.3.1 Prendre en compte la bioaccessibilité : SLF

Étant donné que l'on cherche à reproduire le comportement des PM en milieu biologique (les poumons), il est important de procéder à l'extraction et l'analyse du PO dans un fluide reproduisant au plus fidèlement possible ce milieu, et non directement dans de l'eau milli-Q.

Il existe différents types de fluides mimant les surfactants pulmonaires (*simulated lung fluid* (SLF)). Les analyses de cette thèse ont toutes été réalisées selon le protocole de CALAS (2017) et pour lequel il est fait usage d'un mélange de solution de Gamble+DPPC. CALAS et al. (2017) ont pu montrer que différents SLF produisent des mesures de PO sensiblement différentes. Notamment, l'ALF tend à produire des mesures de PO systématiquement inférieures à la mesure faite dans du Gamble+DPPC (2 à 3 fois plus faible), qui elle-même est légèrement inférieure à la mesure faite dans de l'eau milli-Q.

2.3.2 Mesure au dithiothréitol (DTT)

L'objectif du test DTT est de suivre la cinétique de consommation du dithiothréitol (DTT) par des espèces redox-actives portées ou générées en présence de PM. Le dithiothréitol, réactif principal du test, qui a donné son nom à l'expérience par extension, est un thiol qui présente un fort pouvoir réducteur ($E^\circ=0.33\text{ V}$) équivalent à celui d'agents réducteurs biologiques. Il est considéré comme un substitut aux antioxydants pulmonaires.

Le suivi cinétique se fait par titration à intervalles réguliers (0, 15 et 30 minutes) du DTT restant (i.e. non oxydé), par réaction avec le DTNB (acide 5-5'-dithiobis-2-nitrobenzoïque). Le produit de réaction, le thionitrobenzoate (TNB) de couleur jaune, permet la quantification par suivi d'absorbance à 465 nm.

Initialement utilisé par CHO et al. (2005) pour mesurer une concentration simulée de $\text{O}_2^{\bullet-}$ engendrée par la présence de composés organiques, il a été ensuite montré par BEI et LIU (2014) que le DTT est potentiellement sensible à une plus grande variété de ROS qu'imaginé dans le schéma réactionnel originel. C'est maintenant le test le plus largement utilisé pour mesurer le PO des PM, notamment grâce à la simplification et la semi-automatisation de ce test par FANG et al. (2015).

Il a été montré également que ce réactif n'est pas sensible qu'aux composés organiques mais également aux métaux (CHARRIER et ANASTASIO 2012; LIN et J. Z. YU 2011).

Ce test est cependant limité du fait que le DTT n'est pas capable de mesurer HO^\bullet , qui est pourtant l'un des ROS prépondérants (XIONG et al. 2017).

2.3.3 Mesure à l'acide ascorbique (AA)

Ce test, initié par ZIELINSKI et al. (1999) pour mesurer la capacité oxydante de particules fines issues de la combustion de diesel, puis adapté par MUDWAY et al. (2004) et AYRES et al. (2008), utilise l'acide ascorbique (AA) comme anti-oxydant. L'acide ascorbique ou vitamine-C est un anti-oxydant naturellement présent au niveau du surfactant pulmonaire. De la même manière que pour le test au DTT, l'AA est oxydé par les ROS des PM.

Le suivi cinétique de la consommation de AA se fait par absorbance à 265 nm toutes les 4 minutes à partir de la deuxième minute, pendant 30 minutes au total.

Le test AA est reconnu pour sa forte réactivité vis-à-vis des métaux de transition.

2.3.4 Unités de mesure

La mesure du PO par DTT ou AA fournit une consommation de réactant en nmol min^{-1} . Cependant, cette mesure est nécessairement dépendante de la quantité de PM introduite dans la réaction. Il convient donc de normaliser cette consommation d'antioxydant par la masse des réactifs. Seulement, cette mesure n'est pas fidèle à l'exposition des personnes car ne prend pas en compte la variabilité des concentrations en particules dans l'air. De ce fait, deux normalisations de la réactivité des particules par la mesure du PO coexistent.

Normalisation par la masse

Pour exprimer la réactivité “intrinsèque” d’un ensemble de particules, la cinétique de déplétion d’antioxydant (cAO , en nmol min^{-1}) est normalisée par la masse de réactif introduit (en μg). On obtient ainsi le PO par μg , noté OP_m en $\text{nmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$:

$$OP_m = \frac{cAO - cAO_{blank}}{M} \quad (\text{II.2-1})$$

où cAO est la consommation d’antioxydant dans l’échantillon et cAO_{blank} est la consommation d’antioxydant dans les blancs, tous deux en nmol min^{-1} , et M la masse de réactif introduit (PM ou élément chimique), en μg .

Normalisation par le volume

Seule, la réactivité intrinsèque n’est pas un indicateur propice à évaluer l’exposition des personnes. En effet, il faut également tenir compte de la concentration ambiante des particules. Le PO est donc aussi exprimé par unité de volume, notée OP_v en $\text{nmol min}^{-1} \text{m}^{-3}$ et parfois appelé PO “extrinsèque”, calculé par :

$$OP_v = OP_m \times [\text{PM}] \quad (\text{II.2-2})$$

où $[\text{PM}]$ correspond à la concentration en particule en $\mu\text{g m}^{-3}$. Cette expression se retrouve également écrite (FANG et al. 2015) sous la forme

$$OP_v = \frac{cAO - cAO_{blank}}{V} \quad (\text{II.2-3})$$

où V est le volume d’air analysé. Ces deux formes sont cependant équivalentes, car en replaçant $V = \frac{M}{[\text{PM}]}$ dans l’Eq. II.2-3, on retrouve bien l’Eq. II.2-2 :

$$OP_v = \frac{cAO - cAO_{blank}}{V} = \frac{cAO - cAO_{blank}}{M} \times [\text{PM}] = OP_m \times [\text{PM}]. \quad (\text{II.2-4})$$

Comparabilité des échantillons

Le fait de se ramener à un microgramme de PM en divisant par la masse introduite fait l’hypothèse d’une linéarité du PO en fonction de la masse sur une large gamme de mesure. Or, il a été montré par CHARRIER et ANASTASIO (2012), CHARRIER et al. (2016) et CALAS et al. (2018) que cette hypothèse est fautive dans le test au DTT, test qui présente en réalité une réponse pseudo-logarithmique en fonction de la masse du réactif.

Ainsi, deux analyses du même filtre ne présenteront pas la même valeur de PO_m^{DTT} si la concentration en PM utilisée pour le test n’est pas identique : les analyses faites à “fortes masses” présenteront toujours un PO_m^{DTT} plus faible que celles à “faibles masses”. La comparabilité des échantillons n’est donc possible que si les analyses sont faites à masses constantes, ou artificiellement corrigées, soit par interpolation, soit par estimation grâce à la concentration de Cu et Mg, comme le proposent CHARRIER et al. (2016).

Il faut également noter que ce biais se propage au PO_v^{DTT} du fait de sa linéarité avec le PO_m^{DTT} . Aussi, un deuxième biais apparaît ici. En effet, la non-linéarité de la réponse du test DTT fait que la prolongation linéaire entre 1 microgramme et X microgrammes par mètre cube est fausse.

Les analyses de PO^{DTT} de cette thèse suivent donc le protocole défini dans le groupe lors de la thèse de CALAS (2017) : analyse à masse constante et faible de PM. Les échantillons seront donc comparables entre eux. Le parti pris de garder le biais d'extrapolation de la "faible masse" à un volume d'air potentiellement chargé en PM pour le PO_v^{DTT} se justifie biologiquement par les faibles volumes d'air présents dans les poumons et donc la faible masse de PM en contact avec les surfactants pulmonaires à chaque inspiration².

Une telle non-linéarité n'est pas observée pour les tests à l'acide ascorbique.

Les résultats de cette thèse issus de ces tests sont donc à priori comparables entre tous les échantillons mesurés dans les différentes études.

3 Signature chimique des facteurs PMF

Chaque source d'émission n'émettant pas les mêmes composés, une analyse chimique des PM permet l'estimation des contributions des différentes sources aux PM observés. Seulement, il n'est pas possible de mesurer l'entière des plusieurs milliers d'espèces chimiques présentes dans les aérosols. Il convient donc de connaître au mieux la signature chimique des différentes sources d'émissions, notamment via des prélèvements à l'émission en condition réelle ou en chambre d'étude. La connaissance des espèces spécifiquement émises ou des ratios d'émissions entre différentes espèces des différentes sources permettra par la suite l'attribution de la contribution de ces sources aux PM observées.

3.1 Profil chimique des sources d'émissions courantes

Avec les espèces chimiques utilisées dans cette thèse, il est possible d'identifier les sources d'émissions suivantes :

Combustion de biomasse provenant en Europe majoritairement du chauffage domestique. Le type de combustible et les conditions de combustion influencent grandement les espèces chimiques émises. On retrouve cependant toujours de l'OC en grande quantité, ainsi que de l'EC. Aussi, si le BC est mesuré, il est possible d'estimer la part du BC provenant de cette source de combustion BC_{wb} (*BC wood burning*), en particulier avec des mesures réalisées par aethalomètre AE33. Provenant de la pyrolyse de la cellulose, le lévoglucosan, le mannosan et le galactosan forment trois traceurs spécifiques de cette source, car il n'existe pas d'autre procédé connu conduisant à leur présence dans l'atmosphère que la combustion de bois (JORDAN et al. 2006; Hans PUXBAUM et al. 2007). Enfin, du potassium K^+ et du rubidium Rb sont également associés à cette source (NAVA et al. 2015; GOLLY 2014; CHEVRIER 2016).

2. Du moins pour les gammes de concentrations observées communément en Europe.

Trafic routier émettant différents métaux (Ca, Cu, Mo, Pb, Sb, Sn, Fe, Zr, Ti) et de la matière carbonée – notamment de l’EC – et des composés organiques (hopanes, alcanes) (SCHAUER et al. 2006 ; CHARRON et al. 2019). Les émissions véhiculaires peuvent être séparées en deux sous-types : émissions à l’échappement provenant de la combustion (ALLEN et al. 2001 ; HU et al. 2009 ; VIANA et al. 2008), et émissions hors-échappement (abrasion de la route, usure des freins et pneus, etc.) (GRIGORATOS et MARTINI 2015 ; SANDERS et al. 2003 ; STERNBECK et al. 2002). Une partie des composés gazeux (COV et NO_x) émis par cette source peuvent également conduire à la formation de particules secondaires.

Émissions primaires biogéniques directement émises par les micro-organismes du sol et des plantes, qui, de par leur activité biologique, émettent notamment différents polyols : arabitol, mannitol, sorbitol (BAUER et al. 2008 ; YTTTRI et al. 2007 ; SAMAKÉ et al. 2019a). De très nombreuses autres sources primaires biogéniques sont possibles (émissions de pollen, de débris végétaux, etc.) (SAMAKÉ et al. 2019a).

Poussière crustale remise en suspension par le vent ou les activités humaines (mine, carrière, etc.). Ce profil chimique reflète en grande partie celui de la croûte continentale et présente donc du Mg, Ca, Ti, Mn et Fe, mais très peu de composés organiques (ALMEIDA et al. 2005 ; DALL’OSTO et al. 2013 ; MORENO et al. 2011 ; PUTAUD et al. 2004).

Sel de mer issu des embruns marins, présentant donc une grande proportion de Na⁺ et Cl⁻, mais également de Mg²⁺ (BELIS et al. 2013 ; O’DOWD et al. 1997 ; PIO et al. 2007). Il est à noter que le sel de déneigement, notamment en vallées alpines, présente la même composition chimique (AIR RHÔNE-ALPES 2012).

Industrie dont les profils chimiques sont très variables car ils dépendent directement du type d’industrie. Cependant, il est courant d’y retrouver des métaux, du SO₄²⁻ et certains composés organiques spécifiques (HAP et HAPS, hopanes...) selon les procédés industriels (EL HADDAD et al. 2011 ; SYLVESTRE et al. 2017).

Port et trafic maritime proche des côtes notamment. Marqué par la présence de V et Ni, provenant de la combustion de fuel lourd, mais également de composés organiques comme les hopanes.

Agriculture émettant notamment du nitrate et de l’ammoniac à travers les fertilisants de synthèse ou de fumier. Cette source d’émission est notamment responsable des pics de pollution printaniers, lors des épandages agricoles à cette période.

Volcan beaucoup plus ponctuel – surtout en Europe – mais néanmoins possible (par exemple l’Eyjafjöll en 2010), les volcans émettent de grandes quantités de poussières minérales et d’éléments traces, mais également de soufre que l’on retrouvera sous forme de SO₄²⁻.



3.2 “Sources” ou processus secondaires

Aux sources primaires précédemment listées, il faut ajouter les processus secondaires liés à la photochimie ou au vieillissement des aérosols, qui conduisent à la formation de nouvelles espèces chimiques. Ces facteurs peuvent être identifiés par des signatures chimiques spécifiques, soit par oxydations de certains composés, soit par volatilisation des espèces les plus volatiles.

Aérosol organique secondaire

Notamment, la biologie est connue pour émettre de très grandes quantités de Composés Organiques Volatils (COV ou *volatil organic carbon VOC*) qui vont conduire à la formation d’une myriade d’aérosols organiques secondaires (AOS, ou *secondary organic aerosols SOA*). C’est le cas des émissions de terpènes, de l’isoprène, mais aussi du diméthyl sulfate (DMS), s’oxydant en MSA dans l’atmosphère. Sa présence dans les PM trace donc le vieillissement d’un aérosol d’origine organique. De très nombreuses familles d’espèces résultent aussi des émissions de COV anthropiques. L’oxalate est également un composé issu de réactions photochimiques, mais la diversité des composés primaires et voies de réaction rendent extrêmement difficile l’identification des sources originelles. On nomme alors tous ces aérosols *secondary organic aerosol (SOA)*, dont le dénominateur commun est de présenter une fraction importante de matière organique oxygénée. Il est compliqué avec des analyses moléculaires d’en déterminer l’origine et quelques travaux sont en cours dans le groupe en ce sens (parmi une multitude d’autres dans la communauté de recherche sur les aérosols) et présentés dans le chapitre III.

Il faut noter que d’autres techniques d’analyses, notamment via des mesures de spectrométrie de masse en ligne dans l’atmosphère, permettent une analyse plus avancée de cette fraction organique de l’aérosol, sans pour autant pouvoir caractériser moléculairement les espèces retrouvées.

Aérosols inorganique secondaire

Mais la partie organique n’est pas la seule à réagir dans l’atmosphère. Ainsi, les NO_x , gazeux, émis notamment par le transport routier, peuvent condenser en phase particulaire lorsqu’ils s’associent à l’ammoniac, provenant du secteur agricole, pour former du nitrate d’ammonium NO_3NH_4 . Il en est de même pour le SO_2 émis par différentes sources ou des fonctions sulfatées de la matière organique, et l’ammoniac, condensant en sulfate d’ammonium $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$. Cependant, une part de cet aérosol inorganique tracé par le sulfate d’ammonium présente une part non-négligeable de OC mais aussi du Sélénium Se, en faisant un facteur mixte inorganique et organique. Des travaux sur ce facteur sont présentés dans le chapitre III.

Vieillessement et volatilité

Aussi, la partie la plus volatile de la phase particulaire tend à s’évaporer et rejoindre la phase gazeuse au cours du temps. C’est ainsi qu’après plusieurs jours de transport dans l’atmosphère, le sel de mer peut avoir “dégazé” le chlore présent dans son réseau cristallin, et présenter des substitutions avec du sulfate ou du nitrate (CHI et al. 2015). De même que le sodium peut avoir été remplacé par d’autres cations comme le potassium ou le magnésium. Souvent, ce procédé est associé à une augmentation de la matière organique liée à cet aérosol.



4 Harmonisation et gestion de base de données

4.1 Problématique : des quantités de plus en plus conséquentes

Pour approfondir la compréhension de la chimie des PM, la base de données accumulée à l'IGE est extrêmement précieuse par son ampleur et sa diversité de lieux et chimie analysée. Seulement, jusqu'à présent, la généralisation d'observations était rendue compliquée par une difficulté technique : chaque série d'analyse était enregistrée sur des supports différents, sans standardisation et avec des méta-données partielles. Cela ne posait pas de problème tant que la personne en charge de l'étude de ces séries de mesure avait une connaissance implicite du jeu de données et tant que la quantité d'analyses était restreinte.

Cependant, l'accumulation de mesures provenant de différents programmes de recherche et la diversité des personnes ayant à traiter ces résultats ainsi qu'une volonté de synthèse a demandé un travail de fond sur la gestion de cette base de données afin de la rendre homogène (même unité, même nomenclature, même format de date...) et intercomparable (métadonnées complètes : fraction des PM analysée, site de prélèvement, date et heure du début et fin de prélèvement...).

Aussi, le volume de données généré, sans être à proprement parler du *big data*³, demande un traitement automatique de diverses vérifications (balance ionique, détection d'erreur de mesure...) et pré-calcul de variables d'intérêts (bilan de masse des PM, fraction crustale...).

La quantité de données génère aussi un besoin de visualisation rapide de ces mesures et d'outils de statistique exploratoire uni- ou multi-variée rapides d'utilisation (corrélation, dispersion saisonnière, comparaison entre sites...) tant pour la vérification des mesures (analyse de points sortant de l'ordinaire...) que pour des recherches préliminaires (cycle saisonnier de telle espèce chimique sur sites côtiers ou alpins, évolution inter-annuelle, ratio lévoglucosan/OC...).

Aussi, et c'est la raison originale pour laquelle je me suis attaché à cette problématique, le croisement de l'ensemble des mesures n'était pas possible. La question s'était posée initialement de connaître les filtres présentant une concentration d'OC élevée associés à une concentration de sélénium importante pour une possible collaboration du groupe de recherche (TOLU et al. 2014; LUXEM et al. 2017).

Enfin, il n'existait pas de gestion de sauvegarde ou de suivi de l'édition de chacun de ces fichiers, rendant ces mesures dépendantes d'un seul support.

3. Bien qu'il n'y ait pas de définition formelle de *big data*... Une définition que j'apprécie stipule que le *big data* commence lorsque tout n'est plus visible sur un tableur. Dans ce cas, nous pouvons catégoriser cette base de donnée de *big data*.

4.2 Mise en place et gestion d'une base de données pour la filtrothèque

Note

Ma thèse ayant re-mobilisée directement dans mes travaux ou dans des travaux associés de très nombreuses mesures, une des premières étapes de mon travail a consisté en la mise en place d'une base de données centralisée et homogène de la filtrothèque, pouvant ainsi être traitée de manière automatisée.

Ainsi, plusieurs études multi-sites ont pu être réalisées, et l'annexe [Annexe II](#) répertorie quels sites ont été utiles à chacune des études décrites dans cette thèse.

L'ensemble des actions nécessaires et des procédures mises en place pour la gestion des données dans le groupe est présenté dans le schéma [II.4-1](#).

Différents usages et utilisateurs

Les contraintes majeures suivantes devaient être respectées :

1. facilité d'utilisation pour la diversité des techniciens et techniciennes du plateau analytique,
2. suivi, sauvegardes et historisation des mises à jour,
3. standardisation, structuration et interopérabilité vers différents logiciels ou langages de traitement (python, R, QGIS...).

Le point numéro 1 demande donc une interface haut niveau (copier/coller, cliquer et éditer, commentaire, mise en couleur...) typique d'un tableur, alors que le point 3 plaide davantage pour des formats de bases de données plus élaborés (SQL, HDF...). Aussi, différents fichiers doivent pouvoir être mis en relation (lien site et échantillon, méta-données du filtre et résultat d'analyse, résultat PMF et échantillon...), ce qui est très bien géré par le langage SQL. Aussi, les *dump* des bases de données SQL peuvent s'historiser de façon incrémentale tout en permettant de retrouver très exactement la base de données à n'importe quelle date. Pour l'instant, le choix du stockage s'est donc porté sur *sqlite* pour sa simplicité d'utilisation ⁴.

Historisation et stockage

L'historisation sera quant à elle gérée par un gestionnaire de version. Ici, *git* est choisi. La sauvegarde se fera en local sur les serveurs de l'IGE, mais également sur un dépôt git de l'université ⁵ (dépôt non public car certaines données ne sont pas publiques). Techniquement, l'historisation se fait par un versionnage d'un export de la base de données en SQL – afin de pouvoir reconstruire l'intégralité de la base de données – ainsi qu'en l'export en CSV de chacune des séries de mesures par site d'étude.

4. Cependant, le problème majeur de *sqlite* réside en son absence de serveur accessible depuis l'extérieur. Une évolution possible serait un serveur *postgres* ou *mysql*.

5. Dépôt git : https://gricad-gitlab.univ-grenoble-alpes.fr/pmall/bdd_aerosols



Harmonisation et pré-calcul

Plusieurs variables d'intérêts sont souvent demandées, telles que la part crustale, la somme des certains polyols, l'estimation de la masse des PM reconstruite par bilan de masse... Aussi, ces variables sont donc automatiquement calculées en fonction des données disponibles. À titre d'exemple, la masse estimée des PM par bilan de masse est nécessaire pour la mesure du PO à masse de PM constante. Seulement, les formules d'estimations des différentes parties (crustale, sel marin, etc) peuvent dépendre des espèces mesurées ou non, rendant complexe leur estimation.

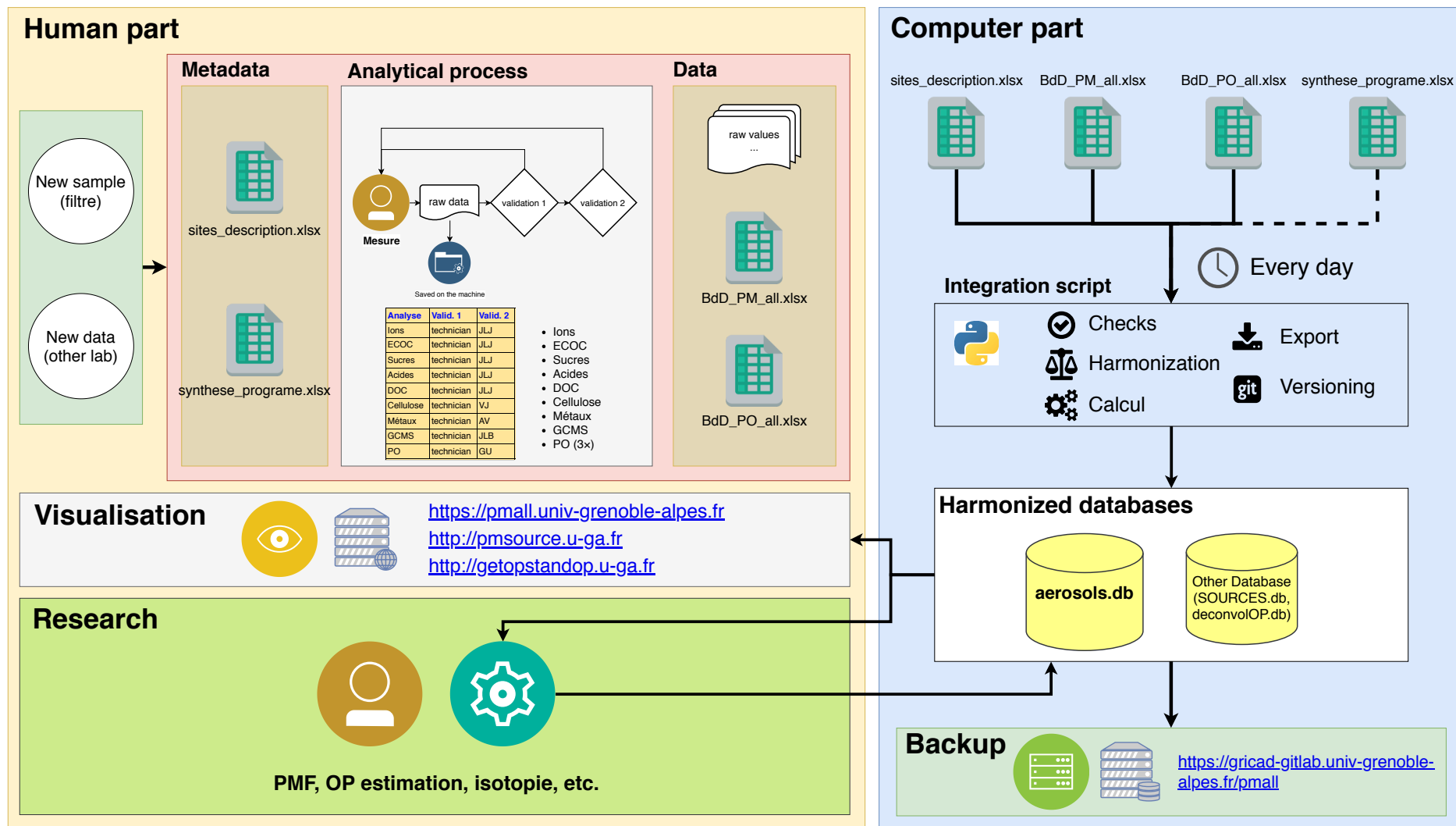


Figure II.4-1 – Vie d'un échantillon et des données : réception, analyse et enregistrement dans la filthrothèque et visualisation, puis utilisation dans les différents programmes de recherche.

4.3 Visualisation facilitée

La mise en place d’une interface de visualisation simple et rapide permet une première exploration facilitée et centralisée en un même lieu (voir II.4-2). Aussi, le croisement de différentes variables (lieu de prélèvement, espèces chimiques, sources issues des études PMF, mesure du potentiel oxydant, variables météorologiques, etc.) est grandement simplifié. De même, cet outil est évolutif et des fonctionnalités peuvent être très facilement ajoutées. À la simple évolution temporelle s’est ajoutée la dispersion et moyenne saisonnière et mensuelle ou encore la corrélation entre variable.

Ces différentes étapes de visualisation ne se substituent pas à un travail d’analyses approfondi, mais facilitent l’analyse exploratoire et la détection d’erreurs éventuelles.

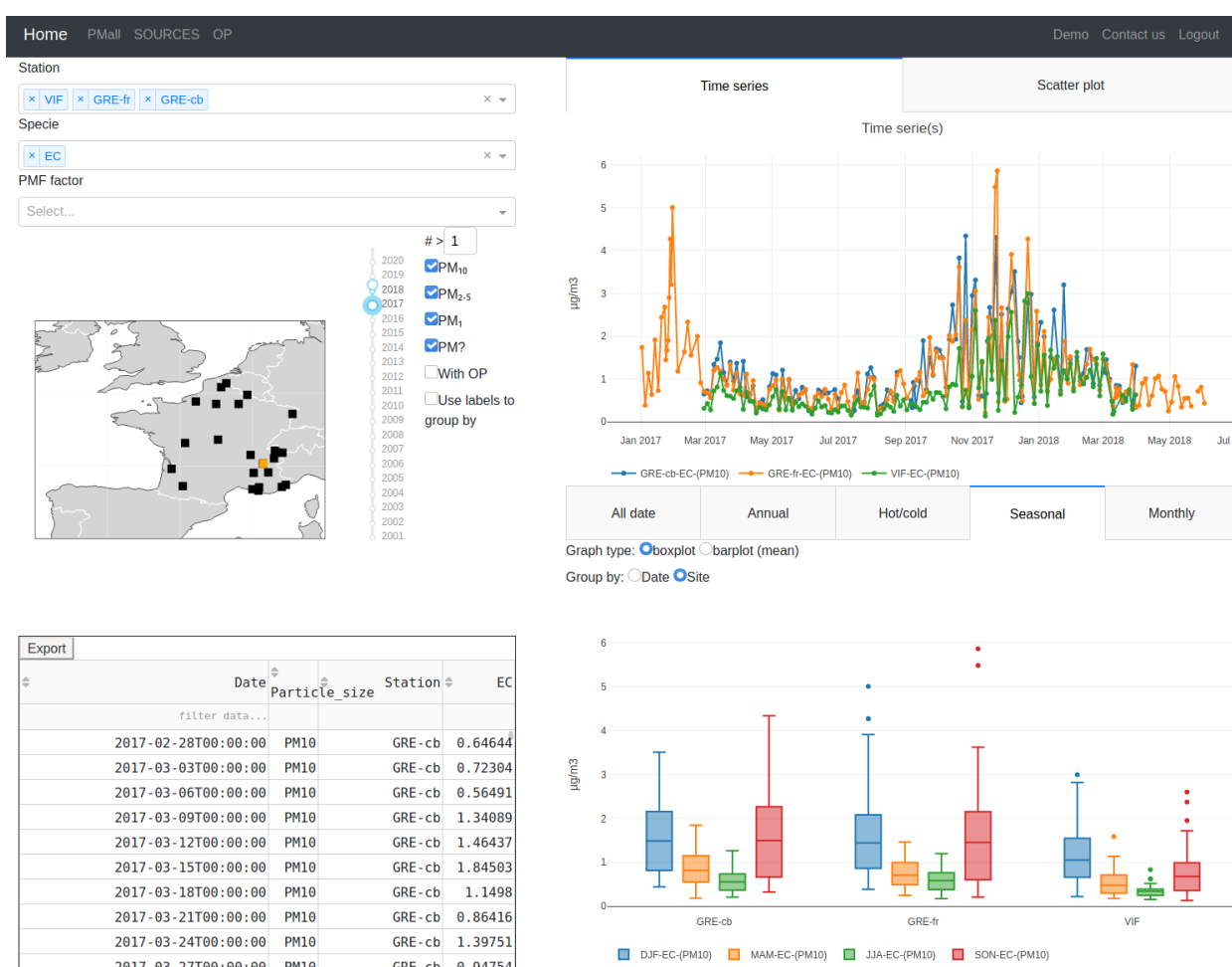


Figure II.4-2 – Exemple d’utilisation de l’interface de visualisation de PMall.

La mise en place de cet outil permet aussi de générer rapidement des sites associées comme “supplementary information” à des publications, tel que proposé par ex. dans WEBER et al. 2019a.

Après avoir présenté dans ce chapitre les différents outils et concepts utilisés ou développés dans ce travail de thèse, les chapitres suivants vont s’attacher à présenter les résultats sur les avancées de la déconvolution des sources de PM en ce qui concerne les contributions massiques (chapitre III) et les contributions au potentiel oxydant (chapitre IV).



4 Références du chapitre

- AIR RHÔNE-ALPES (2012). *Influence Des Pratiques de Viabilité Hivernale Sur Les Concentrations de PM₁₀*. Air Rhône-Alpes, p. 58. URL : http://www.air-rhonealpes.fr/sites/ra/files/publications_import/files/2012_influence_salage_pm10_rhonealpes.pdf.
- ALLARD, Julie (2018). *Qualité de l'air Dans La Vallée de l'Arve : Météorologie Locale et Mesures Des Réductions Des Émissions Liées Au Chauffage Au Bois*.
- ALLEMAN, Laurent Y., Laure LAMAISON, Esperanza PERDRIX, Antoine ROBACHE et Jean-Claude GALLOO (juin 2010). PM₁₀ Metal Concentrations and Source Identification Using Positive Matrix Factorization and Wind Sectoring in a French Industrial Zone. In : *Atmospheric Research*, 96.4, p. 612-625. ISSN : 01698095. DOI : [10.1016/j.atmosres.2010.02.008](https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2010.02.008). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169809510000451> (visité le 09/05/2017).
- ALLEN, A. G., Eiko NEMITZ, J. P. SHI, R. M. HARRISON et J. C. GREENWOOD (2001). Size Distributions of Trace Metals in Atmospheric Aerosols in the United Kingdom. In : *Atmospheric Environment*, 35.27, p. 4581-4591. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223100100190X> (visité le 09/05/2017).
- ALMEIDA, S, C PIO, M FREITAS, M REIS et M TRANCOSO (juin 2005). Source Apportionment of Fine and Coarse Particulate Matter in a Sub-Urban Area at the Western European Coast. In : *Atmospheric Environment*, 39.17, p. 3127-3138. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2005.01.048](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.01.048). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231005001378> (visité le 09/05/2017).
- AYRES, Jon G., Paul BORM, Flemming R. CASSEE, Vincent CASTRANOVA, Ken DONALDSON, Andy GHIO, Roy M. HARRISON, Robert HIDER, Frank KELLY, Ingeborg M. KOOTER, Francelyne MARANO, Robert L. MAYNARD, Ian MUDWAY, Andre NEL, Constantinos SIOUTAS, Steve SMITH, Armelle BAEZA-SQUIBAN, Art CHO, Sean DUGGAN et John FROINES (jan. 2008). Evaluating the Toxicity of Airborne Particulate Matter and Nanoparticles by Measuring Oxidative Stress Potential—A Workshop Report and Consensus Statement. In : *Inhalation Toxicology*, 20.1, p. 75-99. ISSN : 0895-8378, 1091-7691. DOI : [10.1080/08958370701665517](https://doi.org/10.1080/08958370701665517). URL : <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/08958370701665517> (visité le 30/03/2017).
- BAUER, Heidi, Elisabeth SCHUELLER, Gert WEINKE, Anna BERGER, Regina HITZENBERGER, Iain L. MARR et Hans PUXBAUM (juil. 2008). Significant Contributions of Fungal Spores to the Organic Carbon and to the Aerosol Mass Balance of the Urban Atmospheric Aerosol. In : *Atmospheric Environment*, 42.22, p. 5542-5549. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2008.03.019](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.03.019). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231008002781> (visité le 09/05/2017).
- BEI, Yiling et Qingyang LIU (juil. 2014). Reaction Mechanisms for Dithiothreitol as a Measure of Particulate Matter Induced Oxidative Potential Activity by Density Functional Theory. In : *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31.7, p. 1115-1119. ISSN : 0256-1115, 1975-7220. DOI : [10.1007/s11814-014-0131-2](https://doi.org/10.1007/s11814-014-0131-2). URL : <http://link.springer.com/10.1007/s11814-014-0131-2> (visité le 03/02/2020).
- BELIS, Claudio A., Federico KARAGULIAN, B.R. LARSEN et Philip K HOPKE (avr. 2013). Critical Review and Meta-Analysis of Ambient Particulate Matter Source Apportionment Using Receptor Models in Europe. In : *Atmospheric Environment*, 69, p. 94-108. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2012.11.009](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.009). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231012010540> (visité le 09/05/2017).
- BIRCH, M. E. et R. A. CARY (1^{er} jan. 1996). Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust. In : *Aerosol Science and Technology*, 25.3, p. 221-241. ISSN : 0278-6826. DOI : [10.1080/02786829608965393](https://doi.org/10.1080/02786829608965393). URL : <https://doi.org/10.1080/02786829608965393> (visité le 06/05/2019).
- CALAS, Aude (2017). *Pollution atmosphérique particulaire : développement de méthodologies non-invasives et acellulaires pour l'évaluation de l'impact sanitaire*. PhD Thesis. Grenoble, France : Université Grenoble Alpes. 212 p.
- CALAS, Aude, Gaëlle UZU, Frank J. KELLY, Stephan HOUDIER, Jean M. F. MARTINS, Fabrice THOMAS, Florian MOLTON, Aurélie CHARRON, Christina DUNSTER, Ana OLIETE, Véronique JACOB, Jean-Luc BESOMBES, Florie CHEVRIER et Jean-Luc JAFFREZO (5 juin 2018). Comparison between Five Acellular Oxidative Potential Measurement Assays Performed with Detailed Chemistry on PM₁₀ Samples from the City of Chamonix (France). In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18.11, p. 7863-7875. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-18-7863-2018](https://doi.org/10.5194/acp-18-7863-2018). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/18/7863/2018/> (visité le 07/06/2018).
- CALAS, Aude, Gaëlle UZU, Jean M. F. MARTINS, Didier VOISIN, Lorenzo SPADINI, Thomas LACROIX et Jean-Luc JAFFREZO (déc. 2017). The Importance of Simulated Lung Fluid (SLF) Extractions for a More Relevant Eva-

- luation of the Oxidative Potential of Particulate Matter. In : *Scientific Reports*, 7.1, p. 11617. ISSN : 2045-2322. DOI : [10.1038/s41598-017-11979-3](https://doi.org/10.1038/s41598-017-11979-3). URL : <http://www.nature.com/articles/s41598-017-11979-3> (visité le 03/02/2020).
- CAVALLI, F., M. VIANA, K. E. YTTTRI, J. GENBERG et J.-P. PUTAUD (26 jan. 2010). Toward a Standardised Thermal-Optical Protocol for Measuring Atmospheric Organic and Elemental Carbon : The EUSAAR Protocol. In : *Atmospheric Measurement Techniques*, 3.1, p. 79-89. ISSN : 1867-1381. DOI : [10.5194/amt-3-79-2010](https://doi.org/10.5194/amt-3-79-2010). URL : <https://www.atmos-meas-tech.net/3/79/2010/> (visité le 06/05/2019).
- CEN (10 août 2005). *Ambient Air Quality - Standard Method for the Measurement of Pb, Cd, As and Ni in the PM₁₀ Fraction of Suspended Particulate Matter*. Technical report EN 14902 :2005. Brussels, Belgium : CEN. URL : https://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0:::FSP_PROJECT,FSP_ORG_ID:13562,6245&cs=14F920B16F6C948D7057D1DEA03BF53A4.
- (7 juin 2017). *Ambient Air - Standard Method for Measurement of NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ in PM_{2.5} as Deposited on Filters*. Technical report EN 16913 :2017. Brussels, Belgium : CEN. URL : https://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0:::FSP_PROJECT,FSP_ORG_ID:39907,6245&cs=14F07F08C9CE5C8251E7C5504100CCD22.
- CHARRIER, Jessica G. et Cort ANASTASIO (3 mai 2012). On Dithiothreitol (DTT) as a Measure of Oxidative Potential for Ambient Particles : Evidence for the Importance of Soluble Transition Metals. In : *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 12.5, p. 11317-11350. ISSN : 1680-7375. DOI : [10.5194/acpd-12-11317-2012](https://doi.org/10.5194/acpd-12-11317-2012). URL : <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/12/11317/2012/> (visité le 30/03/2017).
- CHARRIER, Jessica G., Alexander S. MCFALL, Kennedy K-T. VU, James BAROI, Catalina OLEA, Alam HASSON et Cort ANASTASIO (nov. 2016). A Bias in the “Mass-Normalized” DTT Response – An Effect of Non-Linear Concentration-Response Curves for Copper and Manganese. In : *Atmospheric Environment*, 144, p. 325-334. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2016.08.071](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.071). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231016306707> (visité le 03/04/2018).
- CHARRON, Aurélie, Lucie POLO-REHN, Jean-Luc BESOMBES, Benjamin GOLLY, Christine BUISSON, Hervé CHANUT, Nicolas MARCHAND, Géraldine GUILLAUD et Jean-Luc JAFFREZO (17 avr. 2019). Identification and Quantification of Particulate Tracers of Exhaust and Non-Exhaust Vehicle Emissions. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19.7, p. 5187-5207. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-19-5187-2019](https://doi.org/10.5194/acp-19-5187-2019). URL : <https://acp.copernicus.org/articles/19/5187/2019/> (visité le 03/11/2020).
- CHEVRIER, Florie (2016). *Chauffage au bois et qualité de l'air en Vallée de l'Arve : définition d'un système de surveillance et impact d'une politique de rénovation du parc des appareils anciens*. Grenoble : Université Grenoble Alpes. 218 p. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01527559> (visité le 28/06/2018).
- CHEVRIER, Florie, Irena JEŽEK, Guillaume BRULFERT, Grisa MOČNIK, Nicolas MARCHAND, Jean-Luc JAFFREZO et Jean-Luc BESOMBES (2016). DECOMBIO-Contribution de La Combustion de La Biomasse Aux PM₁₀ En Vallée de l'Arve : Mise En Place et Qualification d'un Dispositif de Suivi. In : *2268-3798*, URL : <http://lodol.irevues.inist.fr/pollution-atmospherique/index.php?id=5952> (visité le 19/09/2017).
- CHI, J. W., W. J. LI, D. Z. ZHANG, J. C. ZHANG, Y. T. LIN, X. J. SHEN, J. Y. SUN, J. M. CHEN, X. Y. ZHANG, Y. M. ZHANG et W. X. WANG (12 oct. 2015). Sea Salt Aerosols as a Reactive Surface for Inorganic and Organic Acidic Gases in the Arctic Troposphere. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15.19, p. 11341-11353. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-15-11341-2015](https://doi.org/10.5194/acp-15-11341-2015). URL : <https://acp.copernicus.org/articles/15/11341/2015/> (visité le 13/08/2020).
- CHO, Arthur K., Constantinos SIOUTAS, Antonio H. MIGUEL, Yoshito KUMAGAI, Debra A. SCHMITZ, Manisha SINGH, Arantza EIGUREN-FERNANDEZ et John R. FROINES (sept. 2005). Redox Activity of Airborne Particulate Matter at Different Sites in the Los Angeles Basin. In : *Environmental Research*, 99.1, p. 40-47. ISSN : 00139351. DOI : [10.1016/j.envres.2005.01.003](https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.01.003). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935105000058> (visité le 06/11/2017).
- DALL'OSTO, M., X. QUEROL, F. AMATO, A. KARANASIOU, F. LUCARELLI, S. NAVA, G. CALZOLAI et M. CHIARI (26 avr. 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. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13.8, p. 4375-4392. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-13-4375-2013](https://doi.org/10.5194/acp-13-4375-2013). URL : <http://www.atmos-chem-phys.net/13/4375/2013/> (visité le 09/05/2017).

- EL HADDAD, Imad, Nicolas MARCHAND, H. WORTHAM, Christine PIOT, Jean-Luc BESOMBES, J. COZIC, C. CHAUVEL, A. ARMENGAUD, D. ROBIN et Jean-Luc JAFFREZO (7 mar. 2011). Primary Sources of PM_{2.5} Organic Aerosol in an Industrial Mediterranean City, Marseille. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11.5, p. 2039-2058. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-11-2039-2011](https://doi.org/10.5194/acp-11-2039-2011). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/11/2039/2011/> (visité le 22/05/2019).
- NF-EN-12341 (juin 2014). *Air Ambient - Méthode Normalisée de Mesurage Gravimétrique Pour La Détermination de La Concentration Massique MP10 Ou MP2,5 de Matière Particulaire En Suspension*. Technical report NF EN 12341. Brussels, Belgium : NF EN.
- NF-EN-16909 (mai 2017). *Air Ambient - Mesurage Du Carbone Élémentaire (EC) et Du Carbone Organique (OC) Prélevés Sur Filtre - Air Ambient - Mesurage Du Carbone Élémentaire (EC) et Du Carbone Organique (OC) Déposés Sur Filtre*. Technical report NF EN 16909. Brussels, Belgium : NF EN.
- FANG, Ting, Vishal VERMA, Hongyu GUO, L. E. KING, E. S. EDGERTON et Rodney J. WEBER (29 jan. 2015). A Semi-Automated System for Quantifying the Oxidative Potential of Ambient Particles in Aqueous Extracts Using the Dithiothreitol (DTT) Assay : Results from the Southeastern Center for Air Pollution and Epidemiology (SCAPE). In : *Atmospheric Measurement Techniques*, 8.1, p. 471-482. ISSN : 1867-8548. DOI : [10.5194/amt-8-471-2015](https://doi.org/10.5194/amt-8-471-2015). URL : <http://www.atmos-meas-tech.net/8/471/2015/> (visité le 23/10/2017).
- GOLLY, Benjamin (2014). *Étude Des Sources et de La Dynamique Atmosphérique de Polluants Organiques Particulaires En Vallées Alpines : Apport de Nouveaux Traceurs Organiques Aux Modèles Récepteurs*. Grenoble, France : Université Grenoble Alpes. URL : <http://www.theses.fr/2014GRENA019> (visité le 09/05/2017).
- GRIGORATOS, Theodoros et Giorgio MARTINI (1^{er} fév. 2015). Brake Wear Particle Emissions : A Review. In : *Environmental Science and Pollution Research*, 22.4, p. 2491-2504. ISSN : 1614-7499. DOI : [10.1007/s11356-014-3696-8](https://doi.org/10.1007/s11356-014-3696-8). URL : <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-014-3696-8> (visité le 05/05/2020).
- HU, Shaohua, Jorn D. HERNER, Martin SHAFER, William ROBERTSON, James J. SCHAUER, Harry DWYER, John COLLINS, Tao HUAI et Alberto AYALA (juin 2009). Metals Emitted from Heavy-Duty Diesel Vehicles Equipped with Advanced PM and NOX Emission Controls. In : *Atmospheric Environment*, 43.18, p. 2950-2959. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2009.02.052](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.052). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231009001800> (visité le 09/05/2017).
- JAFFREZO, Jean-Luc, Gilles AYOZ, C. DELAVAL et J. COZIC (2005). Seasonal Variations of the Water Soluble Organic Carbon Mass Fraction of Aerosol in Two Valleys of the French Alps. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5.10, p. 2809-2821. URL : <http://www.atmos-chem-phys.net/5/2809/2005/> (visité le 20/09/2017).
- JORDAN, Timothy B., Andrew J. SEEN et Geraldine E. JACOBSEN (sept. 2006). Levoglucosan as an Atmospheric Tracer for Woodsmoke. In : *Atmospheric Environment*, 40.27, p. 5316-5321. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2006.03.023](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.03.023). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231006003104> (visité le 09/05/2017).
- KUNIT, M. et H. PUXBAUM (1^{er} avr. 1996). Enzymatic Determination of the Cellulose Content of Atmospheric Aerosols. In : *Atmospheric Environment*, 30.8, p. 1233-1236. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/1352-2310\(95\)00429-7](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00429-7). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231095004297> (visité le 17/08/2020).
- LIN, Peng et Jian Zhen YU (15 déc. 2011). Generation of Reactive Oxygen Species Mediated by Humic-like Substances in Atmospheric Aerosols. In : *Environmental Science & Technology*, 45.24, p. 10362-10368. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : [10.1021/es2028229](https://doi.org/10.1021/es2028229). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es2028229> (visité le 04/08/2019).
- LUXEM, Katja E., Bas VRIENS, Renata BEHRA et Lenny H. E. WINKEL (5 avr. 2017). Studying Selenium and Sulfur Volatilisation by Marine Algae *Emiliania Huxleyi* and *Thalassiosira Oceanica* in Culture. In : *Environmental Chemistry*, 14.4, p. 199-206. ISSN : 1449-8979. DOI : [10.1071/EN16184](https://doi.org/10.1071/EN16184). URL : <http://www.publish.csiro.au/en/EN16184> (visité le 16/04/2019).
- MBENGUE, Saliou, Laurent Y. ALLEMAN et Pascal FLAMENT (1^{er} jan. 2014). Size-Distributed Metallic Elements in Submicronic and Ultrafine Atmospheric Particles from Urban and Industrial Areas in Northern France. In : *Atmospheric Research*, 135-136, p. 35-47. ISSN : 0169-8095. DOI : [10.1016/j.atmosres.2013.08.010](https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2013.08.010). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169809513002366> (visité le 06/05/2019).
- MORENO, Teresa, Xavier QUEROL, Andres ALASTUEY, Cristina RECHE, Michael CUSACK, Fulvio AMATO, Marco PANDOLFI, Jorge PEY, A. RICHARD, André. S. H. PRÉVÔT, Markus FURGER et W. GIBBONS (12 sept. 2011). Variations in Time and Space of Trace Metal Aerosol Concentrations in Urban Areas and Their Surroundings. In :

- Atmospheric Chemistry and Physics*, 11.17, p. 9415-9430. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-11-9415-2011](https://doi.org/10.5194/acp-11-9415-2011). URL : <http://www.atmos-chem-phys.net/11/9415/2011/> (visité le 09/05/2017).
- MUDWAY, Ian S., Nikolai STENFORS, Sean T DUGGAN, Heather ROXBOROUGH, Hendrick ZIELINSKI, Stephan L MARKLUND, Anders BLOMBERG, Anthony J FREW, Thomas SANDSTRÖM et Frank J KELLY (1^{er} mar. 2004). An in Vitro and in Vivo Investigation of the Effects of Diesel Exhaust on Human Airway Lining Fluid Antioxidants. In : *Archives of Biochemistry and Biophysics*, Oxygen Club of California : A Tribute to Bruce N. Ames 423.1, p. 200-212. ISSN : 0003-9861. DOI : [10.1016/j.abb.2003.12.018](https://doi.org/10.1016/j.abb.2003.12.018). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003986103006957> (visité le 04/06/2020).
- NAVA, S., F. LUCARELLI, F. AMATO, S. BECAGLI, G. CALZOLAI, M. CHIARI, M. GIANNONI, R. TRAVERSI et R. UDISTI (avr. 2015). Biomass Burning Contributions Estimated by Synergistic Coupling of Daily and Hourly Aerosol Composition Records. In : *Science of The Total Environment*, 511, p. 11-20. ISSN : 00489697. DOI : [10.1016/j.scitotenv.2014.11.034](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.11.034). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969714016167> (visité le 09/05/2017).
- O'DOWD, Colin D., Michael H. SMITH, Ian E. CONSTERDINE et Jason A. LOWE (1997). Marine Aerosol, Sea-Salt, and the Marine Sulphur Cycle : A Short Review. In : *Atmospheric Environment*, 31.1, p. 73-80. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/S1352-2310\(96\)00106-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00106-9).
- PIO, C. A., M. LEGRAND, T. OLIVEIRA, J. AFONSO, C. SANTOS, A. CASEIRO, P. FIALHO, F. BARATA, H. PUXBAUM, A. SANCHEZ-OCHOA, A. KASPER-GIEBL, A. GELENCŚÉR, S. PREUNKERT et M. SCHOCK (1^{er} sept. 2007). Climatology of Aerosol Composition (Organic versus Inorganic) at Nonurban Sites on a West-East Transect across Europe. In : *Journal of Geophysical Research*, 112.D23. ISSN : 0148-0227. DOI : [10.1029/2006JD008038](https://doi.org/10.1029/2006JD008038). URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/2006JD008038> (visité le 09/05/2017).
- PIOT, Christine, Jean-Luc JAFFREZO, J. COZIC, N. PISSOT, Imad EL HADDAD, Nicolas MARCHAND et Jean-Luc BESOMBES (12 jan. 2012). Quantification of Levoglucosan and Its Isomers by High Performance Liquid Chromatography – Electro spray Ionization Tandem Mass Spectrometry and Its Applications to Atmospheric and Soil Samples. In : *Atmospheric Measurement Techniques*, 5.1, p. 141-148. ISSN : 1867-1381. DOI : [10.5194/amt-5-141-2012](https://doi.org/10.5194/amt-5-141-2012). URL : <https://www.atmos-meas-tech.net/5/141/2012/> (visité le 12/09/2019).
- PUTAUD, J.-P., R. Van DINGENEN, A. DELL'ACQUA, F. RAES, E. MATTA, S. DECESARI, M. C. FACCHINI et S. FUZZI (2004). Size-Segregated Aerosol Mass Closure and Chemical Composition in Monte Cimone (I) during MINATROC. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4.4, p. 889-902. URL : <http://www.atmos-chem-phys.net/4/889/> (visité le 09/05/2017).
- PUXBAUM, Hans, Alexandre CASEIRO, Asunción SÁNCHEZ-OCHOA, Anne KASPER-GIEBL, Magda CLAEYS, Andrés GELENCŚÉR, Michel LEGRAND, Susanne PREUNKERT et Casimiro PIO (26 sept. 2007). Levoglucosan Levels at Background Sites in Europe for Assessing the Impact of Biomass Combustion on the European Aerosol Background. In : *Journal of Geophysical Research*, 112.D23. ISSN : 0148-0227. DOI : [10.1029/2006JD008114](https://doi.org/10.1029/2006JD008114). URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/2006JD008114> (visité le 07/12/2018).
- SAMAKÉ, Abdoulaye, Jean-Luc JAFFREZO, Olivier FAVEZ, Samuël WEBER, Véronique JACOB, Alexandre ALBINET, Véronique RIFFAULT, Esperanza PERDRIX, Antoine WAKED, Benjamin GOLLY, Dalia SALAMEH, Florie CHEVRIER, Diogo Miguel OLIVEIRA, Nicolas BONNAIRE, Jean-Luc BESOMBES, Jean M. F. MARTINS, Sébastien CONIL, Géraldine GUILLAUD, Boualem MESBAH, Benoit ROCQ, Pierre-Yves ROBIC, Agnès HULIN, Sébastien Le MEUR, Maxence DESCHEEMAECCKER, Eve CHRETIEN, Nicolas MARCHAND et Gaëlle UZU (15 mar. 2019a). Polyols and Glucose Particulate Species as Tracers of Primary Biogenic Organic Aerosols at 28 French Sites. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19.5, p. 3357-3374. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-19-3357-2019](https://doi.org/10.5194/acp-19-3357-2019). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/19/3357/2019/> (visité le 18/03/2019).
- SANDERS, Paul G., Ning XU, Tom M. DALKA et M. Matti MARICQ (sept. 2003). Airborne Brake Wear Debris : Size Distributions, Composition, and a Comparison of Dynamometer and Vehicle Tests. In : *Environmental Science & Technology*, 37.18, p. 4060-4069. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : [10.1021/es034145s](https://doi.org/10.1021/es034145s). URL : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es034145s> (visité le 09/05/2017).
- SCHAUER, James J, Glynis C LOUGH, Martin M SHAFER, William F. CHRISTENSEN, Michael F. ARNDT, Jeffrey T. DEMINTER et June-Soo PARK (2006). *Characterization of Metals Emitted from Motor Vehicles*. Research report 133. Health Effects Institute, p. 98. URL : <https://www.healtheffects.org/system/files/Schauer.pdf> (visité le 06/05/2020).

- STERNBECK, John, Åke SJÖDIN et Kenth ANDRÉASSON (2002). Metal Emissions from Road Traffic and the Influence of Resuspension — Results from Two Tunnel Studies. In : *Atmospheric Environment*, 36.30, p. 4735-4744. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231002005617> (visité le 09/05/2017).
- SYLVESTRE, Alexandre, Aurélie MIZZI, Sébastien MATHIOT, Fanny MASSON, Jean L. JAFFREZO, Julien DRON, Boualem MESBAH, Henri WORTHAM et Nicolas MARCHAND (mar. 2017). Comprehensive Chemical Characterization of Industrial PM 2.5 from Steel Industry Activities. In : *Atmospheric Environment*, 152, p. 180-190. ISSN : 13522310. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2016.12.032. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135223101631007X> (visité le 04/08/2019).
- TOLU, Julie, Yves THIRY, Maïté BUENO, Claudy JOLIVET, Martine POTIN-GAUTIER et Isabelle LE HÉCHO (1^{er} mai 2014). Distribution and Speciation of Ambient Selenium in Contrasted Soils, from Mineral to Organic Rich. In : *Science of The Total Environment*, 479-480, p. 93-101. ISSN : 0048-9697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2014.01.079. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969714000977> (visité le 17/04/2019).
- VIANA, M., T.A.J. KUHNBUSCH, X. QUEROL, A. ALASTUEY, R.M. HARRISON, P.K. HOPKE, W. WINIWARTER, M. VALLIUS, S. SZIDAT, A.S.H. PRÉVÔT, C. HUEGLIN, H. BLOEMEN, P. WÄHLIN, R. VECCHI, A.I. MIRANDA, A. KASPER-GIEBL, W. MAENHAUT et R. HITZENBERGER (oct. 2008). Source Apportionment of Particulate Matter in Europe : A Review of Methods and Results. In : *Journal of Aerosol Science*, 39.10, p. 827-849. ISSN : 00218502. DOI : 10.1016/j.jaerosci.2008.05.007. URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021850208001018> (visité le 09/05/2017).
- WAKED, Antoine, Olivier FAVEZ, Laurent Y. ALLEMAN, Christine PIOT, Jean-Eudes PETIT, Tiphaine DELAUNAY, E. VERLINDEN, Benjamin GOLLY, Jean-Luc BESOMBES, Jean-Luc JAFFREZO et Eva LEOZ-GARZIANDIA (3 avr. 2014). Source Apportionment of PM₁₀ in a North-Western Europe Regional Urban Background Site (Lens, France) Using Positive Matrix Factorization and Including Primary Biogenic Emissions. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14.7, p. 3325-3346. ISSN : 1680-7324. DOI : 10.5194/acp-14-3325-2014. URL : <http://www.atmos-chem-phys.net/14/3325/2014/> (visité le 20/09/2017).
- WEBER, Samuël, Dalia SALAMEH, Alexandre ALBINET, Laurent Y. ALLEMAN, Antoine WAKED, Jean-Luc BESOMBES, Véronique JACOB, Géraldine GUILLAUD, Boualem MESBAH, Benoit ROCQ, Agnès HULIN, Marta DOMINIK-SÈGUE, Eve CHRÉTIEN, Jean-Luc JAFFREZO et Olivier FAVEZ (juin 2019a). Comparison of PM₁₀ Sources Profiles at 15 French Sites Using a Harmonized Constrained Positive Matrix Factorization Approach. In : *Atmosphere*, 10.6, p. 310. ISSN : 2073-4433. DOI : 10.3390/atmos10060310. URL : <https://www.mdpi.com/2073-4433/10/6/310> (visité le 04/06/2019).
- XIONG, Qianshan, Haoran YU, Runran WANG, Jinlai WEI et Vishal VERMA (6 juin 2017). Rethinking Dithiothreitol-Based Particulate Matter Oxidative Potential : Measuring Dithiothreitol Consumption versus Reactive Oxygen Species Generation. In : *Environmental Science & Technology*, 51.11, p. 6507-6514. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/acs.est.7b01272. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.7b01272> (visité le 03/02/2020).
- YTTRI, K. E., C. DYE et G. KISS (2007). Ambient Aerosol Concentrations of Sugars and Sugar-Alcohols at Four Different Sites in Norway. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7.16, p. 4267-4279. URL : <http://www.atmos-chem-phys.net/7/4267/2007/acp-7-4267-2007.html> (visité le 09/05/2017).
- ZIELINSKI, Henryk, Ian S. MUDWAY, Kelly A. BÉRUBÉ, Samantha MURPHY, Roy RICHARDS et Frank J. KELLY (1^{er} oct. 1999). Modeling the Interactions of Particulates with Epithelial Lining Fluid Antioxidants. In : *American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology*, 277.4, p. L719-L726. ISSN : 1040-0605. DOI : 10.1152/ajplung.1999.277.4.L719. URL : <https://journals.physiology.org/doi/full/10.1152/ajplung.1999.277.4.L719> (visité le 14/05/2020).

APPROFONDISSEMENT DES CONNAISSANCES DES SOURCES DES PM

Table des matières

1. Introduction	63
2. Validation externe des solutions PMF	64
2.1. Confrontation aux mesures de radiocarbone ^{14}C	64
2.2. Confrontation mesure sur site récepteur et origine géographique	65
2.2.1. Cas simple : la rose des polluants	65
2.2.2. Prendre en compte l'histoire de la masse d'air : PSCF	66
2.2.3. Application de la PSCF	67
3. Incertitudes associées aux PMF	69
4. Comparabilité des solutions	70
4.1. Méthodologie	71
4.2. Implémentation et utilisation	73
5. Amélioration des solutions PMF par ajout de traceurs spécifiques	73
5.1. Apport de l'isotopie de l'azote sur la caractérisation des sources de pollution émettrices d'ammonium	73
5.1.1. Problématique	74
5.1.2. Objectifs et méthode	74
5.1.3. Détermination des sources de NH_4^+	77
5.1.4. Utilisation couplée de l'isotopie et des PMF	79
5.1.5. Conclusion	82
5.2. Émission biogénique primaire	82
5.2.1. Problématique : la matière organique	82
5.2.2. Synthèse grande échelle de la climatologie des polyols	83
5.2.3. Contribution des émissions biogéniques primaires aux PM_{10}	85
5.2.4. Conclusion	85
5.3. Variabilité fine échelle, processus secondaires et traceurs organiques	86
5.3.1. Variabilités saisonnières	87
5.3.2. Résultats PMF	88
5.3.3. Conclusion	91



- 6. Résultats du programme SOURCES 92
 - 6.1. Introduction 92
 - 6.2. Comparison of PM₁₀ sources profiles at 15 french sites using a harmonized
constrained positive matrix factorization approach 93
 - 6.3. Conclusion 116
- 7. Conclusion. 116
 - 7.1. Résumé du chapitre 116
 - 7.2. Pistes de travaux futurs 117
- Références du chapitre. 118



1 Introduction

La PMF étant un modèle d'apprentissage statistique, le regroupement des espèces chimiques en différents facteurs est sensible à la méthodologie employée et au jeu de variables utilisées.

Les ions et les éléments traces (métaux notamment) permettent l'identification de facteurs maintenant bien connus, typiquement : sel de mer, trafic routier, poussière crustale. Or des questions sont toujours ouvertes pour certains autres facteurs également souvent identifiés. Les facteurs inorganiques secondaires (contenant majoritairement du nitrate d'ammonium et sulfate d'ammonium) n'ont pas de source bien établie, s'agissant de processus secondaires après émissions. Aussi, la pluralité importante des sources de la matière organique et la diversité des espèces chimiques la composant rendent encore complexe la compréhension des différentes émissions conduisant à leurs présences dans l'atmosphère.

On peut notamment citer quelques espèces organiques ciblant particulièrement certaines sources (*espèces traceuses*) comme le lévoglucosan pour la combustion de biomasse par exemple, maintenant utilisé dans de nombreuses études. D'autres espèces ou groupement d'espèces permettent également le raffinement des PMF et depuis plusieurs années, les travaux du groupe essaient d'évaluer la pertinence de l'ajout de nouveaux traceurs dans les études PMF afin de mieux prendre en compte certaines émissions anthropiques ou biogéniques mais également afin de mieux estimer la contribution des aérosols secondaires, qu'ils soient organiques ou inorganiques.

De plus, l'identification précise de nouveaux facteurs diminue l'ambiguïté rotationnelle propre à la PMF, et permet donc des solutions plus précises (EMAMI et HOPKE 2017). La recherche de nouvelles espèces traceuses permet donc non seulement d'identifier de nouvelles sources, mais également de diminuer l'incertitude de celles déjà bien établies.

À ce titre, le site de Grenoble les Frères a permis le prélèvement et l'analyse de composés organiques (HULIS, hopanes, oxy- et nitro-HAP ainsi que oxy- et nitro-HAPS) permettant de mettre en évidence la saisonnalité des concentrations de ces composés, traçant différents processus : émissions liées à la combustion en hiver pour les oxy- et nitro-HAP ainsi que leur transport longue distance, alors que les oxy- et nitro-HAPS semblent quant à eux être davantage liés aux processus d'oxydation secondaires du fait de leur corrélation avec l'oxalate (TOMAZ et al. 2017).

Les rares études incorporant ces traceurs permettent bien l'identification de facteurs distincts (anthropique secondaire grâce à l'acide phthalique (SRIVASTAVA et al. 2018), biogénique secondaire grâce à l'oxalate (PETIT et al. 2019), trafic routier grâce aux hopanes (SRIVASTAVA et al. 2018), combustion de biomasse et trafic grâce aux ^{14}C , méthoxyphénol et hopanes (CHEVRIER 2016), combustion de charbon grâce aux HAPS (GOLLY 2014), etc.). Cependant, ces études doivent encore être approfondies car trop peu nombreuses et non reproduites sur un ensemble important de sites de mesure. Aussi, certaines de ces espèces ne sont pas analysées en routine. Enfin, certaines questions restent ouvertes sur la provenance exacte de certains de ces composés (MSA, oxalate, glucose...) complexifiant l'interprétation des solutions PMF obtenues.

Cela est particulièrement vrai pour les réactions secondaires. En effet, par définition une espèce traceuse est peu réactive, or la matière organique est au contraire très réactive. Il y a donc une nécessité de travail en amont de l'inclusion dans les études PMF pour comprendre précisément la



dynamique de ces composés dans l'atmosphère, y compris leur provenance primaire ou secondaire, leur réactivité, etc. Notons qu'à ce titre, le couplage entre les différentes méthodes d'analyses, apportant chacune une vision différente de l'aérosol, est riche d'enseignement (PMF couplant données AMS, radiocarbone et analyse chimique sur filtre (VLACHOU et al. 2019), filtre et aethalometre (CHEVRIER 2016), chimie et distribution en taille (BOZZETTI et al. 2016), etc.).

Ainsi, la méthodologie d'utilisation du modèle PMF est encore actuellement en évolution, et ce chapitre discutera des différentes avancées ou pistes que ma thèse a exploré ces dernières années.

Note

Dans l'ensemble, ma participation à ces différents travaux se concrétise à la fois par des contributions directes, mais aussi pas des encadrements de stagiaires (Anouk Marsal, stage d'ingénieur ; Kévin Asslanian, stage de M2 ; Nicole Montégnégro, stage de M1 ; participation active au suivi de la thèse de Valéria Mardonez ; stage de M2 de Jean-baptiste Fiches...).

2 Validation externe des solutions PMF

Comme discuté précédemment, un modèle doit être évalué par des mesures externes. Or, il est compliqué voire impossible de "mesurer" la concentration des sources de PM (c'est justement le travail demandé à la PMF). On ne peut donc faire que des confrontations indirectes, à travers d'autres types de mesures ou modèles, chimiques ou géophysiques, afin d'estimer la fiabilité d'une solution PMF.

2.1 Confrontation aux mesures de radiocarbone ^{14}C

Sur les sites de la vallée de l'Arve dans le cadre du programme DECOMBIO, en plus des mesures traditionnelles sur filtre, BONVALOT et al. (2016) ont également estimé par traçage isotopique au radiocarbone ^{14}C l'origine fossile ou récente du carbone. Les études PMF sur le site de Passy et Chamonix de CHEVRIER (2016), illustrées figure III.2-1 ont montré une très bonne concordance entre la quantité de carbone provenant de sources fossiles estimées par radiocarbone et les facteurs PMF traçant des sources de combustion de carbone fossile. Réciproquement, le carbone récent est en très bon accord entre les mesures radiocarbone et PMF.

Cette confrontation à des mesures externes à la PMF conduisant à des résultats concordant accentue fortement la confiance que l'on peut avoir dans les résultats et la quantification de la contribution des sources issues de ces analyses.

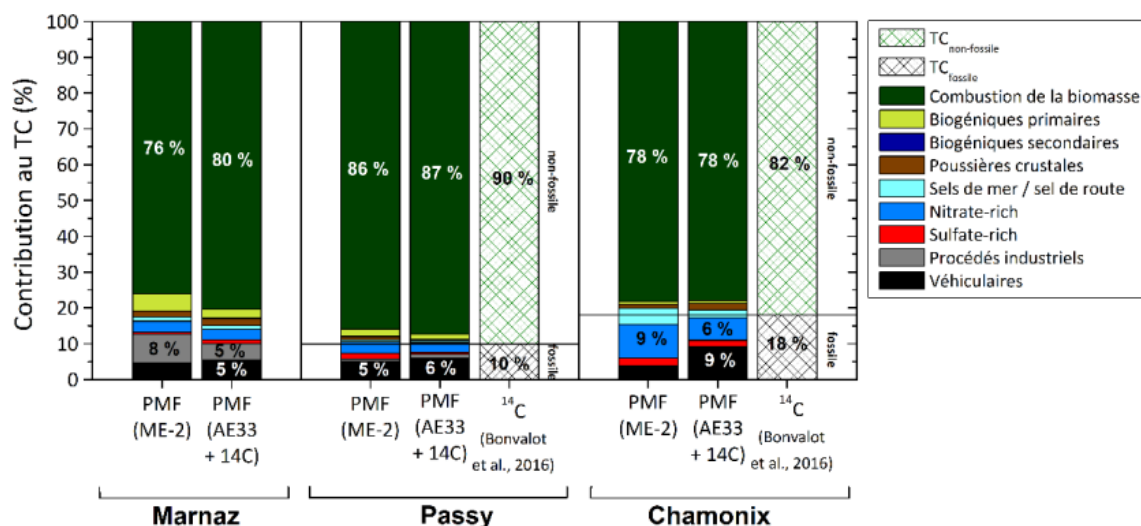


Figure III.2-1 – Contributions relatives au carbone total en moyennes hivernales des sources de PM₁₀ identifiées lors de la thèse de CHEVRIER (2016) par les différentes approches PMF (solution de référence (ME-2) et avec ajout d'information isotopique et de mesure d'aethalomètre (AE33+14C)) et contributions des parts fossile et non-fossile obtenues par l'analyse du radiocarbone de BONVALOT et al. (2016). Source : CHEVRIER (2016, figure 75)

2.2 Confrontation mesure sur site récepteur et origine géographique

Les facteurs PMF étant déterminés au niveau du site récepteur mais n'étant pas nécessairement émis à cet endroit spécifique, il est également possible d'estimer leur provenance géographique et leur vraisemblance. Nous verrons d'abord le cas simple de la rose des polluants, avant d'explicitier plus en avant la méthode PSCF.

Il est à noter que DAI et al. 2020 ont présenté récemment une méthodologie de couplage entre PMF et météorologie, utilisant des données d'intensité et direction du vent ainsi que hauteur de la couche limite. Ce couplage permet notamment une diminution des biais liés aux effets météorologiques dans l'estimation de la contribution des sources.

2.2.1 Cas simple : la rose des polluants

Note

Utiliser à des fins exploratoires lors de ma thèse, j'ai contribué au développement du module python `windrose`, récemment publiée (SCLS19FR et al. 2019).

L'un des moyens les plus simples pour cela est de coupler des mesures de direction et vitesse de vent et d'établir une rose des polluants, projetant sur un graphique en coordonnées polaires la concentration des polluants suivant la direction en θ et vitesse du vent en r au moment de l'observation.

Cependant, cette méthode n'est utile que pour la détermination de sources proches du site récepteur car dès lors que l'on s'en éloigne, l'orientation et vitesse des vents varient et l'hypothèse de déplacement uniforme de la masse d'air est invalidée. Or, il est courant que les aérosols proviennent de sources non locales, limitant l'intérêt de cette méthode.



2.2.2 Prendre en compte l'histoire de la masse d'air : PSCF

Note

Ces étapes fastidieuses de calcul des rétrotrajectoires et de PSCF ont été automatisées dans un paquet python, pyPSCF ^a, permettant le traitement d'un grand nombre de rétrotrajectoires en utilisant le modèle lagrangian HYSPLIT et calculant de manière facilitée une PSCF en un site donné, en variant notamment les différents paramètres susceptibles d'influencer le modèle.

Également, et de manière similaire à ZeFir de PETIT et al. 2017, pyPSCF propose une interface utilisateur permettant une interaction facilitée.

a. Dépôt git pyPSCF : <https://gricad-gitlab.univ-grenoble-alpes.fr/webersa/pyPSCF>

Pour s'affranchir de la limitation des roses des vents, il est possible d'utiliser les rétrotrajectoires complètes des masses d'air pour remonter aux sources géographiques potentielles, mais également de coupler ces trajectoires à des informations physico-chimiques comme la concentration en polluants observée sur le site récepteur, la présence de pluie sédimentant les aérosols par dépôt humide ou encore l'altitude du trajet de la masse d'air.

L'une des méthodes la plus largement utilisée dans la littérature est la *Potential source contribution function* (PSCF), permettant de combiner des ensembles de trajectoires à des modèles récepteurs. Le principe consiste à calculer les rétrotrajectoires d'un site récepteur donné et d'associer à chacune d'elles la concentration du polluant ou de la source considérée le jour de son passage au niveau du site récepteur. En discrétisant les trajectoires en un point toutes les X minutes ou heures et en appliquant une grille régionale, il est alors possible de dénombrer combien de rétrotrajectoires sont passées par chacune des grilles. Le ratio du nombre de trajectoires associées à une forte concentration aux coordonnées i, j , noté m_{ij} , par le nombre total de trajectoires étant passées par ces coordonnées notées n_{ij} , nous donne une probabilité de provenance géographique de ce composé ou source pour les coordonnées i, j , noté $PSCF_{ij}$:

$$PSCF_{ij} = \frac{m_{ij}}{n_{ij}}. \quad (\text{III.2-1})$$

Des améliorations ont été apportées à cette méthode afin de prendre en compte les cellules ayant un faible pourcentage de passage de rétrotrajectoires, augmentant artificiellement le ratio $\frac{M}{N}$. Une manière de contrebalancer ce biais est d'ajouter une fonction poids, dépendant de la fréquence de passage des rétrotrajectoires sur chacune des cellules. Dans la figure III.2-2, illustrant la PSCF, on voit que la cellule où deux rétrotrajectoires sont passées se voit attribuer la même probabilité que celles avoisinantes, où seule une rétrotrajectoire a résidé. Or, il serait plus pertinent d'avoir une probabilité plus forte pour cette cellule, indiquant que chaque rétrotrajectoire ayant résidé à ces coordonnées est riche du composé suivi. Différentes fonctions poids existent, le plus souvent présentant différents seuils en fonction du nombre de rétrotrajectoires par cellule (BRESSI et al. 2014; PETIT et al. 2019).

Aussi, pour avoir une représentativité statistique suffisante des sources potentielles, il est nécessaire de calculer un grand nombre de rétrotrajectoires, correspondant à chacun des jours de

prélèvement sur le site récepteur.

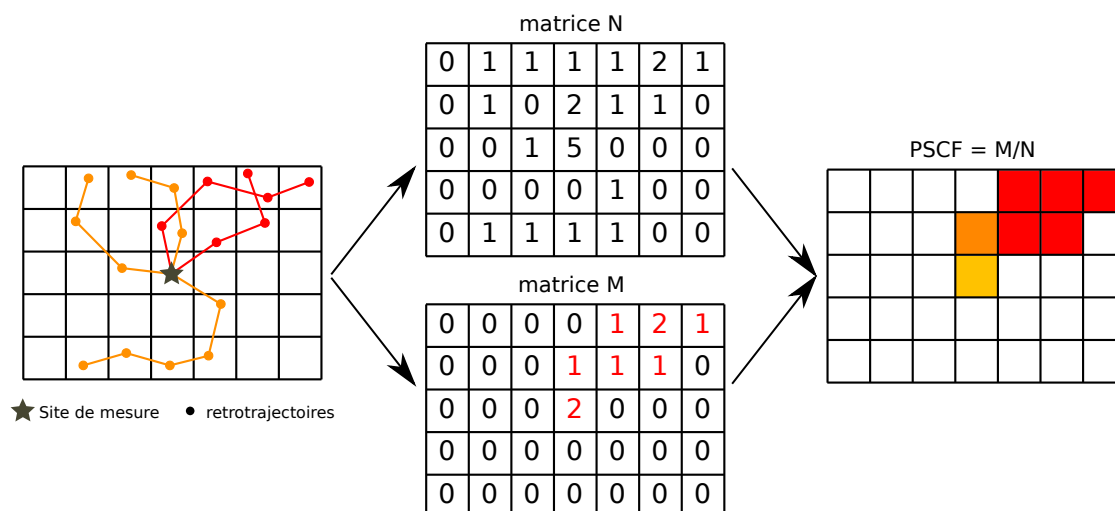


Figure III.2-2 – Illustration de la méthode PSCF : les rétrotrajectoires depuis le site de mesure sont calculées, celles associées à une concentration seuil sont représentées en rouge, les autres en orange. Les matrices N et M s’obtiennent par simple décompte du nombre de rétrotrajectoires passées dans chaque cellule de taille prédéfinie, puis le ratio nous donne une estimation de l’origine géographique, représentée ici en terme d’intensité de rouge.

2.2.3 Application de la PSCF

Note

Cette partie synthétise dans un premier temps les résultats de GOLLY et al. (2019), dans lesquels mon implication a porté notamment sur le calcul et l’analyse PSCF, et dans un second temps expose l’une des méthodes de validation possible des PMF grâce aux PSCF, appliquée sur le site de l’OPE.

Importance et origine géographique du MSA

Comme expliqué précédemment, une part importante des aérosols provient de sources secondaires, c’est-à-dire du vieillissement et des réactions dans l’atmosphère. Une part importante de ces aérosols secondaires est d’origine organique. Les travaux de GOLLY et al. (2019), s’attachent notamment à la quantification de cette matière organique secondaire sur 5 sites ruraux en France pendant l’année 2013, par la mesure de deux espèces issues de processus secondaires : le MSA et l’oxalate. Nous avons pu montrer que le MSA, considéré comme provenant de l’oxydation du DMS, peut contribuer jusqu’à 10 à 20 % de l’OC en période chaude, indiquant une forte proportion d’aérosols organiques secondaires durant l’été. Mais surtout, le MSA est considéré comme provenant des émissions de DMS du phytoplancton marin, au point qu’il est proposé comme méthode de séparation entre le sulfate d’origine marine et ses autres provenances, en particulier en milieux polaires.

En conduisant une analyse PSCF sur les 25 % des jours les plus fortement chargés en MSA sur les 5 sites, nous avons pu confirmer l’importance marine de ce composé. Cependant, une part non négligeable semble également provenir d’environnements continentaux (voir figure III.2-3),

confortant les études suggérant des processus d'émissions du MSA par des sources biologiques terrestres (BOZZETTI et al. 2017), pouvant provenir des forêts ou des sols (JARDINE et al. 2015 ; MIYAZAKI et al. 2012).

L'une des implications directes de ces travaux résulte en l'ajout systématique du MSA comme variable d'entrée des études PMF, quelles que soient leurs localisations. En effet, le signal du MSA est clairement distinct des autres espèces chimiques mesurées et représente également une part importante de la matière organique. Cette espèce est donc a minima traceuse de processus secondaires présents sur l'ensemble de l'Europe occidentale.

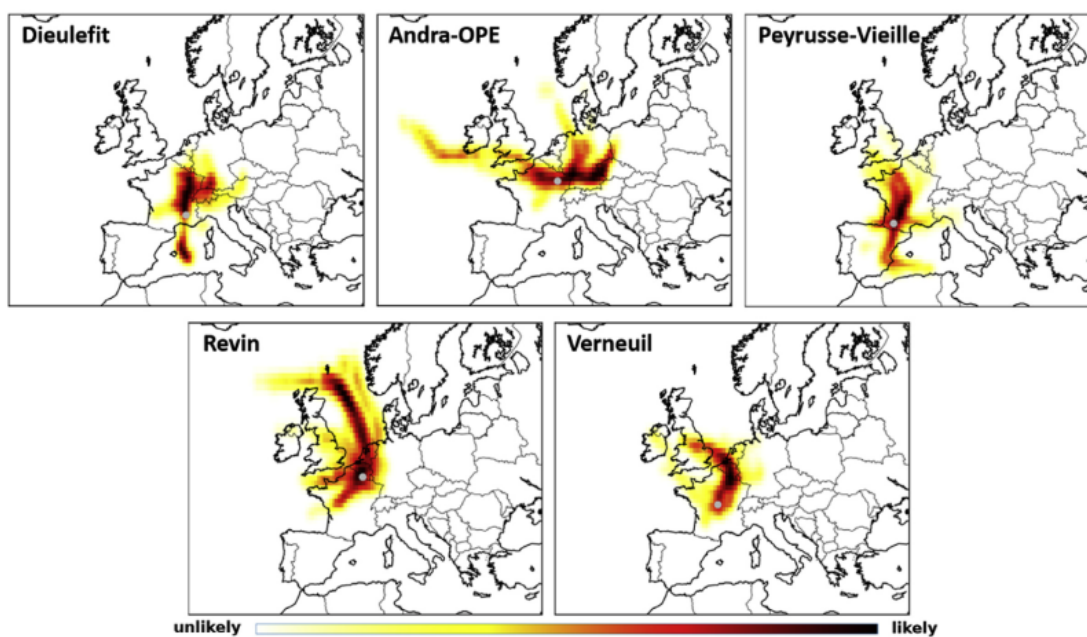


Fig. 11. PSCF probability of geographical origins of MSA emission sources for each site.

Figure III.2-3 – Probabilité de l'origine géographique du MSA, issue de l'article de GOLLY et al. (2019). Bien que l'on retrouve l'origine marine du MSA, les sites de Dieulefit, OPE ou Peyrusse-Vieille indiquent également une forte probabilité d'origine terrestre de cette molécule.

Confrontation PSCF – PMF

Une autre utilisation de la PSCF consiste à croiser les informations issues de la PSCF et des PMF. En effet, il n'existe pas de moyen simple de valider le sens géochimique d'une solution PMF autrement que l'expertise et les connaissances de l'utilisateur.

Pour estimer la fiabilité de la solution obtenue, il est possible de conduire une étude PSCF sur les différents facteurs identifiés. On s'attend à ce que le facteur *sel de mer* provienne géographiquement d'un océan ou d'une mer par exemple.

Un exemple d'utilisation de ce procédé est expliqué et illustré dans la section dédiée aux PMF et couplée aux mesures isotopiques, section 5.1.

3 Incertitudes associées aux PMF

Note

Le logiciel EPAPMF5 permet l'estimation des incertitudes des profils chimiques des facteurs PMF identifiés, mais les incertitudes des contributions temporelles ne sont pas facilement accessibles.

Aussi, devant analyser de nombreux résultats PMF, j'ai simplifié leur traitement et le chargement des résultats au sein du module python `py4pm.pmfutilities`^a permettant, entre autres, une estimation des incertitudes des contributions temporelles.

a. documentation : <https://webersa.gricad-pages.univ-grenoble-alpes.fr/py4pm/usage.html>

Le modèle PMF est maintenant relativement couramment utilisé dans le domaine de la qualité de l'air. Seulement, peu d'études rapportent en même temps que leur solution finale, les incertitudes associées. Or, le solveur ME-2 permet l'estimation de ces incertitudes à travers les méthodes de *bootstrap* (100 ré-échantillonnages) et de *displacement* (de toutes les espèces chimiques) (voir section 3.1.4).

Seulement, ces incertitudes ne sont rapportées par l'EPAPMF5.0 que pour les concentrations des espèces chimiques des différents facteurs et non pour leurs contributions temporelles. Notamment, lors de l'estimation de la variabilité via la technique du bootstrap, les différents facteurs sont attribués aux facteurs de références d'après leur corrélation temporelle (par défaut $r > 0.6$), mais seuls les profils chimiques sont rendus à l'utilisateur par la suite. Une solution serait de manuellement explorer 100 solutions PMF, avec ou sans tirage aléatoire des échantillons, pour estimer respectivement la variabilité provenant du modèle statistique ou de la représentativité du jeu de données. Malheureusement, cette répétabilité est beaucoup trop fastidieuse à faire à la main et ne peut pas s'automatiser à partir de l'EPAPMF5.0. Or, il s'agit de l'implémentation du ME-2 la plus largement utilisée. C'est pourtant un besoin important lors de la transférabilité de nos recherches vers l'opérationnel, avec des questions très pratiques concernant l'incertitude sur la contribution de telle source pour tels jours de pic de pollution en particulier.

Une "astuce" consiste alors à réestimer la variabilité des contributions temporelles X_{err} à partir de la variabilité de la composition chimique des profils, i.e. en gardant G fixe (celle de référence, G_{ref}) mais en utilisant les profils F_{err} issus des bootstraps et ambiguïté rotationnelle :

$$X_{err} = G_{ref} \times F_{err}. \quad (\text{III.3-1})$$

Même si en théorie pour la méthode du bootstrap, à la fois G et F doivent évoluer en même temps, cela donne une première estimation de la gamme d'incertitudes pour chaque espèce et chaque jour d'observation.

Cette visualisation, présentée à titre d'exemple pour la PMF de Vif figure III.3-1 permet de rapidement se rendre compte du type d'incertitude prépondérant pour chacune des espèces chimiques (représentativité de l'échantillonnage et ambiguïté rotationnelle) mais également de la gamme de valeurs possibles pour chaque jour étant donnée les incertitudes estimées.

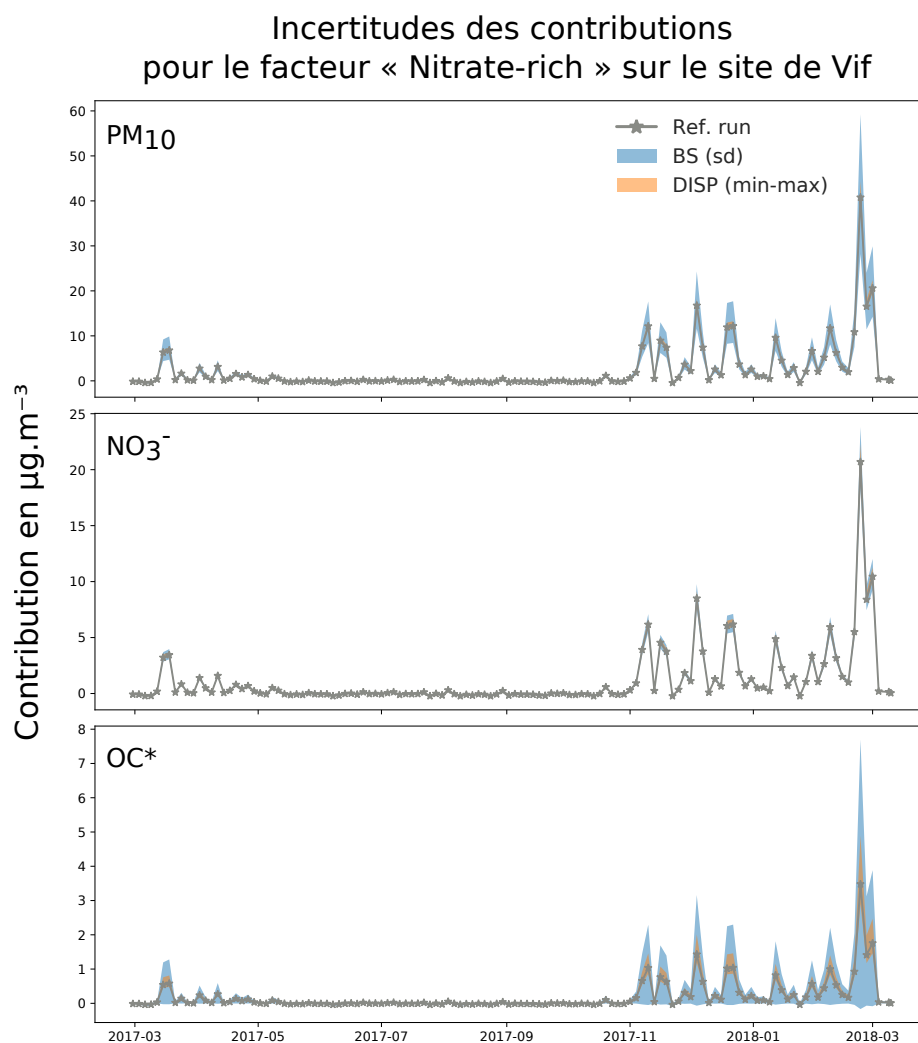


Figure III.3-1 – Incertitudes temporelles des concentrations de PM_{10} , NO_3^- et OC^* dans le facteur Nitrate-rich de Vif (programme QAMECS/Mobil'air, BORLAZA et al. 2020) estimé par *bootstrap* (écart type de 100 bootstraps en bleu) et *displacement* (min et max en orange). La solution de référence est représentée par les traits et étoiles grises.

4 Comparabilité des solutions

Une problématique récurrente lors de l'utilisation des PMF est de se demander si les profils que l'on obtient seraient nommés de la même façon par d'autres utilisateurs, et si oui, comment peut-on évaluer la proximité géochimique de facteurs identiquement nommés en différents endroits (spatialement ou temporellement).

Les travaux de BELIS et al. 2015b suggèrent l'utilisation conjointe de deux métriques permettant d'estimer la distance géochimique entre deux profils de facteurs.

4.1 Méthodologie

Distance de Pearson

La distance de Pearson (*Pearson distance PD*) estime la proximité entre deux séries de données en utilisant leur corrélation de Pearson, soit :

$$PD = 1 - r^2 \quad (\text{III.4-1})$$

avec r la corrélation entre les deux séries de données. Pour les profils chimiques des facteurs, il s'agit de la concentration relative des espèces chimiques les constituant (i.e. pourcentage massique de chacune des espèces).

Seulement, cette distance est très sensible aux extrêmes du fait de sa dépendance au coefficient de corrélation. Ainsi, si seul l'OC est similaire pour les deux profils mais certains des métaux présentent des concentrations très différentes, alors le PD pourra tout de même être acceptable car l'OC présente des concentrations relatives bien supérieures à celles des métaux (voir figure III.4-1). De plus, la distance de Pearson ne teste que l'hypothèse de relation linéaire entre les deux profils, et non leur égalité stricte.

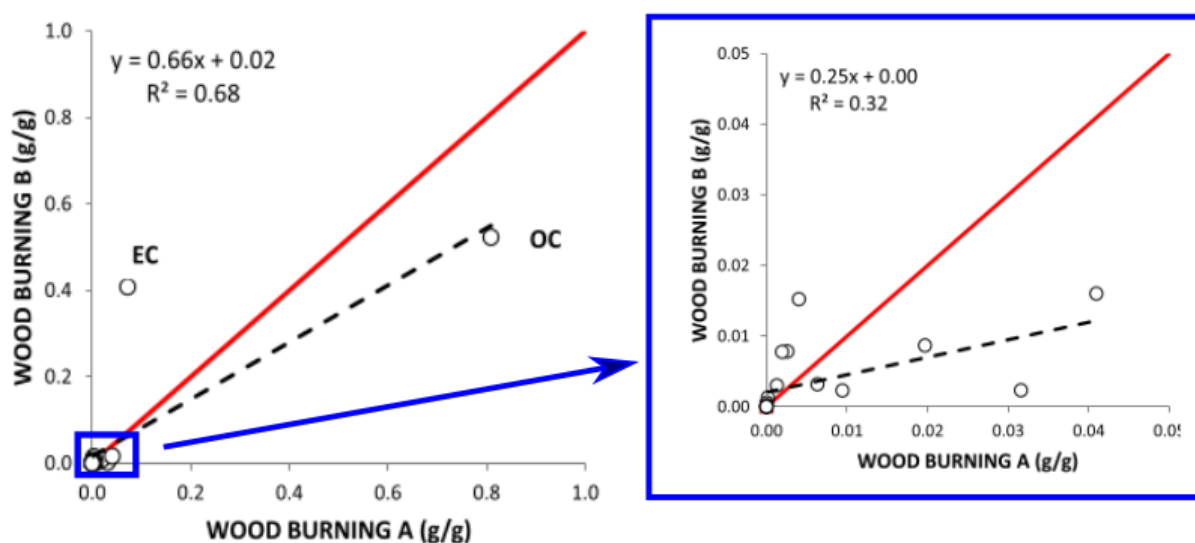


Figure III.4-1 – Mesure de la distance de Pearson de deux sources *wood burning*. L'image de droite montre l'influence des espèces dominant la masse pour le calcul du PD, alors qu'en leur absence, le PD change drastiquement (image de droite). Source : adapté de BELIS et al. 2015a, figure 3.

Distance identitaire standardisée

Pour répondre aux problèmes soulevés par la distance de Pearson, BELIS et al. 2015a proposent l'utilisation de la distance identitaire standardisée (*Standardized Identity Distance SID*). Sa formulation a légèrement évolué entre son expression initiale par BELIS et al. 2015a et celle actuellement utilisée par SPECIEUROPE¹ (PERNIGOTTI et al. 2016 ; PERNIGOTTI et BELIS 2018).

L'idée principale consiste à exprimer la distance entre chaque paire d'espèces i pour les 2 profils

1. <https://source-apportionment.jrc.ec.europa.eu/Specieurope/index.aspx>

considérés x et y et la droite unité, noté ID_i pour *identity distance*, telle que :

$$ID_i = \frac{1}{\sqrt{2}}|x_i - y_i|. \tag{III.4-2}$$

Aussi, afin de prendre en compte de manière homogène toutes les espèces et s'extraire du biais sur-considérant les espèces prépondérantes à la masse, l'ID est normalisée par une valeur proportionnelle à la moyenne de la masse de l'espèce i dans le facteur x et y , appelée *maximum acceptable distance* MAD, telle que :

$$MAD_i = k \frac{1}{2}(x_i + y_i). \tag{III.4-3}$$

Ce procédé est illustré figure III.4-2.

La SID est la moyenne de la somme des ratios entre l'ID et le MAD, telle que :

$$SID = \frac{1}{m} \sum_i^m \frac{ID_j}{MAD_j}, \tag{III.4-4}$$

soit :

$$SID = \frac{\sqrt{2}}{km} \sum_i^m \frac{|x_i - y_i|}{x_i + y_i}. \tag{III.4-5}$$

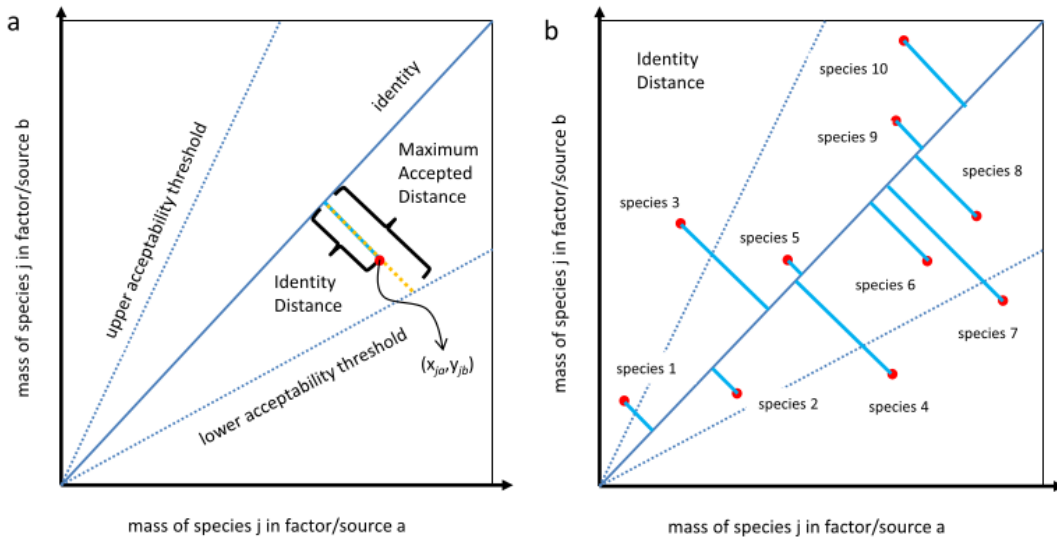


Figure III.4-2 – Illustration schématique de la distance SID. Légende originelle : Geometric representation of the identity distance (ID) as an indicator of similarity between two factor/source profiles. Left pane : $ID_{j,ab}$ between factor/sources a and b for species j with acceptability thresholds (dotted lines); the dot represents point (x_{ja}, y_{jb}) . Right pane : comparison of two hypothetical factor/sources with 10 common species. Source : BELIS et al. 2015a, figure 2

4.2 Implémentation et utilisation

Ces deux métriques de distances entre profils sont utiles pour l'aide à l'identification d'un nouveau profil, notamment via SPECIEUROPE. Cependant, toutes les espèces chimiques que nous utilisons "en routine" ne sont pas nécessairement présentes dans les profils de SPECIEUROPE. Aussi, SPECIEUROPE nous permet essentiellement de comparer des profils déjà existant dans cette base, et non par exemple des résultats de PMF absents de la base de données SPECIEUROPE.

Note

Ainsi, pour comparer les profils chimiques issus d'une même méthodologie PMF (mêmes variables d'entrée, mêmes contraintes, etc) à différents lieux, j'ai ré-implémenté une version de deltaTool en python^a permettant une utilisation plus flexible et une comparabilité des PMF étudiées pendant ma thèse.

Le choix de k de l'Eq. III.4-5 pour le MAD a été porté à 1, similairement à PERNIGOTTI et BELIS 2018, en absence d'information a priori sur la variabilité de ces profils.

^a. Disponible dans le module `py4pm.deltatool`, dépôt git : <https://gricad-gitlab.univ-grenoble-alpes.fr/webersa/py4pm>

La question de la comparabilité des profils s'est posée majoritairement à trois moments de ma thèse :

1. Comparer 15 PMF utilisant une méthodologie harmonisée en France (projet SOURCES) ;
2. Étudier la variabilité fine échelle (i.e. à l'échelle d'une métropole) à travers trois sites de prélèvement dans un rayon de 15 km autour de Grenoble, France (projet Mobil'Air) ;
3. Évaluer l'impact de l'ajout de traceurs organiques (acide pinique, phthalique, 3-MBTCA et cellulose) par rapport à une PMF "standard" sur les trois sites Grenoblois (projet Mobil'Air).

Le premier item sera abondamment traité dans la section 6 de ce chapitre et WEBER et al. (2019a), tandis que les deux autres font l'objet d'un article en cours de soumission par BORLAZA et al. (2020) et sont détaillés succinctement dans la section 5.3.

5 Amélioration des solutions PMF par ajout de traceurs spécifiques

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

Note

Les résultats présentés dans cette partie sont en partie issus d'un travail que j'ai effectué antérieurement à ma thèse dans l'équipe CHIANTI dans le cadre du projet INACS de l'ADEME portant sur la caractérisation des épisodes de pollution printaniers au nitrate d'ammonium.

Note

Ces travaux ont été présentés dans le rapport INACS-2 (présenté en partie en [Annexe I](#)) et lors d'une présentation orale à l'EAC de Tours en 2016 (WEBER et al. 2016). Un article est également en cours d'écriture sur ce sujet. Les principales méthodes et résultats sont repris dans cette section.

Certaines valeurs ne sont pas identiques entre le rapport INACS et celles présentées ici car ces travaux ont continué et certains paramètres ont changé entre la publication du rapport et l'écriture de la thèse.

5.1.1 Problématique

Dans de nombreuses PMF, il est rapporté un facteur secondaire inorganique contenant une grande part de sulfate, de nitrate et d'ammonium, indiquant la présence de sulfate d'ammonium $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ et de nitrate d'ammonium NO_3NH_4 . Ces deux derniers facteurs sont également souvent distincts, formant un facteur "sulfate rich", présentant le sulfate d'ammonium mais sans nitrate, et "nitrate rich" présentant du nitrate d'ammonium mais sans sulfate.

Le facteur *Nitrate-rich* présente des émissions très saisonnières, responsables des grands événements de dépassement des seuils d'alerte printaniers. Seulement, s'agissant d'un facteur secondaire issu de réactions des NO_x et de l'ammoniac NH_3 gazeux, sa provenance n'est pas clairement établie. En effet, si les NO_x sont supposés venir du trafic routier, la provenance de l'ammoniac peut aussi bien être agricole via l'urée ou les fertilisants de synthèse que liée au trafic routier. Aussi, une source importante contribuant pendant ces pics de pollution printaniers pourrait être la combustion de biomasse domestique, notamment en vallées alpines, où cette source est active et corrélée au nitrate d'ammonium au début du printemps.

5.1.2 Objectifs et méthode

L'isotopie donne potentiellement des informations importantes pour permettre l'estimation des sources d'émission, seulement il n'est pas possible de les utiliser telles quelles dans une analyse PMF et donc de traiter cette information pour identifier plus précisément la source *Nitrate-rich*. En effet, la PMF résout une équation d'équilibre des masses et est donc purement additive. Or, les mesures isotopiques se traduisent par une équation de mélange, résultant en une moyenne pondérée de la signature isotopique des sources par leurs contributions.

Par contre, s'il n'est pas possible d'inclure directement le signal isotopique dans les PMF, il est possible d'effectuer un traitement en amont de la PMF, permettant de séparer l'ammonium ou le nitrate en différentes "sous espèces", selon leurs sources de provenances, grâce à l'isotopie.

Dans ce cadre, le programme INACS de l'ADEME a permis les mesures de l'isotopie de l'azote du nitrate et de l'ammonium sur des cycles annuels complets pour 8 sites en France. Parallèlement, les mesures de la signature isotopique à l'émission de différentes sources ont été conduites, notamment en tunnel (émissions véhiculaires) et à l'émission de cheminée (combustion de biomasse domestique), ainsi que sur des substances issues de sources agricoles (fumier, fertilisant de synthèse, bâtiment d'élevage, etc).

Une partie du rapport établi suite à cette étude est disponible en [Annexe I](#) et ne sont présentés ci-après que les étapes et les résultats majeurs.

Équation de mélange

La première partie du programme INACS a montré que ces sources présentent des signatures isotopiques de l'azote distinctes pour l'ammoniac, noté $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)$. Nous pouvons alors, sous certaines conditions, proposer une déconvolution de l'équation de mélange

$$\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)_{atm} \times [\text{NH}_4^+]_{atm} = \sum_{i=1}^n \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)_i \times [\text{NH}_4^+]_i \quad (\text{III.5-1})$$

avec $[\text{NH}_4^+]_{atm} = \sum_{i=1}^n [\text{NH}_4^+]_i$ en $\mu\text{g m}^{-3}$ la concentration atmosphérique d'ammonium résultant du mélange des n sources. L'équation [III.5-1](#) peut alors être réécrite en considérant le ratio de la contribution de la source i au mélange final $f_i = [\text{NH}_4^+]_i / [\text{NH}_4^+]_{atm}$ [-]. Ainsi on a

$$\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)_{atm} = \sum_{i=1}^n \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)_i \times f_i. \quad (\text{III.5-2})$$

Selon certaines hypothèses, détaillées dans l'[Annexe I](#), en considérant les trois sources précédemment citées supposées majoritaires, à savoir combustion de biomasse, agricole et véhiculaire, et un coefficient de fractionnement $\varepsilon_{\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3}$ de -30 ‰ pour chaque observation de $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)_{atm}$ le système d'équation [III.5-3](#) suivant doit alors être vérifié :

$$\begin{cases} 1 & = f_{bio} + f_{agr} + f_{veh} \\ \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{atm} & = f_{bio} \times \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{bio} + f_{agr} \times \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{agr} + f_{veh} \times \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{veh} \end{cases} \quad (\text{III.5-3a})$$

où f_{bio} , f_{agr} et f_{veh} sont respectivement la contribution de la source de biomasse, agricole et véhiculaire et $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{bio}$, $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{agr}$ et $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{veh}$ les compositions isotopiques respectives des sources biomasse, agricole et véhiculaire, mesurées à l'émission (cf. annexe [Annexe I](#)).

Résolution par méthode Monte-Carlo

La signature isotopique des sources étant connue avec une certaine incertitude, l'équation de mélange est résolue par méthode Monte-Carlo : pour chaque jour d'observation, l'équation [III.5-3b](#) est résolue pour un triplet de valeurs possibles de chacune des signatures isotopiques des trois sources, suivant une loi normale établie par la moyenne et l'écart type de chacun des prélèvements de ces sources. Le processus est répété 1000 fois pour chaque jour d'observation, résultant ainsi en 1000 triplets (f_{agr} , f_{bio} , f_{veh}) possibles, permettant de calculer la concentration et l'incertitude associée de l'ammonium apporté par chacune de ces sources.

Ajout d'une contrainte pour l'ammonium issu de la combustion de biomasse

Nécessité d'une nouvelle contrainte

Le système d'équation III.5-3 est sous-déterminé : il existe trois inconnues pour seulement deux contraintes (bilan de masse et isotopie). De fortes incertitudes sont donc attendues, voir des concentrations calculées qui seront invraisemblables, notamment pour les concentrations de la combustion de biomasse. Deux nouvelles contraintes pourraient être ajoutées pour amener de l'information et réduire le degré de liberté du système : 1) une information sur l'isotopie de l'hydrogène et 2) une connaissance *a priori* de la géochimie des sources. La deuxième solution est retenue. En effet un proxy de la combustion de biomasse, le lévoglucosan, est déjà mesuré pour la quasi-totalité des sites d'études.

Concentrations de lévoglucosan et d'ammonium

De par le recensement en une base de données unique de la filtrorhèque de l'équipe CHIANTI (voir section 4), il a été possible d'estimer empiriquement des gammes de concentrations possibles pour l'ammonium en fonction des concentrations en lévoglucosan. Puisque les vallées alpines sont connues pour présenter des épisodes de pollutions aux particules fines dont la source est quasi exclusivement la combustion de biomasse (PIOT 2011 ; GOLLY 2014) et que le lévoglucosan est considéré comme traceur univoque de la combustion de biomasse, en utilisant les données chimiques de ces sites, il est possible de trouver une relation entre la concentration de NH_4^+ issue de la combustion de biomasse et la concentration en lévoglucosan.

Le seuil de concentration en lévoglucosan à 5000 ng m^{-3} est considéré comme critère de sélection des jours où la source biomasse est prépondérante. Pour ces jours-là, le NH_4^+ émis est considéré comme provenant de la combustion de biomasse. Avec ces hypothèses, une régression linéaire entre l'ammonium et le lévoglucosan montre la relation $[\text{NH}_4^+] = 0.221 \times [\text{levoglucosan}]$ (trait plein sur la figure III.5-1). L'écart-type est volontairement choisi très large pour rendre compte du faible nombre d'échantillons (18) et du caractère expérimental de cette relation (traits pointillés sur la figure III.5-1).

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

$$\begin{cases} f_{bio} & = \{\mathcal{N}(m_{bio}, \sigma_{bio})\} / [\text{NH}_4^+_{total}] & \text{(III.5-4a)} \\ 1 & = f_{bio} + f_{agr} + f_{veh} & \text{(III.5-4b)} \\ \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{atm} & = f_{bio} \times \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{bio} + f_{agr} \times \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{agr} + f_{veh} \times \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{veh} & \text{(III.5-4c)} \end{cases}$$

L'équation III.5-4a est une contrainte *a priori* et non isotopique. Elle réduit la liste des valeurs théoriquement possibles, tandis que l'équation III.5-4c sélectionne celles qui sont en accord avec l'observation isotopique.

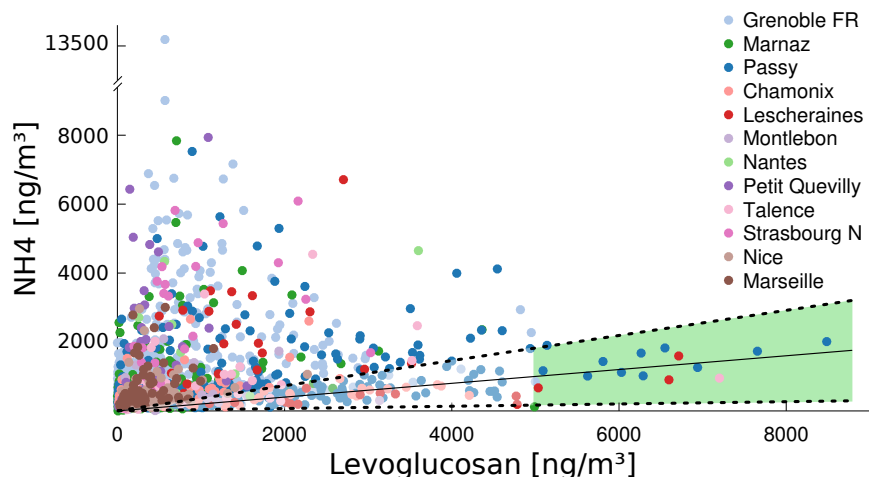


Figure III.5-1 – Estimation du ratio NH_4^+ /lévoglucosan pour les jours de fortes concentrations en lévoglucosan. La droite noire en trait plein représente la droite $[\text{NH}_4^+]_{\text{bio}} = 0.221 \times [\text{lévoglucosan}]$, les droites en traits pointillés les écart-types considérés ($\frac{1}{8} \times [\text{lévoglucosan}]$) et la zone verte les jours où la source de combustion de biomasse est considérée comme prépondérante ($[\text{lévoglucosan}] > 5000 \text{ ng m}^{-3}$).

5.1.3 Détermination des sources de NH_4^+

Importance de la source agricole pour le NH_4^+

Le site rural de l'OPE est un site typique des tendances générales de l'ensemble des sites d'études pour ces épisodes de fortes concentrations de PM printaniers. Il est donc utilisé comme illustration dans la suite, pour des prélèvements s'étalant sur l'année 2013.

Durant la période chaude (de mai à septembre) le fond atmosphérique en ammonium est très majoritairement dû au secteur véhiculaire qui explique à lui seul $90 \pm 8\%$ du NH_4^+ total (cf. figure III.5-2.a). La quantité d'ammonium apportée par cette source est sensiblement constante autour $0.6 \pm 0.4 \mu\text{g m}^{-3}$ tout au long de l'année (figure III.5-2.b).

D'après le modèle, les épisodes de printemps (mars et avril) sont imputables majoritairement à la source agricole, qui apporte de l'ordre de $80 \pm 10\%$ du NH_4^+ ces jours-là. Ce secteur apporte jusqu'à $5 \mu\text{g m}^{-3}$ d'ammonium le 2 avril, soit plus de 8 fois l'apport moyen du véhiculaire.

Fond atmosphérique de l'ensemble des sites

L'été, lorsque seule la source véhiculaire est active, la même quantité d'ammonium est observée sur l'ensemble des sites considérés dans cette étude comme le montre la figure III.5-3a. La source véhiculaire est donc sensiblement constante sur l'ensemble du territoire à raison de $\sim 0.6 \mu\text{g m}^{-3}$. Toutefois les sites de Lens et de Turin semblent être au-dessus de ces tendances et sont discutés en Annexe I.

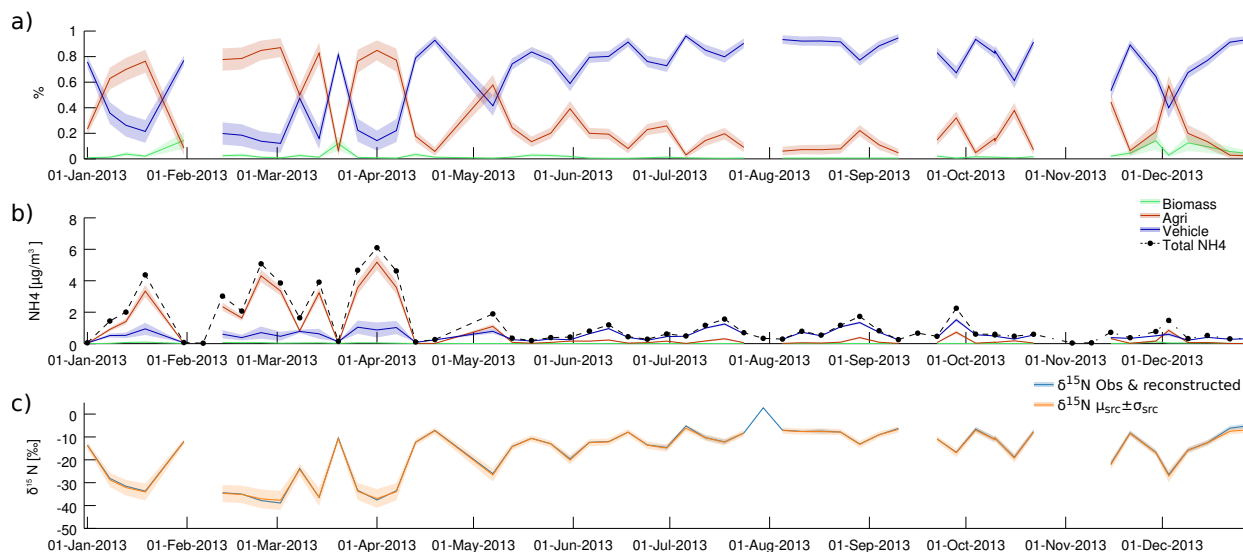
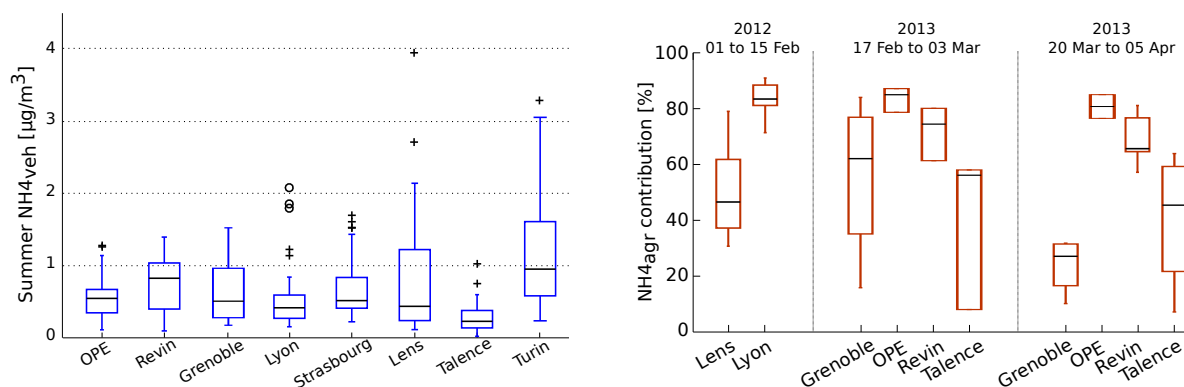


Figure III.5-2 – Série temporelle des sources de NH_4^+ déterminées par méthode isotopique pour le site de l'OPE. Sont représentés la moyenne de la densité de probabilité et l'écart-type (1σ) associé. **a)** Contribution relative de chaque source à l'observation. **b)** Contribution absolue de chaque source. Le trait noir pointillé est le NH_4^+ observé. **c)** $\delta^{15}\text{N}$ observé et reconstruit en bleu, $\delta^{15}\text{N}$ reconstruit à partir de la totalité des valeurs des sources possibles en orange.

Épisodes synchrones à l'échelle du territoire

Sur les sites étudiés, il apparaît également que les pics de pollution sont synchrones à l'échelle nationale : février 2012, février 2013 et mars 2013. La plupart des pics de pollution lors de ces événements sont attribués pour une grande part au secteur agricole. La contribution du $\text{NH}_4^+_{agr}$ au NH_4^+ total lors de ces épisodes est reportée sur la figure III.5-3b.

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



(a) Contribution moyenne de la source véhiculaire durant les jours de la période chaude. **(b)** Contribution relative moyenne de la source agricole pour les jours des trois pics de pollution printaniers observés.

Figure III.5-3 – Contributions des sources véhiculaire et agricole au NH_4^+ (OPE).

5.1.4 Utilisation couplée de l'isotopie et des PMF

Paramétrage de la PMF et solution de référence

Une fois le NH_4^+ séparé en trois variables distinctes cette information peut être utilisée dans une approche de type Positive Matrix Factorization (PMF) pour mieux comprendre la dynamique des différents facteurs. L'avantage majeur de l'utilisation de la PMF sera aussi de faire le lien entre les sources du nitrate d'ammonium et les sources de PM.

Le site de l'OPE a été choisi pour tester la méthodologie car une étude PMF intégrant les données chimiques de 2012 à 2014 pour la fraction $\text{PM}_{2.5}$ a déjà été conduite sur ce site, offrant un comparatif intéressant pour le couplage isotopie/PMF.

Les variables utilisées sont donc les mêmes que celles de l'étude précédente de GOLLY et al. 2015 auxquelles s'ajoute le chlore. Elles sont rappelées dans le tableau III.5-1. Pour l'étude couplée chimie et isotopie, seul diffère le NH_4^+ qui est séparé en trois espèces $\text{NH}_4^{+_{bio}}$, $\text{NH}_4^{+_{agr}}$ et $\text{NH}_4^{+_{veh}}$.

	Matière carbonée	Métaux	Ions	Composés organiques
PMF	OC, EC	As, Pb, Ti, V	MSA, NO_3^- , SO_4^{2-} , Oxalate, K^+ , Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+	Lévoglucosan, \sum polyols, HAP
PMF + MC	OC, EC	As, Pb, Ti, V	MSA, NO_3^- , SO_4^{2-} , Oxalate, K^+ , Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{NH}_4^{+_{bio}}$, $\text{NH}_4^{+_{agr}}$, $\text{NH}_4^{+_{veh}}$	Levoglucosan, \sum polyols, HAP
Incertitudes	Élargie (10%, 15%)	Méthode proposée par GIANINI et al. 2013, sauf pour les trois $\text{NH}_4^{+_{src}}$ où $\sigma_{src}/4$ est utilisé.		

Table III.5-1 – Espèces chimiques sélectionnées comme variables d'entrée dans les PMF pour la fraction $\text{PM}_{2.5}$ pour le site de l'OPE.

Solution obtenue

En substituant le NH_4^+ par ses trois contributions $\text{NH}_4^{+_{src}}$ dans la PMF, il n'y a pas de changement significatif pour les facteurs ne présentant pas déjà du NH_4^+ (Secondaire organique, Sel de mer, Sel de mer vieilli, Biogénique marin et Poussières/Biogénique primaire).

Le $\text{NH}_4^{+_{bio}}$ se retrouve bien dans le facteur de combustion de biomasse à raison de 70 % du $\text{NH}_4^{+_{bio}}$ total. Ce résultat était attendu car par construction le modèle Monte-Carlo introduit une dépendance forte entre le lévoglucosan et le $\text{NH}_4^{+_{bio}}$. Il est également intéressant de voir que *seul* l'ammonium issu de la combustion de biomasse se retrouve dans ce facteur. Il faut cependant noter que le $\text{NH}_4^{+_{bio}}$ n'est pas entièrement attribué à ce facteur mais également au facteur "Nitrate rich" (20 %) et dans une moindre mesure au sel de mer vieilli (10 %).

La source Industrie/trafic se voit attribuer 45 % de l'ammonium dit véhiculaire. De plus, aucune des deux autres sources d'ammonium n'est présente dans ce facteur, ce qui tend à accentuer l'étiquette "trafic" de ce facteur. Une autre observation importante concerne l'activité de cette source au long de l'année : l'industrie et le trafic sont connus pour avoir une activité constante, ou du moins non saisonnière. Or en n'utilisant pas les données isotopiques deux pics étaient observés fin février et fin mars. L'utilisation de l'isotopie diminue l'importance de ces pics, qui étaient vraisemblablement une erreur d'attribution du NH_4^+ entre le $\text{NH}_4^{+_{veh}}$ et le $\text{NH}_4^{+_{agr}}$.

Une part non négligeable de l’ammonium dit véhiculaire est également retrouvée dans le facteur Secondaire organique (>20%). Il serait intéressant d’investiguer plus en avant cet ammonium afin de savoir s’il s’agit véritablement d’ammonium véhiculaire.

Enfin, le résultat sans doute le plus important réside dans l’identification du facteur “Nitrate rich”, où la quasi-intégralité (>90%) de l’ammonium agricole se retrouve. Or il n’existe pas à notre connaissance une autre source ayant une signature isotopique voisine ou plus négative en $\delta^{15}\text{N}$ que la source agricole. Ainsi, il n’y a pas d’ambiguïté de source possible et le facteur “Nitrate rich” peut être identifié et renommé Agriculture.

