

# Thèse de doctorat Aix Marseille Université

École doctorale ED 251 : Sciences de l'Environnement  
Laboratoire de Chimie de l'Environnement (LCE, CNRS UMR 7376)  
Équipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique (IRA)

Présentée par

**Alexandre SYLVESTRE**

Pour obtenir le grade de Docteur de l'université Aix-Marseille

## Caractérisation de l'aérosol industriel et quantification de sa contribution aux PM<sub>2.5</sub> atmosphériques

Thèse soutenue publiquement le ....

### Membres du Jury

|                            |                                                                |
|----------------------------|----------------------------------------------------------------|
| <b>GROS Valérie</b>        | Rapporteur (CR, LSCE, CEA Saclay)                              |
| <b>BESOMBES Jean-Luc</b>   | Rapporteur (PR, LCME, Univ. Savoie)                            |
| <b>JAFFREZO Jean-Luc</b>   | Examineur (DR, LGGE, CNRS, Univ. Joseph Fourier)               |
| <b>BARD Edouard</b>        | Examineur (PR, Collège de France, CEREGE, Univ. Aix Marseille) |
| <b>BEEKMANN Mathias</b>    | Examineur (DR, LISA, Univ. Paris-Est)                          |
| <b>ALASTUEY Andres</b>     | Examineur (PR, IDÆA, CSIC)                                     |
| <b>MARCHAND Nicolas</b>    | Directeur de thèse (MCF, LCE, CNRS, Univ. Aix Marseille)       |
| <b>WORTHAM Henri</b>       | Directeur de thèse (PR, LCE, CNRS, Univ. Aix Marseille)        |
| <b>DRON Julien</b>         | Invité (IECP)                                                  |
| <b>ARMENGAUD Alexandre</b> | Invité (AirPACA)                                               |