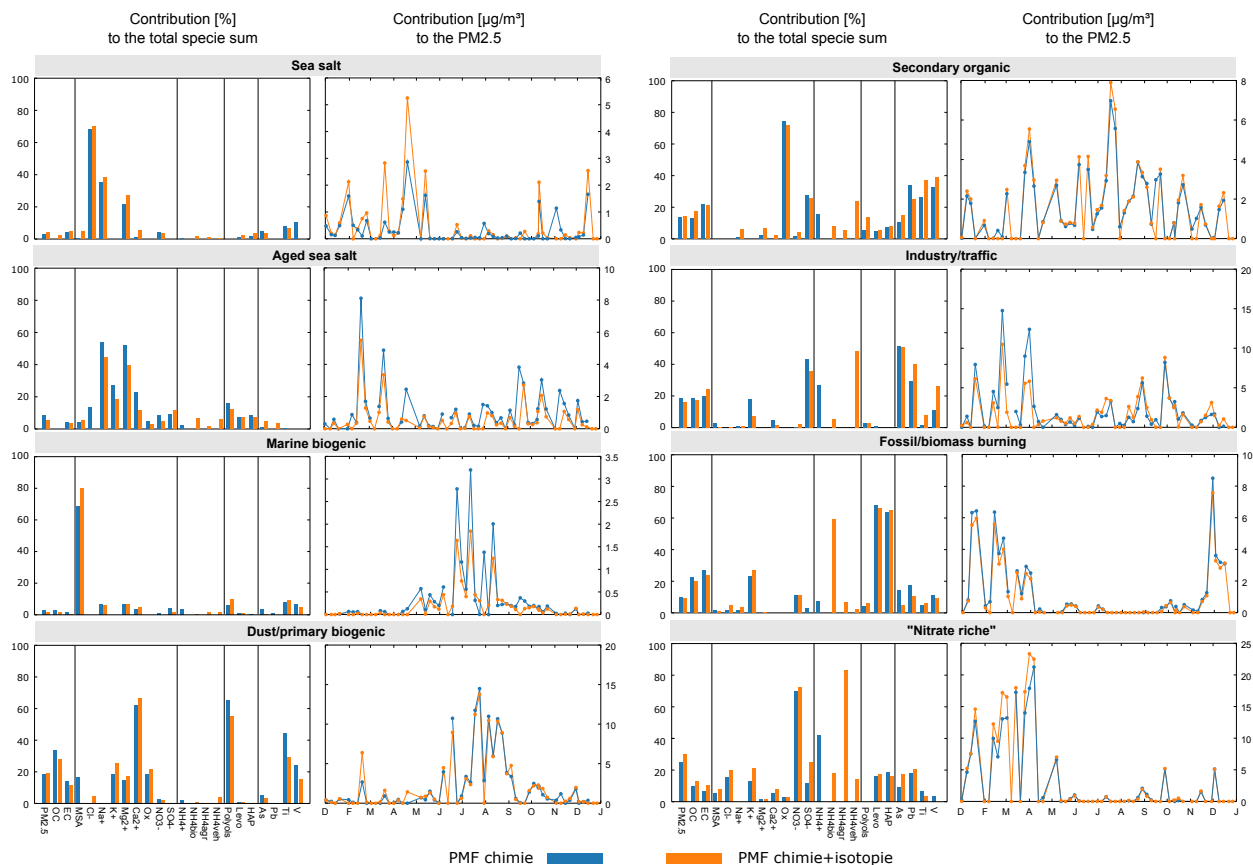


Figure III.5-4 – Profils PMF pour une solution à 8 facteurs. Les histogrammes représentent la contribution de l’espèce dans chaque facteur par rapport à la masse de l’espèce totale et les courbes la contribution temporelle du facteur aux $\text{PM}_{2.5}$ [$\mu\text{g m}^{-3}$].

L’isotopie est-elle respectée ?

Finalement, il est important de vérifier que la valeur isotopique reconstruite par les concentrations de NH_4^+ estimées par la PMF sont proches des valeurs estimées par méthode Monte-Carlo.

Si les concentrations estimées par la PMF sont proches du modèle Monte-Carlo en été, on observe cependant une erreur plus importante durant les pics de pollution (voir figure III.5-5.a). La conséquence est une reconstruction de l’isotopie moins bonne pendant ces périodes (figure III.5-5.c). Plus important encore, les prédictions de la PMF sont en dehors des écart-types du modèle Monte-Carlo pour les pics de pollutions de fin février et fin mars-début avril, alors même que la quantité totale d’ammonium est respectée (figure III.5-5.b).

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

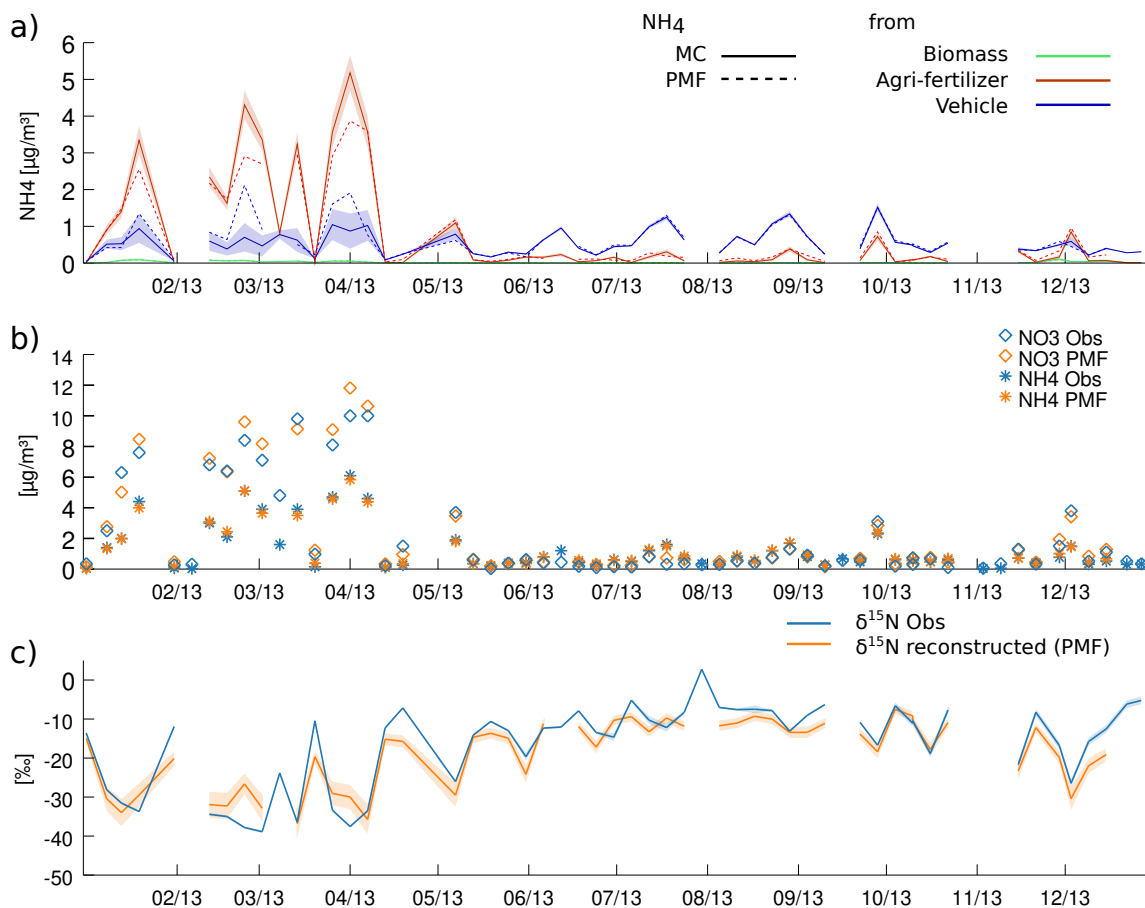


Figure III.5-5 – Reconstruction des variables **a)** NH_4^+ , **b)** NO_3^- et NH_4^+ tot et **c)** $\delta^{15}\text{N}$ par modèle inverse d'après les données de sorties de PMF. **b)** Le NO_3^- prédit est celui reconstruit par la PMF et le NH_4^+ est la somme des trois NH_4^+ $_{src}$ donnés par la PMF. **c)** L'observation isotopique $\delta^{15}\text{N}$ est notée en trait plein bleu et le $\delta^{15}\text{N}$ reconstruit depuis les NH_4^+ estimés par PMF en orange avec une incertitude correspondant à l'écart type de 2000 tirages aléatoires des valeurs des sources.



5.1.5 Conclusion

Grâce à l'isotopie, nous avons pu montrer que l'ammonium provient très majoritairement de la source agricole lors des pics de pollutions printaniers, et ce à très grande échelle spatiale, alors que la source véhiculaire semble bien constituer le fond ambiant en nitrate d'ammonium tout le long de l'année.

Également, la méthodologie établie permet l'utilisation d'informations isotopiques dans une étude PMF alors même que l'isotopie n'est pas additive, à condition d'effectuer un traitement préalable du signal isotopique. Une contrainte forte de cette méthode est la connaissance préalable de la signature isotopique des sources, ce qui rend la PMF moins "agnostique" sur la géochimie des facteurs.

Ainsi, la contribution du secteur agricole du facteur "Nitrate rich", déterminé dans de nombreuses PMF, est maintenant démontrée sur le site de l'OPE. L'ajout de l'information isotopique permet également d'affiner la contribution et les profils chimiques des autres facteurs contenant de l'ammonium, les rendant plus proches de ce que l'on s'attend à observer (contribution du trafic homogène sur l'année, etc).

Cependant, l'une des limitations majeures concerne le choix des sources d'ammonium considérées. Cette limitation est davantage explorée dans l'[Annexe I](#).

5.2 Émission biogénique primaire

5.2.1 Problématique : la matière organique

La matière organique présente une large part d'espèces non identifiées et peut avoir de nombreuses provenances. Bien que différentes espèces chimiques nous permettent d'identifier et quantifier la contribution de différentes sources à la matière organique (lévoglucosan et potatium pour la combustion de biomasse par exemple), certaines espèces organiques mesurées ne présentent pas de corrélation évidente avec les facteurs PMF usuels. C'est notamment le cas de l'arabitol et mannitol, molécules dont on sait qu'elles sont fortement émises par les champignons et bactéries. D'une façon générale, ces différentes sources biogéniques primaires, dont on sait qu'elles existent mais dont les flux vers l'atmosphère sont très mal contraints, sont très souvent "oubliées" par les études de contribution des sources, soit par CTM soit par PMF.

Ainsi, mieux quantifier et identifier la provenance des sources d'émissions biogéniques primaires permettrait peut-être d'identifier l'une des raisons de la sous-estimation des PM (et particulièrement la composante carbonée) par les modèles CTM, en pointant une source actuellement mal prise en compte dans ces modèles. De plus, nous avons pu montrer (SAMAKÉ et al. 2017) que la fraction biologique des PM apportée par cette source liée aux bactéries et champignons pouvait avoir une certaine importance sur le PO des PM, et il est donc important de la prendre en compte correctement pour la suite de notre travail.

Note

Cette étude a été menée dans le cadre de la thèse de SAMAKÉ 2019, et mon implication dans ces travaux concerne la partie recensement des données à partir de la base de données établie et présentée section 4, ainsi que l'utilisation et le traitement des résultats issus des PMF des projets DECOMBIO et SOURCES (travaux présentés en détail section 6). Ils ont notamment conduit aux publications de SAMAKÉ et al. 2019b ; SAMAKÉ et al. 2019a ; SAMAKÉ et al. 2020, pour lesquelles je suis co-auteur.

5.2.2 Synthèse grande échelle de la climatologie des polyols

Pour comprendre la dynamique spatiale et temporelle des émissions biogéniques primaires, les résultats de mesures de PM sur 28 sites Français présentant a minima un cycle annuel de prélèvements analysant l'arabitol, le sorbitol, le mannitol et le glucose ont été sélectionnés (SAMAKÉ et al. 2019a).

Nous avons montré que l'arabitol et le mannitol présentent de très fortes corrélations ($0.58 \leq r^2 \leq 0.93$), avec un coefficient de droite de régression entre 0.59 et 1.10 pour un intercept faible (toujours inférieur à 9 ng m^{-3}). Ainsi, il paraît raisonnable de penser que ces deux espèces sont émises par une ou plusieurs sources. Le sorbitol et le glucose présentent quant à eux des dynamiques propres, non nécessairement corrélées à l'arabitol ou au mannitol. L'arabitol et le mannitol sont sommés et appelés *polyols* par la suite.

Les polyols, en plus d'être ubiquitaires, présentent le même signal saisonnier sur l'ensemble des sites d'études (voir figure III.5-6) et sont davantage présents dans la fraction grossière (PM_{10}) que fine ($\text{PM}_{2.5}$), avec des concentrations variant de $7.5 \pm 10.9 \text{ ng m}^{-3}$ à $27.8 \pm 33.3 \text{ ng m}^{-3}$ pour les $\text{PM}_{2.5}$, et $48.9 \pm 38.2 \text{ ng m}^{-3}$ à $73.5 \pm 61.8 \text{ ng m}^{-3}$ pour les PM_{10} , sur respectivement le site de Revin et de l'OPE, correspondant à un ratio $\text{PM}_{10}/\text{PM}_{2.5}$ variant en moyenne de 3 à 5. Cette ségrégation suivant la taille des particules est identique pour le glucose.

Les polyols ne représentent cependant qu'une faible fraction de la matière organique. En effet, en considérant un ratio entre l'OM et l'OC de 1.8 typique des écosystèmes d'Europe de l'ouest, les polyols ne représentent qu'entre 0.1 % et 2.1 % de l'OM. La même contribution relative est trouvée pour le glucose.

La taille des spores ou enveloppes microbiennes riches en polyols, généralement supra micro-métrique (typiquement de $2 \mu\text{m}$ à $10 \mu\text{m}$), ainsi que l'activité biologique importante en été et très ralentie en hiver viennent grandement conforter l'hypothèse biogénique de ces composés.

Cette hypothèse a été testée par SAMAKÉ et al. 2019b sur le site de l'OPE, où la cellulose a été mesurée sur deux années de prélèvements et les différentes activités agricoles avoisinantes enregistrées (voir figure III.5-7). La coïncidence entre l'augmentation des concentrations des polyols, de la cellulose (traceuse des débris de plantes) et des moissons, mais une bien plus faible concomitance avec les labours, confortent encore une fois la provenance biogénique, mais précise cette fois le compartiment en question : les polyols proviennent très certainement des plantes et non du sol.

Pour s'en assurer, une troisième étude, analysant l'ADN de prélèvements d'échantillons de plantes, de sols et d'aérosols du site l'OPE, (SAMAKÉ et al. 2020) précise que l'ADN retrouvé

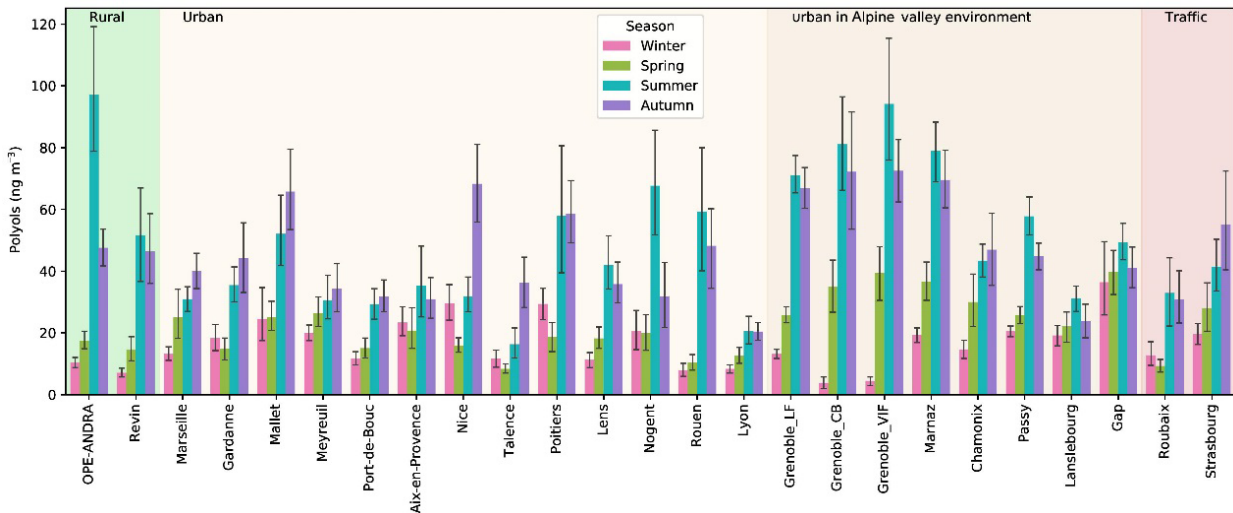


Figure III.5-6 – Distribution spatio-temporelle des concentrations de polyols (moyenne et écart type) en ng m^{-3} . Chaque saison est représentée par au moins 20 points de mesure. Source : SAMAKÉ et al. 2019a, figure 6.

dans les aérosols correspond bien à des taxons de bactéries et champignons originaires de la strate herbacée et non du sol.

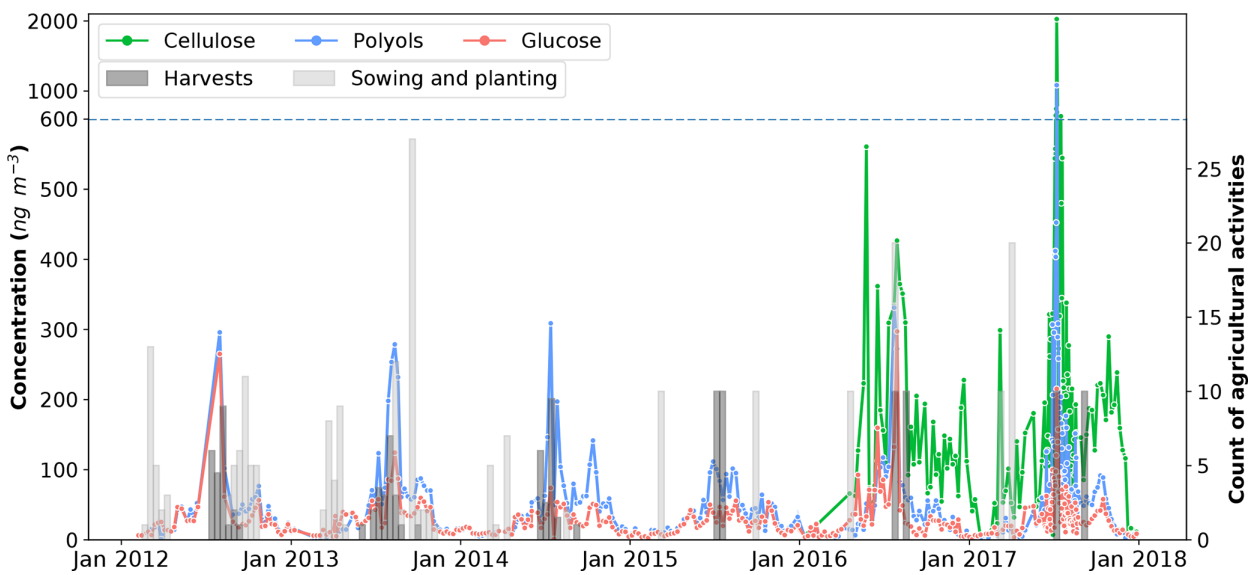


Figure III.5-7 – Évolution conjointe des concentrations de polyols, cellulose, glucose et des activités agricoles sur le site de l’OPE de 2012 à 2018. Les activités de 69 parcelles environnant le site de prélèvement sont comptabilisées et agrégées en période de 12 jours. Après 2014, seuls les enregistrements pour deux parcelles étaient disponibles, les valeurs sont donc multipliées arbitrairement par 10 pour cette période. Source : SAMAKÉ et al. 2019b, figure 6.

5.2.3 Contribution des émissions biogéniques primaires aux PM₁₀

Maintenant que l'origine biogénique des polyols est acquise, il reste à quantifier l'importance de cette source biogénique primaire à l'ensemble des PM. Puisque les polyols tracent de manière non équivoque cette source, l'ajout de ces espèces dans les PMF permet d'identifier un profil biogénique primaire.

Pour ce faire, les seize PMF issues du programme DECOMBIO et SOURCES ont utilisés les polyols dans le jeu d'espèces sélectionnées. Sur ces PMF, un facteur *Primary biogenic organic aerosol* ou PBOA a systématiquement été identifié, comprenant la quasi-totalité des polyols.

La contribution de ce facteur à la matière organique totale varie de 6 % à 28 %, pour une moyenne et écart-type de $13 \pm 6\%$ en moyenne annuelle, mais peut représenter plus de 40 % de la matière organique en moyenne estivale sur certains sites (voir figure III.5-8). De fait, cette source d'émission représente un secteur d'émission important pour comprendre les concentrations ambiantes de PM organiques, notamment en période chaude.

On peut se demander si ce facteur est entièrement d'origine primaire et n'agrège pas une partie d'aérosol organique biogénique secondaire. En l'absence d'espèces tracent les processus secondaires (comme le 3-MBTCA ou l'acide pinic), cette possibilité reste ouverte. Cette hypothèse paraît cependant a priori peu probable. En effet, le ratio OC/polyols du profil PBOA est relativement peu variable entre les sites, alors qu'il serait peu probable que la variabilité des processus secondaires conduise à une concentration d'OC identique sur l'ensemble de ces sites. Aussi, les ratios OC/polyols des profils PBOA (autour de 16) sont bien dans la gamme attendue de variabilité des mesures pour les spores de champignons (entre 12 et 27), d'après BAUER et al. 2008 ; YTTTRI et al. 2011.

5.2.4 Conclusion

Nous avons donc montré que les polyols (arabitol et mannitol) sont des traceurs de l'activité biologique, notamment de la strate herbacée. Leur présence est ubiquitaire mais représente seulement 0.1 à 2.1 % de la matière organique des PM₁₀.

Ainsi, ces études approfondies sur la dynamique et la provenance des polyols nous ont permis de les identifier comme étant des espèces traceuses de source unique et présentes sur une large étendue spatiale. Leur ajout dans les études PMF nous permet donc l'isolement d'une source biogénique primaire provenant de l'activité biologique fongique et bactérienne.

Leur ajout dans les analyses multifactorielles nous apprend que la contribution de ce facteur PBOA à la matière organique totale varie de façon importante selon la saison, mais peut représenter jusqu'à 40 % de la matière organique en moyenne estivale sur certains sites étudiés, en faisant un facteur important pour comprendre la dynamique des PM en période chaude.

Cependant, les polyols ne sont pas la seule source d'émission primaire biogénique : on peut notamment penser aux débris végétaux par exemple, ce qui reste à étudier. De même, la question de la part secondaire provenant d'oxydation des composés biogéniques présents dans ce facteur reste ouverte, en l'absence (dans ces études de synthèse) d'espèces traceuses de processus secondaire

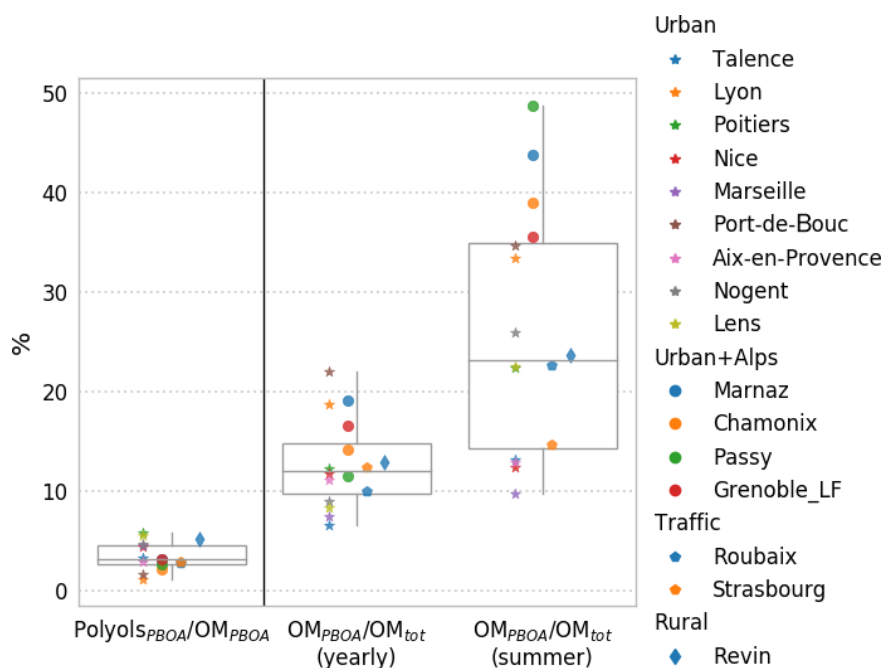


Figure III.5-8 – Contribution des polyols à la masse de l’OM du facteur PBOA, et contributions de l’OM du PBOA à la masse total de l’OM des PM₁₀ sur les 16 sites étudiés (moyenne annuelle et estivale). Les étoiles et cercles représentent respectivement les sites urbains sans et avec influence des vallées alpines. Les pentagones correspondent au site trafic, et les diamants aux sites ruraux. Source : SAMAKÉ et al. 2019a, figure 9.

comme le 3-MBTCA ou l’acide pinique. La section suivante 5.3 permettra de répondre en partie à cette question.

5.3 Variabilité fine échelle, processus secondaires et traceurs organiques

Afin de tenter de répondre à la problématique de la contribution des facteurs secondaires aux PM, trois sites de prélèvement sur Grenoble et sa périphérie (fond urbain : Les frènes (LF), hypercentre : Caserne de Bonne (CB) et périurbain : Vif (Vif)) ont été choisis pour établir une étude PMF incluant de nouveaux traceurs organiques spécifiques des processus d’oxydations secondaires : le 3-MBTCA, l’acide pinique et l’acide phtalique. Sur cette étude, la cellulose a également été mesurée pour essayer de distinguer potentiellement différentes émissions biogéniques.

Aussi, la proximité géographique des trois sites – tous dans un rayon de 15 km – permet des travaux sur la capacité de la méthode PMF à saisir la variabilité fine échelle de l’ensemble des sources identifiées.

Note

Cette partie s’appuie sur les travaux de BORLAZA et al. 2020, dont je suis second auteur, lors du projet Mobil’Air/QAMECS, destiné également à évaluer l’impact sur la qualité de l’air d’une zone à faible émission dans la métropole grenobloise (<https://mobilair.univ-grenoble-alpes.fr/>). Ce projet d’article a été envoyé aux co-auteurs début août 2020, et leurs commentaires n’y figurent pas encore.

L’intégralité du papier est disponible en [Annexe III](#).

5.3.1 Variabilités saisonnières

La cellulose étant très rarement mesurée, ainsi que les acides organiques, nous présentons ici dans un premier temps les mesures de concentrations obtenues sur l'année 2017-2018 pour les trois sites, en comparaison avec d'autres espèces plus communément mesurées.

Corrélation entre espèces

Oxydation secondaire biogénique

On s'aperçoit tout d'abord que le 3-MBTCA et l'acide pinique présentent de très fortes corrélations sur les trois sites, avec un cycle saisonnier fort et d'importantes concentrations en été (voir figure III.5-9). Du fait de l'activité photochimique conduisant à la formation d'espèces secondaires issues des terpènes en cette période, ce résultat était attendu. On observe aussi de grandes variations de concentrations à faible échelle temporelle (de l'ordre de quelques jours). Ces espèces sont en effet très réactives et présentent un temps de demi-vie court dans l'atmosphère.

Aussi, ces espèces partagent le cycle saisonnier du MSA, mais présentent cependant des contributions asynchrones, indiquant donc des processus secondaires ou de transport différenciés.

Polyols et cellulose

Comme attendu d'après SAMAKÉ et al. 2019a, les polyols ont un cycle saisonnier très marqué avec une forte concentration en été et faible en hiver. Ce cycle est aussi présent pour la cellulose, bien que cependant moins marqué. En revanche, la période de l'année où de la cellulose est présente dans l'atmosphère est beaucoup plus grande que pour les polyols. Ainsi, les sources émettrices de polyols et de cellulose ne peuvent pas être entièrement les mêmes.

Sulfate et acide phthalique

L'acide phthalique est en très faible concentration tout le long de l'année d'étude, exceptés quelques pics très restreints temporellement. La synchronicité de ces pics avec de fortes concentrations en sulfate est également observée, mais n'est pas totalement expliquée pour l'instant. Une hypothèse pourrait être une production commune dans les brouillards, fréquents en hiver dans la cuvette Grenobloise.

Similitude et diversité inter-sites

Lorsque l'on compare entre elles les mesures réalisées sur les différents sites, de très fortes corrélations sont observées pour les ions et espèces organiques, à l'exception notable de la cellulose, qui semble avoir une dynamique propre sur chacun des sites (figure III.5-10).

De même, une partie des espèces métalliques montre des variabilités fortes entre sites. Les traceurs du trafic routier (Cu et Fe) semblent indiquer une proximité entre les sites de LF et CB, alors que le site de Vif présente un signal différent. Il en est de même pour les traceurs des poussières crustales (Ca^{2+} , Al et Ti). Ces différences sont discutées plus en avant dans l'article proposé en Annexe III.

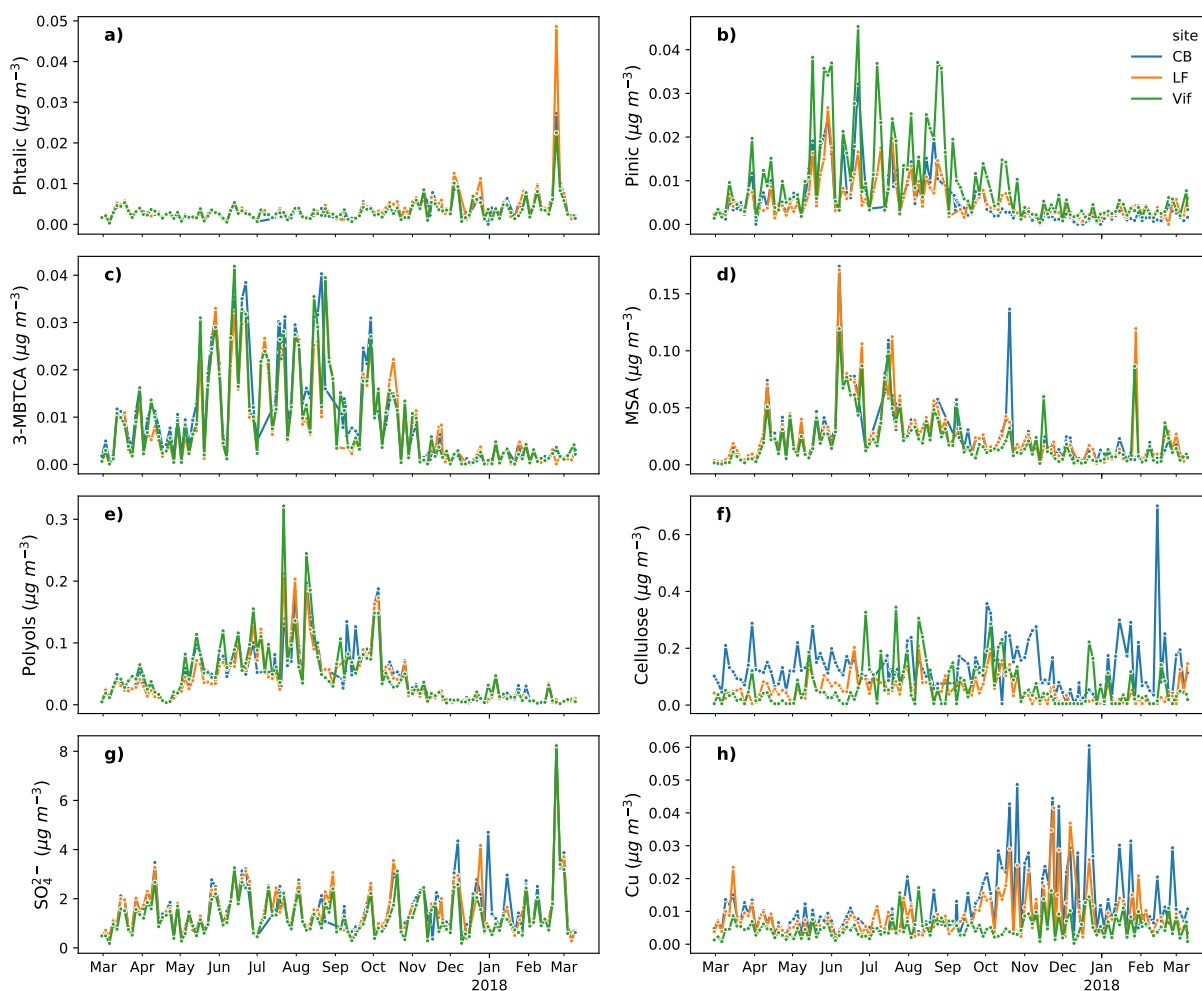


Figure III.5-9 – Évolutions temporelles de **a)** l'acide phthalique, **b)** l'acide pinique, **c)** le 3-MBTCA, **d)** le MSA, **e)** les polyols (arabitol+mannitol), **f)** la cellulose, **g)** le sulfate et **h)** le cuivre pour les trois sites du bassin grenoblois (LF en orange, CB en bleu et Vif en vert).

5.3.2 Résultats PMF

Afin d'estimer l'impact de l'ajout de la cellulose, des acides pinique et phthalique et du 3-MBTCA, une PMF "classique" (i.e. sans ces nouvelles espèces et telle que réalisée dans le programme SOURCES) sert de référence, et une PMF "organique" incluant ces espèces mais respectant strictement les autres paramètres de la PMF classique permet l'évaluation de leurs effets. Les PMF sont calculées indépendamment pour chacun des trois sites. Dix facteurs sont identifiés sur les trois sites pour la PMF classique, résumés dans le tableau III.5-2.

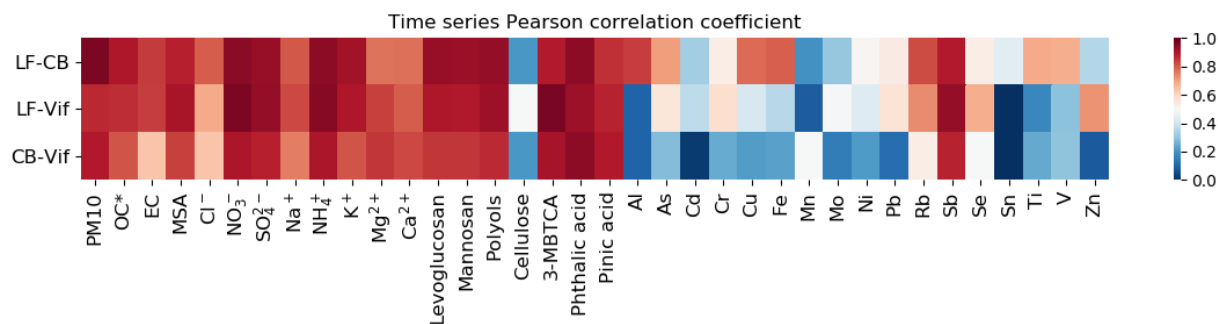


Figure III.5-10 – Corrélations de Pearson entre les concentrations temporelles des espèces mesurées entre les trois paires de sites (LF-CB, LF-Vif et CB-Vif)

Table III.5-2 – Résumé des facteurs PMF identifiés sur les trois sites grâce à leurs traceurs spécifiques.

Identified factors	Specific tracers
Biomass burning	Levoglucosan, mannosan, K^+ , Rb , Cl^-
Primary traffic	EC , Ca^{2+} , Cu , Fe , Sb , Sn
Nitrate-rich	NO_3^- , NH_4^+ , phthalic acid
Sulfate-rich	SO_4^{2-} , NH_4^+ , Se , phthalic acid
Mineral dust	$Ca^{2+,*}$, Al , Ti , V
Sea/road salt	Na^+ , Cl^-
Aged sea salt	Na^+ , Mg^{2+}
Industrial	As , Cd , Cr , Mn , Mo , Ni , Pb , Zn
Primary biogenic	Polyols, cellulose
MSA-rich	MSA
Secondary biogenic oxidation ^a	3-MBTCA, pinic acid

* Le site de Vif ne présente pas Ca^{2+} dans ce facteur.

^a Seulement identifié pour les PMF organiques.

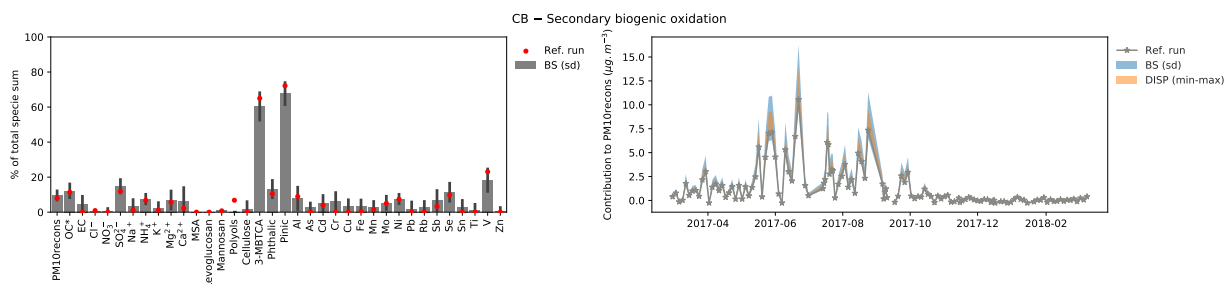
Nouveau facteur d'oxydation secondaire biogénique

Lors de l'ajout des nouvelles espèces organiques, un nouveau facteur apparaît, riche en 3-MBTCA et acide pinique et dont la contribution est maximale en été (voir la composition et contribution temporelle de ce profil sur le site de CB figure III.5-11a). Ce facteur apporte jusqu'à $10 \mu g m^{-3}$ de PM_{10} certains jours d'été, en faisant l'un des facteurs majeurs contribuant aux PM_{10} certains jours. Aussi, une part importante de l'OC est amenée par ce facteur (environ 10 % de l'OC total en moyenne annuelle), mais également du sulfate (environ 15 %), suggérant la présence de composés organiques sulfatés. Ainsi, en moyenne estivale, c'est entre 20 % et 40 % de la matière organique qui sont apportés par ce facteur selon le site considéré, ce qui en fait le facteur principal d'apport de matière organique pendant cette période.

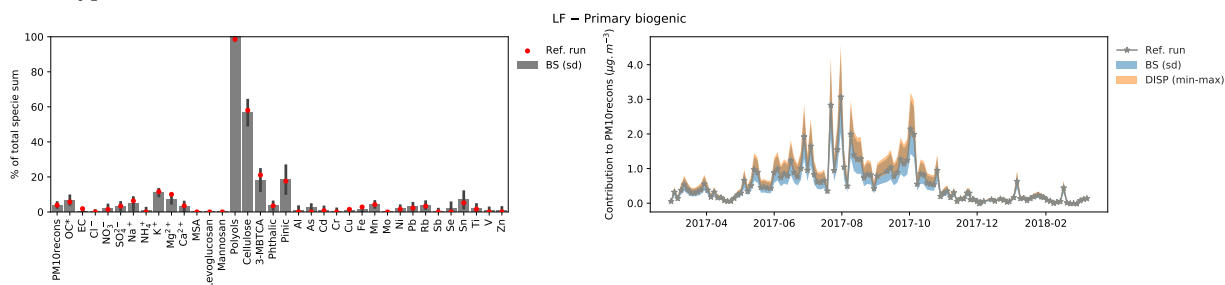
Primaire biogénique

Le deuxième facteur présentant d'importantes contributions de ces traceurs organiques est le profil d'émission primaire biogénique (voir figure III.5-11b). Notamment, près de 60 % de la cellulose est apporté par ce facteur, renforçant l'hypothèse de l'émission de ce facteur par la strate herbacée (comme expliqué en section 5.2). Aussi, et comme suspecté auparavant, ce facteur est également responsable d'environ 20 % de l'acide pinique et du 3-MBTCA, et par conséquent une part (assez faible) de la matière organique ne semble pas d'origine primaire mais bien secondaire. Il est à noter également que la quantité totale de matière organique ou de PM_{10} expliquée par ce facteur ne varie

pas avec l'ajout de ces nouveaux traceurs organiques (voir figure III.5-12), et de manière générale, à part l'arrivée d'une part de la cellulose et de l'acide pinique et 3-MBTCA, la composition chimique de ce facteur reste identique entre la PMF de référence et la PMF "organique".



(a) Composition chimique et contribution temporelle aux PM₁₀ du facteur d'oxydation biogénique secondaire sur le site d'hypercentre CB.



(b) Composition chimique et contribution temporelle aux PM₁₀ du facteur d'émission primaire biogénique sur le site de fond urbain LF.

Figure III.5-11 – Profil chimique et contribution temporelle aux PM₁₀ des deux facteurs majoritairement impactés par l'ajout de la cellulose, acide pinique et phthalique et 3-MBTCA.

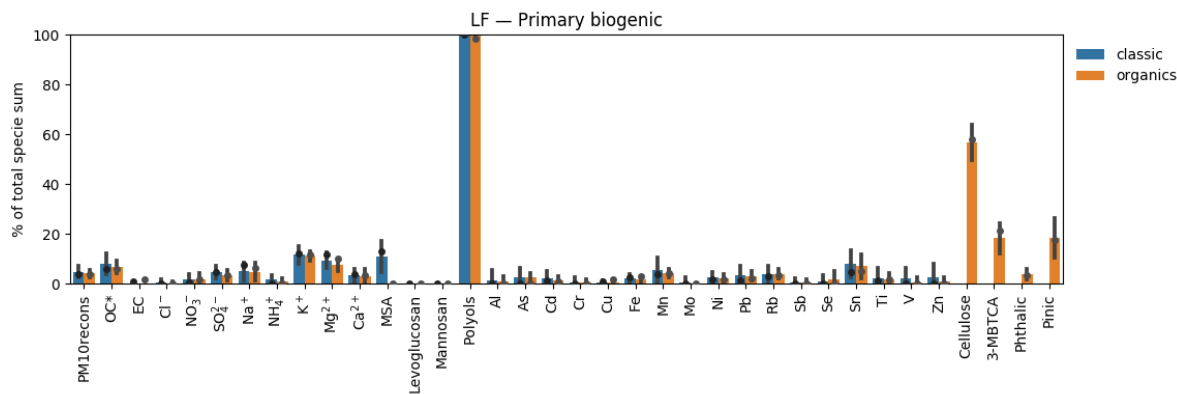


Figure III.5-12 – Comparaison du profil chimique du facteur primaire biogénique sur le site de fond urbain LF entre la PMF classique (en bleue) et celle incluant les nouvelles espèces organiques (en orange).

Contributions des facteurs aux PM₁₀

Comparé aux PMF classiques, la différence majeure de la contribution aux PM₁₀ réside en la diminution de l'importance du facteur sulfate riche au profit du facteur représentant l'oxydation biogénique secondaire (voir figure III.5-13). En effet, on observe une baisse entre $1 \mu\text{g m}^{-3}$ et $2 \mu\text{g m}^{-3}$ de la contribution du facteur sulfate riche en moyenne annuelle sur les trois sites, et une contribution équivalente à la baisse du sulfate riche pour le nouveau facteur d'oxydation secondaire biogénique.

Ainsi, l'ajout des nouveaux traceurs organiques a permis de mieux séparer le facteur sulfate riche, qui comportait une part importante de l'OC, en deux facteurs de typologie plus claire : secondaire inorganique sulfaté (i.e. sulfate riche) et secondaire organique biogénique.

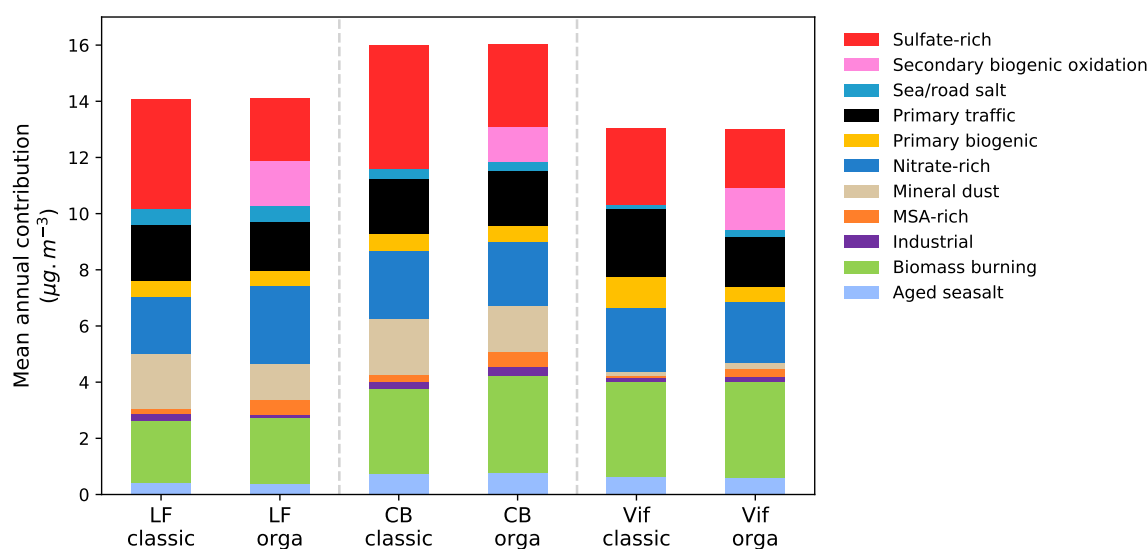


Figure III.5-13 – Comparaison des contributions annuelles des différents facteurs aux PM₁₀ pour les trois sites entre les PMF classiques et organiques.

5.3.3 Conclusion

Ainsi, en plus des conclusions sur les sources de PM et la variabilité fine échelle, qui sont abondamment discutées dans l'article et rapidement rappelées ici, cette étude multi-sites sur le bassin de la métropole grenobloise nous permet les conclusions suivantes :

- La variabilité des sources de PM₁₀ à l'échelle d'une moyenne métropole est relativement faible et les sites de fond urbain sont suffisamment représentatifs de l'ensemble de la métropole.
- La cellulose semble présenter un cycle saisonnier, mais des variabilités importantes à cette échelle spatiale sont également observées, indiquant très certainement des sources très locales de ce composé.
- Les phénomènes d'oxydation secondaires de la matière organique émise par les phénomènes biologiques (terpènes...) peuvent être "capturés" par une PMF sur filtres, notamment grâce au 3-MBTCA et à l'acide pinique.



Méthodologiquement, l'ajout de nouveaux traceurs spécifiques permet, même sur une solution à dix facteurs, de mieux séparer certains facteurs. Notamment, le 3-MBTCA et l'acide pinique permettent une meilleure estimation du facteur inorganique secondaire *Sulfate rich* qui était jusqu'alors un mélange entre de l'inorganique et de l'organique. Cependant, l'ajout de la cellulose, présentant des évolutions de concentration assez différenciées de celles des polyols, ne permet pas l'identification d'un nouveau facteur dans la solution présentée ici. En revanche, lors de nos essais sur cette PMF, nous avons expérimenté plusieurs incertitudes pour cette espèce, et un "seuil" aux alentours de 15 % d'incertitude fait basculer la solution de onze à douze facteurs, faisant apparaître un nouveau facteur très incertain statistiquement, comportant la majorité de la cellulose.

Aussi, et dans la suite de la discussion de la section précédente 5.2.2, l'identification d'un facteur d'oxydation secondaire en été ne change pas la contribution du profil primaire biogénique, ce qui indique que ce facteur est suffisamment contraint et bien déterminé par ces espèces chimiques.

6 Résultats du programme SOURCES

6.1 Introduction

Les travaux présentés précédemment nous apprennent que les solutions d'une étude PMF sont très dépendantes des variables utilisées. Ainsi, il est compliqué de comparer deux PMF réalisées avec des méthodologies différentes.

Le projet SOURCES avait pour ambition d'établir une synthèse nationale des sources de PM, à travers des approches site-recepteurs – et donc PMF – afin d'être au plus près des observations de terrain. Ainsi, quinze sites d'études ont été sélectionnés, reflétant une diversité d'environnements urbains de France métropolitaine, pour établir une méthodologie harmonisée d'étude PMF incluant :

- Une estimation des incertitudes des mesures chimiques communes,
- Les mêmes espèces chimiques sélectionnées,
- Les mêmes contraintes appliquées au modèle,
- Une estimation des incertitudes sur les solutions obtenues,

et ainsi établir une phénoménologie des sources de PM à l'échelle nationale. Le rapport établi grâce au post-doctorat de Dalia Salameh, décrit en détail la méthodologie utilisée ainsi que les profils de sources et les contributions temporelles obtenues (FAVEZ et al. 2017).

Dans cette partie, seules sont discutées la comparaison géochimique des différents facteurs ainsi que la variabilité de leurs incertitudes.

Note

Le travail de recensement et d'établissement de cette méthodologie a été conduit lors du post-doctorat de Dalia Salameh, et a conduit à l'écriture du rapport FAVEZ et al. 2017 (Français). Ce travail a été poursuivi durant ma thèse, notamment sur la partie concernant la comparabilité et variabilité des profils chimiques, et a été valorisé dans le papier WEBER et al. 2019a, présenté ici. Le complément d'information est disponible sur <http://pmsource.u-ga.fr> et en [Annexe IV](#).

Note

Devant la quantité de données générées par cette étude, j'ai mis en ligne un site web, servant entre autres de complément d'information à l'article, mais aussi permettant aux utilisateurs d'explorer eux-mêmes l'entièreté des solutions obtenues (profils chimiques, contributions, incertitudes, deltaTool...) : <http://pmsource.u-ga.fr>.

Au 19 août 2020, ce site a déjà été visionné par plus de 400 personnes provenant d'une vingtaine de pays, donc 30 % y sont revenus plusieurs fois.

6.2 Comparison of PM_{10} sources profiles at 15 french sites using a harmonized constrained positive matrix factorization approach

Note

Article paru dans le journal *Atmosphere* le 4 juin 2019 :

Samuël Weber, Dalia Salameh, Alexandre Albinet, Laurent Y. Alleman, Antoine Waked, Jean-Luc Besombes, Véronique Jacob, Géraldine Guillaud, Boualem Mesbah, Benoit Rocq, Agnès Hulin, Marta Dominik-Sègue, Eve Chrétien, Jean-Luc Jaffrezo, et Olivier Favez. 2019. *Comparison of PM_{10} sources profiles at 15 French sites using a harmonized constrained Positive Matrix Factorization approach*. *Atmosphere* 10(6), p.310. DOI : <https://doi.org/10.3390/atmos10060310>, URL : <https://www.mdpi.com/2073-4433/10/6/310>

Une erreur typographique importante a été vue après publication : dans le tableau **Table 2. Input variables and uncertainties used in the PMF analyses.**, la valeur du coefficient a pour les marqueurs organiques n'est pas de 0.01 mais 0.10.



Article

Comparison of PM₁₀ Sources Profiles at 15 French Sites Using a Harmonized Constrained Positive Matrix Factorization Approach

Samuël Weber ¹, Dalia Salameh ¹, Alexandre Albinet ², Laurent Y. Alleman ³, Antoine Waked ¹, Jean-Luc Besombes ⁴, Véronique Jacob ¹, Géraldine Guillaud ⁵, Boualem Meshbah ⁶, Benoit Rocq ⁷, Agnès Hulin ⁸, Marta Dominik-Sègue ⁹, Eve Chrétien ¹⁰, Jean-Luc Jaffrezo ¹ and Olivier Favez ^{2,*}

¹ Univ. Grenoble Alpes, CNRS, IRD, INP-G, IGE (UMR 5001), 38000 Grenoble, France; samuel.weber@univ-grenoble-alpes.fr (S.W.); daliasalameh2013@gmail.com (D.S.); antoine.waked@mines-douai.fr (A.W.); veronique.jacob@univ-grenoble-alpes.fr (V.J.); Jean-Luc.Jaffrezo@univ-grenoble-alpes.fr (J.-L.J.)

² INERIS, Parc Technologique Alata, BP 2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France; Alexandre.ALBINET@ineris.fr

³ IMT Lille Douai, Univ. Lille, UR SAGE, 59500 Douai, France; laurent.alleman@imt-lille-douai.fr

⁴ Univ. Savoie Mont-Blanc, LCME, 73000 Chambéry, France; jean-luc.besombes@univ-smb.fr

⁵ Atmo AuRA, 69500 Bron, France; GGuillaud@atmo-aura.fr

⁶ Atmo Sud, 13294 Marseille, France; boualem.mesbah@airpaca.org

⁷ Atmo Hauts de France, 59044 Lille, France; b.rocq@atmo-hdf.fr

⁸ Atmo Nouvelle Aquitaine, 33692 Merignac, France; ahulin@atmo-na.org

⁹ Atmo Normandie, 76000 Rouen, France; marta.dominik@atmonormandie.fr

¹⁰ Atmo Grand Est, 57070 Metz, France; eve.chretien@atmo-ca.asso.fr

* Correspondence: olivier.favez@ineris.fr

Received: 13 May 2019; Accepted: 28 May 2019; Published: 4 June 2019



Abstract: Receptor-oriented models, including positive matrix factorization (PMF) analyses, are now commonly used to elaborate and/or evaluate action plans to improve air quality. In this context, the SOURCES project has been set-up to gather and investigate in a harmonized way 15 datasets of chemical compounds from PM₁₀ collected for PMF studies during a five-year period (2012–2016) in France. The present paper aims at giving an overview of the results obtained within this project, notably illustrating the behavior of key primary sources as well as focusing on their statistical robustness and representativeness. Overall, wood burning for residential heating as well as road transport were confirmed to be the two main primary sources strongly influencing PM₁₀ loadings across the country. While wood burning profiles, as well as those dominated by secondary inorganic aerosols, present a rather good homogeneity among the sites investigated, some significant variabilities were observed for primary traffic factors, illustrating the need to better characterize the diversity of the various vehicle exhaust and non-exhaust emissions. Finally, natural sources, such as sea salts (widely observed in internal mixing with anthropogenic compounds), primary biogenic aerosols and/or terrigenous particles, were also found as non-negligible PM₁₀ components at every investigated site.

Keywords: PM; source apportionment; aerosols; similarity assessment; uncertainties

1. Introduction

Particulate matter (PM) in ambient air is known to have significant impacts on the Earth climate [1]. It is also recognized to induce adverse human health effects. A growing number of studies are notably

confirming its influence on the occurrence of respiratory and cerebrovascular diseases, as well as heart attacks and other cardiovascular issues [2,3]. The implementation of action plans to effectively improve air quality relies on sound knowledge of their origins. However, the scientific community and public authorities are still facing issues to clearly identify efficient mitigation policies. This is notably due to the multiplicity of PM emission sources and the complexity of their (trans)-formation, from both primary and secondary processes in the atmosphere.

Several methodologies have been developed and used in the last decades for PM source apportionment purposes. Among them, receptor-oriented models (RMs) have been widely used to discriminate the main PM fractions based on the investigation of co-variations of chemical species measured at a given location, which should include specific tracers [4–7]. In particular, positive matrix factorization (PMF) relies on two data matrices that contain the concentrations of measured particulate species and their corresponding uncertainties, respectively. One of the main features of the PMF results is their quantitative nature, allowing to evaluate the contributions as well as the chemical composition of the main PM fractions [8,9]. These PM fractions may correspond to primary aerosols emitted by a given type of emission sources, to a group of chemical species formed through similar and/or concomitant secondary processes in the atmosphere, or to a mixing of both primary and secondary aerosols. Their chemical profiles are then used for their identification and labeling, based on the current knowledge of emission chemical footprints and of atmospheric secondary processes. The availability of well-known real-world PM chemical profiles is essential to validate the attribution of factors obtained from the PMF analyses. The scarcity of local source profiles often represents a challenge for RMs in terms of both the identification of sources and the comparability between studies.

In this context, libraries gathering various PM chemical source profiles obtained from previous studies are of great interest for the scientific community. The SPECIATE database has been made available by the US EPA since 1988 [10], now containing over 3000 local source profiles. More recently, a similar effort has been conducted in Europe, leading to the SPECIEUROPE database as described by Pernigotti et al. [11]. This database could be implemented thanks to various recent PMF studies, such as those described in Karagulian et al. [5], Belis et al. [6], Viana et al. [7], Mooibroek et al. [12], Perrone et al. [13] and reference therein. However, the robustness of these source profiles needs to be assessed more deeply and outputs from additional source apportionment studies are still needed to increase the European coverage and to document various aerosol fractions and/or geographical areas. In particular, a very limited number of comprehensive PM_{2.5} and/or PM₁₀ source apportionment studies were conducted in France before 2012 [14–17]. To fill this gap, the research community along with regional monitoring networks put common efforts into extensive filter samplings, off-line chemical analyses and statistical data treatments for numerous French locations [18]. Moreover, the SOURCES project has been set-up to deliver a comprehensive overview of these filter-based source apportionment studies achieved in France for the 2012–2016 period [19].

Here, we present some of the main results obtained within this SOURCES project, based on the outputs of PMF analyses conducted for 15 datasets corresponding to various sampling sites distributed all over France. An innovative aspect of this study is that PMF analyses have been achieved in a harmonized way, allowing for a proper comparison of the results. Furthermore, all the outcomes of the project, including time-series and source profiles along with their corresponding uncertainties, have been made available through a website interface, proposed as Supplementary Materials for this article, at <http://pmsources.u-ga.fr>. This methodology offers a unique opportunity to compare main PM factor's contributions and chemical footprints at a national scale. The results were first investigated for their representativity and homogeneity at a national scale, also including a presentation of the variability and the seasonality of their contributions to the PM₁₀ mass. The large set of chemical profiles of the PM sources obtained in this work also allows for a discussion on their similarities and uncertainties using different metrics, including the bootstrap (BS) and displacement (DISP) analysis [20]. Assessing the stability of chemical profiles across a comparable set of studies is an important aspect in the perspective of using these profiles as benchmarks for future works.

2. Materials and Methods

2.1. PM Sampling Sites

Figure 1 shows the geographical location of the 15 sampling sites for which comparable datasets (in terms of number of samples, investigated period and PM₁₀ chemical speciation data) were made available for the present study through the SOURCES project. Table 1 summarizes the characteristics of these sites. Most of them correspond to urban background stations and are distributed throughout France, including two Alpine cities (classified herewith as “Urban valley”). Other site typologies could also be investigated, with two urban traffic sites, one industrial, as well as one EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme, <https://www.emep.int/>) rural background station.

At each site, PM₁₀ concentrations were monitored using automated analyzers, in accordance with recommendations of EN 16450:2017 [21], and daily (24 h) filter samples were collected every third day by employees of the corresponding regional air quality monitoring network. Samplings were achieved on pre-heated quartz fiber filters using high-volume sampler (DA80, Digitel), following EN 12341:2014 procedures [22]. Off-line chemical analyses performed on these filters are fully described in the Figure SI-1 of the Supplementary Materials. Briefly, the elemental and organic carbon fractions (EC and OC) were measured via thermo-optical analysis (Sunset Lab. Analyzer [23]) using the EUSAAR-2 protocol [24,25]. Major water-soluble inorganic contents (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, and Ca²⁺) and methanesulfonic acid (MSA) were determined using ion chromatography [25,26]). Many metals or trace elements (e.g., Al, Ca, Fe, K, As, Ba, Cd, Co, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, V, and Zn) were measured by ICP-AES or ICP-MS [27–29]. Finally, various anhydrosugars (including levoglucosan, mannosan, arabitol, sorbitol, and mannitol) were analyzed using High Performance Liquid Chromatography followed by pulsed amperometric detection (HPLC-PAD) [17].

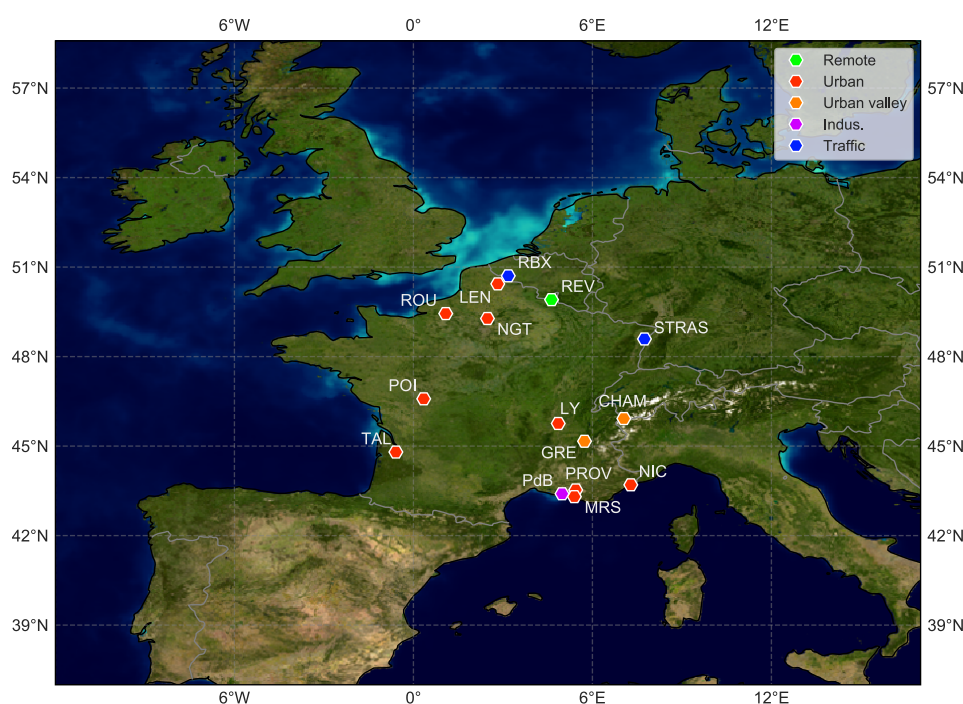


Figure 1. Map showing the geographical location of the 15 selected sites. Color codes denote the typology of the site: green, remote; red, urban; orange, urban valley; magenta, industrial; blue, traffic.

Table 1. Characteristics of the 15 PM sampling sites investigated in the present study.

Sampling Site	Code	Coordinates	Elevation	Period	N Samples	Typology
Revin	REV	49°55'0.00"N 4°38'29.00"E	395 m	2 Jan 2013→1 Jun 2014	168	remote
Bordeaux-Talence	TAL	44°48'2.01"N 0°35'17.01"W	20 m	2 Feb 2012→7 Apr 2013	154	urban background
Lyon	LY	45°45'27.82"N 4°51'15.15"E	160 m	3 Jan 2012→31 Dec 2012	115	urban background
Poitiers	POI	46°34'48.80"N 0°20'25.34"E	106 m	16 Nov 2014→29 Dec 2015	110	urban background
Nice	NIC	43°42'7.48"N 7°17'10.53"E	1 m	4 Jun 2014→29 Jun 2016	184	urban background
Marseille	MRS	43°18'18.84"N 5°23'40.89"E	64 m	11 Jan 2015→27 Jun 2016	102	urban background
Aix-en-Provence	PROV	43°31'49.04"N 5°26'29.00"E	180 m	18 Jul 2013→13 Jul 2014	56	urban background
Nogent sur Oise	NGT	49°16'35.00"N 2°28'56.00"E	28 m	2 Jan 2013→2 Jun 2014	155	urban background
Rouen	ROU	49°25'41.40"N 1°3'29.10"E	6 m	2 Jan 2013→1 Jun 2014	162	urban background
Lens	LEN	50°26'12.60"N 2°49'36.70"E	47 m	2 Jan 2013→1 Jun 2014	167	urban background
Grenoble	GRE	45°9'42.84"N 5°44'8.15"E	214 m	2 Jan 2013→29 Dec 2014	240	urban background & alpine valley
Chamonix	CHAM	45°55'21.00"N 6°52'12.00"E	1038 m	2 Nov 2013→31 Oct 2014	115	urban background & alpine valley
Port de Bouc	PdB	43°24'7.99"N 4°58'55.99"E	1 m	1 Jun 2014→27 Jun 2016	185	urban background & industrial
Roubaix	RBX	50°42'23.60"N 3°10'50.50"E	10 m	20 Feb 2013→26 May 2014	157	urban traffic
Strasbourg	STG	48°34'24.25"N 7°45'7.60"E	139 m	2 Apr 2013→8 Apr 2014	78	urban traffic

2.2. PMF Methodology

2.2.1. PMF Model

The U.S. Environmental Protection Agency (US-EPA) PMF5.0 software [30] was used in the present study to achieve the PM source apportionment. Similar to other RM approaches, PMF aims at solving the mass conservation between the measured species concentrations and source emissions as a linear combination of factors p , species profile f of each source, and the amount of mass g contributed to each individual sample, following Equation (1):

$$X_{ij} = \left(\sum_p g_{ip} \times f_{pj} \right) + e_{ij} \tag{1}$$

where X_{ij} represents the measured data for species j in sample i , and e_{ij} is the residual of each sample and species not fitted by the model. Detailed information on the PMF methodology can be found elsewhere [8,9]. Briefly, a multivariate factor analysis was applied to decompose the matrix of the chemical dataset into two matrices: factor contributions (G) and factor profiles (F), each factor to be ascribed to a specific aerosol fraction (i.e., factor), that may be attributed to a source. It is based on a weighted least square fit, where the weights are derived from the analytical uncertainty, and provides the optimal solution by minimizing the function Q , given by Equation (2):

$$Q = \sum_i \sum_j \left(\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \tag{2}$$

where σ_{ij} represents the measurement uncertainty of each data point.

2.2.2. Input Variable and Uncertainties

Selection of the input variables was done based on the percentage of values above detection limit (DL) (using 60% as a minimum threshold), and the value of the signal-to-noise ratio (S/N) for each species [31]. Table 2 presents the PMF input variables selected for this work. This dataset notably includes EC, major ions, molecular organic markers (MSA, levoglucosan, and mannosan), and a selection of metals or trace elements. Assuming that they mainly originate from the same sources—i.e., primary biogenic emissions—sorbitol, arabitol and mannitol concentrations were summed and labeled as polyols [32]. Furthermore, OC^* was determined by subtracting the carbon concentrations of the specific organic markers to total OC concentrations, so that they are not accounted twice:

$$OC^* = OC - ([MSA] \times 0.12 + [polyols] \times 0.40 + [levoglucosan] \times 0.44 + [mannosan] \times 0.44), \quad (3)$$

where the coefficient are the carbon mass par unit of mass.

The different variables were categorized in the model based on their mean signal-to-noise ratio (S/N) as follows: “strong” if $S/N > 2$, “weak” if $0.2 \leq S/N \leq 2$, and “bad” if $S/N < 0.2$. For a given site, variables classified as “weak” were downweighted following PMF5.0 algorithms, while variables classified as “bad” were excluded from the PMF analysis. The PM_{10} variable was classified as a total variable (with corresponding uncertainties increased by a factor of 3) to evaluate the contribution of the identified factors to PM_{10} data. Extensive preliminary work was conducted to harmonize the estimation of uncertainties of the different input variables σ_{ij} , based on the uncertainty calculation equation proposed by Gianini et al. [33], as described by Equation (4):

$$\sigma_{ij} = \sqrt{DL_j^2 + (CV_j \times x_{ij})^2 + (a \times x_{ij})^2} \quad (4)$$

with DL the detection limit (twice the standard deviation of field blanks, with field blanks samples representing about 5% to 10% of the actual number samples); x_{ij} the concentration of species j on day i ; CV the coefficient of variation of species j ; and a the additional coefficient of variation.

Many trial-and-error tests were conducted with the aim of defining domains of variation of the coefficient a that are dependent on the type of analysis performed, i.e., to assign a a value to each category or family of chemical species analyzed. The PMF solutions obtained for different values of a were examined to optimize the stability of the results as well as the geochemical reality of the solved factors. The values eventually retained vary between 3% and 15% depending on the different categories of chemical species, as presented in Table 2.

It should also be noted that an uncertainty of $5/6 \times DL$ was applied for values lower than the DL and uncertainties equal to four times the specie concentration geometric mean were attributed to missing or replaced values, following Polissar et al. [34].

Table 2. Input variables and uncertainties used in the PMF analyses.

	Carbonaceous Species	Water-Soluble Ions and MSA	Organic Markers	Metals and Trace Elements
Species	OC^* , EC	MSA, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}	Polyols, levoglucosan, mannosan	Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, V, Zn
a coefficient	0.03	0.05	0.01	0.15

2.2.3. Set of Constraints

One of the limitations of PMF is related to a possible collinearity of factors due to co-emission or co-accumulation phenomena, leading to rotational ambiguities. To solve this problem, specific chemical constraints based on expert geochemical knowledge can be applied to the chemical profiles (or contributions) of PMF factors (both “soft” and “hard” pulling, as defined in Section 3.4), after the selection of the initial base runs. As part of this study, a minimal and homogeneous set of chemical constraints was defined, as summarized in Table 3. They were applied to the PMF analysis of each site.

Table 3. Summary of the specific constraints applied on source-specific tracers in some of the identified PMF factor profiles. SOA, secondary organic aerosol; HFO, heavy fuel oil.

Factor Profile	Species	Constraint	Value
Biomass burning	Levogluconan	Pull up Maximally	%dQ 0.50
Biomass burning	Mannosan	Pull up Maximally	%dQ 0.50
Primary traffic	Levogluconan	Set to 0	0
Primary traffic	Mannosan	Set to 0	0
Primary biogenic	Levogluconan	Set to 0	0
Primary biogenic	Mannosan	Set to 0	0
Primary biogenic	Polyols	Pull up Maximally	%dQ 0.50
Primary biogenic	EC	Pull down Maximally	%dQ 0.50
Marine SOA	Levogluconan	Set to 0	0
Marine SOA	Mannosan	Set to 0	0
Marine SOA	Polyols	Pull down Maximally	%dQ 0.50
Marine SOA	MSA	Pull up Maximally	%dQ 0.50
Marine SOA	EC	Pull down Maximally	%dQ 0.50
HFO combustion	Levogluconan	Set to 0	0
HFO combustion	Mannosan	Set to 0	0
HFO combustion	Polyols	Set to 0	0
HFO combustion	MSA	Set to 0	0
Sea-salt	Ratio Mg ²⁺ /Na ⁺	Sea-salt ratio 0.119	%dQ 0.50

2.3. Criteria for Valid Solutions

Solutions with a total number of factors from 6 to 12 were examined to capture the optimal number of factors for each site. Various statistical performance parameters to evaluate the robustness and relevance of the selected final solution were studied according to the recommendations of the European guide on air pollution source apportionment with receptor models [35], as well as the geochemical evaluation of the solution. Briefly, these parameters are summarized as follows:

- Evolution of the ratio $Q_{\text{true}}/Q_{\text{robust}}$ (<1.5). The solutions retained on all 15 sites have a $Q_{\text{true}}/Q_{\text{robust}}$ ratio of 1, indicating a zero impact of outliers on the results.
- The weighted residuals for most of the species have a normal centered distribution and between ± 4 , indicating an overall good modeling of most variables.
- Evaluation of the statistical representativity of the solution and sensitivity to noise and single point in the data from the bootstrap test (BS) for 100 successive iterations of the model and for a minimum correlation r^2 of 0.6.
- Evaluation of the rotational ambiguity and sensitivity of the solution to small changes from (default dQ of the software) the Displacement Test (DISP) proposed by the software.
- Evaluation of the geochemical meaning and the physical reality of extracted factor profiles based on the knowledge of the chemical footprints of the sources, their specific tracers, the temporal variability (daily, weekly and seasonally), and the characteristics of the site studied.
- Statistical evaluation and precision for constrained solutions regarding the BS and %dQ_{robust} as well as DISP.

Further discussions on the BS and DISP approaches are proposed in Section 3.4.

2.4. Test of Similarity between Chemical Profiles

Since factors in the different PMF were labeled with the same name due to their chemical composition and time variation, a tool was needed to objectively assess the homogeneity of their chemical profiles. The similarities between the factors or sources were tested with both the Pearson distance (PD) and the Similarity Identity Distance (SID), following Belis et al. [36] and using Python 3.5. The PD is equal to $1 - r^2$ where r^2 is the Pearson coefficient and SID is defined by Equation (5):

$$SID = \frac{\sqrt{2}}{m} \sum_{j=1}^m \frac{|x_j - y_j|}{x_j + y_j}, \quad (5)$$

with x and y the relative mass to the PM of two different factors or sources and m the number of common specie in x and y .

Shortly, these two metrics aim to compare two profiles based on their common chemical relative mass composition. The PD is highly sensitive to variation in the major mass fractions of the PM, while the SID is equally sensitive to all components. $PD < 0.4$ and $SID < 1$ are considered as acceptable criteria for profile similarity, according to Pernigotti and Belis [37].

3. Results and Discussions

The outputs of the SOURCES project consist of a large database, which cannot be exhaustively discussed in a single paper. Here, we present an overview of obtained PMF's results, give some examples of factor's behaviors, and focus on the statistical evaluation of the solutions as well as on the comparability of various factors. However, all the results—including time-series and factors profiles along with their corresponding uncertainties—have been made interactively available online at <http://pmsources.u-ga.fr>. This application is proposed as Supplementary Materials for the present paper.

It should be noted that the harmonized methodology used for the purpose of this study may lead to slight discrepancies when compared to results obtained in the case of PMF analysis performed specifically at a given site, as discussed for instance in Favez et al. [38].

3.1. Identification of Factors

The number of selected factors varied between 8 and 11 depending on the site. Among these factors, nine were identified at most of the locations: biomass burning, exhaust and non-exhaust road transport emissions (primary traffic), secondary aerosols dominated by ammonium nitrate and ammonium sulfate (nitrate-rich and sulfate-rich, respectively), primary biogenic particles, secondary organic aerosols (SOA) from marine biogenic emissions (marine SOA), fresh and/or aged sea-salt, and mineral dusts. It is noteworthy that this harmonized methodology enables identifying such a large and common set of factor at the national scale. Two other minor factors were exclusively identified at a few sites and seem to be specific of local sources: industrial emissions (at five sites) and emission related to combustion of heavy fuel oil (HFO) (at three sites).

All of these chemical profiles were identified and attributed to different sources (or source categories) mainly based on the presence of specific chemical tracers or combination of markers, as presented in Table 4. In some cases, it was impossible to separate two factors among the ones listed in Table 4, and they were named as a combination of both of them (Figure 2). The main chemical characteristics of the factors identified at all 15 sites, as well as the particularities observed on some sites, may be found in the [web app](#), together with their concentrations time series.

One of the specificities of these PMF is the use of organics species (polyols and MSA notably). Discussion on the identification of the factors may be found in previous paper [4,17,39–42], where the same criteria are applied. However, we would like to mention the presence of Se in the sulfate rich factor. Indeed, Se is not often used in PMF studies together with organics. In this study, $23 \pm 15\%$ of the Se was associated to the sulfate rich factor, together with $13 \pm 6\%$ of the OC*. Such association of Se, SO_4^{2-} and OC is already documented for soil [43] as well for the emission of Se and S from marine

algae [44]. It has also been reported that abiotic condition could lead to the formation of volatile Se when associated with organic acid [45–47]. Then, the sulfate rich factor may not be only an inorganic aerosol but may also be induced by the formation of secondary organics.

Table 4. Summary of the characteristic marker species used to identify PMF factors.

Identified Factors	Specific Markers and Indicators
Biomass burning	Levoglucosan, mannosan, K ⁺ , OC, EC
Primary traffic	EC, OC, Ba, Cr, Co, Cu, Fe, Mo, Pb, Sb, Sn, Zn
Nitrate rich	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺
Sulfate rich	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , Se, OC
Primary biogenic	Polyols
Marine SOA	MSA
Dust	Ca ²⁺ , Al, Ba, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Sr, Ti, Zn
Sea-salt	Na ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Cl ⁻
Aged sea-salt	Na ⁺ , Mg ²⁺ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻
Industries	As, Cd, Cr, Cs, Co, Ni, Pb, Rb, Se, V, Zn
Heavy fuel oil (HFO)	V, Ni, SO ₄ ²⁻ , EC

3.2. Major Source Contributors To PM

Figure 2 presents the yearly mass contributions of the different factors identified at all sites, in both absolute (top) and relative (bottom) contributions. The all-sites average ranked contributions of the main PM factors are presented in Figure 3.

The average concentration of PM₁₀ for each site ranged from 13.0 µg m⁻³ for the rural site of REV to 23.3 µg m⁻³ for the traffic site of RBX, with an average concentration of 17.6 ± 2.6 µg m⁻³. As already pointed out in previous recent studies conducted at French sites [4,16,17,39,48,49], one of the main PM factor is biomass burning, with an average contribution of 2.9 ± 1.5 µg m⁻³ (17 ± 9% of PM₁₀ mass), coming mainly from residential heating. This is particularly true for Alpine valley sites, as exemplified with the CHAM site in this study, where it reaches 45% of the total PM₁₀ mass (Figure 2). We also clearly observed the large contributions of PM₁₀ formed through secondary processes, namely the nitrate-rich and the sulfate-rich factors, representing on average 3.0 ± 1.6 µg m⁻³ (17 ± 8%) and 2.6 ± 0.7 µg m⁻³ (15 ± 4%), respectively. Since such factors impact all of the metropolitan France territory, it suggests the importance of large-scale processes at the European scale, especially during PM pollution events in the late winter-early spring period [4,50,51]). The primary traffic factor represents another important fraction, with a yearly contribution of 2.6 ± 1.2 µg m⁻³ (15 ± 7%). It should be noted that this factor was assessed to comprise oxidized compounds formed rapidly after emission, but to miss some of the secondary species (e.g., ammonium nitrate, SOA) partly originating from precursors and/or oxidative species within exhaust smoke, such as high-volatility organic and nitrogen gaseous compounds. As another primary anthropogenic source, a pure HFO factor was observed for only three locations, with the highest contribution to PM₁₀ (about 5%) at the industrial site of PdB. Finally, some industrial related PM was found at five sites, but the exact types of industrial activity were not identified.

Considering natural particles, the dust factor was identified as a large contributor at almost all sites ($n = 13$), representing on average 2.3 ± 1.0 µg m⁻³ (13 ± 4%). However, this latter factor could possibly be considered as a mixing between terrigenous aerosols and mineral particles linked to human activities (e.g., building works, resuspension due to road transport, etc.), since it includes variable amounts of trace elements depending on the site. The primary biogenic and marine SOA factors—traced by polyols and MSA, respectively—represent 1.2 ± 0.5 µg m⁻³ (7 ± 3%) and 0.6 ± 0.2 µg m⁻³ (4 ± 1%) on a yearly average and display the lowest dispersion among all the sites studied, suggesting common large-scale processes for these two factors. An extensive discussion on the primary biogenic factor for these sites can be found in Samaké et al. [32]. The fresh sea-salt fraction display an average concentration of 1.1 ± 0.4 µg m⁻³ (6 ± 2%) while the aged sea-salt factor was observed at almost all sites, with an average concentration of 1.5 ± 0.9 µg m⁻³ (8 ± 4%) (Figure 3). This last result strengthens

the importance of the secondary processes that occurs during the aging of natural aerosols, possibly leading to internal mixing with anthropogenic emissions. Similarly, a marine/HFO factor—notably containing sulfate, vanadium, sodium and chloride—was observed at three coastal sites, pointing to substantial influence of shipping emissions at these sites.

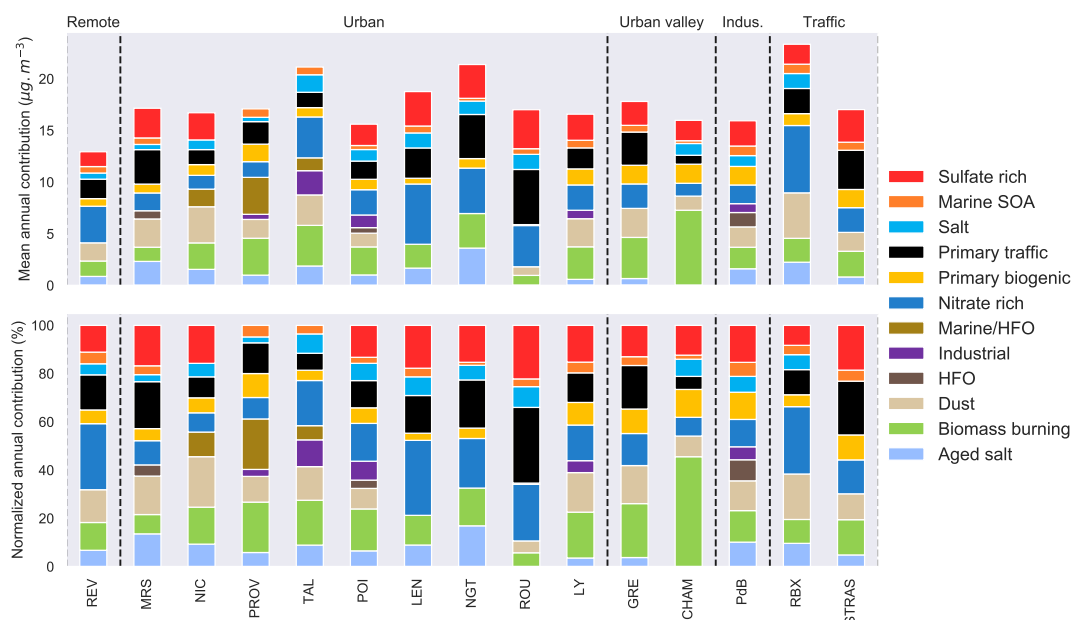


Figure 2. Yearly average contributions from the constrained runs in $\mu\text{g m}^{-3}$ (top) and % (bottom) of the identified factors to PM_{10} mass at each of the sites studied, grouped by typology (remote, urban, urban valley and traffic).

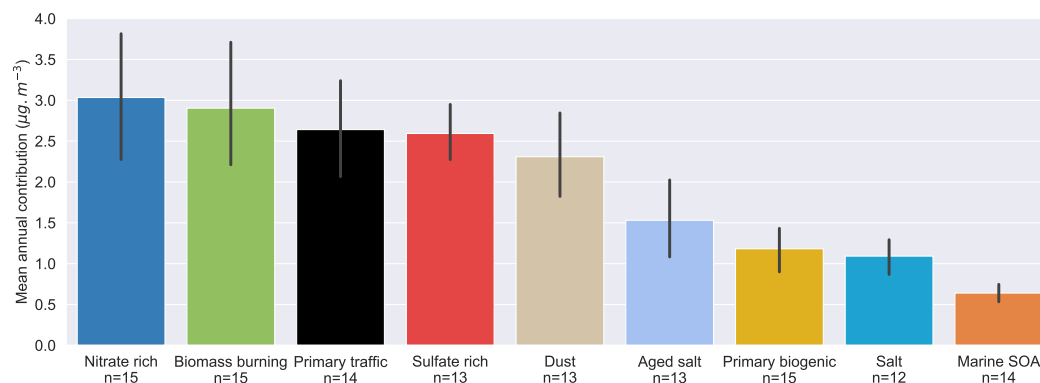


Figure 3. Average daily mass concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) of the main PMF factors (observed at least at 10 sites) obtained in the constrained runs in this study. Error bars indicate the standard deviation between sites and n denotes the number of sites where the factors were identified.

3.3. Seasonality of the Contributions

Since it is not possible to present all the results in this paper, we encourage the reader to refer to the online view app to browse the different time series and chemical profiles. Among the factors that present a strong seasonality (nitrate rich, biomass burning, primary biogenic and marine SOA) we choose to highlight the seasonal contributions of the biomass burning (main contribution during winter) and the primary biogenic (main contribution during summer) (Figures 4 and 5, respectively).

With about 35% of the PM₁₀ mass during winter and less than 2% during summer (see Figure 4), the biomass burning factor shows the strongest seasonality among all factors identified. At the two sites investigated in the Alpine valley, and due to frequent inversion layers in winter, the contribution of the biomass burning can reach up to 70% of the total PM₁₀ mass in the cold season, as already mentioned in previous studies in the Alps [4,52–54].

Conversely, the primary biogenic factor can contribute to a significant amount of PM₁₀ during the warm months, with an average contribution to PM₁₀ of $13 \pm 8\%$ (min 1.5%, max 33% among the sites studied) during summertime, as shown in Figure 5. A detailed study about the seasonal and spatial variations of the primary biogenic factor resulting from these PMF analyses can be found in Samaké et al. [32].

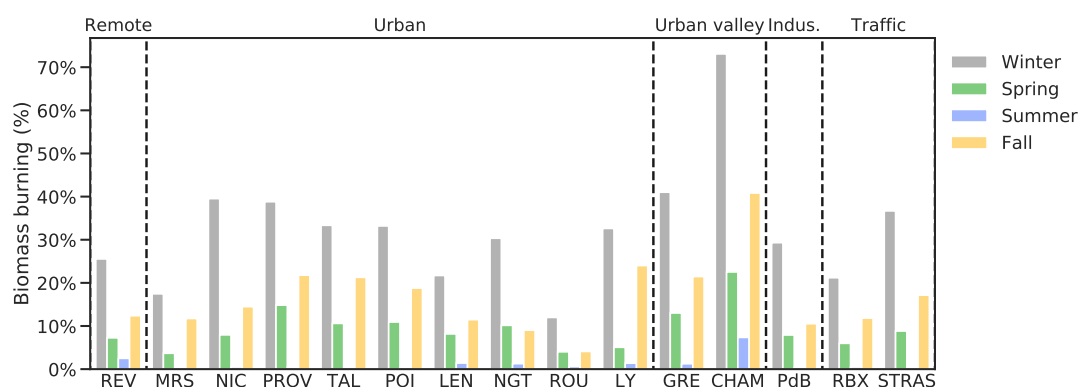


Figure 4. Biomass burning seasonal contributions (in %) to the total PM mass from the constrained runs.

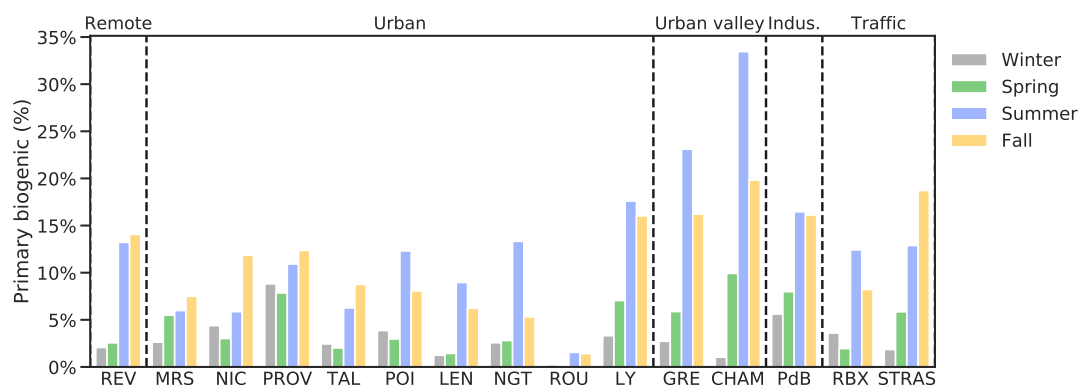


Figure 5. Primary biogenic seasonal contributions (in %) to the total PM mass from the constrained runs.

3.4. Uncertainties of PMF Factors

In factor analysis, three sources of uncertainties can arise from: (1) random errors in data values linked to measurement uncertainties; (2) rotational ambiguity due to possible multiple acceptable solutions; and (3) modeling errors, such as mis-specification of the model compare to the real processes in atmosphere [35].

To quantify the uncertainties of the results at one site (internal uncertainties), and the variability of the factor profiles, we performed both bootstrap (BS) and displacement (DISP) analyses. Shortly, BS randomly resample the X matrix and perform a new PMF run, then try to map each new BS-factor to the reference run, according to the correlation between the contributions of factors. A threshold correlation coefficient of 0.6 was used for all sites in this study. BS gives an estimation of uncertainties linked to sampling artifact and measurement uncertainties. DISP analysis estimates the rotational ambiguity by lowering and majoring each species in every factor up to a given variation of the Q value

dQmax. The reader may refer to Paatero et al. [20] for more details about DISP computation in EPA PMF5.0. Here, BS and DISP analyses were applied in both base runs and constrained runs, i.e., before and after applying the constraints listed in Table 3.

3.4.1. Statistical Stability of the Solutions

In this study, all base cases solutions (i.e., without constraints) reached high BS values, the lowest one being 77% (Table 5). Hence, the PMF base solution for all sites already presents very good BS mapping results that largely agree with the general recommendations of the European guide on air pollution source apportionment with receptor models [35]. Moreover, we systematically observed improvement in BS mapping when applying constraints (Table 5). Considering all the sites, the minimum value of BS for constraint solutions was 83%. It means that, even if the base cases were good enough to differentiate specific factors, the expert knowledge added through the use of specific constraints helped the model to “clean” the factors and improve the stability of the solutions. Finally, we note that virtually no “unmapped” factor was obtained during this BS sensitivity analysis (always less than 1%). Concerning the DISP analyses, no swap between factors was observed, for both the base and constrained runs.

Table 5. Summary of bootstrap mapping of the base runs and of the constrained runs expressed as percent of correct mapping bootstrap for the main factors identified in this study. Ranges are min and max. The number in parenthesis is the number of sites where the given profile could be identified.

Profiles	Base Cases			Constrained Cases		
	Mean ± Std	Range	Unmapped	Mean ± Std	Range	Unmapped
Biomass burning (15)	100.0 ± 0.0	100–100	0.0	100.0 ± 0.0	100–100	0.0
Nitrate rich (15)	98.7 ± 2.8	89–100	0.2	99.9 ± 0.3	99–100	0.0
Primary biogenic (15)	99.3 ± 1.3	96–100	0.0	99.8 ± 0.8	97–100	0.0
Marine SOA (14)	95.9 ± 4.9	83–100	0.7	100.0 ± 0.0	100–100	0.0
Primary traffic (14)	97.1 ± 4.8	85–100	0.0	98.7 ± 2.8	89–100	0.0
Aged sea-salt (13)	95.8 ± 4.8	83–100	0.1	98.5 ± 2.7	91–100	0.1
Sulfate rich (13)	93.4 ± 6.9	83–100	0.5	98.9 ± 1.8	95–100	0.1
Dust (12)	94.1 ± 7.3	77–100	0.7	97.8 ± 4.8	83–100	0.1
Sea-salt (11)	99.5 ± 1.5	95–100	0.0	99.8 ± 0.6	98–100	0.0
Industries (5)	92.8 ± 8.5	80–100	1.0	98.4 ± 2.2	96–100	0.0

3.4.2. Uncertainties of the Profile Composition

Impacts of the Constraints on the Uncertainties

The application of specific chemical constraints (see Table 5) also improved the resolving power of the PMF and the quality of the solutions, displaying narrower uncertainties for the contributions of chemical species in many factors. For instance, the OC* concentration in the primary traffic profile of ROU varied between 0.79 and 1.65 µg m⁻³ for the base run but only between 1.23 and 1.84 µg m⁻³ in the constrained run, according to the BS analysis (5th–95th) (Table 6). Similar trends were observed for the uncertainties proposed by the DISP approach and were apparent for most of the chemical species that are proxies of a given source (Table 6 proposes some examples).

Interestingly, the uncertainties estimated with the DISP method were almost always narrower than the uncertainties given by the BS method. This may be explained by using constraints that already narrowed the rotational ambiguity (lowering DISP uncertainties range) or by the sensitivity of our datasets to specific days (increasing BS uncertainties range).

Table 6. Summary of the uncertainties (in $\mu\text{g m}^{-3}$) obtained from the BS (5th and 95th percentiles) and DISP (min-max) runs for a subset of species in two different factor profiles, the road traffic at ROU site and the biomass burning at GRE site, for both the base and constrained runs.

Run	ROU—Primary Traffic				Constrained			
	Base				Constrained			
Species	OC*	EC	Cu	Fe	OC*	EC	Cu	Fe
Reference	1.605	0.541	0.0104	0.1986	1.649	0.592	0.0114	0.221
BS (5th–95th)	0.792–1.654	0.334–0.541	0.007–0.011	0.108–0.232	1.232–1.845	0.493–0.641	0.009–0.013	0.159–0.264
DISP (min-max)	1.426–1.912	0.480–0.644	0.009–0.012	0.178–0.229	1.576–1.837	0.572–0.666	0.011–0.012	0.210–0.236

Run	GRE—Biomass Burning				Constrained			
	Base				Constrained			
Species	OC*	EC	Levoglucosan	K+	OC*	EC	Levoglucosan	K+
Reference	1.266	0.434	0.306	0.057	1.520	0.563	0.388	0.059
BS (5th–95th)	1.061–1.505	0.372–0.614	0.269–0.362	0.039–0.067	1.347–1.640	0.492–0.672	0.412–0.434	0.039–0.070
DISP (min-max)	1.100–1.363	0.378–0.480	0.275–0.319	0.050–0.061	1.456–1.589	0.539–0.604	0.408–0.439	0.058–0.059

Composition Uncertainties in the Chemical Profiles

The dispersion of the concentrations of key species in different profiles was investigated and is briefly presented here. The external variability (from site to site) is presented in its own section below (Section 3.6). Here, we only assessed the internal variability, i.e., the variability of a species at a given site for a given factor, and the coefficients of variation (CV, standard deviation over the mean) of species from the BS runs are presented in Figure 6, averaged from all sites. To minimize the impact of potential outliers in the BS runs, only the BS values above the 5th percentile and below the 95th percentile were used.

For most of the main proxies of sources (i.e., specific tracers), we observed a narrow range of possible values given by the BS and DISP, associated with low CV for the specific tracers. This is the case for instance for the levoglucosan in the biomass burning factor ($1.6 \pm 0.5\%$), the MSA in the marine SOA ($1.2 \pm 0.8\%$), the polyols in the primary biogenic ($0.1 \pm 0.1\%$), the Ti in the dust ($12.2 \pm 9.6\%$), the Na^+ in the sea-salt ($10.3 \pm 7.2\%$), NO_3^- in the nitrate rich ($6.5 \pm 2.5\%$) or even Cu and Sb in the primary traffic ($14.0 \pm 11.0\%$ and $16.0 \pm 12.4\%$, respectively, which are the lowest CVs for these two metals for all factors).

However, for non-tracers species, the dispersion according to the BS and DISP runs could be larger. For instance, according to BS, the OC* and Ca^{2+} in the nitrate rich have a CV of $60.4 \pm 35.9\%$ and $59.6 \pm 39.1\%$, respectively, or the metals in the primary biogenic factor.

We also note that some species have an extremely large CV in some factors, notably the NO_3^- in the sulfate rich factor ($354.3 \pm 301.3\%$). This likely indicates some possible mixing with other factor or more generally the fact that the PMF model did not find a well defined solution for this species in this factor. Conversely, we can see in Figure 6 that the main species with regard to the mass are stable in the biomass burning factor. Notably, PM_{10} , OC* and EC had CVs of $12.2 \pm 6.8\%$, $12.8 \pm 8.9\%$ and $25.6 \pm 22.9\%$, respectively, an indication that the components of this factor were well described by the PMF run.

Therefore, despite high confidence in the markers and in the obtained mass fractions, caution should be taken when scrutinizing the repartition of a given species between factors and extrapolating specific ratio if the species present some large uncertainties.

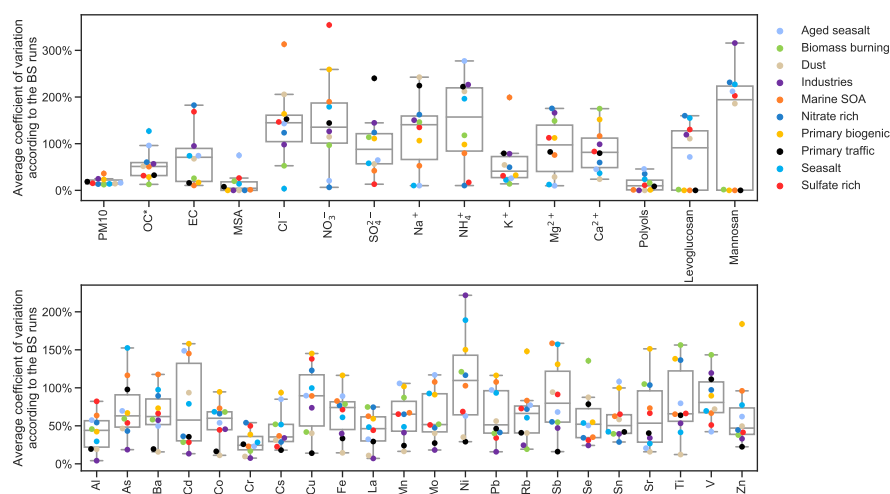


Figure 6. Site averaged coefficient of variation of the species concentration in each major profile according to the BS runs. Markers are individual values and the box plots show the dispersion of values.

3.5. Estimation of the Uncertainties of Time Series Concentrations

This section presents an attempt to express the uncertainties associated with the concentrations of a chemical species in the time series of a specific factor contribution. Even if during the BS runs both the F and G matrices were recomputed, only the F matrix was returned to the user in the EPA PMF5.0 software. The matrix G was only used internally to map the BS factor to the base factor [20]. As a result, the outcome was an estimation of uncertainties for the F matrix, but not for the G one. Hereafter, we propose to estimate the uncertainties for the time series of the concentrations of a chemical species by multiplying the different concentrations given by the uncertainties runs (BS and DISP) by the factor contribution of the reference run G_{ref} :

$$X'_{ERRi} = F_{ERRi} \cdot G_{ref}, \quad (6)$$

where F_{ERRi} refers either to the F matrix given by the DISP min/max run or to one of the BS runs, G_{ref} is the contribution matrix of the reference run, and X'_{ERRi} simulates the temporal concentration of species in the run $ERRi$ (DISP or BS). It should be noted that this method only represents an approximation of the “true” uncertainties of the model over the sample time series. Indeed, both the F and G matrix should theoretically be modified at the same time, whereas the different F_{ERRi} were multiplied here by a constant value of G for a given sample. Therefore, samples with high concentration (G) will always have higher uncertainties than sample with low concentration.

However, this method provides a first idea of the uncertainties in the time series and help to visualize the uncertainties given by the BS and DISP methods. For instance, uncertainties (i.e., standard deviation of BS, and DISP min/max) of the OC^* in the sulfate-rich factor obtained for the site CHAM are presented in Figure 7, coupling the uncertainties in the chemical profile (OC^*_{ref} , $0.5423 \mu\text{g m}^{-3}$; OC^*_{BS} , $0.568 \pm 0.262 \mu\text{g m}^{-3}$; and OC^*_{DISP} , $0.612 \mu\text{g m}^{-3}$ to $0.934 \mu\text{g m}^{-3}$) and the concentrations time series. In this example, it may be hypothesized that the sulfate-rich factor may be mixed with another aerosol fraction (e.g., possibly SOA) since it presents some important uncertainties and high concentration of OC^* during summertime. Even if it may be possible by directly tweaking the ME-2, the solver used in EPA PMF5.0 software, it seems difficult for the non-computers-scientist end-user to extract the different G matrices. We think that an added value to the software would be to output them during the BS process and we encourage developers of other PMF software to ease this process.

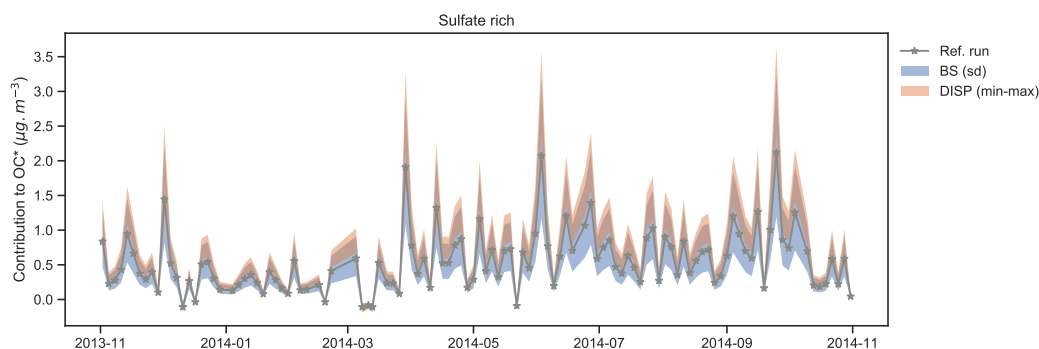


Figure 7. Estimation of the over-time uncertainties of OC* (in $\mu\text{g m}^{-3}$) in the sulfate-rich factor at CHAM site using the BS and DISP runs. The grey line denotes the reference constrained run contribution, the shaded blue area indicates the uncertainties (standard deviation) given by the BS and the orange shaded area the uncertainties given by the DISP (min max).

3.6. Variability of the Chemical Profiles at the Regional Scale

3.6.1. Overall Comparison

In the previous sections, we discuss the internal variability of the different factors. Next, similarities of all the chemical profiles identified in this study were investigated thanks to the tools developed in the frame of the FAIRMODE (Forum for Air Quality Modeling) activities and presented by Belis et al. [36], based on the constrained runs. PMF factor profiles attributed to a source category are compared among each other's using both the PD (Pearson distance) and SID (standardized identity distance) similarity indicators. Fewer factors identified at some sites were not considered in this assessment analysis as they showed some mixing with other emission sources.

Figure 8 gives mean and standard deviation of the distances between all pair of factor/source profiles tagged as belonging to the same category in the SID-PD space. It results in the comparison of $n \times \frac{n+1}{2} - n$ pairs of profiles for each category, where n is the number of profiles belonging to the same source category (see Figure 8).

First, we can see that many factor/source profiles present low PD and SID with values (mean \pm standard deviation) inside the acceptance box ($PD < 0.2$ and $SID < 0.8$), indicating that they are stable over the different sites of the study. It includes the biomass burning, sulfate-rich, nitrate-rich, and fresh sea-salt factors. The primary biogenic source also appears relatively stable at all sites but presents some dissimilarity according to the PD metric. It suggests that this source is not yet fully understood and need further investigation, as recently discussed by Samaké et al. [32].

Other factors seem to have more heterogeneous profiles, with part of their values (mean \pm standard deviation) outside of the acceptance box. For instance, differences were clearly observed in the few industrial chemical profiles. This is expected as such emissions may be very local and highly variable, despite their common contents of high concentrations of metals and metalloids. Marine SOA profiles also display site-to-site variations and a wide range in the PD-SID space, notably for the PD metric. This factor, mainly identified thanks to its MSA marker, may actually regroup a large diversity of chemical species. The low variance in the SID but high variance in the PD tends to indicate a large discrepancy for the chemical species that represent the main mass of the profile. A deeper analysis (not presented here) showed that the high variance is driven by an observation at only three sites: GRE, CHAM and ROU. The valley sites of GRE and CHAM both present a larger part of OC* in their profile while, conversely, ROU presents the lowest amount of OC* among all the sites. Finally, the primary traffic profile presents the lowest SID values, but a relatively high PD, still in the acceptable area. As this factor is commonly observed in RM studies and contributes substantially to the PM₁₀ mass, it is discussed in detail in the following section.

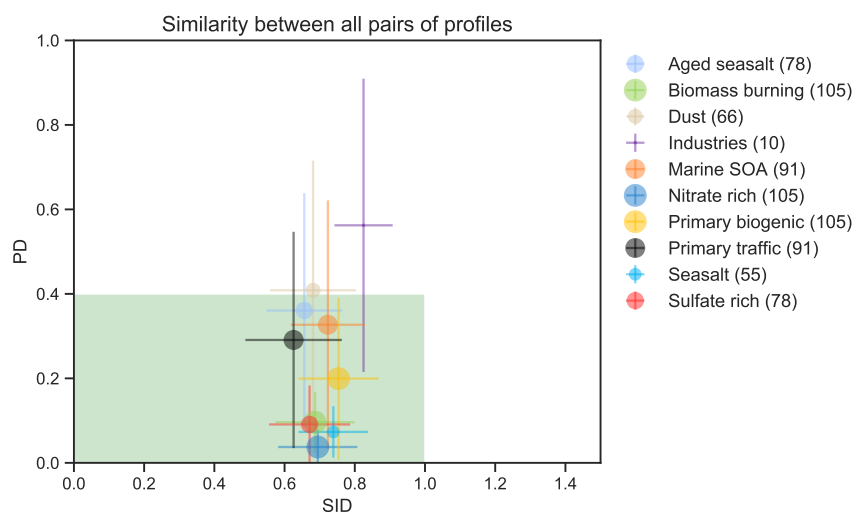


Figure 8. Similarity plot for all pairs of profiles belonging to the same factor/source category in this study. The mean \pm standard deviation for a given source category are plotted. The size of the dot is proportional to the number of available pair of profile (from 10 to 105, shown in parenthesis in the legend). The green box highlights the acceptable area for profile similarity according to Pernigotti and Belis [37].

3.6.2. A Non-Homogeneous Source: Primary Traffic

The primary traffic source present large variability in the SID-PD space, suggesting a wide variety of road transport chemical profiles over France. As a matter of fact, this factor presents the lowest SID value of all profile while larger variabilities were found in the PD metric. This could be seen in the OC/EC ratio, both species being the most abundant ones within the primary traffic factor (Figures 9 and 10). Even when excluding the rural site of REV, we observed a large variability in this ratio, spanning from 0.09 to 3.31 (Figure 10). As the PD is mainly sensitive to the main chemical species in term of mass, these two compounds may explain the wide span of the PD value for this source. It should also be noted that the high variability in the PD may be driven by the values for the RBX site. Indeed, despite RBX has all 22 metals in the ranges of the other sites, the value of OC* is extremely low compared to others sites. The lower dispersion in the SID-axis highlights the relative homogeneity of the other components of this factor. Indeed, as shown in Figure 9, the amount of metals, notably the Fe, Cu, Al, Zn and Sb, as well as sulfate are relatively homogeneous over the 14 sites. We also see that organic compounds such as levoglucosan, mannosan, MSA and polyols as well as Na⁺ are almost never present in this factor, or in a very small amount.

The extremely high OC-to-EC ratio for REV (Figure 10) and the relatively higher uncertainties estimated from the BS runs (OC*_{BS}, 0.000 $\mu\text{g m}^{-3}$ to 0.937 $\mu\text{g m}^{-3}$; EC_{BS}, and 0.0162 $\mu\text{g m}^{-3}$ to 0.0703 $\mu\text{g m}^{-3}$, still close to the detection limit) indicate low confidence in the PMF solution for this factor at this site.

Finally, the primary traffic factor is the closest to the dust factor when comparing the dust factor to all other profiles (see Figure S1). Such results may indicate that some resuspended dust coming from road abrasion or resuspension might contribute importantly to the dust factors at some sites. This may also explain the relatively low amount of trace element in the primary traffic factor obtained at STRAS. Indeed, at this site, we identified a mixed factor of “resuspended dust”, which may be a mixing between mineral dust and road dust. This particular factor is not included in the “dust” one presented in Figure 8 due to its singularity.

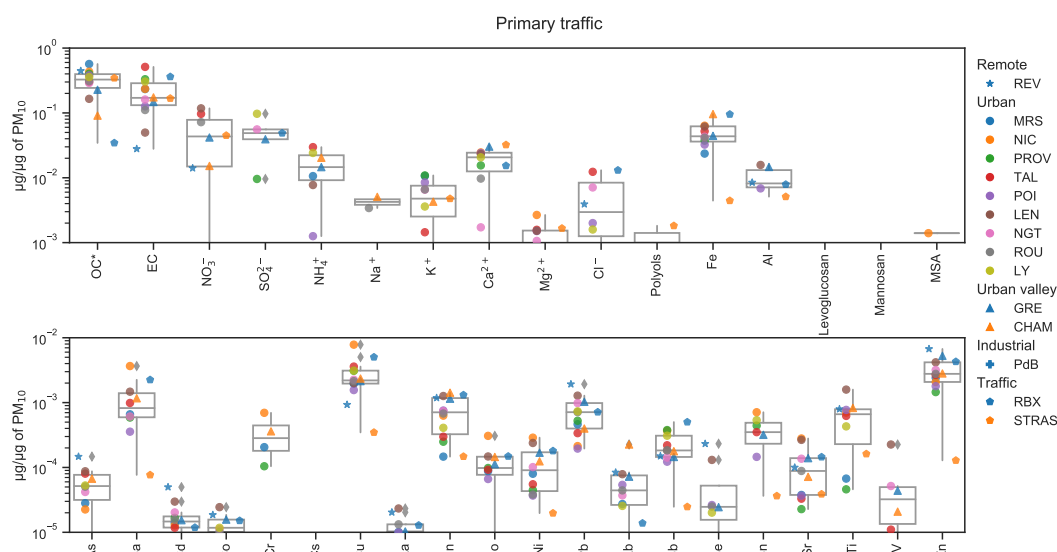


Figure 9. Chemical profiles obtained for the primary traffic factor in μg per μg of PM_{10} . Markers refer to individual site and box plots show the dispersion for all sites.

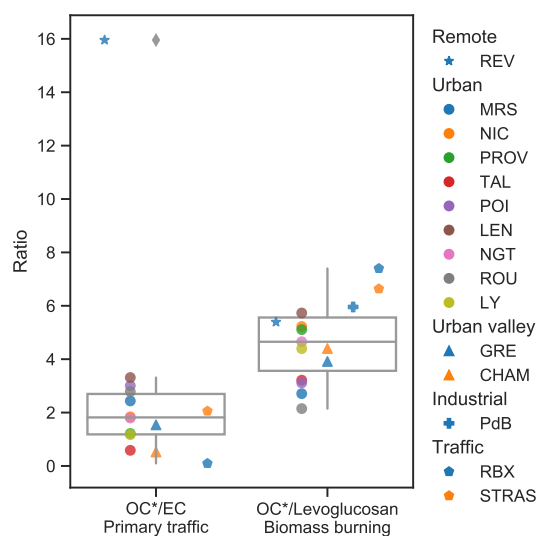


Figure 10. Variability of the OC-to-EC ratios and OC-to-Levoglucosan ratios obtained for the primary traffic and biomass burning factors, respectively. Markers refer to individual site and box plots show the dispersion for all sites.

3.7. A Homogeneous Source: The Biomass Burning Source

Among the stable profiles, the biomass burning is the most important source in terms of mass contribution. As already well reported in the literature [6,55,56], OC is the PM dominant fraction in this source, with a quite constant amount ($38 \pm 5\%$ of the PM mass, see Figure 11). Moreover, as presented in Figure 6 and detailed in Figure S2, the OC* uncertainties in this factor is low. Concerning the tracer of biomass burning, levoglucosan and mannosan are present at $96 \pm 3\%$ and $95 \pm 4\%$ in this profile, respectively (Figure 11). Mass-wise, the levoglucosan represents $8 \pm 2\%$ of the total PM mass. The EC presents a wider dispersion, with a mass concentration of $9 \pm 4\%$. We also note a fair amount of Cl^- , as well as K^+ in this factor, which explains $14 \pm 19\%$ and $32 \pm 13\%$ of their respective total mass.

Despite its contribution to the mass of biomass burning PM mass ($6 \pm 4\%$), the NO_3^- is clearly not mainly allocated to this source as the biomass burning represents only $7 \pm 5\%$ of the total NO_3^- mass. Metal elements are barely present in this factor and some high discrepancy was observed for the different sites, with a dispersion up to two orders of magnitude for Pb, Zn and Mn. It may be noted that the OC-to-Levogluconan ratio fluctuates between 2.1 and 7.4, with a mean and standard deviation values of 4.6 ± 1.5 (Figure 10). Such ratios are in the 1.9–12.6 range of values previously reported for PM_{10} wood combustion samples [55,56]. They may reflect the use of the different type of wood for heating purposes, as detailed in the same previous studies. However, we did not observe any systematic difference according to the geographical location and/or the site typology for this source. Overall, these findings suggest a relatively similar wood burning emission in term of PM constituents all over the territory.

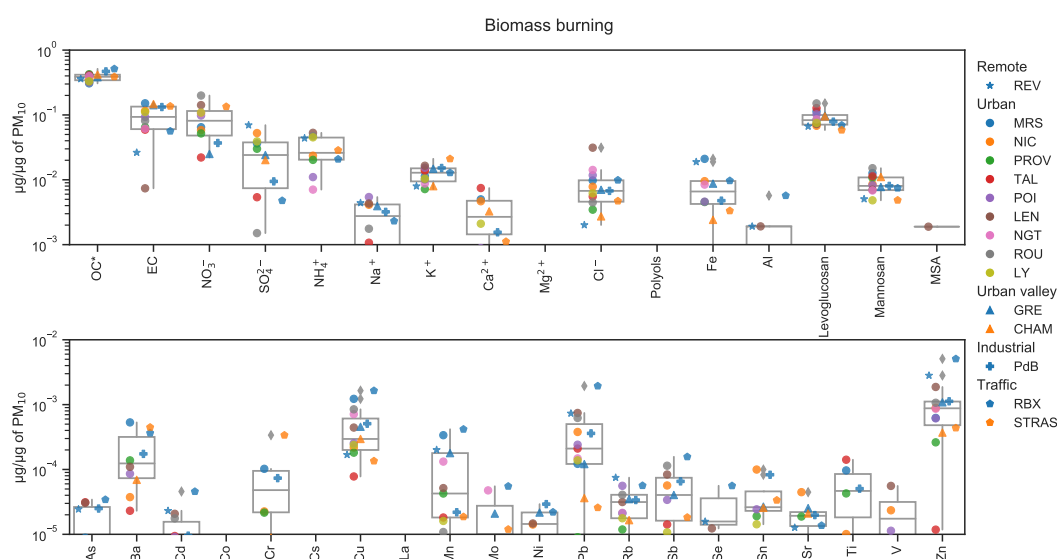


Figure 11. Chemical profiles obtained for the biomass burning factor in μg per μg of PM_{10} . Markers refer to individual site and box plots show the dispersion for all sites.

4. Conclusions

This paper presents results obtained from PMF analyses conducted in a harmonized way and taking advantage of datasets corresponding to more than 2200 samples collected at 15 different sampling sites in France. To the best of our knowledge, this is the first study using such a large database over several years of monitoring. Thirty-seven input variables were selected to cover a wide range of major expected PM_{10} factors and to optimize total mass reconstruction at all sites. The operator-related subjectivity was reduced by using homogeneous statistical and geochemical criteria for the source discrimination and identification.

Overall, the main PM_{10} factors were found to be primary traffic ($15 \pm 7\%$ of the PM_{10} mass on a yearly average) and biomass burning ($17 \pm 9\%$) as well as two secondary aerosol fractions dominated by ammonium nitrate ($17 \pm 8\%$) and ammonium sulfate ($15 \pm 4\%$), respectively. These findings are in good agreement with what has commonly been observed by many previous studies over Europe and illustrates—if still needed—the major impact of anthropogenic emissions on urban air quality. Nevertheless, substantial contributions of mineral dusts ($13 \pm 4\%$), fresh ($6 \pm 2\%$) and/or aged sea-salts ($8 \pm 4\%$), as well as of primary biogenic aerosols ($7 \pm 3\%$) are also observed at almost all sites, reflecting that natural emissions should not be neglected as other important contributors to PM_{10} levels on a yearly basis.

During wintertime, high contribution of the biomass burning was observed, together with the nitrate-rich factor in early spring (March). The sea-salt also presents higher contribution during this period of the year, potentially linked to stronger westerlies winds. In summer, all sites present important contributions from biogenic sources: the primary biogenic and marine SOA factors. Conversely, the primary traffic, dust, aged sea-salt and sulfate rich factors do not present clear seasonality pattern. Uncertainties of each PMF results were investigated thanks to the bootstrap and displacement methods, both for the base and the constrained runs. The use of a set of constraints—taken as limited as possible—allows to decrease these uncertainties and to strengthen the output statistical representativity of factors commonly observed all over the French continental territory. The internal variability (i.e., for a given site) assessment shows high confidence for the concentration of the main proxies of sources (i.e., specific tracers) and for the PM₁₀ mass apportionment, but larger uncertainties were found for concentrations of non-tracer species and caution should be taken concerning the contributions of such chemical species to the different factors.

Finally, the external variability (i.e., from one site to another) was investigated thanks to both the SID and PD metrics. In particular, the discrepancy between the chemical profiles of sources could be quantified thanks to both the SID and PD metrics, notably showing that fresh sea salt, nitrate-rich, sulfate-rich and biomass burning factor profiles can be considered as chemically similar at all the sites studied. Conversely, some significant variabilities were observed for other factor chemical profiles, such as the ones related to traffic and industrial emissions as well as mineral dusts and marine SOA. The latter finding is calling for the use of additional variables, such as organic molecular markers, within studies aiming at scrutinizing specific local sources at individual sites and/or for a better knowledge on the origins of SOA fractions.

Overall, results obtained in this comprehensive study may help to increase the completeness of the SPECIEUROPE database, and can be used to assess the contributions of the different sources to the oxidative potential of PM₁₀ following methodology proposed by Weber et al. [49].

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/2073-4433/10/6/310/s1>, Figure S1: Similarity plot for all pair of profiles containing a “dust” factor, Figure S2: Uncertainties of OC* in the Biomass burning profile according to BS for each site. In addition, <http://pmsources.u-ga.fr> presents interactively the whole dataset of this study.

Author Contributions: Conceptualization, J.-L.J. and O.F.; Data curation, S.W. and D.S.; Formal analysis, S.W. and Dalia Salameh; Funding acquisition, J.-L.J. and O.F.; Investigation, A.A., L.A. and J.-L.C.; Methodology, D.S.; Project administration, J.-L.J. and O.F.; Resources, A.W., J.-L.B., V.J., G.G., B.M., B.R., A.H., M.D.-S. and E.C.; Software, S.W.; Supervision, J.-L.J. and O.F.; Visualization, S.W.; Writing—original draft, S.W.; and Writing—review and editing, D.S., A.A., L.A., J.-L.J. and O.F.

Funding: This work was conducted as part of the SOURCES project funded by ADEME (grant agreement No. 1462C0044). The PhD of Samuël Weber is funded by ENS Paris. Samples were notably collected and analyzed in the frame of various programs funded by the French Ministry of Environment through the CARA program led by the National Reference Laboratory for Air Quality Monitoring (LCSQA) and/or through programs (such as Primequal) managed by ADEME, as well as in the frame of actions funded by ANDRA and/or regional air quality monitoring networks (AASQAs). Analytical aspects were supported at IGE by the Air-O-Sol platform within Labex OSUG@2020 (ANR10 LABX56) and at IMT LD by the Labex CaPPA (ANR-11-LABX-0005-01) and CPER CLIMIBIO projects.