# SOMMAIRE

|                                                                             |           |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>GLOSSAIRE .....</b>                                                      | <b>9</b>  |
| <b>LISTE DES FIGURES .....</b>                                              | <b>11</b> |
| <b>LISTE DES TABLES .....</b>                                               | <b>15</b> |
| <b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>                                          | <b>17</b> |
| <b>CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE.....</b>                                      | <b>23</b> |
| <b>PARTIE 1 : DE LA COMPOSITION AUX SOURCES DES PM2.5.....</b>              | <b>25</b> |
| <b>1. COMPOSITION DE L'AEROSOL.....</b>                                     | <b>28</b> |
| 1.1 LES GRANDES FRACTIONS DE L'AEROSOL.....                                 | 28        |
| 1.1.1 Fraction carbonée.....                                                | 28        |
| 1.1.2 Fraction ionique.....                                                 | 31        |
| 1.1.3 Les poussières minérales.....                                         | 32        |
| 1.1.4 Sel marin .....                                                       | 33        |
| 1.2 LIEN ENTRE SOURCE ET COMPOSITION.....                                   | 33        |
| 1.2.1 Les hopanes.....                                                      | 33        |
| 1.2.2 Les n-alcanes.....                                                    | 34        |
| 1.2.3 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs).....               | 34        |
| 1.2.4 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Soufrés (SHAPs).....      | 36        |
| 1.2.5 Les monosaccharides anhydrides.....                                   | 36        |
| 1.2.6 Les produits de dégradation thermique de la lignine.....              | 37        |
| 1.2.7 Stéroïdes.....                                                        | 37        |
| 1.2.8 Les éléments traces métalliques. ....                                 | 37        |
| <b>2. ETUDE DE SOURCE.....</b>                                              | <b>38</b> |
| 2.1 PRINCIPE GENERALE D'UNE ETUDE DE SOURCE .....                           | 38        |
| 2.2 PRESENTATION DES DIFFERENTES APPROCHES .....                            | 39        |
| 2.2.1 Chemical Mass Balance.....                                            | 39        |
| 2.2.1.1 Principe du CMB.....                                                | 39        |
| 2.2.1.2 Validation des données de sorties.....                              | 40        |
| 2.2.1.3 Sources d'incertitudes pour le modèle CMB .....                     | 41        |
| 2.2.2 Positive Matrix Factorization (PMF).....                              | 42        |
| 2.2.2.1 Principe du PMF.....                                                | 42        |
| 2.2.2.2 Estimation des erreurs et validation des données de sorties.....    | 42        |
| 2.2.2.3 Source d'incertitude pour le modèle PMF .....                       | 44        |
| 2.2.3 Méthode hybride : le solveur ME-2.....                                | 44        |
| 2.3 RESULTATS OBTENUS EN EUROPE .....                                       | 45        |
| <b>PARTIE 2 : SPECIFICITES DU MILIEU INDUSTRIEL .....</b>                   | <b>47</b> |
| <b>1. FOCUS SUR LES PROFILS INDUSTRIELS REFERENCES ET COMPARAISON .....</b> | <b>50</b> |
| 1.1 SYNTHÈSE DES PROFILS ET PRINCIPAUX RESULTATS.....                       | 50        |
| 1.2 COMPARAISON DES DIFFERENTS PROFILS .....                                | 54        |
| <b>2. CARACTERISATION DES EMISSIONS INDUSTRIELLES.....</b>                  | <b>57</b> |
| 2.1 SOURCES D'ÉMISSION DES PARTICULES INDUSTRIELLES .....                   | 57        |
| 2.2 DIFFERENTES METHODES DE CARACTERISATIONS .....                          | 58        |
| <b>PARTIE 3 : LE POURTOUR DE L'ETANG DE BERRE .....</b>                     | <b>61</b> |
| <b>1. LA ZONE INDUSTRIELLE.....</b>                                         | <b>64</b> |
| 1.1 HISTOIRE DE LA ZONE INDUSTRIELLE .....                                  | 64        |
| 1.2 ACTIVITES ACTUELLES .....                                               | 65        |
| <b>2. QUALITE DE L'AIR DE LA ZONE .....</b>                                 | <b>67</b> |
| <b>3. OBJECTIFS DE L'ETUDE.....</b>                                         | <b>72</b> |
| <b>CHAPITRE 2 : METHODOLOGIES EXPERIMENTALES.....</b>                       | <b>73</b> |

|                                                                                                                                                             |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>PARTIE 1 : CAMPAGNES DE PRELEVEMENTS .....</b>                                                                                                           | <b>75</b>  |
| <b>1. PRELEVEMENT EN SITE « SOURCE » .....</b>                                                                                                              | <b>77</b>  |
| 1.1 DESCRIPTION DES DIFFERENTES SOURCES ETUDIEES .....                                                                                                      | 77         |
| 1.1.1 <i>Activité de métallurgie</i> .....                                                                                                                  | 78         |
| 1.1.2 <i>Activité de stockage de minerais</i> .....                                                                                                         | 79         |
| 1.1.3 <i>Activité pétrochimique</i> .....                                                                                                                   | 79         |
| 1.2 METHODOLOGIE DE PRELEVEMENT .....                                                                                                                       | 80         |
| 1.2.1 <i>Méthodologie employée</i> .....                                                                                                                    | 80         |
| 1.2.2 <i>Campagne de prélèvement</i> .....                                                                                                                  | 81         |
| 1.3 STRATEGIE DE SELECTION DES FILTRES POUR ANALYSES .....                                                                                                  | 84         |
| 1.4 OBTENTION DES EMPREINTES CHIMIQUES.....                                                                                                                 | 85         |
| <b>2. PRELEVEMENT EN SITE « RECEPTEUR » .....</b>                                                                                                           | <b>86</b>  |
| 2.1 CHOIX ET DESCRIPTION DES SITES D'ETUDES.....                                                                                                            | 86         |
| 2.2 CAMPAGNE DE PRELEVEMENT .....                                                                                                                           | 88         |
| 2.3 STRATEGIE DE SELECTION DES FILTRES COLLECTES .....                                                                                                      | 89         |
| <b>PARTIE 2 : ANALYSES DE LA COMPOSITION CHIMIQUE .....</b>                                                                                                 | <b>91</b>  |
| <b>1. ANALYSE DE LA SPECIATION CHIMIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE.....</b>                                                                                    | <b>93</b>  |
| 1.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR L'ANALYSE GC/MS.....                                                                                                  | 93         |
| 1.1.1 <i>Ajout de standard internes</i> .....                                                                                                               | 93         |
| 1.1.2 <i>Extraction et pré-concentration des échantillons</i> .....                                                                                         | 94         |
| 1.1.3 <i>Dérivation pour l'analyse des composés polaires</i> .....                                                                                          | 95         |
| 1.2 ANALYSE GC/MS .....                                                                                                                                     | 96         |
| 1.2.1 <i>Paramètres analytiques</i> .....                                                                                                                   | 96         |
| 1.2.2 <i>Identification et quantification des différents composés organiques</i> .....                                                                      | 98         |
| 1.2.3 <i>Composés apolaires</i> .....                                                                                                                       | 99         |
| 1.2.4 <i>Composés polaires</i> .....                                                                                                                        | 104        |
| <b>2. ANALYSES COMPLEMENTAIRES .....</b>                                                                                                                    | <b>106</b> |
| 2.1 ANALYSE DE LA FRACTION CARBONÉE (OC ET EC) .....                                                                                                        | 106        |
| 2.2 ANALYSE DE LA FRACTION IONIQUE .....                                                                                                                    | 107        |
| 2.3 ANALYSE DES METAUX ET DES ELEMENTS TRACES.....                                                                                                          | 107        |
| 2.4 ANALYSE DU RAPPORT ISOTOPIQUE DU CARBONE .....                                                                                                          | 107        |
| <b>CHAPITRE 3 : RESULTATS.....</b>                                                                                                                          | <b>109</b> |
| <b>PARTIE 1 : DETERMINATION DES EMPREINTES CHIMIQUES DES PM<sub>2.5</sub> EMISSANT PAR LES PRINCIPALES ACTIVITES INDUSTRIELLES DE LA ZONE D'ETUDE .....</b> | <b>111</b> |
| <b>1. CARACTERISATION CHIMIQUE DES PM<sub>2.5</sub> EMIS PAR L'ACTIVITE SIDERURGIQUE. ....</b>                                                              | <b>113</b> |
| 1.1 RAPPEL DE LA CAMPAGNE .....                                                                                                                             | 113        |
| 1.2 ENRICHISSEMENT DES CONCENTRATIONS EN PM <sub>2.5</sub> ET GRANULOMETRIE DE L'AEROSOL.....                                                               | 113        |
| 1.3 COMPOSITION CHIMIQUE DE L'AEROSOL EMIS PAR LES DIFFERENTS COMPLEXES .....                                                                               | 115        |
| <b>2. CARACTERISATION CHIMIQUE DES PM<sub>2.5</sub> EMIS PAR LES ACTIVITES PETROCHIMIQUES. ....</b>                                                         | <b>143</b> |
| 2.1 RAPPEL DE LA CAMPAGNE .....                                                                                                                             | 143        |
| 2.2 ENRICHISSEMENT DES CONCENTRATIONS EN PM <sub>2.5</sub> ET DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DE L'AEROSOL .....                                               | 143        |
| 2.3 COMPOSITION CHIMIQUE DE L'AEROSOL EMIS PAR LE COMPLEXE PETROCHIMIQUE.....                                                                               | 144        |
| <b>3. COMPARAISON DE PROFILS OBTENUS AVEC CEUX DE LA BASE DE DONNEE SPECIEUROPE .....</b>                                                                   | <b>151</b> |
| <b>PARTIE 2 : SOURCES DE L'AEROSOL PM<sub>2.5</sub> SUR LE POURTOUR DE L'ETANG DE BERRE.....</b>                                                            | <b>153</b> |
| <b>1. COMPOSITION DES PM<sub>2.5</sub> SUR LES TROIS SITES.....</b>                                                                                         | <b>155</b> |
| <b>2. ETUDE PRELIMINAIRE DES MARQUEURS DE SOURCES.....</b>                                                                                                  | <b>157</b> |
| 2.1 IMPORTANCE DES MARQUEURS DE LA COMBUSTION DE BIOMASSE.....                                                                                              | 157        |