Acknowledgments: The authors also acknowledge the work of many technicians and engineers in the lab at IGE (A. Wack, C. Charlet, F. Donaz, F. Masson, S. Ngo, V. Lucaire, A. Vella), at Ineris (R. Aujay, A. Papin, V. Minguet, N. Chatellier), at IMT LD (B. Malet), and at LSCE (N. Bonnaire). Finally, the authors would like to kindly thank the dedicated efforts of many other people, notably in the AASQAs, for collecting the samples.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. IPCC. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*; Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change; Technical Report; IPCC: Cambridge, UK; New York, NY, USA, 2013.
2. Kelly, F.J.; Fussell, J.C. Linking ambient particulate matter pollution effects with oxidative biology and immune responses: Oxidative stress, inflammation, and particulate matter toxicity. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2015**, *1340*, 84–94. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Lippman, M.; Chen, L.C.; Gordon, T.; Ito, K.; Thurston, G.D. *National Particle Component Toxicity (NPACT) Initiative: Integrated Epidemiologic and Toxicologic Studies of the Health Effects of Particulate Matter Components*; Technical Report 177; Health Effects Institute: Boston, MA, USA, 2013.
4. Srivastava, D.; Tomaz, S.; Favez, O.; Lanzafame, G.M.; Golly, B.; Besombes, J.L.; Alleman, L.Y.; Jaffrezo, J.L.; Jacob, V.; Perraudin, E.; et al. Speciation of organic fraction does matter for source apportionment. Part 1: A one-year campaign in Grenoble (France). *Sci. Total Environ.* **2018**, *624*, 1598–1611. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Karagulian, F.; Belis, C.A.; Dora, C.F.C.; Prüss-Ustün, A.M.; Bonjour, S.; Adair-Rohani, H.; Amann, M. Contributions to cities' ambient particulate matter (PM): A systematic review of local source contributions at global level. *Atmos. Environ.* **2015**, *120*, 475–483. [[CrossRef](#)]
6. Belis, C.A.; Karagulian, F.; Larsen, B.; Hopke, P.K. Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmos. Environ.* **2013**, *69*, 94–108. [[CrossRef](#)]
7. Viana, M.; Kuhlbusch, T.; Querol, X.; Alastuey, A.; Harrison, R.; Hopke, P.; Winiwarter, W.; Vallius, M.; Szidat, S.; Prévôt, A.; et al. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *J. Aerosol Sci.* **2008**, *39*, 827–849. [[CrossRef](#)]
8. Paatero, P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1997**, *37*, 23–35. [[CrossRef](#)]
9. Paatero, P.; Tapper, U. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* **1994**, *5*, 111–126. [[CrossRef](#)]
10. Simon, H.; Beck, L.; Bhave, P.V.; Divita, F.; Hsu, Y.; Luecken, D.; Mobley, J.D.; Pouliot, G.A.; Reff, A.; Sarwar, G.; et al. The development and uses of EPA's SPECIATE database. *Atmos. Pollut. Res.* **2010**, *1*, 196–206. [[CrossRef](#)]
11. Pernigotti, D.; Belis, C.A.; Spanò, L. SPECIEUROPE: The European data base for PM source profiles. *Atmos. Pollut. Res.* **2016**, *7*, 307–314. [[CrossRef](#)]
12. Mooibroek, D.; Staelens, J.; Cordell, R.; Panteliadis, P.; Delaunay, T.; Weijers, E.; Vercauteren, J.; Hoogerbrugge, R.; Dijkema, M.; Monks, P.S.; et al. *PM₁₀ Source Apportionment in Five North Western European Cities—Outcome of the Joaquin Project*; Airborne Particulate Matter; ECN: Petten, The Netherlands, 2016; pp. 264–292. [[CrossRef](#)]
13. Perrone, M.G.; Zhou, J.; Malandrino, M.; Sangiorgi, G.; Rizzi, C.; Ferrero, L.; Dommen, J.; Bolzacchini, E. PM chemical composition and oxidative potential of the soluble fraction of particles at two sites in the urban area of Milan, Northern Italy. *Atmos. Environ.* **2016**, *128*, 104–113. [[CrossRef](#)]
14. El Haddad, I.; Marchand, N.; Wortham, H.; Piot, C.; Besombes, J.L.; Cozic, J.; Chauvel, C.; Armengaud, A.; Robin, D.; Jaffrezo, J.L. Primary sources of PM_{2.5} organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille. *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, *11*, 2039–2058. [[CrossRef](#)]
15. El Haddad, I.; Marchand, N.; Temime-Roussel, B.; Wortham, H.; Piot, C.; Besombes, J.L.; Baduel, C.; Voisin, D.; Armengaud, A.; Jaffrezo, J.L. Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille. *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, *11*, 2059–2079. [[CrossRef](#)]
16. Bressi, M.; Sciare, J.; Ghersi, V.; Mihalopoulos, N.; Petit, J.E.; Nicolas, J.B.; Moukhtar, S.; Rosso, A.; Féron, A.; Bonnaire, N.; et al. Sources and geographical origins of fine aerosols in Paris (France). *Atmos. Chem. Phys.* **2014**, *14*, 8813–8839. [[CrossRef](#)]
17. Waked, A.; Favez, O.; Alleman, L.Y.; Piot, C.; Petit, J.E.; Delaunay, T.; Verlinden, E.; Golly, B.; Besombes, J.L.; Jaffrezo, J.L.; et al. Source apportionment of PM₁₀ in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions. *Atmos. Chem. Phys.* **2014**, *14*, 3325–3346. [[CrossRef](#)]
18. Amodeo, T.; Favez, O.; Jaffrezo, J.L. *Programmes De Recherche Expérimentaux Pour L'étude Des Sources De PM en Air Ambiant*; Etude Bibliographique DRC-16-159637-12364A; INERIS: Verneuil-en-Halatte, France, 2017.

19. Favez, O.; Jaffrezo, J.L.; Salameh, D.; Amodeo, T. *Etat Des Lieux Sur Les Connaissances Apportées Par Les Études Expérimentales Des Sources De Particules Fines En France—Projet SOURCES*; Technical Report; ADEME, 2017. Available online: https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/sources_particules-fines_2017_rapport.pdf (accessed on 10 May 2019).
20. Paatero, P.; Eberly, S.; Brown, S.G.; Norris, G.A. Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions. *Atmos. Meas. Tech.* **2014**, *7*, 781–797. [CrossRef]
21. *Ambient Air—Automated Measuring Systems for the Measurement of The Concentration of Particulate Matter (PM₁₀; PM_{2.5})*; Technical Report EN 16450:2017; CEN: Paris, France, 2017.
22. *Ambient Air—Standard Gravimetric Measurement Method for the Determination of the PM₁₀ or PM_{2.5} Mass Concentration Of Suspended Particulate Matter*; Technical Report EN 12341:2014; CEN: Paris, France, 2014.
23. Birch, M.E.; Cary, R.A. Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust. *Aerosol Sci. Technol.* **1996**, *25*, 221–241. [CrossRef]
24. Cavalli, F.; Viana, M.; Yttri, K.E.; Genberg, J.; Putaud, J.P. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: The EUSAAR protocol. *Atmos. Meas. Tech.* **2010**, *3*, 79–89. [CrossRef]
25. *Ambient Air—Standard Method for Measurement Of NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ in PM_{2.5} as Deposited on Filters*; Technical Report EN 16913:2017; CEN: Paris, France, 2017.
26. Jaffrezo, J.L.; Aymoz, G.; Delaval, C.; Cozic, J. Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps. *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 2809–2821. [CrossRef]
27. Alleman, L.Y.; Lamaison, L.; Perdrix, E.; Robache, A.; Gallo, J.C. PM₁₀ metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone. *Atmos. Res.* **2010**, *96*, 612–625. [CrossRef]
28. Mbengue, S.; Alleman, L.Y.; Flament, P. Size-distributed metallic elements in submicronic and ultrafine atmospheric particles from urban and industrial areas in northern France. *Atmos. Res.* **2014**, *135–136*, 35–47. [CrossRef]
29. *Ambient Air Quality—Standard Method for the Measurement of Pb, Cd, As and Ni in the PM₁₀ Fraction of Suspended Particulate Matter*; Technical Report EN 14902:2005; CEN: Paris, France, 2005.
30. Norris, G.; Duvall, R.; Brown, S.; Bai, S. *EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide*; Technical Report; U.S. Environmental Protection Agency, National Exposure Research Laboratory: Washington, DC, USA, 2014.
31. Paatero, P.; Hopke, P.K. Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Anal. Chim. Acta* **2003**, *490*, 277–289. [CrossRef]
32. Samaké, A.; Jaffrezo, J.L.; Favez, O.; Weber, S.; Jacob, V.; Albinet, A.; Riffault, V.; Perdrix, E.; Waked, A.; Golly, B.; et al. Polyols and glucose particulate species as tracers of primary biogenic organic aerosols at 28 French sites. *Atmos. Chem. Phys.* **2019**, *19*, 3357–3374. [CrossRef]
33. Gianini, M.; Fischer, A.; Gehrig, R.; Ulrich, A.; Wichser, A.; Piot, C.; Besombes, J.L.; Hueglin, C. Comparative source apportionment of PM₁₀ in Switzerland for 2008/2009 and 1998/1999 by Positive Matrix Factorisation. *Atmos. Environ.* **2012**, *54*, 149–158. [CrossRef]
34. Polissar, A.V.; Hopke, P.K.; Paatero, P.; Malm, W.C.; Sisler, J.F. Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources. *J. Geophys. Res. Atmos.* **1998**, *103*, 19045–19057. [CrossRef]
35. Belis, C.A.; Favez, O.; Harrison, R.M.; Larsen, B.R.; Amato, F.; El Haddad, I.; Hopke, P.K.; Nava, S.; Paatero, P.; Prévôt, A.; et al. *European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models*; OCLC: 875979269; European Commission, Joint Research Centre: Luxembourg, 2014. .
36. Belis, C.A.; Pernigotti, D.; Karagulian, F.; Pirovano, G.; Larsen, B.; Gerboles, M.; Hopke, P. A new methodology to assess the performance and uncertainty of source apportionment models in intercomparison exercises. *Atmos. Environ.* **2015**, *119*, 35–44. [CrossRef]
37. Pernigotti, D.; Belis, C.A. DeltaSA tool for source apportionment benchmarking, description and sensitivity analysis. *Atmos. Environ.* **2018**, *180*, 138–148. [CrossRef]
38. Favez, O.; Salameh, D.; Jaffrezo, J.L. *Traitement Harmonisé De Jeux De Données Multi-Sites Pour L'étude De Sources De PM par Positive Matrix Factorization (PMF)*; Technical Report; LCSQA, 2017. Available online: <https://docplayer.fr/124547484-Traitement-harmonise-de-jeux-de-donnees-multi-sites-pour-l-etude-des-sources-de-pm-par-positive-matrix-factorization.html> (accessed on 10 May 2019).



39. Salameh, D.; Pey, J.; Bozzetti, C.; El Haddad, I.; Detournay, A.; Sylvestre, A.; Canonaco, F.; Armengaud, A.; Piga, D.; Robin, D.; et al. Sources of PM_{2.5} at an urban-industrial Mediterranean city, Marseille (France): Application of the ME-2 solver to inorganic and organic markers. *Atmos. Res.* **2018**, *214*, 263–274. [[CrossRef](#)]
40. Salameh, D. Impacts Atmosphériques Des Activités Portuaires Et Industrielles Sur Les Particules Fines (PM_{2.5}) à Marseille. Ph.D. Thesis, Aix-Marseille Université, Marseille, France, 2015.
41. Chevrier, F. Chauffage Au Bois Et Qualité De L'air en Vallée De L'Arve: Définition D'un Système De Surveillance Et Impact D'une Politique De Rénovation Du Parc Des Appareils Anciens. Ph.D. Thesis, Université Grenoble Alpes, Grenoble, France, 2016.
42. Golly, B. Étude Des Sources Et De La Dynamique Atmosphérique De Polluants Organiques Particulaires en Vallées Alpines: Apport De Nouveaux Traceurs Organiques Aux Modèles Récepteurs. Ph.D. Thesis, University of Grenoble, Grenoble, France, 2014.
43. Tolu, J.; Thiry, Y.; Bueno, M.; Jolivet, C.; Potin-Gautier, M.; Le Hécho, I. Distribution and speciation of ambient selenium in contrasted soils, from mineral to organic rich. *Sci. Total. Environ.* **2014**, *479–480*, 93–101. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
44. Luxem, K.E.; Vriens, B.; Behra, R.; Winkel, L.H.E. Studying selenium and sulfur volatilisation by marine algae *Emiliania huxleyi* and *Thalassiosira oceanica* in culture. *Environ. Chem.* **2017**, *14*, 199–206. [[CrossRef](#)]
45. Amouroux, D.; Pécheyran, C.; Donard, O.F.X. Formation of volatile selenium species in synthetic seawater under light and dark experimental conditions. *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, *14*, 236–244. [[CrossRef](#)]
46. Guo, X.; Sturgeon, R.E.; Mester, Z.; Gardner, G.J. Photochemical Alkylation of Inorganic Selenium in the Presence of Low Molecular Weight Organic Acids. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 5645–5650. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
47. Guo, X.; Sturgeon, R.E.; Mester, Z.; Gardner, G.J. UV light-mediated alkylation of inorganic selenium. *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 575–579. doi:10.1002/aoc.473. [[CrossRef](#)]
48. Petit, J.E.; Favez, O.; Sciare, J.; Canonaco, F.; Croteau, P.; Močnik, G.; Jayne, J.; Worsnop, D.; Leoz-Garziandia, E. Submicron aerosol source apportionment of wintertime pollution in Paris, France by double positive matrix factorization (PMF²) using an aerosol chemical speciation monitor (ACSM) and a multi-wavelength Aethalometer. *Atmos. Chem. Phys.* **2014**, *14*, 13773–13787. [[CrossRef](#)]
49. Weber, S.; Uzu, G.; Calas, A.; Chevrier, F.; Besombes, J.L.; Charron, A.; Salameh, D.; Ježek, I.; Močnik, G.; Jaffrezo, J.L. An apportionment method for the oxidative potential of atmospheric particulate matter sources: Application to a one-year study in Chamonix, France. *Atmos. Chem. Phys.* **2018**, *18*, 9617–9629. [[CrossRef](#)]
50. Petit, J.E.; Favez, O.; Sciare, J.; Crenn, V.; Sarda-Estève, R.; Bonnaire, N.; Močnik, G.; Dupont, J.C.; Haefelin, M.; Leoz-Garziandia, E. Two years of near real-time chemical composition of submicron aerosols in the region of Paris using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) and a multi-wavelength Aethalometer. *Atmos. Chem. Phys.* **2015**, *15*, 2985–3005. [[CrossRef](#)]
51. Petit, J.E.; Jantzen, E.; Nicolas, J.B.; Conil, S.; Sellegri, K.; Ockler, A. Black Carbon in Lorraine: Sources, geographical origins and model evaluation. *J. Earth Sci. Geotech. Eng.* **2017**, *7*, 319–331.
52. Favez, O.; El Haddad, I.; Piot, C.; Boréave, A.; Abidi, E.; Marchand, N.; Jaffrezo, J.L.; Besombes, J.L.; Personnaz, M.B.; Sciare, J.; et al. Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France). *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*, 5295–5314. [[CrossRef](#)]
53. Bonvalot, L.; Tuna, T.; Fagault, Y.; Jaffrezo, J.L.; Jacob, V.; Chevrier, F.; Bard, E. Estimating contributions from biomass burning, fossil fuel combustion, and biogenic carbon to carbonaceous aerosols in the Valley of Chamonix: A dual approach based on radiocarbon and levoglucosan. *Atmos. Chem. Phys.* **2016**, *16*, 13753–13772. [[CrossRef](#)]
54. Herich, H.; Gianini, M.F.D.; Piot, C.; Močnik, G.; Jaffrezo, J.L.; Besombes, J.L.; Prévôt, A.S.H.; Hueglin, C. Overview of the impact of wood burning emissions on carbonaceous aerosols and PM in large parts of the Alpine region. *Atmos. Environ.* **2014**, *89*, 64–75. [[CrossRef](#)]



Atmosphere **2019**, *10*, 310

22 of 22

55. Schauer, J.J.; Kleeman, M.J.; Cass, G.R.; Simoneit, B.R.T. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C1-C29 Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1716–1728. [[CrossRef](#)]
56. Schmidl, C.; Marr, I.L.; Caseiro, A.; Kotianová, P.; Berner, A.; Bauer, H.; Kasper-Giebl, A.; Puxbaum, H. Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 126–141. [[CrossRef](#)]



© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



6.3 Conclusion

Des connaissances fines sur les provenances des espèces chimiques permettent d'identifier les sources prépondérantes de PM_{10} à grande échelle lors d'études PMF multi-sites. Ces connaissances permettent aussi l'utilisation d'un ensemble de contraintes minimales conduisant en l'amélioration des profils chimiques PMF obtenus mais également de meilleures stabilités statistiques, tant en termes de diminution de l'erreur aléatoire (*bootstrap*) que de diminution de l'ambiguïté rotationnelle (*displacement*). Enfin, la mise en place et l'utilisation d'une méthodologie harmonisée d'étude PMF permet une comparabilité inter-sites à travers l'outil DeltaTool.

L'utilisation de cette méthodologie, incorporant des espèces organiques, permet non seulement d'établir une phénoménologie des PM_{10} à grande échelle spatiale, montrant des variations saisonnières importantes des sources de PM, mais améliore également la robustesse statistique – estimée par *bootstrap* et *displacement* – et géochimique – similitude des facteurs et présence à large échelle spatiale –, y compris pour des facteurs peu courants dans la littérature comme les émissions primaires biogéniques et le MSA-rich.

Ces recherches permettront prochainement la comparaison entre résultats des modèles PMF, proches des observations, et résultats des modèles déterministes CTM, afin de comprendre et si possible d'améliorer, les potentiels manquements dans les processus implémentés dans les CTM, et ce pour une large gamme de conditions environnementales (voir chapitre V).

7 Conclusion

7.1 Résumé du chapitre

L'ajout de nouveaux traceurs spécifiques permet une meilleure estimation des profils chimiques des différents facteurs PMF obtenus.

Une nouvelle source primaire et une part du biogénique secondaire sont identifiées respectivement grâce aux polyols (arabitol et mannitol) et MSA, avec une grande robustesse statistique tant intra-site (faibles incertitudes pour ces facteurs) qu'inter-sites (retrouvés sur l'ensemble des études où ces espèces sont introduites, et fortes similitudes géochimiques entre les différents profils sur différents sites, mesurées par l'approche deltaTool). Nous avons aussi montré que grâce à un traitement préalable du signal isotopique de l'ammonium, il est possible d'attribuer le facteur inorganique *Nitrate-rich* au secteur agricole. Enfin, une part secondaire de la matière organique peut efficacement être regroupée dans un facteur d'oxydation secondaire par l'introduction du 3-MBTCA et de l'acide pinique.

Il est important de noter qu'à chaque ajout d'un nouveau traceur, seul un facteur qui jusqu'alors était manifestement un mélange de différentes sources ou processus, évolue. C'est donc bien un raffinement des solutions et non une remise en cause des solutions précédentes.

Finalement, la variabilité des profils chimiques intra- et inter-sites pour une étude PMF harmonisée sur quinze sites différents montre qu'il est possible de réduire la part subjective de l'expérimentateur tout en ne masquant pas les spécificités propres à chaque site.



7.2 Pistes de travaux futurs

Si certaines espèces sont maintenant mesurées en routine à l'IGE (polyols et MSA), d'autres sont encore utilisées à des fins de recherches et ne sont pas encore utilisables à des fins opérationnelles. En effet, s'il est possible d'agir sur les émissions de combustion de biomasse ou liées au trafic routier mais également de savoir sur lesquelles il est difficile d'avoir une action (primaire biogénique), les facteurs organiques secondaires sont difficilement attribuables à un ou des secteur(s) d'activité(s). Cette limitation propre aux facteurs secondaires pourrait peut être être levée, comme nous l'avons vu avec l'isotopie de l'ammonium, mais doit faire l'objet d'études approfondies.

Dans cette voie, d'autres espèces organiques peuvent être utilisées, comme nous l'avons vu en introduction (HAP, BNT, hopanes, alcanes...), et permettraient potentiellement une meilleure caractérisation de plusieurs sources anthropiques (trafic, portuaire, industrielle...) ou liées aux débris végétaux. À ce titre, une PMF sur La Paz (Bolivie) est en cours dans le cadre de la thèse de Valéria Mardonez dans le groupe CHIANTI. Notamment, grâce à des mesures sous tunnel et à un jeu d'espèces organiques plus détaillé, nous espérons pouvoir séparer différents types d'émissions véhiculaires dans cet environnement particulier de très haute altitude et où les processus de combustion sont appauvris en oxygène.

Cependant, l'ajout de nouveaux traceurs présentant un signal singulier ne suffit pas nécessairement à la caractérisation d'un nouveau facteur, comme nous le pensions pour la cellulose. L'estimation des incertitudes semble jouer ici un rôle prépondérant. Afin d'en apprendre plus à ce sujet, des séries annuelles de prélèvements de PM_{10} et $PM_{2.5}$ simultanés sur 6 sites en Suisse ont été analysées à l'IGE et permettent une étude PMF incluant ces nouveaux marqueurs organiques, et donc sur ces deux fractions des PM. Cette étude est en cours avec le groupe de l'EMPA, avec lequel j'interagis régulièrement sur ces questions.

Une piste non encore explorée concerne également la possibilité des études PMF multisites. Ce genre d'étude, similaire à celle récente de PANDOLFI et al. 2020, a l'avantage d'une estimation standardisée des différents profils chimiques sur les différents sites mais aussi l'augmentation du nombre d'observation, renforçant la stabilité statistiques des solutions.

Enfin, la "filtrorhèque" construite aux fils des ans à CHIANTI dans le cadre d'une collaboration avec l'ANDRA ouvre la voie à une étude PMF de 2011 à 2020 sur le site de fond rural de l'OPE, pour la fraction PM_{10} et $PM_{2.5}$. Une telle série de prélèvements permet l'analyse tendancielle des facteurs PMF et donc l'estimation de l'efficacité des différentes mesures de protection de la qualité de l'air de la dernière décennie. Les résultats préliminaires semblent notamment indiquer une baisse progressive des émissions liées au trafic routier, également retrouvée par la tendance à la baisse des émissions d'EC observées par les différentes campagnes ACTRIS. Un article est en cours d'écriture, incluant cet aspect (BORLAZA et al. [in prep.\[a\]](#)), suite notamment à deux stages (ingénieur et M1) que j'ai encadrés.



7 Références du chapitre

- BAUER, Heidi, Elisabeth SCHUELLER, Gert WEINKE, Anna BERGER, Regina HITZENBERGER, Iain L. MARR et Hans PUXBAUM (juil. 2008). Significant Contributions of Fungal Spores to the Organic Carbon and to the Aerosol Mass Balance of the Urban Atmospheric Aerosol. In : *Atmospheric Environment*, 42.22, p. 5542-5549. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2008.03.019](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.03.019). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231008002781> (visité le 09/05/2017).
- BELIS, Claudio A., Federico KARAGULIAN, Fulvio AMATO, M. ALMEIDA, P. ARTAXO, D.C.S. BEDDOWS, V. BERNARDONI, M.C. BOVE, S. CARBONE, D. CESARI, D. CONTINI, E. CUCCIA, E. DIAPOULI, K. ELEFThERiADIS, O. FAVEZ, I. EL HADDAD, R.M. HARRISON, S. HELLEBUST, J. HOVORKA, E. JANG, H. JORQUERA, T. KAMMERMEIER, M. KARL, F. LUCARELLI, D. MOOIBROEK, S. NAVA, J.K. NØJGAARD, P. PAATERO, M. PANDOLFI, M.G. PERRONE, J.E. PETIT, A. PIETRODANGELO, P. POKORNÁ, P. PRATI, A.S.H. PREVOT, U. QUASS, X. QUEROL, D. SARAGA, J. SCIARE, A. SFETSOS, G. VALLI, R. VECCHI, M. VESTENIUS, E. YUBERO et P.K. HOPKE (déc. 2015a). A New Methodology to Assess the Performance and Uncertainty of Source Apportionment Models II : The Results of Two European Intercomparison Exercises. In : *Atmospheric Environment*, 123, p. 240-250. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2015.10.068](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.068). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231015304854> (visité le 14/06/2018).
- BELIS, Claudio A., Denise PERNIGOTTI, Federico KARAGULIAN, Guido PIROVANO, B.R. LARSEN, M. GERBOLES et Philip K. HOPKE (oct. 2015b). A New Methodology to Assess the Performance and Uncertainty of Source Apportionment Models in Intercomparison Exercises. In : *Atmospheric Environment*, 119, p. 35-44. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2015.08.002](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.002). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231015302478> (visité le 14/06/2018).
- BONVALOT, Lise, Thibaut TUNA, Yoann FAGAULT, Jean-Luc JAFFREZO, Véronique JACOB, Florie CHEVRIER et Edouard BARD (7 nov. 2016). Estimating Contributions from Biomass Burning, Fossil Fuel Combustion, and Biogenic Carbon to Carbonaceous Aerosols in the Valley of Chamonix : A Dual Approach Based on Radiocarbon and Levoglucosan. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16.21, p. 13753-13772. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-16-13753-2016](https://doi.org/10.5194/acp-16-13753-2016). URL : <http://www.atmos-chem-phys.net/16/13753/2016/> (visité le 13/09/2017).
- BORLAZA, Lucille Joanna S., Anouk MARSAL, Samuël WEBER, Véronique JACOB, Trishalee CANETE, Jean-Luc BESOMBES, Gaëlle UZU et Jean Luc JAFFREZO (in prep.[a]). Long Term Observation and Source Apportionment at a Rural French Site : Chemical Evolution and Tendencies. In :
- BORLAZA, Lucille Joanna S., Samuël WEBER, Gaëlle UZU, Véronique JACOB, Trishalee CAÑETE, Olivier FAVEZ, Steve MICALLEF, Cécile TRÉBUCHON, Rémy SLAMA et Jean-Luc JAFFREZO (10 déc. 2020). Disparities in Particulate Matter (PM₁₀) Origins and Oxidative Potential at a City-Scale (Grenoble, France) – Part I : Source Apportionment at Three Neighbouring Sites. In : *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, p. 1-35. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-2020-1144](https://doi.org/10.5194/acp-2020-1144). URL : <https://acp.copernicus.org/preprints/acp-2020-1144/> (visité le 11/12/2020).
- BOZZETTI, Carlo, Kaspar R. DAELLENBACH, Christoph HUEGLIN, Paola FERMO, Jean SCIARE, Anneliese KASPERGIEBL, Yinon MAZAR, Gülcin ABBASZADE, Mario EL KAZZI, Raquel GONZALEZ, Timor SHUSTER-MEISELES, Mira FLASCH, Robert WOLF, Adéla KŘEPELOVÁ, Francesco CANONACO, Jürgen SCHNELLE-KREIS, Jay G. SLOWIK, Ralf ZIMMERMANN, Yinon RUDICH, Urs BALTENSPERGER, Imad EL HADDAD et André S. H. PRÉVÔT (5 avr. 2016). Size-Resolved Identification, Characterization, and Quantification of Primary Biological Organic Aerosol at a European Rural Site. In : *Environmental Science & Technology*, 50.7, p. 3425-3434. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : [10.1021/acs.est.5b05960](https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05960). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.5b05960> (visité le 20/07/2020).
- BOZZETTI, Carlo, Yuliya SOSEDOVA, Mao XIAO, Kaspar R. DAELLENBACH, Vidmantas ULEVICIUS, Vadimas DU-DOITIS, Genrik MORDAS, Steigvilé BYČENKIENĖ, Kristina PLAUSKAITĖ, Athanasia VLACHOU, Benjamin GOLLY, Benjamin CHAZEAU, Jean-Luc BESOMBES, Urs BALTENSPERGER, Jean-Luc JAFFREZO, Jay G. SLOWIK, Imad EL HADDAD et André S. H. PRÉVÔT (3 jan. 2017). Argon Offline-AMS Source Apportionment of Organic Aerosol over Yearly Cycles for an Urban, Rural, and Marine Site in Northern Europe. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17.1, p. 117-141. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-17-117-2017](https://doi.org/10.5194/acp-17-117-2017). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/17/117/2017/acp-17-117-2017.html> (visité le 11/02/2020).



- BRESSI, M., J. SCIARE, V. GHERSI, N. MIHALOPOULOS, Jean-Eudes PETIT, J. B. NICOLAS, S. MOUKHTAR, A. ROSSO, A. FÉRON, Nicolas BONNAIRE, E. POULAKIS et C. THEODOSI (27 août 2014). Sources and Geographical Origins of Fine Aerosols in Paris (France). In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14.16, p. 8813-8839. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-14-8813-2014](https://doi.org/10.5194/acp-14-8813-2014). URL : <http://www.atmos-chem-phys.net/14/8813/2014/> (visité le 24/03/2017).
- CHEVRIER, Florie (2016). *Chauffage au bois et qualité de l'air en Vallée de l'Arve : définition d'un système de surveillance et impact d'une politique de rénovation du parc des appareils anciens*. Grenoble : Université Grenoble Alpes. 218 p. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01527559> (visité le 28/06/2018).
- DAI, Qili, Philip K. HOPKE, Xiaohui BI et Yinchang FENG (20 sept. 2020). Improving Apportionment of PM_{2.5} Using Multisite PMF by Constraining G-Values with a Priori information. In : *Science of The Total Environment*, 736, p. 139657. ISSN : 0048-9697. DOI : [10.1016/j.scitotenv.2020.139657](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139657). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720331776> (visité le 29/07/2020).
- EMAMI, Fereshteh et Philip K. HOPKE (15 mar. 2017). Effect of Adding Variables on Rotational Ambiguity in Positive Matrix Factorization Solutions. In : *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 162, p. 198-202. ISSN : 0169-7439. DOI : [10.1016/j.chemolab.2017.01.012](https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2017.01.012). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169743917300321> (visité le 30/06/2020).
- FAVEZ, Olivier, Dalia SALAMEH et Jean-Luc JAFFREZO (2017). *Traitement harmonisé de jeux de données multi-sites pour l'étude de sources de PM par Positive Matrix Factorization (PMF)*. Verneuil-en-Halatte, France : LCSQA, p. 44. URL : https://www.lcsqa.org/system/files/rapport/lcsqa2016-traitement_harmonise_etude_sources_pmf.pdf.
- GIANINI, M.F.D., Christine PIOT, H. HERICH, Jean-Luc BESOMBES, Jean-Luc JAFFREZO et Christoph HUEGLIN (juin 2013). Source Apportionment of PM₁₀, Organic Carbon and Elemental Carbon at Swiss Sites : An Intercomparison of Different Approaches. In : *Science of The Total Environment*, 454-455, p. 99-108. ISSN : 00489697. DOI : [10.1016/j.scitotenv.2013.02.043](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.043). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969713002258> (visité le 08/01/2017).
- GOLLY, Benjamin (2014). *Étude Des Sources et de La Dynamique Atmosphérique de Polluants Organiques Particulaires En Vallées Alpines : Apport de Nouveaux Traceurs Organiques Aux Modèles Récepteurs*. Grenoble, France : Université Grenoble Alpes. URL : <http://www.theses.fr/2014GRENA019> (visité le 09/05/2017).
- GOLLY, Benjamin, Jean-Luc BESOMBES et Jean-Luc JAFFREZO (2015). *Caractérisation chimique des PM₁₀ et PM_{2.5} sur le site rural de l'OPE – comparaison des résultats des séries annuelles 2012, 2013 et 2014*.
- GOLLY, Benjamin, Antoine WAKED, Samuël WEBER, Abdoulaye SAMAKE, Véronique JACOB, Sébastien CONIL, J. RANGOGNIO, E. CHRÉTIEN, M. -P. VAGNOT, P. -Y. ROBIC, Jean-Luc BESOMBES et Jean-Luc JAFFREZO (1^{er} fév. 2019). Organic Markers and OC Source Apportionment for Seasonal Variations of PM_{2.5} at 5 Rural Sites in France. In : *Atmospheric Environment*, 198, p. 142-157. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2018.10.027](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.10.027). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231018307179> (visité le 05/11/2018).
- JARDINE, K., A. M. YAÑEZ-SERRANO, J. WILLIAMS, N. KUNERT, A. JARDINE, T. TAYLOR, L. ABRELL, P. ARTAXO, A. GUENTHER, C. N. HEWITT, E. HOUSE, A. P. FLORENTINO, A. MANZI, N. HIGUCHI, J. KESSELMEIER, T. BEHRENDT, P. R. VERES, B. DERSTROFF, J. D. FUENTES, S. T. MARTIN et M. O. ANDREAE (jan. 2015). Dimethyl Sulfide in the Amazon Rain Forest : DMS in the Amazon. In : *Global Biogeochemical Cycles*, 29.1, p. 19-32. ISSN : 08866236. DOI : [10.1002/2014GB004969](https://doi.org/10.1002/2014GB004969). URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/2014GB004969> (visité le 09/05/2017).
- MIYAZAKI, Y., P. Q. FU, K. KAWAMURA, Y. MIZOGUCHI et K. YAMANOI (3 fév. 2012). Seasonal Variations of Stable Carbon Isotopic Composition and Biogenic Tracer Compounds of Water-Soluble Organic Aerosols in a Deciduous Forest. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12.3, p. 1367-1376. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-12-1367-2012](https://doi.org/10.5194/acp-12-1367-2012). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/12/1367/2012/> (visité le 26/05/2020).
- PANDOLFI, Marco, Dennis MOOIBROEK, Philip HOPKE, Dominik van PINXTEREN, Xavier QUEROL, Hartmut HERRMANN, Andrés ALASTUEY, Olivier FAVEZ, Christoph HÜGLIN, Esperanza PERDRIX, Véronique RIFFAULT, Stéphane SAUVAGE, Eric van der SWALUW, Oksana TARASOVA et Augustin COLETTE (13 jan. 2020). Long-Range and Local Air Pollution : What Can We Learn from Chemical Speciation of Particulate Matter at Paired Sites ? In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20.1, p. 409-429. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-20-409-2020](https://doi.org/10.5194/acp-20-409-2020). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/20/409/2020/> (visité le 29/07/2020).



- PERNIGOTTI, Denise et Claudio A. BELIS (mai 2018). DeltaSA Tool for Source Apportionment Benchmarking, Description and Sensitivity Analysis. In : *Atmospheric Environment*, 180, p. 138-148. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2018.02.046](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.02.046). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231018301316> (visité le 14/06/2018).
- PERNIGOTTI, Denise, Claudio A. BELIS et Luca SPANÒ (1^{er} mar. 2016). SPECIEUROPE : The European Data Base for PM Source Profiles. In : *Atmospheric Pollution Research*, 7.2, p. 307-314. ISSN : 1309-1042. DOI : [10.1016/j.apr.2015.10.007](https://doi.org/10.1016/j.apr.2015.10.007). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1309104215000641> (visité le 01/07/2020).
- PETIT, Jean-Eudes, Olivier FAVEZ, Alexandre ALBINET et Francesco CANONACO (1^{er} fév. 2017). A User-Friendly Tool for Comprehensive Evaluation of the Geographical Origins of Atmospheric Pollution : Wind and Trajectory Analyses. In : *Environmental Modelling & Software*, 88, p. 183-187. ISSN : 1364-8152. DOI : [10.1016/j.envsoft.2016.11.022](https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2016.11.022). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364815216303590> (visité le 05/07/2019).
- PETIT, Jean-Eudes, Cyril PALLARÈS, Olivier FAVEZ, Laurent Y. ALLEMAN, Nicolas BONNAIRE et Emmanuel RIVIÈRE (juil. 2019). Sources and Geographical Origins of PM10 in Metz (France) Using Oxalate as a Marker of Secondary Organic Aerosols by Positive Matrix Factorization Analysis. In : *Atmosphere*, 10.7, p. 370. DOI : [10.3390/atmos10070370](https://doi.org/10.3390/atmos10070370). URL : <https://www.mdpi.com/2073-4433/10/7/370> (visité le 05/07/2019).
- PIOT, Christine (sept. 2011). *Atmospheric aerosols in the Rhône-Alpes region : chemical characterization and sources influences*. Université de Grenoble. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00661284>.
- SAMAKÉ, Abdoulaye (18 nov. 2019). *Atmospheric Transfer and Health Impacts of Particulate Biogenic Emissions*. Thèse de doct. Université Grenoble Alpes. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02457417> (visité le 27/05/2020).
- SAMAKÉ, Abdoulaye, Aurélie BONIN, Jean-Luc JAFFREZO, Pierre TABERLET, Samuël WEBER, Gaëlle UZU, Véronique JACOB, Sébastien CONIL et Jean M. F. MARTINS (13 mai 2020). High Levels of Primary Biogenic Organic Aerosols Are Driven by Only a Few Plant-Associated Microbial Taxa. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20.9, p. 5609-5628. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-20-5609-2020](https://doi.org/10.5194/acp-20-5609-2020). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/20/5609/2020/> (visité le 13/05/2020).
- SAMAKÉ, Abdoulaye, Jean-Luc JAFFREZO, Olivier FAVEZ, Samuël WEBER, Véronique JACOB, Alexandre ALBINET, Véronique RIFFAULT, Esperanza PERDRIX, Antoine WAKED, Benjamin GOLLY, Dalia SALAMEH, Florie CHEVRIER, Diogo Miguel OLIVEIRA, Nicolas BONNAIRE, Jean-Luc BESOMBES, Jean M. F. MARTINS, Sébastien CONIL, Géraldine GUILLAUD, Boualem MESBAH, Benoit ROCQ, Pierre-Yves ROBIC, Agnès HULIN, Sébastien Le MEUR, Maxence DESCHEEMAECCKER, Eve CHRETIEN, Nicolas MARCHAND et Gaëlle UZU (15 mar. 2019a). Polyols and Glucose Particulate Species as Tracers of Primary Biogenic Organic Aerosols at 28 French Sites. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19.5, p. 3357-3374. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-19-3357-2019](https://doi.org/10.5194/acp-19-3357-2019). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/19/3357/2019/> (visité le 18/03/2019).
- SAMAKÉ, Abdoulaye, Jean-Luc JAFFREZO, Olivier FAVEZ, Samuël WEBER, Véronique JACOB, Trishalee CANETE, Alexandre ALBINET, Aurélie CHARRON, Véronique RIFFAULT, Esperanza PERDRIX, Antoine WAKED, Benjamin GOLLY, Dalia SALAMEH, Florie CHEVRIER, Diogo Miguel OLIVEIRA, Jean-Luc BESOMBES, Jean M. F. MARTINS, Nicolas BONNAIRE, Sébastien CONIL, Géraldine GUILLAUD, Boualem MESBAH, Benoit ROCQ, Pierre-Yves ROBIC, Agnès HULIN, Sébastien Le MEUR, Maxence DESCHEEMAECCKER, Eve CHRETIEN, Nicolas MARCHAND et Gaëlle UZU (29 août 2019b). Arabitol, Mannitol, and Glucose as Tracers of Primary Biogenic Organic Aerosol : The Influence of Environmental Factors on Ambient Air Concentrations and Spatial Distribution over France. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19.16, p. 11013-11030. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-19-11013-2019](https://doi.org/10.5194/acp-19-11013-2019). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/19/11013/2019/> (visité le 02/09/2019).
- SAMAKÉ, Abdoulaye, Gaëlle UZU, Jean M.F. MARTINS, Aude CALAS, E. VINCE, S. PARAT et Jean-Luc JAFFREZO (déc. 2017). The Unexpected Role of Bioaerosols in the Oxidative Potential of PM. In : *Scientific Reports*, 7.1, p. 10978. ISSN : 2045-2322. DOI : [10.1038/s41598-017-11178-0](https://doi.org/10.1038/s41598-017-11178-0). URL : <http://www.nature.com/articles/s41598-017-11178-0> (visité le 03/02/2020).
- SCLS19FR, Julian QUICK, FILIPE, Samuël WEBER/GWENDALD, Ivan OGASAWARA, Pete BACHANT, Fabien MAUSSION et James McCANN (7 juin 2019). *Python-Windrose/Windrose v1.6.7*. Zenodo. DOI : [10.5281/zenodo.3241015](https://doi.org/10.5281/zenodo.3241015). URL : <https://zenodo.org/record/3241015> (visité le 05/07/2019).



- SRIVASTAVA, Deepchandra, Sophie TOMAZ, Olivier FAVEZ, Grazia Maria LANZAFAME, Benjamin GOLLY, Jean-Luc BESOMBES, Laurent Y. ALLEMAN, Jean-Luc JAFFREZO, Véronique JACOB, Emilie PERRAUDIN, Eric VILLENAVE et Alexandre ALBINET (mai 2018). Speciation of Organic Fraction Does Matter for Source Apportionment. Part 1 : A One-Year Campaign in Grenoble (France). In : *Science of The Total Environment*, 624, p. 1598-1611. ISSN : 00489697. DOI : [10.1016/j.scitotenv.2017.12.135](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.135). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969717335593> (visité le 29/06/2020).
- TOMAZ, Sophie, Jean-Luc JAFFREZO, Olivier FAVEZ, Emilie PERRAUDIN, Eric VILLENAVE et Alexandre ALBINET (1^{er} juil. 2017). Sources and Atmospheric Chemistry of Oxy- and Nitro-PAHs in the Ambient Air of Grenoble (France). In : *Atmospheric Environment*, 161, p. 144-154. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2017.04.042](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.04.042). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231017302868> (visité le 29/06/2020).
- VLACHOU, Athanasia, Anna TOBLER, Houssni LAMKADDAM, Francesco CANONACO, Kaspar R. DAELLENBACH, Jean-Luc JAFFREZO, María Cruz MINGUILLÓN, Marek MAASIKMETS, Erik TEINEMAA, Urs BALTENSPERGER, Imad El HADDAD et André S. H. PRÉVÔT (3 juin 2019). Development of a Versatile Source Apportionment Analysis Based on Positive Matrix Factorization : A Case Study of the Seasonal Variation of Organic Aerosol Sources in Estonia. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19.11, p. 7279-7295. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-19-7279-2019](https://doi.org/10.5194/acp-19-7279-2019). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/19/7279/2019/> (visité le 04/07/2019).
- WEBER, Samuël, Benjamin GOLLY, Joël SAVARINO, Olivier FAVEZ, Joseph ERBLAND, Nicolas CAILLON, Jean Luc JAFFREZO et Albane BARBERO (5 sept. 2016). « Nitrogen's Stable Isotopes as a Proxy to Determine Ammonium Sources in PM Using a Monte Carlo's Simulation. » In : European Aerosols Conference. Tours, France.
- WEBER, Samuël, Dalia SALAMEH, Alexandre ALBINET, Laurent Y. ALLEMAN, Antoine WAKED, Jean-Luc BESOMBES, Véronique JACOB, Géraldine GUILLAUD, Boualem MESBAH, Benoit ROCQ, Agnès HULIN, Marta DOMINIK-SÈGUE, Eve CHRÉTIEN, Jean-Luc JAFFREZO et Olivier FAVEZ (juin 2019a). Comparison of PM₁₀ Sources Profiles at 15 French Sites Using a Harmonized Constrained Positive Matrix Factorization Approach. In : *Atmosphere*, 10.6, p. 310. ISSN : 2073-4433. DOI : [10.3390/atmos10060310](https://doi.org/10.3390/atmos10060310). URL : <https://www.mdpi.com/2073-4433/10/6/310> (visité le 04/06/2019).
- YTTRI, K. E., D. SIMPSON, K. STENSTRÖM, H. PUXBAUM et T. SVENDBY (9 sept. 2011). Source Apportionment of the Carbonaceous Aerosol in Norway – Quantitative Estimates Based on ¹⁴C, Thermal-Optical and Organic Tracer Analysis. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11.17, p. 9375-9394. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-11-9375-2011](https://doi.org/10.5194/acp-11-9375-2011). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/11/9375/2011/> (visité le 09/07/2020).



ESTIMATION DES SOURCES DE PO

Table des matières

1. Introduction	124
1.1. Quelle métrique pour l'impact sanitaire ?	124
1.2. Un PO par espèces chimiques ?	125
1.3. Du PO par espèce chimique au PO par source	126
1.4. Couplage de la méthodologie PMF avancée avec l'estimation du PO	127
2. Généralisation de la mesure du PO	128
2.1. Climatologie du PO	128
2.1.1. Variabilité saisonnière	129
2.1.2. Variabilité des corrélations chimie – PO	130
2.2. Observation de longue durée du PO	132
2.3. Variation du PO selon la fraction prélevée (PM ₁₀ ou PM _{2,5})	134
3. Développement méthodologique à Chamonix	136
3.1. Le PO par sources d'émissions	136
3.2. Méthodologie de déconvolution des sources de PO : application à Chamonix, France	136
3.3. Conclusion	150
4. Pertinence géochimique à grande échelle des sources de PO	151
4.1. Introduction	151
4.2. Synthèse à grande échelle : sources du potentiel oxydant en France	152
4.3. Conclusion	176
4.3.1. Une méthodologie statistiquement et géochimiquement validée	176
4.3.2. Une redistribution de l'importance des sources de PM	176
5. Conclusion du chapitre.	177
5.1. Une nouvelle vision de l'aérosol, reliée à son exposition sanitaire	177
5.2. Limitation et travaux futurs	178
Références du chapitre.	179



1 Introduction

1.1 Quelle métrique pour l'impact sanitaire ?

Bien que dans les chapitres précédents nous avons vu qu'il était possible d'estimer de façon fiable la contribution des différentes sources de PM grâce à la méthodologie PMF et d'établir une phénoménologie des sources de PM₁₀, la question de leurs effets sanitaires respectifs est toujours sans réponse. L'ordre de contribution à la concentration massique moyenne annuelle des PM₁₀ présenté par WEBER et al. 2019a, (figure 3) ne préjuge pas de leurs impacts sanitaires.

En effet, comme détaillé dans l'état de l'art section 4, la mesure de la masse des PM n'est certainement pas l'indicateur le plus adapté pour évaluer leur toxicité, car les propriétés physico-chimiques qui caractérisent ces PM (la composition chimique, forme, surface réactive, etc.) ne sont pas prises en compte par cette métrique de masse. C'est pourquoi le potentiel oxydant (PO ou *oxidative potential* OP), mesurant indirectement les espèces réactives de l'oxygène (ERO ou ROS en anglais) apportées ou générées par les PM, est proposé comme nouvel indicateur de l'exposition des populations à la pollution particulaire. Il est maintenant bien documenté que les différents tests de PO présentent une information différente de celle de la concentration massique (voir par exemple, CHO et al. 2005 ; VERMA et al. 2014 ; BATES et al. 2015 ; FANG et al. 2016 ; FANG et al. 2017 ; CALAS et al. 2019, ou la revue détaillée récente de BATES et al. 2019).

À titre d'exemple, les moyennes des concentrations massiques et de PO_v^{AA} (analysés à l'IGE) pour quatre sites (Bolivie, Inde, Suisse et France) sont présentées figure IV.1-1. Alors que la concentration massique est identique pour chacun des couples Cochambamba-Dehli et Strasbourg-Berne, le PO_v^{AA} varie d'un facteur deux à trois entre les sites. Ainsi, si le site de Berne présente des concentrations en PM₁₀ inférieures au seuil réglementaire et cinq fois plus faibles que le site urbain de Cochabamba, le PO_v^{AA} des PM₁₀ est en réalité deux fois supérieur, indiquant en définitive des PM₁₀ ayant une activité oxydante beaucoup plus importante sur le site de Berne qu'à Cochabamba, et donc probablement un impact sanitaire plus délétère alors que la métrique de la masse seule donnerait la conclusion inverse. Cependant, il existe aussi de lieux de prélèvement où les deux métriques concordent. Sur le site de Dehli, à la fois la masse et le PO_v^{AA} des PM₁₀ sont élevés, et sur le site de Strasbourg, de faibles concentrations massiques sont associées à de faibles PO_v^{AA} .

La mise en parallèle de ces deux métriques apporte une vision différente de l'exposition aux particules. En ne mesurant qu'une quantité, la concentration massique des PM ne capture pas la complexité des propriétés physico-chimiques de l'aérosol. Si on postule que le PO est un meilleur indicateur de l'impact sanitaire des PM car il intègre un plus grand nombre des propriétés qui font la toxicité des particules, alors, cet exemple illustre que la masse est peu adaptée à l'étude de la qualité de l'air pour ce qui est de l'exposition des populations.

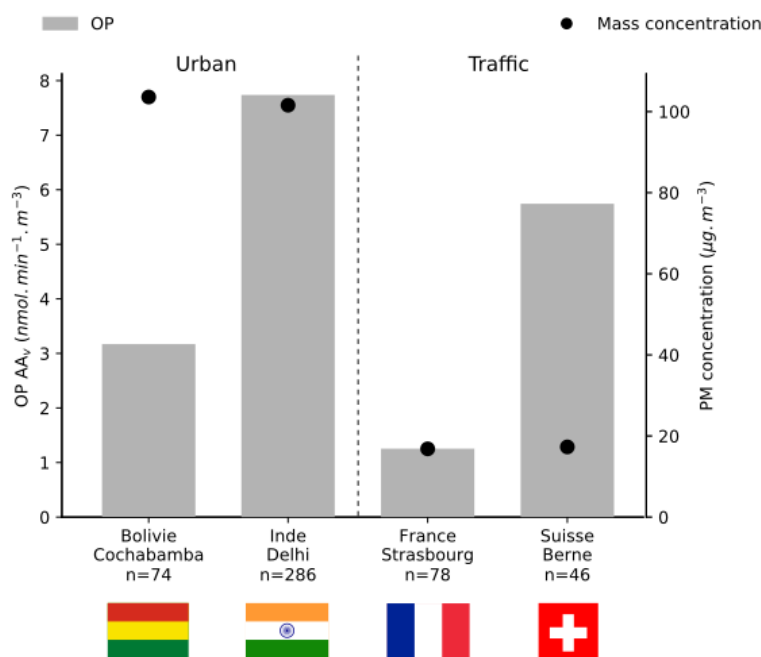


Figure IV.1-1 – Comparaison de la métrique de la masse et du PO_{V}^{AA} des PM, pour deux paires de sites urbains et trafics présentant une concentration massique de PM moyenne identique mais des PO_{V}^{AA} très différents. Mesures effectuées à l'IGE.

Crédit : PSI pour les sites de Berne et Delhi, LCSQA pour Strasbourg et IGE pour Cochabamba.

1.2 Un PO par espèces chimiques ?

Il est également connu que les différentes espèces chimiques constitutives des PM ne réagissent pas à un même test de PO de la même manière. Notamment, les métaux de transitions ainsi que certaines quinones conduisent à la formation d'un grand nombre de HO^{\bullet} et sont donc des espèces très réactives à la mesure du PO (CHARRIER et ANASTASIO 2015; CALAS et al. 2017).

Cependant, lorsque l'ensemble des PM est solubilisé, analysé et confronté aux différents tests de PO, de fortes corrélations sont bien observées avec les espèces présentant une forte réactivité aux PO, mais certaines autres espèces sont parfois fortement corrélées alors que la mesure directe de leur PO est nulle (tous tests confondus) – c'est notamment le cas du nitrate, de l'ammonium, du lévoglucosan ou du Fe^{II} (VERMA et al. 2009; CALAS et al. 2018; CALAS et al. 2019).

Ces corrélations ne reflètent donc pas nécessairement de réelles causalités mais plutôt des co-corrélations. Le lévoglucosan est émis en même temps que certaines quinones lors de la combustion de bois, qui elles sont redox-actives, et le nitrate est émis de façon saisonnière en fin d'hiver alors que la combustion de biomasse est toujours présente. Ainsi, ces corrélations sont un premier pas vers l'identification des sources majoritaires de PO, mais s'avèrent très largement insuffisantes pour une compréhension des phénomènes en jeu.



1.3 Du PO par espèce chimique au PO par source

L'attribution d'un PO intrinsèque par espèce chimique est donc estimée par mesure directe avec l'espèce seule ou par régression linéaire multiple dans un mélange (CALAS et al. 2017; BORLAZA et al. 2018). La première solution permet la mesure exacte du PO de l'espèce mais présente des limitations analytiques évidentes (composé pur, grand nombre d'espèces et de gamme de concentration à étudier), et la deuxième peut présenter des "faux positifs" dans le cas où toutes les espèces chimiques ne sont pas mesurées – ce qui est toujours le cas – du fait de l'émission conjointe d'espèces redox-actives et non-redox-actives (quinones et lévoglucosan par exemple).

Aussi, d'un point de vue réglementaire, il est souvent plus compréhensible d'agir sur un secteur d'émission que sur une espèce chimique en particulier.

Pour ces raisons, l'agrégation de l'information géochimique par source d'émission plutôt que par espèce chimique est intéressante :

1. le nombre d'inconnues diminue drastiquement (de plusieurs milliers d'espèces chimiques à une dizaine de sources d'émission) ;
2. le besoin d'identifier chaque espèce chimique disparaît si les sources majoritaires sont bien représentées ;
3. la contribution des sources au potentiel oxydant est davantage transmissible et intelligible en termes de politiques publiques que la contribution d'espèces chimiques ;

Pour estimer un PO par source, plusieurs méthodes sont possibles : 1) introduire le PO comme variable dans une étude de source (CMB, PMF, etc.), ou 2) faire une étude de source (CMB, PMF, etc.) grâce à l'information chimique et ensuite établir un modèle d'inversion entre les sources identifiées et les différentes mesures de PO.

VERMA et al. 2014 ont utilisé les deux méthodes en introduisant le PO^{DTT} dans une PMF avec comme autres espèces WSOC¹, BrnC², EC, SO_4^{2-} , NH_3 , K, Ca, Mn, Fe, Cu et Zn, mais également en établissant une régression linéaire entre le PO^{DTT} et les sources issues du CMB. Entre 2014 et 2017, BATES et al. 2015 puis FANG et al. 2016 (de la même équipe de recherche) ont repris ce principe et l'ont appliqué à plus grande échelle spatiale, et également au PO_V^{AA} .³

Seulement, nous avons vu que les études de sources utilisant la méthodologie PMF sont très sensibles aux variables utilisées. Or, les études PMF précédemment citées n'incluent qu'un ensemble d'espèces chimiques restreint (une dizaine de métaux et le WSOC), en plus du PO. Ainsi, seuls quatre facteurs sont identifiés par FANG et al. 2016, ce qui semble peu au regard des études PMF utilisant un jeu d'espèces chimiques plus conséquent (cf. notamment tout le chapitre précédent). De plus, ce faible nombre de composés atmosphériques associés à une nouvelle variable, le PO, dont la connaissance *a priori* des sources qui l'influencent de façon spatio-temporelle reste très limitée, peut conduire à des solutions instables statistiquement.

La solution utilisant la régression linéaire à partir du CMB hérite des limitations propres au CMB : peu de prise en compte des particularités locales, nécessité de connaissances *a priori*

1. WSOC : Water soluble organic carbon

2. BrnC : Brown Carbon

3. Lors du commencement de ma thèse, à ma connaissance, seules ces trois études étaient disponibles dans la littérature. Ce sujet s'est vu largement développé au cours des trois dernières années, et sera discuté dans la suite.

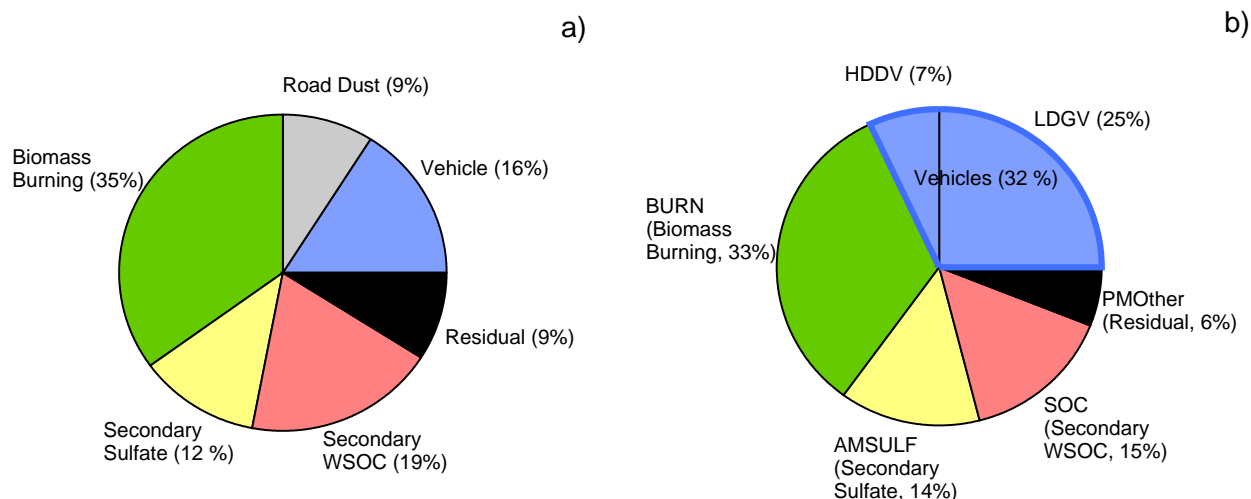


Figure IV.1-2 – Première estimation de la contribution des sources de PM au PO^{DTT} par VERMA et al. 2014, figure 8 : a) par ajout du DTT dans la PMF et b) par régression linéaire entre PO^{DTT} et CMB.

fortes, etc. (voir section 3.2 du chapitre I). Ainsi, BATES et al. 2018 utilisent un modèle CMB pour prédire à large échelle spatiale (Amérique du Nord) le PO, mais le modèle établi présente de faibles performances statistiques ($r^2 = 0.36$ et intercept non nul), notamment du fait de l'“oubli” potentiel de sources importantes.

1.4 Couplage de la méthodologie PMF avancée avec l'estimation du PO

Dans ce chapitre, je propose tout d'abord une méthodologie permettant de coupler les connaissances acquises sur les études PMF présentées dans le chapitre III précédent, en n'ajoutant pas le PO comme variable explicative pour ne pas perturber le modèle, puis d'évaluer le PO intrinsèque (i.e. par microgramme) de chacune des sources identifiées. Cette méthodologie générale est illustrée par la figure IV.1-3.

Le site de Chamonix a été choisi pour tester cette méthode du fait d'une étude PMF approfondie par CHEVRIER 2016 en 2013 et 2014 et par les mesures de PO sur ce site effectuées lors de la thèse de CALAS 2017, aussi bien pour le PO^{AA} que le PO^{DTT} . Cette étude a fait l'objet d'une publication méthodologique (WEBER et al. 2018) présentée dans la section 3.2 de ce chapitre.

Cette méthode ayant présenté des résultats très encourageants, son application à un ensemble de quinze séries de prélèvements réparties sur quatorze sites en France métropolitaine est discutée dans la section 4. Cette partie reprend un article en cours de soumission (WEBER et al. in prep.[b]) et a déjà été présentée à l'EAC de 2019 à Göteborg (WEBER et al. 2019b).

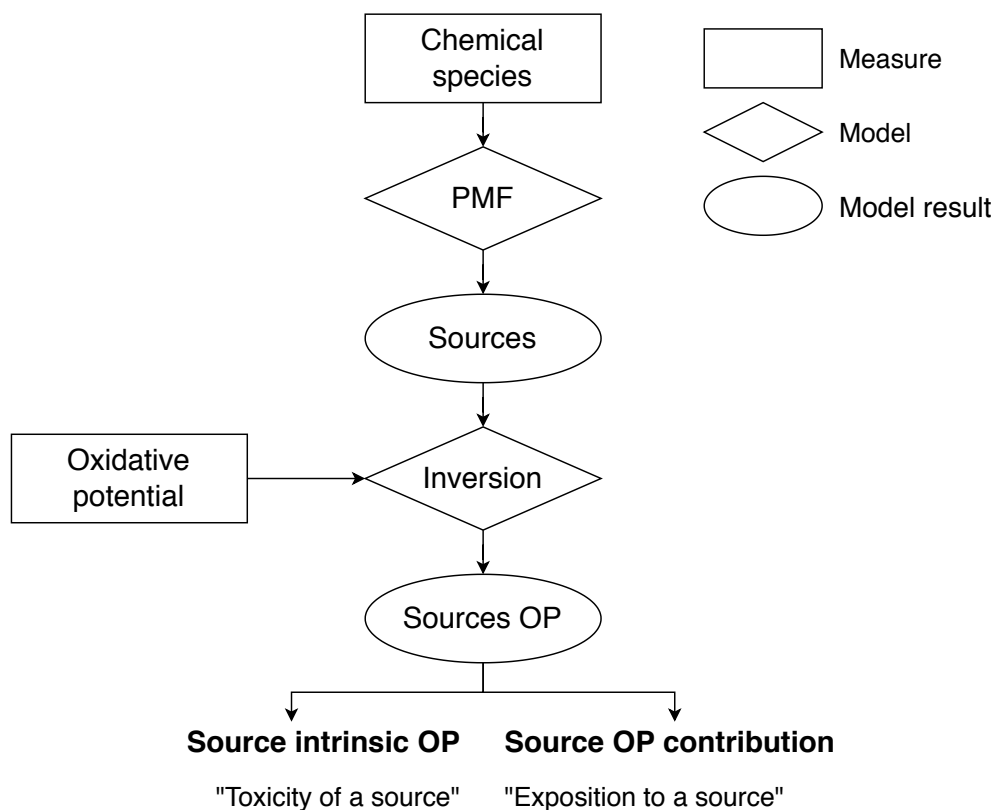


Figure IV.1-3 – Processus suivi afin d’estimer la contribution des sources de PM aux potentiels oxydants. La méthode d’inversion utilisée dans ce chapitre est une régression linéaire multiple, permettant d’attribuer un PO par microgramme de source (*PO intrinsèque*), estimant la “toxicité de la source”, et la contribution de chacune des sources aux PO, estimant l’exposition de la population à cette source.

2 Généralisation de la mesure du PO

2.1 Climatologie du PO

Note

Une partie des résultats présentés dans cette section s’appuie sur l’article de CALAS et al. 2019, pour lequel mon implication a porté notamment sur la mise à disposition et visualisation des données disponibles à <https://pmall.univ-grenoble-alpes.fr/OP>.

La généralisation à davantage de sites d’études que ceux présentés dans l’article est également présentée dans cette partie.

2.1.1 Variabilité saisonnière

Les mesures de PO effectuées à l'IGE permettent d'établir une climatologie du potentiel oxydant sur une large échelle spatiale, et pour différents types d'environnements. Cette base de données unique permet la mise en lumière d'une variation temporelle du PO_v^{AA} et PO_v^{DTT} (voir figure IV.2-1), comme déjà rapportée dans différentes études présentant des résultats annuels (FANG et al. 2016 ; CALAS et al. 2018 ; CALAS et al. 2019 ; PIETROGRANDE et al. 2018).

Cependant, cette variation saisonnière n'est pas observée pour l'ensemble des typologies de sites. Elle est notamment très marquée sur les sites de vallées alpines mais beaucoup moins pour les sites de bord de mer ou portuaires (voir figure IV.2-2 pour le site de Passy (vallée alpine) et Marseille-5 avenues (urbain et marin)).

En définissant la saison chaude sur la période d'avril à septembre et la saison froide d'octobre à mars, le PO_v^{AA} présente des contrastes saisonniers beaucoup plus marqués que le PO_v^{DTT} . Dans l'étude de CALAS et al. 2019, tableau 3, sur les sept sites étudiés, le PO_v^{AA} est jusqu'à six fois plus élevé en hiver qu'en été pour le site de Chamonix alors que ce ratio n'est que de deux pour le PO_v^{DTT} . De manière générale, l'amplitude des variations saisonnières du PO_v^{DTT} est similaire à celle de la masse des PM_{10} alors que le PO_v^{AA} présente des variations beaucoup plus importantes.

En plus d'être une première indication sur les sources d'émissions influençant majoritairement les différents tests de PO, la connaissance de cette variation saisonnière ou son absence pourrait contraindre de manière plus efficace les extrapolations des modèles épidémiologiques et de *Land Use Regression* utilisant des extrapolations à partir de quelques semaines de mesures uniquement (YANG et al. 2015 ; JEDYNSKA et al. 2017).

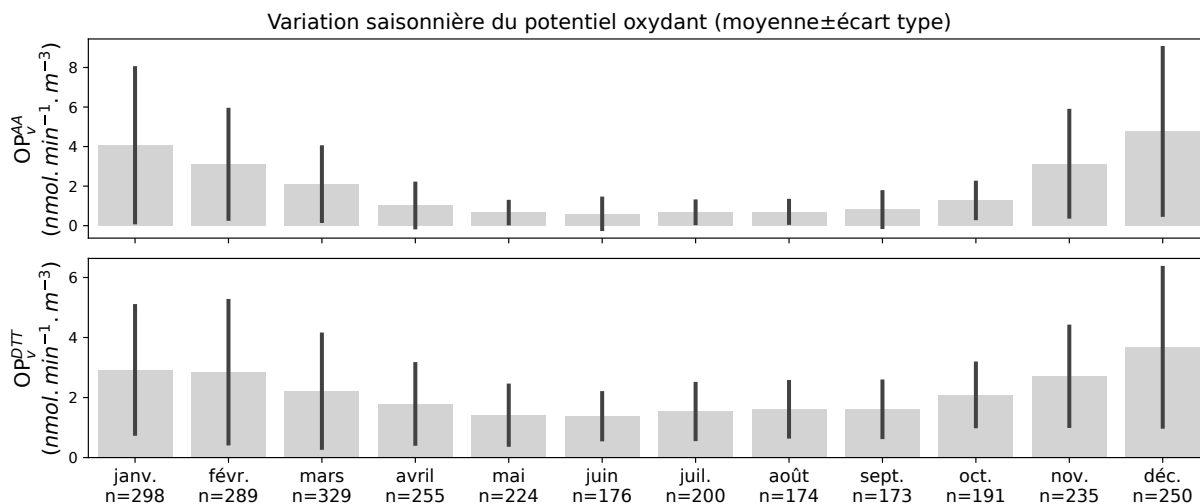


Figure IV.2-1 – Variabilité saisonnière du PO_v^{AA} et PO_v^{DTT} sur 16 sites de prélèvements de PM_{10} en France métropolitaine pour un total de 3458 échantillons.

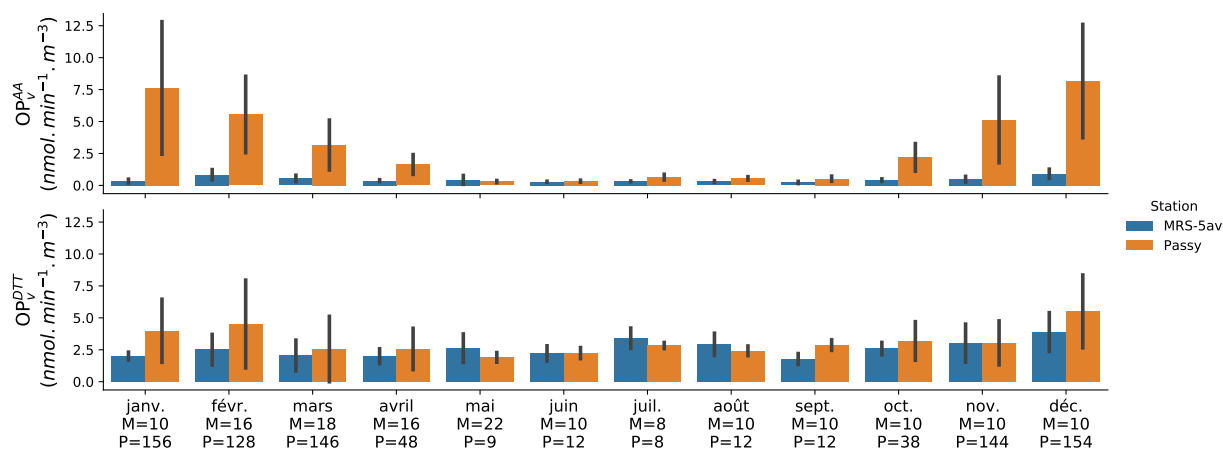


Figure IV.2-2 – Détail de la variabilité saisonnière du PO_v^{AA} et PO_v^{DTT} sur le site de Passy (vallée alpine de l’Arve) en orange et le site urbain et de bord de mer de MRS-5av (Marseille) en bleu.

2.1.2 Variabilité des corrélations chimie – PO

À cette différenciation des valeurs de PO_v selon la typologie des sites et des saisons s’ajoutent des corrélations différentes avec les espèces chimiques, notamment entre le PO_v^{AA} et le Cu, Sb et Sn entre les sites de la vallée de l’Arve (Chamonix, Passy et Marnaz) et les autres sites (Talence, Grenoble, Nice, Port-de-bouc). La figure 7 de CALAS et al. 2019 illustre cette plus forte corrélation entre le Cu et le PO_v^{AA} pour ces trois sites de la vallée de l’Arve. Cette importance accrue des marqueurs chimiques des émissions hors échappement pour la modulation du PO dans la vallée de l’Arve reste peu comprise. Une hypothèse avancée pourrait être la présence plus importante de camions de transit dans cette vallée comparée aux autres sites d’études.

Cependant, les tendances des corrélations entre PO et espèces chimiques sont bien similaires sur l’ensemble des sites. Une généralisation est présentée figure IV.2-3 pour l’OC, EC, lévoglucosan, NO_3^- , Cu et Fe sur un ensemble de seize sites de prélèvements en France pour un total de plus de 3400 échantillons. Conformément aux études antérieures, l’OC, EC et lévoglucosan sont fortement corrélés aux différents tests de PO, et de façon très notable au PO_v^{AA} . Concernant le nitrate, le cuivre et le fer, ces corrélations sont aussi positives mais semblent dépendre du site considéré. En revanche, et comme déjà exposé, les corrélations ne sont pas suffisantes pour conclure à une quelconque association ou causalité, ces co-variations pouvant aussi être imputées à des composés co-émis par la même source de particules. Par conséquent, le détail site par site n’a pas été étudié plus avant cette thèse.

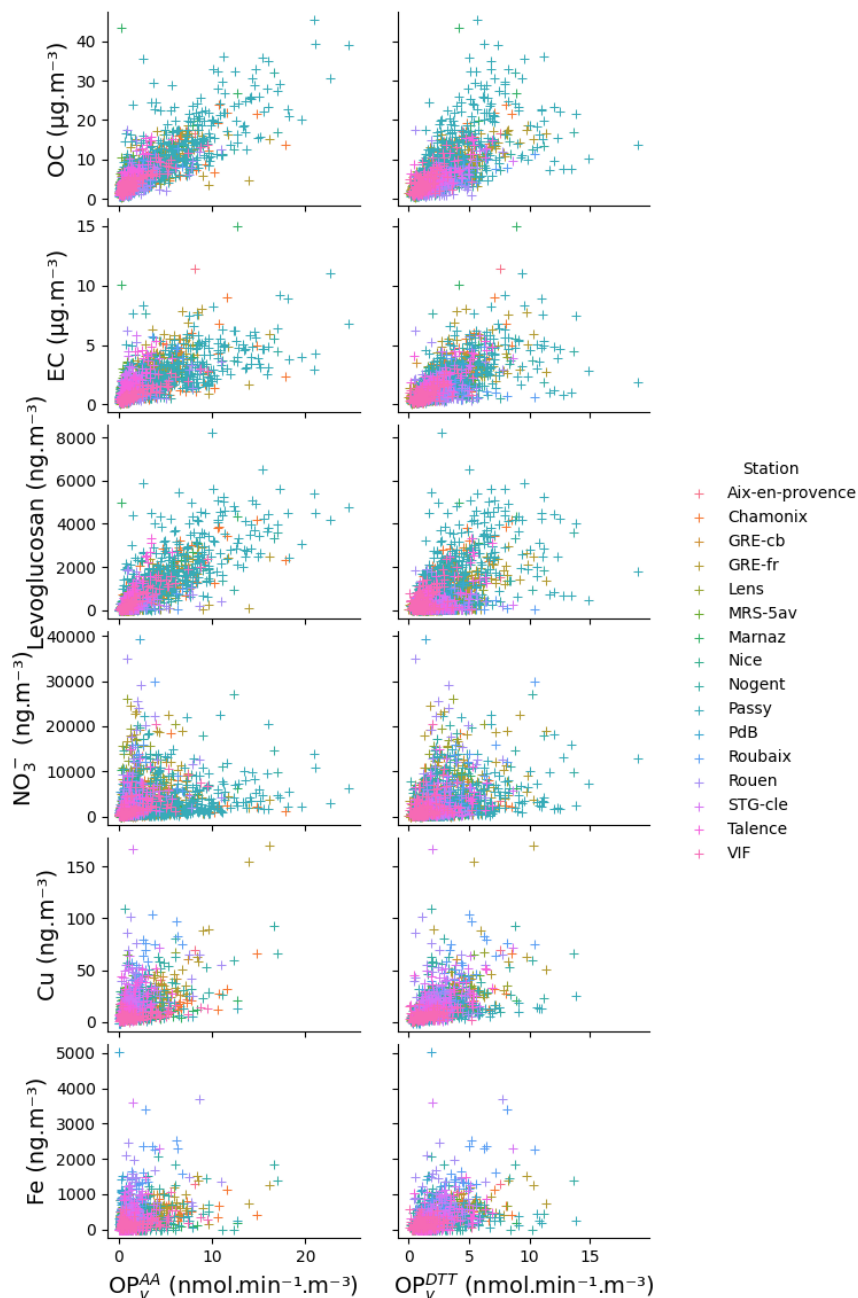


Figure IV.2-3 – Relations entre les PO_V^{AA} et PO_V^{DTT} et l'OC, EC, lévoglucosan, NO_3^- , Cu et Fe pour 3458 échantillons de PM_{10} en France, répartis sur 16 sites de prélèvement.

2.2 Observation de longue durée du PO

La métrique du potentiel oxydant étant relativement récente, nous n'avons pas encore de recul sur l'évolution longue durée de cette métrique, et encore moins sur l'effet que pourrait avoir des politiques publiques sur le PO des PM. En revanche, sur la station de mesure de Grenoble Les Frères, opérée par Atmo Auvergne Rhône-alpes, des prélèvements journaliers depuis 2013 ont été effectués dans le cadre de différents programmes de recherche (programme CARA du LCSQA notamment). Ainsi, une grande série de filtres est disponible pour mesure du PO et la figure IV.2-4 illustre l'état actuel (2 août 2020) des mesures de PO d'ores et déjà effectuées sur cette série de prélèvements.

On remarque en premier lieu la grande cyclicité saisonnière des deux tests de PO qui est plus importante que celle observée pour la masse des PM_{10} . Aussi, il semblerait qu'il y ait une tendance à la baisse des deux PO_v , détaillée dans le tableau IV.2-1. Cette baisse semble être due à une diminution des occurrences de jours à fortes concentrations de PM_{10} et de PO_v plutôt qu'à une baisse généralisée au cours de l'année puisque les tendances des 1^{ers} quartiles des valeurs de PO_v et PM_{10} sont très faibles comparées aux tendances des 3^{es} quartiles. Seulement, cette tendance est un résultat très préliminaire et un biais de sélection est très certainement présent du fait de l'échantillonnage non homogène pour les années 2018 et 2019. Ces mesures sont actuellement en cours d'analyse à l'IGE et l'ensemble de la période 2013 à 2020 devrait être disponible bientôt.

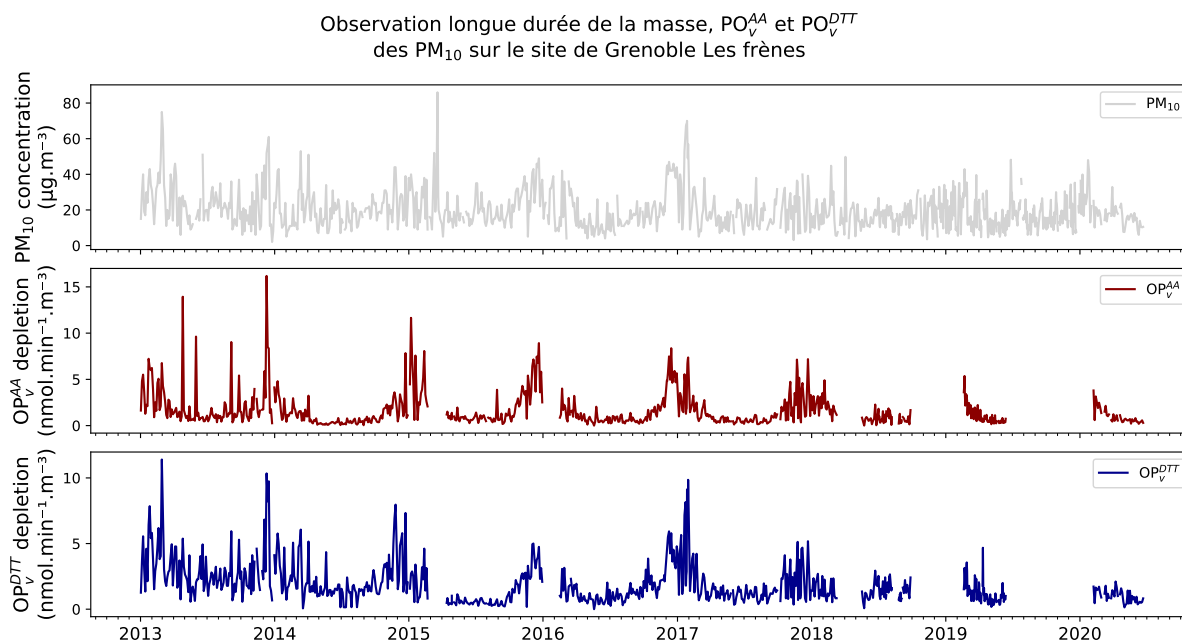


Figure IV.2-4 – Mesure d'observation de la masse des PM_{10} , du PO_v^{AA} et du PO_v^{DTT} sur le site de Grenoble Les Frères (GRE-fr) depuis 2013. La masse des PM_{10} provient des mesures quotidiennes d'Atmo AURA. Les mesures du PO sont réalisées sur des filtres collectés dans le cadre d'une collaboration LCSQA/IGE du programme CARA.

Un tel recul sur les mesures de PO est à notre connaissance unique. Cette connaissance permettra notamment d'étudier l'impact du confinement lié à la pandémie de SARS-CoV-2 conduisant à une restriction très importante des déplacements de la population et au ralentissement de l'activité économique. Les émissions de nombreuses sources de PM_{10} ont diminué (et certaines ont pu avoir

de fortes variations en fonction des conditions météorologiques (cf. chauffage résidentiel, PBOA...) et la comparaison avec les années antérieures sera un atout pour la compréhension du lien entre les sources d'émission et le PO des aérosols. De plus, contrairement à ce à quoi nous aurions pu nous attendre, malgré le confinement généralisé à l'ensemble de l'Europe de l'Ouest, une diminution faible (entre 5 et 10 %) des concentrations de $PM_{2.5}$ a été observée dans l'étude récente de MENUT et al. 2020, bien que l'hypothèse d'une diminution drastique de la source trafic routier ait été prise en compte. La confrontation de cette faible diminution des concentrations $PM_{2.5}$ par rapport à la dynamique du PO sur la même période est en cours, notamment grâce aux observations de longue durée rendues possibles par le suivi établi sur le site de Grenoble Les Frères.

Table IV.2-1 – Statistiques descriptives et évolution annuelle du PO_v^{AA} , PO_v^{DTT} et masse des PM_{10} sur le site de Grenoble Les Frères depuis 2013.

Ce travail est encore en cours et la fréquence d'échantillonnage varie selon les années (voir figure IV.2-4). Notamment, le PO pour 2018 et 2019 ne couvre pas une année complète.

variable	year	count	mean	std	min	25%	50%	75%	max
						$nmol\ min^{-1}\ m^{-3}$			
OP_v^{AA}	2013	119	2.324	2.606	0.257	0.904	1.385	2.553	16.185
	2014	121	1.093	1.151	0.040	0.345	0.753	1.441	7.839
	2015	103	2.269	2.292	0.164	0.718	1.109	3.450	11.652
	2016	107	1.484	1.638	0	0.506	0.905	1.673	8.369
	2017	120	1.624	1.726	0.119	0.469	0.941	1.974	7.372
	2018	92	1.131	0.864	0.003	0.513	0.913	1.549	4.905
	2019	107	1.124	0.982	0.150	0.447	0.758	1.420	5.366
	2020	42	0.993	0.819	0.188	0.463	0.671	1.187	3.796
						$nmol\ min^{-1}\ m^{-3}$			
OP_v^{DTT}	2013	119	3.081	1.983	0.564	1.771	2.643	3.819	11.402
	2014	121	2.219	1.566	0.059	1.320	1.694	2.473	7.965
	2015	103	1.367	1.230	0.170	0.446	0.810	2.243	5.002
	2016	107	1.609	1.248	0	0.765	1.236	2.006	5.931
	2017	120	2.034	1.859	0.335	0.893	1.374	2.365	9.855
	2018	92	1.436	0.611	0.072	0.931	1.354	1.840	2.938
	2019	107	1.176	0.772	0.173	0.637	1.015	1.407	4.679
	2020	42	1.000	0.493	0.136	0.543	0.955	1.419	2.109
						$\mu g\ m^{-3}$			
PM_{10}	2013	351	24.38	13.73	2	14.5	22	30	83
	2014	360	20.38	10.13	4	13	19	25	67
	2015	357	22.81	11.15	4	14	20	29	86
	2016	352	19.03	11.50	3	11	16	24	57
	2017	350	19.62	11.37	3	12	17	24	70
	2018	366	17.21	7.62	3.1	12.12	16.15	21.7	49.8
	2019	352	17.21	7.90	4.6	11.2	15.6	22.02	48.2
	2020	190	17.91	8.25	5.2	12.65	16.8	21.12	54.3

2.3 Variation du PO selon la fraction prélevée (PM₁₀ ou PM_{2.5})

Les différentes tailles des particules ne pénétrant pas de façon identique dans le système respiratoire, la variation du PO_v par classe de taille est une information importante pour de futures études épidémiologiques (FANG et al. 2019).

Sur six sites de suivi de la qualité de l'air en Suisse opérés par l'EMPA, les prélèvements conjoints de la fraction grossière PM₁₀ et plus fine PM_{2.5} ont été analysés en PO. Des résultats préliminaires sont présentés pour le site trafic de Berne figure IV.2-5 pour juin 2018 à mai 2019. On note que la saisonnalité observée sur les sites français est bien retrouvée pour les PO_v des PM₁₀, et dans une moindre mesure pour les PO_v des PM_{2.5}.

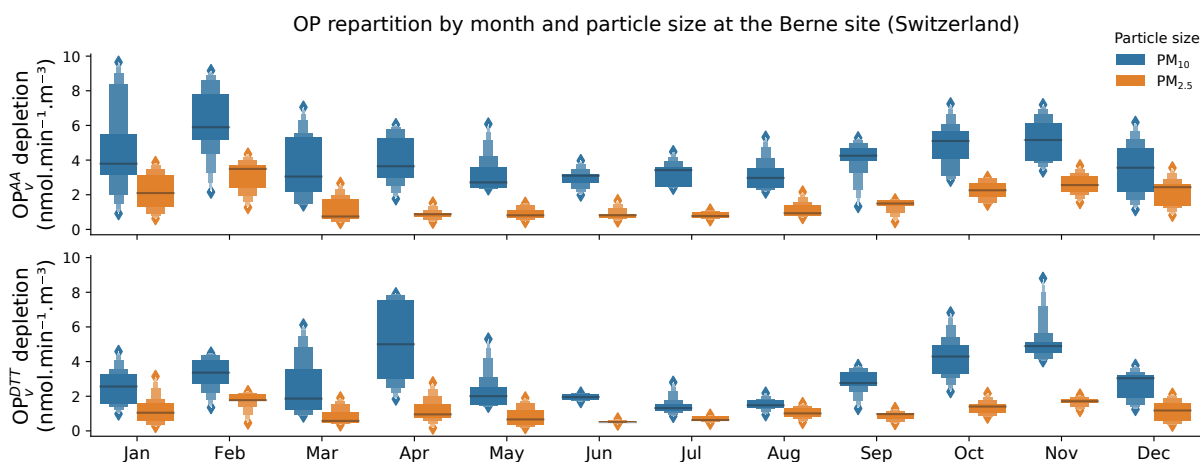


Figure IV.2-5 – Variation mensuelle du PO_v^{AA} et PO_v^{DTT} sur le site de Berne (Suisse) pour la fraction PM₁₀ et PM_{2.5} (juin 2018 à mai 2019). Les prélèvements et analyses entrent dans le cadre d’une collaboration avec l’EMPA (Suisse).

En plus de la distribution des valeurs de PO_v figure IV.2-5, la figure IV.2-6 présente les ratios PO_v PM_{2.5}/PM₁₀ pour l’année complète. Premièrement, on constate que les PO_v des PM₁₀ sont toujours supérieurs aux PO_v des PM_{2.5}, ce qui paraît normal, les PM_{2.5} étant incluses dans la fraction PM₁₀. Plus exactement, le PO_v des PM_{2.5} est en moyenne 2.5 fois plus bas que celui des PM₁₀ pour chacun des PO. Ce résultat conforte l’influence des métaux de transition comme le cuivre sur le PO des PM, ces métaux se retrouvant majoritairement dans la fraction grossière des PM (HARRISON et al. 2011 ; PANT et al. 2017). En revanche, ces ratios sont variables selon la saison. En effet, les PO_v^{AA} sont plus proches en hiver (ratio PM_{2.5}/PM₁₀ = 0.62 ± 0.09 en janvier) qu’en été (ratio PM_{2.5}/PM₁₀ = 0.25 ± 0.05 en juillet). Cette tendance semble plus faible pour le PO_v^{DTT}, notamment du fait de faibles valeurs de PO_v^{DTT} des PM₁₀ en juillet et août 2018, induisant un ratio élevé du PO_v^{DTT} PM_{2.5}/PM₁₀ sur cette période. On retrouve ici les résultats de PERRONE et al. 2019, sur les mêmes fractions de taille mais sur un site méditerranéen. De même, PARASKEVOPOULOU et al. 2019 montrent un PO différent pour la fraction fine <2.5 μm et celle comprise entre 2.5 μm et 10 μm, avec également une importance accrue de la fraction fine en hiver.

Cette tendance à des ratios plus élevés en période froide qu’en période chaude renforce l’hypothèse de l’importance de la source “combustion de biomasse” pour la modulation du PO : les HULIS et quinones émises par cette source se retrouvent principalement dans la fraction fine PM_{2.5} (LIN

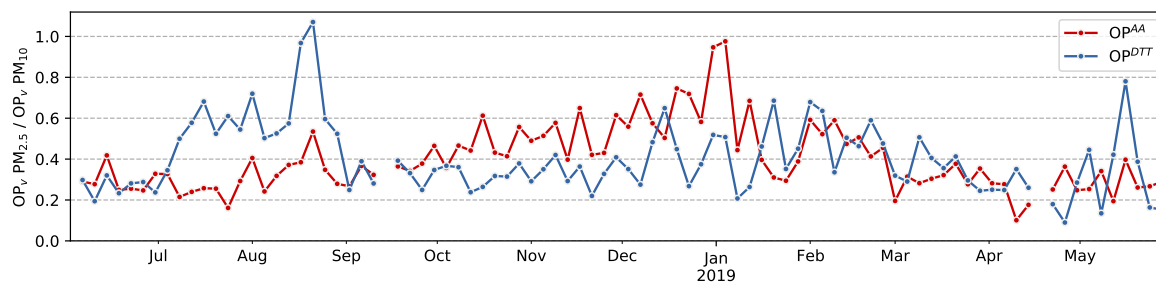


Figure IV.2-6 – Évolution temporelle du ratio PO_V^{AA} et PO_V^{DTT} des PM_{10} sur PO_V^{AA} et PO_V^{DTT} des $PM_{2.5}$ sur le site de Berne. Les prélèvements et analyses entrent dans le cadre d’une collaboration avec l’EMPA (Suisse).

et al. 2010 ; FANG et al. 2019) et sont connus pour avoir un impact important sur le PO (VERMA et al. 2015 ; MA et al. 2018). Ces espèces affecteront donc à la fois les PO_V des $PM_{2.5}$ et PM_{10} .

Une étude comparative plus complète sur les six sites suisses est en cours à l’EMPA (PI Christoph Huglin, Post-doc Stuart Grange) et à laquelle je prends part, sur les fractions PM_{10} et $PM_{2.5}$. Chacune de ces fractions a été analysée pour les tests de PO^{AA} et PO^{DTT} ainsi que pour la chimie détaillée, permettant à terme une comparaison chimie-PO, et même PMF-PO, selon la fraction fine et grossière des particules.

Ces différentes études en cours nous aident (entre autres grâce au grand nombre d’échantillons et à la chimie mesurée en parallèle) à développer une connaissance approfondie des facteurs de variabilité et à une phénoménologie des évolutions aux larges échelles spatiales et temporelles. Une connaissance encore plus forte des déterminants liés aux sources peut être établie grâce au couplage avec les études PMF, comme abordé dans les sections suivantes.



3 Développement méthodologique à Chamonix

3.1 Le PO par sources d'émissions

Comme expliqué précédemment, la connaissance des concentrations de ROS portées ou générées par les PM de chacune des sources d'émissions majeures permettrait la mise en place de mesures de protection de la qualité de l'air plus efficaces qu'une réglementation fondée uniquement sur la masse des particules. Cette mesure des ROS peut être estimée en premier ordre par la mesure du PO des PM. Seulement, une mesure directe n'est pas possible pour toutes les sources d'émissions de particules ou nécessiterait des conditions très opportunistes (formation de nitrate d'ammonium secondaire, fort épisode de vent saharien, émissions biogéniques primaires, etc.).

Afin de néanmoins prendre en compte ces processus, il a été choisi de conduire des études sur site à l'aide du modèle source-récepteur PMF. Sur chacun des filtres où les espèces chimiques ont été analysées, le PO_v a également été mesuré par les méthodologies AA et DTT. Ainsi, suivant la procédure décrite en figure IV.1-3, il est possible d'estimer les sources de PM et leur contribution massique au niveau du site récepteur et de leur attribuer un PO intrinsèque (i.e. par microgramme de PM), et donc de déterminer la contribution de chacune des sources de PM aux deux potentiels oxydants mesurés.

La section suivante applique cette méthodologie sur le site expérimental de Chamonix.

3.2 Méthodologie de déconvolution des sources de PO : application à Chamonix, France

Note

Article paru dans le journal *Atmospheric Chemistry and Physics* le 4 juin 2019 :

Samuël Weber, Gaëlle Uzu, Aude Calas, Florie Chevrier, Jean-Luc Besombes, Aurélie Charron, Dalia Salameh, Irena Ježek, Griša Močnik, et Jean-Luc Jaffrezo. 2018. *An Apportionment Method for the Oxidative Potential of Atmospheric Particulate Matter Sources : Application to a One-Year Study in Chamonix, France*. *Atmospheric Chemistry and Physics* 18(13), pp. 9617-9629. DOI : [10.5194/acp-18-9617-2018](https://doi.org/10.5194/acp-18-9617-2018), URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/18/9617/2018/>

Les profils PMF, la corrélation entre espèces chimiques et PO, et entre sources et PO à titre de comparaison avec les études antérieures, sont présentés en complément de l'article et repris en [Annexe V](#).

Atmos. Chem. Phys., 18, 9617–9629, 2018
https://doi.org/10.5194/acp-18-9617-2018
© Author(s) 2018. This work is distributed under
the Creative Commons Attribution 4.0 License.



Atmospheric
Chemistry
and Physics
Open Access
EGU

An apportionment method for the oxidative potential of atmospheric particulate matter sources: application to a one-year study in Chamonix, France

Samuël Weber¹, Gaëlle Uzu¹, Aude Calas¹, Florie Chevrier^{1,2}, Jean-Luc Besombes², Aurélie Charron^{1,3}, Dalia Salameh¹, Irena Ježek⁴, Griša Močnik^{4,5}, and Jean-Luc Jaffrezo¹

¹Univ. Grenoble Alpes, CNRS, IRD, IGE (UMR 5001), 38000 Grenoble, France

²Univ. Savoie Mont Blanc, LCME, 73000 Chambéry, France

³IFFSTAAR, 69675 Bron, France

⁴Aerosol d.o.o., Kamniška 41, 1000 Ljubljana, Slovenia

⁵Jožef Stefan Institute, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenia

Correspondence: Gaëlle Uzu (gaelle.uzu@ird.fr)

Received: 9 November 2017 – Discussion started: 2 January 2018

Revised: 5 June 2018 – Accepted: 6 June 2018 – Published: 9 July 2018

Abstract. Inhaled aerosolized particulate matter (PM) induces cellular oxidative stress *in vivo*, leading to adverse health outcomes. The oxidative potential (OP) of PM appears to be a more relevant proxy of the health impact of the aerosol rather than the total mass concentration. However, the relative contributions of the aerosol sources to the OP are still poorly known. In order to better quantify the impact of different PM sources, we sampled aerosols in a French city for one year (2014, 115 samples). A coupled analysis with detailed chemical speciation (more than 100 species, including organic and carbonaceous compounds, ions, metals and aethalometer measurements) and two OP assays (ascorbic acid, AA, and dithiothreitol, DTT) in a simulated lung fluid (SLF) were performed in these samples. We present in this study a statistical framework using a coupled approach with positive matrix factorization (PMF) and multiple linear regression to attribute a redox-activity to PM sources. Our results highlight the importance of the biomass burning and vehicular sources to explain the observed OP for both assays. In general, we see a different contribution of the sources when considering the OP AA, OP DTT or the mass of the PM₁₀. Moreover, significant differences are observed between the DTT and AA tests which emphasized chemical specificities of the two tests and the need of a standardized approach for the future studies on epidemiology or toxicology of the PM.

1 Introduction

Exposure of the population to pollution by airborne particles is a growing concern due to its burden on human health, ranking as the 5th greatest risk factor for total deaths from all causes across ages and sexes in 2015 (Cohen et al., 2017). Such an impact is assessed through crossover studies based on health data and particulate matter (PM) mass concentrations (Pope III, 2004; Pope III and Dockery, 1999; WHO, 2016). However, the dominant fraction of the PM mass are ionic species or crustal elements and these contribute little to PM toxicity (Ayres et al., 2008). Therefore, new metrics are currently investigated in order to better quantify the effect of the population exposure. Among the different metrics, oxidative potential (OP) addresses the intrinsic capacity of PM to generate reactive oxygen species (ROS) able to oxidize the lungs. It has been proposed as a unifying factor for quantifying the effects of particulate exposure as it relies on surface area, size and PM composition (Ayres et al., 2008; Sauvain et al., 2009; Kelly and Fussell, 2012; Gehling and Dellinger, 2013; Sauvain et al., 2013; Fang et al., 2016; Crobeddu et al., 2017; Abrams et al., 2017).

Many methodologies to quantify OP exist, and none has become standard so far. As each OP methodology is somewhat specific to the precise type of ROS or ROS-inducer (Yang et al., 2014), a standard methodology should probably include several assays, in order to fully determine the ROS

generation propensity (Janssen et al., 2015; Sauvain et al., 2013). Such a combination has not emerged yet, as the link between OP and chemical composition of PM is not fully understood, and OP drivers are not truly supported by evidence.

Investigating the link between OP and chemistry of PM is not simple, as particles chemical composition is unique in every sampling point. Moreover, univariate correlations can lead to false results. For example, strong OP correlation with polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) can be found within dithiothreitol (DTT) assay (Calas et al., 2018). This correlation is chemically impossible as DTT, a reducing agent, needs redox-active compounds to be depleted (Ntziachristos et al., 2007; Shirmohammadi et al., 2016). This correlation is now well explained as PAHs are co-emitted with quinones, oxy-PAH, which are redox-active and able to oxidize DTT (Charrier et al., 2015; Charrier and Anastasio, 2012). Linear multiple regression is not trivial to use in determining OP factors, as extreme outliers need to be removed, normal distributions are needed and negative contributions may be attributed to mathematically explain annual OP variations (Calas et al., 2018).

Another option is to consider the sources contribution instead of the chemical species (Verma et al., 2014; Bates et al., 2015; Fang et al., 2015, 2016). Indeed, working directly with chemical species involves assessing an exhaustive composition characterization. This is impossible, as many species in the complex mixture of aerosols remain unidentified. Moreover, if a detailed composition (which can sometimes include up to 150 species, see; Waked et al., 2014) is provided, at least the same number of samples for OP measurements is needed, otherwise, the system remains underdetermined. Reducing the system by direct truncation is not possible as species contributing to OP could be dropped, inducing some degree of unknown bias. Conversely, if the explanatory variables are the sources contributions, biases are mitigated. However, the sources dynamics need to be determined for a long period of time in order to reflect the climatology of the location. Moreover, the composition of a given named source may vary according to its location (Belis et al., 2013). To mitigate these issues, we decide to use a PMF approach instead of a CMB model to better render the local specificities of the sources. Indeed, the CMB averages the sources profiles from different studies and is then locally biased. Furthermore, in this study a whole year of analysis is used as input of the PMF. We then have a climatological view of the sources dynamics.

The objective of this study is to present a methodology for the evaluation of the contributions of common sources of particles to the overall OP for a long time series of PM₁₀ sample (PM with a diameter lower than 10 µm). The OP was measured on filter samples collected over a full year in the city of Chamonix (Alpine valley), using two OP protocols: the ascorbic acid (AA) and dithiothreitol (DTT) assays. An inversion procedure of these OP measurements was developed using source apportionment results obtained from an

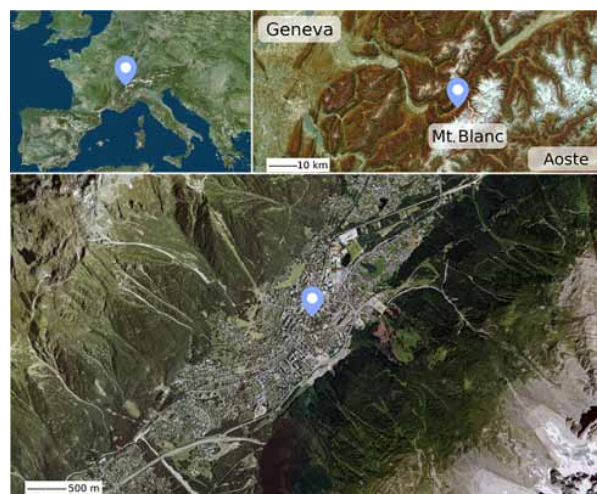


Figure 1. Location of the sampling site in Chamonix, in the Arve valley, France (45°55.358' N, 6°52.194' E). ©PlaneteObserver, IGN

advanced source-receptor model PMF (Chevrier, 2016), in order to attribute both an intrinsic OP to the sources and the evolution of the sources contributions to OPs over the year.

2 Methods

This work takes advantage of an already existing database, based on Particulate Matter (PM₁₀) samples collected during the DECOMBIO program (Chevrier et al., 2016), with the chemical analyses and the source apportionment of PM having already been conducted (Chevrier, 2016), and the OP measurements performed on the same samples (Calas et al., 2018). These are briefly presented below.

2.1 Site and sampling

Sampling took place in the city of Chamonix-Mont-Blanc (45°55.358' N, 6°52.194' E), in the Alpine Arve valley, below Mont Blanc (Fig. 1). The sampling site is located in the middle of the town, in a densely populated area, with the sampling cabin being close to a street. A one-year study was conducted from 14 November 2013 to 31 October 2014, with 24 h PM₁₀ sampling taking place every third day, giving a series of 115 samples. These daily PM₁₀ samples were collected with a high volume sampler (Digitel, DA80, 30 m³ h⁻¹) on pre-fired quartz filters (Pall, Tissuquartz). All details concerning the site and the logistical aspects of the sampling procedure can be found in Chevrier (2016).

2.2 Chemical analyses

All filters were analyzed using a large array of methods for the quantification of chemical species including those impor-

**S. Weber et al.: Apportionment of OP sources in Chamonix, France****9619**

tant for the mass balance of the PM (EC, OC, ions...) and many organic and inorganic tracers of sources. The elements and components analyzed are as follows:

- organic and elemental carbon (OC, EC), using a Sunset instrument and the EUSAAR2 protocol (Aymoz et al., 2004; Cavalli et al., 2016);
- soluble anions and cations (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- and NH_4^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+) through ionic chromatography (Waked et al., 2014);
- inorganic elements (Al, Fe, Ti, As, Ba, Cd, Ce, Cr, Cu, La, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, V, Zn and Zr) using ICP-MS (Waked et al., 2014);
- sugar alcohols (arabitol, sorbitol and mannitol, also called polyols) and anhydrous monosaccharides (levoglucosan, mannosan and galactosan) using an HPLC-PAD method (Waked et al., 2014);
- polar and nonpolar organic tracers (alkanes, hopanes, methoxyphenols and substituted derivatives or methyl-PAHs), polycyclic aromatic sulfur heterocycles (PASHs) using GC-MS and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using HPLC-fluorescence (Golly et al., 2015).

Additionally, Black Carbon (BC) measurements were ongoing throughout the year, with wood burning BC_{bb} and fossil fuel BC_{ff} fractions determined using an Aethalometer AE33 and the so called “Aethalometer model” (Sandradewi et al., 2008; Drinovec et al., 2015). Although the BC measurements were performed on $\text{PM}_{2.5}$ samples, we decided to use it as Jaffrezou et al. (2005); Cavalli et al. (2016) show that the amount of EC in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ is almost equivalent.

All the procedures for these chemical analyses are described in detail in Chevrier (2016).

2.3 Source apportionment of PM_{10}

The source apportionment was performed with Positive Matrix Factorization, using the US EPA software PMF 5.0 (US EPA, 2017), following the recommendations included in the European guideline book issued in the EU Fairmode program (Belis et al., 2014). However, in the environment of Alpine valleys, the local meteorology and frequent inversion layers in winter lead to strong covariations of the concentrations of many chemical species emitted from the valley bottom. Indeed, during temperature inversion in Alpine valley, pollutants are stuck into the atmospheric boundary layer (ABL) and cannot be removed by wind. Such inversion may be stable over several days. As a result, the different emission sources during that period of time add together and the dynamic from the different sources is masked. In other words, one sample does not integrate emissions only during the sampling time, but also emissions of the previous days. This ends

up with chemical species in one sample that should not be present together, respect to the temporality of their respective sources. Thereby, their correlation is increased. The covariation of the different pollutants adversely influences the ability of PMF to distinguish different sources. Therefore, we developed an approach including several specificities, rarely applied in classic source apportionment, in order to overcome this methodological problem in the PMF (Chevrier, 2016).

First, many tracers were included as input parameters, including specific organic tracers. The benefit of such an approach was previously described (Golly, 2014; Waked et al., 2014; Srivastava et al., 2018). In our case, we included hopanes (thereafter named HOP), methoxyphenols, polyols (sum of mannitol, arabitol and sorbitol), levoglucosan and MSA (methane sulfonic acid). Instead of OC we used the difference (OC^*) between the OC and the carbon equivalent of these previously analyzed species.

Second, elemental carbon (EC), which is an important species for the deconvolution of combustion sources was replaced in the PMF by BC_{bb} and BC_{ff} obtained using the “Aethalometer model” by concurrent measurements with the Aethalometer AE33. This provides a very strong information on the sources, as already pointed out in other studies (Petit et al., 2015). No correction was introduced to compensate between EC and BC (Zanatta et al., 2016).

Finally, we took advantage of the possibilities of PMF 5.0 to apply constraints to the factor profiles, in order to better define the sources (Golly, 2014; Srivastava et al., 2018; Salameh, 2015). A minimal set of constraints based on prior and external geochemical knowledge of sources fingerprints was applied:

- in the biomass burning factor, the contributions of levoglucosan, potassium, methoxyphenols and BC_{bb} were increased, whereas the BC_{ff} and HOP were set to 0,
- HOP was increased in the vehicular factor.

We increased the concentration of the species in the factors thanks to the “pull up maximally” option of the EPA PMF 5.0 software (US EPA, 2017), which tried to increase the contribution of the given species to the factor. Table 1 sums up the input chemistry species and respective uncertainties used in the PMF study.

2.4 Measurements of the Oxidative Potential of PM

The methodology is described in detail in Calas et al. (2017). In brief, we performed the extraction of PM into the simulated lung fluid (SLF) solution to simulate the bioaccessibility of PM and to closer simulate exposure conditions. The extraction took place into SLF at iso-mass. All samples were analyzed at $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ of PM, by adjusting the area of filter extracted. The filter extraction method includes both water soluble and insoluble species. After the SLF extraction, particles removed from filter are not filtrated;

9620

S. Weber et al.: Apportionment of OP sources in Chamonix, France

Table 1. Selection of the chemical species used as input variables in the EPA PMF5.0 model and their relative uncertainties. Σ polyols refers to the sum of arabitol, sorbitol and mannitol and Σ methoxyphenol to the sum of the particulate methoxyphenols. The uncertainties in “%” are relative to the sample concentration for the species.

Species	Total	Carbonaceous matter		Ions	Organics compound		Metals
	PM ₁₀	OC*	BC _{bb} , BC _{ff}	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	Σ polyols, MSA, levoglucosan	Σ HOP, Σ Methoxyphenol	As, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Ti, V, Zn and Zr
Uncertainty	20 %	10 %	20 %	Gianini et al. (2013)	15 %	Gianini et al. (2013)	2 × Gianini et al. (2013)

the whole extract is injected in the multiwall plate. Samples were processed using the AA and DTT assays. DTT depletion when in contact with PM extracts was determined by dosing the remaining amount of DTT with DTNB (dithionitrobenzoic acid) at different reaction times and absorbance was measured at 412 nm using a plate spectrophotometer (Tecan, M200). The AA assay is a simplified version of the synthetic respiratory tract lining fluid (RTFL) assay (Kelly and Mudway, 2003), where only AA is used. AA depletion is read continuously for 30 min from absorbance at 265 nm (TECAN, 200). The maximum depletion rate of AA is determined by linear regression of the linear section data. For both assays, the 96-wells plate is auto shaken for 3 s before each measurement and kept at 37 °C. Three filter blanks (laboratory blanks) are included in every plate (OP AA and OP DTT) of the protocol. The average values of these blanks are then subtracted from the sample measurement of this plate. LOD value is defined as three times of the standard deviation of laboratory blanks measurements (blank filters in Gamble+DPPC solution).

The samples were stored 3 years before they were analyzed. As mentioned in Verma et al. (2015), the OP activity may be impacted by such storage time. However, in a previous program (ANSES ExPOSURE, 2017), still ongoing, we have been measuring the same filter over time. After one year, OP results for AA assay remain equivalents. DTT results showed a regular decrease of 15 % the first 6 months before stabilization.

Only 98 samples out of the 115 collected were measured for OP, removing samples with insufficient PM mass concentration ($< 5 \mu\text{g m}^{-3}$) that did not afford filter extraction at $10 \mu\text{g mL}^{-1}$. The oxidative potential (OP) unit is then expressed in nmol per minute per microgram of PM. However, the population exposition is (in the first order) proportional to the mass of the inhaled PM. Therefore, the OP per microgram was multiplied by the total mass concentration of PM ($\mu\text{g m}^{-3}$) in order to express the OP in units of $\text{nmol min}^{-1} \text{m}^{-3}$. However, we should keep in mind that this measurement of OP may not be the exact OP from PM inhaled by the population, since we suppose a linear relationship between the OP per μg of PM and the OP of the total amount of PM. Indeed, some cocktail effects like complexation or chelation may occur for PM concentrations higher

than the one tested. It has been shown by Calas et al. (2017) that the result is generally a probable overestimation of the “true” OP. Hereafter, the OP normalized by volume is denoted with a subscripted “v” (OP AA_v and OP DTT_v).

3 Results

3.1 Evolution of the OP

Both assays present a strong seasonality (Fig. 2), as already mentioned in Calas et al. (2017), and both the OP AA_v and OP DTT_v results show seasonality. The OP_v remains high during winter and low during summer. This observation tends to emphasize the importance of PM sources that also show distinct seasonality. However, we can also observe fast variations from day to day, which may be related to a change in the PM chemistry or composition or a change in PM concentration related to sources or meteorological conditions.

Despite both assays following the same annual trend, some significant differences exist. For instance, during summer, OP DTT_v shows larger values, whereas the values of OP AA_v are close to 0. Moreover, the variation of the OP AA_v seems smoother than that of OP DTT_v, especially during summer and fall (May to November). This underlines that the assays are sensitive to different chemical species present in PM.

3.2 Evolution of the sources contributions

The PMF was already thoroughly discussed in Chevrier (2016). Briefly, eight sources were identified: biomass burning, crustal dust, nitrate rich, sulfate rich, primary biogenic emissions an secondary biogenic aerosol, salt and vehicular emissions. Their respective main chemical species and related information are provided in the Supplement (Sect. S1). We mainly see that metals (notably copper) and some organics species are highly correlated to both OP, together with many fractions of the carbonaceous matter (OC, BC_{bb} and BC_{ff}, see Sect. S2). Figure 3 presents sources contributions to PM. The dominant PM source is biomass burning during winter with some daily concentrations exceeding $40 \mu\text{g m}^{-3}$. The primary and secondary biogenic sources are mainly active during summer, as is the sulfate rich source. The vehicular source is quite constant all over the year. Indeed, the

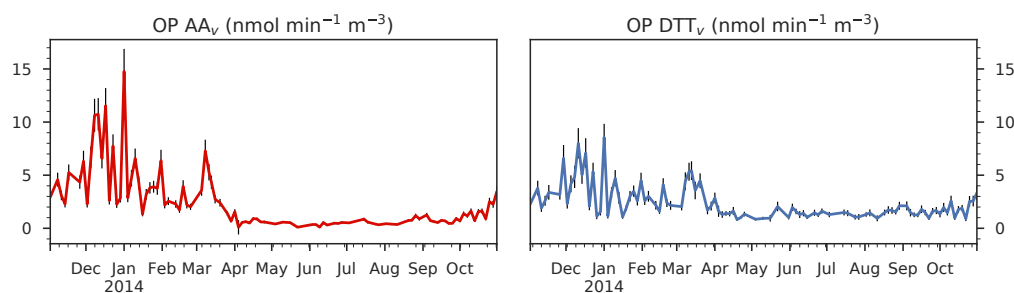


Figure 2. OP AA_v and OP DTT_v variation from 2 November 2013 to 31 October 2014 (98 samples) at the Chamonix station. The error bars represent the uncertainties (standard deviation) of the measurement. The OP unit is normalized by volume and is expressed in nmol min⁻¹ m⁻³.

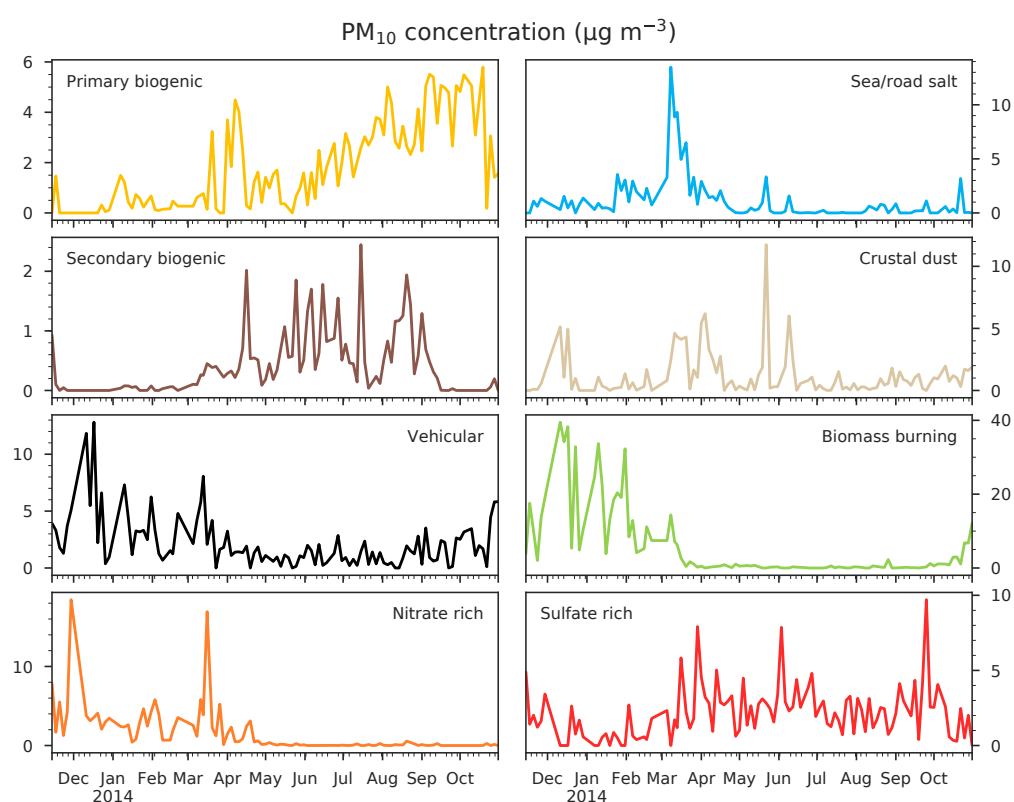


Figure 3. Mass concentrations of the eight PMF sources as fractions of PM₁₀ from 14 November 2013 to 31 October 2014 (107 samples) at the Chamonix station. Units are expressed in µg m⁻³. Note the different scales on the source contributions.

higher concentration during winter may be attributed to accumulation in the ABL, and not to an increase of emission. The crustal dust contribution is sporadic and could include some Saharan episodes (Aymoz et al., 2004). Finally, the salt source is low but presents a high spike during March, possibly related to road salting at that time of the year. The correlation between the OP and the sources are presented and discussed in the Sect. S2. Briefly, the vehicular and biomass burning sources appear to be strongly correlated to both OP ($r > 0.8$). The nitrate-rich factor presents a lower correlation,

as well as the sea/road salt factors ($0.3 < r < 0.6$ for both OPs), whereas the secondary biogenic, primary biogenic and sulfate-rich factors are slightly anti-correlated with both OPs ($-0.6 < r < -0.3$). Crustal dust correlation is not significant with respect to the AA test but presents low correlation to the DTT test ($r = 0.15$ and $r = 0.35$, respectively).

3.3 Setting up a multiple linear regression

As the OP is a value of reactivity, it cannot be directly introduced in a mass-balance model. Hence, in order to estimate the contributions of the PM sources to the OP, we must use an inversion method. Despite the possible non-linearity of OP values with increasing masses of PM, as discussed below, we assume in this work that the OP is linearly linked to the mass. Thus, we hereafter assume that OP and the explanatory variables, namely the mass of the PM sources m_{PM} , are linearly related as follows:

$$\text{OP}_{\text{obs}} = m_{\text{PM}} \cdot \beta + \varepsilon, \quad (1)$$

where OP_{obs} is the $(n \times 1)$ observed OP matrix in $\text{nmol min}^{-1} \text{m}^{-3}$, m_{PM} the $(n \times (p + 1))$ matrix with the PM mass attributed to each source expressed in $\mu\text{g m}^{-3}$ and a constant unity term with no unit for the intercept, and ε the $(n \times 1)$ uncertainty matrix in $\text{nmol min}^{-1} \text{m}^{-3}$; n is the number of samples and p the number of sources. The estimator β (matrix $(p + 1) \times 1$) represents the intrinsic OP of the sources (i.e., the OP per mass unit of PM attributed to a given source) and the intercept, expressed respectively in $\text{nmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ for the intrinsic OP and in $\text{nmol min}^{-1} \text{m}^{-3}$ for the intercept.

The optimal approximation of a solution for the linear system expressed by Eq. (1) is typically found by least squares. A variety of methods exist differing on the function to be minimized and on the regularization or sparsity penalty imposed to perform variable selection on β , from ordinary least squares to ridge regression and LASSO (least absolute shrinkage and selection operator). Here we have chosen a weighted least squares (WLS) approach as it has an integrated way to handle the OP uncertainties. We have also chosen not to add a penalty function as we do not have prior knowledge on the intrinsic OP values. However, regular WLS do not rule out negative solutions, which should be implemented in our case, as it is not demonstrated that intrinsic OP negative values exist in the real world. Therefore, a step-wise regression is conducted. The underlying algorithm is as follows.

1. Solve the WLS problem and estimate the intrinsic OP.
2. If an intrinsic OP is negative, then set it to zero and go back to step 1.
3. Repeat until all intrinsic OPs are positive or zero.

No source is discarded based on its p -value, but sources should be discarded due to negative intrinsic OP. We did not choose a direct non-negative least square approach as it would be a constraint in the model that we believe would be too strong. In addition, we can use the absence of negative coefficients as a test for the coherence of our dataset. Such an approach may allow us to investigate which sources present a negative OP and why. This loop converges in a finite number of iterations, either to a situation with zero sources –

which would be discarded as absurd, pointing to a breakdown of the underlying assumptions, or to an acceptable solution with a lower number of sources. In our particular case, since OP measurements never display negative values or negative source contributions from the PMF, the method is strictly guaranteed to converge to an acceptable solution. Further, we expressly do not set the intercept to zero in Eq. (1), choosing instead to use this as a check on our method. If the system is well constrained (i.e., no missing sources) the intercept should be close to zero within the model uncertainties, without any explicit constraint. The reciprocal situation could point to missing explanatory variables.

The uncertainties of the intrinsic OP are extracted from the variance of β , which in turn is derived from the Hessian matrix of the WLS regression in the standard way. However, the uncertainties on the modeled OP are not analytically computed. Indeed, some coefficients present covariation due to the activity of the sources in the same period of the year, so analytical variance cannot be used to estimate uncertainties. Therefore, in order to estimate the uncertainties of the modeled OP, we bootstrap the solution β 1000 times with a Monte-Carlo algorithm. The bootstrap simply randomly selects an intrinsic OP for each source according to their respective normal distribution.

The algorithm was implemented in Python 3 making use of the *statsmodels* WLS module (Seabold and Perktold, 2010).

The method proposed here is an improvement of the one of Bates et al. (2015) and our methods differ in several points. First of all, our backward elimination criteria is based on the negativity of a source and not in its p -value. Indeed, a source might present a statistically significant negative value. But according to us, a source with negative intrinsic OP does not have a geo-chemical sense as the air is known to be a strong oxidant milieu. Secondly, as Bates et al. (2015) did not measure the uncertainty of their OP samples, they used an ordinary least square (OLS) regression. On the opposite, we have an estimation of our measurements uncertainty thanks to triplicate. We then use a weighted least square (WLS) regression instead. Finally, we propose a way to estimate uncertainties of our estimated OP with a Monte-Carlo method, which is not provided in the previous study. Moreover, the method proposed here does not only include the multiple linear regression (MLR) but also the use of the PMF model instead of the CMB one. Indeed, the MLR is highly sensitive to the explanatory variable and we decide to use the local sources' profile (PMF) instead of the chemical mass balance method with ensemble-averaged source impact profiles.

3.4 Application to the Chamonix site and discussion

Figure 4 shows the comparison between observed and modeled OPs for the measurements at the Chamonix site for both OP AA and OP DTT assays. Table 2 presents the intrinsic

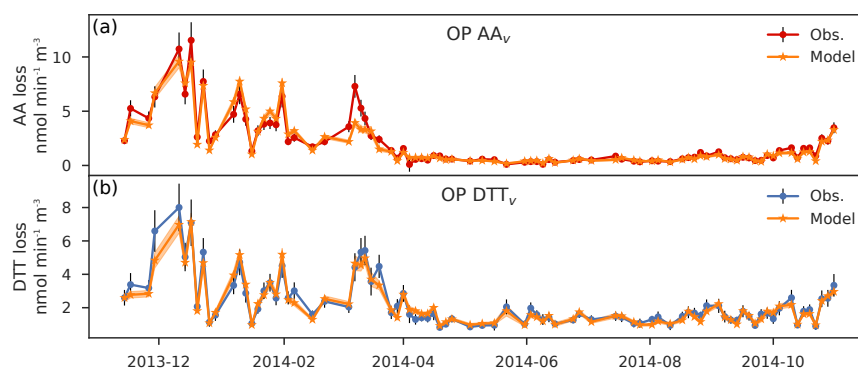


Figure 4. Comparison of the modeled OP (orange) and the observed OP for both the AA (a) and DTT (b) test (85 samples) from November 2013 to November 2014. The black error bars are the standard deviation of the observed values and the shaded orange area the uncertainties of the modeled OP. Units are in OP normalized by volume and expressed in $\text{nmol min}^{-1} \text{m}^{-3}$.

Table 2. Regression coefficients (i.e., intrinsic OP) expressed in $\text{nmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ at Chamonix for the AA and DTT assays. The values are the mean \pm standard deviation based on $N = 1000$ bootstrap of the best solution. The p -value is in the parenthesis. The crustal dust source was excluded during the inversion process for the AA test.

	Biomass burning	Crustal dust	Nitrate rich	Primary biogenic	Sea/road salt	Secondary biogenic	Sulfate rich	Vehicular	Intercept
Unit	$\text{nmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$								$\text{nmol min}^{-1} \text{m}^{-3}$
AA	0.18 ± 0.01 (< 0.001)	– (–)	0.12 ± 0.02 (< 0.001)	0.07 ± 0.01 (< 0.001)	0.03 ± 0.01 (0.140)	0.02 ± 0.04 (0.598)	0.00 ± 0.01 (0.942)	0.15 ± 0.02 (< 0.001)	0.05 ± 0.08 (0.502)
DTT	0.07 ± 0.01 (< 0.001)	0.07 ± 0.02 (0.003)	0.07 ± 0.02 (< 0.001)	0.12 ± 0.02 (< 0.001)	0.14 ± 0.03 (< 0.001)	0.18 ± 0.05 (< 0.001)	0.06 ± 0.02 (< 0.001)	0.27 ± 0.03 (< 0.001)	0.17 ± 0.08 (0.045)

OP AA and OP DTT in $\text{nmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ for each source with their respective uncertainties and p -values.

3.4.1 Accuracy of the model

The method developed in this study appears to be sufficiently accurate to explain the two OP annual series at Chamonix. First, the seasonal trend of the OP is very well reproduced, despite some under-estimation of some of the highest values in winter. Second, the intercept of the equation regression for OP AA_v is not significant ($p > 0.05$). It is not so clear for the DTT test, but the p -value remains high ($p = 0.04$). We can consider the intercepts of the equation regression as nearly negligible (see Table 2). The PM sources presented in this study are then sufficient to explain the observed OP AA_v and OP DTT_v time series. We can also note that none of the sources was excluded for the DTT assay during the inversion procedure due to negative contributions. It emphasizes the fact that the sources explain the observed OP well. However, one source was discarded for the AA assay: the crustal dust. Its p -value was less than 0.01 for an intrinsic OP of $-0.05 \pm 0.01 \text{ nmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$. We supposed that the crustal dust source in this study is a mixing of several sources, including Saharan dust and road suspension dust. We could then end up with a mixing of highly different redox-active

compounds towards the AA test that could explain the error for this source. Further work is needed to understand this behavior.

3.4.2 Uncertainties and residual

The uncertainties of the modeled OP are quite low and mostly in the range of the measurement uncertainties (Fig. 4). Indeed, the distribution of the residual is close to the normal law (Fig. 5). However, we note an asymmetry toward underestimation and residual seem to increase almost linearly with the endogenous variable (no random repartition around 0 for the highest OP). The OP is underestimated by the model for these days featuring concentrations. It may suggest either non-linearity with high loading (as suggested above), or a particular event that is not apportioned by the sources provided in this study.

3.4.3 Intrinsic OP

Values of the intrinsic OP of different sources for both the AA and DTT assays are ranging from zero to $0.18 \pm 0.01 \text{ nmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ for the AA test and from $0.06 \pm 0.02 \text{ nmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ to $0.27 \pm 0.03 \text{ nmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ for the DTT test (Table 2). The various sources do not have the same reactivity toward

9624

S. Weber et al.: Apportionment of OP sources in Chamonix, France

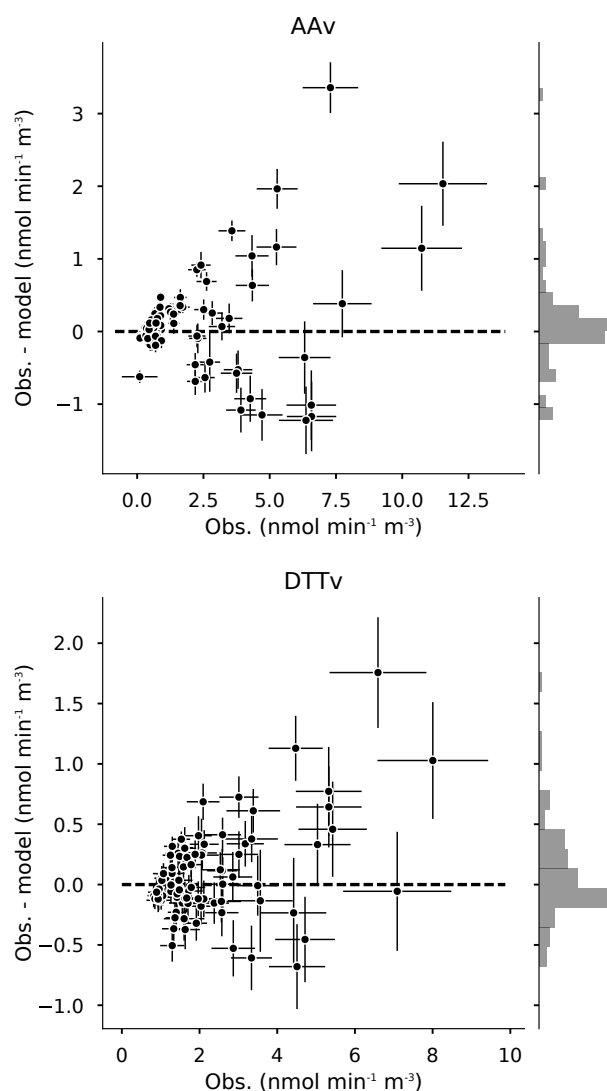


Figure 5. Residual distribution for the regression of the AA and DTT assays (85 samples). The error bars represent the standard deviation of the observation and the model. The histogram on the right is the distribution of the residuals. Units are in OP normalized by volume and expressed in $\text{nmol min}^{-1} \text{m}^{-3}$. Note the different scales for the AA_v and the DTT_v .

the AA and DTT. We also note that the two tests present different intrinsic OP for the same source, and the relative importance of the sources differs from one test to the other. For instance, the vehicular source displays a lower intrinsic OP ($0.15 \text{ nmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$) than the biomass burning ($0.18 \text{ nmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$) for the AA test but a higher intrinsic OP for the DTT test ($0.27 \text{ nmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ for the vehicular and $0.07 \text{ nmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ for the biomass burning). This deconvolution method may be able to account for the chemical specificity of the two OP assays. In addition, the

DTT test seems to be more multi-sources influenced than the AA test.

Nevertheless, we clearly see the importance of the vehicular source, which is associated to a strong intrinsic OP in both the AA and DTT assays. Previous studies (Bates et al., 2015; Fang et al., 2016; Verma et al., 2014) also highlighted the importance of this source to explain the OP AA and DTT. We may explain such high intrinsic OP by the presence of metals in this source – notably copper (Charrier et al., 2015).

In the AA assay, the biomass burning also presents a high redox-activity per μg of PM. This result disagrees with Fang et al. (2016) as they found no activity for this source in the OP AA test. Such difference for the biomass burning source may be explained by the two extraction protocols (in water or in a SLF solution) or by the proximity of the biomass source in Chamonix compared to the longer distance transport in Atlanta, that would change the chemistry of the source profile. However, the biomass burning in the OP DTT test has an intrinsic OP of $0.07 \pm 0.01 \text{ nmol min}^{-1} \text{m}^{-3}$, which is coherent with the previous study of Fang et al. (2016). The presence of oxygenated compounds such as quinones, which are redox-active in the organic matter could explain this high intrinsic OP.

The nitrate-rich source also appears to contribute in the redox-activity in both assays. Although the nitrate itself is not redox-active, it can be present with species that are oxidants. More work is needed in order to understand the evolution of intrinsic OP for the nitrate rich factor, including measurements on series characterized by specific spring events related to agricultural activities, and series close to traffic sites for NO_x emissions.

The primary biogenic source, mainly identified by the presence of polyols, presents a significant intrinsic OP. This result was unexpected. Indeed, Liu et al. (2010) shows that mannitol is a strong anti-oxidant. Our result suggests that some chemical species, present in the primary biogenic source but not measured in this study, may contribute to the OP of the PM from this source. Recently, it was shown that fungal spores exhibit a significant intrinsic OP (Samake et al., 2017), and this may be an hypothesis to be further tested. However, the PMF profile of the primary biogenic source may also be a mixing of different sources in our study (there is BC_{ff} in it for instance). Such mixing may also explain the high intrinsic OP of this source.

Nevertheless, all these results contrast with those from simple univariate correlations between OP and sources. Indeed, the secondary biogenic source that is slightly anti-correlated to both OPs is in fact the second most redox-active source when considering intrinsic OP DTT. On the contrary, the sulfate-rich factor is slightly anti-correlated to the OP AA_v but presents an intrinsic OP AA close to 0. The vehicular factor, which highly correlates with OPs is also the dominant source in terms of intrinsic OPs for both assays. Such results emphasize the real interest in replacing the simple univariate correlation by a more comprehensive statistical

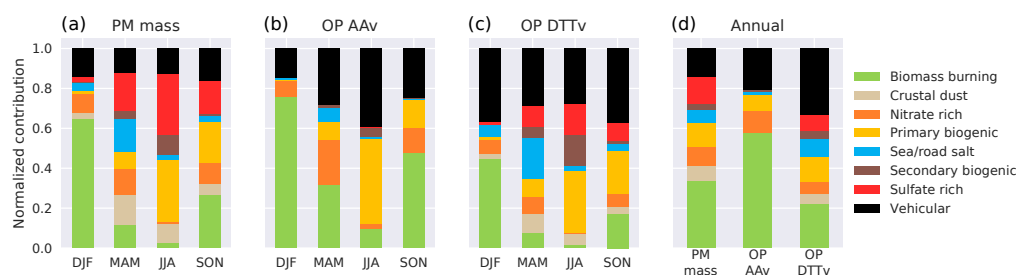


Figure 6. Normalized seasonal contribution of the sources to (a) the PM_{10} total mass, (b) the OP AA_V and (c) the OP DTT_V . DJF is December–January–February, MAM is March–April–May, JJA is June–July–August and SON is September–October–November. Panel (d) shows the annual normalized contributions of each source to the PM, OP AA_V and OP DTT_V .

analysis when considering the contribution of the sources (or species) to the OPs.

3.4.4 Contribution to the OP

The aim of this study was to establish a deconvolution model for the OP. The results obtained with it will be discussed in depth in another study, including other sites. However, here are some preliminary results for the Chamonix station concerning the sources contribution.

Due to the different intrinsic OP of the sources, the source contributions to the OP (intrinsic OP times by the source contribution in $\mu\text{g m}^{-3}$) is different from their contribution to the PM mass. Figure 6 illustrates the normalized contribution of the sources to the mass of the aerosols and the OP measures with AA and DTT. It shows that the vehicular source barely contributes 17 % of the total PM mass during March–April–May (MAM) and June–July–August (JJA) but more than 30 % to the OP DTT_V in the same period, and even reaching around 50 % of the OP AA_V in JJA. Conversely, some sources largely contributing to the PM_{10} mass such as the sulfate-rich source (30 % of the total PM mass in JJA) do not contribute to the OP (2 % to the OP AA_V in the same period). Finally, some sources like the biomass burning contribute to a large extent in both PM mass and OP (on an annual basis: 35 % of the PM mass, 55 % of the OP AA_V and 22 % of the OP DTT_V). We also note that on an annual basis, the contribution of the vehicular source is much larger for both OP assays than for the mass. All these outcomes are key parameters for policy initiatives.

To sum up, with this methodology we observe a redistribution of the relative importance of the sources ranked as ROS contributors. This study, and more generally the OP, gives us a new vision of the atmospheric aerosols and associated ROS burden. We also point out a clear distinction between the different OP tests. Such differences raise new questions on OP assays choices and standardization and require further investigation, especially coupled OP–toxicology–epidemiology studies.

4 Limitations

First of all, when comparing with previous studies we should note that our PM extraction of samples was done in a SLF and not in water. This induces a difference in OP measurement which is not predictable for the complexes occurring between PM and SLF compounds as when PM enters in contact with the epithelial lung fluid (Calas et al., 2017) and then direct comparison may not be fully accurate.

The method used in this study gives very robust results and is promising for practical application. However, since it has some limitations, we hereafter list some possible improvements. First, as previously discussed, the model is strongly constrained by the explanatory variable, which are the PM sources contributions obtained with a PMF analysis. The PMF model has uncertainties of two different natures, inherent to the model: (1) mathematical uncertainties on the sources contributions and (2) frequent mixing profiles, due to colinearity induced, e.g., by meteorology. In our study, we might encounter such mixing for the biogenic sources. An improvement would be to bootstrap the PMF results and use these uncertainties in the OP inversion in order to see its sensitivity.

Even if it has been shown that mainly the $\text{PM}_{2.5}$ part deposits in lung alveoli (Fang et al., 2017), PM_{10} are still a public health concern and under regulation in EU and France. PM_{10} has the advantage of encompassing all parts of PM potentially reaching the lower respiratory tract. However, in doing so, a source of uncertainty probably arises from the mixing, in our measurements systems, of PM populations with different chemical characteristics (i.e., acidity), that can influence the OP (i.e., changing solubility of trace metal, for example). This potential artifact, already existing for $\text{PM}_{2.5}$, may be reinforced with PM_{10} .

Another debatable choice is setting the intrinsic OP to zero for the source with a negative intrinsic OP during the step-wise regression process. Some chemical species may act as anti-oxidants which lead to “negative” intrinsic OP for the associated PM source. Namely, the polyols from the primary biogenic source, that include species like mannitol,

9626

S. Weber et al.: Apportionment of OP sources in Chamonix, France

are known to present strong anti-oxidant capabilities (Liu et al., 2010) and bacteria can halve the OP of copper-rich PM (Samake et al., 2017). Further studies should focus on this topic in order to better understand this potential effect.

Other choices of targets for optimization, and of penalty functions to promote the positivity of the coefficients, are possible. However, we think that our proposals manage to strike a balance between a satisfactory handling of the uncertainties of the problem and ease of application using existing statistical frameworks.

5 Conclusions

Based on one-year PM_{10} sampling at an urban site located in Chamonix (France), associated with chemical speciation and Oxidative Potential (OP) measurements with the DTT and OP AA assays, we successfully established a method to attribute the contribution of the PM sources to the observed OP. The main conclusions of this study are summarized as follows.

1. The different sources present different OP AA and OP DTT per microgram of PM with intrinsic OP differences between sources up to a factor of 20.
2. The biomass burning and vehicular sources seem to be the leading sources of the OP AA_v and OP DTT_v in Chamonix. On an annual basis, they represent together 78 % of the OP AA_v and 54 % of the OP DTT_v apportionment.
3. The two OP assays present different views on the PM sources based on their specific chemical selectivity, as illustrated by the salt source that does not contribute to the OP AA_v but to the OP DTT_v .
4. The relative mass contributions of the sources to the PM_{10} differ from their relative OP AA_v and OP DTT_v contributions. For instance, the vehicular source has a larger contribution to the total OP AA and OP DTT than to the total PM_{10} mass, whereas the sulfate rich source appears to be a minor source of OP AA_v but an important source of PM mass. If OP is a proper metric of health impact of PM on population, the PM mass is not fully appropriate for PM regulations targeting public health.

Finally, even if OP metric is correlated to health outcomes, this study cannot directly attribute toxicity to one source or another. Is sporadic exposure to PM with high OP values or chronic exposure to PM with low OP values sufficient to provoke health damage? As the DTT and AA tests point to different sources as the main ROS-generating source, is one of them more linked to toxicological effects? To answer these questions, more crossover studies involving OP measurements, epidemiology and toxicology are needed.

Data availability. The chemical, OP and PMF datasets are available on request.

The Supplement related to this article is available online at <https://doi.org/10.5194/acp-18-9617-2018-supplement>.

Author contributions. JLJ and GU designed the experiment. AC did the OP measurement while JLB and JLJ conducted the chemical speciation. IJ and GM provided the aethalometer measurements. FC and DS ran the PMF analysis. SW, with the help of AC, developed the OP apportionment model and performed the simulations. SW prepared the manuscript with contributions from all co-authors.

Competing interests. The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgements. This work was funded in part by Primequal (DECOMBIO program in the Arve valley, grant ADEME 1362C0028) and by ANSES (ExPOSURE program, grant 2016-CRD-31). The funding of the PhD for Samuël Weber is provided by the Ecole Normale Supérieure. The Région Auvergne Rhône-Alpes funded the PhD grant for Florie Chevrier. The Université Grenoble Alpes funded the PhD grant of Aude Calas with a Président Award. The funding of the post-doctoral position for Dalia Salameh comes from the SOURCES program (ADEME Grant 1462C0044). This study was also supported by direct funding by IGE and LCME (technician salary), the LEFE CHAT Potentiel oxydant program and the LABEX OSUG@2020 (ANR-10-LABX-56) both for funding analytical instruments. ATMO AuRA conducted all the logistical aspects of the sample collection in the field.

The authors would like to thank Lisa Fluchaire, Jean-Charles Francony, Coralie Conniès, Vincent Lucaire, and Fanny Masson for their dedicated work for the samples analyses, together with many people from Atmo AuRA for collection of samples in the field. Many thanks also to Jesus Carrete Montaña for improving the ideas in this work.

Edited by: Athanasios Nenes

Reviewed by: two anonymous referees

References

- Abrams, J. Y., Weber, R. J., Klein, M., Samat, S. E., Chang, H. H., Strickland, M. J., Verma, V., Fang, T., Bates, J. T., Mulholland, J. A., Russell, A. G., and Tolbert, P. E.: Associations between Ambient Fine Particulate Oxidative Potential and Cardiorespiratory Emergency Department Visits, *Environ. Health Persp.*, 125, <https://doi.org/10.1289/EHP1545>, 2017.
- ANSES ExPOSURE: Etude multi-sites des variations du Potentiel Oxydant des PM atmosphériques en France, en liaison avec leur chimie et leurs sources, Tech. rep.,

S. Weber et al.: Apportionment of OP sources in Chamonix, France

9627

- ANSES, <http://www.ige-grenoble.fr/recherche/equipes/chimie-atmospherique-chianti/projets/article/exposure?lang=en>, 2017.
- Aymoz, G., Jaffrezo, J.-L., Jacob, V., Colomb, A., and George, Ch.: Evolution of organic and inorganic components of aerosol during a Saharan dust episode observed in the French Alps, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2499–2512, <https://doi.org/10.5194/acp-4-2499-2004>, 2004.
- Ayres, J. G., Borm, P., Cassee, F. R., Castranova, V., Donaldson, K., Ghio, A., Harrison, R. M., Hider, R., Kelly, F., Kooter, I. M., Marano, F., Maynard, R. L., Mudway, I., Nel, A., Sioutas, C., Smith, S., Baeza-Squiban, A., Cho, A., Duggan, S., and Froines, J.: Evaluating the Toxicity of Airborne Particulate Matter and Nanoparticles by Measuring Oxidative Stress Potential – A Workshop Report and Consensus Statement, *Inhalation Toxicology*, 20, 75–99, <https://doi.org/10.1080/08958370701665517>, 2008.
- Bates, J. T., Weber, R. J., Abrams, J., Verma, V., Fang, T., Klein, M., Strickland, M. J., Sarnat, S. E., Chang, H. H., Mulholland, J. A., Tolbert, P. E., and Russell, A. G.: Reactive oxygen species generation linked to sources of atmospheric particulate matter and cardiorespiratory effects, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 13605–13612, <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02967>, 2015.
- Belis, C., Karagulian, F., Larsen, B., and Hopke, P.: Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe, *Atmos. Environ.*, 69, 94–108, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.009>, 2013.
- Belis, C. A., Favez, O., Harrison, R. M., Larsen, B. R., Amato, F., El Haddad, I., Hopke, P. K., Nava, S., Paatero, P., Prévôt, A., Quass, U., Vecchi, R., and Viana, M.: European Commission, Joint Research Centre, and Institute for Environment and Sustainability: European guide on air pollution source apportionment with receptor models, Publications Office, Luxembourg, <https://doi.org/10.2788/9307>, oCLC: 875979269, 2014.
- Calas, A., Uzu, G., Martins, J. M. F., Voisin, D., Spadini, L., Lacroix, T., and Jaffrezo, J.-L.: The importance of simulated lung fluid (SLF) extractions for a more relevant evaluation of the oxidative potential of particulate matter, *Sci. Rep.-UK*, 7, 11617, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11979-3>, 2017.
- Calas, A., Uzu, G., Martins, J. M. F., Houdier, S., Thomas, F., Molton, F., Lacroix, T., Charron, A., Jacob, V., Besombes, J.-L., Chevrier, F., Brulfert, G., Dunster, C., Oliete, A., Kelly, F. J., and Jaffrezo, J.-L.: Comparison between five acellular oxidative potential measurement assays performed on a yearly series of PM10 samples from the city of Chamonix (France), with detailed chemistry, in preparation for ACPD, 2018.
- Cavalli, F., Alastuey, A., Areskou, H., Ceburnis, D., Čech, J., Genberg, J., Harrison, R., Jaffrezo, J., Kiss, G., Laj, P., Mihalopoulos, N., Perez, N., Quincey, P., Schwarz, J., Sellegri, K., Spindler, G., Swietlicki, E., Theodosi, C., Yttri, K., Aas, W., and Putaud, J.: A European aerosol phenomenology -4: Harmonized concentrations of carbonaceous aerosol at 10 regional background sites across Europe, *Atmos. Environ.*, 144, 133–145, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.07.050>, 2016.
- Charrier, J. G. and Anastasio, C.: On dithiothreitol (DTT) as a measure of oxidative potential for ambient particles: evidence for the importance of soluble transition metals, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 9321–9333, <https://doi.org/10.5194/acp-12-9321-2012>, 2012.
- Charrier, J. G., Richards-Henderson, N. K., Bein, K. J., McFall, A. S., Wexler, A. S., and Anastasio, C.: Oxidant production from source-oriented particulate matter – Part 1: Oxidative potential using the dithiothreitol (DTT) assay, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 2327–2340, <https://doi.org/10.5194/acp-15-2327-2015>, 2015.
- Chevrier, F.: Chauffage au bois et qualité de l’air en Vallée de l’Arve : définition d’un système de surveillance et impact d’une politique de rénovation du parc des appareils anciens, Ph.D. thesis, Université Grenoble Alpes, Grenoble, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01527559> (last access: 28 June 2018), 2016.
- Chevrier, F., Ježek, I., Brulfert, G., Močnik, G., Marchand, N., Jaffrezo, J.-L., and Besombes, J.-L.: DECOMBIO-Contribution de la combustion de la biomasse aux PM10 en vallée de l’Arve: mise en place et qualification d’un dispositif de suivi, 2268–3798, <http://odel.irevues.inist.fr/pollution-atmospherique/index.php?id=5952>, 2016.
- Cohen, A. J., Brauer, M., Burnett, R., Anderson, H. R., Frostad, J., Estep, K., Balakrishnan, K., Brunekreef, B., Dandona, L., and Dandona, R.: Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution: an analysis of data from the Global Burden of Diseases Study 2015, *The Lancet*, 389, 1907–1918, 2017.
- Crobeddu, B., Aragao-Santiago, L., Bui, L.-C., Boland, S., and Baeza Squiban, A.: Oxidative potential of particulate matter 2.5 as predictive indicator of cellular stress, *Environ. Pollut.*, 230, 125–133, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.051>, 2017.
- Drinovec, L., Mocnik, G., Zotter, P., Prévôt, A. S. H., Ruckstuhl, C., Coz, E., Rupakheti, M., Sciare, J., Müller, T., Wiedensohler, A., and Hansen, A. D. A.: The “dual-spot” Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 1965–1979, <https://doi.org/10.5194/amt-8-1965-2015>, 2015.
- Fang, T., Guo, H., Verma, V., Peltier, R. E., and Weber, R. J.: PM_{2.5} water-soluble elements in the southeastern United States: automated analytical method development, spatiotemporal distributions, source apportionment, and implications for health studies, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 11667–11682, <https://doi.org/10.5194/acp-15-11667-2015>, 2015.
- Fang, T., Verma, V., Bates, J. T., Abrams, J., Klein, M., Strickland, M. J., Sarnat, S. E., Chang, H. H., Mulholland, J. A., Tolbert, P. E., Russell, A. G., and Weber, R. J.: Oxidative potential of ambient water-soluble PM_{2.5} in the southeastern United States: contrasts in sources and health associations between ascorbic acid (AA) and dithiothreitol (DTT) assays, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 3865–3879, <https://doi.org/10.5194/acp-16-3865-2016>, 2016.
- Fang, T., Guo, H., Zeng, L., Verma, V., Nenes, A., and Weber, R. J.: Highly Acidic Ambient Particles, Soluble Metals, and Oxidative Potential: A Link between Sulfate and Aerosol Toxicity, *Environ. Sci. Technol.*, 51, 2611–2620, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06151>, 2017.
- Gehling, W. and Dellinger, B.: Environmentally Persistent Free Radicals and Their Lifetimes in PM_{2.5}, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 8172–8178, <https://doi.org/10.1021/es401767m>, 2013.
- Gianini, M., Piot, C., Herich, H., Besombes, J.-L., Jaffrezo, J.-L., and Hueglin, C.: Source apportionment of PM10, organic carbon and elemental carbon at Swiss sites: An intercomparison of different approaches, *Sci. Total Environ.*, 454–455, 99–108, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.043>, 2013.

- Golly, B.: Étude des sources et de la dynamique atmosphérique de polluants organiques particulaires en vallées alpines: apport de nouveaux traceurs organiques aux modèles récepteurs, Ph.D. thesis, Grenoble, <http://www.theses.fr/2014GRENA019>, 2014.
- Golly, B., Brulfert, G., Berlioux, G., Jaffrezo, J.-L., and Besombes, J.-L.: Large chemical characterisation of PM₁₀ emitted from graphite material production: Application in source apportionment, *Sci. Total Environ.*, 538, 634–643, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.115>, 2015.
- Jaffrezo, J.-L., Aymoz, G., and Cozic, J.: Size distribution of EC and OC in the aerosol of Alpine valleys during summer and winter, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2915–2925, <https://doi.org/10.5194/acp-5-2915-2005>, 2005.
- Janssen, N. A. H., Strak, M., Yang, A., Hellack, B., Kelly, F. J., Kuhlbusch, T. A. J., Harrison, R. M., Brunekreef, B., Cassee, F. R., Steenhof, M., and Hoek, G.: Associations between three specific a-cellular measures of the oxidative potential of particulate matter and markers of acute airway and nasal inflammation in healthy volunteers, *Occup. Environ. Med.*, 72, 49–56, <https://doi.org/10.1136/oemed-2014-102303>, 2015.
- Kelly, F. J. and Fussell, J. C.: Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter, *Atmos. Environ.*, 60, 504–526, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.039>, 2012.
- Kelly, F. J. and Mudway, I. S.: Protein oxidation at the air-lung interface, *Amino Acids*, 25, 375–396, <https://doi.org/10.1007/s00726-003-0024-x>, 2003.
- Liu, J.-H., Chen, M.-M., Huang, J.-W., Wann, H., Ho, L.-K., Pan, W. H., Chen, Y.-C., Liu, C.-M., Yeh, M.-Y., Tsai, S.-K., Young, M. S., Ho, L.-T., Kuo, C.-D., Chuang, H.-Y., Chao, F.-P., and Chao, H.-M.: Therapeutic Effects and Mechanisms of Action of Mannitol During H₂O₂-Induced Oxidative Stress in Human Retinal Pigment Epithelium Cells, *J. Ocul. Pharmacol. Th.*, 26, 249–257, <https://doi.org/10.1089/jop.2009.0127>, 2010.
- Ntziachristos, L., Froines, J. R., Cho, A. K., and Sioutas, C.: Relationship between redox activity and chemical speciation of size-fractionated particulate matter, *Part. Fibre Toxicol.*, 4, 5, <https://doi.org/10.1186/1743-8977-4-5>, 2007.
- Petit, J.-E., Favez, O., Sciare, J., Crenn, V., Sarda-Estève, R., Bonnaire, N., Močnik, G., Dupont, J.-C., Haefelin, M., and Leoz-Garziandia, E.: Two years of near real-time chemical composition of submicron aerosols in the region of Paris using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) and a multi-wavelength Aethalometer, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 2985–3005, <https://doi.org/10.5194/acp-15-2985-2015>, 2015.
- Pope III, C. A.: Air pollution and health-good news and bad, *New Engl. J. Med.*, 351, 1132–1133, 2004.
- Pope III, C. A. and Dockery, D. W.: Epidemiology of Particle Effects, in: *Air Pollution and Health*, 673–705, Academic Press, <https://doi.org/10.1016/B978-012352335-8/50106-X>, 1999.
- Salameh, D.: Impacts atmosphériques des activités portuaires et industrielles sur les particules fines (PM_{2.5}) à Marseille, Ph.D. thesis, Aix-Marseille, 2015.
- Samake, A., Uzu, G., Martins, J. M. F., Calas, A., Vince, E., Parat, S., and Jaffrezo, J. L.: The unexpected role of bioaerosols in the Oxidative Potential of PM, *Sci. Rep.-UK*, 7, 10978, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11178-0>, 2017.
- Sandradewi, J., Prévôt, A. S. H., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M. R., Lanz, V. A., Weingartner, E., and Baltensperger, U.: Using Aerosol Light Absorption Measurements for the Quantitative Determination of Wood Burning and Traffic Emission Contributions to Particulate Matter, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 3316–3323, <https://doi.org/10.1021/es702253m>, 2008.
- Sauvain, J., Sanchez-Sandoval Hohl, M., and Riediker, M.: Differentiated Chemical Reactivity of Nanoparticles toward DTT, in: *C105, NANOMATERIALS: LITTLE PARTICLES, BIG IMPACT*, p. A5258, Am. Thoracic. Soc., http://www.atsjournals.org/doi/pdf/10.1164/ajrccm-conference.2009.179.1_MeetingAbstracts.A5258, 2009.
- Sauvain, J.-J., Rossi, M. J., and Riediker, M.: Comparison of three acellular tests for assessing the oxidation potential of nanomaterials, *Aerosol Sci. Tech.*, 47, 218–227, <https://doi.org/10.1080/02786826.2012.742951>, 2013.
- Seabold, S. and Perktold, J.: Statsmodels: Econometric and statistical modeling with python, in: *Proceedings of the 9th Python in Science Conference*, vol. 57, p. 61, https://www.researchgate.net/profile/Josef_Perktold/publication/264891066_Statsmodels_Econometric_and_Statistical_Modeling_with_Python/links/5667ca9308ae34c89a0261a8/Statsmodels-Econometric-and-Statistical-Modeling-with-Python.pdf, 2010.
- Shirmohammadi, F., Hasheminassab, S., Saffari, A., Schauer, J. J., Delfino, R. J., and Sioutas, C.: Fine and ultrafine particulate organic carbon in the Los Angeles basin: Trends in sources and composition, *Sci. Total Environ.*, 541, 1083–1096, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.133>, 2016.
- Srivastava, D., Tomaz, S., Favez, O., Lanzafame, G. M., Golly, B., Besombes, J.-L., Alleman, L. Y., Jaffrezo, J.-L., Jacob, V., Perraudin, E., Villenave, E., and Albinet, A.: Speciation of organic fraction does matter for source apportionment. Part 1: A one-year campaign in Grenoble (France), *Sci. Total Environ.*, 624, 1598–1611, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.135>, 2018.
- US EPA: Positive Matrix Factorization Model for environmental data analyses, <https://www.epa.gov/air-research/positive-matrix-factorization-model-environmental-data-analyses> (last access: 28 June 2018), 2017.
- Verma, V., Fang, T., Guo, H., King, L., Bates, J. T., Peltier, R. E., Edgerton, E., Russell, A. G., and Weber, R. J.: Reactive oxygen species associated with water-soluble PM_{2.5} in the southeastern United States: spatiotemporal trends and source apportionment, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 12915–12930, <https://doi.org/10.5194/acp-14-12915-2014>, 2014.
- Verma, V., Fang, T., Xu, L., Peltier, R. E., Russell, A. G., Ng, N. L., and Weber, R. J.: Organic Aerosols Associated with the Generation of Reactive Oxygen Species (ROS) by Water-Soluble PM_{2.5}, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 4646–4656, <https://doi.org/10.1021/es505577w>, 2015.
- Waked, A., Favez, O., Alleman, L. Y., Piot, C., Petit, J.-E., Delaunay, T., Verlinden, E., Golly, B., Besombes, J.-L., Jaffrezo, J.-L., and Leoz-Garziandia, E.: Source apportionment of PM₁₀ in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 3325–3346, <https://doi.org/10.5194/acp-14-3325-2014>, 2014.
- World Health Organization: Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease, *Tech. rep.*, World Health Organization, <http://www.who.int/iris/handle/10665/250141> (last access: 29 June 2018), 2016.

**S. Weber et al.: Apportionment of OP sources in Chamonix, France****9629**

Yang, A., Jedynska, A., Hellack, B., Kooter, I., Hoek, G., Brunekreef, B., Kuhlbusch, T. A., Cassee, F. R., and Janssen, N. A.: Measurement of the oxidative potential of PM_{2.5} and its constituents: The effect of extraction solvent and filter type, *Atmos. Environ.*, 83, 35–42, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.049>, 2014.

Zanatta, M., Gysel, M., Bukowiecki, N., Müller, T., Weingartner, E., Areskoug, H., Fiebig, M., Yttri, K., Mihalopoulos, N., Kouvarakis, G., Beddows, D., Harrison, R., Cavalli, F., Putaud, J., Spindler, G., Wiedensohler, A., Alastuey, A., Pandolfi, M., Sellegri, K., Swietlicki, E., Jaffrezo, J., Baltensperger, U., and Laj, P.: A European aerosol phenomenology-5: Climatology of black carbon optical properties at 9 regional background sites across Europe, *Atmos. Environ.*, 145, 346–364, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.09.035>, 2016.



3.3 Conclusion

Cette section démontre tout d'abord qu'il est possible de déterminer les sources du potentiel oxydant des particules atmosphériques grâce à une étude couplée avec une PMF avancée utilisant différents traceurs organiques. Les résultats consistent en huit facteurs distincts et une régression linéaire multiple prenant en compte la mesure du PO à iso-masse utilisant des conditions de bioaccessibilité proches du milieu pulmonaire et ses incertitudes, avec une très bonne performance statistique.

Cette méthode permet de différencier très nettement les sources de PM contribuant aux PO et apporte une vue nouvelle de l'aérosol en redistribuant l'importance de la contribution des sources par rapport à une "vision massique". En accord avec les résultats des trois études précédentes faites aux États-Unis (VERMA et al. 2014; BATES et al. 2015; FANG et al. 2016), la combustion de biomasse domestique et le transport routier représentent les deux sources principales de PO_V^{AA} et PO_V^{DTT} .

L'utilisation de deux tests de PO nous permet aussi d'affirmer que ces deux tests ne portent pas en eux exactement les mêmes informations géochimiques. En effet, les sources de PM les expliquant ne sont pas les mêmes – bien que la même tendance générale soit observée pour les sources majeures. En l'absence d'études approfondies quant aux liens toxicologie-PO ou épidémiologie-PO qui permettraient de déterminer le test ou la combinaison de tests avec la meilleure capacité prédictive des effets sur la santé, le maintien de séries de mesures incluant différents tests de PO est donc recommandé.

Aussi, certaines corrélations observées, aussi bien avec des espèces chimiques que des facteurs PMF, s'avèrent comme attendu trompeuses. Le facteur nitrate-rich était corrélé au PO_V^{AA} alors qu'il présente en réalité un PO intrinsèque (calculé) quasi-nul. Inversement, le facteur secondaire biogénique, tracé par le MSA, est négativement corrélé aux deux OP_V alors qu'il présente le 2^e PO^{DTT} intrinsèque le plus élevé. Il est donc nécessaire d'utiliser des méthodes statistiques plus avancées que la régression uni-variée lorsque l'on cherche à estimer les sources de PO, afin de s'affranchir des tendances saisonnières et des covariations entre espèces.

Cette méthode semble donc appropriée comme outil de déconvolution des sources de PO, et le prochain chapitre traitera de son application à un large panel d'environnements afin d'établir à la manière du chapitre précédent, une phénoménologie non pas des sources de la masse PM_{10} , mais des sources de potentiels oxydants de particules atmosphériques.

4 Pertinence géochimique à grande échelle des sources de PO

4.1 Introduction

La méthode de déconvolution des sources de PO établie dans la section précédente permet donc d'estimer efficacement les PO intrinsèques des différentes sources de PM déterminées par PMF, avec de meilleures performances statistiques que les études similaires dans la littérature. Cela tient probablement au fait de la meilleure prise en compte des différentes sources de PM grâce à une PMF plus détaillée que celles des études antérieures et à une méthodologie non perturbée par l'ajout des PO dans le système d'équation de la PMF.

L'étape suivante est donc naturellement la possibilité ou non de la généralisation de ce résultat. Est-il possible d'estimer correctement un PO intrinsèque pour chacune des sources de PM estimées par PMF, indépendamment du lieu de prélèvement ? Si oui, est-ce que chaque source de PM présente un PO intrinsèque similaire de site en site, et avec quelle variabilité ?

Pour répondre à ces questions, un ensemble de quatorze sites de prélèvement a minima annuel, couvrant les années 2013 à 2018 et différents types d'environnements (urbain, trafic, industriel et vallée alpine), a été sélectionné pour estimer de manière standardisée leurs sources de PM grâce à la méthodologie développée dans le cadre du programme SOURCES présentée section 6.2 du chapitre III (WEBER et al. 2019b). En effet, la PMF présentée précédemment sur le site de Chamonix n'est pas facilement généralisable, car les espèces chimiques utilisées ne sont pas disponibles pour un grand nombre de sites (hopanes, methoxyphénol et mesure de l'aethalomètre notamment).

Ainsi, les prélèvements intégrés aux sites du programme SOURCES pour lesquels suffisamment de filtres étaient disponibles ont été analysés en PO^{AA} et PO^{DTT} . Afin d'enrichir et améliorer la représentativité spatiale de l'étude, j'ai également pris en compte de nouvelles études PMF, similaires à la méthodologie SOURCES, faites spécifiquement dans le cadre de cette nouvelle étude, pour les sites de Passy, Marnaz, GRE-fr (2017), GRE-cb, et Vif. Aussi, le site de Rouen présentant un résultat PMF indiquant de potentiels mélanges de facteurs a été écarté de cette nouvelle étude (WEBER et al. 2019a).

C'est donc plus de 1700 filtres répartis sur quatorze sites de prélèvements et quinze séries annuelles complètes (voir tableau 1 de l'article suivant), tous analysées suivant un protocole standard et traités statistiquement par des PMF harmonisées, qui sont utilisés pour la généralisation de cette méthode de déconvolution des sources de PO.

Note

Devant la quantité de résultats à présenter (résultats PMF, similitude géochimique des facteurs entre sites, séries temporelles des PO, performance statistiques, contributions saisonnières des sources aux PO, etc.), le choix a été fait de rendre disponible l'ensemble des données et de faciliter leur visualisation à travers le site <http://getopstandop.u-ga.fr>. Les résultats agrégés sont présentés dans l'article suivant, mais le détail de chacun des sites et facteur PMF peut être retrouvé sur le site.



4.2 Synthèse à grande échelle : sources du potentiel oxydant en France

Note

Article actuellement en préparation pour *Atmospheric Chemistry and Physics* :

Samuël Weber, Gaëlle Uzu, Aude Calas, Dalia Salameh, Florie Chevrier, Julie Allard, Jean-Luc Besombes, Alexandre Albinet, Olivier Favez, (Les représentants des différentes AASQA), et Jean-Luc Jaffrezo. in prep. *Source apportionment of the oxidative potential of aerosols at 15 French sites for yearly time series of observation.*

Ce projet de papier n'a pas encore été revu par les différents co-auteurs en date du 20 août 2020 et la liste définitive des co-auteurs n'est pas encore finalisée.



Source apportionment of the oxidative potential of aerosols at 15 French sites for yearly time series of observation

Samuël Weber¹, Gaëlle Uzu¹, Aude Calas¹, Dalia Salameh¹, Florie Chevrier¹, Julie Allard¹, Jean-Luc Besombes², Alexandre Albinet³, Olivier Favez³, les AASQA^{4,5,6,7,8}, and Jean-Luc Jaffrezo¹

¹Univ. Grenoble Alpes, CNRS, IRD, IGE (UMR 5001), 38000 Grenoble, France

²Univ. Savoie Mont Blanc, LCME, 73000 Chambéry, France

³INERIS, Parc Technologique Alata, BP 2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France

⁴Atmo AuRA, 69500 Bron, France

⁵Atmo Sud, 13294 Marseille, France

⁶Atmo Hauts de France, 59044 Lille, France

⁷Atmo Nouvelle Aquitaine, 33692 Merignac, France

⁸Atmo Grand Est, 57070 Metz, France

Correspondence: NAME (EMAIL)

Abstract.

The reactive oxygen species (ROS) carried or induced by particulate matter (PM) are suspected to induce oxidative stress in vivo, leading to health impacts in Human populations. The oxidative potential (OP) of PM, displaying the ability of PM to oxidize the lung environment is gaining a strong interest to examine health risks associated to PM exposure. In this study, OP was measured by two different acellular assays (dithiothreitol, DTT and ascorbic acid, AA) on samples from yearly time series of filters collected in 15 different sites in France between 2013 and 2016, including urban, traffic and valley typologies. The same filters were characterized with an advanced chemical speciation allowing source-apportionment of PM₁₀ using positive matrix factorization PMF method for each series, for a total above 1700 samples. This study provides therefore a nationwide synthesis on the source-apportionment of OP using coupled PMF and multiple linear regression model. The road traffic, biomass burning, dust, MSA-rich, and primary biogenic sources have distinct positive redox-activity towards the OP^{DTT} assay. The OP^{AA} assay only presents significant activity for the biomass burning and road traffic sources. The daily median source contribution to the total OP^{DTT} highlights the dominant influence of the road traffic source. Both the biomass burning and the road traffic sources contribute evenly to the observed OP^{AA}. Would the OP being a good proxy of Human health impact, it appears that domes-

tic biomass burning and road traffic are the two main sources to target in order to decrease significantly the OP over the French territory and to lower the health risks from PM exposure.

Copyright statement. TEXT

1 Introduction

Air quality has become a major public health issue, being the fourth global cause of mortality with 7 million premature deaths worldwide per year due to both indoor and outdoor exposure (World Health Organization, 2016). Driving 90 % of this health impact (Lelieveld et al., 2015), particulate matter (PM) is one of the key pollutants in the air linked to health outcomes, although the exact mechanism leading to toxicity is not yet fully understood (Barraza-Villarreal et al., 2008; Beck-Speier et al., 2012; Brauer et al., 2012; Goix et al., 2014; Goldberg, 2011; Saleh et al., 2019). Many urbanized areas, mainly located in low- or middle-incomes countries, are exposed to PM concentration far higher than the recommendation guideline of the WHO.

Although PM are now monitored in many countries and large efforts are observed to document ambient concentrations, the underlying processes leading to the observed con-

2

centrations in the atmosphere, and particularly the understanding of emissions sources, are still an active field of research (Diémoz et al., 2019; El Haddad et al., 2011; Golly et al., 2019; Hodshire et al., 2019; Jaffrezo et al., 2005b; Jiang et al., 2019; Marconi et al., 2014; Moreno et al., 2010; Piot et al., 2012; Salameh et al., 2015; Samaké et al., 2019; Waked et al., 2014). In recent years, strong focus has been put worldwide on source-apportionment methods in order to better understand the processes leading to the airborne concentrations and the accumulation of PM in the atmosphere. This includes direct modeling approaches such as Chemistry Transport Model using tagged species (Brandt et al., 2013; Kranenburg et al., 2013; Mircea et al., 2020; Wagstrom et al., 2008; Wang et al., 2009) or field studies coupled with receptor models (RM) (Belis et al., 2020; Pernigotti et al., 2016; Simon et al., 2010), notably Positive Matrix Factorization (PMF). PMF can be based either on AMS time resolve spectrum (Bozzetti et al., 2017; Petit et al., 2014, 2015) or on filter analysis (Amato et al., 2016; Bressi et al., 2014; Fang et al., 2015; Jain et al., 2018, 2020; Liu et al., 2016; Petit et al., 2019; Salameh et al., 2018; Srivastava et al., 2018; Waked et al., 2014) or a mix of these different measurement techniques (Costabile et al., 2017; Vlachou et al., 2018, 2019). Score of results indicate that PM originate from a wide variety of sources, not only from natural (volcano, sea spray, soil dust, vegetation, bacteria, pollen...) or anthropogenic (road traffic, residential heating, industry...) sources, but also is formed as secondary product and condensed from the gaseous phase (ammonium-nitrate and -sulfate...). As a result, the chemistry, size distribution or reactivity of PM widely vary from location to location and season to season, which induces large changes in the health impacts depending on all of these parameters (Kelly and Fussell, 2012).

Faced with this diversity, it is understandable that epidemiological studies have difficulty in finding clear links between the atmospheric mass concentration of PM and the associated short-term health impacts. Indeed, the mass of PM may not be the relevant metric when dealing with health impacts of airborne particles since major properties (chemistry, shape, size distribution, solubility, speciation) driving PM toxicity are not taken into account within the mass. It is now believed that the measurement of the reactive oxygen species (ROS) should be more closely linked to the potential adverse health effects of atmospheric PM, since oxidative stress is a key factor in the inflammatory response of the organism, leading for instance to respiratory diseases or when exposed for a long period of time, cardiovascular diseases or even cancer (Lelieveld et al., 2015; Li et al., 2003). Therefore, the oxidizing potential (OP) of PM being an indirect measure of the ability of the particles to induce ROS in a biological medium (Ayres et al., 2008; Cho et al., 2005; Li et al., 2009; Sauvain et al., 2008) has been proposed as a potential proxy of the health impacts of atmospheric exposure. Indeed, some recent studies already established associations between OP and different possible health outcomes (Costabile et al.,

S. Weber et al.: Source apportionment of OP in France

2019; Karavalakis et al., 2017; Steenhof et al., 2011; Strak et al., 2017a; Tuet et al., 2017; Weichenthal et al., 2016b, a)

The demonstration of the OP to be a good proxy of health impact is still needed. At this point, there is also no clear consensus toward a standardized method to measure the OP of PM, and many assays and protocols co-exist (DTT, GSH, AA, ESR, °OH or H₂O₂, among others), with samples extracted with different methods (water, simulated lung fluid (SLF), etc.) and not always with a constant mass of PM. However, the dithiothreitol (DTT) and ascorbic-acid (AA) assay are widely used in associations with health endpoints (Abrams et al., 2017; Atkinson et al., 2016; Bates et al., 2015; Canova et al., 2014; Fang et al., 2016; Janssen et al., 2015; Strak et al., 2017b; Weichenthal et al., 2016a; Yang et al., 2016; Zhang et al., 2016) even if the exact methodologies differ from one study to the other. The same is true for the seasonality of OP based on these two assays (Bates et al., 2015; Calas et al., 2019; Cesari et al., 2019; Fang et al., 2016; Ma et al., 2018; Paraskevopoulou et al., 2019; Perrone et al., 2016; Pietrogrande et al., 2018; Verma et al., 2014, 2015a; Weber et al., 2018; Borlaza et al., 2018; Zhou et al., 2019). Finally, several studies have already shown that different sources of PM have different reactivity to OP tests (Verma et al., 2014; Bates et al., 2015; Cesari et al., 2019; Fang et al., 2016; Paraskevopoulou et al., 2019; Weber et al., 2018; Cesari et al., 2019; Zhou et al., 2019). In particular, sources with high concentrations of transition metals, such as road traffic, appear to have a higher intrinsic oxidizing potential than other sources of PM., even if the exact methodologies differ from one study to the other. However, the studies in question are still rare and do not always take into account complete seasonal cycles and therefore may not encompass the variety of sources for a given site omitting some important sources. Also, spatial variability at the country-scale is currently unknown and requires homogeneous sampling and analysis methodologies for all filters and time-series.

Thus, it is now necessary to know if this new parameter of PM (oxidizing potential) complements the usual metric (mass concentration per cubic meter).

In order to address these questions, we gathered in this study an extensive database of about 1 700 samples from 15 yearly time-series of observations over continental France, collected during many research programs conducted between 2013 and 2018. On each of these samples, we concurrently measured the OP with the DTT and AA assays, together with an extensive chemical characterization allowing PM source apportionment using a harmonized PMF (Positive Matrix Factorization) approach (Weber et al., 2019). Then, we apportioned the OP measured by the DTT and AA assay to the emission sources using a multilinear regression approach, following Weber et al. (2018). In this way, we can estimate the oxidizing capacity of each microgram of PM from the different identified emission sources but also the relative con-

S. Weber et al.: Source apportionment of OP in France

3

tribution of the different sources to the OP^{DTT} and OP^{AA} on seasonal and daily basis.

2 Material and method

2.1 Sites description

The selected sites had to fulfill three conditions: 1) a yearly sampling period, 2) the required chemical analysis to perform a standardized PMF study and 3) enough filter surface left to assess the OP measurements. A total of 14 sites were included in this study (one being sampled 2 times at 5 years interval) taken from different research programs. The chosen sites reflect the diversity of typology we could encounter in the western Europe: urban (NGT, TAL, AIX, MRS-5av), urban traffic (NIC), urban alpine valley (GRE-cb, GRE-fr, VIF, CHAM, MNZ, PAS), industrial (PdB) and traffic (RBX & STG-ce) and are details in Table 1 and cover different area of France (Figure 1).

All these sites are monitored by the local air quality agencies (Atmo Sud, Atmo AURA, Atmo Aquitaine and Atmo HdF). We note, however, the absence of remote or rural sites in our current dataset.

2.2 Sample analysis

2.2.1 Chemical speciation

The PM_{10} concentration was measured at each site by means of an automatic analyzer, according to EN 16450:2017 (CEN, 2017a), and daily (24 hours) filter samples were collected every third day by employees of the corresponding regional air quality monitoring network. Samplings were achieved on pre-heated quartz fiber filters using high-volume sampler (DA80, Digitel), following EN 12341:2014 procedures (CEN, 2014). Off-line chemical analysis performed on these filters are fully described in the respective papers. Briefly, the elemental and organic carbon fractions (EC and OC) were measured via thermo-optical analysis (Sunset Lab. Analyzer (Birch and Cary, 1996)) using the EUSAAR-2 protocol (Cavalli et al., 2010; CEN, 2017b). Major water-soluble inorganic contents (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+}) and methanesulfonic acid (MSA) were determined using ion chromatography (CEN, 2017c; Jaffrezou et al., 2005a). Many metals or trace elements (e.g., Al, Ca, Fe, K, As, Ba, Cd, Co, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, V, and Zn) were measured by ICP-AES or ICP-MS (Alleman et al., 2010; Mbengue et al., 2014; CEN, 2005). Finally, various anhydrosugars (including levoglucosan, mannosan, arabitol, sorbitol, and mannitol) were analyzed using High Performance Liquid Chromatography followed by pulsed amperometric detection (HPLC-PAD) (Waked et al., 2014).

2.2.2 OP assays

The same methodology was applied for all the OP measurements of the collected filters (Calas et al., 2017, 2018, 2019). Shortly, we performed the extraction of PM into a simulated lung fluid (SLF) to simulate the bio-accessibility of PM and to closely simulate exposure conditions. In order to take into account the non-linearity of the OP with the mass and to have comparable results between them, the extraction takes place at iso-mass (10 $\mu g/ml$ or 25 $\mu g/ml$ of PM, depending on the site), by adjusting the area of filter extracted. The filter extraction method includes both water soluble and insoluble species. After the SLF extraction, particles removed from filter are not filtrated, the whole extract is injected in the multi-wall plate. Samples were processed using the AA and DTT assays. DTT depletion when in contact with PM extracts was determined by dosing the remaining amount of DTT with DTNB (dithionitrobenzoic acid) at different reaction times (0, 15 and 30 minutes) and absorbency was measured at 412 nm using a plate spectrophotometer (Tecan, M200 Infinite). The AA assay is a simplified version of the synthetic respiratory tract lining fluid (RTFL) assay (Kelly and Mudway, 2003), where only AA is used. AA depletion is read continuously for 30 minutes by absorbency at 265 nm (TECAN, M1000 Infinite). The maximum depletion rate of AA is determined by linear regression of the linear section data. For both assays, the 96-wells plate is auto shaken for 3 seconds before each measurement and kept at 37 °C. Three filter blanks (laboratory blanks) and three positive controls (1,4 Naphthoquinone, 24,7 $\mu mol/l$) are included in every plate (OP^{AA} and OP^{DTT}) of the protocol. The average values of these blanks are then subtracted from the sample measurement of this plate. Detection limit (DL) value is defined as three times of the standard deviation of laboratory blanks measurements (blank filters in Gamble+DPPC solution).

The samples were stored from 1 to 4 years before they were analyzed for the DECOMBIO and SOURCES sites. The MobilAir samples were analyzed in the months following their collection. As mentioned in Verma et al. (2015b), the OP activity may be impacted by such storage time. However, in a previous program (ANSES ExPOSURE, 2017), still ongoing, we have been measuring the same filter over time. Over one year (about one measurement per month), OP results for DTT and AA assays display respectively a coefficient of variation of 18 and 12 %. Hereafter, the OP^{DTT} and OP^{AA} normalized by air volume are noted OP_V^{DTT} and OP_V^{AA} , respectively, with unit $nmol/min/m^3$.

2.3 Source apportionment

The source apportionment of the OP can be performed in two main ways: 1) include the OP as an input variable for receptor-model (RM) (Verma et al., 2014; Fang et al., 2016; Ma et al., 2018; Cesari et al., 2019) or 2) conduct source attribution to the PM mass and then, using a multi-

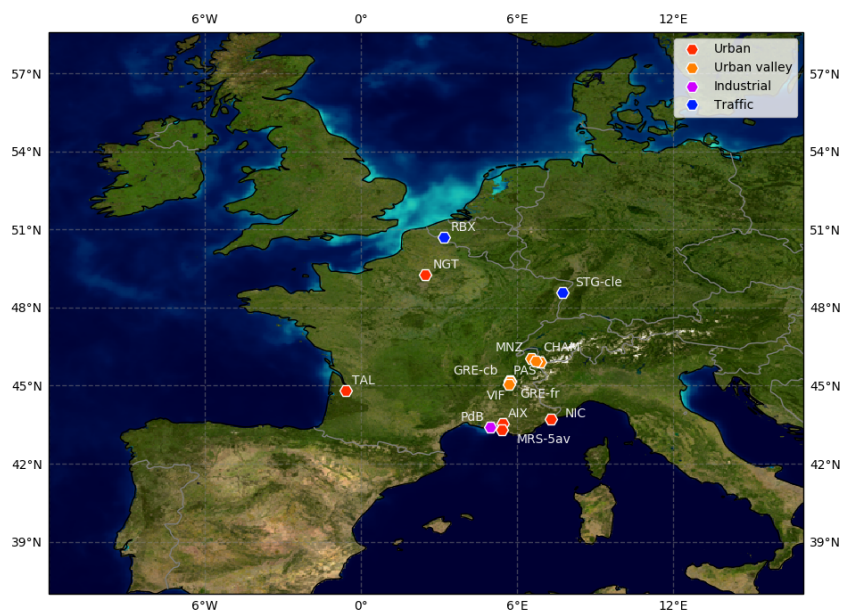


Figure 1. Location of the 15 sampling sites. Color codes denote the typology of the site: red, urban; orange, urban valley; magenta, industrial; blue, traffic.

Table 1. Sampling sites meta-data.

Ville	Abbreviation	Typology	Coordinate	Elevation	# sample	Date
Marseille	MRS-5av	Urban bgd	43.3060 °N, 5.3957 °E	64 m	72	2015-01-11 → 2015-12-28
Port-de-Bouc	PdB	Industrial	43.4019 °N, 4.9819 °E	1 m	113	2014-06-01 → 2015-05-17
Aix-en-provence	AIX	Urban bgd	43.5302 °N, 5.4413 °E	188 m	56	2013-08-02 → 2014-07-13
Nice	NIC	Urban traffic	43.7020 °N, 7.2862 °E	1 m	105	2014-07-11 → 2015-05-26
Talence	TAL	Urban bgd	44.8004 °N, 0.5880 °W	20 m	120	2012-03-01 → 2013-03-19
Nogent	NGT	Urban bgd	49.2763 °N, 2.4821 °E	28 m	135	2013-01-02 → 2014-05-11
Grenoble	GRE-fr_2013	Urban bgd	45.1618 °N, 5.7356 °E	214 m	225	2013-01-02 → 2014-12-29
Grenoble	GRE-fr_2017	Urban bgd	45.1618 °N, 5.7356 °E	214 m	122	2017-02-28 → 2018-03-10
Grenoble	GRE-cb	Urban bgd	45.1833 °N, 5.7251 °E	212 m	124	2017-02-28 → 2018-03-10
Vif	VIF	Urban bgd	45.0580 °N, 5.6768 °E	310 m	125	2017-02-28 → 2018-03-10
Chamonix	CHAM	Urban valley	45.9225 °N, 6.8699 °E	1038 m	93	2013-11-02 → 2014-10-31
Marnaz	MNZ	Urban valley	46.0577 °N, 6.5334 °E	504 m	89	2013-11-02 → 2014-10-31
Passy	PAS	Urban valley	45.9235 °N, 6.7136 °E	588 m	88	2013-11-02 → 2014-10-31
Roubaix	RBX	Traffic	50.7065 °N, 3.1806 °E	10 m	157	2013-01-20 → 2014-05-26
Strasbourg	STG-cle	Traffic	48.5903 °N, 7.7450 °E	139 m	76	2013-04-11 → 2014-04-08

bgd: background

ple linear regression (MLR) model, assign OP to each of the sources from the source-receptor model (Bates et al., 2015; Verma et al., 2015a; Weber et al., 2018; Cesari et al., 2019; Paraskevopoulou et al., 2019; Zhou et al., 2019) We decided to use the second approach because the inclusion of OP in the PMF could potentially destabilize the results but also forces the OP to positive values (see below).

2.3.1 PM mass apportionment: Positive Matrix Factorization

2.3.2 Methodological background

The source apportionment at the 15 sites was conducted thanks to a Positive Matrix Factorization (PMF), using the EPA PMF 5.0 software (US EPA, 2017) that makes use of the ME-2 solver from Paatero (1999). Briefly, the PMF was introduced by Paatero and Tapper (1994) and is now a com-

S. Weber et al.: Source apportionment of OP in France

5

mon tool for source-apportionment study. It aims at solving the receptor model equation

$$X = G \cdot F, \quad (1)$$

where X is the $n \times m$ observation matrix, G is the $n \times p$ contribution matrix and F is the $p \times m$ factor profile (or source, but some factor are not a proper emission source but may reflect secondary processes), with n the number of sample, m the number of measured chemical specie and p the number of profile. Hereafter, the G matrix will be in and the F matrix in $\mu\text{g}/\mu\text{g}$ of PM.

2.3.3 PMF set up

Some of the PMFs were run during previous campaign, namely SOURCES (<http://pmsource.u-ga.fr>, Favez et al. (2017); Weber et al. (2019)), DECOMBIO (Chevrier, 2016; Chevrier et al., 2016), MobilAir (<https://mobilair.univ-grenoble-alpes.fr/>, Borlaza et al. (in prep.)). For the aims of this study, all PMF have been rerun according to a harmonized methodology, following the SOURCES program, in order to have a common set of input species and constraints in the model and to have comparable sources' profiles.

The input species are slightly site-dependent, but include carbonaceous compound (OC & EC), ions (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), organic compounds (levoglucosan, mannosan, arabitol and manitol (summed and referred to polyols) and MSA) and metals for a total of about 30 species. The list of metals is not exactly the same for each of the sites, due to too low concentrations on some filters. The uncertainties were estimated thanks to the method proposed by Gianini et al. (2012) and was tripled if the signal over noise ratio was below 2 (classified as "weak" in the PMF software). Between 8 to 10 factors were identified at the different sites and are summarized in Table SI REF. On each of the PMF, the possibility of adding constraints to the factors was used to better disentangle possible mixing between factors and reduce the rotational ambiguity, based on *a priori* expert knowledge of the sources geochemistry. A PMF solution was considered valid if it followed the recommendation of the European guide on air pollution source apportionment with receptor models (Belis et al., 2020) as well as the geochemical identification of the various factors. Estimation of the precision of the PMF was obtained on both the base and constrained runs thanks the both the bootstrap (BS) and displacement (DISP) functions of the EPA PMF5.0.

2.4 Similarity assessment of the PMF factors

Since PMF resolves sites-specific factor of PM, we may question if a factor named by the user "Primary traffic" at CHAM display indeed a similar chemistry as a "Primary traffic" at NGT for instance. In order to identify the the chemical similarity of the PMF profiles, a similarity assessment of

all PMF factor profiles was run following the DeltaTool approach (Pernigotti and Belis, 2018), similarly to what we presented recently in Weber et al. (2019). Shortly, the DeltaTool approach compares a pair of factor profile based on its mass-normalized chemical compounds thanks to 2 different metrics, the Pearson distance (PD) and the standardized identity distance (SID) (see Belis et al. (2015) for a detailed explanation of these 2 metrics). The first one is 1 minus the Pearson correlation coefficient ($\text{PD} = 1 - r^2$) and so is strongly influenced by individual extreme points (namely OC or EC in our dataset) whereas the second one, SID, is more sensitive to every specie since it includes a normalization term, expressed as follows

$$\text{SID} = \frac{\sqrt{2}}{m} \sum_{j=1}^m \frac{|x_j - y_j|}{x_j + y_j}, \quad (2)$$

where x and y are two different factors profile in relative mass and m the number of common specie in x and y .

2.5 OP apportionment

dlabelop-apportionment

2.5.1 Multiple linear inversion

Similar to Weber et al. (2018), a multiple linear regression (MLR) was conducted independently at each sites with the two OP (DDT and AA) being the dependent variables and the sources contribution obtained from the PMF being the explanatory variables, following the equation:

$$\text{OP}_{\text{obs}} = G \times \beta + \varepsilon, \quad (3)$$

with OP_{obs} a vector of size $n \times I$ of the observed OP_v^{DTT} or OP_v^{AA} in $\text{nmol}/\text{min}/\text{m}^3$, G is the matrix ($n \times (p+1)$) of the mass contribution of PM sources determined from the PMF in and a constant unit term for the intercept (no unit), β the coefficients (i.e. intrinsic OP of the source and the intercept) of size $((p+1) \times I)$ in $\text{nmol}/\text{min}/\mu\text{g}$ for the intrinsic OP and $\text{nmol}/\text{min}/\text{m}^3$ for the intercept. The residual term ε ($n \times I$) accounts for the misfit between the observation and the model. We expressively did not fix the intercept to zero. Indeed, if the system is well constrained the intercept should be close to zero and conversely a non-zero intercept would point out missing explanatory variables. A weighted least square (WLS) were used in order to take into account the uncertainties of the OP measurements.

In our previous study, we used a stepwise backward elimination of negative coefficients. The assumption was that air is an oxidative environment, thus the PM oxidative potential cannot be negative. However, the application of this method to our enlarged dataset led, at some sites, to unrealistic exclusion of almost all sources together with a bad reconstruction of OP. This observation tends in favor of possible coating effect of some oxidative species in presence of other chemical components or non-linear effects, seen in our model as

6

“negative” OP. We then decided to remove the positivity constraint in this study. Moreover, the removal of this constraint lead to more homogeneous intrinsic OP for the main PM sources.

A careful data-treatment was performed in order to remove from the dataset highly specific samples (e.g. firework) since we focus in this study to the dominant sources and processes leading to the population exposure of OP.

The uncertainties of the coefficients β given by the MLR were estimated by bootstrapping (BS) the solutions 500 times with randomly selected 70 % of the samples in order to account for possible extremes events or seasonal variations of the intrinsic OP per source. The uncertainty of the PMF result G is not taken into account.

The computation was done thanks to the WLS method of the *statsmodels* package of python (Seabold and Perktold, 2010).

2.5.2 Contribution of the sources to the OP

The contribution G_k^{OP} in $\text{nmol}/\text{min}/\text{m}^3$ of the sources to the OP is computed at each site independently and is simply the product of the intrinsic OP β in from the MLR times the source contribution of the PMF G in :

$$G_k^{OP} = G_k \times \beta_k \quad (4)$$

where k is the source considered. The uncertainties of G_k^{OP} is computed thanks to the uncertainties of β estimated from the BS. The uncertainties of the PMF G_k is not taken into account.

3 Results

Due to the amount of results, unlikely to be summarized into single graph, we also present an interactive visualization of all the results at <http://getopstandop.u-ga.fr> where the reader can find all the details per station of the results presented hereafter.

3.1 PMF results

A deep discussion on the PM mass source-apportionment results are given in the respective document (Borlaza et al., in prep.; Chevrier, 2016; Weber et al., 2019). However, the PMF of these studies were rerun for the present study to include a common set of species and validation criteria, following the SOURCES methodology (Favez et al., 2017; Weber et al., 2019) in order to have comparable data across sites. Shortly, we observed PMF factors from biomass burning (from residential heating, mainly traced by levoglucosan), primary road traffic (identified by EC, Cu, Fe, Sn and Ca^{2+}), mineral dust (thanks to Ti, Ca^{2+} , and others crustal elements), secondary inorganic (nitrate-rich (NO_3^- and NH_4^+) and sulfate-rich (SO_4^{2-} and NH_4^+ , together with some OC and Se), salt

S. Weber et al.: Source apportionement of OP in France

(fresh (Cl^- and Na^+) and aged (Na^+ , Mg^{2+}) sea salt) as well as primary biogenic (traced by the polyols) and MSA-rich (traced MSA). Some other local sources were also identified at some sites, targeting either some local heavy loaded metals sources with a very low contribution to the total PM mass —supposedly linked to industrial process— or factor related to shipping emission (namely heavy fuel oil, HFO) at some coastal sites. The list of the identified factors at each sites is given in SI REF.

To assess if PMF factors identically named are indeed similar in terms of geochemistry, we reported similarity metrics (PD: Pearson distance and SID: standardized identity distance defined in (Pernigotti and Belis, 2018)) in Figure 2 for all the identified profiles. The figure reports the mean and standard deviation of the PD and SID for all possible pairs of profile but the details for each given pair of profile may be found in the website. According to Pernigotti and Belis (2018), two profiles are considered similar if their PD and SID fall down the green rectangle delineating the area with $\text{PD} < 0.4$ and $\text{SID} < 1$. We do observe a good similarity (i.e. $\text{PD} < 0.4$ and $\text{SID} < 1$) for the main sources of PM, namely biomass burning, nitrate-rich, primary biogenic, road traffic, sulfate-rich. The dust, aged salt and MSA rich are often identified and present acceptable SID, but do present important value for the PD metric. As the PD is sensitive to “extreme points” that can strongly affect the pearson correlation, this translates in our case into the species contributing most to the PM mass (mainly OC and EC). Then these profiles show differences in concentrations mainly for OC and EC. The MSA-rich is found to be the most variable factor and a detail analysis of the chemistry profile (see the website) indicates a lot of differences for the concentration of EC but also NO_3^- and NH_4^+ from site to site, where some sites present contribution of these species to the total PM mass whereas other don't. Since it includes secondary organic species, its variability may be explained by different formation or evolution pathways (humidity, temperature, solar irradiation, etc.). We also point out that the industrial source has a very diverse chemistry since it gathers different local industrial processes. Nevertheless, the geochemical stability of the majority of PMF factors on a regional scale seems to us sufficient to consider that these emission sources have a similar chemistry throughout France.

It is also interesting to note that the species contributing to oxidizing potential have low concentration variability in the source profiles emitting them. Indeed, previous studies pointed out the role of transition metals in the OP of PM (Calas et al., 2018; Verma et al., 2015a; Calas et al., 2018; Borlaza et al., 2018). In our source-apportionment, most of the copper in apportioned by the road traffic source, which is then suspected to play a key role in the observed OP^{DTT} and moreover to the OP^{AA} value since the copper (Cu) is apportioned between 34 % to 54 % (first and third quantile) by the road traffic factor, with a concentration ranging from 1.7 $\text{ng}/\mu\text{g}$ to 3.1 $\text{ng}/\mu\text{g}$ of PM from this source. We also

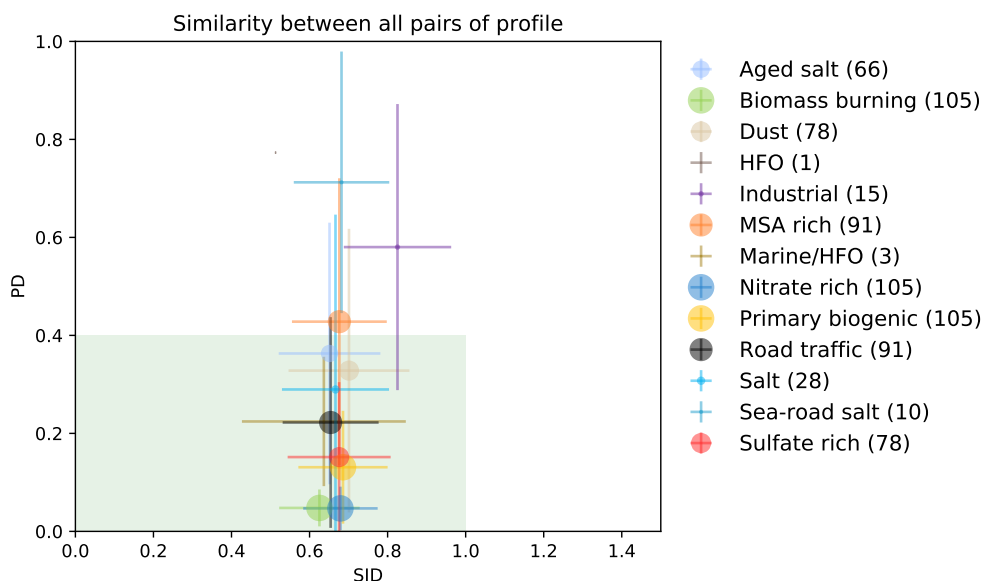


Figure 2. Similarity profile in the PD-SID space for all the pairs of PMF profile identified at all sites (see text for explanation). The mean (dot) and standard deviation (lines) are reported in the figure. The values in parenthesis indicate the number of pairs of profile considered: with $\binom{N}{2}$ the number of site where the profile is identified.

note that the concentration uncertainties of Cu into the road traffic is rather low (see website) as well as the concentration variation across sites, suggesting that the intrinsic OP of this source may be similar at the regional scale. Also, the levoglucosan, which shows strong correlation to the OP^{DTT} and OP^{AA} , is quasi-exclusively apportioned by the biomass-burning source. Moreover, a lot of OC is contributing to the PM of this factor and some metals (notably the copper) are apportioned by this factor (10 % of the total copper). The biomass burning is then also strongly suspected to contribute to both OP in wintertime.

3.2 OP seasonality

The 15 time-series for both the OP^{DTT} and OP^{AA} at each site are presented in SI and the website. A monthly aggregated view is given in Figure 3, for both the OP_v^{DTT} and OP_v^{AA} . It is noted that the dataset covers complete seasonality and is, in this sense, representative of a regional climatology of the OP since it includes different sources with different seasonal activities. Similar to the previous work of Calas et al. (2018, 2019), extended by new yearly time-series, we observed a seasonality of both the OP_v^{DTT} and OP_v^{AA} , with higher values of OP during the cold months compared to the warm months. We also note that during the winter, the statistical distribution of OP values does not follow a normal distribution and significant variability is observed. Notably, and as shown in SI XX and already pointed out in Calas et al.

(2019), the alpine sites present stronger seasonality compare to the others (GRE-fr, GRE-cb, VIF, CHAM, MNZ, PAS). Also, some sites do not present this seasonality, notably the traffic sites (RBX and STG-cle), the urban traffic (NIC) or the industrial one (PdB). This seasonality could be explained by the source of biomass combustion, which also exhibits this type of seasonality, especially in the Alpine valleys, being the major source of PM in these regions in winter. Also, as presented in the SI XX and in Calas et al. (2019), some rapid variation of the OP^{DTT} and OP^{AA} are observed, with drastic increase or decrease within the frame of few days, similarly to the PM_{10} mass, suspected to be linked with atmospheric circulation and vertical mixing of the boundary layer, notably due to inversion layer that traps the pollutants in the valley.

3.3 Correlation OP – sources

This study focuses on the main drivers of OP at the regional scale. For this reason, we decided to include in the main discussion only the PMF factor identified at least two-thirds of the sites (i.e. 10 out of 15 sites), namely the aged salt, biomass burning, dust, MSA rich, nitrate-rich, primary biogenic, primary road traffic and sulfate-rich sources. The other local sources barely contributed to the total PM mass and important uncertainties were often attached to them. The only notable exception is the HFO profile identified at some coastal sites, discussed hereafter in it's own section. We in-

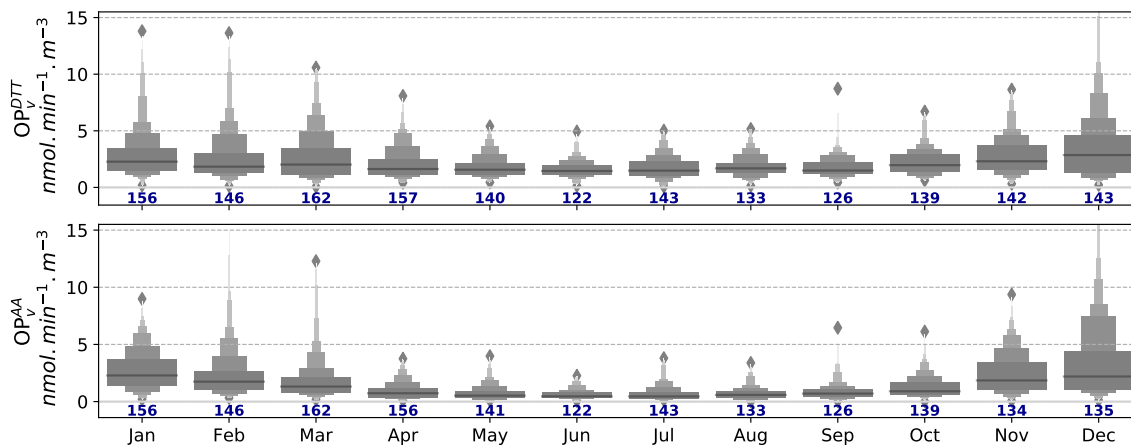


Figure 3. Boxenplot of OP_v^{DTT} and OP_v^{AA} seasonal value. The numbers in the x-axis indicate the number of observation. Each box represent one decile and the black line indicates the median of the distribution. Some values greater than $15.5 \text{ nmol}/\text{min}/\text{m}^3$ are not displayed for graphical purpose.

vite the reader to explore the website to have the full view of the results.

In order to have a first estimate of the sources that can be associated with the OP, the Spearman correlation between the source mass apportionment from the PMF and the measured OP_v^{DTT} and OP_v^{AA} are presented in Figure 4. This figure takes into account all samples from all sites. First of all, the two OP shows good correlation but do not carry the exact same signal ($r_{OP^{DTT}-OP^{AA}}=0.61$). Secondly, the only source that strongly correlates to one OP ($r>0.6$) is the biomass burning to the OP_v^{AA} . Some mild correlation ($0.3<r<0.6$) are found for the OP_v^{DTT} vs. road traffic, biomass burning, nitrate-rich and dust and for the OP_v^{AA} vs. nitrate rich and road traffic. This result is in line with previous study, either with the source correlation (Weber et al., 2018) or with the proxy of sources (namely, levoglucosan for biomass burning and EC, iron, copper or PAH for road traffic) (Calas et al., 2018, 2019; Charrier and Anastasio, 2012; Cho et al., 2005; Hu et al., 2008; Janssen et al., 2015; Künzli et al., 2006; Ntziachristos et al., 2007; Pietrogrande et al., 2018; Verma et al., 2009, 2014; Borlaza et al., 2018). However, the nitrate rich source, mildly correlated to both OP, doesn't present any atmospheric compound that are known to be redox-active (to our knowledge). This correlation may then not reflect any causality and the multilinear regression should disentangle possible co-variation of the nitrate-rich source and other redox-active one.

3.4 Accuracy of the MLR model

The MLR statistical validation was carried out by a residual analysis between the OP observed and the OP reconstructed by the model. For this evaluation, the intrinsic OP of the sources was set to the mean of the 500 bootstrap values.

Table 2 presents the fitted line between the modeled and observed OP_v^{DTT} and OP_v^{AA} together with the Pearson correlation coefficient. Details and individual scatter plot are given the SI XX. All but two sites present a very good correlation between observed and reconstructed OP ($r^2>0.7$) and a regression line close to unity. We note that two models (STG-cle for AA and VIF for DTT) present a clear lower correlation ($r^2=0.46$ and 0.49 , respectively) together with the fitted line the farthest than the $y=x$ line. However, an in-depth analysis highlights that such a correlation is driven by few days of observation on this regression (see SI XX). We therefore consider our models valid for the rest of this study and each intrinsic OP (i.e. coefficient of the regression) may be explored individually to geochemically explain the observed OP.

3.5 Limit of the linear model

Despite our models being able to reproduce most of the observations, we can also see in figure SI XX that even if the MLR produces normally distributed residuals (observation minus model), it also tends to underestimate the highest values and the residuals are often heteroscedastics (i.e. the higher values, the higher the uncertainties). Then, the underlying hypothesis of linearity between endogenous variables (source PM concentration) and exogenous variables (OP) may be deemed invalid. The reader should keep in mind that non-linear processes are strongly suspected for the source-apportionment of OP, as already noted by Calas et al. (2018) or Charrier et al. (2016). As a result, future developments on OP apportionment models should focus on this suspected non-linearity, either with co-variations terms or even non-linear model such as neural-network for instance.

S. Weber et al.: Source apportionement of OP in France

9

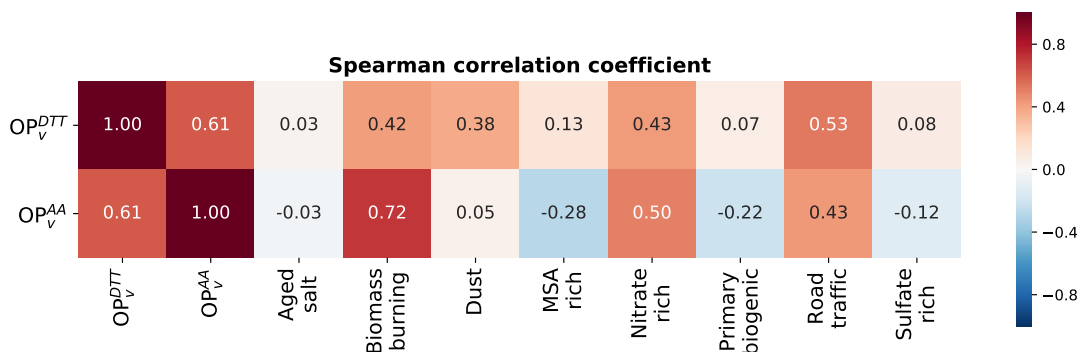


Figure 4. Spearman correlation coefficient between the OPvDTT and the OPvAA to the 8 PM sources identified at at least two third of the sites. All sites are grouped together in this figure, taking into account the whole time-series of measurement (number of observation days: Aged salt 1430; Biomass burning 1700, Dust 1489, MSA rich 1595, Nitrate rich 1700, Primary biogenic 1700, Road traffic 1587, Sulfate rich 1524).

Table 2. Observed vs reconstructed OP equation and Pearson correlation, taking the mean value of the 500 bootstraps, for all the sites.

	DTTv	AAv
MRS-5av	0.77x+0.60 r ² =0.72	0.69x+0.10 r ² =0.72
PdB	0.87x+0.24 r ² =0.84	0.91x+0.07 r ² =0.87
AIX	0.91x+0.18 r ² =0.82	1.01x+0.04 r ² =0.92
NIC	0.76x+0.52 r ² =0.79	0.88x+0.12 r ² =0.83
TAL	0.76x+0.34 r ² =0.77	0.83x+0.07 r ² =0.86
NGT	0.81x+0.43 r ² =0.75	0.97x+0.05 r ² =0.87
GRE-fr_2013	0.97x-0.14 r ² =0.79	0.69x+0.20 r ² =0.79
GRE-fr_2017	0.77x+0.20 r ² =0.81	1.02x+0.01 r ² =0.94
GRE-cb	0.70x+0.35 r ² =0.72	0.81x+0.20 r ² =0.86
VIF	0.62x+0.47 r ² =0.49	0.78x+0.20 r ² =0.93
CHAM	0.87x+0.21 r ² =0.90	0.85x+0.14 r ² =0.93
MNZ	0.87x+0.19 r ² =0.95	0.90x-0.01 r ² =0.96
PAS	0.76x+0.72 r ² =0.90	0.96x-0.06 r ² =0.82
RBX	0.75x+0.49 r ² =0.72	0.86x+0.31 r ² =0.75
STG-cle	0.75x+0.57 r ² =0.73	0.55x+0.64 r ² =0.46

3.6 Intrinsic OP per sources

Even if the models reproduce the observations correctly, this does not guarantee that the geochemical meaning extracted is the same for each of the models, i.e. the intrinsic OP of the sources may completely differ from site to site. The question is then to identify if a given source contributes similarly to the OP at all sites. In other words, does all model extract any geochemical general information relative to the OP? Figure 5 presents the intrinsic OP^{DTT} **A**) and OP^{AA} **B**) for the selected subset of sources. The values of all the N bootstraps for all the n stations where the sources were identified (i.e. between 500 × 15 = 7500 and 500 × 10 = 5000 values) are represented by the boxenplot to display the value distribution, together with the mean and standard deviation in white dots and lines,

respectively. The exact values of mean and standard deviation are also reported in Table 3 and details per station for all sources are given in Table SI4.

First of all, the mean values of the intrinsic OP are almost always found positive when considering the whole dataset. The only case where a small negative mean intrinsic OP found is for the MSA rich factor for the AA assay (−0.018 ± 0.152 nmol/min/μg), but strong variance is attached to this result. It then confirms, if still needed, that airborne particles are an oxidant material.

We also observe a net distinction of the intrinsic OP for the different sources of PM, with intrinsic OP ranging from 0.044 ± 0.064 nmol/min/μg to 0.223 ± 0.085 nmol/min/μg for the DTT and −0.018 ± 0.152 nmol/min/μg to 0.197 ± 0.104 nmol/min/μg for the AA. We confirm the previous studies that also found different reactivity (or intrinsic OP) for different sources based on RM techniques (Ayres et al., 2008; Bates et al., 2015; Cesari et al., 2019; Costabile et al., 2019; Fang et al., 2016; Paraskevopoulou et al., 2019; Perrone et al., 2019; Verma et al., 2014; Weber et al., 2018; Zhou et al., 2019). Notably, the road traffic source is the most reactive source toward the OP^{DTT}, with a value of 0.223 ± 0.085 nmol/min/μg which is almost twice the value of the other group of reactive source, namely 0.132 ± 0.410 nmol/min/μg, 0.129 ± 0.065 nmol/min/μg, 0.121 ± 0.114 nmol/min/μg and 0.112 ± 0.113 nmol/min/μg for the MSA rich, biomass burning, dust and primary biogenic sources, respectively. Interestingly, the nitrate-rich factor is the second most correlated to the OP_v^{DTT} but is the one associated with the lowest intrinsic OP^{DTT} (0.044 ± 0.065 nmol/min/μg). Concerning the intrinsic OP^{AA}, less sources present redox activity. Notably, only the biomass burning and road traffic present an intrinsic OP easily distinguishable from 0, with respect to the uncertainties with intrinsic OP^{AA} of 0.197 ± 0.103 nmol/min/μg and 0.161 ±

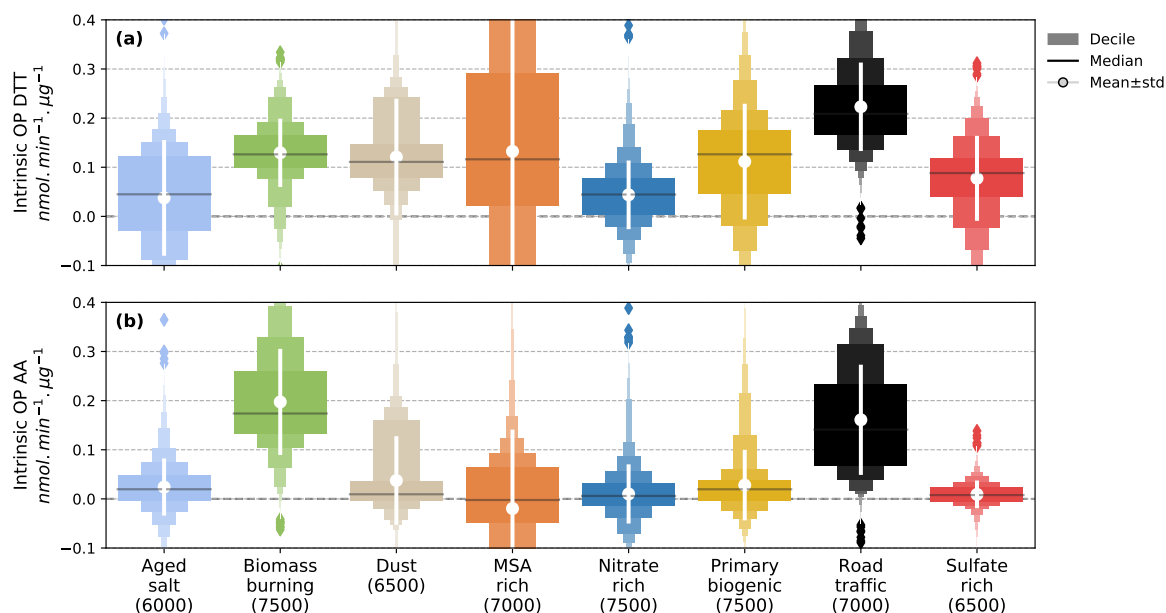


Figure 5. Intrinsic OP A) DTT and B) AA for the sources identified at at least two third of the site (i.e. 10 sites). The graphic displays the $n \times N$ intrinsic OP in parenthesis (with n the number of site where the source was identified and $N = 500$ bootstraps) and their statistical distribution via boxenplot: each box delimit a decile. The mean and standard deviation are also given in white dots and lines, respectively.

0.108 nmol/min/ μg , respectively. Overall, it appears that the intrinsic OP of the different sources (except the MSA-rich) are similar at a regional level, paving the road to the implementation of OP in CTM.

Overall, the OP^{DTT} is more balanced than the OP^{AA} as already pointed by Fang et al. (2016) and Weber et al. (2018) and seems to target all the sources containing either metals and organic species but is not sensitive to ammonium nitrate source. OP^{AA} mainly target biomass burning and primary road traffic factor, as already pointed out in previous studies (Bates et al., 2019, and references therein). We then confirm what previous studies found either by direct OP measurement at the source or by source -apportionment. It is however hard to directly compare the absolute value of our result to the literature since all protocols vary from one group to another. The coefficient of variation (CV, standard deviation over mean) of the intrinsic OP are the lowest for the **biomass burning** and primary **road traffic** for the DTT assay with values of 0.5 and 0.38, respectively, as well as for the AA assay with value of 0.52 and 0.67, respectively. The variability of the biomass burning intrinsic OP is more site dependent, with a low uncertainty at any given site, but with slightly different intrinsic OP between sites. It then suggests that the variability is not linked to uncertainties of the model but from local variation of the chemistry of this profile. However, the biomass burning is the most geochemically stable profile in our dataset, with a PD < 0.1 and SID < 0.7. Hence, the variability should come from species not mea-

sured in our dataset. Namely, no PAH, oxy-PAH, OH-PAH nor quinone are measured, although they are known to contribute to the OP (Charrier and Anastasio, 2012) and have short live time and being heavily influenced by the climatic condition (Miersch et al., 2019). The road traffic chemical profile is also similar at all sites (with the exception of RBX and VIF where mixing effects are observed) with our given set of species. Moreover, the uncertainty of the road traffic intrinsic OP at each site lies in the uncertainties of the other sites. Hence, the low variability for the OP^{DTT} indicates that the observed species, similar at each sites, are the one that influence OP^{DTT} . However, for the OP^{AA} the variability is higher with some important difference from site to site, without clear distinction by typology or groups of sites. Then, some species that are not measured here may influence the OP^{AA} , but not the OP^{DTT} .

The inorganic factor (**sulfate-rich** and **nitrate-rich**) presents a high CV. However, the CV may not be an accurate measure for some sources with near 0 mean intrinsic OP. The standard deviation is similar to the one of the biomass burning and road traffic for the OP DTT, and are among the lowest variability for the OP^{AA} (see table REF). The two inorganic factor are also very similar at each site in term of chemical composition, as presented in the SID-PD space in Figure 2.

The **dust** source presents an important variability when taking into account the whole sites, but a deeper analysis shows 2 groups of sites: AIX-RBX-VIF and the oth-

S. Weber et al.: Source apportionement of OP in France

11

ers. The first group presents high intrinsic OP for both assays, whereas the others display half (OP^{DTT}) or almost null (OP^{AA}) intrinsic OP (see table XXX). Then, the first conclusion is that 80 % of the sites agree on a common intrinsic OP for the dust source. The high variability for VIF may be explained by different chemistry. Indeed, the dust factor at VIF highly differs from the other dust factors with a PD > 0.75 when compared to the other sites (see SUP INFO). We don't have clear hypothesis yet for the two others sites.

Despite the different PMF (and so number of sources) solution at each site and the different OP signal, the rather low variability of the intrinsic OP for a given source suggests that a given source of PM behave similarly at each site with regards to the OP. It then supports the idea that, at the national scale, the sources described above have a determined and stable intrinsic OP. This result achieved the very first requirement before a potential implementation of the OP in deterministic chemistry transport model (CTM).

3.6.1 Variability of the biogenic and organic sources

High variability is found for the **MSA rich** source with high variability between sites but also at a given site, with a CV of 3.1 and 7.8 for the DTT and AA assay, respectively.

The secondary organic source appears to be the most variable source in term of intrinsic OP, notably for the DTT assay. The MSA rich factor is the one among the 8 major sources of PM that contributes the less to the total PM mass and the PMF bootstrap result presents important variability for the PM_{10} apportioned by this source. In our study, the secondary organic factor (SOA) is mainly traced by the MSA, but its remaining composition is yet unknown. This PMF factor is still not yet fully understood and few studies reported it so far. As a result, we don't know for instance the loading of HULIS, quinone or isoprene derived compounds in this factor, nor the amount of aging this factor encountered at each site. Such unknown is reflected in the MSA rich factor being the less similar factor between sites (see previous similarity assessment section). Such uncertainties on the chemistry of this factor may explain the diversity of intrinsic OP observed. Indeed, it has been shown that SOA species may contribute to the OP^{DTT} in the early stage of aging (McWhinney et al., 2013) or to the OP^{DCFH} (Zhou et al., 2018), but due to aging processes and photochemical degradation, aged SOA species may contribute to a lesser extent to it (Jiang and Jang, 2018; Wang et al., 2017). But Verma et al. (2009, 2015b) pointed that aging of SOA may increase the OP. Moreover, Tuet et al. (2019) shown that humidity and seed particles have also an effect on SOA OP^{DTT} . Since all these parameters vary in our study, it may explain the diversity of chemistry and thus intrinsic OP^{DTT} we observed for SOA. To a lesser extent, this variability is also found for the AA assay, suggesting that the same phenomena affects the SOA OP^{AA} . The sulfate-rich factor is also suspected to account for some SOA since OC are present in non-negligible amounts. Then, the variability

of the sulfate-rich, and similarly for the **aged sea-salt**, intrinsic OP may be explained by the same phenomena.

Also the **primary biogenic source**, mainly traced by polyols, presents some variability for the OP^{DTT} . Samaké et al. (2017) highlighted that spore or bacteria does contribute to the OP^{DTT} and OPAA activity, even if the microbial cells are dead. However, the authors also present the inhibition of the DTT loss rate in presence of metals and 1,4-naphtoquinone or Cu. Since both results are observed, depending on which microbiota are living on the sampled PM, intrinsic OP^{DTT} may be enhanced or decreased. The variability of intrinsic OP^{DTT} observed in Figure 5 may then reflect the local different microbiology living in the PM or covariation of the primary biogenic source with another metal or 1,4-naphtoquinone rich source for instance. Also, Samaké et al. (2019) pointed that some secondary species may be incorporated in this factor at some site, making it a mix of primary biogenic and SOA, another hypothesis is the "aging" of this factor. It is then possible that the SOA mixed in the primary biogenic may influence the intrinsic OP in different way, similarly to the MSA rich factor.

3.7 Contribution of the sources to the OP

Since the intrinsic OP of the 8 sources may be considered as stable (except the MSA-rich), we can estimate the sources contribution to the OP, similarly to the sources contribution to the PM concentration. In this part, we estimate the contribution of the sources to the OP and PM concentration at each sites, then present an aggregated view of the seasonal contribution in Figure 6, and the daily contribution in Figure 7 and 8, taking into account all the sites. Since our dataset included an important proportion of alpine sites and given the fact that all sites are urbanized, the extrapolation to the whole France or other region should be done cautiously. Also, only the contributions of the 8 previously selected sources are reported here. The full results with details per site are presented in the website mentioned above.

3.7.1 Seasonality of the contribution

It is already known and well documented that PM_{10} mass concentration presents a seasonality, notably in alpine valley due to the biomass burning source and meteorological effects. By construction, the contribution to OP_v^{DTT} and OP_v^{AA} from each source is proportional to the mass contribution of the source in question. However, the relative importance of the contributions of the sources is altered by the fact that they have different intrinsic OPs. The question, therefore, is what are the sources of PM that contribute the most to the OP. The mean monthly contribution of the 8 sources from all sites to the PM_{10} mass, OP_v^{DTT} and OP_v^{AA} are presented in Figure 6 (a), (b) and (c), respectively.

As already shown by previous study in France (Favez et al., 2017; Petit et al., 2019; Srivastava et al., 2018; Waked

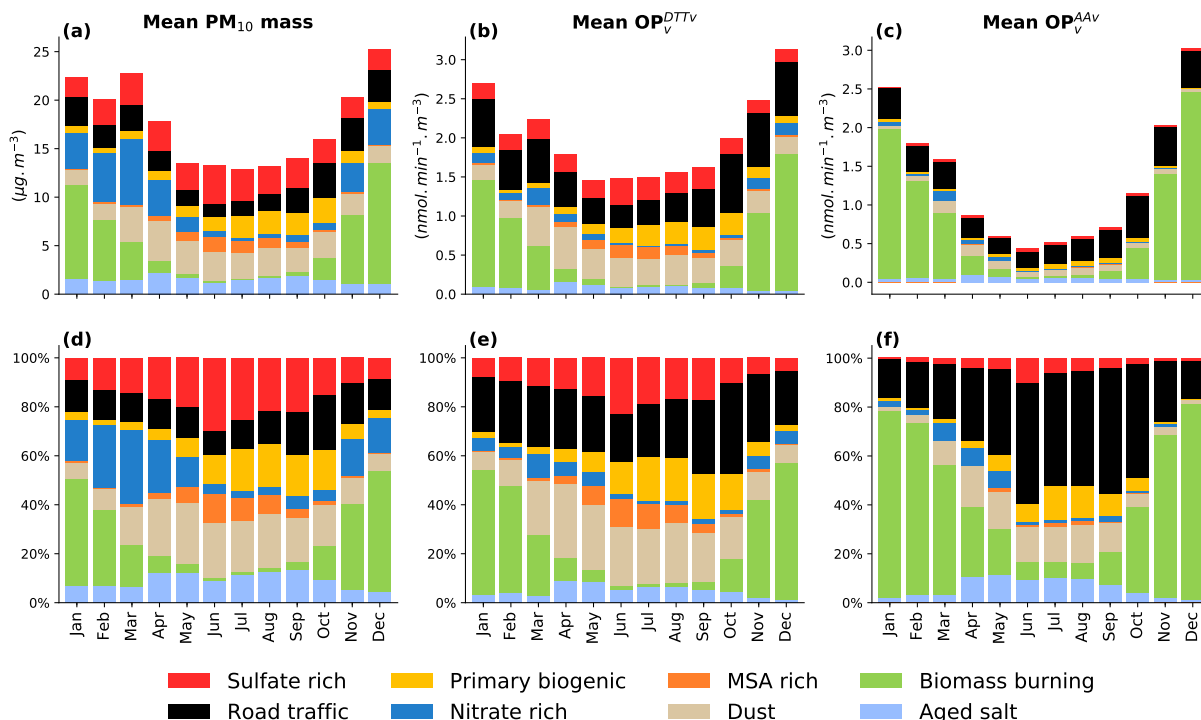


Figure 6. Mean monthly contribution of the main 8 sources to the (a) PM₁₀ mass, (b) OP_v^{DTT} and (c) OP_v^{AA} taken into account each sources contribution of every sites; and there respective normalized contribution in (d) PM₁₀ mass, (e) OP_v^{DTT} and (f) OP_v^{AA} (taking into account only these 8 sources).

et al., 2014; Weber et al., 2019), the seasonal mean contribution to the PM₁₀ mass show the importance of the biomass burning source, followed by the secondary inorganic (sulfate-rich and nitrate-rich), the dust and road traffic. But as a direct consequence of the different intrinsic OP, we do observe a redistribution of the relative importance of the sources. Namely, the nitrate-rich source that may contribute to a significant amount to the PM₁₀ mass, notably in spring, barely contribute to the OP_v^{DTT} nor to the OP_v^{AA}. Conversely, the road traffic contributes to about 15 % during summer to the mean PM₁₀ mass but is more than 50 % of the mean OP_v^{AA} in the same period of time (Figure 6 (d), (e) and (f)). However, the biomass burning sources is still a major contributor to both the OP_v^{DTT} and OP_v^{AA} during winter months. We note that the primary biogenic source still contributes to the OP_v^{DTT} but to a lesser extent to the OP_v^{AA}. Also the dust source continues to be an important contributor to the OP_v^{DTT} but not to the OP_v^{AA}. These results tend to confirm what previous studies already found. With regard to the seasonality of OP, regulations should target the biomass burning emission in order to decrease the PM₁₀ OP during winter by a large amount, but also the road traffic that contributes homogeneously to both OP all around the year.

3.7.2 Daily mean and median contribution

The seasonal mean contribution of the source may not take into account the rapid day-to-day variability of the OP observed in SI XXX. Moreover, most epidemiological studies average the yearly exposition to a “daily averaged” or “daily median” exposure (World Health Organization, 2016). In this part, we try to express the population exposition to the sources to both the mass and OP metric on a daily basis.

The daily contribution is shown in Figure 7 and Figure 8, for the mean and median daily contribution, respectively. The results highly differ if considering the mean or the median contribution, and the two statistical indicators do not answer the same question. In particular, mean contribution is determined by the sum of individual measurements making it highly sensitive to outliers. On the other hand, median contribution is the middle value when the measurements in the actual dataset are arranged in ascending order. The skewness of the distribution is not surprising as some high PM₁₀ events (i.e., outliers in the dataset) were present in our measurements. This is also specifically anticipated in alpine areas (XX out of 15 sites) where the development of atmospheric inversions causing increased pollutant concentrations are highly favorable.

S. Weber et al.: Source apportionment of OP in France

13

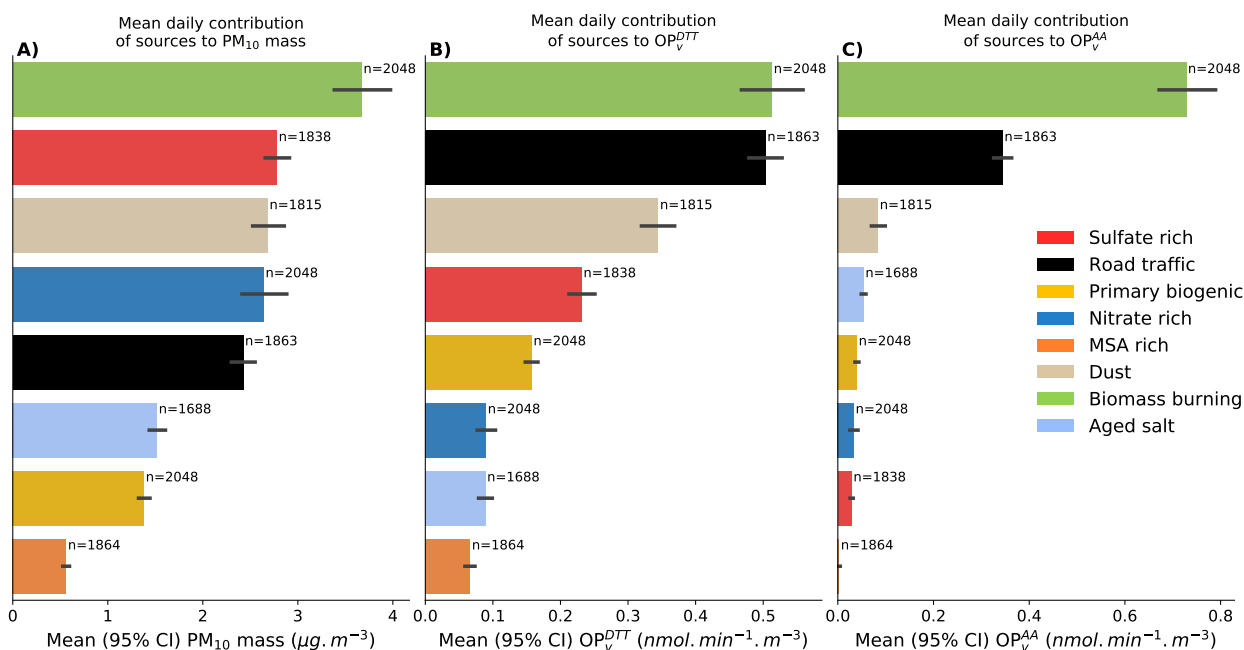


Figure 7. Averaged daily contribution of the sources to (a) the PM₁₀ mass, (b) the OPvDTT and (c) the OPvAA. The bars represent the mean and the error bars the 95 % confidence interval of the mean.

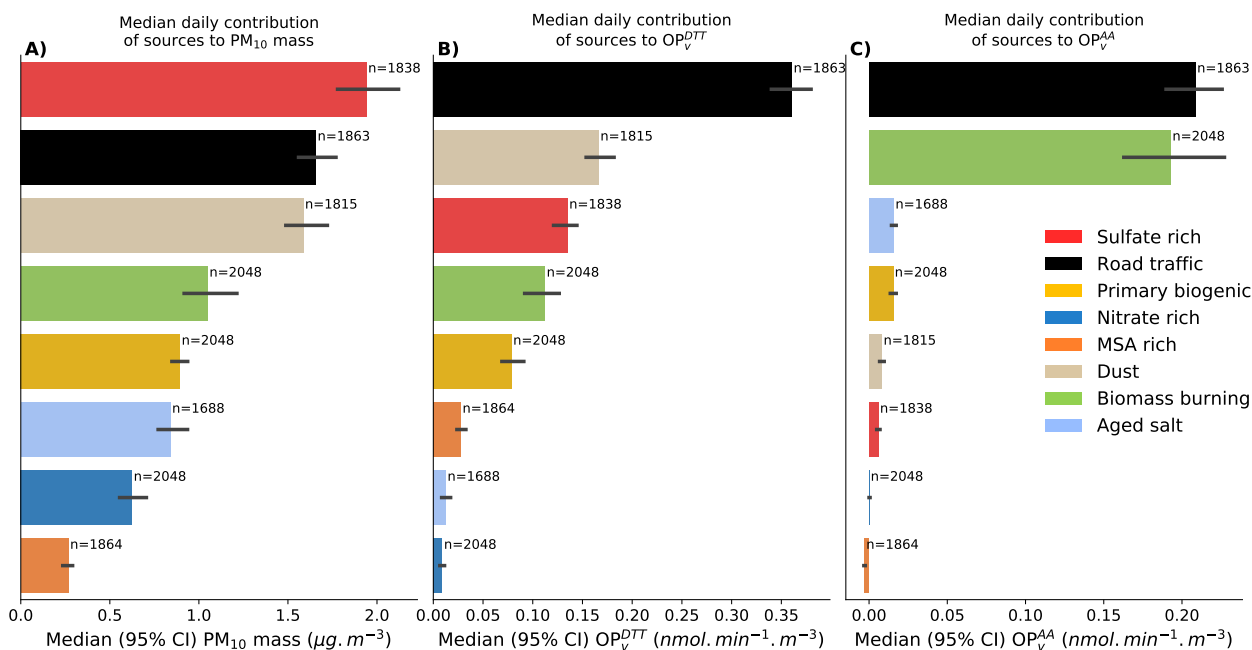


Figure 8. Median daily contribution of the sources to (a) the PM₁₀ mass, (b) the OPvDTT and (c) the OPvAA. The bars represent the mean and the error bars the 95 % confidence interval of the median.

Therefore, the mean contribution is more related to the question “Which sources contribute the most to the PM₁₀

OP or mass?” whereas the median contribution addresses the question “What is the chronic population exposure to the

14

PM₁₀ OP or mass?”. Since there is strong seasonality, day-to-day variability and non-normally distributed contribution of the source to the PM₁₀ mass, notably for the biomass burning, we do observe important differences when looking at the mean or median contribution. Therefore, we decided to report both statistics in this study. Here again, we want to remind the reader that our dataset includes several alpine sites strongly affected by the residential biomass burning heating, then the result might not reflect the overall regional exposure. We do observe (Figure 7) a redistribution of the daily mean contribution sources’ rank between the PM₁₀ mass, OP_v^{DTT} and OP_v^{AA} similarly to the monthly mean contribution shown above. Since the biomass burning source is an important contributor to the PM₁₀ mass, it contributes also significantly to both OP and is ranked as the first contributor to both OP_v^{DTT} and OP_v^{AA} mean daily contribution (mean 0.51 nmol/min/m³ and 0.72 nmol/min/m³, respectively). The road traffic source contribution, due to its highest intrinsic OP in both assays, has almost the same daily mean contribution than the biomass burning for the OP_v^{DTT}, and is the second contributor to the daily mean OP_v^{AA}, with half the contribution of the biomass burning (mean 0.50 nmol/min/m³ and 0.34 nmol/min/m³, respectively). The other source barely not contribute to the OP_v^{AA} (<0.1 nmol/min/m³). For the OP_v^{DTT}, the dust is the third contributor (mean 0.34 nmol/min/m³), followed by the sulfate rich and primary biogenic (0.23 nmol/min/m³ and 0.16 nmol/min/m³, respectively). The nitrate-rich, aged seasalt and MSA-rich present a low contribution (mean <0.1 nmol/min/m³), due either to their low intrinsic OP or to their low contribution to the PM mass.

However, for the daily median contribution, due to the high seasonality of the biomass burning source and the consistent contribution throughout the year of the road traffic, sulfate-rich and dust sources, the ranks of the sources is even more drastically redistributed between all the considered metric (Figure 8) A) mass, B) OP_v^{DTT} and C) OP_v^{AA}. Moreover, the absolute value of the contribution is also lowered compare to the mean daily contribution, due to low frequencies of highly loaded PM events. The major source contributing to the OP_v^{DTT} is now the road traffic (median 0.36 nmol/min/m³) and contributes more than twice as much as the second source, namely the dust one (median 0.16 nmol/min/m³), followed by the sulfate-rich (median 0.13 nmol/min/m³) and then the biomass burning (median 0.11 nmol/min/m³). For the OP_v^{AA}, the two dominant sources are the road-traffic (median 0.29 nmol/min/m³) and the biomass burning (median 0.19 nmol/min/m³). The others sources being negligible in front of them (aged seasalt 0.016 nmol/min/m³, primary biogenic 0.015 nmol/min/m³ and the others contributes less than 0.01 nmol/min/m³).

The high differences between the mean and median contribution has strong implication for air quality policy. Indeed, as previously shown, the biomass burning may contribute to more than 50 % of the high OP during winter,

S. Weber et al.: Source apportionement of OP in France

and even more for some days. However, such events do not represent the daily exposure of the population. Even if the regulation should target those events to prevent acute exposure, we should also take into account the long term exposure to a lower but constant level of pollutant. With this respect, the biomass burning source impact is drastically lowered but the road traffic emission become a major concern. Moreover, our dataset includes several sites in alpine valley that bias our result toward a more important contribution of the biomass burning source compare to the actual urbanized French cities. Then, our conclusion strongly supports that at the regional scale, the important source to target in order to decrease the chronic exposure to PM pollutant is the road traffic one. However, site specific typologies (notably alpine valley, or “hot spot” with specific sources) may also target other sources, notably the biomass burning source in alpine valley, to prevent acute exposure of the population.

3.8 Other PMF factors

So far, we have focused on sources with regional impact. However, we would like to discuss the case of 2 sources that are often controversial for political decision-makers or inhabitants but are less representative of the urban background of French cities.

3.8.1 Heavy fuel oil

Among the others sources, not present at at least 2 third of the site, the Heavy fuel oil (HFO) identified at MRS-5av and PdB, present an intrinsic OP^{DTT} of 0.51 ± 0.14 nmol/min/ μ g and 0.21 ± 0.04 nmol/min/ μ g, respectively, and an intrinsic OP^{AA} of 0.04 ± 0.02 nmol/min/ μ g and 0.11 ± 0.03 nmol/min/ μ g, respectively. The intrinsic OP^{DTT} is then in average higher than the road traffic one, making the HFO the second contributor of the daily mean and median source contribution at MRS-5av for the OP^{DTT} contribution and the fourth one for the OP^{AA} contribution (see website <http://getopstandop.u-ga.fr>). For PdB, an important contribution, but lower than for MRS-5av is found, for both the DTT and AA. Although only 2 sites presented an HFO factor, it suggests that the PM originated from this source may significantly contribute to the total OP around harbor cities.

3.8.2 Industrial

An industrial factor was identified at 6 sites. However, the “industrial” name for this factor cover a wide variety of chemistry, as denoted in the similarity Figure 2. They share a common set of metal (Al, As, Cd, Mn, Mo, Pb, Rb, Zn), in different concentration levels. Since we are not aware of any emission source releasing these metals jointly into the atmosphere, we have named this factor “Industrial”, although the exact type of industry is not yet known. This factor also barely contributes to the PM₁₀ mass, with a mean concentration of around 1. The intrinsic OP^{DTT} is high for GRE-

S. Weber et al.: Source apportionment of OP in France

15

cb and GRE-fr_2017 (0.52 ± 0.30 nmol/min/ μg and 0.37 ± 0.27 nmol/min/ μg , respectively) as well as the intrinsic OP^{AA} (0.82 ± 0.29 nmol/min/ μg and 0.61 ± 0.17 nmol/min/ μg , respectively), but is close to 0 for the other sites and both OP. The high intrinsic OP seems to indicate again the role of metals in the OP of PM, however since this factor has strong uncertainties associated with the PMF results, and then to the intrinsic OP, is hard to go into further conclusion at this point.

4 Limitations of the study

In this study, we focused on major sources and trends, hence limit our study to some aspect. Notably the PMF standardized approach allows common source identification at the national scale but may also “polish” some site specificity. Also, the choice to focus on the main sources of PM and to discuss the aggregated results allows discussion on some local specificity, notably potential local sources that contribute to the OP (for instance HFO or industry).

One main limitation is also the use of linear regression tools whereas it has been shown that OP does not respond linearly with mass. The residual analysis seems to agree with this experimental finding since the highest OP samples is underestimated by the MLR model. The addition of co-variation term or even the use of non-linear regression may be the next step to better explain the OP of the sources and provide more accurate policy for air quality.

Moreover, if the intrinsic OP results from the MLR can be extrapolated to any given site with similar regional background of the urbanized area used in this study, the source’ contributions extrapolation should be taken cautiously since our dataset displays an over-representation of the alpine sites with regard to the whole France.

5 Conclusions

To our knowledge, this study gathers the most important database of OP samples with concomitant observations of chemistry analysis, source-apportionment through PMF and the measure of two OP assays (DTT and AA) for 15 yearly time series over France spanning between 2012 to 2016 for a total of >1700 samples.

- We demonstrate that source apportionment of OP through a “simple” multi linear regression without any constraint on the coefficient show good statistical result and is able to explain the observed OP_v^{DTT} and OP_v^{AA}.
- The associated uncertainties of the MLR coefficient estimated thanks to bootstrapping the solution highlight the importance of the yearly representativeness of the input dataset.

- The intrinsic OP of the main regional sources presents values that are in the same range at each site, especially for the primary traffic, biomass burning, nitrate rich, dust & sulfate rich PMF factor. Biogenic and MSA rich factors present higher discrepancy according to the site but also present the highest uncertainties at each site.
- Different sensitivity for the 2 OP assays toward the given source is highlighted. The DTT appears to be the most balanced test, whereas the AA targets mainly the biomass burning and primary traffic factor.
- In accordance with previous studies the primary road traffic and biomass burning factor has been shown as the main absolute OP contributors. On the opposite, the secondary inorganic sources (nitrate and sulfate rich) barely contribute to OP.
- In order to assess the chronicle population exposure, the median contribution of sources to the OP_v^{DTT} and OP_v^{AA} are also reported and present important discrepancy with regard to the mean contribution. The importance of the road traffic source drastically increases, notably for the OP_v^{DTT}, whereas the biomass burning contribution is lowered. Barely only the road traffic and biomass burning sources contribute to the daily median of the OP_v^{AA}. Moreover, since there is no consensus toward the “best” OP assay for epidemiological or toxicological assessment, the sources that react to both OP should be of the first importance for regulation purposes. Then, the biomass burning and road traffic sources could be targeted to decrease the regional OP exposure.
- Finally, the relatively stable intrinsic OP at a large geographical scale for the main PM sources paves the road to the implementation of the OP into regional chemistry transport model. This step would allow a quantitative estimation of the french population exposure OP, expanding potential cross-over studies with epidemiology (today limited to this dataset sites)

Fundings

This work was partially funded by ANSES for OP measurements (ExPOSURE program, grant 2016-CRD-31), IDEX UGA grant for innovation 2017 ROS-ONLINE and CDP IDEX UGA MOBILAIR (ANR-15-IDEX-02), Atmo Sud for the sampling and partial chemical analyses of the samples from NIC, MRS-5av and PdB, Atmo AuRA for the sampling at GRE-fr, GRE-cb, VIF, CHAM, PAS and MNZ, and the French Ministry of Environment, as part of the National reference laboratory for air quality (LCSQA, program CARA), for part of the chemical analysis from the samples from GRE-fr, TAL, RBX, STG-cle and NIC. The study in CHAM, MNZ and PAS was funded by ADEME and PRIME-QUAL. The PhD of Samuël Weber was funded by a grant from ENS Paris. This study was also supported by direct

16

funding by IGE (technician salary), the LEFE CHAT (program 863353: “Le PO comme proxy de l’impact sanitaire”), and LABEX OSUG@2020 (ANR-10-LABX-56) (both for funding analytical instruments).

5 *Code availability.* TEXT

Data availability.

Code and data availability. <http://getopstandop.u-ga.fr>

Sample availability. TEXT

Video supplement. TEXT

10 *Author contributions.* O.F, J-L.J, G.U and J-L. B were in charge of the coordination of different research programs and funding acquisitions. D.S did the data curation and ran the PMF for the SOURCES program, F.C. and J.A. did the data curation and ran the PMF for the DECOMBIO program, S.W. and L.B did the data
15 curation and ran the PMF for the MobilAir program. A.C and G.U set up the 2 OP assay methodology. S.W designed the methodology, did the formal analysis and prepared the present manuscript and figures. GU and JLJ designed, reviewed and edited the first draft of the manuscript. All the co-authors read and edited the manuscript.

20 *Competing interests.* The authors declare have no known competing interest.

Acknowledgements. The authors wish to thanks all the peoples from the different AASQA or laboratories who gathered the filters and analyzed them (long list of name).

25 References

Abrams, J. Y., Weber, R. J., Klein, M., Samat, S. E., Chang, H. H., Strickland, M. J., Verma, V., Fang, T., Bates, J. T., Mulholland, J. A., Russell, A. G., and Tolbert, P. E.: Associations between Ambient Fine Particulate Oxidative Potential and Cardiorespiratory
30 Emergency Department Visits, *Environmental Health Perspectives*, 125, <https://doi.org/10.1289/EHP1545>, 2017.

Alleman, L. Y., Lamaison, L., Perdrix, E., Robache, A., and Galloo, J.-C.: PM₁₀ Metal Concentrations and Source Identification Using Positive Matrix Factorization and Wind Sectoring in
35 a French Industrial Zone, *Atmospheric Research*, 96, 612–625, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2010.02.008>, 2010.

Amato, F., Alastuey, A., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Severi, M., Becagli, S., Gianelle, V. L., Colombi, C., Alves, C., Custódio, D., Nunes, T., Cerqueira, M., Pio, C.,

S. Weber et al.: Source apportionement of OP in France

Eleftheriadis, K., Diapouli, E., Reche, C., Minguillón, M. C., Manousakas, M.-I., Maggos, T., Vratolis, S., Harrison, R. M., and Querol, X.: AIRUSE-LIFE+: A Harmonized PM Speciation and Source Apportionment in Five Southern European Cities, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 3289–3309, <https://doi.org/10.5194/acp-16-3289-2016>, 2016.
40

ANSES ExPOSURE: Etude multi-sites des variations du Potentiel Oxydant des PM atmosphériques en France, en liaison avec leur chimie et leurs sources, Tech. rep., ANSES, 2017.
45

Atkinson, R. W., Samoli, E., Analitis, A., Fuller, G. W., Green, D. C., Anderson, H. R., Purdie, E., Dunster, C., Aitlhadj, L., Kelly, F. J., and Mudway, I. S.: Short-Term Associations between Particle Oxidative Potential and Daily Mortality and Hospital Admissions in London, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 219, 566–572, <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2016.06.004>, 2016.
50

Ayres, J. G., Borm, P., Cassee, F. R., Castranova, V., Donaldson, K., Ghio, A., Harrison, R. M., Hider, R., Kelly, F., Kooter, I. M., Marano, F., Maynard, R. L., Mudway, I., Nel, A., Sioutas, C., Smith, S., Baeza-Squiban, A., Cho, A., Duggan, S., and Froines, J.: Evaluating the Toxicity of Airborne Particulate Matter and Nanoparticles by Measuring Oxidative Stress Potential—A Workshop Report and Consensus Statement, *Inhalation Toxicology*, 20, 75–99, <https://doi.org/10.1080/08958370701665517>, 2008.
55

Barraza-Villarreal, A., Sunyer, J., Hernandez-Cadena, L., Escamilla-Núñez, M. C., Sienna-Monge, J. J., Ramírez-Aguilar, M., Cortez-Lugo, M., Holguin, F., Diaz-Sánchez, D., Olin, A. C., and Romieu, I.: Air Pollution, Airway Inflammation, and Lung Function in a Cohort Study of Mexico City Schoolchildren, *Environmental Health Perspectives*, 116, 832–838, <https://doi.org/10.1289/ehp.10926>, 2008.
60

Bates, J. T., Weber, R. J., Abrams, J., Verma, V., Fang, T., Klein, M., Strickland, M. J., Sarnat, S. E., Chang, H. H., Mulholland, J. A., Tolbert, P. E., and Russell, A. G.: Reactive Oxygen Species Generation Linked to Sources of Atmospheric Particulate Matter and Cardiorespiratory Effects, *Environmental Science & Technology*, 49, 13 605–13 612, <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02967>, 2015.
65

Bates, J. T., Fang, T., Verma, V., Zeng, L., Weber, R. J., Tolbert, P. E., Abrams, J. Y., Sarnat, S. E., Klein, M., Mulholland, J. A., and Russell, A. G.: Review of Acellular Assays of Ambient Particulate Matter Oxidative Potential: Methods and Relationships with Composition, Sources, and Health Effects, *Environmental Science & Technology*, 53, 4003–4019, <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03430>, 2019.
70

Beck-Speier, I., Karg, E., Behrendt, H., Stoeger, T., and Alessandrini, F.: Ultrafine Particles Affect the Balance of Endogenous Pro- and Anti-Inflammatory Lipid Mediators in the Lung: In-Vitro and in-Vivo Studies, *Particle and Fibre Toxicology*, 9, 27, <https://doi.org/10.1186/1743-8977-9-27>, 2012.
75

Belis, C. A., Pernigotti, D., Karagulian, F., Pirovano, G., Larsen, B., Gerboles, M., and Hopke, P.: A New Methodology to Assess the Performance and Uncertainty of Source Apportionment Models in Intercomparison Exercises, *Atmospheric Environment*, 119, 35–44, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.002>, 2015.
80

Belis, C. A., Pernigotti, D., Pirovano, G., Favez, O., Jaffrezo, J. L., Kuenen, J., Denier van Der Gon, H., Reizer, M., Riffault, V., Alleman, L. Y., Almeida, M., Amato, F., Angyal, A., Ar-

S. Weber et al.: Source apportionment of OP in France

17

- gyropoulos, G., Bande, S., Beslic, I., Besombes, J. L., Bove, M. C., Brotto, P., Calori, G., Cesari, D., Colombi, C., Contini, D., De Gennaro, G., Di Gilio, A., Diapouli, E., El Haddad, I., Elbern, H., Eleftheriadis, K., Ferreira, J., Vivanco, M. G., Gilardoni, S., Golly, B., Hellebust, S., Hopke, P. K., Izadmanesh, Y., Jorquera, H., Krajsek, K., Kranenburg, R., Lazzari, P., Lenartz, F., Lucarelli, F., Maciejewska, K., Manders, A., Manousakas, M., Masiol, M., Mircea, M., Mooibroek, D., Nava, S., Oliveira, D., Paglione, M., Pandolfi, M., Perrone, M., Petralia, E., Pietrodangelo, A., Pillon, S., Pokorna, P., Prati, P., Salameh, D., Samara, C., Samek, L., Saraga, D., Sauvage, S., Schaap, M., Scotto, F., Segal, K., Siour, G., Tauler, R., Valli, G., Vecchi, R., Venturini, E., Vestenius, M., Waked, A., and Yubero, E.: Evaluation of Receptor and Chemical Transport Models for PM₁₀ Source Apportionment, *Atmospheric Environment: X*, 5, 100053, <https://doi.org/10.1016/j.aeoa.2019.100053>, 2020.
- Birch, M. E. and Cary, R. A.: Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust, *Aerosol Science and Technology*, 25, 221–241, <https://doi.org/10.1080/02786829608965393>, 1996.
- Borlaza, L. J. S., Cosep, E. M. R., Kim, S., Lee, K., Joo, H., Park, M., Bate, D., Cayetano, M. G., and Park, K.: Oxidative Potential of Fine Ambient Particles in Various Environments, *Environmental Pollution*, 243, 1679–1688, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.074>, 2018.
- Borlaza, L. J. S., Weber, S., Asslanian, K., Uzu, G., Jacob, V., Cañete, T., Slama, R., Favez, O., Albinet, A., Guillaud, G., Thomasson, A., and Jaffrezo, J.-L.: Fine-Scale Source Apportionment of PM₁₀ with New Organic Tracers in Three Urban Sites in a Metropolitan Area in France, in prep.
- Bozzetti, C., Sosedova, Y., Xiao, M., Daellenbach, K. R., Ulevicius, V., Dudoitis, V., Mordas, G., Byčenkienė, S., Plauškaitė, K., Vlachou, A., Golly, B., Chazeanu, B., Besombes, J.-L., Baltensperger, U., Jaffrezo, J.-L., Slowik, J. G., Haddad, I. E., and Prévôt, A. S. H.: Argon Offline-AMS Source Apportionment of Organic Aerosol over Yearly Cycles for an Urban, Rural, and Marine Site in Northern Europe, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 117–141, <https://doi.org/10.5194/acp-17-117-2017>, 2017.
- Brandt, J., Silver, J. D., Christensen, J. H., Andersen, M. S., Bønløkke, J. H., Sigsgaard, T., Geels, C., Gross, A., Hansen, A. B., Hansen, K. M., Hedegaard, G. B., Kaas, E., and Frohn, L. M.: Contribution from the Ten Major Emission Sectors in Europe and Denmark to the Health-Cost Externalities of Air Pollution Using the EVA Model System – an Integrated Modelling Approach, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 7725–7746, <https://doi.org/10.5194/acp-13-7725-2013>, 2013.
- Brauer, M., Amann, M., Burnett, R. T., Cohen, A., Dentener, F., Ezzati, M., Henderson, S. B., Krzyzanowski, M., Martin, R. V., Van Dingenen, R., van Donkelaar, A., and Thurston, G. D.: Exposure Assessment for Estimation of the Global Burden of Disease Attributable to Outdoor Air Pollution, *Environmental Science & Technology*, 46, 652–660, <https://doi.org/10.1021/es2025752>, 2012.
- Bressi, M., Sciare, J., Ghersi, V., Mihalopoulos, N., Petit, J.-E., Nicolas, J. B., Moukhtar, S., Rosso, A., Féron, A., Bonnaire, N., Poulakis, E., and Theodosi, C.: Sources and Geographical Origins of Fine Aerosols in Paris (France), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 8813–8839, <https://doi.org/10.5194/acp-14-8813-2014>, 2014.
- Calas, A., Uzu, G., Martins, J. M. F., Voisin, D., Spadini, L., Lacroix, T., and Jaffrezo, J.-L.: The Importance of Simulated Lung Fluid (SLF) Extractions for a More Relevant Evaluation of the Oxidative Potential of Particulate Matter, *Scientific Reports*, 7, 11 617, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11979-3>, 2017.
- Calas, A., Uzu, G., Kelly, F. J., Houdier, S., Martins, J. M. F., Thomas, F., Molton, F., Charron, A., Dunster, C., Oliete, A., Jacob, V., Besombes, J.-L., Chevrier, F., and Jaffrezo, J.-L.: Comparison between Five Acellular Oxidative Potential Measurement Assays Performed with Detailed Chemistry on PM₁₀ Samples from the City of Chamonix (France), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 7863–7875, <https://doi.org/10.5194/acp-18-7863-2018>, 2018.
- Calas, A., Uzu, G., Besombes, J.-L., Martins, J. M. F., Redaelli, M., Weber, S., Charron, A., Albinet, A., Chevrier, F., Brulfert, G., Mesbah, B., Favez, O., and Jaffrezo, J.-L.: Seasonal Variations and Chemical Predictors of Oxidative Potential (OP) of Particulate Matter (PM), for Seven Urban French Sites, *Atmosphere*, 10, 698, <https://doi.org/10.3390/atmos10110698>, 2019.
- Canova, C., Minelli, C., Dunster, C., Kelly, F., Shah, P. L., Caneja, C., Tumilty, M. K., and Burney, P.: PM₁₀ Oxidative Properties and Asthma and COPD, *Epidemiology*, 25, 467–468, <https://doi.org/10.1097/EDE.000000000000084>, 2014.
- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., and Putaud, J.-P.: Toward a Standardised Thermal-Optical Protocol for Measuring Atmospheric Organic and Elemental Carbon: The EU-SAAR Protocol, *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, 79–89, <https://doi.org/10.5194/amt-3-79-2010>, 2010.
- CEN: Ambient Air Quality - Standard Method for the Measurement of Pb, Cd, As and Ni in the PM₁₀ Fraction of Suspended Particulate Matter, Technical Report EN 14902:2005, CEN, Brussels, Belgium, 2005.
- CEN: Ambient Air - Standard Gravimetric Measurement Method for the Determination of the PM₁₀ or PM_{2.5} Mass Concentration of Suspended Particulate Matter, Technical Report EN 12341:2014, CEN, Brussels, Belgium, 2014.
- CEN: Ambient Air - Measurement of Elemental Carbon (EC) and Organic Carbon (OC) Collected on Filters, Technical Report EN 16909:2017, CEN, Brussels, Belgium, 2017a.
- CEN: Ambient Air - Automated Measuring Systems for the Measurement of the Concentration of Particulate Matter (PM₁₀; PM_{2.5}), Technical Report EN 16450:2017, CEN, Brussels, Belgium, 2017b.
- CEN: Ambient Air - Standard Method for Measurement of NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ in PM_{2.5} as Deposited on Filters, Technical Report EN 16913:2017, CEN, Brussels, Belgium, 2017c.
- Cesari, D., Merico, E., Grasso, F. M., Decesari, S., Belosi, F., Manarini, F., De Nuntiis, P., Rinaldi, M., Volpi, F., Gambaro, A., Morabito, E., and Contini, D.: Source Apportionment of PM_{2.5} and of Its Oxidative Potential in an Industrial Suburban Site in South Italy, *Atmosphere*, 10, 758, <https://doi.org/10.3390/atmos10120758>, 2019.
- Charrier, J. G. and Anastasio, C.: On Dithiothreitol (DTT) as a Measure of Oxidative Potential for Ambient Particles: Evidence for the Importance of Soluble Transition Metals, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 8813–8839, <https://doi.org/10.5194/acp-14-8813-2014>, 2014.

- spheric Chemistry and Physics Discussions, 12, 11 317–11 350, <https://doi.org/10.5194/acpd-12-11317-2012>, 2012.
- Charrier, J. G., McFall, A. S., Vu, K. K.-T., Baroi, J., Olea, C., Hasson, A., and Anastasio, C.: A Bias in the “Mass-Normalized” DTT Response – An Effect of Non-Linear Concentration-Response Curves for Copper and Manganese, *Atmospheric Environment*, 144, 325–334, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.071>, 2016.
- Chevrier, F.: Chauffage au bois et qualité de l’air en Vallée de l’Arve : définition d’un système de surveillance et impact d’une politique de rénovation du parc des appareils anciens., Ph.D. thesis, Université Grenoble Alpes, Grenoble, 2016.
- Chevrier, F., Ježek, I., Brulfert, G., MOčnik, G., Marchand, N., Jaffrezo, J.-L., and Besombes, J.-L.: DECOMBIO-Contribution de La Combustion de La Biomasse Aux PM₁₀ En Vallée de l’Arve: Mise En Place et Qualification d’un Dispositif de Suivi, 2268-3798, 2016.
- Cho, A. K., Sioutas, C., Miguel, A. H., Kumagai, Y., Schmitz, D. A., Singh, M., Eiguren-Fernandez, A., and Froines, J. R.: Redox Activity of Airborne Particulate Matter at Different Sites in the Los Angeles Basin, *Environmental Research*, 99, 40–47, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.01.003>, 2005.
- Costabile, F., Alas, H., Aufderheide, M., Avino, P., Amato, F., Argentini, S., Barnaba, F., Berico, M., Bernardoni, V., Biondi, R., Casasanta, G., Ciampichetti, S., Calzolaì, G., Canepari, S., Conidi, A., Cordelli, E., Di Ianni, A., Di Liberto, L., Facchini, M. C., Facci, A., Frasca, D., Gilardoni, S., Grollino, M. G., Gualtieri, M., Lucarelli, F., Malaguti, A., Manigrasso, M., Montagnoli, M., Nava, S., Perrino, C., Padoan, E., Petenko, I., Querol, X., Simonetti, G., Tranfo, G., Ubertini, S., Valli, G., Valentini, S., Vecchi, R., Volpi, F., Weinhold, K., Wiedensohler, A., Zanini, G., Gobbi, G. P., and Petralia, E.: First Results of the “Carbonaceous Aerosol in Rome and Environs (CARE)” Experiment: Beyond Current Standards for PM₁₀, *Atmosphere*, 8, 249, <https://doi.org/10.3390/atmos8120249>, 2017.
- Costabile, F., Gualtieri, M., Canepari, S., Tranfo, G., Consales, C., Grollino, M. G., Paci, E., Petralia, E., Pìgini, D., and Simonetti, G.: Evidence of Association between Aerosol Properties and In-Vitro Cellular Oxidative Response to PM₁, Oxidative Potential of PM_{2.5}, a Biomarker of RNA Oxidation, and Its Dependency on Combustion Sources, *Atmospheric Environment*, 213, 444–455, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.06.023>, 2019.
- Diémoz, H., Barnaba, F., Magri, T., Pession, G., Dionisi, D., Pittavino, S., Tombolato, I. K. F., Campanelli, M., Ceca, L. S. D., Hervo, M., Liberto, L. D., Ferrero, L., and Gobbi, G. P.: Transport of Po Valley Aerosol Pollution to the Northwestern Alps – Part 1: Phenomenology, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 3065–3095, <https://doi.org/10.5194/acp-19-3065-2019>, 2019.
- El Haddad, I., Marchand, N., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J.-L., Cozic, J., Chauvel, C., Armengaud, A., Robin, D., and Jaffrezo, J.-L.: Primary Sources of PM_{2.5} Organic Aerosol in an Industrial Mediterranean City, Marseille, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 2039–2058, <https://doi.org/10.5194/acp-11-2039-2011>, 2011.
- Fang, T., Guo, H., Verma, V., Peltier, R. E., and Weber, R. J.: PM_{2.5} Water-Soluble Elements in the Southeastern United States: Automated Analytical Method Development, Spatiotemporal Distributions, Source Apportionment, and Implications for Health Studies, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 11 667–11 682, <https://doi.org/10.5194/acp-15-11667-2015>, 2015.
- Fang, T., Verma, V., Bates, J. T., Abrams, J., Klein, M., Strickland, M. J., Sarnat, S. E., Chang, H. H., Mulholland, J. A., Tolbert, P. E., Russell, A. G., and Weber, R. J.: Oxidative Potential of Ambient Water-Soluble PM_{2.5} in the Southeastern United States: Contrasts in Sources and Health Associations between Ascorbic Acid (AA) and Dithiothreitol (DTT) Assays, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 3865–3879, <https://doi.org/10.5194/acp-16-3865-2016>, 2016.
- Favez, O., Salameh, D., and Jaffrezo, J.-L.: Traitement harmonisé de jeux de données multi-sites pour l’étude de sources de PM par Positive Matrix Factorization (PMF), Tech. rep., LCSQA, Verneuil-en-Halatte, France, 2017.
- Gianini, M., Fischer, A., Gehrig, R., Ulrich, A., Wichser, A., Piot, C., Besombes, J.-L., and Hueglin, C.: Comparative Source Apportionment of PM₁₀ in Switzerland for 2008/2009 and 1998/1999 by Positive Matrix Factorisation, *Atmospheric Environment*, 54, 149–158, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.02.036>, 2012.
- Goix, S., Lévêque, T., Xiong, T.-T., Schreck, E., Baeza-Squiban, A., Geret, F., Uzu, G., Austruy, A., and Dumat, C.: Environmental and Health Impacts of Fine and Ultrafine Metallic Particles: Assessment of Threat Scores, *Environmental Research*, 133, 185–194, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.05.015>, 2014.
- Goldberg, M.: A Systematic Review of the Relation Between Long-Term Exposure to Ambient Air Pollution and Chronic Diseases, *Reviews on Environmental Health*, 23, 243–298, <https://doi.org/10.1515/REVEH.2008.23.4.243>, 2011.
- Golly, B., Waked, A., Weber, S., Samake, A., Jacob, V., Conil, S., Rangognio, J., Chrétien, E., Vagnot, M. P., Robic, P. Y., Besombes, J.-L., and Jaffrezo, J.-L.: Organic Markers and OC Source Apportionment for Seasonal Variations of PM_{2.5} at 5 Rural Sites in France, *Atmospheric Environment*, 198, 142–157, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.10.027>, 2019.
- Hodshire, A. L., Campuzano-Jost, P., Kodros, J. K., Croft, B., Nault, B. A., Schroder, J. C., Jimenez, J. L., and Pierce, J. R.: The Potential Role of Methanesulfonic Acid (MSA) in Aerosol Formation and Growth and the Associated Radiative Forcings, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 3137–3160, <https://doi.org/10.5194/acp-19-3137-2019>, 2019.
- Hu, S., Polidori, A., Arhami, M., Shafer, M. M., Schauer, J. J., Cho, A., and Sioutas, C.: Redox Activity and Chemical Speciation of Size Fractioned PM in the Communities of the Los Angeles-Long Beach Harbor, *Atmos. Chem. Phys.*, p. 13, 2008.
- Jaffrezo, J.-L., Aymoz, G., and Cozic, J.: Size Distribution of EC and OC in the Aerosol of Alpine Valleys during Summer and Winter, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2915–2925, 2005a.
- Jaffrezo, J.-L., Aymoz, G., Delaval, C., and Cozic, J.: Seasonal Variations of the Water Soluble Organic Carbon Mass Fraction of Aerosol in Two Valleys of the French Alps, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2809–2821, 2005b.
- Jain, S., Sharma, S., Mandal, T., and Saxena, M.: Source Apportionment of PM₁₀ in Delhi, India Using PCA/APCS, UNMIX and PMF, *Particuology*, 37, 107–118, <https://doi.org/10.1016/j.partic.2017.05.009>, 2018.
- Jain, S., Sharma, S. K., Vijayan, N., and Mandal, T. K.: Seasonal Characteristics of Aerosols (PM_{2.5} and PM₁₀) and

S. Weber et al.: Source apportionment of OP in France

19

- Their Source Apportionment Using PMF: A Four Year Study over Delhi, India, *Environmental Pollution*, 262, 114337, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114337>, 2020.
- Janssen, N. A. H., Strak, M., Yang, A., Hellack, B., Kelly, F. J., Kuhlbusch, T. A. J., Harrison, R. M., Brunekreef, B., Cassee, F. R., Steenhof, M., and Hoek, G.: Associations between Three Specific A-Cellular Measures of the Oxidative Potential of Particulate Matter and Markers of Acute Airway and Nasal Inflammation in Healthy Volunteers, *Occupational and Environmental Medicine*, 72, 49–56, <https://doi.org/10.1136/oemed-2014-102303>, 2015.
- Jiang, H. and Jang, M.: Dynamic Oxidative Potential of Atmospheric Organic Aerosol under Ambient Sunlight, *Environmental Science & Technology*, 52, 7496–7504, <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00148>, 2018.
- Jiang, J., Aksoyoglu, S., El-Haddad, I., Ciarelli, G., Denier van der Gon, H. A. C., Canonaco, F., Gilardoni, S., Paglione, M., Minguillón, M. C., Favez, O., Zhang, Y., Marchand, N., Hao, L., Virtanen, A., Florou, K., O’Dowd, C., Ovadnevaite, J., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: Sources of Organic Aerosols in Europe: A Modelling Study Using CAMx with Modified Volatility Basis Set Scheme, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, pp. 1–35, <https://doi.org/10.5194/acp-2019-468>, 2019.
- Karavalakis, G., Gysel, N., Schmitz, D. A., Cho, A. K., Sioutas, C., Schauer, J. J., Cocker, D. R., and Durbin, T. D.: Impact of Biodiesel on Regulated and Unregulated Emissions, and Redox and Proinflammatory Properties of PM Emitted from Heavy-Duty Vehicles, *The Science of the Total Environment*, 584-585, 1230–1238, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.187>, 2017.
- Kelly, F. J. and Fussell, J. C.: Size, Source and Chemical Composition as Determinants of Toxicity Attributable to Ambient Particulate Matter, *Atmospheric Environment*, 60, 504–526, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.039>, 2012.
- Kranenburg, R., Segers, A. J., Hendriks, C., and Schaap, M.: Source Apportionment Using LOTOS-EUROS: Module Description and Evaluation, *Geoscientific Model Development*, 6, 721–733, <https://doi.org/10.5194/gmd-6-721-2013>, 2013.
- Künzli, N., Mudway, I. S., Götschi, T., Shi, T., Kelly, F. J., Cook, S., Burney, P., Forsberg, B., Gauderman, J. W., Hazenkamp, M. E., Heinrich, J., Jarvis, D., Norbäck, D., Payo-Losa, F., Poli, A., Sunyer, J., and Borm, P. J.: Comparison of Oxidative Properties, Light Absorbance, and Total and Elemental Mass Concentration of Ambient PM_{2.5} Collected at 20 European Sites, *Environmental Health Perspectives*, 114, 684–690, <https://doi.org/10.1289/ehp.8584>, 2006.
- Lelieveld, J., Evans, J. S., Fnais, M., Giannadaki, D., and Pozzer, A.: The Contribution of Outdoor Air Pollution Sources to Premature Mortality on a Global Scale, *Nature*, 525, 367–371, <https://doi.org/10.1038/nature15371>, 2015.
- Li, N., Hao, M., Phalen, R. F., Hinds, W. C., and Nel, A. E.: Particulate Air Pollutants and Asthma: A Paradigm for the Role of Oxidative Stress in PM-Induced Adverse Health Effects, *Clinical Immunology*, 109, 250–265, <https://doi.org/10.1016/j.clim.2003.08.006>, 2003.
- Li, Q., Wyatt, A., and Kamens, R. M.: Oxidant Generation and Toxicity Enhancement of Aged-Diesel Exhaust, *Atmospheric Environment*, 43, 1037–1042, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.11.018>, 2009.
- Liu, Q., Baumgartner, J., Zhang, Y., and Schauer, J. J.: Source Apportionment of Beijing Air Pollution during a Severe Winter Haze Event and Associated Pro-Inflammatory Responses in Lung Epithelial Cells, *Atmospheric Environment*, 126, 28–35, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.11.031>, 2016.
- Ma, Y., Cheng, Y., Qiu, X., Cao, G., Fang, Y., Wang, J., Zhu, T., Yu, J., and Hu, D.: Sources and Oxidative Potential of Water-Soluble Humic-like Substances (HULIS_{WS}) in Fine Particulate Matter (PM_{2.5}) in Beijing, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 5607–5617, <https://doi.org/10.5194/acp-18-5607-2018>, 2018.
- Marconi, M., Sferlazzo, D. M., Becagli, S., Bommarito, C., Calzolari, G., Chiari, M., di Sarra, A., Ghedini, C., Gómez-Amo, J. L., Lucarelli, F., Meloni, D., Monteleone, F., Nava, S., Pace, G., Piacentino, S., Rugi, F., Severi, M., Traversi, R., and Udisti, R.: Saharan Dust Aerosol over the Central Mediterranean Sea: PM₁₀ Chemical Composition and Concentration versus Optical Columnar Measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 2039–2054, <https://doi.org/10.5194/acp-14-2039-2014>, 2014.
- Mbengue, S., Alleman, L. Y., and Flament, P.: Size-Distributed Metallic Elements in Submicronic and Ultrafine Atmospheric Particles from Urban and Industrial Areas in Northern France, *Atmospheric Research*, 135-136, 35–47, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2013.08.010>, 2014.
- McWhinney, R. D., Zhou, S., and Abbatt, J. P. D.: Naphthalene SOA: Redox Activity and Naphthoquinone Gas-Particle Partitioning, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 9731–9744, <https://doi.org/10.5194/acp-13-9731-2013>, 2013.
- Miersch, T., Czech, H., Hartikainen, A., Ihalainen, M., Orasche, J., Abbaszade, G., Tissari, J., Streibel, T., Jokiniemi, J., Sipula, O., and Zimmermann, R.: Impact of Photochemical Ageing on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Oxygenated PAH (Oxy-PAH/OH-PAH) in Logwood Stove Emissions, *Science of The Total Environment*, 686, 382–392, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.412>, 2019.
- Mircea, M., Calori, G., Pirovano, G., and Belis, C. A.: European Guide on Air Pollution Source Apportionment for Particulate Matter with Source Oriented Models and Their Combined Use with Receptor Models, Tech. Rep. EUR 30052 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2020.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A. M., Minguillón, M., Pandolfi, M., González-Castanedo, Y., Monfort, E., and Gibbons, W.: Variations in Vanadium, Nickel and Lanthanoid Element Concentrations in Urban Air, *Science of The Total Environment*, 408, 4569–4579, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.06.016>, 2010.
- Ntziachristos, L., Froines, J. R., Cho, A. K., and Sioutas, C.: Relationship between Redox Activity and Chemical Speciation of Size-Fractionated Particulate Matter, *Particle and Fibre Toxicology*, 4, 5, <https://doi.org/10.1186/1743-8977-4-5>, 2007.
- Paatero, P.: The Multilinear Engine: A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, Including the n-Way Parallel Factor Analysis Model, *Journal of Computational and Graphical Statistics*, 8, 854, <https://doi.org/10.2307/1390831>, 1999.

- Paatero, P. and Tapper, U.: Positive Matrix Factorization: A Non-Negative Factor Model with Optimal Utilization of Error Estimates of Data Values, *Environmetrics*, 5, 111–126, 1994.
- Paraskevopoulou, D., Bougiatioti, A., Stavroulas, I., Fang, T., Lianou, M., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., Weber, R., Nenes, A., and Mihalopoulos, N.: Yearlong Variability of Oxidative Potential of Particulate Matter in an Urban Mediterranean Environment, *Atmospheric Environment*, 206, 183–196, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.02.027>, 2019.
- Pernigotti, D. and Belis, C. A.: DeltaSA Tool for Source Apportionment Benchmarking, Description and Sensitivity Analysis, *Atmospheric Environment*, 180, 138–148, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.02.046>, 2018.
- Pernigotti, D., Belis, C. A., and Spanò, L.: SPECIEUROPE: The European Data Base for PM Source Profiles, *Atmospheric Pollution Research*, 7, 307–314, <https://doi.org/10.1016/j.apr.2015.10.007>, 2016.
- Perrone, M. G., Zhou, J., Malandrino, M., Sangiorgi, G., Rizzi, C., Ferrero, L., Dommen, J., and Bolzacchini, E.: PM Chemical Composition and Oxidative Potential of the Soluble Fraction of Particles at Two Sites in the Urban Area of Milan, Northern Italy, *Atmospheric Environment*, 128, 104–113, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.12.040>, 2016.
- Perrone, M. R., Bertoli, I., Romano, S., Russo, M., Rispoli, G., and Pietrogrande, M. C.: PM_{2.5} and PM₁₀ Oxidative Potential at a Central Mediterranean Site: Contrasts between Dithiothreitol and Ascorbic Acid-Measured Values in Relation with Particle Size and Chemical Composition, *Atmospheric Environment*, 210, 143–155, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.04.047>, 2019.
- Petit, J.-E., Favez, O., Sciare, J., Canonaco, F., Croteau, P., Močnik, G., Jayne, J., Worsnop, D., and Leoz-Garziandia, E.: Submicron Aerosol Source Apportionment of Wintertime Pollution in Paris, France by Double Positive Matrix Factorization (PMF²) Using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) and a Multi-Wavelength Aethalometer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 13 773–13 787, <https://doi.org/10.5194/acp-14-13773-2014>, 2014.
- Petit, J.-E., Favez, O., Sciare, J., Crenn, V., Sarda-Estève, R., Bonnaire, N., Močnik, G., Dupont, J.-C., Haefelin, M., and Leoz-Garziandia, E.: Two Years of near Real-Time Chemical Composition of Submicron Aerosols in the Region of Paris Using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) and a Multi-Wavelength Aethalometer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 2985–3005, <https://doi.org/10.5194/acp-15-2985-2015>, 2015.
- Petit, J.-E., Pallarès, C., Favez, O., Alleman, L. Y., Bonnaire, N., and Rivière, E.: Sources and Geographical Origins of PM₁₀ in Metz (France) Using Oxalate as a Marker of Secondary Organic Aerosols by Positive Matrix Factorization Analysis, *Atmosphere*, 10, 370, <https://doi.org/10.3390/atmos10070370>, 2019.
- Pietrogrande, M. C., Dalpiaz, C., Dell’Anna, R., Lazzeri, P., Manarini, F., Visentin, M., and Tonidandel, G.: Chemical Composition and Oxidative Potential of Atmospheric Coarse Particles at an Industrial and Urban Background Site in the Alpine Region of Northern Italy, *Atmospheric Environment*, 191, 340–350, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.08.022>, 2018.
- Piot, C., Jaffrezo, J.-L., Cozic, J., Pissot, N., Haddad, I. E., Marchand, N., and Besombes, J.-L.: Quantification of Lev-

- oglucosan and Its Isomers by High Performance Liquid Chromatography & Electro Spray Ionization Tandem Mass Spectrometry and Its Applications to Atmospheric and Soil Samples, *Atmospheric Measurement Techniques*, 5, 141–148, <https://doi.org/10.5194/amt-5-141-2012>, 2012.
- Salameh, D., Detournay, A., Pey, J., Pérez, N., Liguori, F., Saraga, D., Bove, M. C., Brotto, P., Cassola, F., Massabò, D., Latella, A., Pillon, S., Formenton, G., Patti, S., Armengaud, A., Piga, D., Jaffrezo, J. L., Bartzis, J., Tolis, E., Prati, P., Querol, X., Wortham, H., and Marchand, N.: PM_{2.5} Chemical Composition in Five European Mediterranean Cities: A 1-Year Study, *Atmospheric Research*, 155, 102–117, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.12.001>, 2015.
- Salameh, D., Pey, J., Bozzetti, C., El Haddad, I., Detournay, A., Sylvestre, A., Canonaco, F., Armengaud, A., Piga, D., Robin, D., Prevot, A. S. H., Jaffrezo, J. L., Wortham, H., and Marchand, N.: Sources of PM_{2.5} at an Urban-Industrial Mediterranean City, Marseille (France): Application of the ME-2 Solver to Inorganic and Organic Markers, *Atmospheric Research*, 214, 263–274, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2018.08.005>, 2018.
- Saleh, Y., Antherieu, S., Dusautoir, R., Y. Alleman, L., Sotty, J., De Sousa, C., Platel, A., Perdrix, E., Riffault, V., Fronval, I., Nesslany, F., Canivet, L., Garçon, G., and Lo-Guidice, J.-M.: Exposure to Atmospheric Ultrafine Particles Induces Severe Lung Inflammatory Response and Tissue Remodeling in Mice, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16, 1210, <https://doi.org/10.3390/ijerph16071210>, 2019.
- Samaké, A., Uzu, G., Martins, J. M., Calas, A., Vince, E., Parat, S., and Jaffrezo, J.-L.: The Unexpected Role of Bioaerosols in the Oxidative Potential of PM, *Scientific Reports*, 7, 10 978, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11178-0>, 2017.
- Samaké, A., Jaffrezo, J.-L., Favez, O., Weber, S., Jacob, V., Albinet, A., Riffault, V., Perdrix, E., Waked, A., Golly, B., Salameh, D., Chevrier, F., Oliveira, D. M., Bonnaire, N., Besombes, J.-L., Martins, J. M. F., Conil, S., Guillaud, G., Mesbah, B., Rocq, B., Robic, P.-Y., Hulin, A., Meur, S. L., Descheemaeker, M., Chretien, E., Marchand, N., and Uzu, G.: Polyols and Glucose Particulate Species as Tracers of Primary Biogenic Organic Aerosols at 28 French Sites, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 3357–3374, <https://doi.org/10.5194/acp-19-3357-2019>, 2019.
- Sauvain, J.-J., Deslarzes, S., and Riediker, M.: Nanoparticle Reactivity toward Dithiothreitol, *Nanotoxicology*, 2, 121–129, <https://doi.org/10.1080/17435390802245716>, 2008.
- Seabold, S. and Perktold, J.: Statsmodels: Econometric and Statistical Modeling with Python, in: *Proceedings of the 9th Python in Science Conference*, vol. 57, p. 61, 2010.
- Simon, H., Beck, L., Bhave, P. V., Divita, F., Hsu, Y., Luecken, D., Mobley, J. D., Pouliot, G. A., Reff, A., Sarwar, G., and Strum, M.: The Development and Uses of EPA’s SPECIATE Database, *Atmospheric Pollution Research*, 1, 196–206, <https://doi.org/10.5094/APR.2010.026>, 2010.
- Srivastava, D., Tomaz, S., Favez, O., Lanzafame, G. M., Golly, B., Besombes, J.-L., Alleman, L. Y., Jaffrezo, J.-L., Jacob, V., Perraudin, E., Villenave, E., and Albinet, A.: Speciation of Organic Fraction Does Matter for Source Apportionment. Part 1: A One-Year Campaign in Grenoble (France), *Science of The Total Environment*, 624, 1598–1611, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.135>, 2018.

S. Weber et al.: Source apportionment of OP in France

21

- Steenhof, M., Gosens, I., Strak, M., Godri, K. J., Hoek, G., Cassee, F. R., Mudway, I. S., Kelly, F. J., Harrison, R. M., Lebret, E., Brunekreef, B., Janssen, N. A., and Pieters, R. H.: In Vitro Toxicity of Particulate Matter (PM) Collected at Different Sites in the Netherlands Is Associated with PM Composition, Size Fraction and Oxidative Potential - the RAPTES Project, *Particle and Fibre Toxicology*, 8, 26, <https://doi.org/10.1186/1743-8977-8-26>, 2011.
- Strak, M., Janssen, N., Beelen, R., Schmitz, O., Karssenberg, D., Houthuijs, D., van den Brink, C., Dijst, M., Brunekreef, B., and Hoek, G.: Associations between Lifestyle and Air Pollution Exposure: Potential for Confounding in Large Administrative Data Cohorts, *Environmental Research*, 156, 364–373, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.03.050>, 2017a.
- Strak, M., Janssen, N., Beelen, R., Schmitz, O., Vaartjes, I., Karssenberg, D., van den Brink, C., Bots, M. L., Dijst, M., Brunekreef, B., and Hoek, G.: Long-Term Exposure to Particulate Matter, NO₂ and the Oxidative Potential of Particulates and Diabetes Prevalence in a Large National Health Survey, *Environment International*, 108, 228–236, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.08.017>, 2017b.
- Tuet, W. Y., Chen, Y., Fok, S., Gao, D., Weber, R. J., Champion, J. A., and Ng, N. L.: Chemical and Cellular Oxidant Production Induced by Naphthalene Secondary Organic Aerosol (SOA): Effect of Redox-Active Metals and Photochemical Aging, *Scientific Reports*, 7, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15071-8>, 2017.
- Tuet, W. Y., Liu, F., de Oliveira Alves, N., Fok, S., Artaxo, P., Vasconcellos, P., Champion, J. A., and Ng, N. L.: Chemical Oxidative Potential and Cellular Oxidative Stress from Open Biomass Burning Aerosol, *Environmental Science & Technology Letters*, 6, 126–132, <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.9b00060>, 2019.
- US EPA: Positive Matrix Factorization Model for Environmental Data Analyses, <https://www.epa.gov/air-research/positive-matrix-factorization-model-environmental-data-analyses>, 2017.
- Verma, V., Ning, Z., Cho, A. K., Schauer, J. J., Shafer, M. M., and Sioutas, C.: Redox Activity of Urban Quasi-Ultrafine Particles from Primary and Secondary Sources, *Atmospheric Environment*, 43, 6360–6368, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.09.019>, 2009.
- Verma, V., Fang, T., Guo, H., King, L., Bates, J. T., Peltier, R. E., Edgerton, E., Russell, A. G., and Weber, R. J.: Reactive Oxygen Species Associated with Water-Soluble PM_{2.5} in the Southeastern United States: Spatiotemporal Trends and Source Apportionment., *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 12915–12930, <https://doi.org/10.5194/acp-14-12915-2014>, 2014.
- Verma, V., Fang, T., Xu, L., Peltier, R. E., Russell, A. G., Ng, N. L., and Weber, R. J.: Organic Aerosols Associated with the Generation of Reactive Oxygen Species (ROS) by Water-Soluble PM_{2.5}, *Environmental Science & Technology*, 49, 4646–4656, <https://doi.org/10.1021/es505577w>, 2015a.
- Verma, V., Wang, Y., El-Affi, R., Fang, T., Rowland, J., Russell, A. G., and Weber, R. J.: Fractionating Ambient Humic-like Substances (HULIS) for Their Reactive Oxygen Species Activity – Assessing the Importance of Quinones and Atmospheric Aging, *Atmospheric Environment*, 120, 351–359, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.09.010>, 2015b.
- Vlachou, A., Daellenbach, K. R., Bozzetti, C., Chazeau, B., Salazar, G. A., Szidat, S., Jaffrezo, J.-L., Hueglin, C., Baltensperger, U., Haddad, I. E., and Prévôt, A. S. H.: Advanced Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols by Coupling Offline AMS and Radiocarbon Size-Segregated Measurements over a Nearly 2-Year Period, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 6187–6206, <https://doi.org/10.5194/acp-18-6187-2018>, 2018.
- Vlachou, A., Tobler, A., Lamkaddam, H., Canonaco, F., Daelenbach, K. R., Jaffrezo, J.-L., Minguillón, M. C., Maasikmets, M., Teinemaa, E., Baltensperger, U., Haddad, I. E., and Prévôt, A. S. H.: Development of a Versatile Source Apportionment Analysis Based on Positive Matrix Factorization: A Case Study of the Seasonal Variation of Organic Aerosol Sources in Estonia, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 7279–7295, <https://doi.org/10.5194/acp-19-7279-2019>, 2019.
- Wagstrom, K. M., Pandis, S. N., Yarwood, G., Wilson, G. M., and Morris, R. E.: Development and Application of a Computationally Efficient Particulate Matter Apportionment Algorithm in a Three-Dimensional Chemical Transport Model, *Atmospheric Environment*, 42, 5650–5659, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.03.012>, 2008.
- Waked, A., Favez, O., Alleman, L. Y., Piot, C., Petit, J.-E., Delaunay, T., Verlinden, E., Golly, B., Besombes, J.-L., Jaffrezo, J.-L., and Leoz-Garziandia, E.: 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*, 14, 3325–3346, <https://doi.org/10.5194/acp-14-3325-2014>, 2014.
- Wang, S., Ye, J., Soong, R., Wu, B., Yu, L., Simpson, A., and Chan, A. W. H.: Relationship between Chemical Composition and Oxidative Potential of Secondary Organic Aerosol from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, pp. 1–53, <https://doi.org/10.5194/acp-2017-1012>, 2017.
- Wang, Z. S., Chien, C.-J., and Tonnesen, G. S.: Development of a Tagged Species Source Apportionment Algorithm to Characterize Three-Dimensional Transport and Transformation of Precursors and Secondary Pollutants, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114, <https://doi.org/10.1029/2008JD010846>, 2009.
- Weber, S., Uzu, G., Calas, A., Chevrier, F., Besombes, J.-L., Charon, A., Salameh, D., Ježek, I., Močnik, G., and Jaffrezo, J.-L.: An Apportionment Method for the Oxidative Potential of Atmospheric Particulate Matter Sources: Application to a One-Year Study in Chamonix, France, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 9617–9629, <https://doi.org/10.5194/acp-18-9617-2018>, 2018.
- Weber, S., Salameh, D., Albinet, A., Alleman, L. Y., Waked, A., Besombes, J.-L., Jacob, V., Guillaud, G., Mesbah, B., Rocq, B., Hulin, A., Dominik-Sègue, M., Chrétien, E., Jaffrezo, J.-L., and Favez, O.: Comparison of PM₁₀ Sources Profiles at 15 French Sites Using a Harmonized Constrained Positive Matrix Factorization Approach, *Atmosphere*, 10, 310, <https://doi.org/10.3390/atmos10060310>, 2019.
- Weichenthal, S., Crouse, D. L., Pinault, L., Godri-Pollitt, K., Lavigne, E., Evans, G., van Donkelaar, A., Martin, R. V., and Burnett, R. T.: Oxidative Burden of Fine Particulate Air Pollution and Risk of Cause-Specific Mortality in the Canadian Census Health and Environment



- Cohort (CanCHEC), *Environmental Research*, 146, 92–99, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.12.013>, 2016a.
- Weichenthal, S. A., Lavigne, E., Evans, G. J., Godri Pollitt, K. J., and Burnett, R. T.: Fine Particulate Matter and Emergency Room Visits for Respiratory Illness. Effect Modification by Oxidative Potential, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 194, 577–586, <https://doi.org/10.1164/rccm.201512-2434OC>, 2016b.
- World Health Organization: Ambient Air Pollution: A Global Assessment of Exposure and Burden of Disease, Tech. rep., World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2016.
- Yang, A., Janssen, N. A. H., Brunekreef, B., Cassee, F. R., Hoek, G., and Gehring, U.: Children’s Respiratory Health and Oxidative Potential of PM_{2.5}: The PIAMA Birth Cohort Study, *Occupational and Environmental Medicine*, 73, 154–160, <https://doi.org/10.1136/oemed-2015-103175>, 2016.
- Zhang, X., Staimer, N., Gillen, D. L., Tjoa, T., Schauer, J. J., Shafer, M. M., Hasheminassab, S., Pakbin, P., Vaziri, N. D., Sioutas, C., and Delfino, R. J.: Associations of Oxidative Stress and Inflammatory Biomarkers with Chemically-Characterized Air Pollutant Exposures in an Elderly Cohort, *Environmental Research*, 150, 306–319, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.06.019>, 2016.
- Zhou, J., Zotter, P., Bruns, E. A., Stefenelli, G., Bhattu, D., Brown, S., Bertrand, A., Marchand, N., Lamkaddam, H., Slowik, J. G., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U., Nussbaumer, T., El-Haddad, I., and Dommen, J.: Particle-Bound Reactive Oxygen Species (PB-ROS) Emissions and Formation Pathways in Residential Wood Smoke under Different Combustion and Aging Conditions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 6985–7000, <https://doi.org/10.5194/acp-18-6985-2018>, 2018.
- Zhou, J., Elser, M., Huang, R.-J., Krapf, M., Fröhlich, R., Bhattu, D., Stefenelli, G., Zotter, P., Bruns, E. A., Pieber, S. M., Ni, H., Wang, Q., Wang, Y., Zhou, Y., Chen, C., Xiao, M., Slowik, J. G., Brown, S., Cassagnes, L.-E., Daellenbach, K. R., Nussbaumer, T., Geiser, M., Prévôt, A. S. H., El-Haddad, I., Cao, J., Baltensperger, U., and Dommen, J.: Predominance of Secondary Organic Aerosol to Particle-Bound Reactive Oxygen Species Activity in Fine Ambient Aerosol, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 14 703–14 720, <https://doi.org/10.5194/acp-19-14703-2019>, 2019.
- (R1), (R2), etc.

Table 3. Intrinsic OP^{DTT} and AA for the 8 main sources of PM. The value are the mean and standard deviation of the 500 bootstraps. Unit are in nmol/min/μg.

OP type	station	Aged salt	Biomass burning	Dust	MSA rich	Nitrate rich	Primary biogenic	Road traffic	Sulfate rich
DTT	All stations and BS	0.038(113)	0.129(65)	0.121(114)	0.132(410)	0.044(65)	0.112(113)	0.223(85)	0.077(82)
	AIX	-0.134(55)	0.107(28)	0.224(58)	0.051(63)	0.015(70)	0.072(72)	0.200(74)	-
	CHAM	-	0.092(6)	0.087(18)	0.240(49)	0.065(28)	0.131(17)	0.406(60)	0.082(17)
	GRE-cb	0.018(46)	0.105(26)	0.122(21)	0.779(210)	0.053(21)	0.282(68)	0.163(42)	-0.017(33)
	GRE-fr_2013	0.181(69)	0.261(22)	0.131(32)	0.080(136)	-0.021(60)	0.165(47)	0.206(33)	0.186(30)
	GRE-fr_2017	-0.083(163)	0.102(47)	0.094(39)	-0.173(323)	0.008(18)	0.237(125)	0.183(38)	0.054(35)
	MRS-5av	0.110(44)	0.114(68)	0.025(22)	0.168(224)	0.088(102)	-0.046(90)	0.243(53)	0.025(35)
	MNZ	-	0.116(5)	0.069(15)	0.095(31)	0.053(7)	0.071(9)	0.253(18)	0.086(7)
	NIC	0.120(26)	0.117(13)	0.110(27)	-	0.081(46)	0.004(48)	0.279(84)	0.082(24)
	NGT	0.116(43)	0.191(35)	-	0.533(298)	0.023(35)	-0.038(114)	0.159(35)	0.198(46)
	PAS	-	0.129(11)	0.109(15)	0.161(75)	0.161(55)	0.186(31)	0.256(44)	0.114(21)
	PdB	0.032(32)	0.179(14)	0.140(19)	0.123(80)	0.017(22)	0.161(26)	-	0.098(35)
	RBX	-0.006(50)	-0.018(43)	0.251(16)	-0.096(72)	0.066(9)	0.004(42)	0.189(28)	-0.106(46)
	STG-cle	0.137(37)	0.155(17)	-	0.370(71)	0.084(18)	0.154(35)	0.197(18)	0.098(21)
	TAL	-0.044(30)	0.147(19)	0.103(21)	0.063(43)	-0.036(32)	0.142(45)	0.272(96)	-
	VIF	0.004(68)	0.144(28)	0.105(344)	-0.540(870)	0.002(19)	0.148(38)	0.116(32)	0.106(25)
AA	All stations and BS	0.024(54)	0.197(103)	0.037(86)	-0.020(156)	0.010(56)	0.028(67)	0.161(108)	0.009(24)
	AIX	-0.049(46)	0.194(18)	0.157(27)	0.051(58)	0.118(82)	0.030(68)	0.221(68)	-
	CHAM	-	0.174(12)	-0.048(15)	0.001(37)	-0.032(39)	0.025(15)	0.297(43)	-0.011(8)
	GRE-cb	-0.007(27)	0.169(36)	-0.015(16)	-0.169(103)	0.030(12)	0.015(38)	0.196(24)	0.029(10)
	GRE-fr_2013	0.037(19)	0.183(11)	0.012(11)	-0.036(32)	-0.004(14)	0.032(14)	0.129(9)	0.002(13)
	GRE-fr_2017	0.103(83)	0.368(26)	0.017(8)	-0.016(100)	-0.036(17)	-0.010(36)	0.182(20)	0.042(11)
	MRS-5av	0.016(7)	0.101(12)	0.004(7)	-0.029(34)	0.004(9)	0.001(18)	0.023(15)	0.001(6)
	MNZ	-	0.266(12)	0.006(11)	0.082(16)	-0.084(30)	0.027(9)	0.154(22)	0.014(9)
	NIC	0.034(22)	0.112(11)	-0.001(16)	-	-0.018(17)	-0.034(28)	0.354(47)	0.013(10)
	NGT	0.069(31)	0.428(60)	-	-0.078(234)	0.063(35)	0.225(95)	0.074(46)	-0.016(38)
	PAS	-	0.161(13)	-0.002(7)	-0.013(35)	0.040(58)	0.007(16)	0.047(23)	-0.003(15)
	PdB	0.011(14)	0.138(7)	0.034(8)	-0.003(26)	-0.011(15)	0.035(11)	-	0.006(8)
	RBX	0.069(26)	0.223(42)	0.167(23)	0.090(63)	0.019(12)	0.036(40)	0.317(39)	0.028(36)
	STG-cle	-0.023(30)	0.026(25)	-	0.080(20)	0.044(12)	0.015(25)	0.128(17)	-0.007(11)
	TAL	0.008(17)	0.134(15)	0.006(9)	-0.015(30)	0.004(10)	0.004(27)	0.081(51)	-
	VIF	0.021(41)	0.284(23)	0.150(181)	-0.221(385)	0.015(20)	0.014(22)	0.052(15)	0.021(9)



4.3 Conclusion

4.3.1 Une méthodologie statistiquement et géochimiquement validée

La méthode d'estimation des sources de PO^{AA} et PO^{DTT} des PM_{10} couplant des analyses PMF avancées et un modèle d'inversion linéaire prenant en compte les incertitudes des mesures de PO présente des résultats statistiques très satisfaisants pour l'ensemble des sites étudiés ($r^2 > 0.7$ et intercepts faibles, à l'exception notable de VIF (PO^{DTT}) et STG-cle (PO^{AA})).

Les mêmes sources de PM_{10} déterminées grâce à des PMF harmonisées présentent un potentiel oxydant intrinsèque (i.e. par microgramme de PM) similaire, et ce, pour différents types d'environnements (urbain, industriel, trafic et vallée alpine). Une étude à si large échelle spatiale et temporelle, utilisant à la fois le PO^{AA} et PO^{DTT} nous permet donc de conclure que les PO sont bien distincts selon la source – et donc la géochimie – considérées, et que chaque type de source présente un PO intrinsèque déterminé et indépendant du site d'étude.

Ce résultat était un préalable nécessaire à la modélisation du PO par les modèles déterministes CTM afin d'établir une couverture spatiale et temporelle beaucoup plus large que les études sur sites, permettant à terme des études épidémiologiques sur la qualité de l'air à travers la métrique du potentiel oxydant.

4.3.2 Une redistribution de l'importance des sources de PM

Sans attendre la modélisation CTM, il est d'ors et déjà possible de dire que les différentes sources de PM présentent des PO intrinsèques distincts et qu'il y a une redistribution complète de l'importance de la contribution des sources aux PM_{10} selon la métrique d'observation choisie : masse, PO_v^{AA} ou PO_v^{DTT} . Les sources inorganiques secondaires (nitrate-rich et sulfate-rich) contribuant significativement à la masse de PM ne contribuent en définitive que peu aux PO. Ainsi, sous l'hypothèse que la métrique du PO permet une meilleure estimation de la toxicité des PM, les sources d'émissions d'importances sanitaires présentes sur l'ensemble de la France se trouvent être principalement deux sources d'émissions primaires anthropiques : le trafic routier et la combustion de biomasse domestique. Ces résultats concordent avec les études précédentes de BATES et al. 2015 ; FANG et al. 2016, et celles plus récentes de PARASKEVOPOULOU et al. 2019 ; CESARI et al. 2019. Il est également intéressant de voir que l'étude de CESARI et al. 2019 a confronté les deux approches (i) "PO comme variable dans la PMF" ou (ii) "PO estimé par régression linéaire des résultats PMF". Lors de l'utilisation de l'approche (i) la source trafic se voit attribuer davantage de Fe et Cr et beaucoup moins de nitrate et d'ammonium.

Il est à noter que ces deux sources ont cependant des dynamiques temporelles très différentes. L'émission primaire du trafic présente un fort PO intrinsèque pour les deux tests de PO. En revanche, si la combustion de biomasse domestique présente un PO^{AA} intrinsèque du même ordre que le trafic routier, son PO^{DTT} intrinsèque est près de deux fois plus faible. Aussi, l'importance de la combustion de biomasse vient principalement du fait des fortes concentrations de cette source durant l'hiver. L'exposition à cette source est donc importante en hiver mais absente en dehors de cette saison, à l'inverse de l'émission primaire du trafic présentant de plus faibles concentrations

mais tout au long de l'année. Selon l'importance d'une exposition aiguë ou chronique aux PO, il conviendra donc de cibler d'abord l'une ou l'autre de ces sources.

Aussi, il faut noter que la séparation entre émissions directes ou indirectes voir secondaires n'est pas déterminer pas les PMF présentées ici. Nous ne sommes donc pas capable en l'état actuel de séparer la contribution au potentiel oxydant de ces sous-catégories de la source trafic.

Parmi les sources naturelles, les émissions primaires biogéniques et les poussières crustales présentent également une activité rédox importante pour le test au PO^{DTT} , mais pas pour le PO^{AA} , retrouvant ainsi en condition ambiante les résultats de mesures de PO sur les bioaérosols de SAMAKÉ et al. 2017.

Cependant, les processus secondaires semblent également pouvoir jouer un rôle important dans le PO ambiant, mais l'incertitude liée à cette source est trop grande pour en tirer des conclusions avec les connaissances dont nous disposons actuellement. Cette incertitude est très certainement liée à la difficulté de la prise en compte des sources ou processus conduisant à la formation d'aérosols organiques secondaires par les PMF avec spéciation chimique sur filtres. À ce titre, les travaux de DAELLENBACH et al. soumis attribuant un PO aux sources déterminées par AMS et donc ayant une meilleure déterminations des processus secondaires et ceux de BORLAZA et al. in prep.(b) utilisant des traceurs organiques secondaires permettront d'approfondir cette question.

5 Conclusion du chapitre

5.1 Une nouvelle vision de l'aérosol, reliée à son exposition sanitaire

Grâce à la mise en place et l'harmonisation des nombreuses mesures de chimie et de PO ainsi que des résultats issus de PMF réalisée avec une base de données unique, il a été possible d'établir une phénoménologie des sources de PO^{AA} et PO^{DTT} à grande échelle spatiale.

Au cours des dernières années, cette base de données s'est considérablement enrichie et d'autres groupes de recherches ont commencé à documenter à large échelle spatiale des résultats similaires en Italie (PIETROGRANDE et al. 2019) ou en Suisse⁴ grâce au PSI (DAELLENBACH et al. soumis).

À travers ces travaux et l'établissement de méthodes de déconvolution des sources de PO, il est montré que la vision que l'on a de l'aérosol à travers la métrique de la concentration massique doit être repensée lorsque l'on s'intéresse à l'impact sanitaire des sources de PM. Les sources contribuant majoritairement à la masse des PM ne sont pas nécessairement celles contribuant le plus aux PO^{AA} ou PO^{DTT} , et inversement. Ainsi, au cours des dernières années, les études avec les méthodologies majoritairement utilisées PO^{AA} et PO^{DTT} de VERMA et al. 2014; BATES et al. 2015; FANG et al. 2016; WEBER et al. 2018; CESARI et al. 2019; DAELLENBACH et al. soumis; WEBER et al. in prep.(b) semblent indiquer la prédominance de deux sources anthropiques majoritaires pour l'exposition au potentiel oxydant : le trafic routier et la combustion de biomasse domestique.

En revanche, concernant l'exposition chronique (i.e. les valeurs de concentrations massiques ou de PO_v auxquelles nous sommes exposés la plupart du temps), nous avons montré qu'il est clair

4. Mesures effectuées par l'IGE



que l'émission primaire du trafic routier est la source majoritaire du potentiel oxydant des aérosols, aussi bien au PO^{AA} qu'au PO^{DTT} . Ce secteur d'émission est dans notre étude la seule source ayant un impact très important aussi bien sur la concentration médiane des PM_{10} , le PO_v^{AA} et le PO_v^{DTT} . Ainsi, même si la "meilleure" métrique de l'impact sanitaire n'est pas définitivement connue à ce jour, ces trois métriques convergent vers l'importance du trafic routier pour l'exposition chronique et indiquent un rôle important de la source combustion de biomasse en période hivernale.

5.2 Limitation et travaux futurs

Bien que présentant certaines avancées importantes, les travaux de cette thèse présentent des limitations à prendre en compte.

Tout d'abord, la méthodologie de déconvolution des sources de PO des PM utilise un modèle linéaire. Or, le PO, repose sur la mesure directe ou indirecte des ROS portées ou induites par les PM dont la production n'est pas linéaire pour toutes les espèces chimiques (CHARRIER et ANASTASIO 2012; SAUVAIN et al. 2013; CHARRIER et ANASTASIO 2015; CHARRIER et al. 2016; CALAS et al. 2017). Aussi, aucun terme d'interaction entre les sources n'est pris en compte dans ces modèles, or il est envisageable que, par exemple, un aérosol sulfaté et donc plus acide augmente la solubilisation des particules et donc présente un PO différent du fait uniquement de la présence de sulfate. La prise en compte de ces non-linéarités et des actions conjointes des différentes sources sur les PO serait certainement un ajout important et changerait potentiellement les résultats présentés ici. Le chapitre suivant explore l'une des façons possibles d'estimer l'importance de cette non linéarité à partir d'un réseau de neurone.

La variation infra-journalière du PO est également encore peu documentée, et uniquement pour la mesure du PO par DCFH (VENKATACHARI et al. 2005; COSTABILE et al. 2017). Cependant, plusieurs travaux vont en ce sens (ZHOU et al. 2018; JOVANOVIC et al. 2019) et montrent la forte variation journalière des potentiels oxydants. La moyenne journalière utilisée jusqu'à présent est donc un premier pas, mais il apparaît nécessaire d'obtenir une résolution temporelle plus fine. Des développements méthodologiques sont en cours pour coupler les différentes mesures hautes fréquences possibles (AMS, aethalometre, XRF, and ROS online) afin de déterminer la raison de cette variabilité. En particulier notre groupe développe un appareillage automatique de mesure du PO à résolution temporelle sub-horaire.

Finalement, et en lien avec le paragraphe précédent, il est également nécessaire pour comprendre les liaisons entre potentiel oxydant et impact sanitaire d'augmenter la couverture spatiale de mesure ou d'estimation du potentiel oxydant. L'outil le plus adapté pour cela est la modélisation déterministe grâce aux modèles CTM, permettant la prédiction et la ré-analyse spatiale et temporelle du potentiel oxydant des aérosols. Maintenant que nous avons montré que le PO intrinsèque des différentes sources est stable géographiquement, il est envisageable d'étendre l'estimation spatiale des PO à partir de ces modèles. Deux exemples en cours sont présentés dans le chapitre suivant.



5 Références du chapitre

- BATES, Josephine T., Ting FANG, Vishal VERMA, Linghan ZENG, Rodney J. WEBER, Paige E. TOLBERT, Joseph Y. ABRAMS, Stefanie E. SARNAT, Mitchel KLEIN, James A. MULHOLLAND et Armistead G. RUSSELL (16 avr. 2019). Review of Acellular Assays of Ambient Particulate Matter Oxidative Potential : Methods and Relationships with Composition, Sources, and Health Effects. In : *Environmental Science & Technology*, 53.8, p. 4003-4019. ISSN : 0013-936X. DOI : [10.1021/acs.est.8b03430](https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03430). URL : <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03430> (visité le 09/07/2019).
- BATES, Josephine T., Rodney J. WEBER, Joseph ABRAMS, Vishal VERMA, Ting FANG, Mitchel KLEIN, Matthew J. STRICKLAND, Stefanie Ebel SARNAT, Howard H. CHANG, James A. MULHOLLAND, Paige E. TOLBERT et Armistead G. RUSSELL (17 nov. 2015). Reactive Oxygen Species Generation Linked to Sources of Atmospheric Particulate Matter and Cardiorespiratory Effects. In : *Environmental Science & Technology*, 49.22, p. 13605-13612. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : [10.1021/acs.est.5b02967](https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02967). URL : <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.5b02967> (visité le 14/12/2016).
- BATES, Josephine T., Rodney J. WEBER, Vishal VERMA, Ting FANG, Cesunica IVEY, Cong LIU, Stefanie E. SARNAT, Howard H. CHANG, James A. MULHOLLAND et Armistead RUSSELL (1^{er} nov. 2018). Source Impact Modeling of Spatiotemporal Trends in PM_{2.5} Oxidative Potential across the Eastern United States. In : *Atmospheric Environment*, 193, p. 158-167. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2018.08.055](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.08.055). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231018305764> (visité le 02/12/2019).
- BORLAZA, Lucille Joanna S., Enrique Mikhael R. COSEP, Sejong KIM, Kwangyul LEE, Hungsoo JOO, Minhan PARK, Daphne BATE, Mylene G. CAYETANO et Kihong PARK (1^{er} déc. 2018). Oxidative Potential of Fine Ambient Particles in Various Environments. In : *Environmental Pollution*, 243, p. 1679-1688. ISSN : 0269-7491. DOI : [10.1016/j.envpol.2018.09.074](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.074). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749118332445> (visité le 24/07/2020).
- BORLAZA, Lucille Joanna S., Samuël WEBER, Jean Luc JAFFREZO, Véronique JACOB, Trishalee CANETE, Stephan HOUDIER, Rémy SLAMA, Olivier FAVEZ, Alexandre ALBINET, Géraldine GUILLAUD, Steve MICALLEF, Cécile TRÉBUCHON et Gaëlle UZU (in prep.[b]). Urban Variability of Oxidatives Potentials Sources of PM₁₀ Measured by DTT, AA and DCFH Estimated by Multiple Linear Regression and Neural Network Analysis. In :
- CALAS, Aude (2017). *Pollution atmosphérique particulaire : développement de méthodologies non-invasives et acellulaires pour l'évaluation de l'impact sanitaire*. PhD Thesis. Grenoble, France : Université Grenoble Alpes. 212 p.
- CALAS, Aude, Gaëlle UZU, Jean-Luc BESOMBES, Jean M. F. MARTINS, Matteo REDAELLI, Samuël WEBER, Aurelie CHARRON, Alexandre ALBINET, Florie CHEVRIER, Guillaume BRULFERT, Boualem MESBAH, Olivier FAVEZ et Jean-Luc JAFFREZO (nov. 2019). Seasonal Variations and Chemical Predictors of Oxidative Potential (OP) of Particulate Matter (PM), for Seven Urban French Sites. In : *Atmosphere*, 10.11, p. 698. DOI : [10.3390/atmos10110698](https://doi.org/10.3390/atmos10110698). URL : <https://www.mdpi.com/2073-4433/10/11/698> (visité le 03/12/2019).
- CALAS, Aude, Gaëlle UZU, Frank J. KELLY, Stephan HOUDIER, Jean M. F. MARTINS, Fabrice THOMAS, Florian MOLTON, Aurélie CHARRON, Christina DUNSTER, Ana OLIVETE, Véronique JACOB, Jean-Luc BESOMBES, Florie CHEVRIER et Jean-Luc JAFFREZO (5 juin 2018). Comparison between Five Acellular Oxidative Potential Measurement Assays Performed with Detailed Chemistry on PM₁₀ Samples from the City of Chamonix (France). In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18.11, p. 7863-7875. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-18-7863-2018](https://doi.org/10.5194/acp-18-7863-2018). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/18/7863/2018/> (visité le 07/06/2018).
- CALAS, Aude, Gaëlle UZU, Jean M. F. MARTINS, Didier VOISIN, Lorenzo SPADINI, Thomas LACROIX et Jean-Luc JAFFREZO (déc. 2017). The Importance of Simulated Lung Fluid (SLF) Extractions for a More Relevant Evaluation of the Oxidative Potential of Particulate Matter. In : *Scientific Reports*, 7.1, p. 11617. ISSN : 2045-2322. DOI : [10.1038/s41598-017-11979-3](https://doi.org/10.1038/s41598-017-11979-3). URL : <http://www.nature.com/articles/s41598-017-11979-3> (visité le 03/02/2020).
- CESARI, Daniela, Eva MERICO, Fabio Massimo GRASSO, Stefano DECESARI, Franco BELOSI, Francesco MANARINI, Paola DE NUNTIIS, Matteo RINALDI, Francesca VOLPI, Andrea GAMBARO, Elisa MORABITO et Daniele CONTINI (déc. 2019). Source Apportionment of PM_{2.5} and of Its Oxidative Potential in an Industrial Suburban Site in South Italy. In : *Atmosphere*, 10.12, p. 758. DOI : [10.3390/atmos10120758](https://doi.org/10.3390/atmos10120758). URL : <https://www.mdpi.com/2073-4433/10/12/758> (visité le 02/12/2019).



- CHARRIER, Jessica G. et Cort ANASTASIO (3 mai 2012). On Dithiothreitol (DTT) as a Measure of Oxidative Potential for Ambient Particles : Evidence for the Importance of Soluble Transition Metals. In : *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 12.5, p. 11317-11350. ISSN : 1680-7375. DOI : [10.5194/acpd-12-11317-2012](https://doi.org/10.5194/acpd-12-11317-2012). URL : <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/12/11317/2012/> (visité le 30/03/2017).
- (4 août 2015). Rates of Hydroxyl Radical Production from Transition Metals and Quinones in a Surrogate Lung Fluid. In : *Environmental Science & Technology*, 49.15, p. 9317-9325. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : [10.1021/acs.est.5b01606](https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01606). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.5b01606> (visité le 05/05/2020).
- CHARRIER, Jessica G., Alexander S. MCFALL, Kennedy K-T. VU, James BAROI, Catalina OLEA, Alam HASSON et Cort ANASTASIO (nov. 2016). A Bias in the “Mass-Normalized” DTT Response – An Effect of Non-Linear Concentration-Response Curves for Copper and Manganese. In : *Atmospheric Environment*, 144, p. 325-334. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2016.08.071](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.071). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231016306707> (visité le 03/04/2018).
- CHEVRIER, Florie (2016). *Chauffage au bois et qualité de l'air en Vallée de l'Arve : définition d'un système de surveillance et impact d'une politique de rénovation du parc des appareils anciens*. Grenoble : Université Grenoble Alpes. 218 p. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01527559> (visité le 28/06/2018).
- CHO, Arthur K., Constantinos SIOUTAS, Antonio H. MIGUEL, Yoshito KUMAGAI, Debra A. SCHMITZ, Manisha SINGH, Arantza EIGUREN-FERNANDEZ et John R. FROINES (sept. 2005). Redox Activity of Airborne Particulate Matter at Different Sites in the Los Angeles Basin. In : *Environmental Research*, 99.1, p. 40-47. ISSN : 00139351. DOI : [10.1016/j.envres.2005.01.003](https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.01.003). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935105000058> (visité le 06/11/2017).
- COSTABILE, Francesca, Honey ALAS, Michaela AUFDERHEIDE, Pasquale AVINO, Fulvio AMATO, Stefania ARGENTINI, Francesca BARNABA, Massimo BERICO, Vera BERNARDONI, Riccardo BIONDI, Giampietro CASASANTA, Spartaco CIAMPICHETTI, Giulia CALZOLAI, Silvia CANEPARI, Alessandro CONIDI, Eugenia CORDELLI, Antonio DI IANNI, Luca DI LIBERTO, Maria Cristina FACCHINI, Andrea FACCI, Daniele FRASCA, Stefania GILARDONI, Maria Giuseppa GROLLINO, Maurizio GUALTIERI, Franco LUCARELLI, Antonella MALAGUTI, Maurizio MANIGRASSO, Mauro MONTAGNOLI, Silvia NAVA, Cinzia PERRINO, Elio PADOAN, Igor PETENKO, Xavier QUEROL, Giulia SIMONETTI, Giovanna TRANFO, Stefano UBERTINI, Gianluigi VALLI, Sara VALENTINI, Roberta VECCHI, Francesca VOLPI, Kay WEINHOLD, Alfred WIEDENSOHLER, Gabriele ZANINI, Gian Paolo GOBBI et Ettore PETRALIA (12 déc. 2017). First Results of the “Carbonaceous Aerosol in Rome and Environs (CARE)” Experiment : Beyond Current Standards for PM₁₀. In : *Atmosphere*, 8.12, p. 249. DOI : [10.3390/atmos8120249](https://doi.org/10.3390/atmos8120249). URL : <http://www.mdpi.com/2073-4433/8/12/249> (visité le 16/07/2018).
- DAELLENBACH, Kaspar R., Gaëlle UZU, J JIANG, Laure-Estelle CASSAGNES, Z. LENI, Athanasia VLACHOU, Giulia STEFENELLI, Francesco CANONACO, Samuël WEBER, A. J. SEGERS, M. SCHAAP, Olivier FAVEZ, Alexandre ALBINET, Sebnem AKSOYOGLU, Josef DOMMEN, Urs BALTENSPERGER, Marianne GEISER, Imad EL HADDAD, Jean-Luc JAFFREZO et Andre S. H. PRÉVÔT (soumis). Sources and Chemistry of the Harmful Components in Particulate Air Pollution. In : p. 13.
- FANG, Ting, Pascale S. J. LAKEY, Rodney J. WEBER et Manabu SHIRAIWA (5 nov. 2019). Oxidative Potential of Particulate Matter and Generation of Reactive Oxygen Species in Epithelial Lining Fluid. In : *Environmental Science & Technology*, 53.21, p. 12784-12792. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : [10.1021/acs.est.9b03823](https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03823). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.9b03823> (visité le 27/07/2020).
- FANG, Ting, Vishal VERMA, Josephine T. BATES, Joseph ABRAMS, Mitchel KLEIN, Matthew J. STRICKLAND, Stefanie E. SARNAT, Howard H. CHANG, James A. MULHOLLAND, Paige E. TOLBERT, Armistead G. RUSSELL et Rodney J. WEBER (23 mar. 2016). Oxidative Potential of Ambient Water-Soluble PM_{2.5} in the Southeastern United States : Contrasts in Sources and Health Associations between Ascorbic Acid (AA) and Dithiothreitol (DTT) Assays. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16.6, p. 3865-3879. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-16-3865-2016](https://doi.org/10.5194/acp-16-3865-2016). URL : <http://www.atmos-chem-phys.net/16/3865/2016/> (visité le 29/05/2017).
- FANG, Ting, Linghan ZENG, Dong GAO, Vishal VERMA, Aleksandr B. STEFANIAK et Rodney J. WEBER (20 juin 2017). Ambient Size Distributions and Lung Deposition of Aerosol Dithiothreitol-Measured Oxidative Potential : Contrast between Soluble and Insoluble Particles. In : *Environmental Science & Technology*, 51.12, p. 6802-6811. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : [10.1021/acs.est.7b01536](https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01536). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.7b01536> (visité le 03/02/2020).

- HARRISON, Roy M., David C. S. BEDDOWS et Manuel DALL'OSTO (1^{er} juil. 2011). PMF Analysis of Wide-Range Particle Size Spectra Collected on a Major Highway. In : *Environmental Science & Technology*, 45.13, p. 5522-5528. ISSN : 0013-936X. DOI : [10.1021/es2006622](https://doi.org/10.1021/es2006622). URL : <https://doi.org/10.1021/es2006622> (visité le 14/08/2020).
- JEDYNSKA, Aleksandra, Gerard HOEK, Meng WANG, Aileen YANG, Marloes EEFTEENS, Josef CYRYS, Menno KEUKEN, Christophe AMPE, Rob BEELEN, Giulia CESARONI, Francesco FORASTIERE, Marta CIRACH, Kees de HOOGH, Audrey DE NAZELLE, Wenche NYSTAD, Helgah Makarem AKHLAGHI, Christophe DECLERCQ, Morgane STEMPELET, Kirsten T. ERIKSEN, Konstantina DIMAKOPOULOU, Timo LANKI, Kees MELIEFSTE, Mark NIEUWENHUIJSEN, Tarja YLI-TUOMI, Ole RAASCHOU-NIELSEN, Nicole A.H. JANSSEN, Bert BRUNEKREEF et Ingeborg M. KOOTER (fév. 2017). Spatial Variations and Development of Land Use Regression Models of Oxidative Potential in Ten European Study Areas. In : *Atmospheric Environment*, 150, p. 24-32. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2016.11.029](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.11.029). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231016309025> (visité le 19/04/2017).
- JOVANOVIC, Maja V., Jasmina Z. SAVIC, Farhad SALIMI, Svetlana STEVANOVIC, Reece A. BROWN, Milena JOVASEVIC-STOJANOVIC, Dragan MANOJLOVIC, Alena BARTONOVA, Steven BOTTLE et Zoran D. RISTOVSKI (jan. 2019). Measurements of Oxidative Potential of Particulate Matter at Belgrade Tunnel; Comparison of BPEAnit, DTT and DCFH Assays. In : *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16.24 (24), p. 4906. DOI : [10.3390/ijerph16244906](https://doi.org/10.3390/ijerph16244906). URL : <https://www.mdpi.com/1660-4601/16/24/4906> (visité le 04/08/2020).
- LIN, Peng, Xiao-Feng HUANG, Ling-Yan HE et Jian ZHEN YU (1^{er} jan. 2010). Abundance and Size Distribution of HULIS in Ambient Aerosols at a Rural Site in South China. In : *Journal of Aerosol Science*, Special Issue for the 9th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere 41.1, p. 74-87. ISSN : 0021-8502. DOI : [10.1016/j.jaerosci.2009.09.001](https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2009.09.001). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002185020900161X> (visité le 03/08/2020).
- MA, Yiqiu, Yubo CHENG, Xinghua QIU, Gang CAO, Yanhua FANG, Junxia WANG, Tong ZHU, Jianzhen YU et Di HU (24 avr. 2018). Sources and Oxidative Potential of Water-Soluble Humic-like Substances (HULIS_{WS}) in Fine Particulate Matter (PM_{2.5}) in Beijing. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18.8, p. 5607-5617. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-18-5607-2018](https://doi.org/10.5194/acp-18-5607-2018). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/18/5607/2018/> (visité le 02/12/2019).
- MENUT, Laurent, Bertrand BESSAGNET, Guillaume SIOUR, Sylvain MAILLER, Romain PENNEL et Arineh CHOLAKIAN (1^{er} nov. 2020). Impact of Lockdown Measures to Combat Covid-19 on Air Quality over Western Europe. In : *Science of The Total Environment*, 741, p. 140426. ISSN : 0048-9697. DOI : [10.1016/j.scitotenv.2020.140426](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140426). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720339486> (visité le 02/08/2020).
- PANT, Pallavi, Zongbo SHI, Francis D. POPE et Roy M. HARRISON (2017). Characterization of Traffic-Related Particulate Matter Emissions in a Road Tunnel in Birmingham, UK : Trace Metals and Organic Molecular Markers. In : *Aerosol and Air Quality Research*, 17.1, p. 117-130. ISSN : 2071-1409. DOI : [10.4209/aaqr.2016.01.0040](https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.01.0040). URL : <https://aaqr.org/articles/aaqr-16-01-0a-0040> (visité le 14/08/2020).
- PARASKEVOPOULOU, Despina, Aikaterini BOUGIATIOTI, Iasonas STAVROULAS, Ting FANG, Maria LIANOU, Eleni LIAKAKOU, Evangelos GERASOPOULOS, Rodney J. WEBER, Antonio NENES et Nikolaos MIHALOPOULOS (1^{er} juin 2019). Yearlong Variability of Oxidative Potential of Particulate Matter in an Urban Mediterranean Environment. In : *Atmospheric Environment*, 206, p. 183-196. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2019.02.027](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.02.027). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231019301190> (visité le 09/07/2019).
- PERRONE, Maria Rita, Iliaria BERTOLI, Salvatore ROMANO, Mara RUSSO, Gennaro RISPOLI et Maria Chiara PIETROGRANDE (1^{er} août 2019). PM_{2.5} and PM₁₀ Oxidative Potential at a Central Mediterranean Site : Contrasts between Dithiothreitol- and Ascorbic Acid-Measured Values in Relation with Particle Size and Chemical Composition. In : *Atmospheric Environment*, 210, p. 143-155. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2019.04.047](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.04.047). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231019302687> (visité le 09/07/2019).
- PIETROGRANDE, Maria Chiara, Maria Rita PERRONE, Francesco MANARINI, Salvatore ROMANO, Roberto UDISTI et Silvia BECAGLI (1^{er} sept. 2018). PM₁₀ Oxidative Potential at a Central Mediterranean Site : Association with Chemical Composition and Meteorological Parameters. In : *Atmospheric Environment*, 188, p. 97-111. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2018.06.013](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.06.013). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231018303960> (visité le 12/02/2020).

- PIETROGRANDE, Maria Chiara, Mara RUSSO et Elisa ZAGATTI (oct. 2019). Review of PM Oxidative Potential Measured with Acellular Assays in Urban and Rural Sites across Italy. In : *Atmosphere*, 10.10, p. 626. DOI : [10.3390/atmos10100626](https://doi.org/10.3390/atmos10100626). URL : <https://www.mdpi.com/2073-4433/10/10/626> (visité le 12/02/2020).
- SAMAKÉ, Abdoulaye, Gaëlle UZU, Jean M.F. MARTINS, Aude CALAS, E. VINCE, S. PARAT et Jean-Luc JAFFREZO (déc. 2017). The Unexpected Role of Bioaerosols in the Oxidative Potential of PM. In : *Scientific Reports*, 7.1, p. 10978. ISSN : 2045-2322. DOI : [10.1038/s41598-017-11178-0](https://doi.org/10.1038/s41598-017-11178-0). URL : <http://www.nature.com/articles/s41598-017-11178-0> (visité le 03/02/2020).
- SAUVAIN, Jean-Jacques, Michel J. ROSSI et Michael RIEDIKER (fév. 2013). Comparison of Three Acellular Tests for Assessing the Oxidation Potential of Nanomaterials. In : *Aerosol Science and Technology*, 47.2, p. 218-227. ISSN : 0278-6826, 1521-7388. DOI : [10.1080/02786826.2012.742951](https://doi.org/10.1080/02786826.2012.742951). URL : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786826.2012.742951> (visité le 03/02/2020).
- VENKATACHARI, Prasanna, Philip K. HOPKE, Brett D. GROVER et Delbert J. EATOUGH (jan. 2005). Measurement of Particle-Bound Reactive Oxygen Species in Rubidoux Aerosols. In : *Journal of Atmospheric Chemistry*, 50.1, p. 49-58. ISSN : 0167-7764, 1573-0662. DOI : [10.1007/s10874-005-1662-z](https://doi.org/10.1007/s10874-005-1662-z). URL : <http://link.springer.com/10.1007/s10874-005-1662-z> (visité le 03/02/2020).
- VERMA, Vishal, Ting FANG, Hongyu GUO, L. KING, Josephine T. BATES, R. E. PELTIER, E. EDGERTON, Armistead G. RUSSELL et Rodney J. WEBER (8 déc. 2014). Reactive Oxygen Species Associated with Water-Soluble PM_{2.5} in the Southeastern United States : Spatiotemporal Trends and Source Apportionment. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14.23, p. 12915-12930. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-14-12915-2014](https://doi.org/10.5194/acp-14-12915-2014). URL : <http://www.atmos-chem-phys.net/14/12915/2014/> (visité le 17/02/2017).
- VERMA, Vishal, Zhi NING, Arthur K. CHO, James J. SCHAUER, Martin M. SHAFER et Constantinos SIOUTAS (1^{er} déc. 2009). Redox Activity of Urban Quasi-Ultrafine Particles from Primary and Secondary Sources. In : *Atmospheric Environment*, 43.40, p. 6360-6368. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2009.09.019](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.09.019). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231009007857> (visité le 12/02/2020).
- VERMA, Vishal, Ying WANG, Rawan EL-AFIFI, Ting FANG, Janessa ROWLAND, Armistead G. RUSSELL et Rodney J. WEBER (nov. 2015). Fractionating Ambient Humic-like Substances (HULIS) for Their Reactive Oxygen Species Activity – Assessing the Importance of Quinones and Atmospheric Aging. In : *Atmospheric Environment*, 120, p. 351-359. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2015.09.010](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.09.010). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231015303526> (visité le 03/02/2020).
- WEBER, Samuël, Dalia SALAMEH, Alexandre ALBINET, Laurent Y. ALLEMAN, Antoine WAKED, Jean-Luc BESOMBES, Véronique JACOB, Géraldine GUILLAUD, Boualem MESBAH, Benoit ROCQ, Agnès HULIN, Marta DOMINIK-SÈGUE, Eve CHRÉTIEN, Jean-Luc JAFFREZO et Olivier FAVEZ (juin 2019a). Comparison of PM₁₀ Sources Profiles at 15 French Sites Using a Harmonized Constrained Positive Matrix Factorization Approach. In : *Atmosphere*, 10.6, p. 310. ISSN : 2073-4433. DOI : [10.3390/atmos10060310](https://doi.org/10.3390/atmos10060310). URL : <https://www.mdpi.com/2073-4433/10/6/310> (visité le 04/06/2019).
- WEBER, Samuël, Gaëlle UZU, Aude CALAS, Florie CHEVRIER, Jean-Luc BESOMBES, Aurélie CHARRON, Dalia SALAMEH, Irena JEŽEK, Griša MOČNIK et Jean-Luc JAFFREZO (9 juil. 2018). An Apportionment Method for the Oxidative Potential of Atmospheric Particulate Matter Sources : Application to a One-Year Study in Chamonix, France. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18.13, p. 9617-9629. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-18-9617-2018](https://doi.org/10.5194/acp-18-9617-2018). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/18/9617/2018/> (visité le 03/02/2020).
- WEBER, Samuël, Gaëlle UZU, Aude CALAS, Dalia SALAMEH, Florie CHEVRIER, Julie ALLARD, Jean-Luc BESOMBES, Alexandre ALBINET, Olivier FAVEZ et Jean Luc JAFFREZO (in prep.[b]). Source Apportionment of the Oxidative Potential of Aerosols at 15 French Sites for Yearly Time Series of Observation. In :
- WEBER, Samuël, Gaëlle UZU, Dalia SALAMEH, Alexandre ALBINET, Jean-Luc BESOMBES, Olivier FAVEZ et Jean Luc JAFFREZO (août 2019b). « Sources Contribution to the Oxidative Potential of PM₁₀ at 15 French Sites. » In : European Aerosols Conference. Gothenburg, Sweden.
- YANG, Aileen, Meng WANG, Marloes EEFTEENS, Rob BEELEN, Evi DONS, Daan L.A.C. LESEMAN, Bert BRUNEKREEF, Flemming R. CASSEE, Nicole A.H. JANSSEN et Gerard HOEK (nov. 2015). Spatial Variation and Land Use Regression Modeling of the Oxidative Potential of Fine Particles. In : *Environmental Health Perspectives*, 123.11, p. 1187-1192. ISSN : 0091-6765, 1552-9924. DOI : [10.1289/ehp.1408916](https://doi.org/10.1289/ehp.1408916). URL : <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/10.1289/ehp.1408916> (visité le 03/02/2020).



ZHOU, Jun, Emily A. BRUNS, Peter ZOTTER, Giulia STEFENELLI, André S. H. PRÉVÔT, Urs BALTENSPERGER, Imad EL-HADDAD et Josef DOMMEN (9 jan. 2018). Development, Characterization and First Deployment of an Improved Online Reactive Oxygen Species Analyzer. In : *Atmospheric Measurement Techniques*, 11.1, p. 65-80. ISSN : 1867-8548. DOI : [10.5194/amt-11-65-2018](https://doi.org/10.5194/amt-11-65-2018). URL : <https://www.atmos-meas-tech.net/11/65/2018/> (visité le 03/02/2020).



POURSUITES

Table des matières

1. Vers une prise en compte améliorée de l'exposition sanitaire	186
2. Spatialisation du PO	187
2.1. Estimation du PO à partir de la concentration massique des PM	187
2.1.1. Principe général	187
2.1.2. Application sur un site urbain hors des études précédentes	188
2.1.3. Applicabilité du "gap-filling" sur GRE-fr.	189
2.2. Prévision déterministe du PO (modélisation CTM)	191
3. Contribution non linéarité des sources aux PO : réseaux de neurone.	193
3.1. Limitations inhérentes aux modèles linéaires	193
3.2. Les réseaux de neurones	194
3.2.1. Présentation succincte d'un réseau de neurone	195
3.2.2. Résultats préliminaires	196
4. Vers l'exposition fine et les impacts épidémiologiques du PO	199
Références du chapitre.	200



Les résultats présentés dans cette thèse portent principalement sur la détermination des contributions des sources de PO à travers un modèle linéaire. Cependant, le contournement des limitations soulevées et certaines pistes de travail dans le cadre plus général de la recherche d'un meilleur indicateur de l'exposition à travers la métrique du potentiel oxydant ont également commencé à être abordés. Ces travaux, pleinement intégrés au projet de recherche de l'équipe CHIANTI, s'appuient en partie sur mes résultats de thèse et en sont sa continuité logique ou explorent des axes volontairement écartés de ma thèse. Mon implication y est donc importante et continuera de l'être lors de mes recherches futures.

Dans ce chapitre, deux des axes principaux qui constitueront mon travail post-thèse sont développés et des résultats déjà obtenus sont brièvement exposés.

1 Vers une prise en compte améliorée de l'exposition sanitaire

Au cours de ma thèse, plusieurs questions ont pu être posées et certaines réponses apportées. Cependant, le choix a été fait de se limiter principalement à l'estimation des sources du potentiel oxydant à travers le modèle source-récepteur PMF. Bien qu'apportant des résultats éclairants sur la dynamique des différents tests de PO, plusieurs aspects ont été volontairement écartés de ces études.

Premièrement, l'utilisation des modèles site-récepteur limite nécessairement la couverture spatiale et temporelle à quelques sites d'études et années de mesures. Or la généralisation d'une estimation des mesures de PO en tous points spatio-temporels est souhaitable lorsque l'on s'intéresse à coupler dans une même étude mesures épidémiologiques et qualité de l'air, et elle est indispensable si l'on souhaite faire de la prévision dans le futur.

Deuxièmement, la méthode utilisée pour estimer un PO par source d'émission de particules présente un développement mathématique linéaire. Or, on sait que le PO ne réagit pas de manière linéaire à la masse des composés chimiques et que la génération des ROS dans les fluides pulmonaires n'est pas linéaire pour tous les composés atmosphériques. Si ce modèle présente une première approximation plutôt valable pour les basses masses, il est, par construction, limité et biaisé. Il existe cependant des modèles d'inversion non-linéaire qui permettraient la prise en compte des interactions entre sources et composés chimiques dans l'estimation des sources de PO.

Finalement, jusqu'à présent seuls des prélèvements en air extérieur ont été considérés. Or, en moyenne, un européen passe la majeure partie de son temps en espace clos intérieur (domicile, appartement, bureau, voiture, etc.). La représentativité des mesures en air extérieur comme référence de l'exposition de la population n'est donc peut-être pas suffisante.

Les résultats des premiers travaux qui ont débuté sur ces trois aspects, auxquels je participe, sont présentés ci dessous.

2 Spatialisation du PO

2.1 Estimation du PO à partir de la concentration massique des PM

2.1.1 Principe général

Ayant attribué un PO intrinsèque aux sources déterminées sur un site récepteur, il est possible de généraliser la prédiction des valeurs de PO sur ce site en estimant une contribution moyenne mensuelle de chacune des sources. Ainsi, on peut envisager un “gap filling” des mesures de PO. Par exemple, le site de GRE-fr n’a été échantillonné qu’un jour sur trois, mais la station d’AtmoAURA enregistre les mesures journalières des concentrations de PM₁₀. Il est donc envisageable, en utilisant les contributions relatives des sources estimées sur ce site, de “prédire” un PO_V^{AA} et PO_V^{DTT} pour les jours manquants.

Il est aussi possible d’aller plus loin dans la réflexion. Dans cette thèse, deux synthèses nationales grande échelle ont été faites : 1) estimation des contributions des sources de PM à la masse (WEBER et al. 2019a) (chapitre III) et 2) attribution du PO intrinsèque à chacune des sources de PM majoritairement déterminées (WEBER et al. in prep.[b]) (chapitre IV).

Ainsi, en première approximation et en supposant une généralité suffisante des 2 synthèses précédentes, il est possible d’estimer la contribution relative mensuelle moyenne des différentes sources à la masse totale des PM pour un site quelconque. Puis, connaissant le PO intrinsèque (i.e. par microgramme de PM) de chacune de ces sources, une estimation au premier ordre du PO est envisageable. La conséquence est que pour chaque valeur de concentration de PM₁₀ il est possible d’estimer une valeur de PO associée.

Formellement, cela revient à généraliser la figure 6 de WEBER et al. in prep.(b) à un site quelconque et donc à attribuer les OP_m ($\text{nmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$) par microgramme de PM₁₀ mensuels présentés dans le tableau V.2-1.

month	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
OP_m^{AA}	0.114	0.090	0.066	0.049	0.043	0.033	0.037	0.042	0.051	0.077	0.104	0.124
OP_m^{DTT}	0.115	0.104	0.099	0.099	0.105	0.107	0.109	0.111	0.113	0.125	0.119	0.119

Table V.2-1 – Approximation du PO intrinsèque en $\text{nmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ (i.e. par microgramme) de PM₁₀ mensuel en ne prenant en compte que les 8 sources de PM majoritaires déterminées par WEBER et al. in prep.(b)

Cette méthode possède trois hypothèses et limitations fortes :

- Les contributions relatives des sources sont moyennées mensuellement d’après un ensemble de 15 sites de mesures, de typologie plutôt urbaine, et donc non nécessairement représentative de l’ensemble des situations possibles ;
- Le PO intrinsèque de chacune de ces sources présente en réalité une variabilité plus ou moins importante, et une fois de plus il est estimé à partir d’un ensemble de sites de typologie plutôt urbaine ;

- Il n'est pas pris en compte la spécificité du site en question (source atypique, topographie, climat...) ni la possible évolution du PO intrinsèque des sources qui serait liés à une évolution du profil chimique (renouvellement de parc automobile, etc.).

Cette méthode simple présente néanmoins l'avantage de pouvoir estimer depuis une concentration massique des PM_{10} une valeur au premier ordre de PO_V^{AA} et PO_V^{DTT} , qu'il s'agisse d'un site de mesure "standard" avec TEOM-FDMS ou d'une cartographie issue de prévisions déterministes d'un modèle CTM, ou encore de mesures satellitaires.

Aussi, au fur et à mesure de la parution future de nouvelles études, cette technique pourra être affinée en ne sélectionnant que des sites de même typologie ou environnement (rural, vallée alpine, trafic, etc.) aussi bien pour la partie d'estimation de la contribution des sources aux PM_{10} que pour la partie attribution d'un PO intrinsèque par source.

Enfin, il est possible de propager la variabilité aussi bien de la contribution mensuelle moyenne de chacune des sources que de leur PO intrinsèque dans cette méthode. Ce travail n'a pas encore été entamé, mais nous disposons de l'ensemble des informations nécessaires pour cela.

Note

Cette méthode est aussi rendue disponible grâce au développement du module python `pyOPestimator`, disponible sur PyPi ^a et sur la forge de l'université de grenoble ^b.

Il est également possible d'utiliser <http://getopstandop.u-ga.fr/estimate>, permettant d'estimer directement en ligne le PO_V^{AA} et PO_V^{DTT} de n'importe quelle série de mesures de concentrations massiques de PM_{10} .

a. <https://pypi.org/project/pyOPestimator/>

b. <https://gricad-gitlab.univ-grenoble-alpes.fr/pmall/pyopestimator>

2.1.2 Application sur un site urbain hors des études précédentes

Afin de tester la faisabilité et la généralisation suffisante des synthèses nationales, cette méthode d'estimation au premier ordre du PO a été appliquée sur le site de Zurich, pour les échantillons de l'étude en cours avec l'EMPA. L'estimation a été faite en n'utilisant que les huit sources majoritaires issues de la synthèse française, et leur OP_m moyen pour l'ensemble des quinze sites français.

Les PO_V^{AA} et PO_V^{DTT} mesurés sur les échantillons et estimés par cette méthode sont présentés figure V.2-1 pour tous les échantillons journaliers collectés. Les cycles saisonniers sont bien retrouvés et les amplitudes respectées. Cependant et comme attendu, certains événements peu fréquents sont mal estimés. Au final, des corrélations (Pearson) respectives de 0.74 et 0.80 pour le PO_V^{AA} et PO_V^{DTT} sont obtenues. Considérant les grandes approximations faites par cette méthode, ce résultat présente donc des performances étonnantes.

On remarque également – conformément à ce que les études de regression linéaires multiples montraient déjà – une tendance à la sous-estimation des fortes valeurs de PO, suggérant une fois de plus la présence de phénomènes non linéaires.

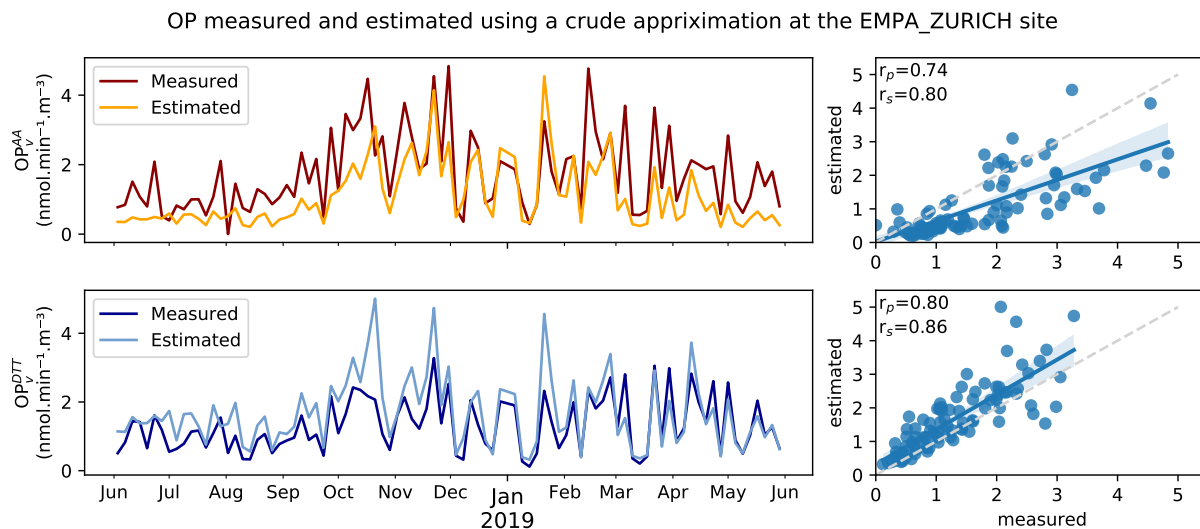


Figure V.2-1 – PO_v^{AA} (haut) et PO_v^{DTT} (bas) mesurés et estimés sur le site de l’EMPA de Zurich. r_p et r_s sont respectivement les coefficients corrélations de Pearson et Spearman.

2.1.3 Applicabilité du “gap-filling” sur GRE-fr

La même analyse est conduite sur le site de GRE-fr, afin d’estimer la faisabilité du “gap-filling”, en prenant en compte l’intégralité des mesures annuelles de masse des PM_{10} disponibles de la station d’AtmoAURA (entre 2013 et début 2020). La prise en compte de toutes ces mesures nous affranchit du biais de sélection présent du fait de la fréquence d’échantillonnage et d’analyse sur filtre lors de l’estimation de la contribution annuelle des sources au potentiel oxydant.

Confrontation aux mesures

La confrontation entre estimations des PO et leurs mesures (déjà réalisées sur un grand nombre d’échantillons de cette série cf. figure IV.2-4 du chapitre IV) sur l’ensemble de cette série de mesure (entre 2013 et début 2020) est présentée figure V.2-2. Elle montre que ces résultats sont là encore satisfaisants (coefficient de pearson respectivement de $r=0.75$ et $r=0.79$ pour le PO_v^{AA} et PO_v^{DTT}).

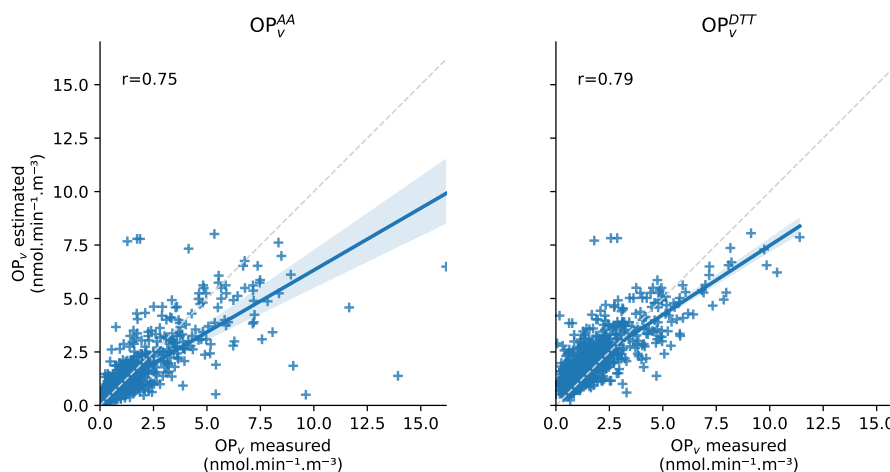


Figure V.2-2 – PO_v^{AA} et PO_v^{DTT} estimés et mesurés sur le site de GRE-fr depuis 2012.

Importance de l'échantillonnage et de l'exposition chronique

Les contributions des sources de PO d'après les mesures journalières d'Atmo AURA sur la station de GRE-fr sont présentées figure V.2-3. Si elle n'apprend rien de bien nouveau, cette méthode d'estimation certes grossière, permet la prise en compte d'un très grand nombre de jours d'observation et met d'autant mieux en lumière la différence entre contribution moyenne et contribution médiane des sources de PM₁₀ aux différents tests de PO et l'importance de la prise en compte de l'exposition chronique.

En effet, de par l'importance du PO intrinsèque de la source combustion de biomasse (*Biomass burning* dans le graphique), sa contribution moyenne annuelle est importante, notamment pour le PO_v^{AA}. Puisque l'on dispose de l'ensemble des jours de mesures et que cette source présente une dynamique très saisonnière, l'écart entre contributions moyenne et médiane est cependant très important. En revanche, conformément aux POs intrinsèques élevés de la source trafic primaire (*Road traffic* dans le graphique) et de sa contribution relativement homogène tout au long de l'année, cette source est la première contributrice au PO_v^{DTT}, aussi bien en moyenne qu'en médiane et l'écart en contribution moyenne et médiane est relativement faible.

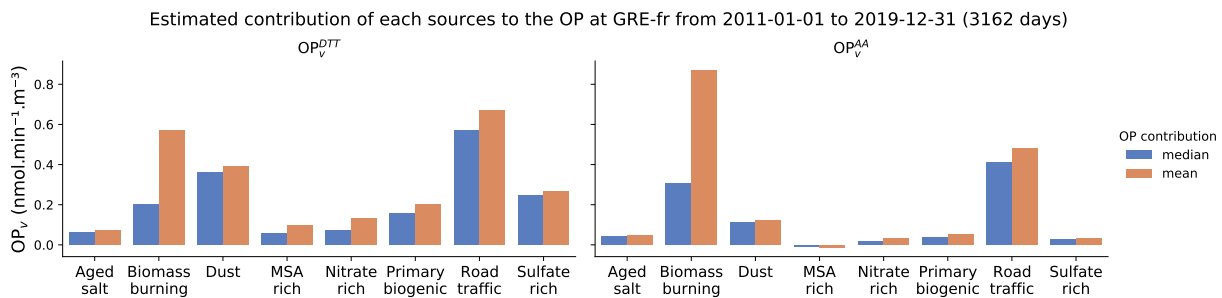


Figure V.2-3 – Contributions estimées moyennes et médianes des sources de PM₁₀ aux PO_v^{DTT} et PO_v^{AA} sur le site de Grenoble Les Frères entre 2011 et 2019.

En définitive, il est également envisageable d'établir une cartographie du PO à partir soit des mesures satellites de concentration de PM₁₀, soit des sorties de modèle CTM. Cependant, du fait de ses nombreuses hypothèses et limitations, cette première méthode d'estimation ne peut en revanche pas se substituer à une étude complète de la prévision du PO par modèle déterministe. En effet, elle n'est basée que sur des caractéristiques moyennes très générales et il n'est donc pas possible de prévoir quoi que ce soit en dehors de cette état moyen. Par exemple, il est impossible d'estimer le PO lors du confinement de 2020 avec cette méthode, tant l'écart entre la normalité et cette période est importante. En introduisant une part de spécificité spatiale et temporelle plus importante, les CTM peuvent éventuellement apporter une meilleure prévisibilité.



2.2 Prévision déterministe du PO (modélisation CTM)

Note

L'utilisation des CTM pour l'étude du PO a commenc e grâce à une collaboration avec le TNO et une première visite de deux semaines (sur financement de l'IDEX DataInstitute de l'université Grenoble Alpes) lors du workshop LOTOS-EUROS de janvier 2019 et constituera le cadre de mon post-doctorat 2021-2022.

Le même travail a commenc e lors du stage et la poursuite en thèse de Matthieu Vida, en collaboration IGE-LISA pour le modèle Chimère.

Un résultat d'ores et déjà très encourageant est déjà soumis utilisant CAMx (DAELLENBACH et al. [soumis](#)), pour lequel mon implication a principalement port e sur la validation des résultats du modèle.

Si la partie précédente proposait une première méthode approchant de façon imparfaite la prévision du PO à partir du calcul de la masse des PM_{10} estim e par les CTM, il est certainement préférable d'inclure directement la variable "potentiel oxydant" dans ces modèles.

Cependant, le "PO" n'étant pas une espèce chimique évoluant et réagissant dans le temps, son estimation ne peut se faire que a posteriori et soit (i)   partir du PO intrinsèque de chacune des espèces chimiques, soit (ii) en estimant la contribution des sources à la masse des PM_{10} . Avec la voie (i), nous retrouvons les mêmes limitations que pour l'inversion par espèce chimique. Mais pour emprunter la voie (ii), il faut donc réussir à estimer tout d'abord correctement les sources de PM_{10} dans les modèles CTM.

Ensuite, deux solutions sont envisageables :

1. estimer un PO intrinsèque par source d'émission des CTM en utilisant le même procédé que celui développé durant cette thèse en utilisant les mesures de PO à différentes stations ;
2.  tablir une équivalence entre source CTM et facteur PMF, puis appliquer les PO intrinsèques des facteurs PMF aux sources estim es par CTM.

La première solution permettrait la prise en compte d'un nombre de sources beaucoup plus grand que celui retenu dans les PMF ( missions portuaires, différents type de résidentiel ou trafic, feu de forêt, etc) puisque les sources des CTM sont fond es sur les SNAP, qui sont très nombreux. En revanche, cette solution, dans son implémentation actuelle à travers le "source labelling", ne prend en compte uniquement que les sources primaires. Par exemple, la condensation des NO_x du trafic routier et de l'ammoniac de l'agriculture forme du nitrate-d'ammonium et est attribu e selon une moyenne pond r e aux sources trafic et agricole. Il y a donc une perte d'information entre sources primaire et secondaire.

La deuxième solution nécessite une comparaison des émissions chimiques consid r es dans chacun des SNAP utilisés avec les profils chimiques des facteurs PMF. S'il est possible d'établir un rapprochement entre ces deux nomenclatures, il sera possible d'estimer le PO apport e par ces sources.

Dans les deux cas, le développement de la technique de "source-labelling" et la base de données unique d'attribution des sources en site récepteur appellent à une étude de sensibilité des pré-

dictions des CTM. Notamment, LOTOS-EUROS¹ (abrégé LE) développé au TNO (*Netherlands Organisation for Applied Scientific Research*) a récemment rendu disponible cette technique à travers TOPAS². Cette avancée est possible grâce à l'implémentation de la méthode de KRANENBURG et al. 2013 dans LOTOS-EUROS v2 (MANDERS et al. 2017).

Une collaboration entre l'IGE et le TNO a donc été engagée afin de confronter les prédictions de LE aux sorties PMF. Aussi, lors de mon séjour au TNO en 2018, nous avons pu apporter une preuve de concept de la faisabilité de la prédiction du PO par LE pour deux sources chimiquement proches entre LE et les PMF. La figure V.2-4 présente pour le 10 février 2017 à 11h30 la contribution du transport routier et de la combustion résidentielle à la masse et au PO_V^{DTT} pour l'ensemble de l'Europe (figure issue d'un run d'un mois destinée à l'étude d'un pic de pollution).

Ce travail, très préliminaire, se poursuivra après ma thèse dans le cadre de cette collaboration entre l'IGE et le TNO.

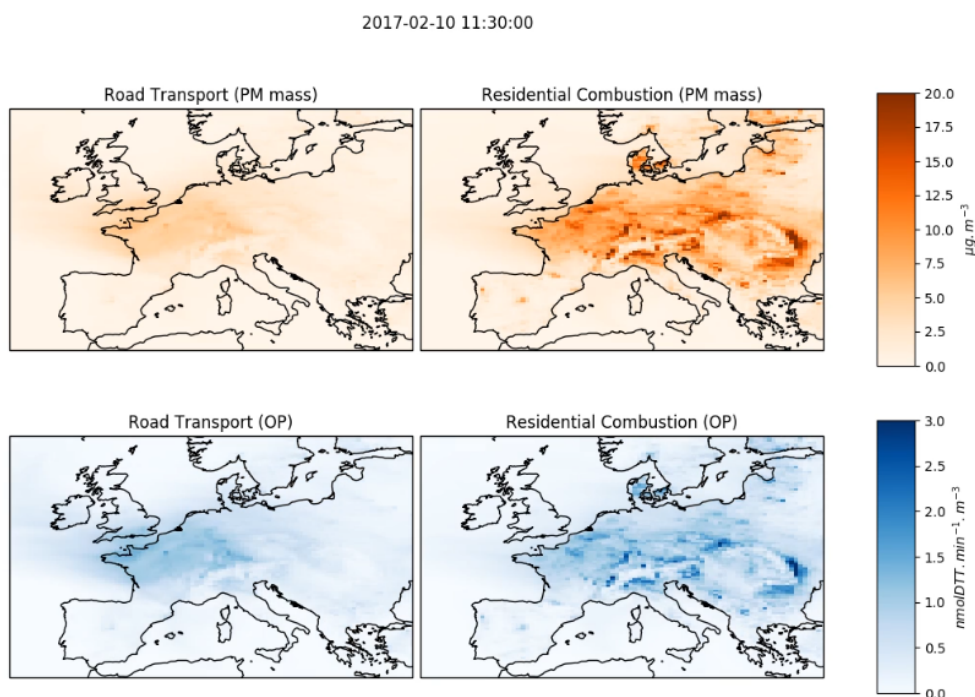


Figure V.2-4 – Preuve de concept de la modélisation grande échelle du potentiel oxydant, utilisant le PO_V^{DTT} intrinsèque du trafic routier et de la combustion de biomasse estimée par WEBER et al. in prep.(b) appliqué aux prévisions de LOTOS-EUROS.

Cette preuve de concept en 2018 a intéressé les développeurs d'un autre modèle de chimie transport : Chimère. La même technique de "source-labelling" a été implémentée dans Chimère courant 2020, et un travail identique à celui entamé avec le TNO et LE sur le confrontation des résultats de contribution des sources pour des sites spécifiques est en cours avec le LISA et Chimère. Notamment, de février à juillet 2020, le stage de M2 de Matthieu Vida (LISA/IGE) portait sur cette thématique, qu'il va poursuivre en thèse à la rentrée universitaire 2020 (thèse ADEME/Dim Qi2, co-encadrement LISA/IGE).

1. LOTOS-EUROS : <https://lotos-euros.tno.nl/>

2. TOPAS : TNO Operational Pollution Apportionment Service (<https://topas.tno.nl/>)

Parallèlement, DAELLENBACH et al. [soumis](#) ont conduit une étude similaire à celle de WEBER et al. [in prep.\(b\)](#), mais n'incluant que 109 mesures composites de potentiel oxydant sur 6 sites de prélèvement en Suisse. Dans cette étude, à laquelle j'ai pris part, le couplage entre PO intrinsèque et sources déterminées par le CTM CAMx est proposé. Les résultats obtenus montrent une fois de plus l'importance de la combustion de biomasse mais aussi de la source trafic routier dans les zones densément peuplées. En estimant l'exposition des populations avec soit la masse de PM₁₀ soit la quantité de PO_v inhalée, cette étude montre une redistribution complète de l'importance des sources entre concentrations massiques et potentiels oxydants. Encore une fois, l'importance du trafic routier s'accroît considérablement et l'aérosol inorganique, pourtant dominant en terme de masse, n'a plus qu'une influence minimale sur l'exposition aux PO_v.

Le même type d'étude, fondé sur une représentativité spatiale et temporelle des données d'entrée plus importante à l'échelle européenne devra être généralisé dans le futur.

3 Contribution non linéarité des sources aux PO : réseaux de neurone

Note

Cette partie reprend les travaux préliminaires présentés par BORLAZA et al. [in prep.\(b\)](#) sur l'attribution du PO aux sources d'émissions sur trois sites Grenoblois. Le stage de M2 de FICHES 2020, que j'ai encadré, s'est également attaché à la mise en place et l'interprétabilité des réseaux de neurones dans une optique d'attribution des sources de potentiel oxydant des particules atmosphériques.

3.1 Limitations inhérentes aux modèles linéaires

Il est maintenant établi que la mesure du PO n'est pas linéaire avec la concentration des composés chimiques. Il est donc logique de dire qu'il en est de même avec la contribution des sources. Or, jusqu'à présent, le PO des sources de PM a été estimé à partir d'un modèle linéaire, que ce soit par introduction du PO_v dans une PMF, par régression linéaire multiple ou par ACP. De plus, aucun terme d'interaction entre sources n'est pris en compte alors même que le potentiel "effet cocktail" entre composés chimiques sur le PO est documenté, comme le montre la figure [V.3-1](#) issue de CHARRIER et al. 2014 ou encore CHARRIER et ANASTASIO 2012, figure S7 du supplément ; XIONG et al. 2017 ; SAMAKÉ et al. 2017 ; H. YU et al. 2018 (à noter également que récemment, GAO et al. 2020 ont introduit des potentielles interactions entre métaux et matières organiques et Fer-Cuivre lors d'une régression PO versus chimie et des effets synergiques sont bien observés).

Si ces modèles linéaires permettent une première estimation de la contribution des sources et sont facilement interprétables, ils présentent donc, par construction, deux biais majeurs : non prise en compte des effets d'interaction entre sources et non prise en compte de la non linéarité du PO.

L'ajout de terme d'interaction sous forme de produit des concentrations de sources serait une solution pour estimer le premier biais – bien que les différentes interactions soit en grande partie

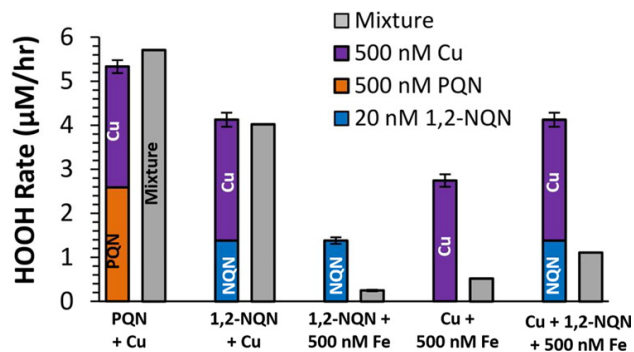


Figure V.3-1 – Effets synergétiques entre métaux et quinones sur le PO. CHARRIER et al. 2014, figure 4 : Initial rates of HOOH production in laboratory mixtures of quinones and/or transition metals (gray bars) compared to the sum of the rates from the individual redox-active species (stacked colored bars). Error bars of the colored stacked bars are the propagated errors of the sum (all have replicate samples). The concentrations of metals and quinones are constant : Cu, Fe, and PQN are at 500 nM, and 1,2-NQN is at 20 nM.

inconnues – mais le deuxième biais ne peut tout simplement pas s’estimer par un modèle linéaire. Aussi, l’ajout de termes non linéaires n’est pas évident car il semble exister une grande diversité de réponses non linéaires selon les espèces chimiques considérées (CHARRIER et ANASTASIO 2012 ; CHARRIER et al. 2016 ; CALAS et al. 2017)

Par conséquent, il convient de construire un modèle présentant les caractéristiques suivantes :

- prise en compte de la non-linéarité de la dose-réponse de la concentration des sources,
- prise en compte d’effets conjoints, potentiellement non linéaires et négatifs, entre les sources,
- sans connaissance a priori des relations dose-réponse ou entre sources.

3.2 Les réseaux de neurones

Les réseaux de neurones artificiels (*artificial neural network* ANN) semblent être un type de modèle répondant à ces critères. Ils sont plus complexes et flexibles que les modèles linéaires, et sont connus pour être capables de prendre en compte des phénomènes fortement non linéaires. Aussi, leurs capacités à apprendre des relations complexes et ce sans aucune connaissance a priori, simplement en s’entraînant sur un ensemble de données suffisant, en font un outil très intéressant. Ce type de modèle a été appliqué avec succès en prévision de la qualité de l’air pour le NO₂ et les PM₁₀ par KUKKONEN et al. 2003 en comparaison à un modèle linéaire et déterministe. Dans d’autres disciplines des sciences de l’environnement, ce type de modèle a également montré son intérêt pour l’évaluation de la qualité de l’eau (NATHAN et al. 2017).

3.2.1 Présentation succincte d'un réseau de neurone

Formellement, un réseau de neurones est un graphe orienté pondéré, où lorsque deux nœuds (ou neurones) sont connectés (i.e lié par un bord orienté du graphe), le résultat en sortie du neurone devant est utilisé comment entrée du neurone de derrière. Autrement dit un réseau de neurones consiste en une succession de “nœuds” (ou synapses, ou neurones) connectés entre eux par des relations linéaires appelées “poids”. Le principe mime un réseau de neurones biologiques naturels très simpliste où chacune des informations reçue par un neurone se propage à d'autres neurones afin de prédire une valeur finale (par ex. le PO_v) en fonction d'un signal initial (par ex. la concentration massique des sources de PM). On distingue trois types de neurones :

- neurones d'entrée (input) (connectés aux variables d'entrées),
- neurones de sortie (output),
- neurones cachés (répartis en une ou plusieurs couches).

Le plus couramment utilisé est le *Multi Layer Perceptron* (MLP), qui est un réseau a-cyclique où les neurones sont structurés en couches successives³, illustré dans la figure V.3-2.

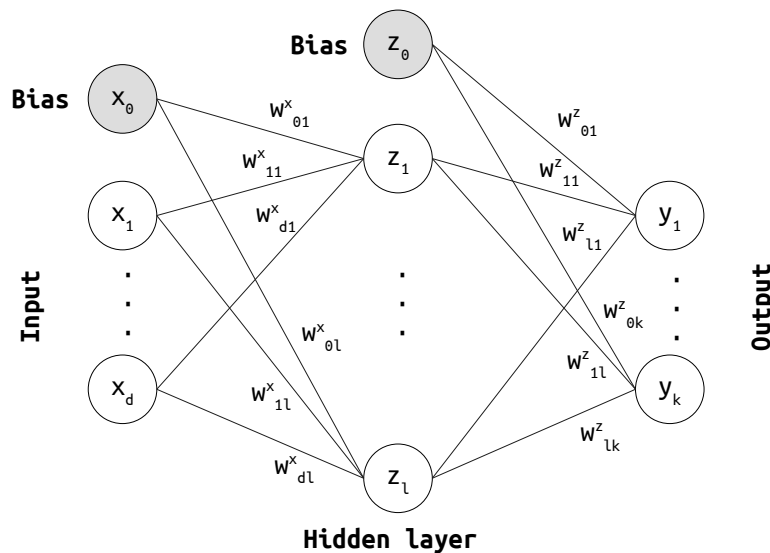


Figure V.3-2 – Architecture d'un MLP à une couche cachée, d neurones d'entrée, l neurones sur la couche cachée et k neurones de sortie (notation d-l-k). x représente la valeur des variables explicatives (par ex. la concentration massique des sources de PM_{10}) et y la variable prédite (par ex. le PO_v^{AA} et PO_v^{DTT}).

Au sein de chaque nœud, l'information reçue est condensée en une valeur unique puis propagée à son tour aux neurones suivants. En prenant l'exemple du MLP décrit par la figure V.3-2, cette condensation d'informations pour la première couche se fait selon l'Eq. V.3-1 :

$$\forall j \in \{1, \dots, l\}, z_j = H \left(\sum_{i=1}^d w_{i,j}^x \times x_i + w_{0,j}^x \right) \quad (\text{V.3-1})$$

avec $w_{i,j}^x$ les poids entre les neurones des couches d'entrée et cachée, et $w_{0,j}^x$ une constante d'activation pour le neurone j . La fonction H peut-être de différents types, mais est très souvent

3. Il est d'ailleurs montré que le MLP est un approximateur universel.



non-linéaire. Le fait de combiner deux couches de neurones et d'ajouter une fonction d'activation non linéaire amène la complexité recherchée permettant la prise en compte des phénomènes complexes.

Chacun des poids w est inconnu a priori. Ils sont estimés par processus itératif et rétro-propagation à partir d'un ensemble de données d'entraînement pour lesquelles les valeurs d'entrées et de sorties sont connues. Les poids sont donc "appris" – d'où le terme de *machine learning* – par minimisation d'une fonction coût entre prédictions et observations (de manière similaire à l'algorithme PMF).

En revanche, du fait de leurs complexités, même si les prédictions se trouvent être correctes, il peut être compliqué d'interpréter le modèle obtenu.

Dans le cadre d'un financement du projet IDEX DataInstitute de l'Université Grenoble Alpes, j'ai obtenu un financement pour l'encadrement d'un stagiaire de M2, Jean-Baptiste Fiches, afin de travailler spécifiquement sur ces questions :

1. Est-il possible d'appliquer un réseau de neurones pour la prédiction du potentiel oxydant ?
2. Ces réseaux présentent-ils des performances statistiques meilleures que la régression linéaire ?
3. Est-ce que la non-linéarité attendue est bien observée ?
4. Comment interpréter ces modèles pour retrouver une information géochimique (i.e. PO des différentes sources de PM) ?

Ce travail s'incorporera prochainement dans l'étude de BORLAZA et al. [in prep.\(b\)](#) du projet Mobil'Air, afin de comparer les sources de potentiels oxydants sur la métropole grenobloise estimées par régression linéaire multiple (MLR) et réseau de neurones artificiel (MLP).

3.2.2 Résultats préliminaires

Performance statistique

Appliqués sur les trois sites de la métropole grenobloise, le MLP a été entraîné sur 80 % des données et testé sur les 20 % restant. Le MLR a quant à lui été entraîné sur l'ensemble des séries de mesures⁴. Les performances statistiques de la prédiction des MLP sont du même ordre que celles obtenues pour le MLR alors même que le MLP n'a pas été entraîné sur ces données (figure V.3-3). Ainsi, le MLP prédit aussi bien chaque PO_v (mesuré par AA, DTT et DCFH) sur les trois sites que l'explique le MLR. Ce type de modèle permet donc d'expliquer au moins aussi bien que le MLR les PO à partir des sources d'émissions de PM_{10} .

Présence d'effets non linéaires

Pour estimer si le MLP capture bien des relations non-linéaires, deux expériences sont menées. Dans les deux cas, le MLP est entraîné sur le jeu de données du site de GRE-fr. Deux situations fictives sont ensuite imaginées.

La première consiste à estimer le PO_v^{DTT} par le MLP, toutes contributions des sources nulles sauf une, variant de 0 à $24 \mu g m^{-3}$. La réponse du PO_v^{DTT} en fonction de l'augmentation linéaire

4. Une comparaison pour les mêmes ensembles d'entraînement et de test est en cours.

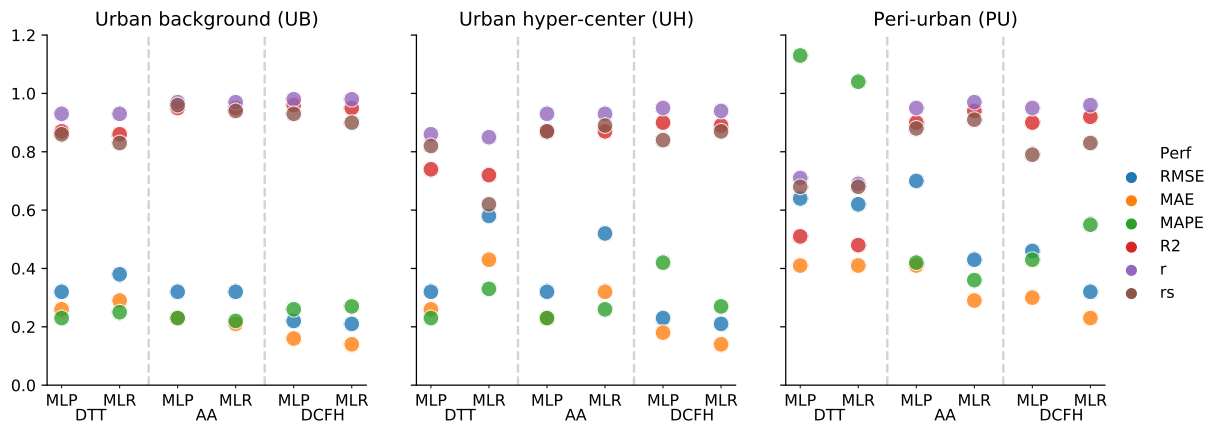


Figure V.3-3 – Performances statistiques des prédictions du modèle MLR et MLP sur les 3 sites de Grenoble (BORLAZA et al. in prep.[b]). (UB = GRE-fr, UH = GRE-cb, PU = Vif)

de la contribution de chacune des sources est présentée figure V.3-4. On y observe bien une réponse non-linéaire en fonction d’une augmentation linéaire de la contribution de chaque source. On note par ailleurs dans ce modèle un biais constant de l’ordre de $-0.5 \text{ nmol min}^{-1} \text{ m}^{-3}$ lorsqu’aucune source n’est présente. On remarque également l’influence négative des sources primaires biogéniques, nitrate-rich et MSA-rich (i.e Marine SOA dans la figure) mais aussi la forte influence des sources trafic primaire et industrielle.

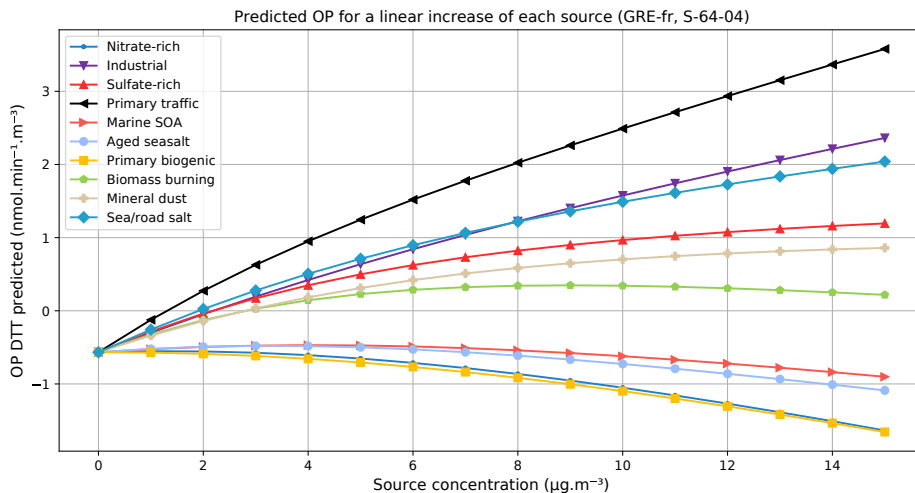


Figure V.3-4 – Effet non linéaire de l’augmentation de la concentration d’une source d’émission sur le PO_V^{DTT} d’après un réseau de neurones entraîné sur GRE-fr. Source : FICHES 2020.

Dans la deuxième situation, on cherche à estimer si le MLP prévoit des effets non-additifs lors de la présence conjointe de plusieurs sources de PM_{10} . L’expérience prédit donc le PO_V^{DTT} pour un ensemble d’échantillons de test où cette fois deux sources présentent des concentrations variant chacune de 0 à $15 \mu\text{g m}^{-3}$. Si l’effet est additif, le gradient de l’augmentation du PO_V^{DTT} dans un espace en deux dimensions représentant la contribution de chacune des sources est sensé être linéaire. Dans le cas contraire, cela indiquera un effet cocktail entre ces deux sources. La figure V.3-5 montre l’influence de la présence conjointe de deux sources d’émissions (*Primary traffic*

et *Nitrate-rich*) sur le PO_V^{DTT} . L'effet conjoint est bien non linéaire car alors que le *Nitrate-rich* seul tend à diminuer le PO_V^{DTT} , une augmentation du PO est observé lors de la présence conjointe avec la source *Primary traffic*. Dans la gamme de concentration réaliste étudiée, la présence de *Nitrate-rich* diminue le PO_V^{DTT} pour des concentrations du *Primary traffic* inférieures à $4 \mu g m^{-3}$, mais augmente puis diminue le PO_V^{DTT} lorsque la concentration de *Primary traffic* est supérieure à $5 \mu g m^{-3}$ et un maximum est obtenu pour des valeurs des contributions du *Primary traffic* de $15 \mu g m^{-3}$ et du *Nitrate-rich* de $6 \mu g m^{-3}$.

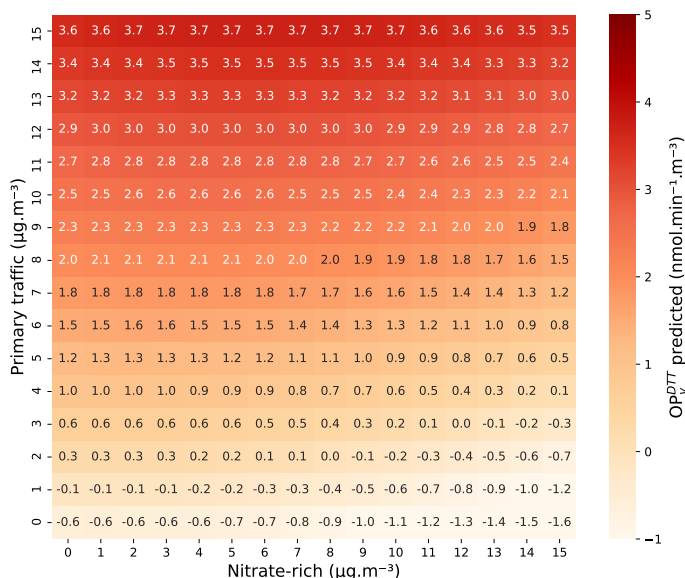


Figure V.3-5 – Effet synergétique non-linéaire sur le PO_V^{DTT} entre la source *Primary traffic* et *Nitrate-rich* sur le site de GRE-fr.

Contribution des sources au PO

Enfin, il se pose la question de l'estimation de la contribution des sources aux PO. Du fait de la complexité du modèle, il n'est pas possible d'attribuer *un* PO intrinsèque par source, celui-ci étant changeant en fonction d'autres paramètres. La technique utilisée est donc similaire à celle présentée en 3.1.1 dite de *brute-force* pour les CTM. À une simulation de référence pour laquelle toutes les sources sont prises en compte est soustrait les résultats de différentes simulations où une source est mise artificiellement à une contribution nulle. La différence nous apprend donc quel aurait été le PO_V en l'absence de chacune des sources. Cette technique permet donc de répondre à la question

Si les émissions de cette source sont diminuées ou supprimées, quels impacts cela va-t-il avoir sur le PO_V final ?

mais ne répond en revanche pas à

Dans la concentration ambiante de PM, à combien s'estime la contribution de cette source d'émission ?

Ces différentes voies sont actuellement explorées au sein du stage de Jean-Baptiste Fiches que j'encadre et seront éventuellement présentés dans BORLAZA et al. *in prep.*(b).



4 Vers l'exposition fine et les impacts épidémiologiques du PO

Comme rappelé en introduction du chapitre, la mesure du PO et son application comme outil de mesure de la qualité de l'air demande nécessairement des études sur la capacité prédictive des différents tests de PO sur les impacts sanitaires. Aussi, dans le mode de vie occidental, nous passons le plus clair de notre temps en espace clos intérieur (domicile ou travail principalement) (NETHERY et al. 2009; OUIDIR et al. 2015). La qualité de l'air mesurée dans les stations conventionnelles en air extérieur des réseaux de surveillance n'est donc peut-être pas représentative de l'exposition réelle des individus (SAUVAIN et al. 2015).

Dans le cadre du projet IDEX Mobil'Air interdisciplinaire de l'UGA, la mesure de qualité de l'air extérieur avant et après la mise en place d'une zone à faible émission dans la métropole est couplée à des mesures d'expositions personnelles et à des mesures en air intérieur. Les mesures d'exposition personnelles sont similaires à celles l'étude pilote de OUIDIR et al. 2015 portant sur l'exposition personnelle de 40 femmes enceintes, mais grandement étendues (projet SEPAGES (LYON-CAEN et al. 2019)). La cohorte SEPAGES, coordonnée à l'IAB par l'équipe d'épidémiologie environnementale (PI R. Slama) a pour ambition la mesure d'un très large ensemble de marqueurs phénotypiques pour un corpus d'environ 480 couples mères-enfants suivis pendant la grossesse et les premières années des enfants. Parallèlement, l'exposôme est mesuré très finement, prenant en compte l'exposition personnelle des sujets dès le premier trimestre de la grossesse grâce au port de micro-capteurs autonomes.

La collaboration entre les équipes de l'IAB et l'IGE au sein du projet Mobil'Air permettra la mesure de l'exposition personnelle du PO, en plus de celle au NO_2 et à la masse des $\text{PM}_{2.5}$ au sein de la cohorte SEPAGES. Les faibles masses prélevées ont nécessité une adaptation méthodologique sur la mesure du PO afin de réduire les seuils de quantification de ces tests. L'exposition intérieure des foyers est également quantifiée avec des mesures de la chimie des PM et de leur PO.

Cette collaboration nous permet une caractérisation précise de l'exposition personnelle maternelle en lien avec un ensemble conséquent de variables phénotypiques du nouveau-né. De façon similaire à l'étude de OUIDIR et al. 2015, l'effet de l'exposition au NO_2 , concentration massique des $\text{PM}_{2.5}$ mais surtout aux PO_V^{AA} et PO_V^{DTT} est en cours de publication par BORLAZA et al. in prep.(c). Grâce à cette étude, le pouvoir prédictif comparé de la métrique de la masse ou du PO des $\text{PM}_{2.5}$ sur le petit poids de naissance ou la circonférence crânienne, parmi d'autres variables, pourra être évalué.

Finalement, afin d'augmenter la résolution spatiale nécessaire aux prévisions épidémiologiques, la thèse d'Anouk Marshal (financement ADEME/ANSES, co-encadrement IGE/IAB) débutant à l'automne 2020 à l'IGE aura pour objectif d'établir un modèle de *land use regression* (LUR) sur Grenoble et sa périphérie afin de quantifier l'importance de l'environnement géographique pour la mesure du PO et l'exposition personnelle, en lien avec les effets sanitaires observés dans la cohorte SEPAGES.

L'ensemble de ces différents travaux, déjà engagés, donnent des perspectives de recherche intéressantes et s'inscrivent en partie dans les travaux futurs de mon post-doctorat.



4 Références du chapitre

- BORLAZA, Lucille Joanna S., Samuël WEBER, Jean Luc JAFFREZO, Véronique JACOB, Trishalee CANETE, Stephan HOUDIER, Rémy SLAMA, Olivier FAVEZ, Alexandre ALBINET, Géraldine GUILLAUD, Steve MICALLEF, Cécile TRÉBUCHON et Gaëlle UZU (in prep.[b]). Urban Variability of Oxidative Potentials Sources of PM₁₀ Measured by DTT, AA and DCFH Estimated by Multiple Linear Regression and Neural Network Analysis. In :
- BORLAZA, Lucille Joanna S., Samuël WEBER, Gaëlle UZU, Sarah LYON-CAEN, Véronique JACOB, Olivier FAVEZ, Alexandre ALBINET, Géraldine GUILLAUD, Alexandre THOMASSON, Jean Luc JAFFREZO et Rémy SLAMA (in prep.[c]). Personal Exposure to PM_{2.5} Oxidative Potential and Its Relation to Birth Outcomes. In :
- CALAS, Aude, Gaëlle UZU, Jean M. F. MARTINS, Didier VOISIN, Lorenzo SPADINI, Thomas LACROIX et Jean-Luc JAFFREZO (déc. 2017). The Importance of Simulated Lung Fluid (SLF) Extractions for a More Relevant Evaluation of the Oxidative Potential of Particulate Matter. In : *Scientific Reports*, 7.1, p. 11617. ISSN : 2045-2322. DOI : [10.1038/s41598-017-11979-3](https://doi.org/10.1038/s41598-017-11979-3). URL : <http://www.nature.com/articles/s41598-017-11979-3> (visité le 03/02/2020).
- CHARRIER, Jessica G. et Cort ANASTASIO (3 mai 2012). On Dithiothreitol (DTT) as a Measure of Oxidative Potential for Ambient Particles : Evidence for the Importance of Soluble Transition Metals. In : *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 12.5, p. 11317-11350. ISSN : 1680-7375. DOI : [10.5194/acpd-12-11317-2012](https://doi.org/10.5194/acpd-12-11317-2012). URL : <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/12/11317/2012/> (visité le 30/03/2017).
- CHARRIER, Jessica G., Alexander S. MCFALL, Nicole K. RICHARDS-HENDERSON et Cort ANASTASIO (17 juin 2014). Hydrogen Peroxide Formation in a Surrogate Lung Fluid by Transition Metals and Quinones Present in Particulate Matter. In : *Environmental Science & Technology*, 48.12, p. 7010-7017. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : [10.1021/es501011w](https://doi.org/10.1021/es501011w). URL : <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/es501011w> (visité le 04/08/2019).
- CHARRIER, Jessica G., Alexander S. MCFALL, Kennedy K-T. VU, James BAROI, Catalina OLEA, Alam HASSON et Cort ANASTASIO (nov. 2016). A Bias in the “Mass-Normalized” DTT Response – An Effect of Non-Linear Concentration-Response Curves for Copper and Manganese. In : *Atmospheric Environment*, 144, p. 325-334. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2016.08.071](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.071). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231016306707> (visité le 03/04/2018).
- DAELLENBACH, Kaspar R., Gaëlle UZU, J JIANG, Laure-Estelle CASSAGNES, Z. LENI, Athanasia VLACHOU, Giulia STEFENELLI, Francesco CANONACO, Samuël WEBER, A. J. SEGERS, M. SCHAAP, Olivier FAVEZ, Alexandre ALBINET, Sebnem AKSOYOGLU, Josef DOMMEN, Urs BALTENSPERGER, Marianne GEISER, Imad EL HADDAD, Jean-Luc JAFFREZO et Andre S. H. PRÉVÔT (soumis). Sources and Chemistry of the Harmful Components in Particulate Air Pollution. In : p. 13.
- FICHES, Jean-baptiste (2020). *Machine learning et qualité de l'air : Utilisabilité des réseaux neuronaux comme outil de compréhension des processus géochimiques*. Master Thesis. Grenoble, France : Université Grenoble Alpes. 26 p.
- GAO, Dong, Krystal J. GODRI POLLITT, James A. MULHOLLAND, Armistead G. RUSSELL et Rodney J. WEBER (4 mai 2020). Characterization and Comparison of PM_{2.5} Oxidative Potential Assessed by Two Acellular Assays. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20.9, p. 5197-5210. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-20-5197-2020](https://doi.org/10.5194/acp-20-5197-2020). URL : <https://acp.copernicus.org/articles/20/5197/2020/> (visité le 16/08/2020).
- KRANENBURG, R., A. J. SEGERS, C. HENDRIKS et M. SCHAAP (3 juin 2013). Source Apportionment Using LOTOS-EUROS : Module Description and Evaluation. In : *Geoscientific Model Development*, 6.3, p. 721-733. ISSN : 1991-959X. DOI : [10.5194/gmd-6-721-2013](https://doi.org/10.5194/gmd-6-721-2013). URL : <https://www.geosci-model-dev.net/6/721/2013/> (visité le 11/02/2020).
- KUKKONEN, Jaakko, Leena PARTANEN, Ari KARPPINEN, Juhani RUUSKANEN, Heikki JUNNINEN, Mikko KOLEHMAINEN, Harri NISKA, Stephen DORLING, Tim CHATTERTON, Rob FOXALL et Gavin CAWLEY (1^{er} oct. 2003). Extensive Evaluation of Neural Network Models for the Prediction of NO₂ and PM₁₀ Concentrations, Compared with a Deterministic Modelling System and Measurements in Central Helsinki. In : *Atmospheric Environment*, 37.32, p. 4539-4550. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/S1352-2310\(03\)00583-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00583-1). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231003005831> (visité le 06/08/2020).
- LYON-CAEN, Sarah, Valérie SIROUX, Johanna LEPEULE, Philippe LORIMIER, Pierre HAINAUT, Pascal MOSSUZ, Joane QUENTIN, Karine SUPERNANT, David MEARY, Laurence CHAPEROT, Sam BAYAT, Flemming CASSEE, Sarah VALENTINO, Anne COUTURIER-TARRADE, Delphine ROUSSEAU-RALLIARD, Pascale CHAVATTE-PALMER, Claire PHILIPPAT, Isabelle PIN, Rémy SLAMA et The SEPAGES STUDY GROUP (jan. 2019). Deciphering the Impact

- of Early-Life Exposures to Highly Variable Environmental Factors on Foetal and Child Health : Design of SEPAGES Couple-Child Cohort. In : *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16.20 (20), p. 3888. DOI : [10.3390/ijerph16203888](https://doi.org/10.3390/ijerph16203888). URL : <https://www.mdpi.com/1660-4601/16/20/3888> (visité le 07/08/2020).
- MANDERS, A. M. M., P. J. H. BULTJES, L. CURIER, H. A. C. DENIER VAN DER GON, C. HENDRIKS, S. JONKERS, R. KRANENBURG, J. J. P. KUENEN, A. J. SEGERS, R. M. A. TIMMERMANS, A. J. H. VISSCHEDIJK, R. J. WICHINK KRUIT, W. A. J. van PUL, F. J. SAUTER, E. van der SWALUW, D. P. J. SWART, J. DOUROS, H. ESKES, E. van MEIJGAARD, B. van ULFT, P. van VELTHOVEN, S. BANZHAF, A. C. MUES, R. STERN, G. FU, S. LU, A. HEEMINK, N. van VELZEN et M. SCHAAP (16 nov. 2017). Curriculum Vitae of the LOTOS-EUROS (v2.0) Chemistry Transport Model. In : *Geosci. Model Dev.*, 10.11, p. 4145-4173. ISSN : 1991-9603. DOI : [10.5194/gmd-10-4145-2017](https://doi.org/10.5194/gmd-10-4145-2017). URL : <https://www.geosci-model-dev.net/10/4145/2017/>.
- NATHAN, N. Suresh, R. SARAVANANE et T. SUNDARARAJAN (2017). Application of ANN and MLR Models on Groundwater Quality Using CWQI at Lawspet, Puducherry in India. In : *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 05.03, p. 99-124. ISSN : 2327-4336, 2327-4344. DOI : [10.4236/gep.2017.53008](https://doi.org/10.4236/gep.2017.53008). URL : <http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?DOI=10.4236/gep.2017.53008> (visité le 06/08/2020).
- NETHERY, Elizabeth, Michael BRAUER et Patti JANSSEN (mar. 2009). Time-Activity Patterns of Pregnant Women and Changes during the Course of Pregnancy. In : *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 19.3 (3), p. 317-324. ISSN : 1559-064X. DOI : [10.1038/jes.2008.24](https://doi.org/10.1038/jes.2008.24). URL : <https://www.nature.com/articles/jes200824> (visité le 07/08/2020).
- QUIDIR, Marion, Lise GIORGIS-ALLEMAND, Sarah LYON-CAEN, Xavier MORELLI, Claire CRACOWSKI, Sabrina PONTET, Isabelle PIN, Johanna LEPEULE, Valérie SIROUX et Rémy SLAMA (nov. 2015). Estimation of Exposure to Atmospheric Pollutants during Pregnancy Integrating Space-Time Activity and Indoor Air Levels : Does It Make a Difference ? In : *Environment international*, 84, p. 161. DOI : [10.1016/j.envint.2015.07.021](https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.07.021). pmid : 26300245. URL : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4776347/> (visité le 07/08/2020).
- SAMAKÉ, Abdoulaye, Gaëlle UZU, Jean M.F. MARTINS, Aude CALAS, E. VINCE, S. PARAT et Jean-Luc JAFFREZO (déc. 2017). The Unexpected Role of Bioaerosols in the Oxidative Potential of PM. In : *Scientific Reports*, 7.1, p. 10978. ISSN : 2045-2322. DOI : [10.1038/s41598-017-11178-0](https://doi.org/10.1038/s41598-017-11178-0). URL : <http://www.nature.com/articles/s41598-017-11178-0> (visité le 03/02/2020).
- SAUVAIN, Jean-Jacques, Simon DESLARZES, Ferdinand STORTI et Michael RIEDIKER (août 2015). Oxidative Potential of Particles in Different Occupational Environments : A Pilot Study. In : *Annals of Occupational Hygiene*, 59.7, p. 882-894. ISSN : 0003-4878, 1475-3162. DOI : [10.1093/annhyg/59.7.882](https://doi.org/10.1093/annhyg/59.7.882). URL : <https://academic.oup.com/annweh/article-lookup/doi/10.1093/annhyg/59.7.882> (visité le 03/02/2020).
- WEBER, Samuël, Dalia SALAMEH, Alexandre ALBINET, Laurent Y. ALLEMAN, Antoine WAKED, Jean-Luc BESOMBES, Véronique JACOB, Géraldine GUILLAUD, Boualem MESBAH, Benoit ROCQ, Agnès HULIN, Marta DOMINIK-SÈGUE, Eve CHRÉTIEN, Jean-Luc JAFFREZO et Olivier FAVEZ (juin 2019a). Comparison of PM₁₀ Sources Profiles at 15 French Sites Using a Harmonized Constrained Positive Matrix Factorization Approach. In : *Atmosphere*, 10.6, p. 310. ISSN : 2073-4433. DOI : [10.3390/atmos10060310](https://doi.org/10.3390/atmos10060310). URL : <https://www.mdpi.com/2073-4433/10/6/310> (visité le 04/06/2019).
- WEBER, Samuël, Gaëlle UZU, Aude CALAS, Dalia SALAMEH, Florie CHEVRIER, Julie ALLARD, Jean-Luc BESOMBES, Alexandre ALBINET, Olivier FAVEZ et Jean Luc JAFFREZO (in prep.[b]). Source Apportionment of the Oxidative Potential of Aerosols at 15 French Sites for Yearly Time Series of Observation. In :
- XIONG, Qianshan, Haoran YU, Runran WANG, Jinlai WEI et Vishal VERMA (6 juin 2017). Rethinking Dithiothreitol-Based Particulate Matter Oxidative Potential : Measuring Dithiothreitol Consumption versus Reactive Oxygen Species Generation. In : *Environmental Science & Technology*, 51.11, p. 6507-6514. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : [10.1021/acs.est.7b01272](https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01272). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.7b01272> (visité le 03/02/2020).
- YU, Haoran, Jinlai WEI, Yilan CHENG, Kiran SUBEDI et Vishal VERMA (20 fév. 2018). Synergistic and Antagonistic Interactions among the Particulate Matter Components in Generating Reactive Oxygen Species Based on the Dithiothreitol Assay. In : *Environmental Science & Technology*, 52.4, p. 2261-2270. ISSN : 0013-936X. DOI : [10.1021/acs.est.7b04261](https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04261). URL : <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04261> (visité le 18/05/2020).



CONCLUSION

Cette thèse s'est attachée à la quantification rigoureuse des sources d'émissions des PM_{10} . Le travail en amont des PMF sur la provenance du nitrate d'ammonium par mesure isotopique, origine géographique du MSA par PSCF ou des polyols grâce à l'établissement d'une base de données harmonisée et mesures génétiques a permis le renforcement des connaissances des processus d'émissions des PM et l'identification de nouvelles sources potentielles. L'estimation des incertitudes temporelles des solutions a été développée et systématiquement évaluée. La caractérisation de l'aérosol organique secondaire a également été rendue possible par l'ajout d'espèces chimiques comme le MSA, l'acide pinique et 3-MBTCA, permettant la mise en lumière de 2 facteurs d'oxydation secondaires pouvant contribuer à une part importante de la matière organique totale, particulièrement en période estivale. Le perfectionnement des solutions PMF par ajout de ces traceurs organiques permet une estimation plus précise des sources de PM_{10} et peut mettre en lumière des nouveaux processus ou sources jusqu'alors ignorés. Cependant, il s'agit bien d'une amélioration et non d'une remise en cause des études précédentes. Les nouveaux facteurs identifiés viennent principalement modifier à la marge ceux préexistants, tout en diminuant les incertitudes qui leur était associées.

Fort de ces connaissances, une étude harmonisée à large échelle spatiale regroupant des mesures de terrain de 15 sites de prélèvements en France a permis une phénoménologie des PM_{10} à large échelle spatiale. La similitude géochimique des profils d'émission ou des processus secondaires a été estimée et la variabilité inter-site évaluée grâce à la méthodologie deltaTool proposée par le groupe FAIREMODE du JRC. L'utilisation de traceurs spécifiques, y compris d'espèces organiques comme les polyols, MSA ou lévoglucosan, conduit à l'identification de 8 facteurs présents sur la quasi-totalité des sites de mesures : combustion de biomasse domestique, trafic routier, poussières minérales, biologique primaire, sel marin âgé, *MSA-rich*, *nitrate-rich* et *sulfate-rich*. Cette méthodologie harmonisée permet une généralisation des résultats et une diminution de la subjectivité de l'expérimentateur. Une trop grande homogénéisation qui aurait pu être liée à cette standardisation n'est pas observée et cette méthodologie permet bien la prise en compte des spécificités locales à chacun des sites.

Enfin, la mesure sur site du potentiel oxydant par deux tests α -cellulaires (PO^{AA} et PO^{DTT}) suivant un protocole identique pour tous les échantillons (mesure à iso-masse et dans un fluide

pulmonaire avec surfactant pour la prise en compte de la bio-accessibilité) permet une comparabilité des prélèvements. Ainsi, nous avons pu établir la première climatologie large échelle de cette nouvelle métrique d'intérêt sanitaire. L'utilisation de méthode de déconvolution des sources de PO suivant un modèle simple de régression linéaire multiple grâce aux études PMF quantifie avec une performance statistique très satisfaisante un PO intrinsèque pour chaque facteur déterminé. En plus d'être statistiquement valable, la généralisation à large échelle spatiale attribue un PO intrinsèque similaire à chaque typologie de source, quel que soit le site considéré pour les sources de PM majoritaires.

Suivant cette méthodologie, l'importance des différentes sources d'émissions varie considérablement selon que la métrique d'observation est la concentration massique de PM_{10} ou leurs PO_v mesurés par acide ascorbique ou DTT. Notamment, les pics de pollution printaniers, dont la source majoritaire est le *nitrate-rich*, ne semblent pas présenter de réactivité particulière au regard des tests de potentiel oxydant. En revanche, la combustion de biomasse pour le chauffage résidentiel présente un PO intrinsèque relativement élevé et l'importante activité de cette source en hiver en fait l'une des sources prépondérante du PO_v^{DTT} mais surtout du PO_v^{AA} en moyenne annuelle. Seulement, le fort PO intrinsèque des PM issues des émissions primaires du trafic routier associé à l'exposition à certes de plus faible concentrations mais présente tout au long de l'année fait du trafic routier la source principale de l'exposition chronique aux deux tests de PO_v . La présence de cette source notamment en milieu urbain et donc densément peuplé fait de cette source l'un des leviers prépondérant d'amélioration de la qualité de l'air.

En revanche, la raison du PO_v élevé du trafic routier n'est peut-être pas suffisamment connue. Nous n'avons pas réussi, en l'état actuel des connaissances, à séparer les émissions à l'échappement des émissions hors-échappement (usure des pneus et freins, re-suspension de bitume, etc). La séparation entre ces 2 types d'émissions liées au trafic routier à l'heure du remplacement du parc automobile par des voitures "propres" (comprendre "sans combustion de pétrole lors du déplacement") qui ne présentent pas d'émission à l'échappement est donc une lacune importante de cette méthodologie pour laquelle des améliorations seraient bienvenues. Cependant, il est très peu probable que les raffinements futurs des connaissances des sources de PM changent considérablement la vision générale obtenue dans cette étude. L'identification de nouveaux facteurs ne viendrait a priori que subdiviser une typologie de source déjà identifiée.

Nous pensons que les études présentées dans cette thèse permettent de répondre en partie à la question de l'exposition générale en Europe de l'Ouest, mais la variabilité temporelle et spatiale étudiée se limite cependant au passé et à des milieux majoritairement urbains. Cette connaissance générale ne doit cependant pas occulter les particularités locales des différents environnements. La recherche de nouveaux traceurs spécifiques pourra permettre l'identification de sources ponctuelles et statistiquement peu présentes spatialement et temporellement (industrielle, portuaire, volcanique, etc.) et présente donc un intérêt scientifique et politique certains. De même, l'utilisation de modèle déterministe CTM sera une étape importante pour la prévision du potentiel oxydant mais également son utilisation par des études épidémiologiques caractérisant les liens entre exposition et impacts sanitaires.

Cependant, bien que la mesure du potentiel oxydant soit très prometteuse et présente une étape importante, il est important de se souvenir que la diversité des polluants de l'air n'est pas



entièrement quantifiée par cette métrique. Par exemple, certains “polluants émergents” comme les pesticides ne sont pas redox-actifs et ne contribuent que très peu à la masse des aérosols. Ils restent “invisibles” par ces différentes métriques. D’autres familles de polluants comme les perturbateurs endocriniens pourraient également ne pas nécessairement être visibles par ces mesures.

Cette thèse participe donc à l’évaluation et à la quantification des sources du potentiel oxydant des particules comme une étape vers une meilleure prise en compte de l’exposition et impacts de la qualité de l’air. Cependant, de nombreuses questions restent ouvertes ou non adressées dans cette recherche. Méthodologiquement, le modèle simple de régression linéaire n’est peut-être pas adapté, et d’autres types de modèle apporteront peut-être une vision complémentaire. Aussi, les liaisons entre chimie de l’aérosol, toxicologie et impacts sanitaires sont encore peu connues. Or, l’utilisation du potentiel oxydant comme indicateur sanitaire passera nécessairement par une confrontation des différents tests de mesures aux effets délétères de la qualité de l’air. Cette confrontation permettra certainement également de répondre à la question essentielle du “meilleur” tests de potentiel oxydant, qui reste pour l’instant sans réponse.



BIBLIOGRAPHIE

- AIR RHÔNE-ALPES (2012). *Influence Des Pratiques de Viabilité Hivernale Sur Les Concentrations de PM₁₀*. Air Rhône-Alpes, p. 58. URL : http://www.air-rhonealpes.fr/sites/ra/files/publications_import/files/2012_influence_salage_pm10_rhonealpes.pdf.
- ALLARD, Julie (2018). *Qualité de l'air Dans La Vallée de l'Arve : Météorologie Locale et Mesures Des Réductions Des Émissions Liées Au Chauffage Au Bois*.
- ALLEMAN, Laurent Y., Laure LAMAISON, Esperanza PERDRIX, Antoine ROBACHE et Jean-Claude GALLOO (juin 2010). PM₁₀ Metal Concentrations and Source Identification Using Positive Matrix Factorization and Wind Sectoring in a French Industrial Zone. In : *Atmospheric Research*, 96.4, p. 612-625. ISSN : 01698095. DOI : [10.1016/j.atmosres.2010.02.008](https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2010.02.008). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169809510000451> (visité le 09/05/2017).
- ALLEN, A. G., Eiko NEMITZ, J. P. SHI, R. M. HARRISON et J. C. GREENWOOD (2001). Size Distributions of Trace Metals in Atmospheric Aerosols in the United Kingdom. In : *Atmospheric Environment*, 35.27, p. 4581-4591. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223100100190X> (visité le 09/05/2017).
- ALMEIDA, S, C PIO, M FREITAS, M REIS et M TRANCOSO (juin 2005). Source Apportionment of Fine and Coarse Particulate Matter in a Sub-Urban Area at the Western European Coast. In : *Atmospheric Environment*, 39.17, p. 3127-3138. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2005.01.048](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.01.048). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231005001378> (visité le 09/05/2017).
- AYRES, Jon G., Paul BORM, Flemming R. CASSEE, Vincent CASTRANOVA, Ken DONALDSON, Andy GHIO, Roy M. HARRISON, Robert HIDER, Frank KELLY, Ingeborg M. KOOTER, Francelyne MARANO, Robert L. MAYNARD, Ian MUDWAY, Andre NEL, Constantinos SIOUTAS, Steve SMITH, Armelle BAEZA-SQUIBAN, Art CHO, Sean DUGGAN et John FROINES (jan. 2008). Evaluating the Toxicity of Airborne Particulate Matter and Nanoparticles by Measuring Oxidative Stress Potential—A Workshop Report and Consensus Statement. In : *Inhalation Toxicology*, 20.1, p. 75-99. ISSN : 0895-8378, 1091-7691. DOI : [10.1080/08958370701665517](https://doi.org/10.1080/08958370701665517). URL : <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/08958370701665517> (visité le 30/03/2017).
- BAEZA, Armelle et Francelyne MARANO (1^{er} mai 2007). Pollution atmosphérique et maladies respiratoires - Un rôle central pour le stress oxydant. In : *médecine/sciences*, 23.5, p. 497-501. ISSN : 0767-0974, 1958-5381. DOI : [10.1051/medsci/2007235497](https://doi.org/10.1051/medsci/2007235497). URL : <https://www.medecinesciences.org/articles/medsci/abs/2007/07/medsci2007235p497/medsci2007235p497.html> (visité le 28/08/2018).
- BATES, Josephine T., Ting FANG, Vishal VERMA, Linghan ZENG, Rodney J. WEBER, Paige E. TOLBERT, Joseph Y. ABRAMS, Stefanie E. SARNAT, Mitchel KLEIN, James A. MULHOLLAND et Armistead G. RUSSELL (16 avr. 2019). Review of Acellular Assays of Ambient Particulate Matter Oxidative Potential : Methods and Relationships with Composition, Sources, and Health Effects. In : *Environmental Science & Technology*, 53.8, p. 4003-4019. ISSN : 0013-936X. DOI : [10.1021/acs.est.8b03430](https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03430). URL : <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03430> (visité le 09/07/2019).

- BATES, Josephine T., Rodney J. WEBER, Joseph ABRAMS, Vishal VERMA, Ting FANG, Mitchel KLEIN, Matthew J. STRICKLAND, Stefanie Ebel SARNAT, Howard H. CHANG, James A. MULHOLLAND, Paige E. TOLBERT et Armistead G. RUSSELL (17 nov. 2015). Reactive Oxygen Species Generation Linked to Sources of Atmospheric Particulate Matter and Cardiorespiratory Effects. In : *Environmental Science & Technology*, 49.22, p. 13605-13612. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/acs.est.5b02967. URL : <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.5b02967> (visité le 14/12/2016).
- BATES, Josephine T., Rodney J. WEBER, Vishal VERMA, Ting FANG, Cesunica IVEY, Cong LIU, Stefanie E. SARNAT, Howard H. CHANG, James A. MULHOLLAND et Armistead RUSSELL (1^{er} nov. 2018). Source Impact Modeling of Spatiotemporal Trends in PM_{2.5} Oxidative Potential across the Eastern United States. In : *Atmospheric Environment*, 193, p. 158-167. ISSN : 1352-2310. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2018.08.055. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231018305764> (visité le 02/12/2019).
- BAUER, Heidi, Elisabeth SCHUELLER, Gert WEINKE, Anna BERGER, Regina HITZENBERGER, Iain L. MARR et Hans PUXBAUM (juil. 2008). Significant Contributions of Fungal Spores to the Organic Carbon and to the Aerosol Mass Balance of the Urban Atmospheric Aerosol. In : *Atmospheric Environment*, 42.22, p. 5542-5549. ISSN : 13522310. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2008.03.019. URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231008002781> (visité le 09/05/2017).
- BEI, Yiling et Qingyang LIU (juil. 2014). Reaction Mechanisms for Dithiothreitol as a Measure of Particulate Matter Induced Oxidative Potential Activity by Density Functional Theory. In : *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31.7, p. 1115-1119. ISSN : 0256-1115, 1975-7220. DOI : 10.1007/s11814-014-0131-2. URL : <http://link.springer.com/10.1007/s11814-014-0131-2> (visité le 03/02/2020).
- BELIS, Claudio A., Federico KARAGULIAN, Fulvio AMATO, M. ALMEIDA, P. ARTAXO, D.C.S. BEDDOWS, V. BERNARDONI, M.C. BOVE, S. CARBONE, D. CESARI, D. CONTINI, E. CUCCIA, E. DIAPOULI, K. ELEFThERiADIS, O. FAVEZ, I. EL HADDAD, R.M. HARRISON, S. HELLEBUST, J. HOVORKA, E. JANG, H. JORQUERA, T. KAMMERMEIER, M. KARL, F. LUCARELLI, D. MOOIBROEK, S. NAVA, J.K. NØJGAARD, P. PAATERO, M. PANDOLFI, M.G. PERRONE, J.E. PETIT, A. PIETRODANGELO, P. POKORNÁ, P. PRATI, A.S.H. PREVOT, U. QUASS, X. QUEROL, D. SARAGA, J. SCIARE, A. SFETSOS, G. VALLI, R. VECCHI, M. VESTENIUS, E. YUBERO et P.K. HOPKE (déc. 2015a). A New Methodology to Assess the Performance and Uncertainty of Source Apportionment Models II : The Results of Two European Intercomparison Exercises. In : *Atmospheric Environment*, 123, p. 240-250. ISSN : 13522310. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2015.10.068. URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231015304854> (visité le 14/06/2018).
- BELIS, Claudio A., Federico KARAGULIAN, B.R. LARSEN et Philip K HOPKE (avr. 2013). Critical Review and Meta-Analysis of Ambient Particulate Matter Source Apportionment Using Receptor Models in Europe. In : *Atmospheric Environment*, 69, p. 94-108. ISSN : 13522310. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2012.11.009. URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231012010540> (visité le 09/05/2017).
- BELIS, Claudio A., Denise PERNIGOTTI, Federico KARAGULIAN, Guido PIROVANO, B.R. LARSEN, M. GERBOLES et Philip K. HOPKE (oct. 2015b). A New Methodology to Assess the Performance and Uncertainty of Source Apportionment Models in Intercomparison Exercises. In : *Atmospheric Environment*, 119, p. 35-44. ISSN : 13522310. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2015.08.002. URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231015302478> (visité le 14/06/2018).
- BELIS, Claudio A., Denise PERNIGOTTI, Guido PIROVANO, Olivier FAVEZ, Jean-Luc JAFFREZO, J. KUENEN, H. DENIER VAN DER GON, M. REIZER, V. RIFFAULT, L. Y. ALLEMAN, M. ALMEIDA, F. AMATO, A. ANGYAL, G. ARGYROPOULOS, S. BANDE, I. BESLIC, J. -L. BESOMBES, M. C. BOVE, P. BROTTTO, G. CALORI, D. CESARI, C. COLOMBI, D. CONTINI, G. DE GENNARO, A. DI GILIO, E. DIAPOULI, I. EL HADDAD, H. ELBERN, K. ELEFThERiADIS, J. FERREIRA, M. Garcia VIVANCO, S. GILARDONI, B. GOLLY, S. HELLEBUST, P. K. HOPKE, Y. IZADMANESH, H. JORQUERA, K. KRAJSEK, R. KRANENBURG, P. LAZZERI, F. LENARTZ, F. LUCARELLI, K. MACIEJEWSKA, A. MANDERS, M. MANOUSAKAS, M. MASIOL, M. MIRCEA, D. MOOIBROEK, S. NAVA, D. OLIVEIRA, M. PAGLIONE, M. PANDOLFI, M. PERRONE, E. PETRALIA, A. PIETRODANGELO, S. PILLON, P. POKORNA, P. PRATI, D. SALAMEH, C. SAMARA, L. SAMEK, D. SARAGA, S. SAUVAGE, M. SCHAAP, F. SCOTTO, K. SEGA, G. SIOUR, R. TAULER, G. VALLI, R. VECCHI, E. VENTURINI, M. VESTENIUS, A. WAKED et E. YUBERO (1^{er} jan. 2020). Evaluation of Receptor and Chemical Transport Models for PM₁₀ Source Apportionment. In : *Atmospheric Environment : X*, 5, p. 100053. ISSN : 2590-1621. DOI : 10.1016/j.aeaoa.2019.100053. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590162119300565> (visité le 10/02/2020).

-
- BELL, M. L. et D. L. DAVIS (juin 2001). Reassessment of the Lethal London Fog of 1952 : Novel Indicators of Acute and Chronic Consequences of Acute Exposure to Air Pollution. In : *Environmental Health Perspectives*, 109 Suppl 3, p. 389-394. ISSN : 0091-6765. DOI : [10.1289/ehp.01109s3389](https://doi.org/10.1289/ehp.01109s3389). pmid : 11427388.
- BESSAGNET, Bertrand, Laurent MENUT, Rémy LAPERE, Florian COUVIDAT, Jean-Luc JAFFREZO, Sylvain MAILLER, Olivier FAVEZ, Romain PENNEL et Guillaume SIOUR (juin 2020). High Resolution Chemistry Transport Modeling with the On-Line CHIMERE-WRF Model over the French Alps—Analysis of a Feedback of Surface Particulate Matter Concentrations on Mountain Meteorology. In : *Atmosphere*, 11.6 (6), p. 565. DOI : [10.3390/atmos11060565](https://doi.org/10.3390/atmos11060565). URL : <https://www.mdpi.com/2073-4433/11/6/565> (visité le 09/06/2020).
- BIRCH, M. E. et R. A. CARY (1^{er} jan. 1996). Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust. In : *Aerosol Science and Technology*, 25.3, p. 221-241. ISSN : 0278-6826. DOI : [10.1080/02786829608965393](https://doi.org/10.1080/02786829608965393). URL : <https://doi.org/10.1080/02786829608965393> (visité le 06/05/2019).
- BISWAS, Subhasis, Vishal VERMA, James J. SCHAUER, Flemming R. CASSEE, Arthur K. CHO et Constantinos SIOUTAS (15 mai 2009). Oxidative Potential of Semi-Volatile and Non Volatile Particulate Matter (PM) from Heavy-Duty Vehicles Retrofitted with Emission Control Technologies. In : *Environmental Science & Technology*, 43.10, p. 3905-3912. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : [10.1021/es9000592](https://doi.org/10.1021/es9000592). URL : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es9000592> (visité le 06/11/2017).
- BORVALOT, Lise, Thibaut TUNA, Yoann FAGAULT, Jean-Luc JAFFREZO, Véronique JACOB, Florie CHEVRIER et Edouard BARD (7 nov. 2016). Estimating Contributions from Biomass Burning, Fossil Fuel Combustion, and Biogenic Carbon to Carbonaceous Aerosols in the Valley of Chamonix : A Dual Approach Based on Radiocarbon and Levoglucosan. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16.21, p. 13753-13772. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-16-13753-2016](https://doi.org/10.5194/acp-16-13753-2016). URL : <http://www.atmos-chem-phys.net/16/13753/2016/> (visité le 13/09/2017).
- BORLAZA, Lucille Joanna S., Enrique Mikhael R. COSEP, Seojong KIM, Kwangyul LEE, Hungsoo JOO, Minhan PARK, Daphne BATE, Mylene G. CAYETANO et Kihong PARK (1^{er} déc. 2018). Oxidative Potential of Fine Ambient Particles in Various Environments. In : *Environmental Pollution*, 243, p. 1679-1688. ISSN : 0269-7491. DOI : [10.1016/j.envpol.2018.09.074](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.074). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749118332445> (visité le 24/07/2020).
- BORLAZA, Lucille Joanna S., Anouk MARSAL, Samuël WEBER, Véronique JACOB, Trishalee CANETE, Jean-Luc BESOMBES, Gaëlle UZU et Jean Luc JAFFREZO (in prep.[a]). Long Term Observation and Source Apportionment at a Rural French Site : Chemical Evolution and Tendencies. In :
- BORLAZA, Lucille Joanna S., Samuël WEBER, Jean Luc JAFFREZO, Véronique JACOB, Trishalee CANETE, Stephan HOUDIER, Rémy SLAMA, Olivier FAVEZ, Alexandre ALBINET, Géraldine GUILLAUD, Steve MICALLEF, Cécile TRÉBUCHON et Gaëlle UZU (in prep.[b]). Urban Variability of Oxidatives Potentials Sources of PM10 Measured by DTT, AA and DCFH Estimated by Multiple Linear Regression and Neural Network Analysis. In :
- BORLAZA, Lucille Joanna S., Samuël WEBER, Gaëlle UZU, Véronique JACOB, Trishalee CANETE, Olivier FAVEZ, Steve MICALLEF, Cécile TRÉBUCHON, Rémy SLAMA et Jean-Luc JAFFREZO (10 déc. 2020). Disparities in Particulate Matter (PM₁₀) Origins and Oxidative Potential at a City-Scale (Grenoble, France) – Part I : Source Apportionment at Three Neighbouring Sites. In : *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, p. 1-35. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-2020-1144](https://doi.org/10.5194/acp-2020-1144). URL : <https://acp.copernicus.org/preprints/acp-2020-1144/> (visité le 11/12/2020).
- BORLAZA, Lucille Joanna S., Samuël WEBER, Gaëlle UZU, Sarah LYON-CAEN, Véronique JACOB, Olivier FAVEZ, Alexandre ALBINET, Géraldine GUILLAUD, Alexandre THOMASSON, Jean Luc JAFFREZO et Rémy SLAMA (in prep.[c]). Personal Exposure to PM_{2.5} Oxidative Potential and Its Relation to Birth Outcomes. In :
- BOUCHER, Olivier, David RANDALL, Paulo ARTAXO, Christopher BRETHERTON, Graham FEINGOLD, Piers FORSTER, V.-M. KERMINEN, Yutaka KONDO, Hong LIAO, Ulrike LOHMANN et al. (2013). « Clouds and Aerosols ». In : *Climate Change 2013 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, p. 571-657. URL : http://pubman.mpg.de/pubman/item/escidoc:2007900/component/escidoc:2007949/WG1AR5_Ch07SM_FINAL.pdf (visité le 31/05/2017).
- BOURGOIS, Ilann, Jean-Christophe CLÉMENT, Nicolas CAILLON et Joël SAVARINO (2019). Foliar Uptake of Atmospheric Nitrate by Two Dominant Subalpine Plants : Insights from in Situ Triple-Isotope Analysis. In : *New*

- Phytologist*, 223.4, p. 1784-1794. ISSN : 1469-8137. DOI : [10.1111/nph.15761](https://doi.org/10.1111/nph.15761). URL : <https://nph.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/nph.15761> (visité le 06/08/2020).
- BOZZETTI, Carlo, Kaspar R. DAELLENBACH, Christoph HUEGLIN, Paola FERMO, Jean SCIARE, Anneliese KASPER-GIEBL, Yinon MAZAR, Gülcin ABBASZADE, Mario EL KAZZI, Raquel GONZALEZ, Timor SHUSTER-MEISELES, Mira FLASCH, Robert WOLF, Adéla KŘEPELOVÁ, Francesco CANONACO, Jürgen SCHNELLE-KREIS, Jay G. SLOWIK, Ralf ZIMMERMANN, Yinon RUDICH, Urs BALTENSPERGER, Imad EL HADDAD et André S. H. PRÉVÔT (5 avr. 2016). Size-Resolved Identification, Characterization, and Quantification of Primary Biological Organic Aerosol at a European Rural Site. In : *Environmental Science & Technology*, 50.7, p. 3425-3434. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : [10.1021/acs.est.5b05960](https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05960). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.5b05960> (visité le 20/07/2020).
- BOZZETTI, Carlo, Yuliya SOSEDOVA, Mao XIAO, Kaspar R. DAELLENBACH, Vidmantas ULEVICIUS, Vadimas DUOITIS, Genrik MORDAS, Steigvilė BYČENKIENĖ, Kristina PLAUŠKAITĖ, Athanasia VLACHOU, Benjamin GOLLY, Benjamin CHAZEAU, Jean-Luc BESOMBES, Urs BALTENSPERGER, Jean-Luc JAFFREZO, Jay G. SLOWIK, Imad EL HADDAD et André S. H. PRÉVÔT (3 jan. 2017). Argon Offline-AMS Source Apportionment of Organic Aerosol over Yearly Cycles for an Urban, Rural, and Marine Site in Northern Europe. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17.1, p. 117-141. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-17-117-2017](https://doi.org/10.5194/acp-17-117-2017). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/17/117/2017/acp-17-117-2017.html> (visité le 11/02/2020).
- BRANDT, J., J. D. SILVER, J. H. CHRISTENSEN, M. S. ANDERSEN, J. H. BØNLØKKE, T. SIGSGAARD, C. GEELS, A. GROSS, A. B. HANSEN, K. M. HANSEN, G. B. HEDEGAARD, E. KAAS et L. M. FROHN (12 août 2013). Contribution from the Ten Major Emission Sectors in Europe and Denmark to the Health-Cost Externalities of Air Pollution Using the EVA Model System – an Integrated Modelling Approach. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13.15, p. 7725-7746. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-13-7725-2013](https://doi.org/10.5194/acp-13-7725-2013). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/13/7725/2013/> (visité le 11/02/2020).
- BRESSI, M., J. SCIARE, V. GHERSI, N. MIHALOPOULOS, Jean-Eudes PETIT, J. B. NICOLAS, S. MOUKHTAR, A. ROSSO, A. FÉRON, Nicolas BONNAIRE, E. POULAKIS et C. THEODOSI (27 août 2014). Sources and Geographical Origins of Fine Aerosols in Paris (France). In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14.16, p. 8813-8839. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-14-8813-2014](https://doi.org/10.5194/acp-14-8813-2014). URL : <http://www.atmos-chem-phys.net/14/8813/2014/> (visité le 24/03/2017).
- BROWN, Steven G., Shelly EBERLY, Pentti PAATERO et Gary A. NORRIS (juin 2015). Methods for Estimating Uncertainty in PMF Solutions : Examples with Ambient Air and Water Quality Data and Guidance on Reporting PMF Results. In : *Science of The Total Environment*, 518-519, p. 626-635. ISSN : 00489697. DOI : [10.1016/j.scitotenv.2015.01.022](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.022). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004896971500025X> (visité le 07/12/2018).
- CALAS, Aude (2017). *Pollution atmosphérique particulaire : développement de méthodologies non-invasives et cellulaires pour l'évaluation de l'impact sanitaire*. PhD Thesis. Grenoble, France : Université Grenoble Alpes. 212 p.
- CALAS, Aude, Gaëlle UZU, Jean-Luc BESOMBES, Jean M. F. MARTINS, Matteo REDAELLI, Samuël WEBER, Aurelie CHARRON, Alexandre ALBINET, Florie CHEVRIER, Guillaume BRULFERT, Boualem MESBAH, Olivier FAVEZ et Jean-Luc JAFFREZO (nov. 2019). Seasonal Variations and Chemical Predictors of Oxidative Potential (OP) of Particulate Matter (PM), for Seven Urban French Sites. In : *Atmosphere*, 10.11, p. 698. DOI : [10.3390/atmos10110698](https://doi.org/10.3390/atmos10110698). URL : <https://www.mdpi.com/2073-4433/10/11/698> (visité le 03/12/2019).
- CALAS, Aude, Gaëlle UZU, Frank J. KELLY, Stephan HOUDIER, Jean M. F. MARTINS, Fabrice THOMAS, Florian MOLTON, Aurélie CHARRON, Christina DUNSTER, Ana OLIETE, Véronique JACOB, Jean-Luc BESOMBES, Florie CHEVRIER et Jean-Luc JAFFREZO (5 juin 2018). Comparison between Five Acellular Oxidative Potential Measurement Assays Performed with Detailed Chemistry on PM₁₀ Samples from the City of Chamonix (France). In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18.11, p. 7863-7875. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-18-7863-2018](https://doi.org/10.5194/acp-18-7863-2018). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/18/7863/2018/> (visité le 07/06/2018).
- CALAS, Aude, Gaëlle UZU, Jean M. F. MARTINS, Didier VOISIN, Lorenzo SPADINI, Thomas LACROIX et Jean-Luc JAFFREZO (déc. 2017). The Importance of Simulated Lung Fluid (SLF) Extractions for a More Relevant Evaluation of the Oxidative Potential of Particulate Matter. In : *Scientific Reports*, 7.1, p. 11617. ISSN : 2045-2322. DOI : [10.1038/s41598-017-11979-3](https://doi.org/10.1038/s41598-017-11979-3). URL : <http://www.nature.com/articles/s41598-017-11979-3> (visité le 03/02/2020).

-
- CANONACO, F., M. CRIPPA, J. G. SLOWIK, U. BALTENSPERGER et A. S. H. PRÉVÔT (23 déc. 2013). SoFi, an IGOR-Based Interface for the Efficient Use of the Generalized Multilinear Engine (ME-2) for the Source Apportionment : ME-2 Application to Aerosol Mass Spectrometer Data. In : *Atmospheric Measurement Techniques*, 6.12, p. 3649-3661. ISSN : 1867-8548. DOI : [10.5194/amt-6-3649-2013](https://doi.org/10.5194/amt-6-3649-2013). URL : <https://www.atmos-meas-tech.net/6/3649/2013/> (visité le 15/05/2020).
- CAVALLI, F., M. VIANA, K. E. YTTTRI, J. GENBERG et J.-P. PUTAUD (26 jan. 2010). Toward a Standardised Thermal-Optical Protocol for Measuring Atmospheric Organic and Elemental Carbon : The EUSAAR Protocol. In : *Atmospheric Measurement Techniques*, 3.1, p. 79-89. ISSN : 1867-1381. DOI : [10.5194/amt-3-79-2010](https://doi.org/10.5194/amt-3-79-2010). URL : <https://www.atmos-meas-tech.net/3/79/2010/> (visité le 06/05/2019).
- CEN (10 août 2005). *Ambient Air Quality - Standard Method for the Measurement of Pb, Cd, As and Ni in the PM₁₀ Fraction of Suspended Particulate Matter*. Technical report EN 14902 :2005. Brussels, Belgium : CEN. URL : https://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0::: FSP_PROJECT,FSP_ORG_ID:13562,6245&cs=14F920B16F6C948D7057D1DEA03BF53A4.
- (7 juin 2017). *Ambient Air - Standard Method for Measurement of NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ in PM_{2.5} as Deposited on Filters*. Technical report EN 16913 :2017. Brussels, Belgium : CEN. URL : https://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0::: FSP_PROJECT,FSP_ORG_ID:39907,6245&cs=14F07F08C9CE5C8251E7C5504100CCD22.
- CESARI, Daniela, Eva MERICO, Fabio Massimo GRASSO, Stefano DECESARI, Franco BELOSI, Francesco MANARINI, Paola DE NUNTIIS, Matteo RINALDI, Francesca VOLPI, Andrea GAMBARO, Elisa MORABITO et Daniele CONTINI (déc. 2019). Source Apportionment of PM_{2.5} and of Its Oxidative Potential in an Industrial Suburban Site in South Italy. In : *Atmosphere*, 10.12, p. 758. DOI : [10.3390/atmos10120758](https://doi.org/10.3390/atmos10120758). URL : <https://www.mdpi.com/2073-4433/10/12/758> (visité le 02/12/2019).
- CHARRIER, Jessica G. et Cort ANASTASIO (3 mai 2012). On Dithiothreitol (DTT) as a Measure of Oxidative Potential for Ambient Particles : Evidence for the Importance of Soluble Transition Metals. In : *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 12.5, p. 11317-11350. ISSN : 1680-7375. DOI : [10.5194/acpd-12-11317-2012](https://doi.org/10.5194/acpd-12-11317-2012). URL : <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/12/11317/2012/> (visité le 30/03/2017).
- (4 août 2015). Rates of Hydroxyl Radical Production from Transition Metals and Quinones in a Surrogate Lung Fluid. In : *Environmental Science & Technology*, 49.15, p. 9317-9325. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : [10.1021/acs.est.5b01606](https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01606). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.5b01606> (visité le 05/05/2020).
- CHARRIER, Jessica G., Alexander S. MCFALL, Nicole K. RICHARDS-HENDERSON et Cort ANASTASIO (17 juin 2014). Hydrogen Peroxide Formation in a Surrogate Lung Fluid by Transition Metals and Quinones Present in Particulate Matter. In : *Environmental Science & Technology*, 48.12, p. 7010-7017. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : [10.1021/es501011w](https://doi.org/10.1021/es501011w). URL : <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/es501011w> (visité le 04/08/2019).
- CHARRIER, Jessica G., Alexander S. MCFALL, Kennedy K-T. VU, James BAROI, Catalina OLEA, Alam HASSON et Cort ANASTASIO (nov. 2016). A Bias in the “Mass-Normalized” DTT Response – An Effect of Non-Linear Concentration-Response Curves for Copper and Manganese. In : *Atmospheric Environment*, 144, p. 325-334. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2016.08.071](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.071). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231016306707> (visité le 03/04/2018).
- CHARRON, Aurélie, Lucie POLO-REHN, Jean-Luc BESOMBES, Benjamin GOLLY, Christine BUISSON, Hervé CHANUT, Nicolas MARCHAND, Géraldine GUILLAUD et Jean-Luc JAFFREZO (17 avr. 2019). Identification and Quantification of Particulate Tracers of Exhaust and Non-Exhaust Vehicle Emissions. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19.7, p. 5187-5207. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-19-5187-2019](https://doi.org/10.5194/acp-19-5187-2019). URL : <https://acp.copernicus.org/articles/19/5187/2019/> (visité le 03/11/2020).
- CHEVRIER, Florie (2016). *Chauffage au bois et qualité de l'air en Vallée de l'Arve : définition d'un système de surveillance et impact d'une politique de rénovation du parc des appareils anciens*. Grenoble : Université Grenoble Alpes. 218 p. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01527559> (visité le 28/06/2018).
- CHEVRIER, Florie, Irena JEŽEK, Guillaume BRULFERT, Grisa MOČNIK, Nicolas MARCHAND, Jean-Luc JAFFREZO et Jean-Luc BESOMBES (2016). DECOMBIO-Contribution de La Combustion de La Biomasse Aux PM₁₀ En Vallée de l'Arve : Mise En Place et Qualification d'un Dispositif de Suivi. In : *2268-3798*, URL : <http://lodel.irevues.inist.fr/pollution-atmospherique/index.php?id=5952> (visité le 19/09/2017).

- CHI, J. W., W. J. LI, D. Z. ZHANG, J. C. ZHANG, Y. T. LIN, X. J. SHEN, J. Y. SUN, J. M. CHEN, X. Y. ZHANG, Y. M. ZHANG et W. X. WANG (12 oct. 2015). Sea Salt Aerosols as a Reactive Surface for Inorganic and Organic Acidic Gases in the Arctic Troposphere. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15.19, p. 11341-11353. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-15-11341-2015](https://doi.org/10.5194/acp-15-11341-2015). URL : <https://acp.copernicus.org/articles/15/11341/2015/> (visité le 13/08/2020).
- CHO, Arthur K., Constantinos SIOUTAS, Antonio H. MIGUEL, Yoshito KUMAGAI, Debra A. SCHMITZ, Manisha SINGH, Arantza EIGUREN-FERNANDEZ et John R. FROINES (sept. 2005). Redox Activity of Airborne Particulate Matter at Different Sites in the Los Angeles Basin. In : *Environmental Research*, 99.1, p. 40-47. ISSN : 00139351. DOI : [10.1016/j.envres.2005.01.003](https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.01.003). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935105000058> (visité le 06/11/2017).
- COLUCCI, Joseph M. et Charles R. BEGEMAN (mar. 1965). The Automotive Contribution to Air-Borne Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Detroit : Informative Report No. 6. In : *Journal of the Air Pollution Control Association*, 15.3, p. 113-122. ISSN : 0002-2470. DOI : [10.1080/00022470.1965.10468342](https://doi.org/10.1080/00022470.1965.10468342). URL : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00022470.1965.10468342> (visité le 06/05/2020).
- COSTABILE, Francesca, Honey ALAS, Michaela AUFDERHEIDE, Pasquale AVINO, Fulvio AMATO, Stefania ARGENTINI, Francesca BARNABA, Massimo BERICO, Vera BERNARDONI, Riccardo BIONDI, Giampietro CASASANTA, Spartaco CIAMPICETTI, Giulia CALZOLAI, Silvia CANEPARI, Alessandro CONIDI, Eugenia CORDELLI, Antonio DI IANNI, Luca DI LIBERTO, Maria Cristina FACCHINI, Andrea FACCI, Daniele FRASCA, Stefania GILARDONI, Maria Giuseppa GROLLINO, Maurizio GUALTIERI, Franco LUCARELLI, Antonella MALAGUTI, Maurizio MANIGRASSO, Mauro MONTAGNOLI, Silvia NAVA, Cinzia PERRINO, Elio PADOAN, Igor PETENKO, Xavier QUEROL, Giulia SIMONETTI, Giovanna TRANFO, Stefano UBERTINI, Gianluigi VALLI, Sara VALENTINI, Roberta VECCHI, Francesca VOLPI, Kay WEINHOLD, Alfred WIEDENSOHLER, Gabriele ZANINI, Gian Paolo GOBBI et Ettore PETRALIA (12 déc. 2017). First Results of the “Carbonaceous Aerosol in Rome and Environs (CARE)” Experiment : Beyond Current Standards for PM₁₀. In : *Atmosphere*, 8.12, p. 249. DOI : [10.3390/atmos8120249](https://doi.org/10.3390/atmos8120249). URL : <http://www.mdpi.com/2073-4433/8/12/249> (visité le 16/07/2018).
- DAELLENBACH, Kaspar R., Gaëlle UZU, J JIANG, Laure-Estelle CASSAGNES, Z. LENI, Athanasia VLACHOU, Giulia STEFENELLI, Francesco CANONACO, Samuël WEBER, A. J. SEGERS, M. SCHAAP, Olivier FAVEZ, Alexandre ALBINET, Sebnem AKSOYOGLU, Josef DOMMEN, Urs BALTENSPERGER, Marianne GEISER, Imad EL HADDAD, Jean-Luc JAFFREZO et Andre S. H. PRÉVÔT (soumis). Sources and Chemistry of the Harmful Components in Particulate Air Pollution. In : p. 13.
- DAI, Qili, Philip K. HOPKE, Xiaohui BI et Yinchang FENG (20 sept. 2020). Improving Apportionment of PM_{2.5} Using Multisite PMF by Constraining G-Values with a Priori information. In : *Science of The Total Environment*, 736, p. 139657. ISSN : 0048-9697. DOI : [10.1016/j.scitotenv.2020.139657](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139657). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720331776> (visité le 29/07/2020).
- DALL’OSTO, M., X. QUEROL, F. AMATO, A. KARANASIOU, F. LUCARELLI, S. NAVA, G. CALZOLAI et M. CHIARI (26 avr. 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. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13.8, p. 4375-4392. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-13-4375-2013](https://doi.org/10.5194/acp-13-4375-2013). URL : <http://www.atmos-chem-phys.net/13/4375/2013/> (visité le 09/05/2017).
- EL HADDAD, Imad, Nicolas MARCHAND, H. WORTHAM, Christine PIOT, Jean-Luc BESOMBES, J. COZIC, C. CHAUVEL, A. ARMENGAUD, D. ROBIN et Jean-Luc JAFFREZO (7 mar. 2011). Primary Sources of PM_{2.5} Organic Aerosol in an Industrial Mediterranean City, Marseille. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11.5, p. 2039-2058. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-11-2039-2011](https://doi.org/10.5194/acp-11-2039-2011). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/11/2039/2011/> (visité le 22/05/2019).
- EMAMI, Fereshteh et Philip K. HOPKE (15 mar. 2017). Effect of Adding Variables on Rotational Ambiguity in Positive Matrix Factorization Solutions. In : *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 162, p. 198-202. ISSN : 0169-7439. DOI : [10.1016/j.chemolab.2017.01.012](https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2017.01.012). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169743917300321> (visité le 30/06/2020).
- NF-EN-12341 (juin 2014). *Air Ambient - Méthode Normalisée de Mesurage Gravimétrique Pour La Détermination de La Concentration Massique MP10 Ou MP2,5 de Matière Particulaire En Suspension*. Technical report NF EN 12341. Brussels, Belgium : NF EN.

- NF-EN-16909 (mai 2017). *Air Ambient - Mesurage Du Carbone Élémentaire (EC) et Du Carbone Organique (OC) Prélevés Sur Filtre - Air Ambient - Mesurage Du Carbone Élémentaire (EC) et Du Carbone Organique (OC) Déposés Sur Filtre*. Technical report NF EN 16909. Brussels, Belgium : NF EN.
- EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY (2019a). *Air Quality in Europe : 2019 Report*. ISBN : 978-92-9480-088-6. URL : https://op.europa.eu/publication/manifestation_identifieur/PUB_THAL19012ENN (visité le 28/04/2020).
- (2019b). *EMEP/EEA Air Pollutant Emission Inventory Guidebook 2019 : Technical Guidance to Prepare National Emission Inventories*. ISBN : 978-92-9480-098-5. URL : https://op.europa.eu/publication/manifestation_identifieur/PUB_THAL19015ENN (visité le 06/05/2020).
- FANG, Ting, Pascale S. J. LAKEY, Rodney J. WEBER et Manabu SHIRAIWA (5 nov. 2019). Oxidative Potential of Particulate Matter and Generation of Reactive Oxygen Species in Epithelial Lining Fluid. In : *Environmental Science & Technology*, 53.21, p. 12784-12792. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : [10.1021/acs.est.9b03823](https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03823). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.9b03823> (visité le 27/07/2020).
- FANG, Ting, Vishal VERMA, Josephine T. BATES, Joseph ABRAMS, Mitchel KLEIN, Matthew J. STRICKLAND, Stefanie E. SARNAT, Howard H. CHANG, James A. MULHOLLAND, Paige E. TOLBERT, Armistead G. RUSSELL et Rodney J. WEBER (23 mar. 2016). Oxidative Potential of Ambient Water-Soluble PM_{2.5} in the Southeastern United States : Contrasts in Sources and Health Associations between Ascorbic Acid (AA) and Dithiothreitol (DTT) Assays. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16.6, p. 3865-3879. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-16-3865-2016](https://doi.org/10.5194/acp-16-3865-2016). URL : <http://www.atmos-chem-phys.net/16/3865/2016/> (visité le 29/05/2017).
- FANG, Ting, Vishal VERMA, Hongyu GUO, L. E. KING, E. S. EDGERTON et Rodney J. WEBER (29 jan. 2015). A Semi-Automated System for Quantifying the Oxidative Potential of Ambient Particles in Aqueous Extracts Using the Dithiothreitol (DTT) Assay : Results from the Southeastern Center for Air Pollution and Epidemiology (SCAPE). In : *Atmospheric Measurement Techniques*, 8.1, p. 471-482. ISSN : 1867-8548. DOI : [10.5194/amt-8-471-2015](https://doi.org/10.5194/amt-8-471-2015). URL : <http://www.atmos-meas-tech.net/8/471/2015/> (visité le 23/10/2017).
- FANG, Ting, Linghan ZENG, Dong GAO, Vishal VERMA, Aleksandr B. STEFANIAK et Rodney J. WEBER (20 juin 2017). Ambient Size Distributions and Lung Deposition of Aerosol Dithiothreitol-Measured Oxidative Potential : Contrast between Soluble and Insoluble Particles. In : *Environmental Science & Technology*, 51.12, p. 6802-6811. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : [10.1021/acs.est.7b01536](https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01536). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.7b01536> (visité le 03/02/2020).
- FAVEZ, Olivier, Dalia SALAMEH et Jean-Luc JAFFREZO (2017). *Traitement harmonisé de jeux de données multi-sites pour l'étude de sources de PM par Positive Matrix Factorization (PMF)*. Verneuil-en-Halatte, France : LCSQA, p. 44. URL : https://www.lcsqa.org/system/files/rapport/lcsqa2016-traitement_harmonise_etude_sources_pmf.pdf.
- FICHES, Jean-baptiste (2020). *Machine learning et qualité de l'air : Utilisabilité des réseaux neuronaux comme outil de compréhension des processus géochimiques*. Master Thesis. Grenoble, France : Université Grenoble Alpes. 26 p.
- FOUCAUD, L, M WILSON, D BROWN et V STONE (1^{er} nov. 2007). Measurement of Reactive Species Production by Nanoparticles Prepared in Biologically Relevant Media. In : *Toxicology Letters*, 174.1-3, p. 1-9. ISSN : 03784274. DOI : [10.1016/j.toxlet.2007.08.001](https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2007.08.001). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378427407008296> (visité le 03/02/2020).
- GAO, Dong, Krystal J. GODRI POLLITT, James A. MULHOLLAND, Armistead G. RUSSELL et Rodney J. WEBER (4 mai 2020). Characterization and Comparison of PM_{2.5} Oxidative Potential Assessed by Two Acellular Assays. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20.9, p. 5197-5210. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-20-5197-2020](https://doi.org/10.5194/acp-20-5197-2020). URL : <https://acp.copernicus.org/articles/20/5197/2020/> (visité le 16/08/2020).
- GIANINI, M.F.D., Christine PIOT, H. HERICH, Jean-Luc BESOMBES, Jean-Luc JAFFREZO et Christoph HUEGLIN (juin 2013). Source Apportionment of PM₁₀, Organic Carbon and Elemental Carbon at Swiss Sites : An Intercomparison of Different Approaches. In : *Science of The Total Environment*, 454-455, p. 99-108. ISSN : 00489697. DOI : [10.1016/j.scitotenv.2013.02.043](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.043). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969713002258> (visité le 08/01/2017).
- GOLLY, Benjamin (2014). *Étude Des Sources et de La Dynamique Atmosphérique de Polluants Organiques Particulaires En Vallées Alpines : Apport de Nouveaux Traceurs Organiques Aux Modèles Récepteurs*. Grenoble, France : Université Grenoble Alpes. URL : <http://www.theses.fr/2014GRENA019> (visité le 09/05/2017).
- GOLLY, Benjamin, Jean-Luc BESOMBES et Jean-Luc JAFFREZO (2015). *Caractérisation chimique des PM₁₀ et PM_{2.5} sur le site rural de l'OPE - comparaison des résultats des séries annuelles 2012, 2013 et 2014*.

- GOLLY, Benjamin, Antoine WAKED, Samuël WEBER, Abdoulaye SAMAKE, Véronique JACOB, Sébastien CONIL, J. RANGOGNIO, E. CHRÉTIEN, M. -P. VAGNOT, P. -Y. ROBIC, Jean-Luc BESOMBES et Jean-Luc JAFFREZO (1^{er} fév. 2019). Organic Markers and OC Source Apportionment for Seasonal Variations of PM_{2.5} at 5 Rural Sites in France. In : *Atmospheric Environment*, 198, p. 142-157. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2018.10.027](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.10.027). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231018307179> (visité le 05/11/2018).
- GONZÁLEZ-FLECHA, Beatriz (1^{er} fév. 2004). Oxidant Mechanisms in Response to Ambient Air Particles. In : *Molecular Aspects of Medicine*, Oxidative Stress in Aging and Disease - Mitochondrial Aging, Neuronal Dysfunction and Neurodegeneration, and Oxidative Metabolic Disorders and Diseases 25.1, p. 169-182. ISSN : 0098-2997. DOI : [10.1016/j.mam.2004.02.017](https://doi.org/10.1016/j.mam.2004.02.017). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098299704000184> (visité le 14/05/2020).
- GRIGORATOS, Theodoros et Giorgio MARTINI (1^{er} fév. 2015). Brake Wear Particle Emissions : A Review. In : *Environmental Science and Pollution Research*, 22.4, p. 2491-2504. ISSN : 1614-7499. DOI : [10.1007/s11356-014-3696-8](https://doi.org/10.1007/s11356-014-3696-8). URL : <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-014-3696-8> (visité le 05/05/2020).
- HARRISON, Roy M., David C. S. BEDDOWS et Manuel DALL'OSTO (1^{er} juil. 2011). PMF Analysis of Wide-Range Particle Size Spectra Collected on a Major Highway. In : *Environmental Science & Technology*, 45.13, p. 5522-5528. ISSN : 0013-936X. DOI : [10.1021/es2006622](https://doi.org/10.1021/es2006622). URL : <https://doi.org/10.1021/es2006622> (visité le 14/08/2020).
- HENRY, Ronald C (1^{er} mai 1997). History and Fundamentals of Multivariate Air Quality Receptor Models. In : *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37.1, p. 37-42. ISSN : 0169-7439. DOI : [10.1016/S0169-7439\(96\)00048-2](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(96)00048-2). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169743996000482> (visité le 06/05/2020).
- HOPKE, Philip K. (3 mar. 2016). Review of Receptor Modeling Methods for Source Apportionment. In : *Journal of the Air & Waste Management Association*, 66.3, p. 237-259. ISSN : 1096-2247, 2162-2906. DOI : [10.1080/10962247.2016.1140693](https://doi.org/10.1080/10962247.2016.1140693). URL : <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10962247.2016.1140693> (visité le 22/10/2018).
- HU, Shaohua, Jorn D. HERNER, Martin SHAFER, William ROBERTSON, James J. SCHAUER, Harry DWYER, John COLLINS, Tao HUAI et Alberto AYALA (juin 2009). Metals Emitted from Heavy-Duty Diesel Vehicles Equipped with Advanced PM and NOX Emission Controls. In : *Atmospheric Environment*, 43.18, p. 2950-2959. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2009.02.052](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.052). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231009001800> (visité le 09/05/2017).
- JAFFREZO, Jean-Luc, Gilles AYZOZ, C. DELAVAL et J. COZIC (2005). Seasonal Variations of the Water Soluble Organic Carbon Mass Fraction of Aerosol in Two Valleys of the French Alps. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5.10, p. 2809-2821. URL : <http://www.atmos-chem-phys.net/5/2809/2005/> (visité le 20/09/2017).
- JARDINE, K., A. M. YAÑEZ-SERRANO, J. WILLIAMS, N. KUNERT, A. JARDINE, T. TAYLOR, L. ABRELL, P. ARTAXO, A. GUENTHER, C. N. HEWITT, E. HOUSE, A. P. FLORENTINO, A. MANZI, N. HIGUCHI, J. KESSELMEIER, T. BEHRENDT, P. R. VERES, B. DERSTROFF, J. D. FUENTES, S. T. MARTIN et M. O. ANDREAÈ (jan. 2015). Dimethyl Sulfide in the Amazon Rain Forest : DMS in the Amazon. In : *Global Biogeochemical Cycles*, 29.1, p. 19-32. ISSN : 08866236. DOI : [10.1002/2014GB004969](https://doi.org/10.1002/2014GB004969). URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/2014GB004969> (visité le 09/05/2017).
- JEDYNSKA, Aleksandra, Gerard HOEK, Meng WANG, Aileen YANG, Marloes EEFTEENS, Josef CYRYS, Menno KEUKEN, Christophe AMPE, Rob BEELEN, Giulia CESARONI, Francesco FORASTIERE, Marta CIRACH, Kees de HOOGH, Audrey DE NAZELLE, Wenche NYSTAD, Helgah Makarem AKHLAGHI, Christophe DECLERCQ, Morgane STEMPELET, Kirsten T. ERIKSEN, Konstantina DIMAKOPOULOU, Timo LANKI, Kees MELIEFSTE, Mark NIEUWENHUIJSEN, Tarja YLI-TUOMI, Ole RAASCHOU-NIELSEN, Nicole A.H. JANSSEN, Bert BRUNEKREEF et Ingeborg M. KOOTER (fév. 2017). Spatial Variations and Development of Land Use Regression Models of Oxidative Potential in Ten European Study Areas. In : *Atmospheric Environment*, 150, p. 24-32. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2016.11.029](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.11.029). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231016309025> (visité le 19/04/2017).
- JIANG, Huanhuan, Myoseon JANG, Tara SABO-ATTWOOD et Sarah E. ROBINSON (1^{er} avr. 2016). Oxidative Potential of Secondary Organic Aerosols Produced from Photooxidation of Different Hydrocarbons Using Outdoor Chamber under Ambient Sunlight. In : *Atmospheric Environment*, 131, p. 382-389. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/](https://doi.org/10.1016/)

- [j.atmosenv.2016.02.016](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231016301273). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231016301273> (visité le 14/08/2020).
- JOO, Hung Soo, Tsatsa BATMUNKH, Lucille Joanna S. BORLAZA, Minhan PARK, Kwang Yul LEE, Ji Yi LEE, Yu Woon CHANG et Kihong PARK (3 oct. 2018). Physicochemical Properties and Oxidative Potential of Fine Particles Produced from Coal Combustion. In : *Aerosol Science and Technology*, 52.10, p. 1134-1144. ISSN : 0278-6826. DOI : [10.1080/02786826.2018.1501152](https://doi.org/10.1080/02786826.2018.1501152). URL : <https://doi.org/10.1080/02786826.2018.1501152> (visité le 14/08/2020).
- JORDAN, Timothy B., Andrew J. SEEN et Geraldine E. JACOBSEN (sept. 2006). Levoglucosan as an Atmospheric Tracer for Woodsmoke. In : *Atmospheric Environment*, 40.27, p. 5316-5321. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2006.03.023](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.03.023). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231006003104> (visité le 09/05/2017).
- JOVANOVIC, Maja V., Jasmina Z. SAVIC, Farhad SALIMI, Svetlana STEVANOVIC, Reece A. BROWN, Milena JOVASEVIC-STOJANOVIC, Dragan MANOJLOVIC, Alena BARTONOVA, Steven BOTTLE et Zoran D. RISTOVSKI (jan. 2019). Measurements of Oxidative Potential of Particulate Matter at Belgrade Tunnel ; Comparison of BPEAnit, DTT and DCFH Assays. In : *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16.24 (24), p. 4906. DOI : [10.3390/ijerph16244906](https://www.mdpi.com/1660-4601/16/24/4906). URL : <https://www.mdpi.com/1660-4601/16/24/4906> (visité le 04/08/2020).
- KELLY, Frank J. et Ian S. MUDWAY (1^{er} déc. 2003). Protein Oxidation at the Air-Lung Interface. In : *Amino Acids*, 25.3, p. 375-396. ISSN : 1438-2199. DOI : [10.1007/s00726-003-0024-x](https://doi.org/10.1007/s00726-003-0024-x). URL : <https://doi.org/10.1007/s00726-003-0024-x> (visité le 14/05/2020).
- KRANENBURG, R., A. J. SEGERS, C. HENDRIKS et M. SCHAAP (3 juin 2013). Source Apportionment Using LOTOS-EUROS : Module Description and Evaluation. In : *Geoscientific Model Development*, 6.3, p. 721-733. ISSN : 1991-959X. DOI : [10.5194/gmd-6-721-2013](https://www.geosci-model-dev.net/6/721/2013/). URL : <https://www.geosci-model-dev.net/6/721/2013/> (visité le 11/02/2020).
- KUKKONEN, Jaakko, Leena PARTANEN, Ari KARPPINEN, Juhani RUUSKANEN, Heikki JUNNINEN, Mikko KOLEHMALAINEN, Harri NISKA, Stephen DORLING, Tim CHATTERTON, Rob FOXALL et Gavin CAWLEY (1^{er} oct. 2003). Extensive Evaluation of Neural Network Models for the Prediction of NO₂ and PM₁₀ Concentrations, Compared with a Deterministic Modelling System and Measurements in Central Helsinki. In : *Atmospheric Environment*, 37.32, p. 4539-4550. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/S1352-2310\(03\)00583-1](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231003005831). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231003005831> (visité le 06/08/2020).
- KUNIT, M. et H. PUXBAUM (1^{er} avr. 1996). Enzymatic Determination of the Cellulose Content of Atmospheric Aerosols. In : *Atmospheric Environment*, 30.8, p. 1233-1236. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/1352-2310\(95\)00429-7](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231095004297). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231095004297> (visité le 17/08/2020).
- KÜNZLI, Nino, Ian S. MUDWAY, Thomas GÖTSCHI, Tingming SHI, Frank J. KELLY, Sarah COOK, Peter BURNEY, Bertil FORSBERG, James W. GAUDERMAN, Marianne E. HAZENKAMP, Joachim HEINRICH, Deborah JARVIS, Dan NORBÄCK, Felix PAYO-LOSA, Albino POLI, Jordi SUNYER et Paul J.A. BORM (mai 2006). Comparison of Oxidative Properties, Light Absorbance, and Total and Elemental Mass Concentration of Ambient PM_{2.5} Collected at 20 European Sites. In : *Environmental Health Perspectives*, 114.5, p. 684-690. ISSN : 0091-6765, 1552-9924. DOI : [10.1289/ehp.8584](https://ehp.niehs.nih.gov/doi/10.1289/ehp.8584). URL : <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/10.1289/ehp.8584> (visité le 03/02/2020).
- LEE, Daniel D. et H. Sebastian SEUNG (oct. 1999). Learning the Parts of Objects by Non-Negative Matrix Factorization. In : *Nature*, 401.6755, p. 788. ISSN : 1476-4687. DOI : [10.1038/445665](https://www.nature.com/articles/445665). URL : <https://www.nature.com/articles/445665> (visité le 29/04/2019).
- LÉGIFRANCE (2007). *Code de l'environnement – Section 1 : Surveillance de La Qualité de l'air (Articles R221-1 à R221-3)*. URL : <https://www.legifrance.gouv.fr/codes/id/LEGIARTI000006835544/2007-10-18/> (visité le 16/11/2020).
- LELIEVELD, Jos, Andrea POZZER, Ulrich PÖSCHL, Mohammed FNAIS, Andy HAINES et Thomas MÜNDEL (3 mar. 2020). Loss of Life Expectancy from Air Pollution Compared to Other Risk Factors : A Worldwide Perspective. In : *Cardiovascular Research*, ISSN : 0008-6363, 1755-3245. DOI : [10.1093/cvr/cvaa025](https://academic.oup.com/cvr/advance-article/doi/10.1093/cvr/cvaa025/5770885). URL : <https://academic.oup.com/cvr/advance-article/doi/10.1093/cvr/cvaa025/5770885> (visité le 02/06/2020).
- LI, Ning, Minqi HAO, Robert F. PHALEN, William C. HINDS et Andre E. NEL (1^{er} déc. 2003a). Particulate Air Pollutants and Asthma : A Paradigm for the Role of Oxidative Stress in PM-Induced Adverse Health Effects.



- In : *Clinical Immunology*, 109.3, p. 250-265. ISSN : 1521-6616. DOI : [10.1016/j.clim.2003.08.006](https://doi.org/10.1016/j.clim.2003.08.006). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1521661603002377> (visité le 14/05/2020).
- LI, Ning, Constantinos SIOUTAS, Arthur CHO, Debra SCHMITZ, Chandan MISRA, Joan SEMPF, Meiyang WANG, Terry OBERLEY, John FROINES et Andre NEL (avr. 2003b). Ultrafine Particulate Pollutants Induce Oxidative Stress and Mitochondrial Damage. In : *Environmental Health Perspectives*, 111.4, p. 455-460. ISSN : 0091-6765, 1552-9924. DOI : [10.1289/ehp.6000](https://doi.org/10.1289/ehp.6000). URL : <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/10.1289/ehp.6000> (visité le 03/02/2020).
- LIN, Peng, Xiao-Feng HUANG, Ling-Yan HE et Jian ZHEN YU (1^{er} jan. 2010). Abundance and Size Distribution of HULIS in Ambient Aerosols at a Rural Site in South China. In : *Journal of Aerosol Science*, Special Issue for the 9th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere 41.1, p. 74-87. ISSN : 0021-8502. DOI : [10.1016/j.jaerosci.2009.09.001](https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2009.09.001). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002185020900161X> (visité le 03/08/2020).
- LIN, Peng et Jian Zhen YU (15 déc. 2011). Generation of Reactive Oxygen Species Mediated by Humic-like Substances in Atmospheric Aerosols. In : *Environmental Science & Technology*, 45.24, p. 10362-10368. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : [10.1021/es2028229](https://doi.org/10.1021/es2028229). URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es2028229> (visité le 04/08/2019).
- LUXEM, Katja E., Bas VRIENS, Renata BEHRA et Lenny H. E. WINKEL (5 avr. 2017). Studying Selenium and Sulfur Volatilisation by Marine Algae *Emiliana Huxleyi* and *Thalassiosira Oceanica* in Culture. In : *Environmental Chemistry*, 14.4, p. 199-206. ISSN : 1449-8979. DOI : [10.1071/EN16184](https://doi.org/10.1071/EN16184). URL : <http://www.publish.csiro.au/en/EN16184> (visité le 16/04/2019).
- LYON-CAEN, Sarah, Valérie SIROUX, Johanna LEPEULE, Philippe LORIMIER, Pierre HAINAUT, Pascal MOSSUZ, Joane QUENTIN, Karine SUPERNANT, David MEARY, Laurence CHAPEROT, Sam BAYAT, Flemming CASSEE, Sarah VALENTINO, Anne COUTURIER-TARRADE, Delphine ROUSSEAU-RALLIARD, Pascale CHAVATTE-PALMER, Claire PHILIPPAT, Isabelle PIN, Rémy SLAMA et The SEPAGES STUDY GROUP (jan. 2019). Deciphering the Impact of Early-Life Exposures to Highly Variable Environmental Factors on Foetal and Child Health : Design of SEPAGES Couple-Child Cohort. In : *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16.20 (20), p. 3888. DOI : [10.3390/ijerph16203888](https://doi.org/10.3390/ijerph16203888). URL : <https://www.mdpi.com/1660-4601/16/20/3888> (visité le 07/08/2020).
- MA, Yiqiu, Yubo CHENG, Xinghua QIU, Gang CAO, Yanhua FANG, Junxia WANG, Tong ZHU, Jianzhen YU et Di HU (24 avr. 2018). Sources and Oxidative Potential of Water-Soluble Humic-like Substances (HULIS_{WS}) in Fine Particulate Matter (PM_{2.5}) in Beijing. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18.8, p. 5607-5617. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-18-5607-2018](https://doi.org/10.5194/acp-18-5607-2018). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/18/5607/2018/> (visité le 02/12/2019).
- MANDERS, A. M. M., P. J. H. BUILTJES, L. CURIER, H. A. C. DENIER VAN DER GON, C. HENDRIKS, S. JONKERS, R. KRANENBURG, J. J. P. KUENEN, A. J. SEGERS, R. M. A. TIMMERMANS, A. J. H. VISSCHEDIJK, R. J. WICHINK KRUIT, W. A. J. van PUL, F. J. SAUTER, E. van der SWALUW, D. P. J. SWART, J. DOUROS, H. ESKES, E. van MELJGAARD, B. van ULFT, P. van VELTHOVEN, S. BANZHAF, A. C. MUES, R. STERN, G. FU, S. LU, A. HEEMINK, N. van VELZEN et M. SCHAAP (16 nov. 2017). Curriculum Vitae of the LOTOS-EUROS (v2.0) Chemistry Transport Model. In : *Geosci. Model Dev.*, 10.11, p. 4145-4173. ISSN : 1991-9603. DOI : [10.5194/gmd-10-4145-2017](https://doi.org/10.5194/gmd-10-4145-2017). URL : <https://www.geosci-model-dev.net/10/4145/2017/>.
- MĂRMUREANU, Luminița, Jeni VASILESCU, Jay SLOWIK, André S. H. PRÉVÔT, Cristina Antonia MARIN, Bogdan ANTONESCU, Athanasia VLACHOU, Anca NEMUC, Alexandru DANDOCSI et Sönke SZIDAT (avr. 2020). Online Chemical Characterization and Source Identification of Summer and Winter Aerosols in Măgurele, Romania. In : *Atmosphere*, 11.4 (4), p. 385. DOI : [10.3390/atmos11040385](https://doi.org/10.3390/atmos11040385). URL : <https://www.mdpi.com/2073-4433/11/4/385> (visité le 11/06/2020).
- MBENGUE, Saliou, Laurent Y. ALLEMAN et Pascal FLAMENT (1^{er} jan. 2014). Size-Distributed Metallic Elements in Submicronic and Ultrafine Atmospheric Particles from Urban and Industrial Areas in Northern France. In : *Atmospheric Research*, 135-136, p. 35-47. ISSN : 0169-8095. DOI : [10.1016/j.atmosres.2013.08.010](https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2013.08.010). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169809513002366> (visité le 06/05/2019).
- MENUT, Laurent, Bertrand BESSAGNET, Guillaume SIOUR, Sylvain MAILLER, Romain PENNEL et Arineh CHOLAKIAN (1^{er} nov. 2020). Impact of Lockdown Measures to Combat Covid-19 on Air Quality over Western Europe. In : *Science of The Total Environment*, 741, p. 140426. ISSN : 0048-9697. DOI : [10.1016/j.scitotenv.2020.140426](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140426). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720339486> (visité le 02/08/2020).

-
- MIRCEA, Mihaela, Giuseppe CALORI, Guido PIROVANO et Claudio A. BELIS (2020). *European Guide on Air Pollution Source Apportionment for Particulate Matter with Source Oriented Models and Their Combined Use with Receptor Models*. EUR 30052 EN. Luxembourg : Publications Office of the European Union. URL : https://source-apportionment.jrc.ec.europa.eu/Docu/european_guide_SA_SMS_2019.pdf (visité le 13/02/2020).
- MIYAZAKI, Y., P. Q. FU, K. KAWAMURA, Y. MIZOGUCHI et K. YAMANOI (3 fév. 2012). Seasonal Variations of Stable Carbon Isotopic Composition and Biogenic Tracer Compounds of Water-Soluble Organic Aerosols in a Deciduous Forest. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12.3, p. 1367-1376. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-12-1367-2012](https://doi.org/10.5194/acp-12-1367-2012). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/12/1367/2012/> (visité le 26/05/2020).
- MORENO, Teresa, Xavier QUEROL, Andres ALASTUEY, Cristina RECHE, Michael CUSACK, Fulvio AMATO, Marco PANDOLFI, Jorge PEY, A. RICHARD, André. S. H. PRÉVÔT, Markus FURGER et W. GIBBONS (12 sept. 2011). Variations in Time and Space of Trace Metal Aerosol Concentrations in Urban Areas and Their Surroundings. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11.17, p. 9415-9430. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-11-9415-2011](https://doi.org/10.5194/acp-11-9415-2011). URL : <http://www.atmos-chem-phys.net/11/9415/2011/> (visité le 09/05/2017).
- MUDWAY, Ian S., Nikolai STENFORS, Anders BLOMBERG, Ragnberth HELEDDAY, Chrissi DUNSTER, S. L. MARKLUND, Anthony J. FREW, Thomas SANDSTRÖM et Frank J. KELLY (15 oct. 2001). Differences in Basal Airway Antioxidant Concentrations Are Not Predictive of Individual Responsiveness to Ozone : A Comparison of Healthy and Mild Asthmatic Subjects. In : *Free Radical Biology and Medicine*, 31.8, p. 962-974. ISSN : 0891-5849. DOI : [10.1016/S0891-5849\(01\)00671-2](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(01)00671-2). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0891584901006712> (visité le 14/08/2020).
- MUDWAY, Ian S., Nikolai STENFORS, Sean T. DUGGAN, Heather ROXBOROUGH, Hendrick ZIELINSKI, Stephan L. MARKLUND, Anders BLOMBERG, Anthony J. FREW, Thomas SANDSTRÖM et Frank J. KELLY (1^{er} mar. 2004). An in Vitro and in Vivo Investigation of the Effects of Diesel Exhaust on Human Airway Lining Fluid Antioxidants. In : *Archives of Biochemistry and Biophysics*, Oxygen Club of California : A Tribute to Bruce N. Ames 423.1, p. 200-212. ISSN : 0003-9861. DOI : [10.1016/j.abb.2003.12.018](https://doi.org/10.1016/j.abb.2003.12.018). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003986103006957> (visité le 04/06/2020).
- NATHAN, N. Suresh, R. SARAVANANE et T. SUNDARARAJAN (2017). Application of ANN and MLR Models on Groundwater Quality Using CWQI at Lawspet, Puducherry in India. In : *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 05.03, p. 99-124. ISSN : 2327-4336, 2327-4344. DOI : [10.4236/gep.2017.53008](https://doi.org/10.4236/gep.2017.53008). URL : <http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?DOI=10.4236/gep.2017.53008> (visité le 06/08/2020).
- NAVA, S., F. LUCARELLI, F. AMATO, S. BECAGLI, G. CALZOLAI, M. CHIARI, M. GIANNONI, R. TRAVERSI et R. UDISTI (avr. 2015). Biomass Burning Contributions Estimated by Synergistic Coupling of Daily and Hourly Aerosol Composition Records. In : *Science of The Total Environment*, 511, p. 11-20. ISSN : 00489697. DOI : [10.1016/j.scitotenv.2014.11.034](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.11.034). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969714016167> (visité le 09/05/2017).
- NETHERY, Elizabeth, Michael BRAUER et Patti JANSSEN (mar. 2009). Time-Activity Patterns of Pregnant Women and Changes during the Course of Pregnancy. In : *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 19.3 (3), p. 317-324. ISSN : 1559-064X. DOI : [10.1038/jes.2008.24](https://doi.org/10.1038/jes.2008.24). URL : <https://www.nature.com/articles/jes200824> (visité le 07/08/2020).
- NORRIS, Gary, Rachelle DUVAL, Steve BROWN et Song BAI (2014). *EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide*. National Exposure Research Laboratory, Washington, DC 20460 : U.S. Environmental Protection Agency, p. 136.
- O'DOWD, Colin D., Michael H. SMITH, Ian E. CONSTERDINE et Jason A. LOWE (1997). Marine Aerosol, Sea-Salt, and the Marine Sulphur Cycle : A Short Review. In : *Atmospheric Environment*, 31.1, p. 73-80. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/S1352-2310\(96\)00106-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00106-9).
- OFFICIAL JOURNAL OF THE EUROPEAN UNION (11 juin 2008). *Directive 2008/50/CE*. URL : <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050&from=EN> (visité le 02/06/2020).
- OUIDIR, Marion, Lise GIORGIS-ALLEMAND, Sarah LYON-CAEN, Xavier MORELLI, Claire CRACOWSKI, Sabrina PONTET, Isabelle PIN, Johanna LEPEULE, Valérie SIROUX et Rémy SLAMA (nov. 2015). Estimation of Exposure to Atmospheric Pollutants during Pregnancy Integrating Space-Time Activity and Indoor Air Levels : Does It Make a Difference ? In : *Environment international*, 84, p. 161. DOI : [10.1016/j.envint.2015.07.021](https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.07.021). pmid : 26300245. URL : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4776347/> (visité le 07/08/2020).

-
- PAATERO, Pentti (1997). Least Squares Formulation of Robust Non-Negative Factor Analysis. In : *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 37.1, p. 23-35. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169743996000445> (visité le 01/06/2017).
- (déc. 1999). The Multilinear Engine : A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, Including the n-Way Parallel Factor Analysis Model. In : *Journal of Computational and Graphical Statistics*, 8.4, p. 854. ISSN : 10618600. DOI : [10.2307/1390831](https://doi.org/10.2307/1390831). JSTOR : [1390831](https://www.jstor.org/stable/1390831).
- PAATERO, Pentti et Unto TAPPER (1994). Positive Matrix Factorization : A Non-Negative Factor Model with Optimal Utilization of Error Estimates of Data Values. In : *Environmetrics*, 5.2, p. 111-126. URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/env.3170050203/full> (visité le 04/05/2017).
- PANDOLFI, Marco, Dennis MOOIBROEK, Philip HOPKE, Dominik van PINXTEREN, Xavier QUEROL, Hartmut HERRMANN, Andrés ALASTUEY, Olivier FAVEZ, Christoph HÜGLIN, Esperanza PERDRIX, Véronique RIFFAULT, Stéphane SAUVAGE, Eric van der SWALUW, Oksana TARASOVA et Augustin COLETTE (13 jan. 2020). Long-Range and Local Air Pollution : What Can We Learn from Chemical Speciation of Particulate Matter at Paired Sites ? In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20.1, p. 409-429. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-20-409-2020](https://doi.org/10.5194/acp-20-409-2020). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/20/409/2020/> (visité le 29/07/2020).
- PANT, Pallavi, Zongbo SHI, Francis D. POPE et Roy M. HARRISON (2017). Characterization of Traffic-Related Particulate Matter Emissions in a Road Tunnel in Birmingham, UK : Trace Metals and Organic Molecular Markers. In : *Aerosol and Air Quality Research*, 17.1, p. 117-130. ISSN : 2071-1409. DOI : [10.4209/aaqr.2016.01.0040](https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.01.0040). URL : <https://aaqr.org/articles/aaqr-16-01-0a-0040> (visité le 14/08/2020).
- PARASKEVOPOULOU, Despina, Aikaterini BOUGIATIOTI, Iasonas STAVROULAS, Ting FANG, Maria LIANO, Eleni LIKAKOU, Evangelos GERASOPOULOS, Rodney J. WEBER, Antonio NENES et Nikolaos MIHALOPOULOS (1^{er} juin 2019). Yearlong Variability of Oxidative Potential of Particulate Matter in an Urban Mediterranean Environment. In : *Atmospheric Environment*, 206, p. 183-196. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2019.02.027](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.02.027). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231019301190> (visité le 09/07/2019).
- PARK, Minhan, Hung Soo JOO, Kwangyul LEE, Myoseon JANG, Sang Don KIM, Injeong KIM, Lucille Joanna S. BORLAZA, Heungbin LIM, Hanjae SHIN, Kyu Hyuck CHUNG, Yoon-Hyeong CHOI, Sun Gu PARK, Min-Suk BAE, Jiyi LEE, Hangyul SONG et Kihong PARK (19 nov. 2018). Differential Toxicities of Fine Particulate Matters from Various Sources. In : *Scientific Reports*, 8.1, p. 1-11. ISSN : 2045-2322. DOI : [10.1038/s41598-018-35398-0](https://doi.org/10.1038/s41598-018-35398-0). URL : <https://www.nature.com/articles/s41598-018-35398-0> (visité le 24/09/2019).
- PERNIGOTTI, Denise et Claudio A. BELIS (mai 2018). DeltaSA Tool for Source Apportionment Benchmarking, Description and Sensitivity Analysis. In : *Atmospheric Environment*, 180, p. 138-148. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2018.02.046](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.02.046). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231018301316> (visité le 14/06/2018).
- PERNIGOTTI, Denise, Claudio A. BELIS et Luca SPANÒ (1^{er} mar. 2016). SPECIEUROPE : The European Data Base for PM Source Profiles. In : *Atmospheric Pollution Research*, 7.2, p. 307-314. ISSN : 1309-1042. DOI : [10.1016/j.apr.2015.10.007](https://doi.org/10.1016/j.apr.2015.10.007). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1309104215000641> (visité le 01/07/2020).
- PERRONE, Maria Rita, Ilaria BERTOLI, Salvatore ROMANO, Mara RUSSO, Gennaro RISPOLI et Maria Chiara PIETROGRANDE (1^{er} août 2019). PM2.5 and PM10 Oxidative Potential at a Central Mediterranean Site : Contrasts between Dithiothreitol- and Ascorbic Acid-Measured Values in Relation with Particle Size and Chemical Composition. In : *Atmospheric Environment*, 210, p. 143-155. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2019.04.047](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.04.047). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231019302687> (visité le 09/07/2019).
- PETIT, Jean-Eudes, Olivier FAVEZ, Alexandre ALBINET et Francesco CANONACO (1^{er} fév. 2017). A User-Friendly Tool for Comprehensive Evaluation of the Geographical Origins of Atmospheric Pollution : Wind and Trajectory Analyses. In : *Environmental Modelling & Software*, 88, p. 183-187. ISSN : 1364-8152. DOI : [10.1016/j.envsoft.2016.11.022](https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2016.11.022). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364815216303590> (visité le 05/07/2019).
- PETIT, Jean-Eudes, Cyril PALLARÈS, Olivier FAVEZ, Laurent Y. ALLEMAN, Nicolas BONNAIRE et Emmanuel RIVIÈRE (juil. 2019). Sources and Geographical Origins of PM10 in Metz (France) Using Oxalate as a Marker of Secondary Organic Aerosols by Positive Matrix Factorization Analysis. In : *Atmosphere*, 10.7, p. 370. DOI : [10.3390/atmos10070370](https://doi.org/10.3390/atmos10070370). URL : <https://www.mdpi.com/2073-4433/10/7/370> (visité le 05/07/2019).

- PIETROGRANDE, Maria Chiara, Maria Rita PERRONE, Francesco MANARINI, Salvatore ROMANO, Roberto UDISTI et Silvia BECAGLI (1^{er} sept. 2018). PM10 Oxidative Potential at a Central Mediterranean Site : Association with Chemical Composition and Meteorological Parameters. In : *Atmospheric Environment*, 188, p. 97-111. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2018.06.013](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.06.013). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231018303960> (visité le 12/02/2020).
- PIETROGRANDE, Maria Chiara, Mara RUSSO et Elisa ZAGATTI (oct. 2019). Review of PM Oxidative Potential Measured with Acellular Assays in Urban and Rural Sites across Italy. In : *Atmosphere*, 10.10, p. 626. DOI : [10.3390/atmos10100626](https://doi.org/10.3390/atmos10100626). URL : <https://www.mdpi.com/2073-4433/10/10/626> (visité le 12/02/2020).
- PIO, C. A., M. LEGRAND, T. OLIVEIRA, J. AFONSO, C. SANTOS, A. CASEIRO, P. FIALHO, F. BARATA, H. PUXBAUM, A. SANCHEZ-OCHOA, A. KASPER-GIEBL, A. GELENCŠÉR, S. PREUNKERT et M. SCHOCK (1^{er} sept. 2007). Climatology of Aerosol Composition (Organic versus Inorganic) at Nonurban Sites on a West-East Transect across Europe. In : *Journal of Geophysical Research*, 112.D23. ISSN : 0148-0227. DOI : [10.1029/2006JD008038](https://doi.org/10.1029/2006JD008038). URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/2006JD008038> (visité le 09/05/2017).
- PIOT, Christine (sept. 2011). *Atmospheric aerosols in the Rhône-Alpes region : chemical characterization and sources influences*. Université de Grenoble. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00661284>.
- PIOT, Christine, Jean-Luc JAFFREZO, J. COZIC, N. PISSOT, Imad EL HADDAD, Nicolas MARCHAND et Jean-Luc BESOMBES (12 jan. 2012). Quantification of Levoglucosan and Its Isomers by High Performance Liquid Chromatography – Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry and Its Applications to Atmospheric and Soil Samples. In : *Atmospheric Measurement Techniques*, 5.1, p. 141-148. ISSN : 1867-1381. DOI : [10.5194/amt-5-141-2012](https://doi.org/10.5194/amt-5-141-2012). URL : <https://www.atmos-meas-tech.net/5/141/2012/> (visité le 12/09/2019).
- PUTAUD, J.-P., R. Van DINGENEN, A. DELL'ACQUA, F. RAES, E. MATTA, S. DECESARI, M. C. FACCHINI et S. FUZZI (2004). Size-Segregated Aerosol Mass Closure and Chemical Composition in Monte Cimone (I) during MINATROC. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4.4, p. 889-902. URL : <http://www.atmos-chem-phys.net/4/889/> (visité le 09/05/2017).
- PUXBAUM, Hans, Alexandre CASEIRO, Asunción SÁNCHEZ-OCHOA, Anne KASPER-GIEBL, Magda CLAEYS, Andrés GELENCŠÉR, Michel LEGRAND, Susanne PREUNKERT et Casimiro PIO (26 sept. 2007). Levoglucosan Levels at Background Sites in Europe for Assessing the Impact of Biomass Combustion on the European Aerosol Background. In : *Journal of Geophysical Research*, 112.D23. ISSN : 0148-0227. DOI : [10.1029/2006JD008114](https://doi.org/10.1029/2006JD008114). URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/2006JD008114> (visité le 07/12/2018).
- ROUIL, Laurence, Cécile HONORÉ, Robert VAUTARD, Matthias BEEKMANN, Bertrand BESSAGNET, Laure MALHERBE, Frédéric MELEUX, Anne DUFOUR, Christian ELICHEGARAY, Jean-Marie FLAUD, Laurent MENUT, Daniel MARTIN, Aline PEUCH, Vincent-Henri PEUCH et Nathalie POISSON (1^{er} jan. 2009). Prev'air : An Operational Forecasting and Mapping System for Air Quality in Europe. In : *Bulletin of the American Meteorological Society*, 90.1, p. 73-84. ISSN : 0003-0007. DOI : [10.1175/2008BAMS2390.1](https://doi.org/10.1175/2008BAMS2390.1). URL : <https://journals.ametsoc.org/bams/article/90/1/73/59438/Prev-air-An-Operational-Forecasting-and-Mapping> (visité le 14/08/2020).
- SAMAKÉ, Abdoulaye (18 nov. 2019). *Atmospheric Transfer and Health Impacts of Particulate Biogenic Emissions*. Thèse de doct. Université Grenoble Alpes. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02457417> (visité le 27/05/2020).
- SAMAKÉ, Abdoulaye, Aurélie BONIN, Jean-Luc JAFFREZO, Pierre TABERLET, Samuël WEBER, Gaëlle UZU, Véronique JACOB, Sébastien CONIL et Jean M. F. MARTINS (13 mai 2020). High Levels of Primary Biogenic Organic Aerosols Are Driven by Only a Few Plant-Associated Microbial Taxa. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20.9, p. 5609-5628. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-20-5609-2020](https://doi.org/10.5194/acp-20-5609-2020). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/20/5609/2020/> (visité le 13/05/2020).
- SAMAKÉ, Abdoulaye, Jean-Luc JAFFREZO, Olivier FAVEZ, Samuël WEBER, Véronique JACOB, Alexandre ALBINET, Véronique RIFFAULT, Esperanza PERDRIX, Antoine WAKED, Benjamin GOLLY, Dalia SALAMEH, Florie CHEVRIER, Diogo Miguel OLIVEIRA, Nicolas BONNAIRE, Jean-Luc BESOMBES, Jean M. F. MARTINS, Sébastien CONIL, Géraldine GUILLAUD, Boualem MESBAH, Benoit ROCQ, Pierre-Yves ROBIC, Agnès HULIN, Sébastien Le MEUR, Maxence DESCHEEMAECCKER, Eve CHRETIEN, Nicolas MARCHAND et Gaëlle UZU (15 mar. 2019a). Polyols and Glucose Particulate Species as Tracers of Primary Biogenic Organic Aerosols at 28 French Sites. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19.5, p. 3357-3374. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-19-3357-2019](https://doi.org/10.5194/acp-19-3357-2019). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/19/3357/2019/> (visité le 18/03/2019).



- SAMAKÉ, Abdoulaye, Jean-Luc JAFFREZO, Olivier FAVEZ, Samuël WEBER, Véronique JACOB, Trishalee CANETE, Alexandre ALBINET, Aurélie CHARRON, Véronique RIFFAULT, Esperanza PERDRIX, Antoine WAKED, Benjamin GOLLY, Dalia SALAMEH, Florie CHEVRIER, Diogo Miguel OLIVEIRA, Jean-Luc BESOMBES, Jean M. F. MARTINS, Nicolas BONNAIRE, Sébastien CONIL, Géraldine GUILLAUD, Boualem MESBAH, Benoit ROCQ, Pierre-Yves ROBIC, Agnès HULIN, Sébastien Le MEUR, Maxence DESCHEEMAECCKER, Eve CHRETIEN, Nicolas MARCHAND et Gaëlle UZU (29 août 2019b). Arabitol, Mannitol, and Glucose as Tracers of Primary Biogenic Organic Aerosol : The Influence of Environmental Factors on Ambient Air Concentrations and Spatial Distribution over France. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19.16, p. 11013-11030. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-19-11013-2019](https://doi.org/10.5194/acp-19-11013-2019). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/19/11013/2019/> (visité le 02/09/2019).
- SAMAKÉ, Abdoulaye, Gaëlle UZU, Jean M.F. MARTINS, Aude CALAS, E. VINCE, S. PARAT et Jean-Luc JAFFREZO (déc. 2017). The Unexpected Role of Bioaerosols in the Oxidative Potential of PM. In : *Scientific Reports*, 7.1, p. 10978. ISSN : 2045-2322. DOI : [10.1038/s41598-017-11178-0](https://doi.org/10.1038/s41598-017-11178-0). URL : <http://www.nature.com/articles/s41598-017-11178-0> (visité le 03/02/2020).
- SANDERS, Paul G., Ning XU, Tom M. DALKA et M. Matti MARICQ (sept. 2003). Airborne Brake Wear Debris : Size Distributions, Composition, and a Comparison of Dynamometer and Vehicle Tests. In : *Environmental Science & Technology*, 37.18, p. 4060-4069. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : [10.1021/es034145s](https://doi.org/10.1021/es034145s). URL : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es034145s> (visité le 09/05/2017).
- SAUVAIN, Jean-Jacques, Simon DESLARZES, Ferdinand STORTI et Michael RIEDIKER (août 2015). Oxidative Potential of Particles in Different Occupational Environments : A Pilot Study. In : *Annals of Occupational Hygiene*, 59.7, p. 882-894. ISSN : 0003-4878, 1475-3162. DOI : [10.1093/annhyg/mev024](https://doi.org/10.1093/annhyg/mev024). URL : <https://academic.oup.com/annweh/article-lookup/doi/10.1093/annhyg/mev024> (visité le 03/02/2020).
- SAUVAIN, Jean-Jacques, Michel J. ROSSI et Michael RIEDIKER (fév. 2013). Comparison of Three Acellular Tests for Assessing the Oxidation Potential of Nanomaterials. In : *Aerosol Science and Technology*, 47.2, p. 218-227. ISSN : 0278-6826, 1521-7388. DOI : [10.1080/02786826.2012.742951](https://doi.org/10.1080/02786826.2012.742951). URL : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786826.2012.742951> (visité le 03/02/2020).
- SCHAUER, James J, Glynis C LOUGH, Martin M SHAFER, William F. CHRISTENSEN, Michael F. ARNDT, Jeffrey T. DEMINTER et June-Soo PARK (2006). *Characterization of Metals Emitted from Motor Vehicles*. Research report 133. Health Effects Institute, p. 98. URL : <https://www.healtheffects.org/system/files/Schauer.pdf> (visité le 06/05/2020).
- SCLS19FR, Julian QUICK, FILIPE, Samuël WEBER/GWENDALD, Ivan OGASAWARA, Pete BACHANT, Fabien MAUSSION et James MCCANN (7 juin 2019). *Python-Windrose/Windrose v1.6.7*. Zenodo. DOI : [10.5281/zenodo.3241015](https://doi.org/10.5281/zenodo.3241015). URL : <https://zenodo.org/record/3241015> (visité le 05/07/2019).
- SEINFELD, John H et Pyros N SPANDIS (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics : From Air Pollution to Climate Change*. Wiley. 1326 p.
- SHI, Tingming, Ad M. KNAAPEN, J BEGEROW, W BIRMI, Paul J. A. BORM et Roel P. F. SCHINS (mai 2003a). Temporal Variation of Hydroxyl Radical Generation and 8-Hydroxy-2'-Deoxyguanosine Formation by Coarse and Fine Particulate Matter. In : *Occupational and Environmental Medicine*, 60.5, p. 315-321. ISSN : 1351-0711. DOI : [10.1136/oem.60.5.315](https://doi.org/10.1136/oem.60.5.315). pmid : 12709515. URL : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1740526/> (visité le 14/05/2020).
- SHI, Tingming, Roel P. F. SCHINS, Ad M. KNAAPEN, Thomas KULBUSCH, Mike PITZ, Joachim HEINRICH et Paul J. A. BORM (2003b). Hydroxyl Radical Generation by Electron Paramagnetic Resonance as a New Method to Monitor Ambient Particulate Matter Composition. In : *Journal of Environmental Monitoring*, 5.4, p. 550. ISSN : 1464-0325, 1464-0333. DOI : [10.1039/b303928p](https://doi.org/10.1039/b303928p). URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=b303928p> (visité le 03/02/2020).
- SIMON, Heather, Lee BECK, Prakash V. BHAVE, Frank DIVITA, Ying HSU, Deborah LUECKEN, J. David MOBLEY, George A. POULIOT, Adam REFF, Golam SARWAR et Madeleine STRUM (1^{er} oct. 2010). The Development and Uses of EPA's SPECIATE Database. In : *Atmospheric Pollution Research*, 1.4, p. 196-206. ISSN : 1309-1042. DOI : [10.5094/APR.2010.026](https://doi.org/10.5094/APR.2010.026). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1309104215305250> (visité le 06/05/2019).
- SQUADRITO, Giuseppe L., Rafael CUETO, Barry DELLINGER et William A. PRYOR (1^{er} nov. 2001). Quinoid Redox Cycling as a Mechanism for Sustained Free Radical Generation by Inhaled Airborne Particulate Matter. In :

- Free Radical Biology and Medicine*, 31.9, p. 1132-1138. ISSN : 0891-5849. DOI : [10.1016/S0891-5849\(01\)00703-1](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(01)00703-1). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0891584901007031> (visité le 14/05/2020).
- SRIVASTAVA, Deepchandra, Sophie TOMAZ, Olivier FAVEZ, Grazia Maria LANZAFAME, Benjamin GOLLY, Jean-Luc BESOMBES, Laurent Y. ALLEMAN, Jean-Luc JAFFREZO, Véronique JACOB, Emilie PERRAUDIN, Eric VILLENAVE et Alexandre ALBINET (mai 2018). Speciation of Organic Fraction Does Matter for Source Apportionment. Part 1 : A One-Year Campaign in Grenoble (France). In : *Science of The Total Environment*, 624, p. 1598-1611. ISSN : 00489697. DOI : [10.1016/j.scitotenv.2017.12.135](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.135). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969717335593> (visité le 29/06/2020).
- STERNBECK, John, Åke SJÖDIN et Kenth ANDRÉASSON (2002). Metal Emissions from Road Traffic and the Influence of Resuspension — Results from Two Tunnel Studies. In : *Atmospheric Environment*, 36.30, p. 4735-4744. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231002005617> (visité le 09/05/2017).
- SYLVESTRE, Alexandre, Aurélie MIZZI, Sébastien MATHIOT, Fanny MASSON, Jean L. JAFFREZO, Julien DRON, Boualem MESBAH, Henri WORTHAM et Nicolas MARCHAND (mar. 2017). Comprehensive Chemical Characterization of Industrial PM 2.5 from Steel Industry Activities. In : *Atmospheric Environment*, 152, p. 180-190. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2016.12.032](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.032). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135223101631007X> (visité le 04/08/2019).
- TOLU, Julie, Yves THIRY, Maïté BUENO, Claudy JOLIVET, Martine POTIN-GAUTIER et Isabelle LE HÉCHO (1^{er} mai 2014). Distribution and Speciation of Ambient Selenium in Contrasted Soils, from Mineral to Organic Rich. In : *Science of The Total Environment*, 479-480, p. 93-101. ISSN : 0048-9697. DOI : [10.1016/j.scitotenv.2014.01.079](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.079). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969714000977> (visité le 17/04/2019).
- TOMAZ, Sophie, Jean-Luc JAFFREZO, Olivier FAVEZ, Emilie PERRAUDIN, Eric VILLENAVE et Alexandre ALBINET (1^{er} juil. 2017). Sources and Atmospheric Chemistry of Oxy- and Nitro-PAHs in the Ambient Air of Grenoble (France). In : *Atmospheric Environment*, 161, p. 144-154. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2017.04.042](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.04.042). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231017302868> (visité le 29/06/2020).
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2019). *SPECIATE V5*. URL : <https://www.epa.gov/air-emissions-modeling/speciate>.
- VENKATACHARI, Prasanna, Philip K. HOPKE, Brett D. GROVER et Delbert J. EATOUGH (jan. 2005). Measurement of Particle-Bound Reactive Oxygen Species in Rubidoux Aerosols. In : *Journal of Atmospheric Chemistry*, 50.1, p. 49-58. ISSN : 0167-7764, 1573-0662. DOI : [10.1007/s10874-005-1662-z](https://doi.org/10.1007/s10874-005-1662-z). URL : <http://link.springer.com/10.1007/s10874-005-1662-z> (visité le 03/02/2020).
- VERMA, Vishal, Ting FANG, Hongyu GUO, L. KING, Josephine T. BATES, R. E. PELTIER, E. EDGERTON, Armistead G. RUSSELL et Rodney J. WEBER (8 déc. 2014). Reactive Oxygen Species Associated with Water-Soluble PM2.5 in the Southeastern United States : Spatiotemporal Trends and Source Apportionment. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14.23, p. 12915-12930. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-14-12915-2014](https://doi.org/10.5194/acp-14-12915-2014). URL : <http://www.atmos-chem-phys.net/14/12915/2014/> (visité le 17/02/2017).
- VERMA, Vishal, Zhi NING, Arthur K. CHO, James J. SCHAUER, Martin M. SHAFER et Constantinos SIOUTAS (1^{er} déc. 2009). Redox Activity of Urban Quasi-Ultrafine Particles from Primary and Secondary Sources. In : *Atmospheric Environment*, 43.40, p. 6360-6368. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2009.09.019](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.09.019). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231009007857> (visité le 12/02/2020).
- VERMA, Vishal, Ying WANG, Rawan EL-AFIFI, Ting FANG, Janessa ROWLAND, Armistead G. RUSSELL et Rodney J. WEBER (nov. 2015). Fractionating Ambient Humic-like Substances (HULIS) for Their Reactive Oxygen Species Activity – Assessing the Importance of Quinones and Atmospheric Aging. In : *Atmospheric Environment*, 120, p. 351-359. ISSN : 13522310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2015.09.010](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.09.010). URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231015303526> (visité le 03/02/2020).
- VIANA, M., T.A.J. KUHLBUSCH, X. QUEROL, A. ALASTUEY, R.M. HARRISON, P.K. HOPKE, W. WINIWARTER, M. VALLIUS, S. SZIDAT, A.S.H. PRÉVÔT, C. HUEGLIN, H. BLOEMEN, P. WÄHLIN, R. VECCHI, A.I. MIRANDA, A. KASPER-GIEBL, W. MAENHAUT et R. HITZENBERGER (oct. 2008). Source Apportionment of Particulate Matter in Europe : A Review of Methods and Results. In : *Journal of Aerosol Science*, 39.10, p. 827-849. ISSN : 00218502. DOI : [10.1016/j.jaerosci.2008.05.007](https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.007). URL : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021850208001018> (visité le 09/05/2017).
- VLACHOU, Athanasia, Kaspar R. DAELLENBACH, Carlo BOZZETTI, Benjamin CHAZEAU, Gary A. SALAZAR, Soenke SZIDAT, Jean-Luc JAFFREZO, Christoph HUEGLIN, Urs BALTENSPERGER, Imad EL HADDAD et André S. H. PRÉ-

- vÔT (3 mai 2018). Advanced Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols by Coupling Offline AMS and Radiocarbon Size-Segregated Measurements over a Nearly 2-Year Period. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18.9, p. 6187-6206. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-18-6187-2018](https://doi.org/10.5194/acp-18-6187-2018). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/18/6187/2018/> (visité le 12/04/2019).
- VLACHOU, Athanasia, Anna TOBLER, Houssni LAMKADDAM, Francesco CANONACO, Kaspar R. DAELLENBACH, Jean-Luc JAFFREZO, María Cruz MINGUILLÓN, Marek MAASIKMETS, Erik TEINEMAA, Urs BALTENSPERGER, Imad El HADDAD et André S. H. PRÉVÔT (3 juin 2019). Development of a Versatile Source Apportionment Analysis Based on Positive Matrix Factorization : A Case Study of the Seasonal Variation of Organic Aerosol Sources in Estonia. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19.11, p. 7279-7295. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-19-7279-2019](https://doi.org/10.5194/acp-19-7279-2019). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/19/7279/2019/> (visité le 04/07/2019).
- WAGSTROM, Kristina M., Spyros N. PANDIS, Greg YARWOOD, Gary M. WILSON et Ralph E. MORRIS (1^{er} juil. 2008). Development and Application of a Computationally Efficient Particulate Matter Apportionment Algorithm in a Three-Dimensional Chemical Transport Model. In : *Atmospheric Environment*, 42.22, p. 5650-5659. ISSN : 1352-2310. DOI : [10.1016/j.atmosenv.2008.03.012](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.03.012). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231008002537> (visité le 11/02/2020).
- WAKED, Antoine, Olivier FAVEZ, Laurent Y. ALLEMAN, Christine PIOT, Jean-Eudes PETIT, Tiphaine DELAUNAY, E. VERLINDEN, Benjamin GOLLY, Jean-Luc BESOMBES, Jean-Luc JAFFREZO et Eva LEOZ-GARZIANDIA (3 avr. 2014). Source Apportionment of PM₁₀ in a North-Western Europe Regional Urban Background Site (Lens, France) Using Positive Matrix Factorization and Including Primary Biogenic Emissions. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14.7, p. 3325-3346. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-14-3325-2014](https://doi.org/10.5194/acp-14-3325-2014). URL : <http://www.atmos-chem-phys.net/14/3325/2014/> (visité le 20/09/2017).
- WANG, Shunyao, Jianhuai YE, Ronald SOONG, Bing WU, Legeng YU, André J. SIMPSON et Arthur W. H. CHAN (22 mar. 2018). Relationship between Chemical Composition and Oxidative Potential of Secondary Organic Aerosol from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18.6, p. 3987-4003. ISSN : 1680-7316. DOI : [10.5194/acp-18-3987-2018](https://doi.org/10.5194/acp-18-3987-2018). URL : <https://acp.copernicus.org/articles/18/3987/2018/acp-18-3987-2018.html> (visité le 14/08/2020).
- WANG, Zion, Chao-Jung CHIEN et Gail S TONNESEN (2009). Development of a Tagged Species Source Apportionment Algorithm to Characterize Three-Dimensional Transport and Transformation of Precursors and Secondary Pollutants. In : *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 114.D21. ISSN : 2156-2202. DOI : [10.1029/2008JD010846](https://doi.org/10.1029/2008JD010846). URL : <http://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2008JD010846> (visité le 11/02/2020).
- WEBER, Samuël, Benjamin GOLLY, Joël SAVARINO, Olivier FAVEZ, Joseph ERBLAND, Nicolas CAILLON, Jean Luc JAFFREZO et Albane BARBERO (5 sept. 2016). « Nitrogen's Stable Isotopes as a Proxy to Determine Ammonium Sources in PM Using a Monte Carlo's Simulation. » In : European Aerosols Conference. Tours, France.
- WEBER, Samuël, Jean-Luc JAFFREZO, Benjamin GOLLY, A BARBERO, Caillon NICOLAS, B LOUBET, Olivier FAVEZ et Joël SAVARINO (in prep.[a]). Nitrogen's Stable Isotopes as a Proxy to Determine Ammonium Sources in PM Using a Coupled PMF/Monte Carlo's Simulation : Evidence That High Ammonium Concentrations during Spring Pollution Episodes in France Mainly Come from the Use of Urea-Ammonia-Nitrate Fertilizer. In :
- WEBER, Samuël, Dalia SALAMEH, Alexandre ALBINET, Laurent Y. ALLEMAN, Antoine WAKED, Jean-Luc BESOMBES, Véronique JACOB, Géraldine GUILLAUD, Boualem MESBAH, Benoit ROCQ, Agnès HULIN, Marta DOMINIK-SÈGUE, Eve CHRÉTIEN, Jean-Luc JAFFREZO et Olivier FAVEZ (juin 2019a). Comparison of PM₁₀ Sources Profiles at 15 French Sites Using a Harmonized Constrained Positive Matrix Factorization Approach. In : *Atmosphere*, 10.6, p. 310. ISSN : 2073-4433. DOI : [10.3390/atmos10060310](https://doi.org/10.3390/atmos10060310). URL : <https://www.mdpi.com/2073-4433/10/6/310> (visité le 04/06/2019).
- WEBER, Samuël, Gaëlle UZU, Aude CALAS, Florie CHEVRIER, Jean-Luc BESOMBES, Aurélie CHARRON, Dalia SALAMEH, Irena JEŽEK, Griša MOČNIK et Jean-Luc JAFFREZO (9 juil. 2018). An Apportionment Method for the Oxidative Potential of Atmospheric Particulate Matter Sources : Application to a One-Year Study in Chamonix, France. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18.13, p. 9617-9629. ISSN : 1680-7324. DOI : [10.5194/acp-18-9617-2018](https://doi.org/10.5194/acp-18-9617-2018). URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/18/9617/2018/> (visité le 03/02/2020).
- WEBER, Samuël, Gaëlle UZU, Aude CALAS, Dalia SALAMEH, Florie CHEVRIER, Julie ALLARD, Jean-Luc BESOMBES, Alexandre ALBINET, Olivier FAVEZ et Jean Luc JAFFREZO (in prep.[b]). Source Apportionment of the Oxidative Potential of Aerosols at 15 French Sites for Yearly Time Series of Observation. In :

-
- WEBER, Samuël, Gaëlle UZU, Dalia SALAMEH, Alexandre ALBINET, Jean-Luc BESOMBES, Olivier FAVEZ et Jean Luc JAFFREZO (août 2019b). « Sources Contribution to the Oxidative Potential of PM₁₀ at 15 French Sites. » In : European Aerosols Conference. Gothenburg, Sweden.
- WORLD BANK et INSTITUTE FOR HEALTH METRICS AND EVALUATION (2016). *The Cost of Air Pollution : Strengthening the Economic Case for Action*. Washington, DC : World Bank : World Bank and Institute for Health Metrics and Evaluation, p. 122. URL : <http://documents.worldbank.org/curated/en/781521473177013155/pdf/108141-REVISED-Cost-of-PollutionWebCORRECTEDfile.pdf> (visité le 28/04/2020).
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (2006). *WHO Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide : Global Update 2005 : Summary of Risk Assessment*. WHO/SDE/PHE/OEH/06.02. Occupational and Environmental Health Team. URL : <https://apps.who.int/iris/handle/10665/69477> (visité le 02/06/2020).
- (2016). *Ambient Air Pollution : A Global Assessment of Exposure and Burden of Disease*. Geneva, Switzerland : World Health Organization. URL : <http://www.who.int/iris/handle/10665/250141>.
- XIONG, Qianshan, Haoran YU, Runran WANG, Jinlai WEI et Vishal VERMA (6 juin 2017). Rethinking Dithiothreitol-Based Particulate Matter Oxidative Potential : Measuring Dithiothreitol Consumption versus Reactive Oxygen Species Generation. In : *Environmental Science & Technology*, 51.11, p. 6507-6514. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/acs.est.7b01272. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.7b01272> (visité le 03/02/2020).
- YANG, Aileen, Meng WANG, Marloes EEFTEENS, Rob BEELEN, Evi DONS, Daan L.A.C. LESEMAN, Bert BRUNEKREEF, Flemming R. CASSEE, Nicole A.H. JANSSEN et Gerard HOEK (nov. 2015). Spatial Variation and Land Use Regression Modeling of the Oxidative Potential of Fine Particles. In : *Environmental Health Perspectives*, 123.11, p. 1187-1192. ISSN : 0091-6765, 1552-9924. DOI : 10.1289/ehp.1408916. URL : <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/10.1289/ehp.1408916> (visité le 03/02/2020).
- YTTRI, K. E., C. DYE et G. KISS (2007). Ambient Aerosol Concentrations of Sugars and Sugar-Alcohols at Four Different Sites in Norway. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7.16, p. 4267-4279. URL : <http://www.atmos-chem-phys.net/7/4267/2007/acp-7-4267-2007.html> (visité le 09/05/2017).
- YTTRI, K. E., D. SIMPSON, K. STENSTRÖM, H. PUXBAUM et T. SVENDBY (9 sept. 2011). Source Apportionment of the Carbonaceous Aerosol in Norway & Quantitative Estimates Based on ¹⁴C, Thermal-Optical and Organic Tracer Analysis. In : *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11.17, p. 9375-9394. ISSN : 1680-7316. DOI : 10.5194/acp-11-9375-2011. URL : <https://www.atmos-chem-phys.net/11/9375/2011/> (visité le 09/07/2020).
- YU, Haoran, Jinlai WEI, Yilan CHENG, Kiran SUBEDI et Vishal VERMA (20 fév. 2018). Synergistic and Antagonistic Interactions among the Particulate Matter Components in Generating Reactive Oxygen Species Based on the Dithiothreitol Assay. In : *Environmental Science & Technology*, 52.4, p. 2261-2270. ISSN : 0013-936X. DOI : 10.1021/acs.est.7b04261. URL : <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04261> (visité le 18/05/2020).
- ZHOU, Jun, Emily A. BRUNS, Peter ZOTTER, Giulia STEFENELLI, André S. H. PRÉVÔT, Urs BALTENSPERGER, Imad EL-HADDAD et Josef DOMMEN (9 jan. 2018). Development, Characterization and First Deployment of an Improved Online Reactive Oxygen Species Analyzer. In : *Atmospheric Measurement Techniques*, 11.1, p. 65-80. ISSN : 1867-8548. DOI : 10.5194/amt-11-65-2018. URL : <https://www.atmos-meas-tech.net/11/65/2018/> (visité le 03/02/2020).
- ZIELINSKI, Henryk, Ian S. MUDWAY, Kelly A. BÉRUBÉ, Samantha MURPHY, Roy RICHARDS et Frank J. KELLY (1^{er} oct. 1999). Modeling the Interactions of Particulates with Epithelial Lining Fluid Antioxidants. In : *American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology*, 277.4, p. L719-L726. ISSN : 1040-0605. DOI : 10.1152/ajplung.1999.277.4.L719. URL : <https://journals.physiology.org/doi/full/10.1152/ajplung.1999.277.4.L719> (visité le 14/05/2020).



LISTE DES TABLEAUX

I.2-1	Seuils de concentration de PM recommandés par différents organismes.	13
I.3-1	Forces et limitations des différents modèles d'attribution des sources	22
III.5-1	Espèces chimiques sélectionnées comme variables d'entrée dans les PMF pour la fraction PM _{2.5} pour le site de l'OPE.	79
III.5-2	Résumé des facteurs PMF identifiés sur les trois sites grâce à leurs traceurs spécifiques.	89
IV.2-1	Statistiques descriptives et évolution annuelle du PO _v ^{AA} , PO _v ^{DTT} et masse des PM ₁₀ sur le site de Grenoble Les Frères depuis 2013	133
V.2-1	Approximation du PO intrinsèque en nmol min ⁻¹ µg ⁻¹ (i.e. par microgramme) de PM ₁₀ mensuel en ne prenant en compte que les 8 sources de PM majoritaires déterminées par WEBER et al. in prep.(b)	187
Annexe III	Sites utilisés pour les études multi-sites de cette thèse. Les détails sont donnés dans les articles respectifs (coordonés, période d'échantillonnage, etc.) Abbréviations : NA : Atmo Nouvelle-Aquitaine ; AuRA : Atmo Auvergne Rhône-Alpes ; SUD : Atmo SUD ; GE : Atmo Grand Est ; HdF : Atmo Hauts-de-France ; Occitanie : Atmo Occitanie ; Normandie : Atmo Normandie	257



TABLE DES FIGURES

I.1-1	Comparaison des variables atmosphériques selon l’atmosphère standard	5
I.1-2	Évolution journalière de la couche limite atmosphérique	6
I.2-1	Distribution en nombre, surface et volume d’un ensemble typique trimodale d’aérosols . .	7
I.2-2	Diversité des aérosols observée au microscope électronique à balayage	8
I.2-3	Composition chimique majeure de la masse des PM ₁₀ à l’échelle planétaire	9
I.2-4	Évolution temporelle des émissions cumulées des 28 pays de la zone européenne depuis 1990	12
I.3-1	Connaissances a priori nécessaires pour les différents modèles de SA existant	16
I.3-2	Différents types d’apprentisages entre PMF et ACP sur une banque d’image de portraits	18
I.3-3	Comparabilité des séries temporelles obtenues par les 38 différentes solutions sur l’étude de comparaison des modèles sources-récepteurs sur le site de Lens	21
I.4-1	Mécanismes de toxicité de l’ozone et des particules atmosphériques dans les voies aériennes	25
I.4-2	Contribution des sources de PM aux PO _V ^{AA} et PO _V ^{DTT} par l’étude de FANG et al. 2016 . .	29
II.1-1	Méthodologie générale suivie au cours de cette thèse.	41
II.2-1	Séparation typique des différentes surfaces de filtre pour préparation et analyses conduites à l’IGE ou dans les laboratoires collaborateurs.	43
II.4-1	Vie d’un échantillon et des données : réception, analyse et enregistrement dans la filtro- thèque et visualisation, puis utilisation dans les différents programmes de recherche. . . .	54
II.4-2	Exemple d’utilisation de l’interface de visualisation de PMall.	55
III.2-1	Contributions relatives au carbone total en moyennes hivernales des sources de PM ₁₀ (PMF et radiocarbone)	65
III.2-2	Illustration de la méthode PSCF	67
III.2-3	PSCF pour la provenance du MSA	68
III.3-1	Estimation de l’incertitude temporelle des concentrations des espèces sur un facteur PMF	70
III.4-1	Explication de la mesure de Pearson et influences des espèces dominantes	71

III.4-2	Illustration schématique de la distance SID	72
III.5-1	Estimation du ratio NH_4^+ /lévoglucosan pour les jours de fortes concentrations en lévoglucosan	77
III.5-2	Contribution temporelle des sources au NH_4^+ sur le site de l'OPE	78
III.5-3	Contributions des sources véhiculaire et agricole au NH_4^+ (OPE).	78
III.5-4	Profils PMF pour une solution à 8 facteurs sur le site de l'OPE.	80
III.5-5	Reconstruction des variables $\text{NH}_4^+_{src}$, NO_3^- et $\text{NH}_4^+_{tot}$ d'après l'étude PMF sur le site de l'OPE	81
III.5-6	Distribution spatio-temporelle des concentrations de polyols (moyenne et écart type) en ng m^{-3}	84
III.5-7	Évolution conjointe des concentrations de polyols, cellulose, glucose et des activités agricoles sur le site de l'OPE de 2012 à 2018	84
III.5-8	Contribution des polyols à la masse de l'OM du facteur PBOA, et contributions de l'OM du PBOA à la masse total de l'OM des PM_{10} sur les 16 sites étudiés	86
III.5-9	Évolutions temporelles des acides organiques, cellulose et autres espèces sur les trois sites Grenoblois	88
III.5-10	Corrélations de Pearson entre les concentrations temporelles des espèces mesurées entre les trois paires de sites (LF-CB, LF-Vif et CB-Vif)	89
III.5-11	Profil chimique et contribution temporelle aux PM_{10} des deux facteurs majoritairement impactés par l'ajout de la cellulose, acide pinique et phthalique et 3-MBTCA.	90
III.5-12	Comparaison du profil chimique du facteur primaire biogénique sur le site de fond urbain LF entre la PMF classique (en bleue) et celle incluant les nouvelles espèces organiques (en orange).	90
III.5-13	Comparaison des contributions annuelles des différents facteurs aux PM_{10} pour les trois sites entre les PMF classiques et organiques.	91
IV.1-1	Comparaison de la métrique de la masse et du PO_v^{AA} des PM, pour deux paires de sites urbains et trafics présentant une concentration massique de PM moyenne identique mais des PO_v^{AA} très différents	125
IV.1-2	Première estimation de la contribution des sources de PM au PO^{DTT} par VERMA et al. 2014, figure 8 : a) par ajout du DTT dans la PMF et b) par régression linéaire entre PO^{DTT} et CMB.	127
IV.1-3	Processus suivi afin d'estimer la contribution des sources de PM aux potentiels oxydants	128
IV.2-1	Variabilité saisonnière du PO_v^{AA} et PO_v^{DTT} sur 16 sites de prélèvements de PM_{10} en France métropolitaine pour un total de 3458 échantillons.	129
IV.2-2	Détail de la variabilité saisonnière du PO_v^{AA} et PO_v^{DTT} sur le site de Passy (vallée alpine de l'Arve) en orange et le site urbain et de bord de mer de MRS-5av (Marseille) en bleu.	130
IV.2-3	Relations entre les PO_v^{AA} et PO_v^{DTT} et l'OC, EC, lévoglucosan, NO_3^- , Cu et Fe pour 3458 échantillons de PM_{10} en France, répartis sur 16 sites de prélèvement.	131
IV.2-4	Mesure d'observation de la masse des PM_{10} , du PO^{AA} et du PO^{DTT} sur le site de Grenoble Les Frènes (GRE-fr) depuis 2013	132

IV.2-5	Variation mensuelle du PO_V^{AA} et PO_V^{DTT} sur le site de Berne (Suisse) pour la fraction PM_{10} et $PM_{2.5}$ (juin 2018 à mai 2019). Les prélèvements et analyses entrent dans le cadre d'une collaboration avec l'EMPA (Suisse).	134
IV.2-6	Évolution temporelle du ratio PO_V^{AA} et PO_V^{DTT} des PM_{10} sur PO_V^{AA} et PO_V^{DTT} des $PM_{2.5}$ sur le site de Berne. Les prélèvements et analyses entrent dans le cadre d'une collaboration avec l'EMPA (Suisse).	135
V.2-1	PO_V^{AA} (haut) et PO_V^{DTT} (bas) mesurés et estimés sur le site de l'EMPA de Zurich. r_p et r_s sont respectivement les coefficients corrélations de Pearson et Spearman.	189
V.2-2	PO_V^{AA} et PO_V^{DTT} estimés et mesurés sur le site de GRE-fr depuis 2012.	189
V.2-3	Contributions estimées moyennes et médianes des sources de PM_{10} aux PO_V^{DTT} et PO_V^{AA} sur le site de Grenoble Les Frènes entre 2011 et 2019.	190
V.2-4	Preuve de concept de la modélisation grande échelle du potentiel oxydant, utilisant le PO^{DTT} intrinsèque du trafic routier et de la combustion de biomasse estimée par WEBER et al. in prep.(b) appliqué aux prévisions de LOTOS-EUROS.	192
V.3-1	Effets synergétiques entre métaux et quinones sur le PO	194
V.3-2	Architecture simplifiée d'un MLP à une couche cachée	195
V.3-3	Performances statistiques des prédictions du modèle MLR et MLP sur les 3 sites de Grenoble (BORLAZA et al. in prep.[b]). (UB = GRE-fr, UH = GRE-cb, PU = Vif)	197
V.3-4	Effet non linéaire de l'augmentation de la concentration d'une source d'émission sur le PO_V^{DTT} d'après un réseau de neurones entraîné sur GRE-fr. Source : FICHES 2020.	197
V.3-5	Effet synergétique non-linéaire sur le PO_V^{DTT} entre la source <i>Primary traffic</i> et <i>Nitrate-rich</i> sur le site de GRE-fr.	198



ANNEXES

Table des matières

Annexe I. INACS : isotopie et PMF	232
Annexe II. Résumé des sites d'études utilisés	256
Annexe III. Fine scale source-apportionment with organic tracers	258
Annexe IV. Weber et al. (2019) SOURCES : complément d'information	294
Annexe V. Weber et al. (2018) Méthodologie de déconvolution du PO : complément d'information	298
Annexe VI. Programmes de recherches ayant permis l'acquisition des données utilisées dans cette thèse	308
Annexe VII. Productions scientifiques	310
Annexe VII-1. Articles parus	310
Annexe VII-2. Articles soumis	311
Annexe VII-3. Articles en cours d'écriture	311
Annexe VII-4. Communications orales	311
Annexe VII-5. Rapports	312
Annexe VII-6. Parcours, formations et encadrements	312



Annexe I INACS : isotopie et PMF



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

Samuël WEBER

Résumé

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

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

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

1.1 Principe de mesure de l'isotopie

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

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

par rapport à un échantillon de référence, qui est le diazote N_2 atmosphérique. Ainsi, toutes les mesures de $\delta^{15}\text{N}$ se réfèrent au même standard, sont comparables entre elles et sont plus facilement manipulables. En effet le $\delta^{15}\text{N}$ des différentes espèces s'échelonnent de $\sim -50\text{‰}$ à $\sim 30\text{‰}$.

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

1.2 Fractionnement isotopique entre l'ammonium NH_4^+ et l'ammoniac NH_3

L'ammoniac gazeux $\text{NH}_{3(g)}$ est un précurseur du NH_4^+ du nitrate d'ammonium NO_3NH_4 . La réaction $\text{NH}_{3(g)} \rightarrow \text{NH}_4^+$ est associée à une modification de la composition isotopique entre le NH_3 et le NH_4^+ . Comme expliqué dans le rapport INACS2, ce processus de fractionnement est caractérisé par la constante de fractionnement $\varepsilon_{\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3}$ permettant de relier la composition isotopique du NH_3 à celle du NH_4^+ en fonction du taux de conversion entre ces deux espèces. Nous émettons l'hypothèse d'un système clos et réversible, nous pouvons alors considérer que

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

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

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

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

1.3 Équation de mélange

1.3.1 Sources étudiées

Les sources retenues sont des sources connues pour leurs émissions de NH_3 et par extension de NH_4^+ mais de façons secondaire. Le véhiculaire est connu pour être une source de NH_3 , par conséquent cette source est retenue dans cette étude. Le secteur agricole et plus particulièrement les activités d'épandages étant émettrices d'azote sous forme d'urée ou de NH_3 , leurs contributions peuvent jouer un rôle important durant les épisodes de pollution se produisant en début de printemps. Les deux sources agricole et véhiculaire sont suspectées être les sources principales d'ammoniac conduisant à la formation de nitrate d'ammonium. Une troisième source, la combustion de biomasse, est quant à elle choisie essentiellement pour le cas des vallées alpines où sa contribution est importante, particulièrement en période hivernale.

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

1.3.2 Approximation par un mélange linéaire

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.3.3 Conversion NH_3 - NH_4^+ dans l'atmosphère

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

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

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

1.3.4 Caractérisation des sources

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

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

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

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

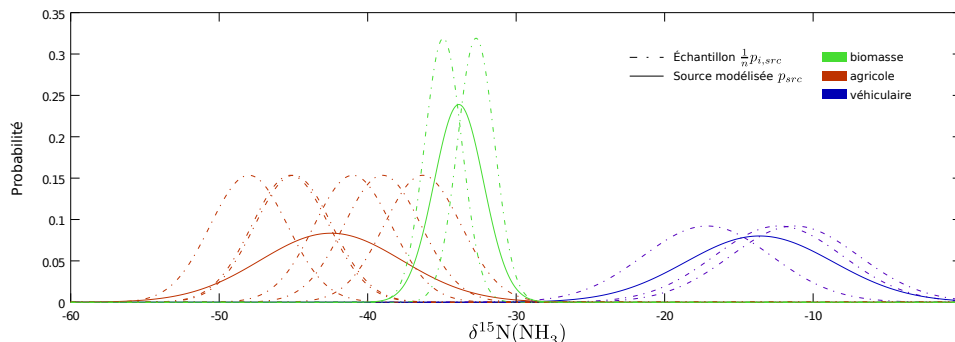


FIGURE 1 – Mélange gaussien des sources biomasse, agricole et véhiculaire. Les traits pleins sont les lois des sources utilisées dans cette études formées à partir des échantillons mesurés, figurés en traits pointillés.

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

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

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

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

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



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

1.4.1 Nécessité d'une nouvelle contrainte

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

1.4.2 Concentrations de lévoglucosan et d'ammonium

Les sites des vallées alpines sont connus pour présenter des épisodes de pollutions aux particules fines dont la source est quasi exclusivement issue de la combustion de biomasse (Piot, 2011; Golly, 2014). De plus, le lévoglucosan étant issu de la pyrolyse de la cellulose, il est considéré comme étant un traceur univoque de la combustion de biomasse. En utilisant les données chimiques de ces sites, il est donc possible de trouver une relation entre la concentration de NH_4^+ issue de la combustion de biomasse et la concentration en lévoglucosan.

Le seuil de concentration en lévoglucosan à 5000 ng m^{-3} est considéré comme critère de sélection des jours où la source biomasse est prépondérante. Pour ces jours ci, le NH_4^+ émis est considéré comme étant exclusivement du NH_4^+ provenant de la combustion de biomasse. Avec ces hypothèses, il semblerait que la relation

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

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

Pendant un tel critère tronquerait les valeurs possibles de la biomasse. Les distributions résultantes ne seraient pas cohérentes. Pour pallier ce problème tout en gardant une forte « ignorance » *a priori* sur la distribution du NH_4^+ de la biomasse, l'approche suivante est utilisée. L'ammonium de la combustion de biomasse est relié à la concentration en lévoglucosan par une loi normale de moyenne $m_{bio} = 0.221 \times [\text{lévoglucosan}]$ et d'écart-type $\sigma_{bio} = \frac{1}{8} \times [\text{lévoglucosan}]$. Les paramètres de cette loi reposent sur les jours de forte concentration en lévoglucosan. Une régression linéaire entre l'ammonium et le lévoglucosan montre en effet la relation $[\text{NH}_4^+] = 0.221 \times [\text{lévoglucosan}]$ (trait plein sur la figure 2). L'écart-type est volontairement choisi très large pour rendre compte du faible nombre d'échantillon (18) et du caractère expérimental de cette relation (trait pointillés sur la figure 2).

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

$$\begin{cases} f_{bio} & = \{\mathcal{N}(m_{bio}, \sigma_{bio})\} / [\text{NH}_4^+_{total}] & (10a) \\ 1 & = f_{bio} + f_{agr} + f_{veh} & (10b) \\ \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{atm} & = f_{bio} \cdot \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{bio} + f_{agr} \cdot \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{agr} + f_{veh} \cdot \delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)_{veh}. & (10c) \end{cases}$$

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

1.5 Modèle mathématique de type Monte-Carlo

1.5.1 Intérêt d'un modèle stochastique

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

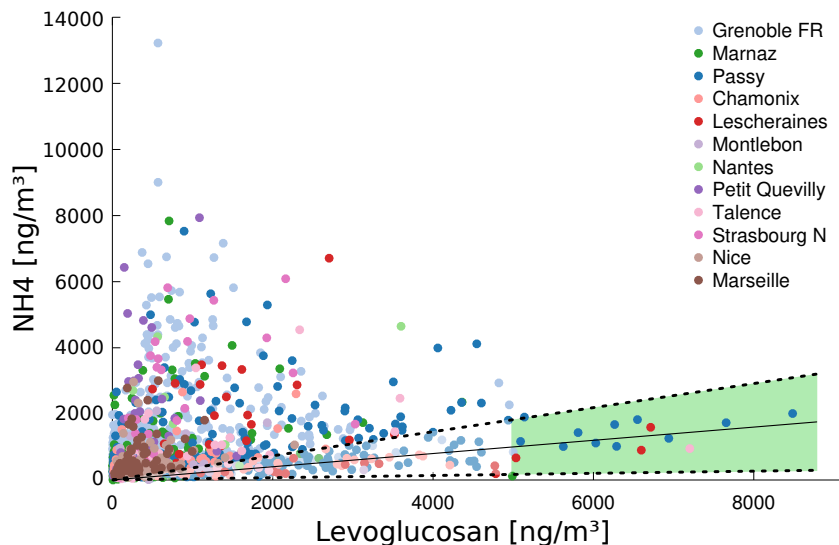


FIGURE 2 – Concentration en $\text{NH}_4^+_{bio}$ pour les jours de fortes concentrations en lévoglucosan. La droite noire en trait plein représente la droite $[\text{NH}_4^+_{bio}] = 0.221 \times [\text{lévoglucosan}]$, les droites en trait pointillés les écarts-types considérés ($\frac{1}{8} \times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

1.5.2 Algorithme de différenciation des sources

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

triplets possibles pour k sources.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

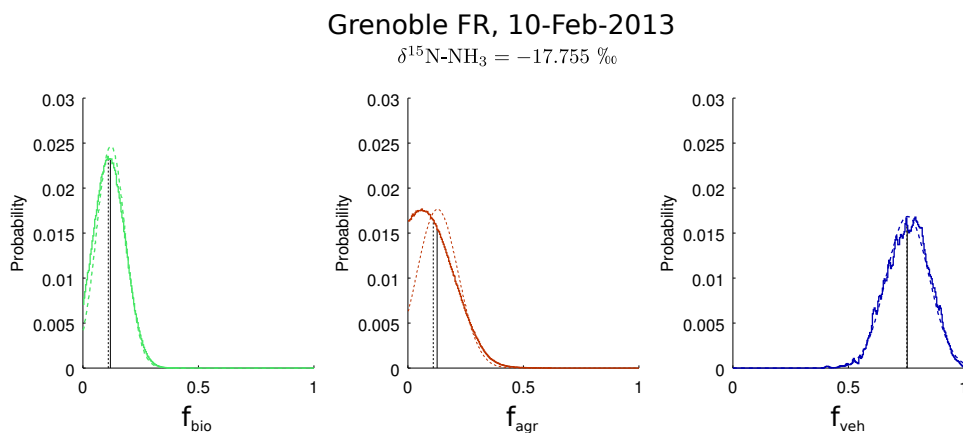


FIGURE 3 – Répartition des contributions des sources biomasse, agricole et véhiculaire (resp. f_{bio} , f_{agr} et f_{veh}) sur le site de Grenoble Fresnes le 10 février 2013. Les lignes noires pleines représentent les moyennes des distributions et les lignes noires pointillées les médianes. Les lignes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

2 Limitation du modèle

2.1 Robustesse du modèle

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

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

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

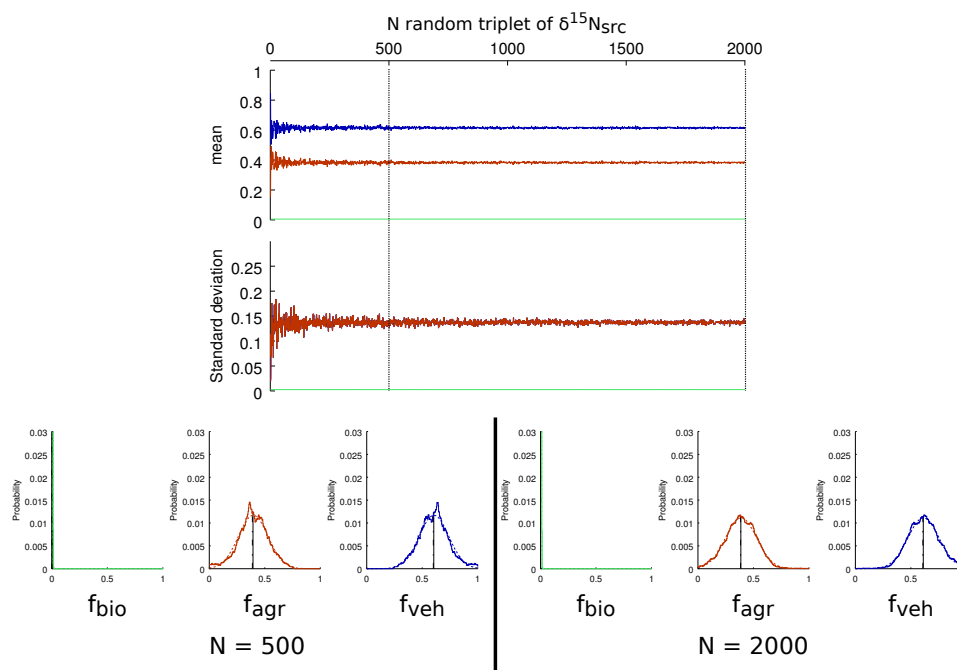


FIGURE 4 – Convergence de la moyenne et de l'écart-type des PDF des sources avec le nombre de triplet aléatoire des valeurs des sources pour le « pire des cas » ($\delta^{15}\text{N} = -25\text{‰}$, [lévoglucosan] = $0\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$). Les PDF pour $N=500$ et 2000 tirages sont représentées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

2.2 Prédicibilité du modèle

Lors de l'utilisation de modèle stochastique du type Monte Carlo, il est important de s'assurer que la méthode peut reproduire des résultats connus à l'avance. Pour ce faire la prédictibilité du modèle est testée en conduisant des simulations avec comme données d'entrée ($\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_3)$ et $\text{NH}_4^+_{bio} = 0.221 \times [\text{levoglucosan}]$) les valeurs des sources biomasse, agricole et véhiculaire. La concentration en NH_4^+ est de $0.221 \times 8\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$ pour tous les tests et la concentration en lévoglucosan de $8\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$ pour la source biomasse, et 0 pour les deux autres sources.

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

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

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

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

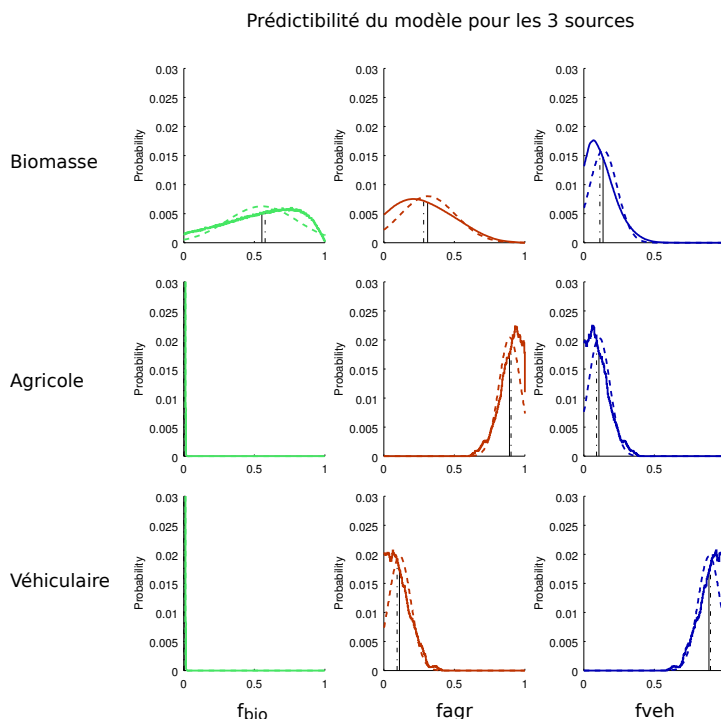


FIGURE 5 – Reconstruction des sources par le modèle. Les traits pleins sont les PDF obtenues et les traits pointillés les lois normales modélisées associées.

2.3 Importance du coefficient de fractionnement

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

2.4 Choix des sources et de leurs valeurs

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

est utilisée, où WF est la fonction de poids.

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

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

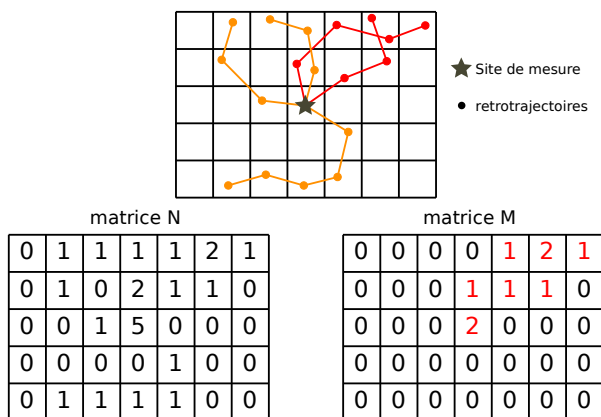


FIGURE 6 – Principe de la PSCF. Les rétrotrajectoires rouges sont celles pour lesquelles la concentration seuil a été observée sur le site de mesure.

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

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

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

Durant la période chaude (de mai à septembre) le fond atmosphérique est très majoritairement dû au secteur véhiculaire qui explique à lui seul $90 \pm 8\%$ du NH_4^+ total (cf. figure 7.a). La quantité d'ammonium apportée par cette source est sensiblement constante autour $0.6 \pm 0.4 \mu\text{g m}^{-3}$ tout au long de l'année (figure 7.b).

D'après le modèle, les épisodes de printemps (mars et avril) sont imputables à l'agriculture. En effet durant ces événements l'apport en NH_4^+ provenant de l'agriculture explique 80 ± 10 % de la totalité de l'ammonium. Ce secteur apporte jusqu'à $5 \mu\text{g m}^{-3}$ d'ammonium le 2 avril, soit plus de 8 fois l'apport moyen du véhiculaire.

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

Il est également important de signaler que la quantité totale de NH_4^+ est bien reproduite chaque jour d'observation. La différence entre l'observation et la somme des moyennes des prédictions est toujours inférieure à quelques nano gramme.

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

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

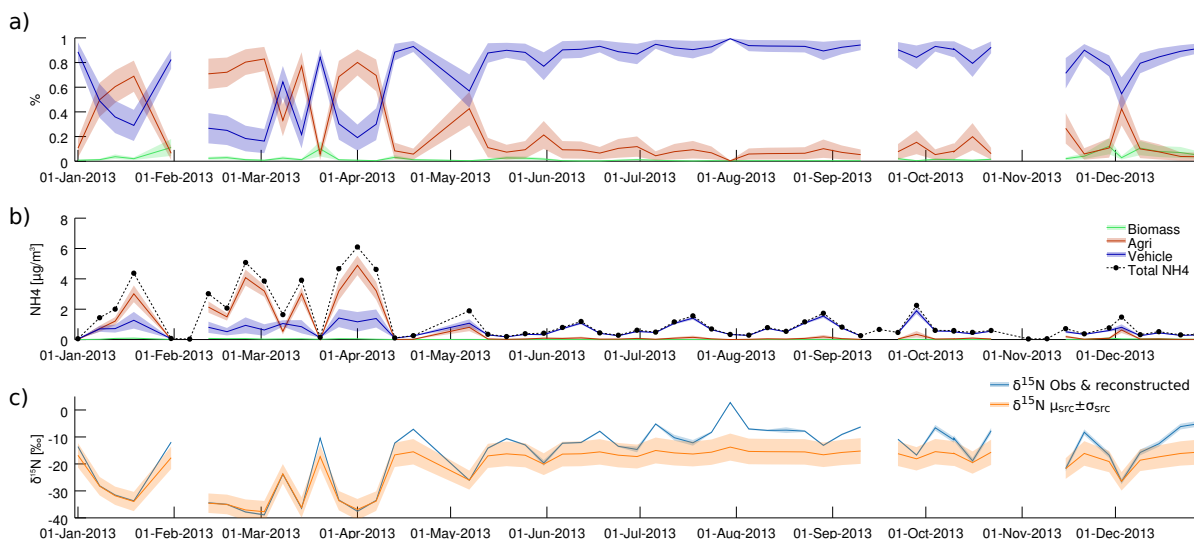


FIGURE 7 – Série temporelle du site de l'OPE. Sont représentés la moyenne de la densité de probabilité et l'écart-type (1σ) associé. **a)** Contribution relative de chaque source à l'observation. **b)** Contribution absolue de chaque source. Le trait noir pointillé est le NH_4^+ observé. **c)** $\delta^{15}\text{N}$ observé et reconstruit en bleu, $\delta^{15}\text{N}$ reconstruit à partir de la totalité des valeurs des sources en oranges.

4.2 Vue d'ensemble à grande échelle

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

4.2.1 Fond atmosphérique de l'ensemble des sites

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

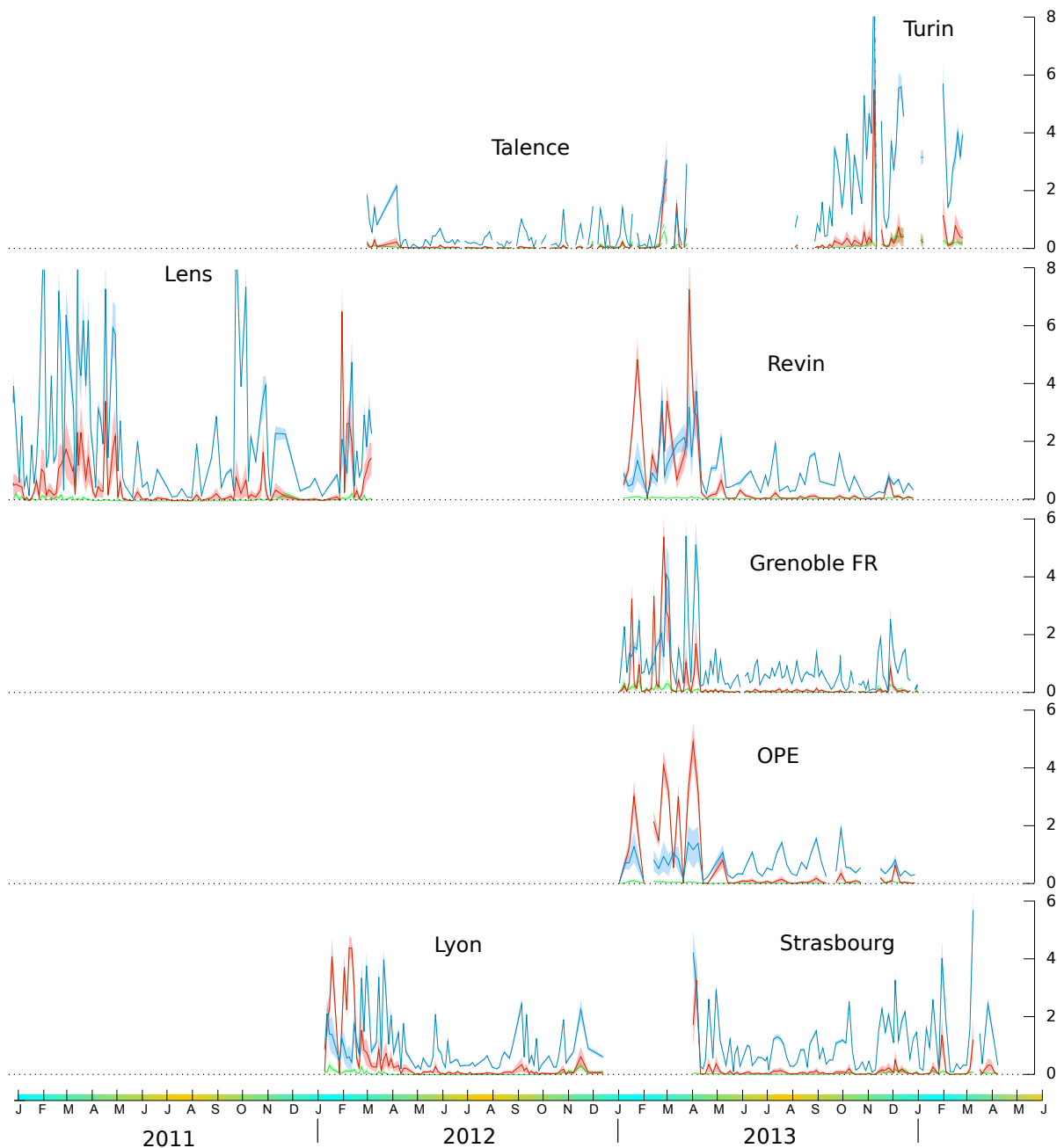


FIGURE 8 – Contribution du $\text{NH}_4^+_{bio}$, $\text{NH}_4^+_{agr}$ et $\text{NH}_4^+_{veh}$ au NH_4^+ total (resp. en vert, rouge et bleu) pour les différents sites d'étude entre 2011 et 2014. Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g m}^{-3}$.

4.2.2 Épisodes synchrones à l'échelle du territoire

Sur les sites étudiés, il apparaît également que les pics de pollution sont synchrones à l'échelle nationale : février 2012, février 2013 et mars 2013. La plupart des pics de pollution lors de ces événements sont attribués pour une grande part au secteur agricole. La contribution du $\text{NH}_4^+_{agr}$ au NH_4^+ total lors de ces épisodes est reportée sur la figure 10.

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

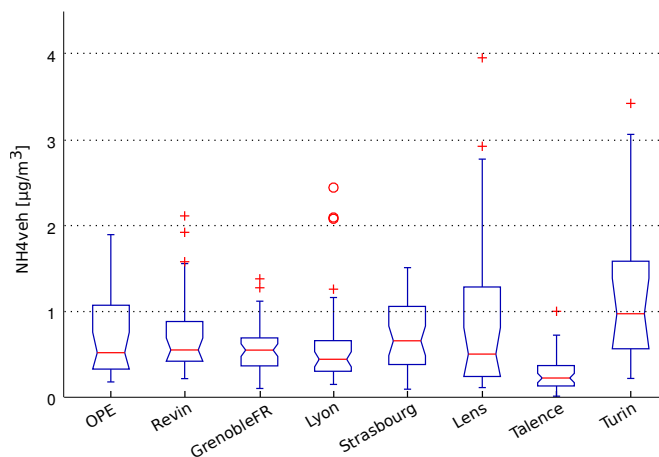


FIGURE 9 – Contribution moyenne de la source véhiculaire durant les jours de la période chaude.

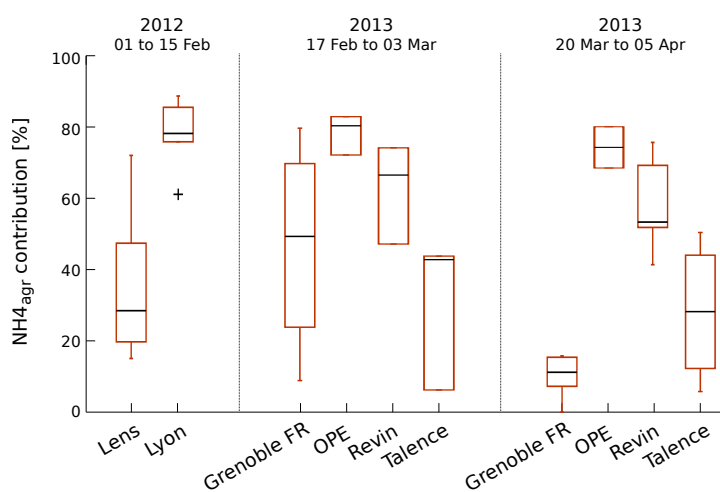


FIGURE 10 – Contribution relative moyenne de la source agricole pour les jours des trois pics de pollution printaniers observés.

4.2.3 Gradient NE/SO et photochimie

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

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

4.2.4 Une variation des contributions suivant les saisons

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

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



territoire.

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

L'influence de la combustion de biomasse est visible essentiellement en hiver et dans une moindre mesure en automne. Cependant son importance dans l'apport de NH_4^+ reste faible devant les autres sources (maximum en hiver à 9 % sur Grenoble et 10 % sur Talence).

4.2.5 Particularité de certains sites

Sites sous influence d'aérosol marin Sur les sites sous influences des vents océaniques (Lens, Talence et Turin) l'influence du véhiculaire apparaît importante et « chaotique ». Or, une source d'ammonium volontairement écartée de l'étude est celle issue de les aérosols marins (voir la section 2.4). Sa signature isotopique étant proche de celle du véhiculaire, l'hypothèse initiale du modèle Monte-Carlo présumant la présence des trois seules sources combustion de biomasse, agricole et véhiculaire se trouve certainement invalidée ou biaisée pour ces sites. Une partie du NH_4^+ dit véhiculaire pourrait en réalité être du NH_4^+ issue de l'océan. Une étude approfondie de ces sites serait nécessaire pour étayer cette hypothèse.

Turin Bien que ne recoupant pas un épisode de printemps, le cas de Turin est singulier. En effet, la concentration en NH_4^+ est élevée et attribuée au véhiculaire. De plus, en novembre, une partie du NH_4^+ semble provenir de l'agricole. Ces phénomènes atypiques par rapport aux sites français s'explique certainement par plusieurs phénomènes :

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

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

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

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

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

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

Une fois le NH_4^+ séparé en trois variables distinctes cette information peut être utilisée dans une approche de type Positive Matrix Factorization (PMF) pour mieux comprendre la dynamique des différents facteurs. Cela nous permettra également de mieux identifier certaines sources, comme la source agricole par exemple. L'avantage majeur de l'utilisation de la PMF sera aussi de faire le lien entre les sources du nitrate d'ammonium et les sources de PM.

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

5.1 Choix du site et des variables d'entrées

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

Les variables chimiques d'entrées utilisés sont donc les mêmes que celles de l'étude précédente de [Golly et al. \(2015\)](#) auxquelles s'ajoute le chlore et sont rappelées dans le tableau 3. Pour l'étude couplée chimie et isotopie seul diffère le NH_4^+ qui est séparé en trois espèces $\text{NH}_4^+_{bio}$, $\text{NH}_4^+_{agr}$ et $\text{NH}_4^+_{veh}$.

	Matière carbonnée	Métaux	Ions	Composés organiques
PMF	OC, EC	As, Pb, Ti, V	MSA, NO_3 , SO_4 , Oxalate, K, Na, Cl, Ca, Mg, NH_4^+	Levoglucosan, \sum polyols, HAP
PMF + MC	OC, EC	As, Pb, Ti, V	MSA, NO_3 , SO_4 , Oxalate, K, Na, Cl, Ca, Mg, $\text{NH}_4^+_{bio}$, $\text{NH}_4^+_{agr}$, $\text{NH}_4^+_{veh}$	Levoglucosan, \sum polyols, HAP
Incertitudes	Élargie (10 %, 15 %)	Méthode proposée par Gianini et al. (2013) , sauf pour les trois $\text{NH}_4^+_{src}$ où $\sigma_{src}/4$ est utilisé.		

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

5.2 Résultats

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

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

- Le facteur fioul lourd n'est pas retrouvé : l'importance du vanadium (V) étant plus faible sur l'année 2013 que 2012 et 2014 il ne suffit pas à être isolé comme source.
- Les facteurs « poussières crustales » (Ca et Mg) et « biogénique primaire » (polyols) fusionnent en un seul facteur.
- Le facteur « sulfate rich » (SO_4) est réparti dans les facteurs « secondaire organique », « nitrat rich » mais surtout dans le facteur « industrie/trafic ».
- L'ajout du chlore permet cependant une séparation entre le « sels de mer » et le « sels de mer vieilli » où le chlore est absent.

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

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

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

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

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

Industrie/trafic est identifié par la présence d'espèces métalliques comme Pb et As principalement d'origine anthropique comme les émissions industrielles ou du trafic routier. Une part importante du SO_4 , de NH_4^+ et de l'EC s'y retrouvent également.

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

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

« **Nitrate-rich** » est principalement représenté par la présence d'ions à savoir l'ion NO_3^- avec la présence de l'ion NH_4^+ indiquant la présence du nitrate sous la forme de nitrate d'ammonium.

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

5.2.2 Apport de l'isotopie dans la PMF

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

En substituant le NH_4^+ par ses trois contributions $\text{NH}_4^+_{src}$ dans la PMF, il n'y a pas de changement significatif pour les facteurs ne présentant pas déjà du NH_4^+ . Ces facteurs indépendant du NH_4^+ sont les facteurs Secondaire organique, Sels de mer, Sels de mer vieilli, Biogénique marin et Poussières/Biogénique primaire. Les variations de contribution aux $\text{PM}_{2.5}$ observées entre la PMF et la PMF couplée pour les Sels de mer ne sont pas dues à l'ajout de l'ammonium mais à une incertitude propre à ces facteurs. En effet ces variations se retrouvent également entre deux solutions de PMF non couplées.

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

La source Industrie/trafic se voit attribuer 45 % de l'ammonium dit véhiculaire. De plus aucune des deux autres sources d'ammonium n'est présente dans ce facteur, ce qui tend à affirmer davantage l'étiquette « trafic » de ce facteur. Une autre observation importante concerne l'activité de cette source au long de l'année : l'industrie et le trafic sont connus pour avoir une activité constante, ou du moins non saisonnière. Or en n'utilisant pas les données isotopiques deux pics étaient observés fin février et fin mars. L'utilisation de l'isotopie diminue l'importance de ces pics, qui étaient vraisemblablement une erreur d'attribution entre du NH_4^+ entre le $\text{NH}_4^+_{veh}$ et le $\text{NH}_4^+_{agr}$. Une part non négligeable de l'ammonium dit véhiculaire est également retrouvée dans le facteur Secondaire organique (>20 %). Il serait intéressant d'investiguer plus en avant cet ammonium afin de savoir s'il s'agit véritablement d'ammonium véhiculaire. Sinon, nous émètons l'hypothèse que les aérosols organiques secondaire peuvent être une source d'ammonium en tant que telle (activité biogénique?) ou simplement un support de fixation de l'ammonium sous forme de sulfate d'ammonium.

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

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

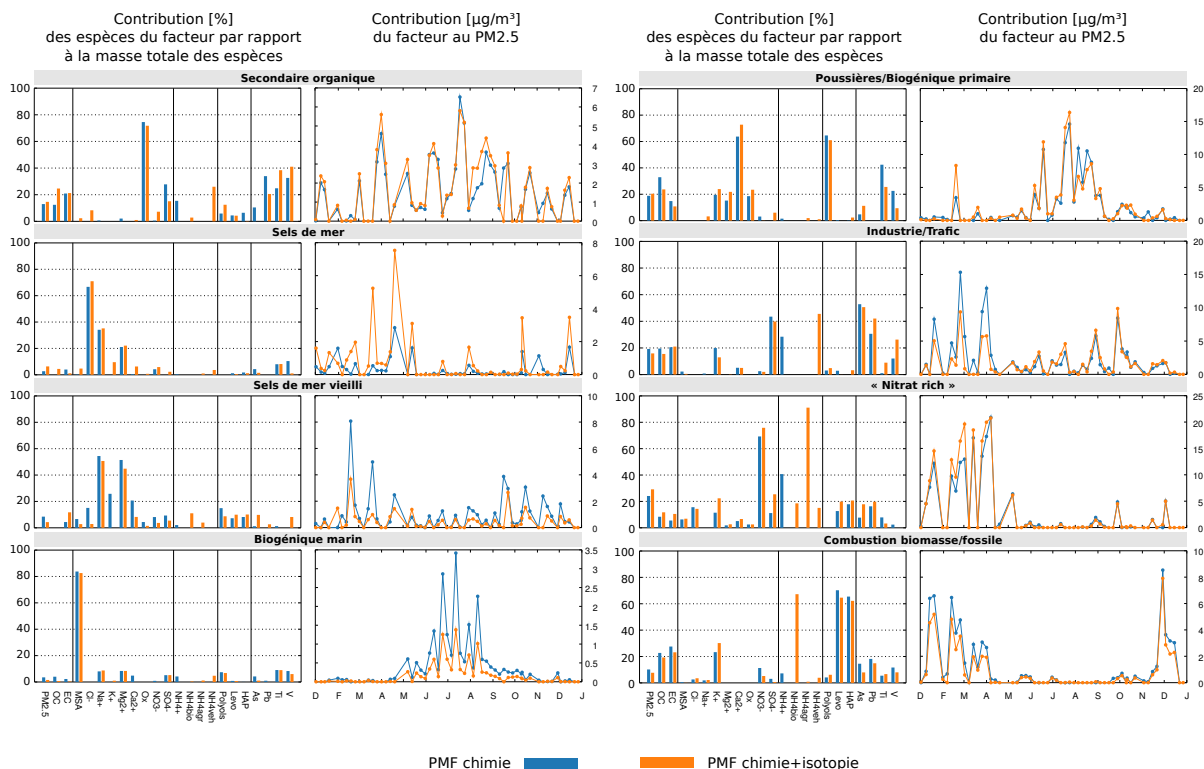


FIGURE 11 – Profils PMF pour une solution à 8 facteurs. Les histogrammes représentent la contribution de l'espèce dans chaque facteurs par rapport à la masse de l'espèce totale et les courbes la contribution temporelle du facteur aux $PM_{2.5}$ [$\mu\text{g m}^{-3}$].

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

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

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

5.3 Provenance géographique des facteurs

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

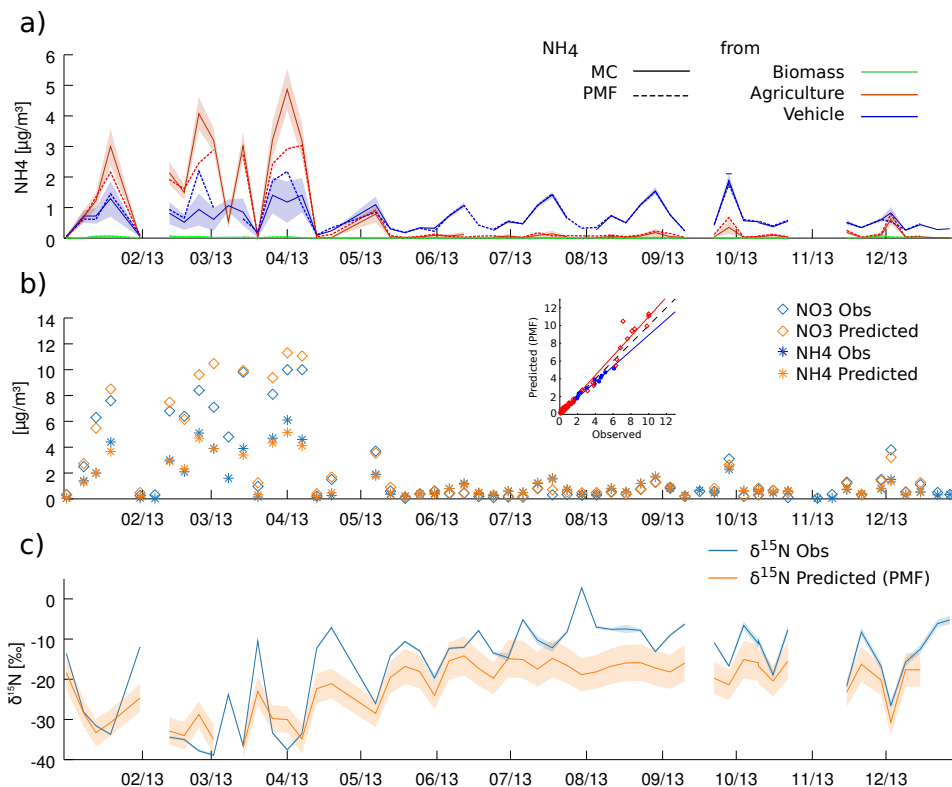


FIGURE 12 – Reconstruction des variables **a)** $\text{NH}_4^+_{src}$, **b)** NO_3^- et $\text{NH}_4^+_{tot}$ et **c)** $\delta^{15}\text{N}$ par modèle inverse d'après les données de sorties de PMF. **b)** Le NO_3^- prédit est celui reconstruit par la PMF et le NH_4^+ est la somme des trois $\text{NH}_4^+_{src}$ donnés par la PMF. **c)** L'observation le trait plein est la mesure et les barres d'erreur l'erreur associée et pour la modélisation PMF le trait plein est la moyenne pour 2000 valeurs de sources et les barres d'erreurs l'écart type associé.

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

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

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

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

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

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

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

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

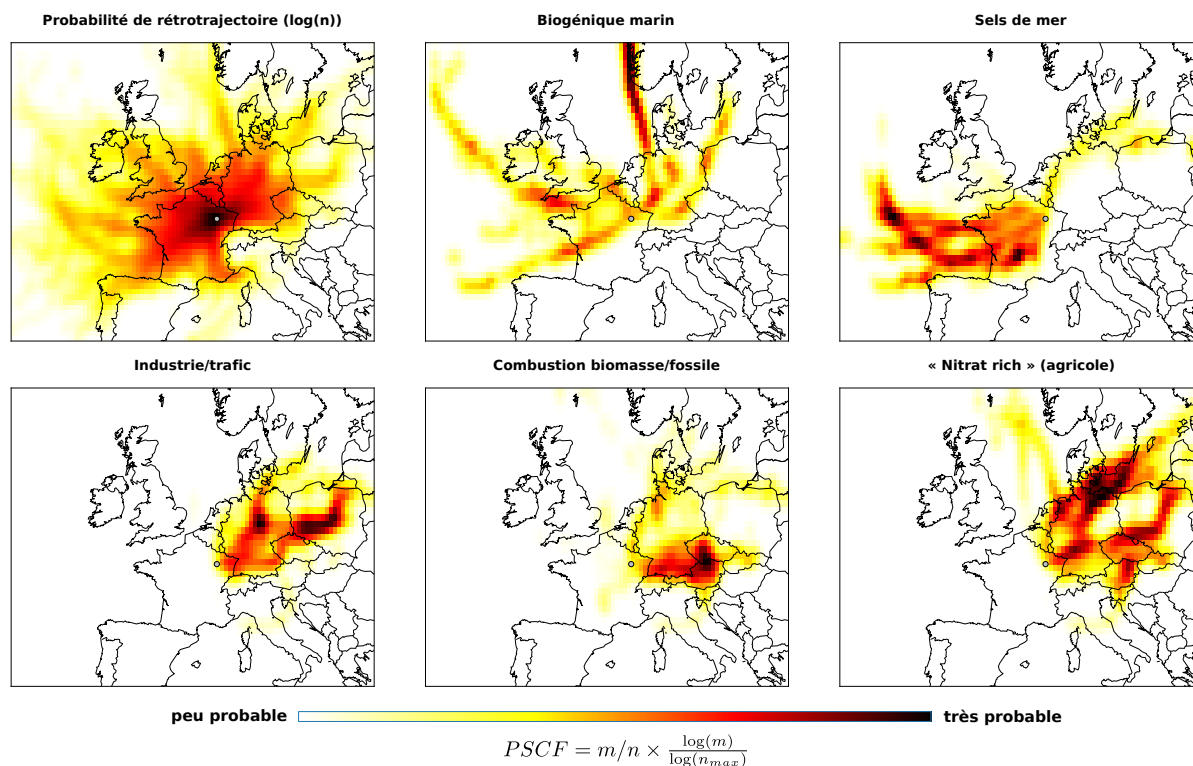


FIGURE 13 – Provenance géographique des masses d’air présentant une concentration supérieure au 75^e centile des concentrations de chaque facteur pour 5 des 8 facteurs identifiés de la PMF couplée. Le point représente la station de mesure de l’OPE.

6 Conclusion et perspective de travail

Le développement de la méthodologie de séparation des sources de NH_4^+ utilisant l’isotopie est achevée avec succès. Cette méthodologie a été appliquée à l’ensemble des séries de mesures du programme INACS.

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

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

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

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

Les avancées suivantes ont donc été réalisées :

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

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

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



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

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

A Contribution saisonnière moyenne

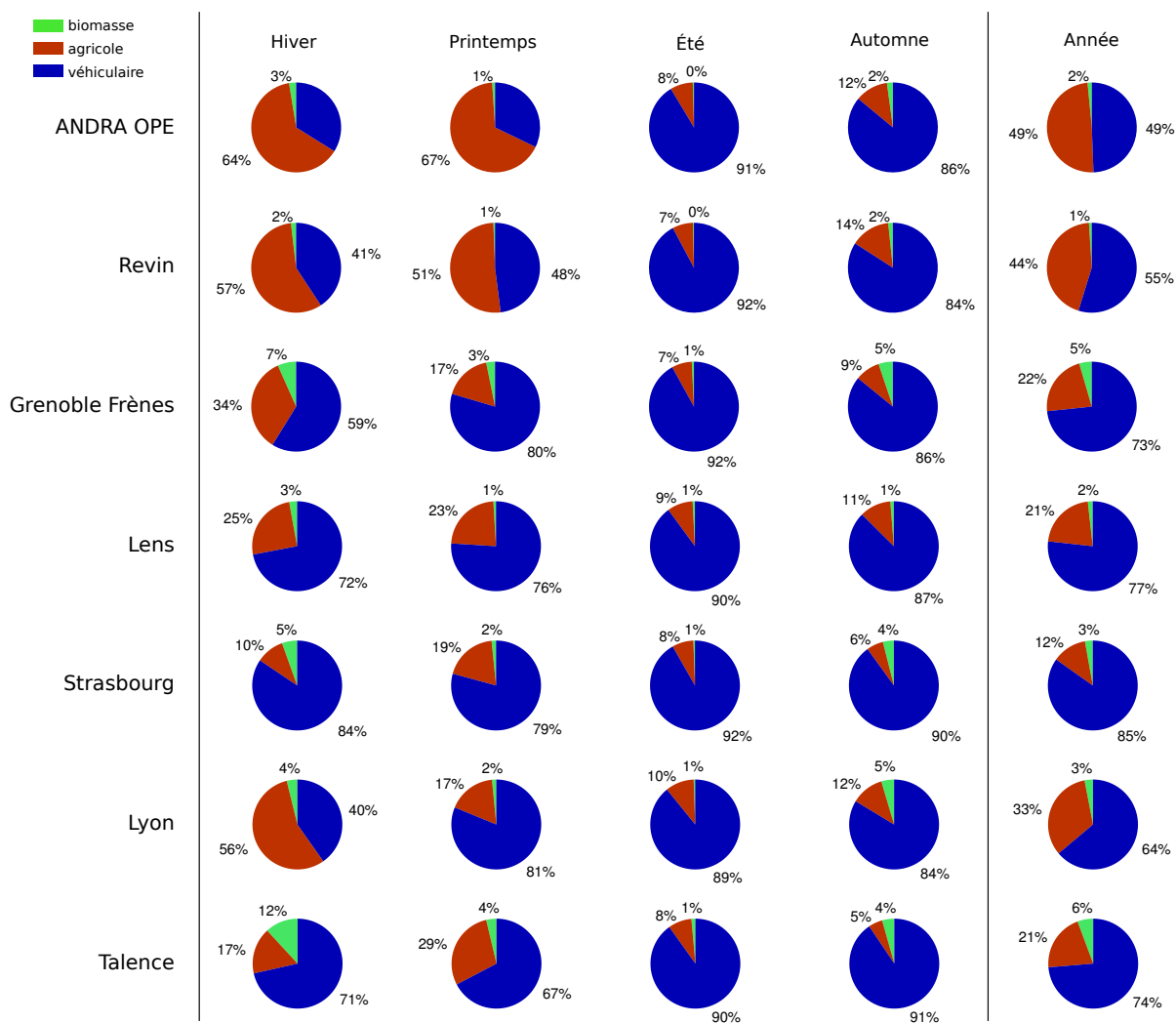


FIGURE A.1 – Répartition du NH_4^+ des facteurs biomasse, agricole et véhiculaire par saison et par site. Ne sont représentées que les moyennes des facteurs.



B Statistiques PMF

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

TABLE B.1 – Bootstrap PMF chimie

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

TABLE B.2 – Bootstrap PMF chimie+isotopie



Références

- Altieri, K. E., M. G. Hastings, A. J. Peters, S. Oleynik, and D. M. Sigman (2014). Isotopic evidence for a marine ammonium source in rainwater at bermuda. *Global Biogeochemical Cycles* 28(10), 1066–1080.
- David Felix, J., E. M. Elliott, T. J. Gish, L. L. McConnell, and S. L. Shaw (2013). Characterizing the isotopic composition of atmospheric ammonia emission sources using passive samplers and a combined oxidation-bacterial denitrifier approach. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 27(20), 2239–2246.
- Gianini, M., C. Piot, H. Herich, J.-L. Besombes, J.-L. Jaffrezo, and C. Hueglin (2013). Source apportionment of PM10, organic carbon and elemental carbon at Swiss sites : An intercomparison of different approaches. *Science of The Total Environment* 454–455, 99 – 108.
- Golly, B. (2014, October). *Study of sources and atmospheric dynamics of particulate organic pollutants in Alpine valleys : contribution of new organic tracers for receptor modelling applications*. Theses, Université Grenoble Alpes.
- Golly, B., J.-L. Besombes, and J.-L. Jaffrezo (2015). Caractérisation chimique des PM₁₀ et PM_{2.5} sur le site rural de l'OPE : comparaison des résultats des séries annuelles 2012, 2013 et 2014.
- Jones, A., J. M. Haywood, and O. Boucher (2007). Aerosol forcing, climate response and climate sensitivity in the hadley centre climate model. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984–2012)* 112(D20).
- Li, L., B. S. Lollar, H. Li, U. G. Wortmann, and G. Lacrampe-Couloume (2012). Ammonium stability and nitrogen isotope fractionations for NH₄⁺–NH₃(aq)–NH₃(gas) systems at 20–70 °C and pH of 2–13 : Applications to habitability and nitrogen cycling in low-temperature hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 84, 280 – 296.
- Piot, C. P. (2011, September). *Atmospheric aerosols in the Rhône-Alpes region : chemical characterization and sources influences*. Theses, Université de Grenoble.
- Urey, H. C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.*, 562–581.



Annexe II Résumé des sites d'études utilisés

Table Annexe II-1 – Sites utilisés pour les études multi-sites de cette thèse. Les détails sont donnés dans les articles respectifs (coordonés, période d'échantillonnage, etc.)

Abbréviation : NA : Atmo Nouvelle-Aquitaine; AuRA : Atmo Auvergne Rhône-Alpes; SUD : Atmo SUD; GE : Atmo Grand Est; HdF : Atmo Hauts-de-France; Occitanie : Atmo Occitanie; Normandie : Atmo Normandie

Site	Fraction	Operator	Sources of OC	Polyols and glucose sources	Fine scale disparities (chemistry and OP) BORLAZA et al. 2020; BORLAZA et al. in prep.(b)	OP seasonality and predictors	Synthesis of France PM mass sources	Synthesis of France PM OP sources	Use of nitrogen isotope	#	Typology
			GOLLY et al. 2019	SAMAKÉ et al. 2019b		CALAS et al. 2019	WEBER et al. 2019a	WEBER et al. in prep.(b)	WEBER et al. in prep.(a)		
Revin	PM ₁₀	GE		x			x			168	Rural
Talence	PM ₁₀	NA		x		x	x	x	x	154	Urban
Lyon	PM ₁₀	AuRA		x			x		x	115	Urban
Poitiers	PM ₁₀	NA		x			x			110	Urban
Nice	PM ₁₀	SUD		x		x	x	x		184	Urban
Marseille	PM ₁₀	SUD		x			x	x		102	Urban
Aix-en-provence	PM ₁₀	SUD		x			x	x		56	Urban
Nogent	PM ₁₀	HdF		x			x	x		155	Urban
Rouen	PM ₁₀	Normandie		x			x		x	162	Urban
Lens	PM ₁₀	HdF		x			x		x	167	Urban
Grenoble Frenes	PM ₁₀	AuRA		x	x		x		x	240	Urban
Grenoble CB	PM ₁₀	AuRA		x	x			x		72	Urban
VIF	PM ₁₀	AuRA		x	x			x		72	Urban
Chamonix	PM ₁₀	AuRA		x		x	x	x		115	Urban
Marnaz	PM ₁₀	AuRA		x		x		x		203	Urban
Passy	PM ₁₀	AuRA		x		x		x		344	Urban
Port de bouc	PM ₁₀	SUD		x		x	x	x		185	Urban
Roubaix	PM ₁₀	HdF		x			x	x		157	Trafic
Strasbourg	PM ₁₀	GE		x			x	x	x	78	Trafic
OPE-ANDRA	PM ₁₀	OPE		x						266	Rural
OPE-ANDRA	PM _{2.5}	OPE	x	x					x	310	Rural
Peyrusse Vieille	PM _{2.5}	Occitanie	x	x						59	Rural
Revin	PM _{2.5}	GE	x	x						162	Rural
Dieulefit	PM _{2.5}	AuRA	x	x						56	Rural
Verneuil	PM _{2.5}	LIG'AIR	x	x						60	Rural
Lanslebourg	PM ₁₀	AuRA		x						82	Urban
Gap	PM ₁₀	SUD		x						125	Urban
Gardanne	PM ₁₀	SUD		x						88	Urban
Meyreuil	PM ₁₀	SUD		x						91	Urban
Mallet	PM ₁₀	SUD		x						96	Urban



Annexe III Fine scale source-apportionment with organic tracers

Note

Au 20 août 2020, ce papier a été envoyé mais non encore revu par les différents co-auteurs.
De même, le choix du journal n'est pas encore définitif.



1 **Fine-scale source apportionment of PM₁₀ with new organic tracers in** 2 **three urban sites in a metropolitan area in France**

3 Lucille Joanna S. Borlaza¹, Samuël Weber¹, Gaëlle Uzu^{1*}, Véronique Jacob¹, Trishalee Cañete¹, Olivier
4 Favez², Steve Micallef³, Cécile Trébuchon³, Rémy Slama⁴, and Jean-Luc Jaffrezo¹

5 ¹University Grenoble Alpes, CNRS, IRD, INP-G, IGE (UMR 5001), 38000 Grenoble, France

6 ²INERIS, Parc Technologique Alata, BP 2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France

7 ³AtmoAuvergne-Rhône Alpes, 38400 Grenoble, France

8 ⁴IAB, Team of Environmental Epidemiology applied to Reproduction and Respiratory Health, University of Grenoble Alpes,
9 38000 Grenoble, France

10 *Correspondence to: Gaëlle Uzu (gaelle.uzu@ird.fr)

11 **Abstract.** A fine-scale source apportionment of PM₁₀ was conducted in three different urban sites (background, hyper-
12 center, and peri-urban) within 15 km of the city in Grenoble, France using Positive Matrix Factorization (PMF 5.0) on
13 measured chemical species from collected filters (24-hr) from February 2017 to March 2018. Several new organic tracers (3-
14 MBTCA, pinic acid, phthalic acid, MSA, and cellulose) were additionally used in order to identify sources that are
15 commonly unresolved. An 11-factor solution was obtained in all sites including commonly identified sources from primary
16 traffic, nitrate-rich, sulfate-rich, industrial, biomass burning, aged sea salt, sea/road salt, and mineral dust, and the newly
17 found sources from primary biogenic, secondary biogenic oxidation, and MSA-rich. Generally, the chemical species
18 exhibiting similar temporal trends and strong correlations showed uniformly distributed emission sources in the Grenoble
19 basin. The PMF model was able to obtain and differentiate chemical profiles of specific sources even at high proximity of
20 receptor locations confirming its applicability in a fine-scale resolution. In order to test the similarities between the PMF-
21 resolved sources, the Pearson distance and standardized identity distance (PD-SID) of the factors in each site were
22 compared. The PD-SID metric determined homogeneous sources (biomass burning, primary traffic, nitrate-rich, sulfate-rich,
23 primary biogenic, MSA-rich, aged sea salt, and secondary biogenic oxidation) and heterogeneous sources (industrial, mineral
24 dust, and sea/road salt) across different urban sites, thereby allowing to better discriminate localized characteristics of
25 specific sources. Overall, the addition of the new tracers allowed the identification of substantial sources (especially in the
26 SOA fraction) that would not have been identified or possibly mixed with other factors, resulting in an enhanced resolution
27 and sound source profile of urban air quality at a city scale.

28



29 **1 Introduction**

30 Atmospheric aerosols, or particulate matter (PM), are complex mixtures of particles from direct and indirect emissions (e.g.,
31 gas-to-particle conversion processes) that are from natural and anthropogenic sources in the atmosphere (Wilson and
32 Spengler, 1996). The growing interest in ambient aerosol studies is driven by their impacts on health, air quality, and global
33 climate (Colette et al., 2008; Horne and Dabdub, 2017; McNeill, 2017; Shiraiwa et al., 2017). Numerous epidemiological
34 studies have established consistent associations between PM and various health diseases, especially cardiorespiratory
35 illnesses (Brunekreef, 2005; Franchini and Mannucci, 2009; Langrish et al., 2012; Ostro et al., 2011; Willers et al., 2013).
36 Hence, current efforts are focused on determining emission sources in order to properly instigate the reduction of ambient
37 PM mass concentrations to regulation limits. However, determining the contribution of emission sources is often a
38 challenging task.

39 The applicability of receptor models to extract information by variable reduction techniques, especially in large datasets,
40 demonstrated its ability in different branches of scientific research. The Positive Matrix Factorization (PMF) model is one
41 approach used in many studies to determine the contribution of emission sources in PM, based on the characterization of
42 chemical tracers in a series of PM samples (Belis et al., 2014, 2020; Hopke, 2016; Pindado and Perez, 2011; Saeaw and
43 Thepanondh, 2015; Weber et al., 2019). The option of refining source profiles by adding constraints have further improved
44 the accuracy of identifying sources (Marmur et al., 2007; Weber et al., 2019; Zhu et al., 2018), especially when specific
45 chemical species and unique tracers are included (Bullock et al., 2008).

46 The wide and complex range of chemical components in PM is largely due to the organic fraction (Seinfeld and Pankow,
47 2003) which typically ranges from 10% to 90% of its total mass, consisting of complex mixtures especially in urban
48 environments (Schauer and Cass, 2000; Zheng et al., 2004). In fact, around 80% of organic matter (OM) generally remains
49 unidentified at the molecular level (Chevrier, 2016; Golly et al., 2019) resulting in misclassification or several un-
50 apportioned sources of PM₁₀. Additionally, the difference in formation pathways of PM components may limit the
51 identification of sources of PM, especially the secondary organic carbon (SOC) fraction, without the use of relevant organic
52 tracers (Wang et al., 2017a). While some organic tracers have already been integrated in previous studies using PMF model
53 (Belis et al., 2019; Golly et al., 2019; Hu et al., 2010; Srivastava et al., 2018b; Weber et al., 2019), some key tracers have not
54 been explored yet, especially for commonly unresolved sources, such as biogenic aerosols and products of secondary
55 processes in the atmosphere, even if some recent studies took anthropogenic secondary organic aerosols (SOA) into account
56 (Srivastava et al., 2018b). Furthermore, the usefulness of these organic tracers requires further methodological exploration of
57 the PMF capabilities, both in terms of proper source tracers, and also in relation to the small scale variability of their
58 concentrations. Indeed, although the PMF model showed good strengths in both rural and urban environments (Pindado and
59 Perez, 2011; Schauer and Cass, 2000), it has never been used in cities at a fine-scale resolution allowing to test its ability to
60 assess the local variabilities in an urban area. This is, however, a research area in expansion (Dai et al., 2020b, 2020a;
61 Pandolfi et al., 2020).



62 The city of Grenoble (France), with a complex topography and marked seasonal cycles of particulate pollution, offers
63 interesting opportunities to explore the capability of PMF to resolve both the small spatial and large temporal scales of
64 variabilities of the contribution of PM sources with the possibility of using additional tracers. Specific meteorological
65 conditions, topography, and local sources impact the local PM chemistry in the atmosphere thereby requiring additional
66 sources to properly scrutinize these local variations in urban environments. Further, previous works were already conducted
67 in the area using extended PMF (Srivastava et al., 2018b; Weber et al., 2018), providing good benchmarks.
68 In this paper, we present results of a study conducted over one year at three sites within 15 km of each other, in the Grenoble
69 metropolitan area. The sources of PM₁₀ were apportioned using measured common chemical components including organic
70 and elemental carbon, ions, specific tracers in the carbonaceous matter (anhydride monosaccharides, polyols, MSA), and
71 metals. Additionally, organic species including free cellulose, and several organic acids were also measured to improve the
72 input dataset in the PMF model and to tackle known sources not commonly identified in PMF studies. Further, this work also
73 focuses on the spatial and seasonal variabilities in the source contributions for different urban typologies inside the
74 metropolitan area, in order to test the capability of the PMF approach to handle this diversity of situations. This could be a
75 key tool to policy makers in providing vital information for designing effective particulate matter control strategies at a city
76 scale, including the setup of low emission zones.

77 **2 Methodology**

78 **2.1 PM₁₀ sample collection**

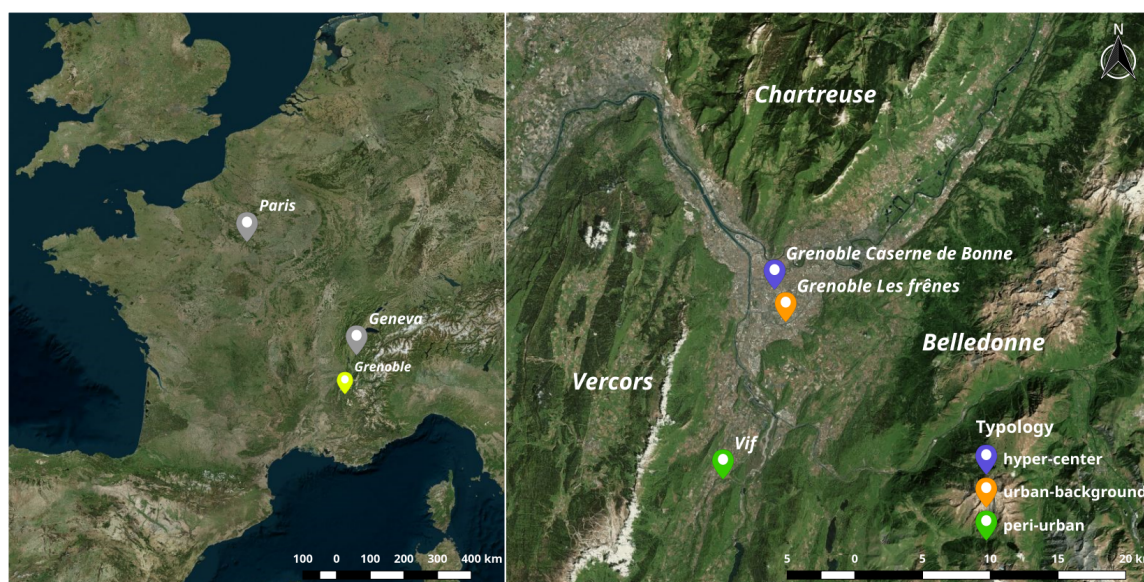
79 The city of Grenoble, regarded as the capital of the French Alps, is located in an alpine environment (Figure 1) but the city
80 itself presents a low altitude range between 204-600 masl and its metropolitan area has a population of about 440,000
81 inhabitants. Several mountain ranges surround the city including Chartreuse (north), Vercors (south and west), and
82 Belledonne (east), thereby heavily affecting the local meteorology. The surrounding mountains restrict the movement of air
83 resulting to the development of atmospheric temperature inversions, hence an entrapment of pollutants in the valley
84 particularly in winter. During this study, a sampling campaign for PM₁₀ was conducted in the Grenoble area at three sites
85 selected to represent various urban typologies, including: Les Frênes (LF, urban background site), Caserne de Bonne (CB,
86 urban hyper-center), and Vif (peri-urban area). These sites are all within a 15-km range from the city center. LF is an urban
87 background reference site for the Air Quality agency, nearby a park at the outer fringe of the city. Vif is a peri-urban site,
88 with suburban housings close to rural areas. However, this site could potentially receive industrial emissions because of a
89 nearby chemical industrial area (<6 km) in the air flux within this North – South valley. Biogenic emissions also could be
90 expected as this site is in-between the foot of Vercors and Belledone national parks. Lastly, while in a pedestrian area, the
91 site of CB is in the hyper-center of Grenoble and exposed to traffic emissions from the nearby boulevards.

92 The daily (24-h) PM₁₀ sampling collection was conducted from February 28, 2017 to March 10, 2018 (starting at 00:00 local
93 time) with an average 3-day sampling interval. A total of 125, 127 and 127 samples were collected during this year-long



94 campaign at the Air Quality Network stations of LF, CB, and Vif, respectively. The PM₁₀ collection was performed using
95 high volume samplers (Digital DA80, 30 m³ h⁻¹) onto 150 mm-diameter quartz fibre filters (Tissu-quartz PALL QAT-UP
96 2500 diameter 150 mm). Filters were preheated at 500 °C for 12 hours before use to avoid organic contamination. At least 20
97 blank filters were collected from each site to determine detection limits (DL) and to secure the absence of contamination
98 during sample transport, setup, and recovery. Within one week of collection, all filter samples were wrapped in aluminium
99 foil, sealed in zipper plastic bags, and stored at <4 °C until further chemical analysis. All handling procedures of filters were
100 strictly under quality control to avoid any possible contamination. Additional information came from the same stations,
101 including the PM₁₀ mass measured with a tapered element oscillating microbalance and filter dynamics measurement system
102 (TEOM-FDMS).

103



104

105 **Figure 1: Grenoble, the city where the sampling was made, placed on a European Map (left), and PM monitoring sites (right): Les**
106 **Frênes or LF (background), Caserne de Bonne or CB (hyper-center), and Vif (peri-urban). Image credit: Bing™ Aerial.**

107

108 2.2 Classical set of chemical analyses

109 After collection, samples were subjected to various chemical analyses in order to perform the quantification of the major
110 constituents by mass and specific chemical tracers of sources needed for PMF studies.

111 The carbonaceous components (organic carbon (OC) and elemental carbon (EC)) were analysed using a thermo-optical
112 method on a Sunset Lab analyser (Aymoz et al., 2007; Birch and Cary, 1996), using the EUSAAR2 temperature program
113 (Cavalli et al., 2010). Total organic matter (OM) in daily ambient aerosols were estimated by multiplying the OC mass by a

7
8



114 fixed factor, $OM=1.8 \times OC$ (Favez et al., 2010; Putaud et al., 2010). This factor is in agreement with a determination
115 performed during the FORMES program in the Grenoble area with AMS measurements (Favez et al., 2010).
116 All aqueous analyses were conducted on the same fraction of the filter, using one 11.34 cm² punch per sample. A solid/liquid
117 extraction was performed in a 10 ml of ultra-pure water under vortex agitation for 20 minutes. The extract was then filtered
118 with a 0.25 μm porosity Acrodisc (Milipore Millex-EIMF) filter. The major ionic components are measured by ion
119 chromatography (IC) following a standard protocol described in Jaffrezo et al. (1998) and Waked et al. (2014), using an
120 ICS3000 dual channel chromatograph (Thermo-Fisher) with AS11HC column for the anions and CS12 for the cations. This
121 technique allowed the quantification of the ions sodium (Na⁺), ammonium (NH₄⁺), potassium (K⁺), magnesium (Mg²⁺),
122 calcium (Ca²⁺), chloride (Cl⁻), nitrate (NO₃⁻), sulfate (SO₄²⁻), and methane sulfonic acid (MSA).
123 The analyses of anhydro-sugars and primary saccharides were achieved using a High Performance Liquid Chromatography
124 with Pulsed Amperometric Detection (HPLC-PAD). This is performed with a Thermo-Fisher ICS 5000⁺ HPLC equipped
125 with 4 mm diameter Metrosep Carb 2×150 mm column and 50 mm pre-column. The analytical run is isocratic with 15% of
126 an eluent of sodium hydroxide (200 mM) and sodium acetate (4 mM) and 85% water, at 1 ml min⁻¹. This method allowed the
127 quantification of anhydrous saccharides (levoglucosan and mannosan), polyols (arabitol and mannitol), and glucose (Samake
128 et al., 2018; Waked et al., 2014).
129 Trace elements were analysed after mineralization of a 38 mm diameter punch of each filter, using 5 ml of HNO₃ (70%) and
130 1.25 ml of H₂O₂ during 30 minutes at 180 °C in a microwave oven (microwave MARS 6, CEM). The analysis of 18 trace
131 elements (Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Ti, V, and Zn) was performed on this extract using
132 inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS) (ELAN 6100 DRC II PerkinElmer or NEXION PerkinElmer) in a
133 way similar to that described by Alleman et al. (2010).

134 **2.3 Additional set of analysis of organic tracers**

135 **2.3.1 Organic acids analysis**

136 The analysis of a large array of organic acids (including pinic and phthalic acids, and 3-MBTCA) was conducted on the
137 same water extracts used for IC and HPLC-PAD analyses. In brief, it was performed with an HPLC-MS system (GP40
138 Dionex with a LCQ-FLEET Thermo-Fisher ion trap), with the electrospray ionization in the negative mode. The separation
139 column is a Synergi 4 μm Fusion – RP 80A (250×3 mm ID, 4 μm particle size, from Phenomenex). An elution gradient was
140 optimized for the separation of the compounds, with a binary solvent gradient consisting of 0.1% formic acid in acetonitrile
141 (solvent A) and 0.1% aqueous formic acid (solvent B) in various proportions during the 40-minute analytical run. Column
142 temperature was maintained to 30 °C. Eluent flow rate was 0.5 ml min⁻¹, and injection volume was 250 μl. Calibrations were
143 performed for each analytical batch with solutions of authentic standards. All standards and samples were spiked with
144 internal standards (phthalic-3,4,5,6-d⁴ acid and succinic-2,2,3,3-d⁴ acid). The calculation of the final atmospheric



145 concentrations was corrected with the concentrations of internal standards and of the procedural blanks, taking also into
146 account the extraction efficiency varying between 76-116% according to the acid.

147 2.3.2 Cellulose analysis

148 The concentration of atmospheric cellulose was quantified using improvements of the procedure proposed by Kunit and
149 Puxbaum (1996). The principle is to extract the cellulose from the filter in an aqueous solution, then to process this extract in
150 several solutions of enzymes in order to break-down the cellulose into glucose units, and finally to quantify the glucose
151 concentrations using an HPLC-PAD technique. In brief, a 21 mm diameter punch of each quartz filter sample is extracted for
152 40 minutes using an ultrasound bath in 3 ml of an aqueous solution with thymol buffer (pH 4.8). Then two enzymes
153 solutions (cellulase (Sigma Aldrich, C2730) with 20 μl of an aqueous solution at 70 units g^{-1}) and glucosidase (Sigma
154 Aldrich, 49291), with 60 μl of an aqueous solution at 5 units g^{-1}) are added into the solution. The solution is then incubated at
155 50 °C for 24 hours for the hydrolysis to occur. The hydrolysis is stopped by placing the solution in an oven at 100 °C for 45
156 minutes. The solution is then centrifuged (7000 rpm) for 15 minutes, and carefully extracted out using a syringe before being
157 analysed with an HPLC-PAD instrument. The procedural blanks are greatly improved when the enzymes stock solution are
158 filtered to lower their glucose content. This is performed with a series of cleaning steps (n=10) by tangential ultrafiltration in
159 a Vivaspin 15R tube at 7000 rpm in Milli-Q water.

160 The HPLC-PAD (Dionex DX500) is equipped with a Methrom column (250 mm long, 4 mm diameter), with an isocratic run
161 of 40 minutes with the eluents A (50%, 18mM NaOH), B (25%, 100 mM NaOH + 150mM NaAc), and C (25%, 220 mM
162 NaOH). Column temperature is maintained at 30 °C. Eluent flow rate is 1 ml min^{-1} , and injection volume is 250 μl . Each
163 analytical batch also includes standard glucose solutions as well as standard cellulose solutions (using 20 μm beads, Sigma
164 Aldrich, S3504) that have been processed like the real samples in order to determine the specific efficiency of the cellulose-
165 to-glucose enzymatic conversion for each batch. The final calculation of the atmospheric concentration of the free cellulose
166 takes this conversion efficiency into account. It varied according to the batch, generally ranging from 65–80%. The
167 calculation of the cellulose concentration also takes into account the initial concentrations of atmospheric glucose of each
168 sample, determined in parallel with the HPLC-PAD analysis of sugars and polyols as described above. Finally, field and
169 procedural blanks are also taken into account.

170 2.4 Source apportionment

171 2.4.1 Input species of PMF

172 Source apportionment of PM_{10} was conducted using the United States Environmental Protection Agency (US-EPA) software
173 PMF 5.0 (Norris et al., 2014), aiming at the identification and quantification of the major sources of PM_{10} for the three urban
174 sites in the Grenoble basin. PMF is based on the factor analysis technique (Paatero and Tapper, 1994). Briefly, PMF is based
175 on a weighted least-squares fit algorithm allowing the resolution of Eq. S1 (cf the supplementary information (SI)). In our



176 study, 35 chemical species were used as input variables, namely OC*, EC, ions (Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ and
 177 Cl⁻), trace metals (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Ti, V and Zn) and organic markers (MSA,
 178 levoglucosan, mannosan, polyols (sum of arabitol and mannitol), pinic acid, 3-MBTCA, phthalic acid, and cellulose), as
 179 summarized in Table S1 in SI. We assumed that arabitol and mannitol originated from the same source, and hence combined
 180 them into one component labelled as “polyols” (Samaké et al., 2019). In order to avoid double counting of carbon mass, OC*
 181 was calculated using Eq. S2. The uncertainties of the input variables were calculated using Eq. S3 (Gianini et al., 2012).
 182 Finally, the species displaying a signal-to-noise ratio (S/N) lower than 0.2 were discarded and those with S/N between 0.2
 183 and 2 were classified as “weak” (3-fold uncertainties).

184 2.4.2 Set of constraints

185 Since mixing issues between factors are inherent to PMF (i.e., collinearity due to meteorological conditions) and to possible
 186 rotational ambiguity in the solution, we applied a set of constraints to the selected best base case solutions thanks to the ME-
 187 2 solver (Paatero, 1999). On top of the constraints defined in Weber et al. (2019), who applied a minimum set of constraints
 188 to a large series of data sets within the SOURCE program, we added specific constraints for the traffic factor, derived from a
 189 previous study in Grenoble dedicated to traffic emissions (Charron et al., 2019), as summarized in Table 1. These constraints
 190 were applied similarly to the data sets from the 3 sites. This allows the orientation of the PMF solution towards more stable
 191 and environmentally realistic profiles.

193 **Table 1: Summary of the applied chemical constraints on source-specific tracers in the PMF factor profiles.**

Factor profile	Element	Type	Value
Biomass burning	Levoglucosan	Pull up maximally	(% dQ 0.50)
Biomass burning	Mannosan	Pull up maximally	(% dQ 0.50)
Primary biogenic	Levoglucosan	Set to zero	0
Primary biogenic	Mannosan	Set to zero	0
Primary biogenic	Polyols	Pull up maximally	(% dQ 0.50)
Primary biogenic	EC	Pull down maximally	(% dQ 0.50)
MSA-rich	MSA	Pull up maximally	(% dQ 0.50)
MSA-rich	Levoglucosan	Set to zero	0
MSA-rich	Mannosan	Set to zero	0
MSA-rich	Polyols	Pull down maximally	(% dQ 0.50)
MSA-rich	EC	Pull down maximally	(% dQ 0.50)
Nitrate-rich	Levoglucosan	Set to zero	0
Nitrate-rich	Mannosan	Set to zero	0
Mineral dust	Ti	Pull up maximally	(% dQ 0.50)
Primary traffic	Levoglucosan	Set to 0	0
Primary traffic	Mannosan	Set to 0	0
Primary traffic*	Cu	Pull up maximally	(% dQ 0.50)

Primary traffic*	Fe	Pull up maximally	(% dQ 0.50)
Primary traffic*	Sn	Pull up maximally	(% dQ 0.50)
Primary traffic*	Ca ²⁺	Pull down maximally	(% dQ 0.50)
Primary traffic	Cu/Fe	Set to value	0.046 (% dQ 0.50)
Primary traffic	Cu/Sn	Set to value	5.6 (% dQ 0.50)
Primary traffic	Cu/Sb	Set to value	12.6 (% dQ 0.50)
Primary traffic	Cu/Mn	Set to value	5.7 (% dQ 0.50)
Primary traffic	OC*/EC	Set to value	0.44 (% dQ 0.50)

194 Note: *Only applied in Vif (peri-urban) site

195 2.4.3 Criteria for a valid solution

196 Solutions with a total number of factors between 7 and 12 were tested for the determination of the base cases. During factor
 197 selection, the Q/Q_{exp} ratio (<1.5), the geochemical interpretation of the factors, the weighted residual distribution, and the
 198 total reconstructed mass were evaluated. Finally, the optimal solutions obtained for each urban site was subjected to error
 199 estimation to ensure stability and accuracy of the solutions, using displacement (DISP) and bootstrapping (BS) methods. The
 200 DISP analysis evaluates that no swapping had occurred in any of the factors. Solutions with >80 out of 100 BS mapped
 201 factors were considered appropriate solutions. The final retained optimal solutions after the application of constraints
 202 fulfilled the recommendations of the European guide on air pollution source apportionment with receptor models (Belis et
 203 al., 2014). The sensitivity of the solutions to the applied constraints was also carefully evaluated by comparison between the
 204 base and constrained cases. More information about the source apportionment methodology is provided in the SI.

205 2.4.4 Similarity assessment

206 A test of similarity between source profiles, based on their specific chemical relative mass composition at each site was
 207 performed by comparing the Pearson distance (PD) and standardized identity distance (SID) in order to evaluate the
 208 variability of the solutions across these different urban environments. The PD and SID were calculated using Eq. S4 (Belis et
 209 al., 2015). Source profiles with $PD < 0.4$ and $SID < 1.0$ were regarded as similar (Pernigotti and Belis, 2018).

210 2.4.5 Estimation of the contribution uncertainties

211 The BS profiles uncertainties for the obtained solutions are presented in the SI (S3), in the form of $mean \pm std$ of the 100 BS
 212 for all sites. As PMF5.0 does not directly output this to the user, we provided an estimate of the contribution uncertainties
 213 based on the method presented in Weber et al. (2019). During the BS estimation, both the G and F matrices are available,
 214 however only the F matrix is given back to the user (the G matrix being used internally to map the different profiles). Hence,
 215 the daily contributions of each of the species are estimated using:

$$216 X_{BSi} = G_{ref} \times F_{BSi}$$



217 where F_{BSi} is the profile of the bootstrap i , and X_{BSi} is the time series of each species according to the reference contribution G_{ref}
218 and the bootstrap run F_{BSi} . Similarly, the DISP contribution uncertainties are given by the reference contribution G multiplied
219 by the lower and upper limits of the DISP result for each species.

220 3 Results and discussion

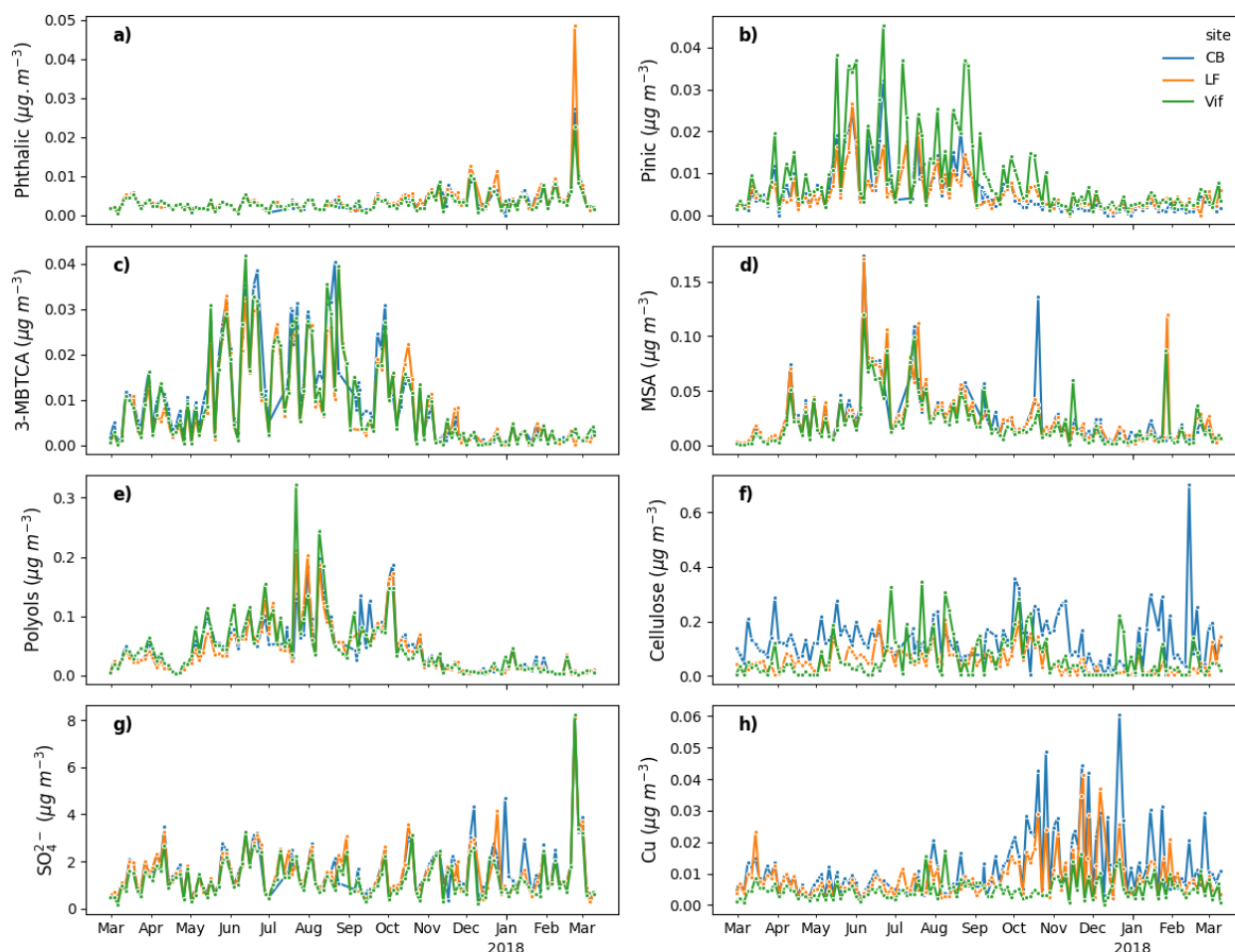
221 3.1 General evolution of concentrations of PM₁₀ and chemical species

222 The daily PM₁₀ mass concentrations at the three measurement sites determined with the TEOM FDMS for the dates of filter
223 sampling ranged from 3–61 $\mu\text{g m}^{-3}$ with an overall average of $14 \pm 9 \mu\text{g m}^{-3}$ during the sampling period. Average PM₁₀ levels
224 were the highest at the urban hyper-center site (CB) ($16 \pm 10 \mu\text{g m}^{-3}$), followed by the urban background site (LF) (14 ± 8
225 $\mu\text{g m}^{-3}$), and the peri-urban site (Vif) ($13 \pm 9 \mu\text{g m}^{-3}$). Annual averages of PM₁₀ mass concentrations and chemical
226 compositions at all sites and at individual urban sites are shown in Table S2 in SI. The sites in this study showed minimal
227 exceedances of the current PM₁₀ European limit value of $40 \mu\text{g m}^{-3}$ (3.7%, 1.6%, and 1.6% of measurement days at the LF,
228 CB, and Vif sites, respectively). Most of these exceedances occurred during the winter season indicating the necessity to
229 additionally implement season-specific regulations for PM₁₀ emission reductions. Organic matter (OM) was the largest
230 contributor in PM₁₀ and accounted for 54%, 51%, and 56% of mass concentration on an annual basis in LF, CB, and Vif,
231 respectively. This contribution was followed by contributions from the major inorganic species (NH_4^+ , NO_3^- , and SO_4^{2-}),
232 suggesting strong influence from long-range transport of pollutants. An extensive description of the PM₁₀ chemistry in the
233 Grenoble basin has already been presented in Srivastava et al. (2018b) for the years 2013–2014 at the LF site. Our results
234 showed notable similarities for most chemical species for the year 2017–2018, especially in terms of seasonal variations and
235 respective contribution of chemical species to PM₁₀ mass concentrations. Therefore, we will only describe these aspects
236 briefly in this paper.

237 First, the time series analysis of PM₁₀ and its chemical composition in the Grenoble basin during the sampling period showed
238 mild to strong seasonal trends. Part of it can be attributed to the atmospheric dynamics in the area given its alpine
239 environment resulting in atmospheric temperature inversions that are especially common in winter. In the absence of strong
240 winds during the winter season (especially during anti-cyclonic periods), higher concentrations of air pollutants could be
241 expected. Indeed, PM₁₀ concentrations were higher during the colder months (October to April) with an average of 17 ± 10
242 $\mu\text{g m}^{-3}$ and lower during the warmer months (May to September) with an average of $10 \pm 4 \mu\text{g m}^{-3}$. We observed a strong
243 seasonality for some chemical species with higher concentrations during the colder months including OC*, EC, K^+ , NO_3^- ,
244 NH_4^+ , levoglucosan, mannosan, and phthalic acid. These species are commonly associated with primary emissions during the
245 process of biomass burning (OC, EC, K^+ , levoglucosan, mannosan) and secondary atmospheric processing (NO_3^- , NH_4^+ ,
246 phthalic acid). Alternatively, specific species with higher concentrations during warmer months include MSA, polyols, 3-
247 MBTCA, and pinic acid. These species are known to be products of a wide range of photochemical reactions in the
248 atmosphere partly formed by OH-initiated oxidation (Atkinson and Arey, 1998; Szmigielski et al., 2007) and can be



249 explained by enhanced photochemical production due to an increase of temperature-dependent hydroxyl radical (OH)
 250 concentration. A summary of temporal evolutions of the concentration for some species including SO_4^{2-} , Cu, cellulose,
 251 polyols, 3-MBTCA, pinic acid, and phthalic acid is shown in Figure 2.
 252



253

254 **Figure 2: Temporal evolutions of a) phthalic acid, b) pinic acid, c) 3-MBTCA, d) MSA, e) polyols (arabitol+mannitol), f) cellulose,**
 255 **g) SO_4^{2-} and h) Cu in the three urban sites in the Grenoble basin (LF in orange, CB in blue, and Vif in green).**

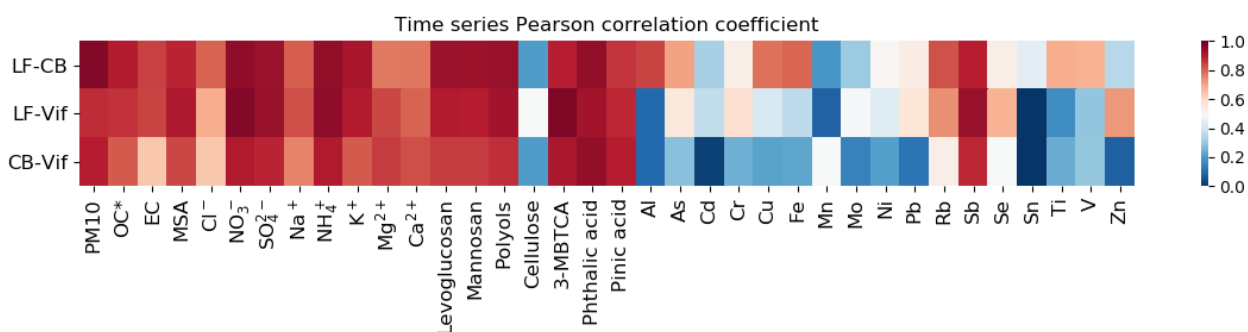
256

257 Second, the Pearson correlation coefficients of the temporal evolution of each specie across sites is presented in Figure 3.
 258 Similarity of temporal trends and strong correlations of PM_{10} components between our 3 sites indicates the influence of large
 259 scale transport processes or possible uniform distribution of some emission sources in the Grenoble area. Further, the
 260 accumulation and removal processes of the PM may be driven by similar season-specific environmental conditions at a local

19
20



261 scale. A strong correlation was observed in OC*, EC, ions, polyols, levoglucosan, mannosan, 3-MBTCA, phthalic acid, and
 262 pinic acid between sites suggesting similar origins and atmospheric processes affecting the concentrations of these species.
 263 The three sites seem to be equally impacted by long range transport since concentration of SO_4^{2-} appears almost identical.
 264 We also clearly see relatively similar temporal trends for the organic acids (MSA, pinic, and 3-MBTCA). Notably, we also
 265 observed an important episode in phthalic acid in late February 2018 affecting all the three sites. Conversely, cellulose and
 266 most metal species showed weak to mild correlations between sites, possibly indicating that the sources of these species are
 267 highly localized, with a potential impact that is variable at a city-scale. Particularly, cellulose presents similar order of
 268 magnitude at the three sites but presents higher concentration at CB, especially during winter. A few metals only showed
 269 strong correlations between LF and CB, but not with Vif, such as Al, Cu, Fe, Rb, and Sb which are tracers of road transport
 270 activity or biomass burning emissions. Specifically, Cu concentrations are similar at the three sites during summer, but
 271 presents significantly lower concentration in Vif compared to the two urban sites of CB and LF during winter.
 272



273
 274 **Figure 3: Heat map of the time series Pearson correlation coefficient of PM₁₀ and its chemical composition between LF and CB**
 275 **(LF-CB), LF and Vif (LF-Vif), and CB and Vif (CB-Vif).**

276 3.2 PM₁₀ source apportionment

278 In the following sections, a description of the best PMF solution obtained after application of constrains is provided for each
 279 of the 3 sites, together with a discussion about the factors that are associated with the added organic tracers (MSA, polyols,
 280 cellulose, pinic and 3-MBTCA acids). The presentation of error estimations, chemical profiles, and temporal evolutions of
 281 the PMF-resolved sources, and the discussion about the more classical factors can be found in the SI (S3).

282 3.2.1 General description of the solutions

283 The PMF model was applied independently on the data set of each three sites, using 35 chemical atmospheric compounds in
 284 each site. The constrained solutions for each site consists of 11 factors, including common factors such as primary traffic,
 285 biomass burning, nitrate-rich, sulfate-rich, aged sea salt, sea/road salt, and mineral dust. Also, with the use of biogenic tracer



286 species, we identified a primary biogenic factor and a MSA-rich factor, similar to Weber et al. (2019). We also determined a
 287 metals-rich factor, identified as an industrial factor, accounting for a very small part of the PM₁₀ mass. Finally, using new
 288 organic proxies (pinic and 3-MBTCA acids), we identified a secondary biogenic oxidation factor that is rarely described in
 289 other PMF studies. Table 2 shows a synthesis of the tracers used to identify these 11 PMF-resolved factors that are found at
 290 each of the 3 sites.

291 Other solutions with fewer or greater number of factors were also investigated but these solutions were less defined, and
 292 factor merging was often observed. The reconstructed PM₁₀ contributions from all sources with measured PM₁₀ concentration
 293 showed very good mass closure in all sites (LF: $r=0.99$, $n=125$, $p<0.05$; CB: $r=0.99$, $n=126$, $p<0.05$; and Vif: $r=0.99$, $n=126$,
 294 $p<0.05$) indicating good model results.

295 This result is in line with a previous study in the city of Grenoble (Srivastava et al., 2018b), but with slight improvements in
 296 the PM₁₀ mass closure (from $r=0.93$ to $r=0.99$). A complete comparison of the PMF-resolved sources between the two
 297 studies is presented and discussed in SI (S4). The two sets of results are in good agreement, despite the samples being
 298 collected 4 years apart. There were several identified sources that are similar in both studies such as biomass burning,
 299 primary traffic, mineral dust, aged sea salt, sulfate- and nitrate-rich (identified collectively as secondary inorganics in
 300 Srivastava et al. (2018b)), and primary biogenic (identified as fungal spores and plant debris in Srivastava et al. (2018b)).
 301 Additionally, due to a number of differences in the input variables used, there are some sources that are completely unique to
 302 each study. In particular, the sources that we have uniquely identified are industrial, sea/road salt, MSA-rich, and secondary
 303 biogenic oxidation sources. Conversely, Srivastava et al., (2018b) have uniquely identified two SOA sources: biogenic SOA
 304 and anthropogenic SOA. It can be argued that the secondary biogenic oxidation source (11%) in our study and the biogenic
 305 SOA (12%) in Srivastava et al. (2018b) are in some way similar, although different tracers were used to identify them.
 306 Lastly, while not uniquely identified in our study, the contributions of phthalic acid in several common anthropogenic-
 307 derived sources (sulfate- and nitrate-rich) can also mark the potential contributions from anthropogenic SOA sources.

308 It is also important to note that, although still in the acceptable range, the sulfate-rich factor obtained in our PMF results
 309 yielded the most BS unmapped factors amongst the PMF-resolved factors (up to 25% for the CB site). This could imply that
 310 the sulfate-rich factor could potentially be susceptible to random errors and the effects of rotational ambiguity, and may be
 311 the sign of possible mixing of different processes / sources.

312

313 **Table 2: Summary of PMF-resolved sources and their specific tracers.**

Identified factors	Specific tracers
Biomass burning	Levoglucosan, mannosan, K ⁺ , Rb, Cl ⁻
Primary traffic	EC, Ca ²⁺ , Cu, Fe, Sb, Sn
Nitrate-rich	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , phthalic acid
Sulfate-rich	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , Se, phthalic acid
Mineral dust	Ca ²⁺ , Al, Ti, V
Sea/road salt	Na ⁺ , Cl ⁻
Aged sea salt	Na ⁺ , Mg ²⁺

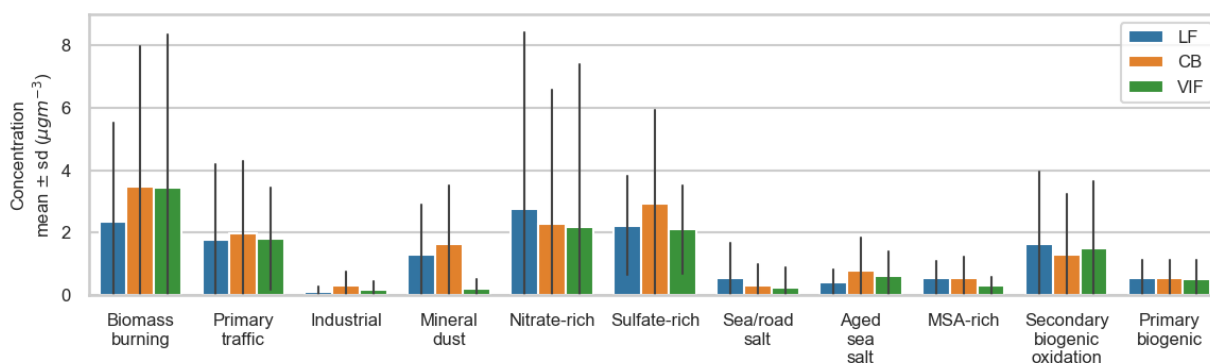
23
24

Industrial	As, Cd, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn
Primary biogenic	Polyols, cellulose
MSA-rich	MSA
Secondary biogenic oxidation	3-MBTCA, pinic acid

314 Note: *Vif site did not have high loadings of Ca^{2+} specie in this factor

315 3.2.2 PM_{10} contribution

316 Biomass burning (17-26%), sulfate-rich (16-18%), and nitrate-rich (14-17%) sources were the highest contributors to the
 317 total PM_{10} mass on a yearly average in the Grenoble basin. Primary traffic (12-14%) and secondary biogenic oxidation (8-
 318 11%) sources also contributed a relevant amount. Figure 4 presents a comparison of the source contributions in each site
 319 based on mass concentration (in $\mu\text{g m}^{-3}$). These results are in line with recent studies leading to anthropogenic and SOA
 320 sources heavily influencing urban air pollution in western Europe (Daellenbach et al., 2019; Golly et al., 2019; Pandolfi et
 321 al., 2020; Srivastava et al., 2018b; Weber et al., 2019). The most notable difference across all sites is the sharp decrease of
 322 mineral dust in Vif compared to the other two urban sites, and this is discussed further in section 3.4.1.



323

324 **Figure 4: Factor contributions in $\mu\text{g m}^{-3}$ for the three sites (LF: blue, CB: orange, Vif: green). Bar plots depict the mean annual**
 325 **value and the standard deviation of daily variations.**

326

327 3.2.3 MSA-rich

328 This factor is identified with a high loading of MSA, a known product of oxidation of dimethylsulfide (DMS), commonly
 329 described as resulting from marine phytoplankton emissions (Chen et al., 2018; Li et al., 1993). Other chemical species with
 330 significant concentrations in this factor include sulfate and ammonium. Although a very useful tracer of marine biogenic
 331 sources, MSA showed in our series only weak to mild correlations with ionic species from marine aerosols such as Na^+ (r :
 332 0.2–0.3) and Mg^{2+} (r : 0.3–0.4). This suggests potential emissions originating from terrestrial biogenic sources instead, which
 333 has been similarly suggested before (Bozzetti et al., 2017; Golly et al., 2019), and/or from forest biota (Jardine et al., 2015;
 334 Miyazaki et al., 2012). On an annual scale, this factor accounted for 2-4% of the total mass of PM_{10} and shows a strong

25
26

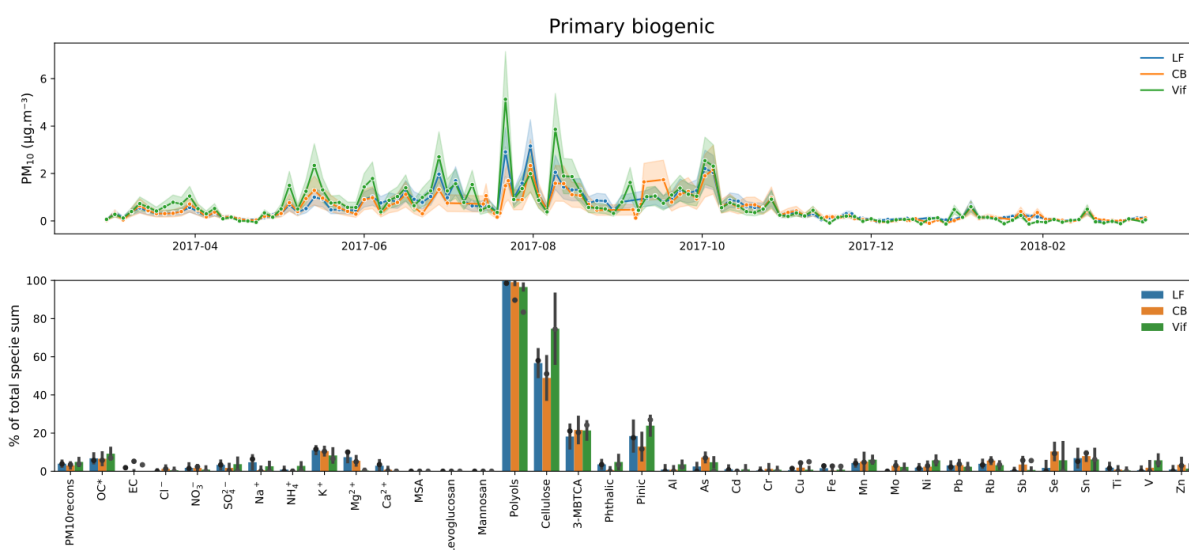


335 seasonality with highest contributions during summer, reaching up to 53%, 57%, 52% of the total PM₁₀ mass in some
 336 specific days in LF, CB, and Vif, respectively. The similarity in the temporal distribution across sites, as shown in Figure
 337 S3.8, especially the summer peaks, could be linked to the influence of long-range transport of pollutants in the MSA-rich
 338 factor.

339 3.2.4 Primary biogenic

340 The primary biogenic factor was identified with high loadings of both polyols and cellulose (see Figure 5). Polyols
 341 (represented by the sum of arabitol and mannitol) are known as tracers of primary biological aerosols from fungal spores and
 342 microbes (Bauer et al., 2002; Igarashi et al., 2019). Polyols has been used in several studies as a tracer of biogenic sources,
 343 contributing in France within a range of 5-9% of PM₁₀ on a yearly average (Samaké et al., 2019, 2019; Srivastava et al.,
 344 2018b; Waked et al., 2014; Weber et al., 2019). Cellulose is a potential macro-tracer for plant debris from leaf litter and seed
 345 production (Kunit and Puxbaum, 1996; Puxbaum, 2003) that is very rarely used in source apportionment studies as of today,
 346 while it can represent a large fraction of the PM mass in the coarse mode (up to 6% during the warm season in the Vif site)
 347 (Bozzetti et al., 2016).

348



349

350 **Figure 5: Primary biogenic factor for the 3 urban sites. Top: Contribution to PM₁₀ given the mean and standard deviation of the**
 351 **100 BS. Bottom: Percentage (%) of each specie apportioned by this factor (dots refer to the constrained run, bar plots refer to the**
 352 **mean and error bars refer to the standard deviation of the 100 BS).**

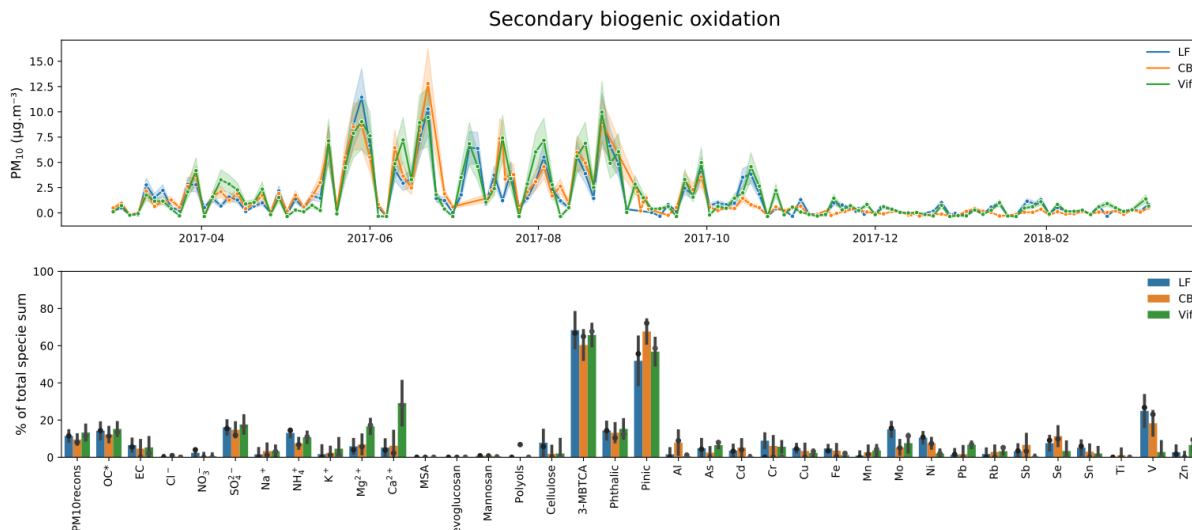
353

354 A strong correlation was found in the temporal evolution of polyols across the 3 sites in our study indicative of large scale
 355 impact of sources for these species (Samaké et al., 2019a,b). Conversely, cellulose concentrations present only weak

27
28



356 correlations across the 3 sites, possibly indicating that the influence of the sources of this specie might be more local.
 357 Although polyols and cellulose are both tracers of biogenic sources, only a rather mild correlation ($r=0.5$) was found
 358 between these two tracers, with seasonality of their concentrations being slightly different (Figure 2). It shows that the
 359 processes and the sources are probably distinct for the two sets of chemical species. However, the PMF is not able to
 360 separate them, and this factor includes most of the cellulose (58, 51, and 74 % in LF, CB, and Vif, respectively), and also
 361 most of the polyols (99, 90, and 83 % in LF, CB, and Vif, respectively). The remaining fraction of cellulose concentrations
 362 was included in the mineral dust factor in LF and CB, and in the primary traffic factor in Vif, suggesting the possibility of
 363 resuspension processes for this compound (see the SI for details). We can also note that the cellulose was not apportioned in
 364 the biomass burning factor, an indication that it may not be emitted by this source.
 365 Despite their slightly different origins, the PMF analysis captures the combined contribution of polyols and cellulose to a
 366 factor that can be termed “primary biogenic sources”. In this study, this factor accounted for 3-4% of the total mass of PM_{10}
 367 on an annual scale, and a strong seasonality was observed, with up to 18% (in LF), 8% (in CB), and 17% (in Vif) of the total
 368 PM_{10} mass on average in summer, with specific days reaching up to 60% of PM_{10} for example at the Vif site (see Figure 5).
 369 These temporal variations are consistent with higher biological activity (increased production of fungal and fern spores, and
 370 pollen grains) in this season due to increase in temperature and humidity (Graham et al., 2003; Verma et al., 2018). This may
 371 also be attributed to an increased plant metabolic activity (production of plant debris from decomposition of leaves) and the
 372 proximity to forested and agricultural areas of the sampling sites (Gelencsér et al., 2007; Puxbaum, 2003).
 373



374
 375 **Figure 6: Secondary biogenic oxidation factor for the 3 urban sites. Top: Contribution to PM_{10} given the mean and standard**
 376 **deviation of the 100 BS. Bottom: Percentage (%) of each specie apportioned by this factor (dots refer to the constrained run, bar**
 377 **plots refer to the mean and error bars refer to the standard deviation of the 100 BS).**



378

379 3.2.5 Secondary biogenic oxidation

380 The secondary biogenic oxidation factor was identified with high loadings of 3-MBTCA and pinic acids (see Figure 6). Both
381 tracers of this factor are known to be products of secondary oxidation processes of alpha-pinene from various biogenic
382 origins. The apportionment of such a factor is not commonly achieved in receptor modelling using off-line tracers (van
383 Drooge and Grimalt, 2015; Heo et al., 2013; Hu et al., 2010; Srivastava et al., 2018a). On an annual scale, this factor
384 accounted for 8-11% of the total mass of PM₁₀, but can be as high as 58% (11 µg m⁻³) on specific days (see Figure 6, Top).
385 The strong correlation between 3-MBTCA and pinic acids suggests similarity of origin of the secondary biogenic oxidation
386 factor in the Grenoble area, despite inter-site correlations for 3-MBTCA (older oxidation state of alpha-pinene, hence more
387 homogeneous at the city scale) being larger than that for pinic acid (former oxidation product, less homogeneous). Although
388 significant portions (56-72%) of these species (3-MBTCA and pinic acids) are in this secondary biogenic oxidation factor,
389 there are still relevant contributions in other factors, including primary biogenic, sulfate- and nitrate-rich, aged sea salt, and
390 MSA-rich. Conversely, the presence of phthalic acid contribution in this factor (around 10% of its concentration), which
391 could be emitted directly from biomass burning or formed during secondary processing from anthropogenic emissions
392 (Hyder et al., 2012; Kleindienst et al., 2007; Wang et al., 2017b; Yang et al., 2016), also suggests that the secondary biogenic
393 oxidation factor may be affected by these emissions. All of these indicate that the PMF process did not deliver a pure
394 secondary biogenic oxidation factor, either due to data processing limitation or because of real mixing of these sources in the
395 PM.

396

397 3.3 Re-assignment of factors thanks to the new proxies

398 3.3.1 Importance of the new proxy for factor identification

399 With the use of these additional organic tracers, there are several added information drawn from the results of the PMF
400 model. First, the notable contributions of phthalic acid in several sources could further confirm the mixing influence of
401 anthropogenic processes in various sources of PM₁₀ such as sulfate- and nitrate-rich, but also with secondary biogenic
402 oxidation sources. Second, adding 3-MBTCA and pinic acids in the input variables allowed the identification of a significant
403 secondary biogenic oxidation factor that is generally difficult to identify with PMF studies of off-line samples. Comparisons
404 already started with the factors obtained by AMS studies (Vlachou et al., 2018), but more work remain to be done in order to
405 evaluate their proper correspondence.

406 3.3.2 Comparison with a “classic” PMF solution

407 In order to quantify the added value and the changes brought in by the additional tracers, a reference PMF using a chemical
408 data set (not including cellulose, pinic acid, phthalic acid, and 3-MBTCA) and parameters similar to that in the SOURCES

31
32

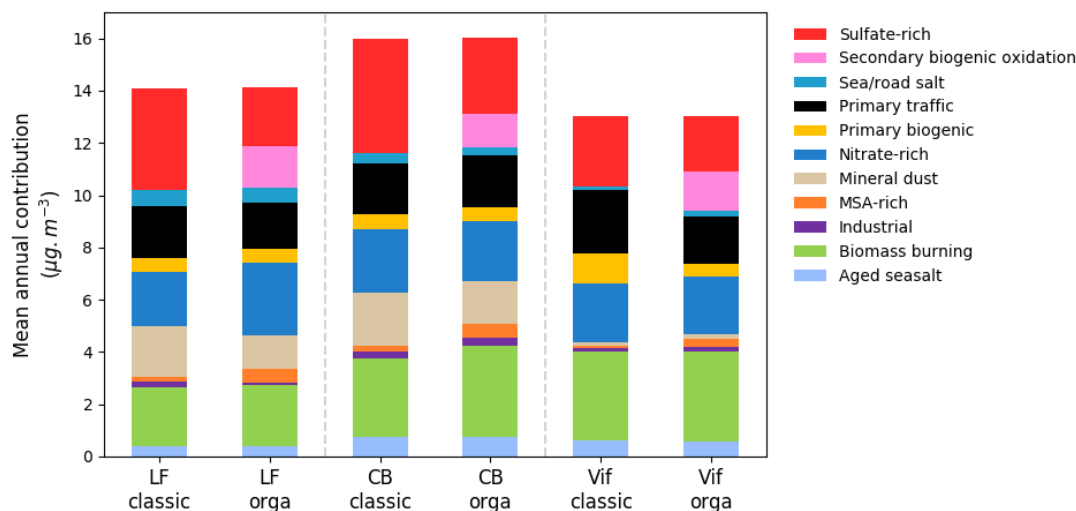


409 project (Weber et al., 2019) was performed, hereafter called “classic”, and the results were compared with those from the
410 present study (called “orga”). Figure 7 shows the comparison of the yearly average mass contribution of the different factors
411 for these two approaches. A detailed comparison of chemical profiles between the “classic” and “orga” PMF runs in each
412 site is summarized in the SI (S3). One can see that most observations below are consistent in all three sites.

413 Some factors remain unaffected or only marginally modified: it is the case for the biomass burning source with a percentage
414 increase in contribution, only ranging from 1-14%, in the “orga” compared to the “classic” PMF run across all sites. The
415 primary biogenic source also posed an interesting case with a minimal decrease in contribution at 0.1 and 6% in the LF and
416 CB sites, respectively. However, adding more specific biogenic tracers changed the contribution of the primary biogenic
417 factor in Vif, from 1.1 $\mu\text{g m}^{-3}$ for the “classic” PMF down to 0.50 $\mu\text{g m}^{-3}$ for the “orga” PMF run, a value that is much more
418 in line with the contributions observed at the other sites (0.56 and 0.55 $\mu\text{g m}^{-3}$ in CB and LF, respectively). This further
419 highlights the usefulness of the additional organic tracers (e.g., addition of cellulose in the primary biogenic factor),
420 especially for specific site typologies.

421 Conversely, the most impacted factor is the sulfate-rich one, to a similar extent for the 3 sites with much higher mass fraction
422 in the “classic” PMF run in large part due to higher loadings of OC*. It may indicate possible merging with organic aerosol
423 sources in the “classic” PMF, as presented in a comparison of chemical profiles between the “classic” and “orga” PMF run
424 in each site summarized in the SI (S3). Figure 7 shows that the differences are really close to the content of the new
425 secondary biogenic oxidation factor. Secondary aerosols, such as the sulfate-rich factor, can be transported over long
426 distances and can remain in the atmosphere for about a week (Warneck, 2000), allowing them to interact with numerous
427 other species and undergo different atmospheric oxidation processes. In fact, several studies have investigated various
428 oxidation pathways of sulfate-rich sources (Barker et al., 2019; Ishizuka et al., 2000; Schneider et al., 2001; Ullerstam et al.,
429 2002, 2003; Usher et al., 2002). In the SPECIEUROPE database, several studies have reported sulfate-rich sources
430 influenced by a variety of different fuel combustion sources (Bove et al., 2014; Pernigotti et al., 2016; Pey et al., 2013). It is,
431 therefore, not surprising that part of the matter in the sulfate-rich source was re-assigned to different other sources upon
432 addition of the organic tracers in the “orga” PMF run. A comparable study in Metz (France) also used another organic tracer
433 (oxalate) to apportion a secondary organic aerosol (SOA) source from PM, ascribing it possibly to both biogenic and
434 anthropogenic emissions (Petit et al., 2019).

435



436

437 **Figure 7: Mean annual contribution ($\mu\text{g m}^{-3}$) of PMF-resolved factors of PM₁₀ in the Grenoble basin using a classic set of input**
 438 **variables similar to SOURCES (“classic”) and using additional new organic tracers (“orga”).**

439

440 We also observed an increase in the contributions of the MSA-rich factor at the three sites, with an increase in contributions
 441 from specific inorganic species, such as SO_4^{2-} and NH_4^+ (see Figure S3.8.1 in the SI). Conversely, a decrease in contribution
 442 from polyols was observed in the chemical profile of primary biogenic factor in Vif (see Figure S3.7.1 in the SI). Results
 443 show that in the “classic” PMF run, the contribution of polyols was almost completely assigned to the primary biogenic
 444 factor (>94% of its total mass) while the “orga” PMF run resulted in a contribution of polyols to the MSA-rich factor of
 445 about 10% of its total mass.

446 Finally, there is also an observed re-assignment of the Ca^{2+} specie that further refined specific factors in Vif. The mineral
 447 dust factor is often identified with high loadings of Ca^{2+} , however this is not the case for Vif, particularly for the “classic”
 448 PMF run (less than 1% of total Ca^{2+} , although attached with important uncertainties). With the addition of the organic
 449 tracers, there was an observed increase in the contribution of Ca^{2+} in the mineral dust factor in Vif (see Figure S3.11.1),
 450 resulting to more than 20% of the total Ca^{2+} apportioned in this factor (a value is still attached with important uncertainties).
 451 Interestingly, the contribution of Ca^{2+} is mainly transferred from the primary traffic factor to the mineral dust factor, resulting
 452 in decreased contribution of the primary traffic factor in Vif from $2.4 \mu\text{g m}^{-3}$ for the “classic” PMF down to $1.8 \mu\text{g m}^{-3}$ for the
 453 “orga” PMF run, again to a value closer to the contributions at the other sites (2.0 and $1.8 \mu\text{g m}^{-3}$ in CB and LF, respectively)
 454 (see Figure S3.2.1 in the SI).

35

18

36



455 3.3.3 Decrease of uncertainties

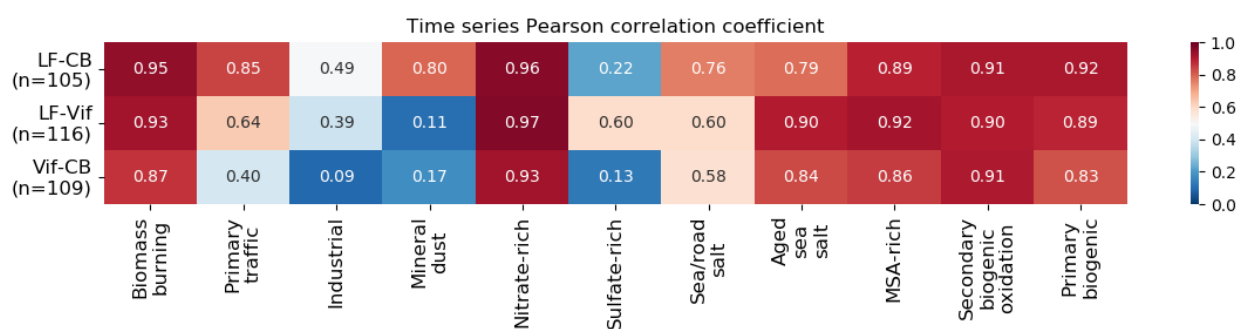
456 Another advantage of adding specific proxies in the PMF is the lowering of uncertainties associated with some other
 457 chemical species in some factors. Indeed, we observed a decrease of the BS uncertainties, notably for the OC* and also for
 458 some main tracers of sources in several profiles (see in the SI (S3)). The sulfate-rich is the most impacted factor when adding
 459 the new organic tracers and the higher uncertainties in the “classic” PMF run provided insights that this profile may have
 460 some internal mixing. Splitting this factor, thanks to the new organics, refined the sulfate-rich factor and strengthened the BS
 461 stability of this factor, decreasing the BS uncertainties.

462 Concerning the DISP, the range of uncertainties was also narrowed for 74% of the species in factors when comparing the
 463 “classic” and “orga” PMF. This decrease of uncertainties for the DISP when adding new variables was already observed by
 464 (Emami and Hopke, 2017), but our study additionally observe this in the BS error estimation. Overall, on top of being able to
 465 identify new factors, the addition of the new specific proxies in the PMF strengthened the confidence we have for all other
 466 factors.

467 3.4 Fine scale variability of the temporal contribution

468 Figure 3 indicates correlations of the concentrations for many chemical species across the sites. Additionally, the temporal
 469 evolution of the contribution of commonly resolved factors are further investigated in this section. Figure 8 presents the
 470 Pearson correlation coefficient of the contributions of the sources for the three pairs of sites. The sources that resulted to
 471 consistent strong correlations ($r > 0.77$) across all sites are biomass burning, nitrate-rich, aged sea salt, MSA-rich, secondary
 472 biogenic oxidation, and primary biogenic sources. The sea/road salt factor showed good correlations across the sites with a
 473 correlation coefficient ranging from 0.58 to 0.76.

474



475

476 **Figure 8: Heat map of the time series Pearson correlation coefficient of all factor contributions between LF and CB (LF-CB), LF**
 477 **and Vif (LF-Vif), and CB and Vif (CB-Vif).**

478

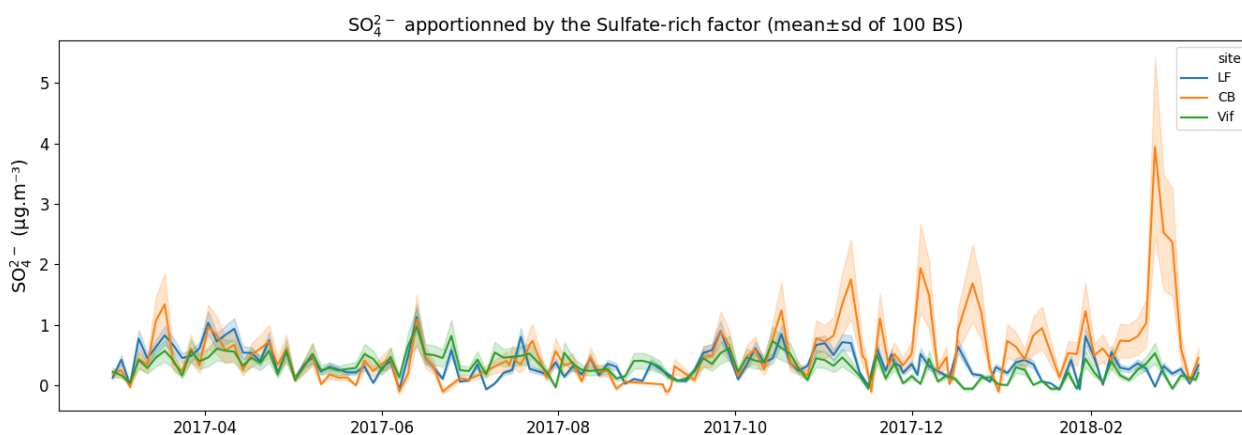


479 Factors with strong seasonality appeared to be highly correlated between sites (biomass burning, nitrate-rich, MSA-rich, and
480 primary biogenic). This tends to affirm that such factors are dominated either by large scale transport (i.e., nitrate-rich) or by
481 a strong climatic determinant. It is interesting to note that the primary biogenic factor presents systematically a slightly lower
482 correlation than the polyols (LF-CB: $r_{polyols}=0.94$ to $r_{primary\ biogenic}=0.91$, LF-Vif: $r_{polyols}=0.92$ to $r_{primary\ biogenic}=0.88$ and Vif-CB:
483 $r_{polyols}=0.87$ to $r_{primary\ biogenic}=0.82$). This may suggest a secondary process or a combination of several different primary
484 processes in the primary biogenic factor affecting the sites at different rates (Petit et al., 2019; Samaké et al., 2019) with
485 agglomeration or condensation occurring on the organic part of the PM, hence varying the temporal contribution of this
486 factor. We also clearly see a stronger similarity between LF and CB rather than Vif and the other two sites, notably for the
487 primary traffic, mineral dust, and to a lower extent the industrial factor. This may be explained not only by the proximity of
488 the location of the two former sites within the city, but also by their similarity in typology compared to the peri-urban site
489 type in Vif. However, there are two factors that do not present good correlation between all sites.

490 One of them is the sulfate-rich factor which presents a similar contribution when comparing LF and Vif, but low-to-none
491 correlation when compared to CB. A deeper analysis shows that the sulfate-rich, together with the nitrate-rich factor in CB,
492 explains a large part of the winter spike of secondary inorganics (23/02/2018 to 24/02/2018), whereas in LF and Vif only the
493 nitrate-rich factor explains most of it. This spike drives the Pearson correlation coefficient to a low value and without it, the
494 correlation increases drastically (see Figure S5.1 in the SI for the full scatterplot). Some PMF solutions of the BS in LF and
495 Vif also had this behaviour, but weren't chosen as the "best" solution. We propose two hypotheses for this difference: 1)
496 during winter, some heterogeneous chemistry may take place in fog episodes in the Grenoble basin (resulting to random
497 spikes in the SO_4^{2-} contribution), that may not be spatially homogeneous at the city scale, leading to mixing of secondary
498 sources, and 2) we have reached the limit of the PMF methodology to de-convolute further the secondary inorganics. Both
499 hypotheses may be concurrent.

500 We note however that apart from these spikes, the SO_4^{2-} apportioned by this factor at 3 sites are in good agreement, and are
501 within the uncertainties of each other (see Figure 9). This figure also highlights that the uncertainty for the SO_4^{2-} in this factor
502 is higher for the CB site, as also shown in the chemical profile in Figure S3.6 in the SI.

503



504

505 **Figure 9: SO_4^{2-} apportioned by the sulfate-rich factor at the 3 sites, according to the uncertainties given by the 100 BS as shown by**
 506 **the mean (solid line) and the standard deviation (shaded area).**

507

508 The second factor which showed low correlations between pairs of sites is mineral dust, specifically when comparing Vif to
 509 the two other sites. This is in line with the difference in the PM_{10} apportioned by this factor as shown in the previous section.

510 However, a closer look on the contribution scatterplot of $\text{Vif}_{\text{Mineral dust}}$ vs $\text{CB}_{\text{Mineral dust}}$ (see Figure S5.2 in the SI) highlights that

511 some events are very close to the 1:1 line. This is indicative of two regimes for mineral dust, with cases when the sources for

512 the urban and peri urban are being similar and cases when they are different. To investigate it further, a potential source

513 contribution function (PSCF) analysis of the mineral dust factor for the Vif and CB sites was performed in order to assess the

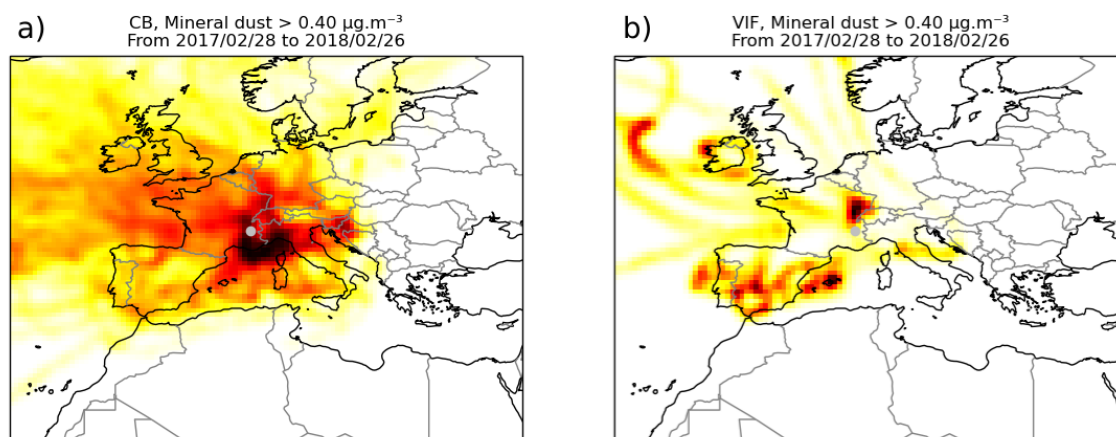
514 origin of air masses of this factor. It is presented in Figure 10. We can clearly see that for the Vif site, the main origin is

515 Spain, whereas the origin for CB is not well-defined. These PSCF pattern tends to indicate that the sources of the mineral

516 dust factor present a strong local component for the urban sites (CB and LF being very similar), while the origin of the

517 mineral dust factor in Vif appears to be mainly affected by long-range transport of dust only.

518



519

520 **Figure 10: The PSCF analysis of the days with a mineral dust loading higher than $0.4 \mu\text{g m}^{-3}$ for the CB site (a) and Vif (b).**
521 **Darker shades indicate higher probability density of source origin.**

522

523 3.5 Fine-scale variability of chemical profiles

524 An additional similarity test was also performed to investigate the fine-scale variabilities of the chemical profiles of the
525 factors. A similarity analysis at a regional scale in France identified stable chemical profiles obtained by PMF studies across
526 many sites, corresponding to biomass burning, sulfate-rich, nitrate-rich, and fresh sea salt factors (Weber et al., 2019). In our
527 study, a parallel analysis was performed in order to evaluate the stability of the chemical profiles of the identified factors in
528 high proximity receptor locations. Briefly, PMF-resolved sources were compared for each pair of sites using both Pearson
529 distance (PD) and standardized identity distance (SID) to obtain a similarity metric (PD-SID). The PD metric represents the
530 sensitivity of a chemical profile based on the differences in the major mass fractions of PM, whereas the SID represents the
531 sensitivity to all components (hence taking into account trace species). Homogenous profiles that are stable over different
532 site types are expected to have $\text{PD} < 0.4$ and $\text{SID} < 1.0$ (Pernigotti and Belis, 2018). Conversely, factors outside of this range
533 are considered to have heterogeneous profiles.

534 3.5.1 (Dis-)similarity of the chemical profiles at the three sites

535 Figure 11 presents the similarity plot (PD-SID) obtained for the 11 factors found in this study. The biomass burning factor
536 yielded the most stable chemical profile in all the sites in the Grenoble basin, which is consistent. Other stable factors
537 include sulfate- and nitrate-rich, primary biogenic, MSA-rich, and secondary biogenic oxidation. The industrial and sea/road
538 salt factors, both marginally above the accepted PD metric, could be considered as having heterogeneous profiles based on
539 the contributions of these sources to the total PM_{10} in each site.

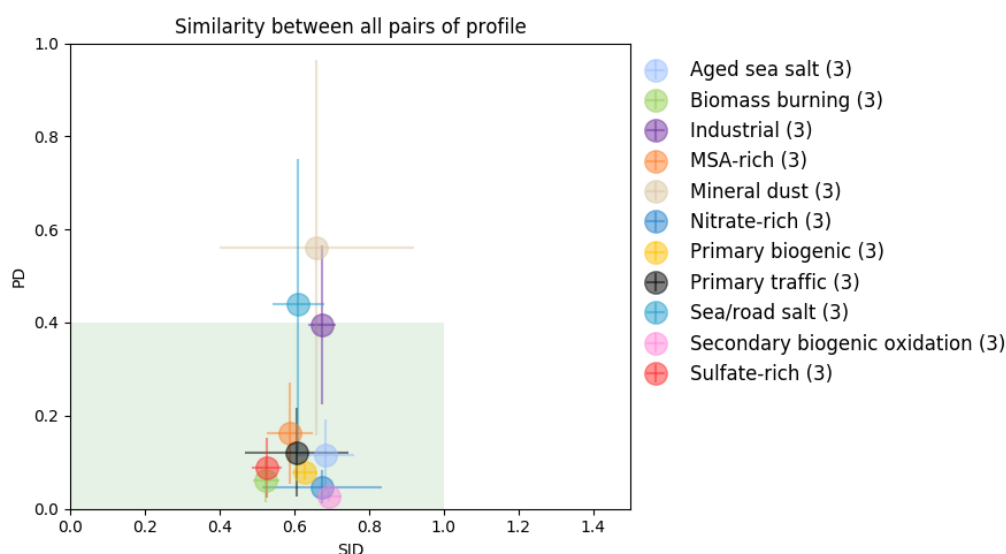
43

22

44



540 However, a clear heterogeneous chemical profile was found in the mineral dust, this further emphasized the difference in
 541 origin of this factor as previously discussed in section 3.4. More details about of the chemical profile of this factor can be
 542 found Figure S3.11 in the SI. One of the main difference is the lack of OC* in the Vif site compared to LF and CB sites,
 543 together with a much lower Ca²⁺ contribution. Additionally, there is a lower SO₄²⁻ apportioned in the mineral dust factor in
 544 Vif. The only similarity between all the sites are the high loadings of Al, Ti and V, as well as important contributions from
 545 other crustal metals (Fe, Ni, Mn). It also has to be noted that the cellulose is present up to about 20% of its total mass in the
 546 mineral dust profile in the CB site, however the BS estimates indicate very important uncertainties for this specie in this
 547 factor (see Figure S3.11 in the SI).
 548

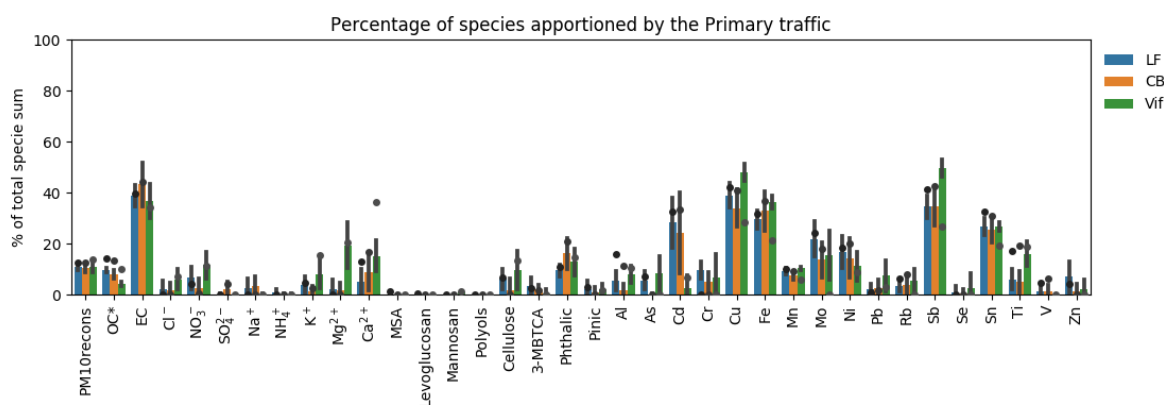


549
 550 **Figure 11: Similarity plot of all chemical profiles in each site. The shaded area (in green) shows the acceptable range of the PD-**
 551 **SID metric. For each point, the error bars represent the standard deviation of the 3 pairs of comparisons.**

552
 553 Surprisingly, the sulfate-rich factor chemistry is one of the most stable profile, although its temporal contributions exhibits
 554 high spatial variation, notably at CB compared to LF and Vif sites.
 555 Finally, although the primary traffic factor showed a stable profile based on the similarity plot (PD-SID metric), it has to be
 556 noted that, in the reference run (i.e., constrained), the specie concentrations are within the BS uncertainties for all species at
 557 LF and CB sites, but outside the BS range for the Vif site (see Figure 12). Notably, the BS predicted higher contribution
 558 from Cu, Fe, Sb and Sn, which are common tracers of tyre and brake wear, than the reference run. Additionally, the Ca²⁺ is
 559 overestimated in the reference run by a large amount, as well as the OC*, and, to a lesser extent, the reconstructed PM₁₀.
 560 Such BS results indicate that, in Vif, the primary traffic factor is heavily influenced by this phenomenon on specific days,



561 that has led to an overestimation of the total PM₁₀ apportioned by this factor. Additionally, even at low concentrations, some
 562 terrestrial elements (Al, As, Ti) and cellulose are present in the primary traffic factor. As a result, even if the primary traffic
 563 characteristic of this factor is dominant, the influence of road dust re-suspension is not negligible for this factor in Vif.
 564



565
 566 **Figure 12: Percentage (%) of each specie apportioned by the primary traffic factor (dots refer to the constrained run, bar plots**
 567 **refer to the mean and error bars refer to the standard deviation of the 100 BS).**

568 3.5.2. Comparison with other chemical profiles of PM₁₀ sources from a regional study

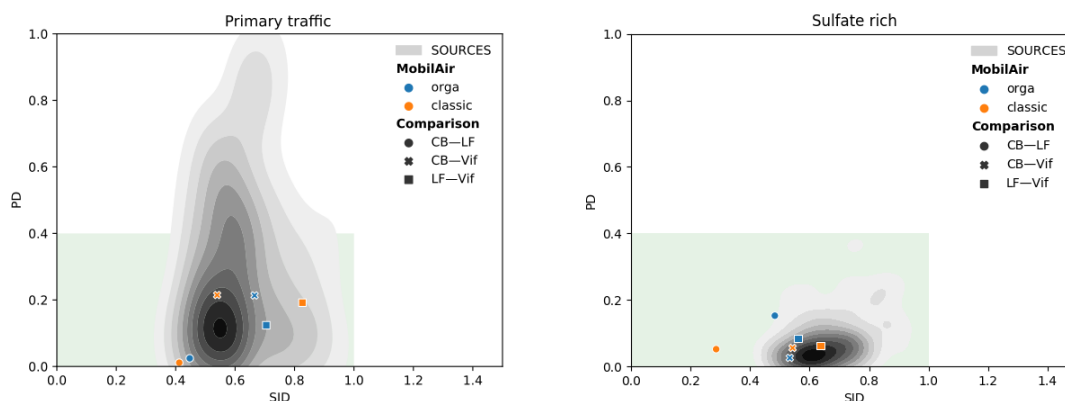
570 It is interesting to evaluate if a PMF study conducted at a city scale is leading to more similar source chemical profiles than a
 571 study using a database from a much larger area. Another question is whether PMF can produce more similar chemical source
 572 profiles with the help of additional organic tracers than a “classic” PMF run. Hence, the results obtained here are compared
 573 to those in the SOURCES program (Weber et al., 2019) for the 9 factors common in both studies (the secondary biogenic
 574 factor was not identified in the SOURCES program with the data sets not including its proper chemical tracers). This can be
 575 represented with the projection on a similarity plot of the distances between the factors for the 3 pairs of sites over the
 576 Grenoble basin, both for the “classic” and “orga” PMF. This is compared to the results from all possible pairs of sites within
 577 the 15 sites of the SOURCES study (distributed over France), mapped with a probability density function of similarities.
 578 Figure 13 presents these plots for the factors “primary traffic” and “sulfate-rich”, the other factors being presented in the SI
 579 (S6).

580 It shows that in most instances, the PMF results obtained for the Grenoble basin deliver slightly closer chemical profiles,
 581 both for the PD distance (sensitive to major components) and the SID distance (sensitive to the global profile), than the
 582 studies across more distant sites. This is particularly the case when comparing the two urban sites (LF and CB) (cf., Figure
 583 11). Some values out of the acceptable range remain for some factors (mineral dust, industrial), involving the differences
 584 between the urban and suburban sites, but are still fitting with the pattern obtained for the over-all French sites. The addition
 585 of the organic tracers did not alter the source profiles of the commonly resolved PMF factors and, in fact, even enhanced it



586 by further refining the other identified sources. This is predominantly seen in the MSA-rich factor, where some of the
 587 “classic” PMF results fell outside the acceptable range while the “orga” PMF are all in the acceptable range of the similarity
 588 plot. The “orga” PMF run for some factors such as primary biogenic, dust, and industrial factor also mostly yielded better
 589 PD and SID metrics (closer to the acceptable range) than the “classic” PMF run.

590



591

592 **Figure 13: Similarity plots for the factor “Primary traffic” and “Sulfate-rich” for the pairs of sites formed in this study, compared**
 593 **to the probability density function of similarities obtained for the 15 French sites of the SOURCES program.**

594

595 3.6 Improvement of the identified sources with the new organic tracers

596 In order to comprehensively apportion PM_{10} sources, the very large unknown portion of OM, especially in the secondary
 597 fraction, needs to be properly identified. Most source apportionment studies only use standard input variables including OC,
 598 EC, ions, and metals. However, these species alone are insufficient to describe the complexity of the organic matter, making
 599 it a challenge to apportion sources from the OM fraction and their formation processes (i.e. primary or secondary origin)
 600 (Srivastava et al., 2018a). Only a small number of studies have used organic tracers to apportion SOA in PM using PMF, and
 601 even these studies usually have limited number of samples, number of tracers, and/or identified sources (Feng et al., 2013;
 602 Shrivastava et al., 2007; Srivastava et al., 2018a). A few of these studies have proposed to estimate SOC contributions from
 603 the sum of OC loadings in the secondary inorganic (nitrate- and sulfate-rich) factor (Hu et al., 2010; Ke et al., 2008; Lee et
 604 al., 2008; Pachon et al., 2010; Yuan et al., 2006) or from water-soluble OC and humic-like substances (Qiao et al., 2018).
 605 Some have estimated the contributions of biogenic SOA from the oxidation products of isoprene, alpha-pinene, and beta-
 606 caryophyllene (Heo et al., 2013; Kleindienst et al., 2007; Miyazaki et al., 2012; Shrivastava et al., 2007; Wang et al., 2012).
 607 In fact, the high contributions of biogenic SOA during warmer periods, that could range from 20-60% (Heo et al., 2013;
 608 Miyazaki et al., 2012; Wang et al., 2012; Zhang et al., 2010), found by other PMF studies is also consistent with our
 609 findings. Wang et al. (2017b) also highlighted the importance of biogenic SOA tracers as it significantly impacts the source

49
50



610 apportionment results, particularly in areas with strong SOA contributions. Although applied on a small sample size, an
611 interesting technique assimilating polar SOA tracers and primary organic aerosol (POA) tracers was performed by Hu et al.
612 (2010) resulting to two identified SOA factors that are mixed with: 1) secondary inorganics and biomass burning, 2) green
613 waste and biomass burning. Hence, with the appropriate uncertainties, the SOA tracers can be a practical way, possibly even
614 necessary, to estimate SOA contributions (Feng et al., 2013) especially in urban areas (Wang et al., 2012).

615 Our study demonstrated that the use of organic tracers aided an effective source-specific approach that clearly identified
616 major sources of SOA in PM_{10} such as MSA-rich and secondary biogenic oxidation sources. The potential influence of
617 anthropogenic emissions on some sources was also observed through the contribution of one of the organic tracers used,
618 phthalic acid. The sufficient number of samples ($n > 125$ for each site) in our study have also maintained the statistical
619 robustness of the solutions obtained from filter-based measurements. The stability of the organic tracers also resulted to
620 homogeneous chemical profiles which allowed seamless identification of uncommonly resolved sources such as primary
621 biogenic, secondary biogenic oxidation, and MSA-rich. Although the addition of cellulose did not emerge as a separate
622 biogenic factor, it provided an option to scrutinize the difference in terms origin of the primary biogenic sources across sites.
623 Overall, the organic tracers have further refined the contribution of other identified sources by taking in consideration the
624 SOA portion of PM_{10} that would have otherwise mixed with other sources and have facilitated an innovative approach to
625 improve the apportionment of PM_{10} sources.

626

627 **4 Conclusions**

628 A fine-scale source apportionment of PM_{10} in different urban typologies (background, pedestrian hyper-center, and peri-
629 urban) in a small scale area (<15 km) was performed using PMF 5.0. Additional organic tracers (MSA, cellulose, 3-
630 MBTCA, pinic acid, and phthalic acid) were used to supplement the standard input variables. An 11-factor optimal solution
631 was found for each of the three urban sites, including primary traffic, nitrate-rich, sulfate-rich, industrial, biomass burning,
632 aged sea salt, sea/road salt, mineral dust, primary biogenic, secondary biogenic oxidation, and MSA-rich sources. The results
633 from previously reported PMF studies in Grenoble (Srivastava et al., 2018b; Weber et al., 2019) were confirmed by the
634 findings in this study particularly the long-term stability of regional source emissions over the last 5 years. The PMF solution
635 obtained with the additional organic tracers resulted to:

- 636 1. the improvement of PM_{10} mass closure and the exploration of appropriate input variable uncertainties;
- 637 2. the re-assignment of the bulk sulfate-rich factor contribution to more descriptive secondary aerosol sources in the
638 atmosphere;
- 639 3. the clear identification of commonly unresolved sources in the SOA fraction (e.g., primary biogenic, traced by the
640 polyols and cellulose; secondary biogenic oxidation, traced by 3-MBTCA and pinic acid; and MSA-rich, traced by
641 the MSA) in different urban typologies;

51
52



- 642 4. the decreased uncertainties, for both BS and DISP error estimates, that further strengthened confidence in the PMF
643 solution;
- 644 5. the increased knowledge of the stability of the chemical profiles of the factors, that could be a key when using them
645 in further large-scale analysis or modeling;

646 The 3 sites comparison at a local scale:

- 647 6. highlights very similar profiles and temporal evolution in the factor contributions at a conurbation scale (such as the
648 Grenoble basin);
- 649 7. allows the determination of local heterogeneities in a small scale area and identification of some local hotspots;
- 650 8. pointed out some difficulties to disentangle the secondary inorganics sources (NO_3^- and SO_4^{2-}) and some mixing
651 between both species may occur.

652 Over-all, an enhanced and fine-scale source profile of PM_{10} was obtained in the Grenoble basin. The trend observed in the
653 MSA-rich, secondary biogenic oxidation, and primary biogenic factors showed the extent of this phenomenon suggesting
654 importance of the contribution of biogenic sources, both primary and secondary. The significant percentage attributed to
655 SOA sources revealed the strong necessity of organic molecular markers in fully discriminating the origins of PM_{10} sources.

656 **Acknowledgements**

657 This work is supported by the French National Research Agency in the framework of the "Investissements d'avenir"
658 program (ANR-15-IDEX-02), for the Mobil'Air program. It also received support from the program QAMECS funded by
659 ADEME (convention 1662C0029), and from LCSQA and French Ministry of Environment for part of the analyses for the
660 Les Frenes site within the CARA program. Chemical analysis on the Air-O-Sol facility at IGE was made possible with the
661 funding of some of the equipment by the Labex OSUG@2020 (ANR10 LABX56). The PhD of SW is funded by ENS Paris.
662 The internship of T Cañete is taking place within the Erasmus exchange program. Finally, the authors would like to kindly
663 thank the dedicated efforts of many people from Atmo-AuRA at the sampling sites, and in the lab at IGE (A Vella, C Vérin,
664 C Voiron) for collecting and analysing the samples, respectively.

665

666 **Authors contributions**

667 GU, and JLJ designed the atmospheric chemistry part of the Mobil'Air program. SM and CT supervised the sampling at the
668 3 sites for Atmo AuRA. OF is the head of the CARA program that allows the collection of samples from Les Frênes site. VJ
669 set up the analytical techniques for polyols, sugars, and cellulose. TC performed the cellulose analyses. LJSB and SW
670 processed the data. SW developed some of the tools and ideas for in-depth PMF analysis. LJSB, SW, wrote the paper. JLJ
671 and GU revised the original draft. All authors reviewed and edited the manuscript.

672 **References**

- 673 Alleman, L. Y., Lamaison, L., Perdrix, E., Robache, A. and Galloo, J.-C.: PM10 metal concentrations and source
674 identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone, *Atmospheric Research*,
675 96(4), 612–625, doi:10.1016/j.atmosres.2010.02.008, 2010.
- 676 Atkinson, R. and Arey, J.: Atmospheric Chemistry of Biogenic Organic Compounds, *Acc. Chem. Res.*, 31(9), 574–583,
677 doi:10.1021/ar970143z, 1998.
- 678 Aymoz, G., Jaffrezo, J. L., Chapuis, D., Cozic, J. and Maenhaut, W.: Seasonal variation of PM₁₀ main constituents in two
679 valleys of the French Alps. I: EC/OC fractions, *Atmos. Chem. Phys.*, 7(3), 661–675, doi:10.5194/acp-7-661-2007, 2007.
- 680 Barker, J. R., Steiner, A. L. and Wallington, T. J.: *Advances in Atmospheric Chemistry: Volume 2: Organic Oxidation and*
681 *Multiphase Chemistry*, WORLD SCIENTIFIC., 2019.
- 682 Belis, C. A., Favez, O., Harrison, R. M., Larsen, B. R., Amato, F., El Haddad, I., Hopke, P. K., Nava, S., Paatero, P., Prévôt,
683 A., Quass, U., Vecchi, R., Viana, M., European Commission, Joint Research Centre and Institute for Environment and
684 Sustainability: *European guide on air pollution source apportionment with receptor models*, Publications Office,
685 Luxembourg., 2014.
- 686 Belis, C. A., Pernigotti, D., Karagulian, F., Pirovano, G., Larsen, B. R., Gerboles, M. and Hopke, P. K.: A new methodology
687 to assess the performance and uncertainty of source apportionment models in intercomparison exercises, *Atmospheric*
688 *Environment*, 119, 35–44, doi:10.1016/j.atmosenv.2015.08.002, 2015.
- 689 Belis, C. A., Pikridas, M., Lucarelli, F., Petralia, E., Cavalli, F., Calzolari, G., Berico, M. and Sciare, J.: Source
690 apportionment of fine PM by combining high time resolution organic and inorganic chemical composition datasets,
691 *Atmospheric Environment: X*, 3, 100046, doi:10.1016/j.aeaoa.2019.100046, 2019.
- 692 Belis, C. A., Pernigotti, D., Pirovano, G., Favez, O., Jaffrezo, J. L., Kuenen, J., Denier van Der Gon, H., Reizer, M., Riffault,
693 V., Alleman, L. Y., Almeida, M., Amato, F., Angyal, A., Argyropoulos, G., Bande, S., Beslic, I., Besombes, J.-L., Bove, M.
694 C., Brotto, P., Calori, G., Cesari, D., Colombi, C., Contini, D., De Gennaro, G., Di Gilio, A., Diapouli, E., El Haddad, I.,
695 Elbern, H., Eleftheriadis, K., Ferreira, J., Vivanco, M. G., Gilardoni, S., Golly, B., Hellebust, S., Hopke, P. K., Izadmanesh,
696 Y., Jorquera, H., Krajsek, K., Kranenburg, R., Lazzeri, P., Lenartz, F., Lucarelli, F., Maciejewska, K., Manders, A.,
697 Manousakas, M., Masiol, M., Mircea, M., Mooibroek, D., Nava, S., Oliveira, D., Paglione, M., Pandolfi, M., Perrone, M.,
698 Petralia, E., Pietrodangelo, A., Pillon, S., Pokorna, P., Prati, P., Salameh, D., Samara, C., Samek, L., Saraga, D., Sauvage, S.,
699 Schaap, M., Scotto, F., Sega, K., Siour, G., Tauler, R., Valli, G., Vecchi, R., Venturini, E., Vestenius, M., Waked, A. and
700 Yubero, E.: Evaluation of receptor and chemical transport models for PM10 source apportionment, *Atmospheric*
701 *Environment: X*, 5, 100053, doi:10.1016/j.aeaoa.2019.100053, 2020.
- 702 Birch, M. E. and Cary, R. A.: Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel
703 Exhaust, *Aerosol Science and Technology*, 25(3), 221–241, doi:10.1080/02786829608965393, 1996.
- 704 Bove, M. C., Brotto, P., Cassola, F., Cuccia, E., Massabò, D., Mazzino, A., Piazzalunga, A. and Prati, P.: An integrated
705 PM_{2.5} source apportionment study: Positive Matrix Factorisation vs. the chemical transport model CAMx, *Atmospheric*
706 *Environment*, 94, 274–286, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.05.039, 2014.
- 707 Bozzetti, C., Daellenbach, K. R., Hueglin, C., Fermo, P., Sciare, J., Kasper-Giebl, A., Mazar, Y., Abbaszade, G., El Kazzi,
708 M., Gonzalez, R., Shuster-Meiseles, T., Flasch, M., Wolf, R., Křepelová, A., Canonaco, F., Schnelle-Kreis, J., Slowik, J. G.,
709 Zimmermann, R., Rudich, Y., Baltensperger, U., El Haddad, I. and Prévôt, A. S. H.: Size-Resolved Identification,



- 710 Characterization, and Quantification of Primary Biological Organic Aerosol at a European Rural Site, *Environ. Sci. Technol.*, 50(7), 3425–3434, doi:10.1021/acs.est.5b05960, 2016.
- 711
- 712 Bozzetti, C., Sosedova, Y., Xiao, M., Daellenbach, K. R., Ulevicius, V., Dudoitis, V., Mordas, G., Byčenkienė, S.,
713 Plauškaitė, K., Vlachou, A., Golly, B., Chazeau, B., Besombes, J.-L., Baltensperger, U., Jaffrezo, J.-L., Slowik, J. G., El
714 Haddad, I. and Prévôt, A. S. H.: Argon offline-AMS source apportionment of organic aerosol over yearly cycles for an
715 urban, rural, and marine site in northern Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 17(1), 117–141, doi:10.5194/acp-17-117-2017, 2017.
- 716 Brunekreef, B.: Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health, *European Respiratory Journal*,
717 26(2), 309–318, doi:10.1183/09031936.05.00001805, 2005.
- 718 Bullock, K. R., Duvall, R. M., Norris, G. A., McDow, S. R. and Hays, M. D.: Evaluation of the CMB and PMF models using
719 organic molecular markers in fine particulate matter collected during the Pittsburgh Air Quality Study, *Atmospheric
720 Environment*, 42(29), 6897–6904, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.05.011, 2008.
- 721 Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J. and Putaud, J.-P.: Toward a standardised thermal-optical protocol for
722 measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol, *Atmos. Meas. Tech.*, 3(1), 79–89,
723 doi:10.5194/amt-3-79-2010, 2010.
- 724 Charron, A., Polo-Rehn, L., Besombes, J.-L., Golly, B., Buisson, C., Chanut, H., Marchand, N., Guillaud, G. and Jaffrezo, J.-
725 L.: Identification and quantification of particulate tracers of exhaust and non-exhaust vehicle emissions, *Atmos. Chem.
726 Phys.*, 19(7), 5187–5207, doi:10.5194/acp-19-5187-2019, 2019.
- 727 Chen, Q., Sherwen, T., Evans, M. and Alexander, B.: DMS oxidation and sulfur aerosol formation in the marine troposphere:
728 a focus on reactive halogen and multiphase chemistry, *Atmos. Chem. Phys.*, 18(18), 13617–13637, doi:10.5194/acp-18-
729 13617-2018, 2018.
- 730 Chevrier, F.: Chauffage au bois et qualité de l'air en Vallée de l'Arve : définition d'un système de surveillance et impact
731 d'une politique de rénovation du parc des appareils anciens., PhD Thesis, Université Grenoble Alpes, Grenoble. [online]
732 Available from: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01527559> (Accessed 28 June 2018), 2016.
- 733 Colette, A., Menut, L., Haeffelin, M. and Morille, Y.: Impact of the transport of aerosols from the free troposphere towards
734 the boundary layer on the air quality in the Paris area, *Atmospheric Environment*, 42(2), 390–402,
735 doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.044, 2008.
- 736 Daellenbach, K. R., Kourtchev, I., Vogel, A. L., Bruns, E. A., Jiang, J., Petäjä, T., Jaffrezo, J.-L., Aksoyoglu, S., Kalberer,
737 M., Baltensperger, U., El Haddad, I. and Prévôt, A. S. H.: Impact of anthropogenic and biogenic sources on the seasonal
738 variation in the molecular composition of urban organic aerosols: a field and laboratory study using ultra-high-resolution
739 mass spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.*, 19(9), 5973–5991, doi:10.5194/acp-19-5973-2019, 2019.
- 740 Dai, Q., Liu, B., Bi, X., Wu, J., Liang, D., Zhang, Y., Feng, Y. and Hopke, P. K.: Dispersion Normalized PMF Provides
741 Insights into the Significant Changes in Source Contributions to PM_{2.5} after the COVID-19 Outbreak, *Environ. Sci.
742 Technol.*, acs.est.0c02776, doi:10.1021/acs.est.0c02776, 2020a.
- 743 Dai, Q., Hopke, P. K., Bi, X. and Feng, Y.: Improving apportionment of PM_{2.5} using multisite PMF by constraining G-
744 values with a priori information, *Science of The Total Environment*, 736, 139657, doi:10.1016/j.scitotenv.2020.139657,
745 2020b.



- 746 van Drooge, B. L. and Grimalt, J. O.: Particle size-resolved source apportionment of primary and secondary organic tracer
747 compounds at urban and rural locations in Spain, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(13), 7735–7752, doi:10.5194/acp-15-7735-2015,
748 2015.
- 749 Emami, F. and Hopke, P. K.: Effect of adding variables on rotational ambiguity in positive matrix factorization solutions,
750 *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 162, 198–202, doi:10.1016/j.chemolab.2017.01.012, 2017.
- 751 Favez, O., El Haddad, I., Piot, C., Boréave, A., Abidi, E., Marchand, N., Jaffrezo, J.-L., Besombes, J.-L., Personnaz, M.-B.,
752 Sciare, J., Wortham, H., George, C. and D’Anna, B.: Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of
753 wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France), *Atmos. Chem. Phys.*, 10(12), 5295–5314,
754 doi:10.5194/acp-10-5295-2010, 2010.
- 755 Feng, J., Li, M., Zhang, P., Gong, S., Zhong, M., Wu, M., Zheng, M., Chen, C., Wang, H. and Lou, S.: Investigation of the
756 sources and seasonal variations of secondary organic aerosols in PM_{2.5} in Shanghai with organic tracers, *Atmospheric*
757 *Environment*, 79, 614–622, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.07.022, 2013.
- 758 Franchini, M. and Mannucci, P.: Particulate Air Pollution and Cardiovascular Risk: Short-term and Long-term Effects,
759 *Semin Thromb Hemost*, 35(07), 665–670, doi:10.1055/s-0029-1242720, 2009.
- 760 Gelencsér, A., May, B., Simpson, D., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Caseiro, A., Pio, C. and Legrand,
761 M.: Source apportionment of PM_{2.5} organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and
762 fossil/biogenic origin, *J. Geophys. Res.*, 112(D23), D23S04, doi:10.1029/2006JD008094, 2007.
- 763 Gianini, M. F. D., Fischer, A., Gehrig, R., Ulrich, A., Wichser, A., Piot, C., Besombes, J.-L. and Hueglin, C.: Comparative
764 source apportionment of PM₁₀ in Switzerland for 2008/2009 and 1998/1999 by Positive Matrix Factorisation, *Atmospheric*
765 *Environment*, 54, 149–158, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.02.036, 2012.
- 766 Golly, B., Waked, A., Weber, S., Samake, A., Jacob, V., Conil, S., Rangognio, J., Chrétien, E., Vagnot, M.-P., Robic, P.-Y.,
767 Besombes, J.-L. and Jaffrezo, J.-L.: Organic markers and OC source apportionment for seasonal variations of PM_{2.5} at 5
768 rural sites in France, *Atmospheric Environment*, 198, 142–157, doi:10.1016/j.atmosenv.2018.10.027, 2019.
- 769 Graham, B., Guyon, P., Taylor, P. E., Artaxo, P., Maenhaut, W., Glovsky, M. M., Flagan, R. C. and Andreae, M. O.:
770 Organic compounds present in the natural Amazonian aerosol: Characterization by gas chromatography-mass spectrometry:
771 ORGANIC COMPOUNDS IN AMAZONIAN AEROSOLS, *J. Geophys. Res.*, 108(D24), n/a-n/a,
772 doi:10.1029/2003JD003990, 2003.
- 773 Heo, J., Dulger, M., Olson, M. R., McGinnis, J. E., Shelton, B. R., Matsunaga, A., Sioutas, C. and Schauer, J. J.: Source
774 apportionments of PM_{2.5} organic carbon using molecular marker Positive Matrix Factorization and comparison of results
775 from different receptor models, *Atmospheric Environment*, 73, 51–61, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.03.004, 2013.
- 776 Hopke, P. K.: Review of receptor modeling methods for source apportionment, *Journal of the Air & Waste Management*
777 *Association*, 66(3), 237–259, doi:10.1080/10962247.2016.1140693, 2016.
- 778 Horne, J. R. and Dabdub, D.: Impact of global climate change on ozone, particulate matter, and secondary organic aerosol
779 concentrations in California: A model perturbation analysis, *Atmospheric Environment*, 153, 1–17,
780 doi:10.1016/j.atmosenv.2016.12.049, 2017.
- 781 Hu, D., Bian, Q., Lau, A. K. H. and Yu, J. Z.: Source apportioning of primary and secondary organic carbon in summer PM
782 _{2.5} in Hong Kong using positive matrix factorization of secondary and primary organic tracer data, *J. Geophys. Res.*,
783 115(D16), D16204, doi:10.1029/2009JD012498, 2010.



- 784 Hyder, M., Genberg, J., Sandahl, M., Swietlicki, E. and Jönsson, J. Å.: Yearly trend of dicarboxylic acids in organic aerosols
785 from south of Sweden and source attribution, *Atmospheric Environment*, 57, 197–204, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.04.027,
786 2012.
- 787 Ishizuka, T., Kabashima, H., Yamaguchi, T., Tanabe, K. and Hattori, H.: Initial Step of Flue Gas Desulfurization An IR
788 Study of the Reaction of SO₂ with NO_x on CaO⁻, *Environ. Sci. Technol.*, 34(13), 2799–2803, doi:10.1021/es991073p,
789 2000.
- 790 Jardine, K., Yañez-Serrano, A. M., Williams, J., Kunert, N., Jardine, A., Taylor, T., Abrell, L., Artaxo, P., Guenther, A.,
791 Hewitt, C. N., House, E., Florentino, A. P., Manzi, A., Higuchi, N., Kesselmeier, J., Behrendt, T., Veres, P. R., Derstroff, B.,
792 Fuentes, J. D., Martin, S. T. and Andreae, M. O.: Dimethyl sulfide in the Amazon rain forest: DMS in the Amazon, *Global
793 Biogeochem. Cycles*, 29(1), 19–32, doi:10.1002/2014GB004969, 2015.
- 794 Ke, L., Liu, W., Wang, Y., Russell, A. G., Edgerton, E. S. and Zheng, M.: Comparison of PM_{2.5} source apportionment using
795 positive matrix factorization and molecular marker-based chemical mass balance, *Science of The Total Environment*, 394(2–
796 3), 290–302, doi:10.1016/j.scitotenv.2008.01.030, 2008.
- 797 Kleindienst, T. E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Lewis, C. W., Bhave, P. V. and Edney, E. O.: Estimates of
798 the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location,
799 *Atmospheric Environment*, 41(37), 8288–8300, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.06.045, 2007.
- 800 Kunit, M. and Puxbaum, H.: Enzymatic determination of the cellulose content of atmospheric aerosols, *Atmospheric
801 Environment*, 30(8), 1233–1236, doi:10.1016/1352-2310(95)00429-7, 1996.
- 802 Langrish, J. P., Bosson, J., Unosson, J., Muala, A., Newby, D. E., Mills, N. L., Blomberg, A. and Sandström, T.:
803 Cardiovascular effects of particulate air pollution exposure: time course and underlying mechanisms, *Journal of Internal
804 Medicine*, 272(3), 224–239, doi:10.1111/j.1365-2796.2012.02566.x, 2012.
- 805 Lee, S., Liu, W., Wang, Y., Russell, A. G. and Edgerton, E. S.: Source apportionment of PM_{2.5}: Comparing PMF and CMB
806 results for four ambient monitoring sites in the southeastern United States, *Atmospheric Environment*, 42(18), 4126–4137,
807 doi:10.1016/j.atmosenv.2008.01.025, 2008.
- 808 Li, S.-M., Barrie, L. A., Talbot, R. W., Harriss, R. C., Davidson, C. I. and Jaffrezo, J.-L.: Seasonal and geographic variations
809 of methanesulfonic acid in the arctic troposphere, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(17–18), 3011–
810 3024, doi:10.1016/0960-1686(93)90333-T, 1993.
- 811 Marmur, A., Mulholland, J. A. and Russell, A. G.: Optimized variable source-profile approach for source apportionment,
812 *Atmospheric Environment*, 41(3), 493–505, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.08.028, 2007.
- 813 McNeill, V. F.: Atmospheric Aerosols: Clouds, Chemistry, and Climate, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 8(1), 427–444,
814 doi:10.1146/annurev-chembioeng-060816-101538, 2017.
- 815 Miyazaki, Y., Fu, P. Q., Kawamura, K., Mizoguchi, Y. and Yamanoi, K.: Seasonal variations of stable carbon isotopic
816 composition and biogenic tracer compounds of water-soluble organic aerosols in a deciduous forest, *Atmos. Chem. Phys.*,
817 12(3), 1367–1376, doi:10.5194/acp-12-1367-2012, 2012.
- 818 Norris, G., Duvall, R., Brown, S. and Bai, S.: Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide, , 136,
819 2014.



- 820 Ostro, B., Tobias, A., Querol, X., Alastuey, A., Amato, F., Pey, J., Pérez, N. and Sunyer, J.: The Effects of Particulate Matter
821 Sources on Daily Mortality: A Case-Crossover Study of Barcelona, Spain, *Environmental Health Perspectives*, 119(12),
822 1781–1787, doi:10.1289/ehp.1103618, 2011.
- 823 Paatero, P.: The Multilinear Engine—A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, Including
824 the n -Way Parallel Factor Analysis Model, *Journal of Computational and Graphical Statistics*, 8(4), 854–888,
825 doi:10.1080/10618600.1999.10474853, 1999.
- 826 Paatero, P. and Tapper, U.: Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error
827 estimates of data values, *Environmetrics*, 5(2), 111–126, doi:10.1002/env.3170050203, 1994.
- 828 Pachon, J. E., Balachandran, S., Hu, Y., Weber, R. J., Mulholland, J. A. and Russell, A. G.: Comparison of SOC estimates
829 and uncertainties from aerosol chemical composition and gas phase data in Atlanta, *Atmospheric Environment*, 44(32),
830 3907–3914, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.07.017, 2010.
- 831 Pandolfi, M., Mooibroek, D., Hopke, P., van Pinxteren, D., Querol, X., Herrmann, H., Alastuey, A., Favez, O., Hüglin, C.,
832 Perdrix, E., Riffault, V., Sauvage, S., van der Swaluw, E., Tarasova, O. and Colette, A.: Long-range and local air pollution:
833 what can we learn from chemical speciation of particulate matter at paired sites?, *Atmos. Chem. Phys.*, 20(1), 409–429,
834 doi:10.5194/acp-20-409-2020, 2020.
- 835 Pernigotti, D. and Belis, C. A.: DeltaSA tool for source apportionment benchmarking, description and sensitivity analysis,
836 *Atmospheric Environment*, 180, 138–148, doi:10.1016/j.atmosenv.2018.02.046, 2018.
- 837 Pernigotti, D., Belis, C. A. and Spanò, L.: SPECIEUROPE: The European data base for PM source profiles, *Atmospheric
838 Pollution Research*, 7(2), 307–314, doi:10.1016/j.apr.2015.10.007, 2016.
- 839 Petit, J.-E., Pallarès, C., Favez, O., Alleman, L. Y., Bonnaire, N. and Rivière, E.: Sources and Geographical Origins of PM10
840 in Metz (France) Using Oxalate as a Marker of Secondary Organic Aerosols by Positive Matrix Factorization Analysis,
841 *Atmosphere*, 10(7), 370, doi:10.3390/atmos10070370, 2019.
- 842 Pey, J., Alastuey, A. and Querol, X.: PM10 and PM2.5 sources at an insular location in the western Mediterranean by using
843 source apportionment techniques, *Science of The Total Environment*, 456–457, 267–277,
844 doi:10.1016/j.scitotenv.2013.03.084, 2013.
- 845 Pindado, O. and Perez, R. M.: Source apportionment of particulate organic compounds in a rural area of Spain by positive
846 matrix factorization, *Atmospheric Pollution Research*, 2(4), 492–505, doi:10.5094/APR.2011.056, 2011.
- 847 Putaud, J.-P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson,
848 H. C., Harrison, R. M., Herrmann, H., Hitztenberger, R., Hüglin, C., Jones, A. M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A.,
849 Kuhlbusch, T. A. J., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H.,
850 Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M.,
851 Wiedensohler, A. and Raes, F.: A European aerosol phenomenology – 3: Physical and chemical characteristics of particulate
852 matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe, *Atmospheric Environment*, 44(10), 1308–1320,
853 doi:10.1016/j.atmosenv.2009.12.011, 2010.
- 854 Puxbaum, H.: Size distribution and seasonal variation of atmospheric cellulose, *Atmospheric Environment*, 37(26), 3693–
855 3699, doi:10.1016/S1352-2310(03)00451-5, 2003.
- 856 Qiao, F., Li, Q. and Lei, Y.: Particulate Matter Caused Health Risk in an Urban Area of the Middle East and the Challenges
857 in Reducing its Anthropogenic Emissions, *Environ Pollut Climate Change*, 02(01), doi:10.4172/2573-458X.1000145, 2018.



- 858 Saeaw, N. and Thepanondh, S.: Source apportionment analysis of airborne VOCs using positive matrix factorization in
859 industrial and urban areas in Thailand, *Atmospheric Pollution Research*, 6(4), 644–650, doi:10.5094/APR.2015.073, 2015.
- 860 Samake, A., Jaffrezo, J.-L., Favez, O., Weber, S., Jacob, V., Albinet, A., Riffault, V., Perdrix, E., Waked, A., Golly, B.,
861 Salameh, D., Chevrier, F., Oliveira, D. M., Besombes, J.-L., Martins, J. M. F., Conil, S., Guillaud, G., Meshba, B., Rocq, B.,
862 Robic, P.-Y., Hulin, A., Meur, S. L., Descheemaecker, M., Chretien, E. and Uzu, G.: Polyols and glucose particulate species
863 as tracers of primary biogenic organic aerosols at 28 french sites, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 1–23,
864 doi:https://doi.org/10.5194/acp-2018-773, 2018.
- 865 Samaké, A., Jaffrezo, J.-L., Favez, O., Weber, S., Jacob, V., Albinet, A., Riffault, V., Perdrix, E., Waked, A., Golly, B.,
866 Salameh, D., Chevrier, F., Oliveira, D. M., Bonnaire, N., Besombes, J.-L., Martins, J. M. F., Conil, S., Guillaud, G., Mesbah,
867 B., Rocq, B., Robic, P.-Y., Hulin, A., Le Meur, S., Descheemaecker, M., Chretien, E., Marchand, N. and Uzu, G.: Polyols
868 and glucose particulate species as tracers of primary biogenic organic aerosols at 28 French sites, *Atmos. Chem. Phys.*,
869 19(5), 3357–3374, doi:10.5194/acp-19-3357-2019, 2019.
- 870 Schauer, J. J. and Cass, G. R.: Source Apportionment of Wintertime Gas-Phase and Particle-Phase Air Pollutants Using
871 Organic Compounds as Tracers, *Environ. Sci. Technol.*, 34(9), 1821–1832, doi:10.1021/es981312t, 2000.
- 872 Schneider, W. F., Li, J. and Hass, K. C.: Combined Computational and Experimental Investigation of SO_x Adsorption on
873 MgO, *J. Phys. Chem. B*, 105(29), 6972–6979, doi:10.1021/jp010747r, 2001.
- 874 Seinfeld, J. H. and Pankow, J. F.: ORGANIC ATMOSPHERIC PARTICULATE MATERIAL, *Annu. Rev. Phys. Chem.*,
875 54(1), 121–140, doi:10.1146/annurev.physchem.54.011002.103756, 2003.
- 876 Shiraiwa, M., Ueda, K., Pozzer, A., Lammel, G., Kampf, C. J., Fushimi, A., Enami, S., Arangio, A. M., Fröhlich-Nowoisky,
877 J., Fujitani, Y., Furuyama, A., Lakey, P. S. J., Lelieveld, J., Lucas, K., Morino, Y., Pöschl, U., Takahama, S., Takami, A.,
878 Tong, H., Weber, B., Yoshino, A. and Sato, K.: Aerosol Health Effects from Molecular to Global Scales, *Environ. Sci.*
879 *Technol.*, 51(23), 13545–13567, doi:10.1021/acs.est.7b04417, 2017.
- 880 Shrivastava, M. K., Subramanian, R., Rogge, W. F. and Robinson, A. L.: Sources of organic aerosol: Positive matrix
881 factorization of molecular marker data and comparison of results from different source apportionment models, *Atmospheric*
882 *Environment*, 41(40), 9353–9369, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.016, 2007.
- 883 Srivastava, D., Favez, O., Perraudin, E., Villenave, E. and Albinet, A.: Comparison of Measurement-Based Methodologies to
884 Apportion Secondary Organic Carbon (SOC) in PM_{2.5}: A Review of Recent Studies, *Atmosphere*, 9(11), 452,
885 doi:10.3390/atmos9110452, 2018a.
- 886 Srivastava, D., Tomaz, S., Favez, O., Lanzafame, G. M., Golly, B., Besombes, J.-L., Alleman, L. Y., Jaffrezo, J.-L., Jacob,
887 V., Perraudin, E., Villenave, E. and Albinet, A.: Speciation of organic fraction does matter for source apportionment. Part 1:
888 A one-year campaign in Grenoble (France), *Science of The Total Environment*, 624, 1598–1611,
889 doi:10.1016/j.scitotenv.2017.12.135, 2018b.
- 890 Szmigielski, R., Surratt, J. D., Gómez-González, Y., Van der Veken, P., Kourtchev, I., Vermeylen, R., Blockhuys, F., Jaoui,
891 M., Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Edney, E. O., Seinfeld, J. H., Maenhaut, W. and Claeys, M.: 3-
892 methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid: An atmospheric tracer for terpene secondary organic aerosol, *Geophys. Res. Lett.*,
893 34(24), L24811, doi:10.1029/2007GL031338, 2007.
- 894 Ullerstam, M., Vogt, R., Langer, S. and Ljungström, E.: The kinetics and mechanism of SO₂ oxidation by O₃ on mineral
895 dust, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4(19), 4694–4699, doi:10.1039/B203529B, 2002.



- 896 Ullerstam, M., Johnson, M. S., Vogt, R. and Ljungström, E.: DRIFTS and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity
897 of SO₂ and NO₂ on mineral dust, *Atmos. Chem. Phys.*, 3(6), 2043–2051, doi:10.5194/acp-3-2043-2003, 2003.
- 898 Usher, C. R., Al-Hosney, H., Carlos-Cuellar, S. and Grassian, V. H.: A laboratory study of the heterogeneous uptake and
899 oxidation of sulfur dioxide on mineral dust particles: UPTAKE OF SULFUR DIOXIDE ON DUST, *J.-Geophys.-Res.*,
900 107(D23), ACH 16-1-ACH 16-9, doi:10.1029/2002JD002051, 2002.
- 901 Verma, S. K., Kawamura, K., Chen, J. and Fu, P.: Thirteen years of observations on primary sugars and sugar alcohols over
902 remote Chichijima Island in the western North Pacific, *Atmos. Chem. Phys.*, 18(1), 81–101, doi:10.5194/acp-18-81-2018,
903 2018.
- 904 Vlachou, A., Tobler, A., Lamkaddam, H., Canonaco, F., Daellenbach, K. R., Jaffrezo, J.-L., Minguillón, M. C., Maasikmets,
905 M., Teinmaa, E., Baltensperger, U., El Haddad, I. and Prévôt, A. S. H.: Development of a versatile source apportionment
906 analysis based on positive matrix factorization: a case study of the seasonal variation of organic aerosol sources in Estonia,
907 *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 1–21, doi:10.5194/acp-2018-1099, 2018.
- 908 Waked, A., Favez, O., Alleman, L. Y., Piot, C., Petit, J.-E., Delaunay, T., Verlinden, E., Golly, B., Besombes, J.-L., Jaffrezo,
909 J.-L. and Leoz-Garziandia, E.: Source apportionment of PM₁₀ in a north-western Europe regional
910 urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions, *Atmos.*
911 *Chem. Phys.*, 14(7), 3325–3346, doi:10.5194/acp-14-3325-2014, 2014.
- 912 Wang, Q., He, X., Huang, X. H. H., Griffith, S. M., Feng, Y., Zhang, T., Zhang, Q., Wu, D. and Yu, J. Z.: Impact of
913 Secondary Organic Aerosol Tracers on Tracer-Based Source Apportionment of Organic Carbon and PM_{2.5}: A Case Study in
914 the Pearl River Delta, China, *ACS Earth Space Chem.*, 1(9), 562–571, doi:10.1021/acsearthspacechem.7b00088, 2017a.
- 915 Wang, Q., He, X., Huang, X. H. H., Griffith, S. M., Feng, Y., Zhang, T., Zhang, Q., Wu, D. and Yu, J. Z.: Impact of
916 Secondary Organic Aerosol Tracers on Tracer-Based Source Apportionment of Organic Carbon and PM_{2.5}: A Case Study in
917 the Pearl River Delta, China, *ACS Earth Space Chem.*, 1(9), 562–571, doi:10.1021/acsearthspacechem.7b00088, 2017b.
- 918 Wang, Y., Hopke, P. K., Xia, X., Rattigan, O. V., Chalupa, D. C. and Utell, M. J.: Source apportionment of airborne
919 particulate matter using inorganic and organic species as tracers, *Atmospheric Environment*, 55, 525–532,
920 doi:10.1016/j.atmosenv.2012.03.073, 2012.
- 921 Warneck, P.: *Chemistry of the natural atmosphere*, 2nd ed., Academic Press, San Diego., 2000.
- 922 Weber, S., Uzu, G., Calas, A., Chevrier, F., Besombes, J.-L., Charron, A., Salameh, D., Ježek, I., Močnik, G. and Jaffrezo,
923 J.-L.: An apportionment method for the oxidative potential of atmospheric particulate matter sources: application to a one-
924 year study in Chamonix, France, *Atmos. Chem. Phys.*, 18(13), 9617–9629, doi:10.5194/acp-18-9617-2018, 2018.
- 925 Weber, S., Salameh, D., Albinet, A., Alleman, L. Y., Waked, A., Besombes, J.-L., Jacob, V., Guillaud, G., Meshbah, B.,
926 Rocq, B., Hulin, A., Dominik-Sègue, M., Chrétien, E., Jaffrezo, J.-L. and Favez, O.: Comparison of PM₁₀ Sources Profiles
927 at 15 French Sites Using a Harmonized Constrained Positive Matrix Factorization Approach, *Atmosphere*, 10(6), 310,
928 doi:10.3390/atmos10060310, 2019.
- 929 Willers, S. M., Eriksson, C., Gidhagen, L., Nilsson, M. E., Pershagen, G. and Bellander, T.: Fine and coarse particulate air
930 pollution in relation to respiratory health in Sweden, *Eur Respir J*, 42(4), 924–934, doi:10.1183/09031936.00088212, 2013.
- 931 Wilson, R. and Spengler, J. D., Eds.: *Particles in our air: concentrations and health effects*, Harvard School of Public Health ;
932 distributed by Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1996.



- 933 Yang, F., Kawamura, K., Chen, J., Ho, K., Lee, S., Gao, Y., Cui, L., Wang, T. and Fu, P.: Anthropogenic and biogenic
934 organic compounds in summertime fine aerosols (PM_{2.5}) in Beijing, China, *Atmospheric Environment*, 124, 166–175,
935 doi:10.1016/j.atmosenv.2015.08.095, 2016.
- 936 Yuan, Z., Lau, A., Zhang, H., Yu, J., Louie, P. and Fung, J.: Identification and spatiotemporal variations of dominant PM₁₀
937 sources over Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 40(10), 1803–1815, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.11.030, 2006.
- 938 Zhang, Y., Müller, L., Winterhalter, R., Moortgat, G. K., Hoffmann, T. and Pöschl, U.: Seasonal cycle and temperature
939 dependence of pinene oxidation products, dicarboxylic acids and nitrophenols in fine and coarse air particulate matter,
940 *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10(5), 13253–13286, doi:10.5194/acpd-10-13253-2010, 2010.
- 941 Zheng, J., Tan, M., Shibata, Y., Tanaka, A., Li, Y., Zhang, G., Zhang, Y. and Shan, Z.: Characteristics of lead isotope ratios
942 and elemental concentrations in PM₁₀ fraction of airborne particulate matter in Shanghai after the phase-out of leaded
943 gasoline, *Atmospheric Environment*, 38(8), 1191–1200, doi:10.1016/j.atmosenv.2003.11.004, 2004.
- 944 Zhu, Y., Huang, L., Li, J., Ying, Q., Zhang, H., Liu, X., Liao, H., Li, N., Liu, Z., Mao, Y., Fang, H. and Hu, J.: Sources of
945 particulate matter in China: Insights from source apportionment studies published in 1987–2017, *Environment International*,
946 115, 343–357, doi:10.1016/j.envint.2018.03.037, 2018.
- 947



Annexe IV Weber et al. (2019) SOURCES : complément d'information



1 **Comparison of PM₁₀ sources profiles at 15 French sites using a harmonized**
2 **constrained positive matrix factorization approach**

3 **Supplementary information**

4
5 Weber Samuël¹, Salameh Dalia¹, Albinet Alexandre², Alleman Laurent Y.³, Waked Antoine¹,
6 Besombes Jean-Luc⁴, Jacob Véronique¹, Guillaud Géraldine⁵, Mesbah Boualem⁶, Rocq Benoit⁷,
7 Hulin Agnès⁸, Dominik-Sègue Marta⁹, Chrétien Eve¹⁰, Jaffrezo Jean-Luc¹, and Favez Olivier²

8

9 ¹ Univ. Grenoble Alpes, CNRS, IRD, INP-G, IGE (UMR 5001), 38000 Grenoble, France.

10 ² INERIS, Parc Technologique Alata, BP 2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France

11 ³ IMT Lille Douai, Univ. Lille, UR SAGE, 59500 Douai, France

12 ⁴ Univ. Savoie Mont-Blanc, LCME, 73000 Chambéry, France

13 ⁵ Atmo AuRA, 69500 Bron, France

14 ⁶ Atmo Sud, 13294 Marseille, France

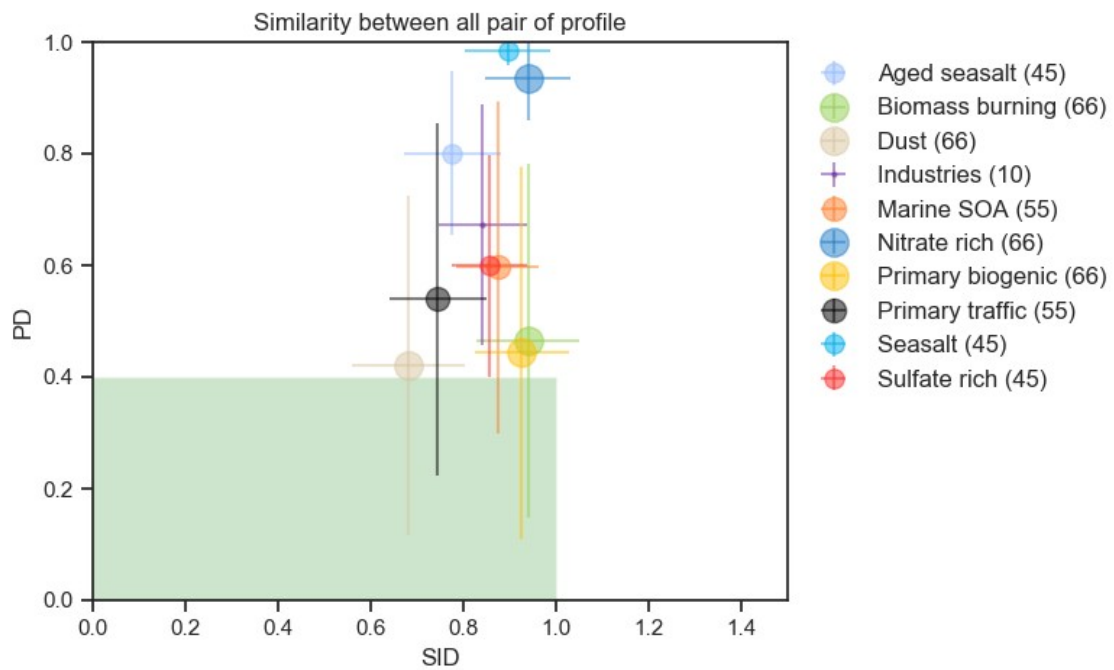
15 ⁷ Atmo Hauts de France, 59044 Lille, France

16 ⁸ Atmo Nouvelle Aquitaine, 33692 Merignac, France

17 ⁹ Atmo Normandie, 76000 Rouen, France

18 ¹⁰ Atmo Grand Est, 57070 Metz, France

19

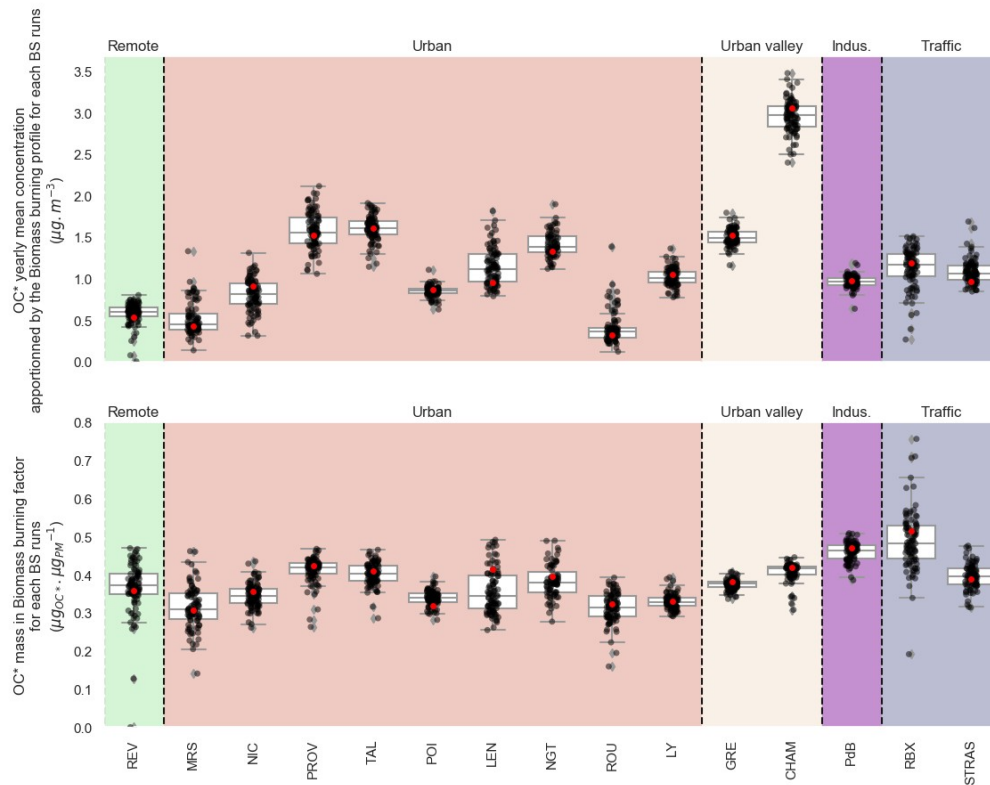


20

21 **Figure S11:** Similarity plot for all pair of profiles containing a “dust” factor. The mean \pm standard
22 deviation for a given source category are plotted. The size of the dot is proportional to the number
23 of pair of profile (from 10 to 66, shown in parenthesis in the legend). The green box highlights the
24 acceptable area for profile similarity according to Pernigotti and Belis (2018).

25

26



27

28 **Figure S12:** Uncertainties of OC* in the Biomass burning profile according to BS for each site. Top: Average OC*
 29 concentration appportionned in $\mu\text{g.m}^{-3}$. Bottom: Proportion of OC* in the Biomass burning profile in $\mu\text{g.}\mu\text{g}^{-1}$. Dark dots
 30 represent each BS value, and the boxplot represent the dispersion of the individual values (box: quartiles, caps:
 31 min/max, whiskers: lower/greater than $1.5 \times$ inter-quartiles range). The red dots are the value for the reference
 32 constrained runs.

33



Annexe V Weber et al. (2018) Méthodologie de déconvolution du PO : complément d'information

Supplement of Atmos. Chem. Phys., 18, 9617–9629, 2018
<https://doi.org/10.5194/acp-18-9617-2018-supplement>
© Author(s) 2018. This work is distributed under
the Creative Commons Attribution 4.0 License.



Atmospheric
Chemistry
and Physics
Open Access
EGU

Supplement of

An apportionment method for the oxidative potential of atmospheric particulate matter sources: application to a one-year study in Chamonix, France

Samuël Weber et al.

Correspondence to: Gaëlle Uzu (gaelle.uzu@ird.fr)

The copyright of individual parts of the supplement might differ from the CC BY 4.0 License.



S1 Sources profiles from the PMF

Biomass burning is a profile highly represented by biomass burning proxy: the levoglucosan and the methoxyphenols. The BC_{bb} and OC^* are also mainly in this factor. Associated with it, some potassium and rubidium are also present in this source. These proxy are well-known to be tracers of biomass burning activities (Godoy et al., 2005; Jordan et al., 2006; Nava et al., 2015; Puxbaum et al., 2007)

Vehicular emissions are associated to a very large contribution of metals (Cu, Mo, Pb, Sb, Fe, Zr, Ti) and a significant amount of carbonaceous matter (mainly BC_{ff}) and organic compound (HOP). The two sources from vehicle' traffic which are "exhaust" (i.e. fuel combustion (Allen et al., 2001; Hu et al., 2009; Viana et al., 2008)) and "non-exhaust" (i.e. road abrasion, brake wear, etc. (Sanders et al., 2003; Sternbeck et al., 2002)) are mixed in this profile.

Primary biogenic emissions are identified thanks to the presence of polyols (sum of arabitol, sorbitol and mannitol) coming from the biogenic activity (fungi, pollens and bacteria) (Bauer et al., 2008) or from vegetal debris (Yttri et al., 2007). The temporal contribution of this factor (mainly during summer) also pledges in favour of the biogenic activity.

Secondary biogenic emissions are dominated by the MSA (methane sulfonic acid), product by the oxidation of the DMS (dimethyl sulfate). The DMS is well-known for being emitted by marine algae (Saltzman et al., 1983; Zhang et al., 2014) or vegetation and soil micro-biology (Jardine et al., 2015).

Crustal dust is characterized with a high predominance of Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ti, Mn, Fe, which are elements of the terrestrial crust. We identified this source as re-suspension of soil or rock dust (Almeida et al., 2005; Dall'Osto et al., 2013; Moreno et al., 2011; Putaud et al., 2004).

Sea/road salt shows a high proportion of Na^+ and Cl^- , but also Mg^{2+} . These ions are proxy of sea salt (Belis et al., 2013; O'Dowd et al., 1997; Pio et al., 2007) as well as road salt, especially during winter in the Alps region (Air Rhne-Alpes, 2012).

Nitrate rich with a high concentration of nitrate ions (NO_3^-) associates with ammonium (NH_4^+). It indicates the presence of ammonium nitrate NO_3NH_4 .

Sulfate rich with a high concentration of sulfate ions (SO_4^{2-}) associates with ammonium (NH_4^+). It indicates the presence of ammonium sulfate $SO_4(NH_4)_2$.

Table 1 summaries the factor profiles in $1 \mu g$ of PM of each source while Fig. 1 presents the fraction of each species associated with each source.

Table S1: Concentration of species in 1 μg of PM for each source attributed by the PMF model.

specie	Primary biogenic	Sea/road salt	Secondary biogenic	Crustal dust	Vehicular	Biomass burning	Nitrate rich	Sulfate rich
ng/ μg								
OC*	412.86	228.75	733.01	180.92	301.20	401.67	225.14	249.95
BC _{bb}	15.37	19.29	22.65	4.35	24.69	72.99	10.96	6.91
BC _{ff}	160.58	72.08	116.95	8.35	295.70	0	63.05	0.48
MSA	0.27	0	18.38	0	0.07	0	0.37	0.09
Cl ⁻	0	36.48	0	0	0	4.74	4.35	0
NO ₃ ⁻	4.58	0	71.42	102.12	0	9.41	427.27	18.97
SO ₄ ²⁻	26.33	20.65	37.48	72.18	0	39.76	0	302.41
Na ⁺	3.07	62.22	21.23	0.09	2.80	1.52	0	0.62
NH ₄ ⁺	11.47	4.25	0	0	6.02	8.82	86.69	108.24
K ⁺	9.11	3.96	10.18	3.70	2.21	9.53	3.33	3.33
Mg ²⁺	0.15	0.68	2.86	4.43	0	0.39	0	0.52
Ca ²⁺	0	0	11.74	115.47	5.62	3.07	8.54	11.97
Levoglucosan	8.07	21.00	2.37	0	13.77	107.71	32.88	4.64
Σ polyols	14.55	0	3.27	1.09	0	0.64	0.43	1.66
Σ methoxy	0	0	0	0.60	0	11.34	0	0
Fe	12.14	21.73	8.04	38.82	42.06	1.02	0	1.00
pg/ μg								
As	16.16	2.32	55.47	37.70	64.14	0.00	12.97	16.55
Cu	552.51	421.26	908.64	261.28	1147.23	247.42	0	92.72
Mn	150.02	146.43	381.62	1224.90	495.22	21.15	4.25	140.64
Mo	17.22	16.99	39.99	13.09	82.84	0	0	13.62
Ni	4.17	21.56	0.13	106.58	46.94	0	0	18.64
Pb	75.42	0	119.94	156.67	380.18	0	99.35	113.36
Rb	11.03	18.15	0	69.91	34.72	27.09	0	0
Sb	25.32	28.88	27.92	0	80.69	0	6.15	3.11
Ti	308.11	135.57	253.05	1754.87	291.41	0	42.31	101.03
V	28.44	21.14	31.64	92.69	0	0	0	14.14
Zn	377.67	225.73	1240.86	548.98	2091.33	139.94	602.30	373.39
Zr	45.51	11.33	16.67	34.12	52.09	6.24	6.56	0
Σ HOP	0	145.45	4.77	8.66	140.33	0.00	34.46	0

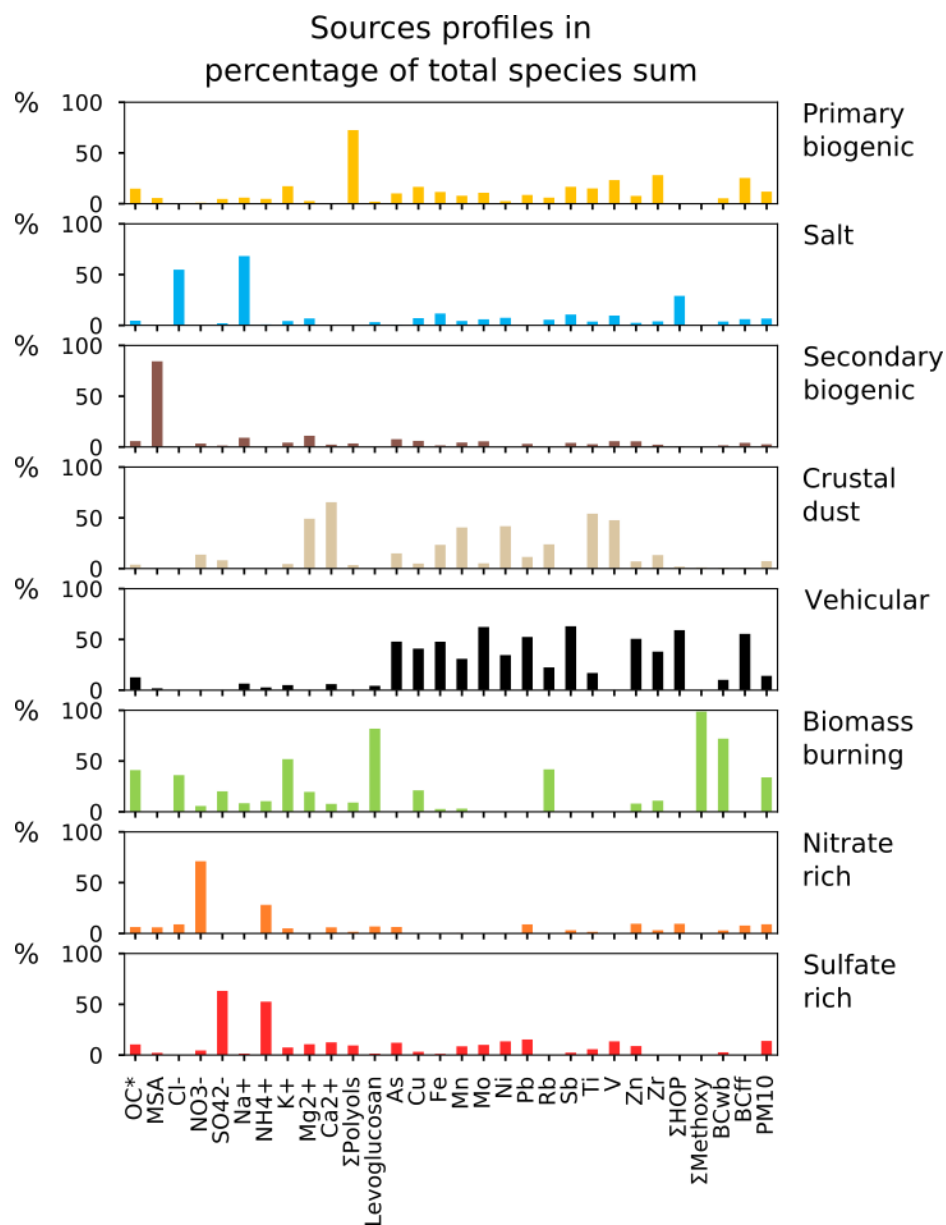


Figure S1: Percentage of the ambient species concentration apportioned in each factor attributed by the PMF model.

S2 Correlation between OP and chemical species, and OP and sources

The univariate correlation on an annual basis between the OP values and the concentrations of chemical species was first investigated and is presented in Fig. 2. We see a strong relationship between some of the organic species and the OP (levoglucosan, methoxyphenol) as well as the carbonaceous matter (OC and BC) for both tests. It suggests important contributions of biomass burning source and fossil fuel burning activities to the OP's. The metals Cu, Rb, and Sb appear highly correlated to the OP, but Ni, Ti and V do not. The results for the ions indicate weak positive correlations with both OP only. We also note that the polyols and MSA show a tendency with anti-correlations with both OPs. Most of these results are strongly affected by the really high changes in concentrations during the winter and the summer periods, in part related to the local impact of meteorology and inversion layers in winter (Calas et al., 2018).

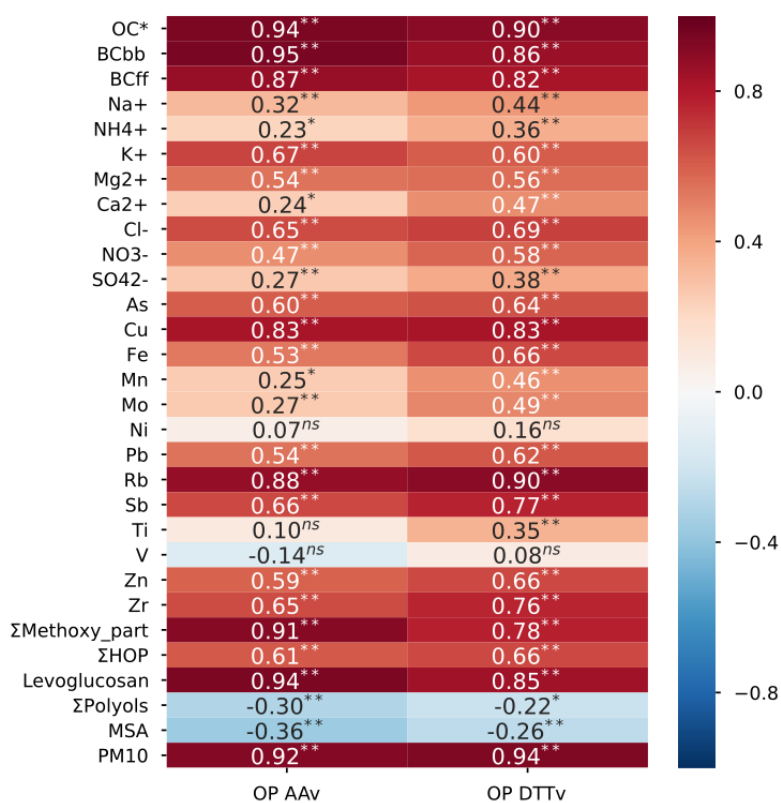


Figure S2: Pearson's correlation coefficient between the concentrations of the species and the OP AA_v and OP DTT_v activity from the 2, November 2013 to the 31, October 2014 (97 samples). **: p-values <0.01, *: p-value <0.05, ns: p-value >0.05.

The univariate-correlation between the contributions of the sources of PM deduced from the PMF and the OPs is presented Fig. 3. It emphasized the hypothesis of the high contribution of the biomass burning and vehicular sources to the OP of the PM₁₀. We do not see very large differences between the two tests, except for the crustal dust source (no correlation with the OP AA_v but a positive one for the OP DTT_v).

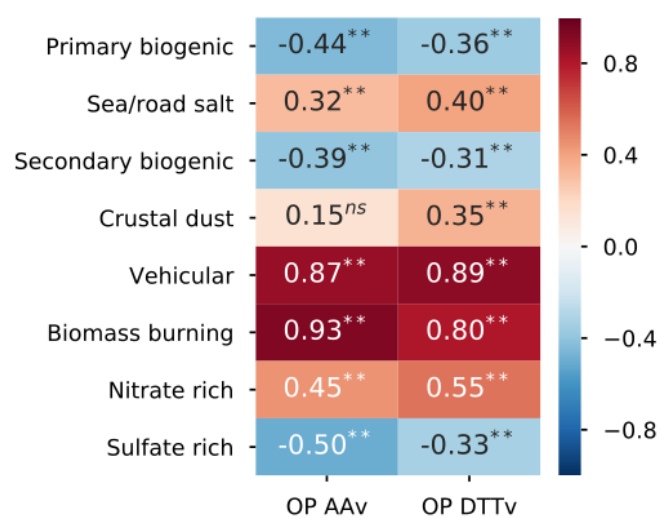


Figure S3: Pearson's correlation coefficient between the PM concentrations of the sources from the PMF and the OP AAv and OP DTTv activity from the 14, November 2013 to the 31, October 2014 (85 samples). **: p-values <0.01, *: p-value <0.05, ns: p-value >0.05.



S3 Additional reference

References

- Air Rhne-Alpes: Influence des pratiques de viabilité hivernale sur les concentrations de PM10, Tech. rep., Air Rhne-Alpes, URL http://www.air-rhonealpes.fr/sites/ra/files/publications_import/files/2012_influence_salage_pm10_rhonealpes.pdf, 2012.
- Allen, A. G., Nemitz, E., Shi, J. P., Harrison, R. M., and Greenwood, J. C.: Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom, *Atmospheric Environment*, 35, 4581–4591, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223100100190X>, 2001.
- Almeida, S., Pio, C., Freitas, M., Reis, M., and Trancoso, M.: Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast, *Atmospheric Environment*, 39, 3127–3138, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.01.048>, URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231005001378>, 2005.
- Belis, C., Karagulian, F., Larsen, B., and Hopke, P.: Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe, *Atmospheric Environment*, 69, 94–108, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.009>, URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231012010540>, 2013.
- Calas, A., Uzu, G., Martins, J. M. F., Houdier, S., Thomas, F., Molton, F., Lacroix, T., Charron, A., Jacob, V., Besombes, J.-L., Chevrier, F., Brulfert, G., Dunster, C., Oliete, A., Kelly, F. J., and Jaffrezo, J.-L.: Comparison between five acellular oxidative potential measurement assays performed on a yearly series of PM10 samples from the city of Chamonix (France), with detailed chemistry, "in prep. for ACPD", 2018.
- Dall'Osto, M., Querol, X., Amato, F., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., and Chiari, M.: Hourly elemental concentrations in PM2.5 aerosols sampled simultaneously at urban background and road site during SAPUSS diurnal variations and PMF receptor modelling, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 4375–4392, <https://doi.org/10.5194/acp-13-4375-2013>, URL <http://www.atmos-chem-phys.net/13/4375/2013/>, 2013.
- Godoy, M. L. D., Godoy, J. M., and Artaxo, P.: Aerosol source apportionment around a large coal fired power plant Thermoelectric Complex Jorge Lacerda, Santa Catarina, Brazil, *Atmospheric Environment*, 39, 5307–5324, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.05.033>, URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231005004899>, 2005.
- Hu, S., Herner, J. D., Shafer, M., Robertson, W., Schauer, J. J., Dwyer, H., Collins, J., Huai, T., and Ayala, A.: Metals emitted from heavy-duty diesel vehicles equipped with advanced PM and NOX emission controls, *Atmospheric Environment*, 43, 2950–2959, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.052>, URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231009001800>, 2009.
- Jardine, K., Yaez-Serrano, A. M., Williams, J., Kunert, N., Jardine, A., Taylor, T., Abrell, L., Artaxo, P., Guenther, A., Hewitt, C. N., House, E., Florentino, A. P., Manzi, A., Higuchi, N., Kesselmeier, J., Behrendt, T., Veres, P. R., Derstroff, B., Fuentes, J. D., Martin, S. T., and Andreae, M. O.: Dimethyl sulfide in the Amazon rain forest: DMS in the Amazon, *Global Biogeochemical Cycles*, 29, 19–32, <https://doi.org/10.1002/2014GB004969>, URL <http://doi.wiley.com/10.1002/2014GB004969>, 2015.

-
- Jordan, T. B., Seen, A. J., and Jacobsen, G. E.: Levoglucosan as an atmospheric tracer for woodsmoke, *Atmospheric Environment*, 40, 5316–5321, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.03.023>, URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231006003104>, 2006.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Reche, C., Cusack, M., Amato, F., Pandolfi, M., Pey, J., Richard, A., Prvt, A. S. H., Furger, M., and Gibbons, W.: Variations in time and space of trace metal aerosol concentrations in urban areas and their surroundings, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 9415–9430, <https://doi.org/10.5194/acp-11-9415-2011>, URL <http://www.atmos-chem-phys.net/11/9415/2011/>, 2011.
- Nava, S., Lucarelli, F., Amato, F., Becagli, S., Calzolari, G., Chiari, M., Giannoni, M., Traversi, R., and Udisti, R.: Biomass burning contributions estimated by synergistic coupling of daily and hourly aerosol composition records, *Science of The Total Environment*, 511, 11–20, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.11.034>, URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969714016167>, 2015.
- O'Dowd, C. D., Smith, M. H., Consterdine, I. E., and Lowe, J. A.: Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulphur cycle: a short review, *Atmospheric Environment*, 31, 73 – 80, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(96\)00106-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00106-9), 1997.
- Pio, C. A., Legrand, M., Oliveira, T., Afonso, J., Santos, C., Caseiro, A., Fialho, P., Barata, F., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Gelencsr, A., Preunkert, S., and Schock, M.: Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe, *Journal of Geophysical Research*, 112, <https://doi.org/10.1029/2006JD008038>, URL <http://doi.wiley.com/10.1029/2006JD008038>, 2007.
- Putaud, J.-P., Dingenen, R. V., Dell'Acqua, A., Raes, F., Matta, E., Decesari, S., Facchini, M. C., and Fuzzi, S.: Size-segregated aerosol mass closure and chemical composition in Monte Cimone (I) during MINATROC, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 889–902, URL <http://www.atmos-chem-phys.net/4/889/>, 2004.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Snchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsr, A., Legrand, M., Preunkert, S., and Pio, C.: Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, *Journal of Geophysical Research*, 112, <https://doi.org/10.1029/2006JD008114>, URL <http://doi.wiley.com/10.1029/2006JD008114>, 2007.
- Saltzman, E. S., Savoie, D. L., Zika, R. G., and Prospero, J. M.: Methane Sulfonic Acid in the Marine Atmosphere, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 88, 10 897–10 902, <https://doi.org/10.1029/JC088iC15p10897>, URL <http://dx.doi.org/10.1029/JC088iC15p10897>, 1983.
- Sanders, P. G., Xu, N., Dalka, T. M., and Maricq, M. M.: Airborne Brake Wear Debris: Size Distributions, Composition, and a Comparison of Dynamometer and Vehicle Tests, *Environmental Science & Technology*, 37, 4060–4069, <https://doi.org/10.1021/es034145s>, URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es034145s>, 2003.
- Sternbeck, J., Sjdin, ., and Andrasson, K.: Metal emissions from road traffic and the influence of re-suspension results from two tunnel studies, *Atmospheric Environment*, 36, 4735–4744, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231002005617>, 2002.
- Viana, M., Kuhlbusch, T., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R., Hopke, P., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prvt, A., Hueglin, C., Bloemen, H., Whlin, P., Vecchi, R., Miranda, A., Kasper-Giebl, A.,



Maenhaut, W., and Hitzenberger, R.: Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results, *Journal of Aerosol Science*, 39, 827–849, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.007>, URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021850208001018>, 2008.

Yttri, K. E., Dye, C., and Kiss, G.: Ambient aerosol concentrations of sugars and sugar-alcohols at four different sites in Norway, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 4267–4279, URL <http://www.atmos-chem-phys.net/7/4267/2007/acp-7-4267-2007.html>, 2007.

Zhang, Y., Wang, Y., Gray, B. A., Gu, D., Mauldin, L., Cantrell, C., and Bandy, A.: Surface and free tropospheric sources of methanesulfonic acid over the tropical Pacific Ocean, *Geophysical Research Letters*, 41, 5239–5245, <https://doi.org/10.1002/2014GL060934>, URL <http://doi.wiley.com/10.1002/2014GL060934>, 2014.

Annexe VI Programmes de recherches ayant permis l'acquisition des données utilisées dans cette thèse

En plus de mon financement direct par l'ENS Ulm, les différents programmes de recherche suivants ont permis la collecte et l'analyse des filtres utilisés pour cette thèse :

1. Programme ADEME CAMERA : Caractérisation des aérosols pour le réseau MERA (2011-2013). (Révin, Peyrusse-Vielle, Verneuil, Dieulefit)
2. Programme ADEME CORTEA (2012). INACS-1 et -2 (Isotopie du nitrate d'ammonium : Compréhension des sources) 2012-2015.
3. Convention cadre avec l'INERIS pour diverses études en collaboration avec le LCSQA dans le cadre de CARA. 2012 -2021.
 - Etude de la composition chimique détaillée des PM à Lens, Lyon, Bordeaux et Grenoble pour étude PMF (2012-2014)
 - Suivi des traceurs de combustion de la biomasse à Grenoble (2007 – en cours)
4. Programme Primequal « Contribution à l'évaluation de l'opération pilote visant à réduire les émissions de particules fines du chauffage au bois individuel dans la zone du PPA de la vallée de l'Arve » : Détermination de la contribution de la combustion de la biomasse aux PM10 sur différents sites de la Vallée de l'Arve : mise en place et qualification d'un dispositif de suivi, et premières évaluations de l'évolution des apports (DECOMBIO) (2013 – 2017) et DECOMBIO 2 (2018-2020).
5. Collaboration avec l'ANDRA (2012 – en cours) Caractérisation chimiques des PM et de leurs sources sur le site de l'OPE.
6. Programme LEFE CHAT – EC2CO (2016). CAREMBIOS (Caractérisation des émissions biogéniques des sols).
7. CORTEA ADEME (2011-2013). PM-DRIVE : Emissions particulières Directes et Indirectes du trafic routier
8. Collaboration avec Atmo Sud (2014–2018). Chimie des PM en Région PACA : études à Gardanne, Nice, Marseille, et Port de Bouc.
9. ADEME (2015-2017). SOURCES : synthèse sur les Sources des PM en France.
10. ADEME (2016-2019). QAMECS (Politiques publiques, qualité de l'air, impacts sanitaires et économiques, société).
11. IDEX – COMUE Grenoble. Cross Disciplinary Project (CDP). MobilAir (2018-2021).
12. Collaboration avec l'EMPA (Suisse) (2018–2019) Caractérisation des PM en Suisse : étude de traceurs chimique et du PO des PM des 12 séries annuelles sur 6 sites Suisses.
13. LEFE-CHAT (2015) LEFE-PO. Le potentiel oxydant : une caractéristique chimique des PM atmosphériques utilisable comme proxy de l'impact sanitaire.
14. LEFE – CHAT (2017) MECEA : développement de la mesure de la cellulose atmosphérique.
15. IDEX UGA Data Institute (2019). Financement pour un séjour de S Weber au TNO (Hollande) + Financement stage M2

-
- ❧ * ❧
16. LEFE – CHAT (2019) MHYRIAM. Développement pour la mesure du PO OH•
 17. ANR JCJC (2019) Get OP – Stand OP (coord. G Uzu).
 18. Collaboration avec le PSI (Suisse) pour des séries de prélèvements en Suisse et en Inde (2016-2019)

Annexe VII Productions scientifiques

Annexe VII-1 Articles parus

7. Samaké, A., Bonin, A., Jaffrezo, J.-L., Taberlet, P., **Weber, S.**, Uzu, G., Jacob, V., Conil, S. and Martins, J. M. F. : *High levels of primary biogenic organic aerosols are driven by only a few plant-associated microbial taxa*, **Atmospheric Chemistry and Physics**, 20(9), 5609–5628, doi : [10.33390/atmos10060310](https://doi.org/10.33390/atmos10060310), **2020**.
6. **Weber, S.**, Salameh, D., Albinet, A., Alleman, L. Y., Waked, A., Besombes, J.-L., Jacob, V., Guillaud, G., Mesbah, B., Rocq, B., Hulin, A., Dominik-Sègue, M., Chrétien, E., Jaffrezo, J.-L. and Favez, O. : *Comparison of PM₁₀ Sources Profiles at 15 French Sites Using a Harmonized Constrained Positive Matrix Factorization Approach*, **Atmosphere**, 10(6), 310, doi : [10.33390/atmos10060310](https://doi.org/10.33390/atmos10060310), **2019**.
5. Samaké, A., Jaffrezo, J.-L., Favez, O., **Weber, S.**, Jacob, V., Canete, T., Albinet, A., Charron, A., Riffault, V., Perdrix, E., Waked, A., Golly, B., Salameh, D., Chevrier, F., Oliveira, D. M., Besombes, J.-L., Martins, J. M. F., Bonnaire, N., Conil, S., Guillaud, G., Mesbah, B., Rocq, B., Robic, P.-Y., Hulin, A., Meur, S. L., Descheemaeker, M., Chretien, E., Marchand, N. and Uzu, G. : *Arabitol, mannitol, and glucose as tracers of primary biogenic organic aerosol : the influence of environmental factors on ambient air concentrations and spatial distribution over France*, **Atmospheric Chemistry and Physics**, 19(16), 11013–11030, doi : [10.5194/acp-19-11013-2019](https://doi.org/10.5194/acp-19-11013-2019), **2019**.
4. Samaké, A., Jaffrezo, J.-L., Favez, O., **Weber, S.**, Jacob, V., Albinet, A., Riffault, V., Perdrix, E., Waked, A., Golly, B., Salameh, D., Chevrier, F., Oliveira, D. M., Bonnaire, N., Besombes, J.-L., Martins, J. M. F., Conil, S., Guillaud, G., Mesbah, B., Rocq, B., Robic, P.-Y., Hulin, A., Meur, S. L., Descheemaeker, M., Chretien, E., Marchand, N. and Uzu, G. : *Polyols and glucose particulate species as tracers of primary biogenic organic aerosols at 28 French sites*, **Atmospheric Chemistry and Physics**, 19(5), 3357–3374, doi : [10.5194/acp-19-3357-2019](https://doi.org/10.5194/acp-19-3357-2019), **2019**.
3. scls19fr, Julian Quick, Filipe, **Samuël Weber/GwendalD**, Ivan Ogasawara, Pete Bachant, Fabien Maussion and James McCann : *python-windrose/windrose v1.6.7*, doi : [10.5281/zenodo.3241015](https://doi.org/10.5281/zenodo.3241015), Zenodo., **2019**.
2. Golly, B., Waked, A., **Weber, S.**, Samake, A., Jacob, V., Conil, S., Rangognio, J., Chrétien, E., Vagnot, M.-P., Robic, P.-Y., Besombes, J.-L. and Jaffrezo, J.-L. : *Organic markers and OC source apportionment for seasonal variations of PM_{2.5} at 5 rural sites in France*, **Atmospheric Environment**, 198, 142–157, doi : [10.1016/j.atmosenv.2018.10.027](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.10.027), **2019**.
1. **Weber, S.**, Uzu, G., Calas, A., Chevrier, F., Besombes, J.-L., Charron, A., Salameh, D., Ježek, I., Močnik, G. and Jaffrezo, J.-L. : *An apportionment method for the oxidative potential of atmospheric particulate matter sources : application to a one-year study in Chamonix, France*, **Atmospheric Chemistry and Physics**, 18(13), 9617–9629, doi : [10.5194/acp-18-9617-2018](https://doi.org/10.5194/acp-18-9617-2018), **2018**.



Annexe VII-2 Articles soumis

1. Daellenbach, K. R., Uzu, G., Jiang, J., Cassagnes, L.-E., Leni, Z., Vlachou, A., Stefenelli, G., Canonaco, F., Weber, S., Segers, A. J., Schaap, M., Favez, O., Albinet, A., Aksoyoglu, S., Dommen, J., Baltensperger, U., Geiser, M., El Haddad, I., Jaffrezo, J.-L. and Prévôt, A. S. H. : *Sources and chemistry of the harmful components in particulate air pollution*, **Nature**, 13, submitted.

Annexe VII-3 Articles en cours d'écriture

6. **Weber, S.**, Uzu, G., Calas, A., Salameh, D., Chevrier, F., Allard, J., Besombes, J.-L., Albinet, A., Favez, O., AASQA, and Jaffrezo, J.-L. : *Source apportionment of the oxidative potential of aerosols at 15 French sites for yearly time series of observation*, in prep.
5. Borlaza, L. J. S., **Weber, S.**, Asslanian, K., Uzu, G., Jacob, V., Cañete, T., Slama, R., Favez, O., Albinet, A., Guillaud, G., Thomasson, A. and Jaffrezo, J.-L. : *Fine-scale source apportionment of PM₁₀ with new organic tracers in three urban sites in a metropolitan area in France*, **Atmospheric Chemistry and Physics**, in prep.
4. Borlaza, L. J. S., **Weber, S.**, Jaffrezo, J. L., Jacob, V., Canete, T., Houdier, S., Slama, R., Favez, O., Albinet, A., Guillaud, G., Micallef, S., Trébuchon, C. and Uzu, G. : *Urban variability of oxidatives potentials sources of PM₁₀ measured by DTT, AA and DCFH estimated by multiple linear regression and neural network analysis*, in prep.
3. Borlaza, L. J. S., **Weber, S.**, Uzu, G., Lyon-Caen, S., Jacob, V., Favez, O., Albinet, A., Guillaud, G., Thomasson, A., Jaffrezo, J. L. and Slama, R. : *Personal exposure to PM_{2.5} oxidative potential and its relation to birth outcomes*, in prep.
2. Borlaza, L. J. S., Marsal, A., **Weber, S.**, Asslanian, K., Uzu, G., Jacob, V., Canete, T., Favez, O., Albinet, A., Guillaud, G., Thomasson, A. and Jaffrezo, J. L. : *Long term observation and source apportionment at a rural french site : chemical evolution and tendencies.*, in prep.
1. **Weber, S.**, Jaffrezo, J.-L., Golly, B., Barbero, A., Nicolas, C., Loubet, B., Favez, O. and Savarino, J. : *Nitrogen's stable isotopes as a proxy to determine ammonium sources in PM using a coupled PMF/Monte Carlo's simulation : evidence that high ammonium concentrations during spring pollution episodes in France mainly come from the use of urea-ammonia-nitrate fertilizer.*, in prep.

Annexe VII-4 Communications orales

2. **Weber, S.**, Uzu, G., Salameh, D., Albinet, A., Besombes, J.-L., Favez, O. and Jaffrezo, J. L. : *Sources contribution to the oxidative potential of PM₁₀ at 15 French sites.*, EAC Gothenburg, Sweden., **2019**.
1. **Weber, S.**, Golly, B., Favez, O., Conil, S., Savarino, J. and Jaffrezo, J.-L. : *Nitrogen's stable isotopes as a proxy to determine ammonium sources in PM using a Monte Carlo's simulation.*, EAC Tours, France., **2016**.



Annexe VII-5 Rapports

2. Uzu, G., Jaffrezo, J.-L., Begorre, C. and **Weber, S.** : *Etude multi-sites des variations du Potentiel Oxydant des PM atmosphériques en France, en liaison avec leur chimie et leurs sources*, ANSES. Résumé disponible à : <http://www.ige-grenoble.fr/recherche/equipes/chimie-atmospherique/projets/article/exposure?lang=en>, 2017.
1. Salameh, D., **Weber, S.**, Besombes, J.-L. and Jaffrezo, J.-L. : *Caractérisation chimique à long-terme des PM₁₀ et PM_{2.5} sur le site rural de l'OPE – Quantification des sources de PM_{2.5} sur les séries de 2012 à 2015*. Disponible à : http://www.ige-grenoble.fr/IMG/pdf/rapport_ope_andra_2016_jl_jaffrezo.pdf, 2016.

Annexe VII-6 Parcours, formations et encadrements

Samuël WEBER

Adresse permanente :
28 rue du Gouter
38320 Herbeys
FRANCE

samuel.weber@normalesup.org @
04 76 03 09 13 📞
<https://github.com/weber-s> 🌐
<https://gricad-gitlab.univ-grenoble-alpes.fr/webersa> 🏠

Formation scolaire et universitaire

2017-...	Thèse de doctorat (encadrants : J-L JAFFREZO & G. UZU) Impact sanitaire des particules atmosphériques : évaluation du Potentiel Oxydant comme nouvelle métrique d'évaluation et de réglementation. ED : Terre Univers Environnement, Université Grenoble Alpes, bourse ENS		
2014-2017 (césure comprise)	M2 Atmosphère, Climat et Surface Continentale M1 Océan, Atmosphère, Climat et Observation Spatiale Préparation du Diplôme de l'ENS	UGA, Grenoble ENS, Paris	Mention TB Mention B
2013-2014	L3 Géosciences	Dpt Sciences de la Terre, ENS, Lyon	Mention AB
2011-2013	CPGE BCPST <i>Biologie, Chimie, Physique et Sciences de la Terre</i>	Champollion, Grenoble	
Juin 2011	Baccalauréat scientifique	Lycée Vaugelas, Chambéry	Mention B
Stages Jan 2014 à jui 2017	IGE (M2, 6 mois) <i>qualité de l'air, potentiel oxydant, sources de PM, impact sanitaire</i> LGGE (Césure, 6 mois) <i>qualité de l'air, isotopie, sources d'émission, PM</i> Université d'Oslo (M1, 5 mois) <i>modélisation hydrologique, permafrost, dérèglement climatique</i> Laboratoire de Météorologie Dynamique (L3, 2 mois) <i>météo tropicale, cyclone, réanalyse ERA-I</i> Laboratoire de Géologie de Lyon (L3, 1 mois) <i>imagerie satellitaire, MNT, planétologie</i>	Grenoble, France J-L. JAFFREZO et G. UZU Grenoble, France B. GOLLY et J-L. JAFFREZO Oslo, Norvège S. WESTERMANN Paris, France J-P. DUVEL Lyon, France P. ALLEMAND	

Expérience professionnelle

Domaines de connaissance Qualité de l'air, aérosols, impacts sanitaires et environnementaux, géophysique
Statistique appliquée, gestion de base de donnée, visualisation

Responsabilité administrative Délégué doctorant à l'école doctorale Terre Univers Environnement
Délégué doctorant au pôle de recherche PAGE (UGA)

Recherche

CDD Doctorat Sep. 2017-Aou-2020	IGE qualité de l'air, impact sanitaire, source de PM	Grenoble, France
CDD Ingénieur d'étude Juin à juillet 2016	LGGE qualité de l'air, isotopie, sources, PM	Grenoble, France

Enseignement

Vacation (2017-2019)	► 128 h de vacation <i>M1 climat & hydro-ressource : variabilité climatique et environnementale, Géochimie environnementale, encadrement projet tuteur</i> <i>L3 STPE : géophysique</i>	Université de Grenoble
Colleur CPGE Depuis 2016	Prépa BCPST (biologie, chimie, physique et science de la Terre) ► 2h de colle / semaine (bio/géol) ► Encadrement sortie géologique (2j) chaque année	lycée Champollion, Grenoble

Autres

Musique (accordéon diatonique, piano), **danse folk**
Membre actif et au CA de différentes associations autour de l'**informatique libre et d'internet**.

Autres savoirs utiles à la science

Langues	Français (langue maternelle), Anglais scientifique
Informatique	Maîtrise des environnements Unix (Linux ♥), suite bureautique, LaTeX, Calcul scientifique : Matlab/GNU octave, écosystème python (pandas, scipy, plotly, sklearn...), gestion de base de données Autres : développement web (ruby on rails, django, plotly dash)



Encadrements et Co-encadrement

Formation interne au groupe CHIANTI sur l'utilisation de la méthode PMF à destination des étudiant·e·s de L3 à M2 (2x4 heures)

FICHES Jean-baptistes : *Machine learning et qualité de l'air : Utilisabilité des réseaux neuronaux comme outil de compréhension des processus géochimiques*, Septembre 2020 (6 mois) M2

MONTENEGRO Nicole : *Caractérisation chimique à long-terme des PM_{10} et $PM_{2.5}$ sur le site rural de l'OPE - Séries de 2012 à 2019*, Juin 2020 (4 mois) M1

MARSAL Anouk : *Caractérisation chimique à long-terme des PM_{10} et $PM_{2.5}$ sur le site rural de l'OPE - Quantification des sources de $PM_{2.5}$ sur les séries de 2012 à 2018*, Juin 2019 (6 mois) Césure Inénieur

ASSLANIAN, Kévin : *Application de la méthode PMF pour l'étude de la qualité de l'air sur un site en milieu rural et un site en milieu urbain*, Juin 2018. (6 mois) M2

LACLAU Mickaël : *Importance de la prise en compte de l'exposition personnelle au potentiel oxydant des PM*. Master Thesis, Juin 2018 (6 mois) M2

FEAUD, Bastien : *Variabilité fine échelle de la composition chimique des aérosols et de leurs sources en milieu urbain*, Juin 2018 (2 mois) M1

Visites et formations

► Formations doctorales :

Valorisation des codes de recherche, IMAG, Grenoble. 6 heures, 2019

Outils Statistiques pour Data Science, IMAG, Grenoble. 36 heures, 2019

ERCA school (European Research Course on Atmosphere), Grenoble : *École d'hiver internationale sur la physico-chimie de l'atmosphère*, 1 mois, 2018.

► Visite TNO & Workshop LOTOS-EUROS, TNO, Utrecht : *Présentation et utilisation du modèle LOTOS-EUROS et première preuve de concept de l'implémentation du PO dans un CTM*, 2 semaines, 2019.

► 2nd PMF training course, IDAEA-CSIC, Barcelonne : *Formation à l'utilisation du modèle PMF dans le cadre du projet AIRUSE Life11*, 1 semaine, 2017.

► Visite Atmo Lorraine, Metz : *Formation à la PSCF avec Jean-Eudes PETIT*, 3 jours, 2016