|           |                                                                                                    |            |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 2.2       | METALLS ET ELEMENTS TRACES.....                                                                    | 159        |
| <b>3.</b> | <b>CONTRIBUTION DES SOURCES DES PM<sub>2.5</sub> : L'APPROCHE ME-2.....</b>                        | <b>161</b> |
| 3.1       | CONTRAINTES APPLIQUEES.....                                                                        | 161        |
| 3.2       | CONTRIBUTION DES PRINCIPALES SOURCES D'EMISSION AU PM DANS LA ZONE D'ETUDE .....                   | 163        |
| 3.2.1     | <i>Identification et contributions des principales sources obtenues avec l'approche ME-2 .....</i> | <i>163</i> |
| 3.2.2     | <i>Origine du carbone : ME-2 vs mesures de radiocarbone .....</i>                                  | <i>168</i> |
| 3.2.3     | <i>Réattribution de la fraction carbonée et nouvelles contributions .....</i>                      | <i>169</i> |
| <b>4.</b> | <b>PRINCIPALES SOURCES DES PM<sub>2.5</sub> PENDANT LES EPISODES POLLUTION. ....</b>               | <b>203</b> |
|           | <b>CONCLUSION GENERALE .....</b>                                                                   | <b>207</b> |
|           | <b>REFERENCES.....</b>                                                                             | <b>215</b> |
|           | <b>ANNEXES .....</b>                                                                               | <b>229</b> |



# Glossaire

**AASQA** : Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l’Air

**ASE** : Accelerated Solvent Extraction

**ATSDR** : The United States Agency for Toxic Substances and Disease Registry,

**BC**: Black Carbon ou Carbone Noir

**BSTFA** : N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide

**COVs**: Composés Organiques Volatils

**CMB**: Chemical Mass Balance

**DMS**: Sulfure de diméthyle

**ET**: Eléments Traces

**EVP**: Equivalent Vingt Pieds

**CEREGE**: Centre de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement

**GC**: Chromatographie en phase gaz

**GIS**: Gas Interface System

**GPMM**: Grand Port Maritime de Marseille

**HAP** : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

**HR-AMS**: Aerosol Mass Spectrometer à Haute Résolution

**ICI**: Imperial Chemical Industrie

**IECP**: Institut Ecocytéen pour la Connaissance des Pollutions

**INSEE**: Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques

**LCE**: Laboratoire Chimie Environnement

**LGGE**: Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l’Environnement

**MAAP** : Multiangle Absorption Photometer

**ME**: Milti-Engine

**MS**: Spectromètre de masses

**NOx**: Oxydes d’azote

**OC**: Composés Organiques

**OCS:** Sulfure de carbonyle

**OM:** Matière organique

**ORS:** Observatoire Régional de la Santé

**PM2.5:** Particule avec un diamètre <2.5µm

**PM10:** Particule avec un diamètre <1µm

**PAM:** Port Autonome de Marseille

**PACA:** Provence Alpe Côte d’Azur

**PECUK:** Produits Chimiques Ugines Kuhlmann

**PMF:** Positive matrix factorization

**SHAP :** Hydrocarbones Aromatiques Polycycliques Soufrés

**SIM:** Single ion monitoring

**SOA:** Aerosol Organique Secondaire

**SOx:** Oxydes de soufre

**SMPS :** Scanning Mobility Particle Sizer Spectrometer

**TAG:** Thermal Desorption Aerosol GC-MS

**TC:** Carbone Total

**TSP:** Particules totales en suspension

**UFP:** Particule Ultra-Fines

**US EPA :** United States Environmental Protection Agency

# Liste des figures

## Introduction:

**Figure 1 :** Perte d'espérance de vie en mois calculée pour l'EU-25 pour l'année 2000 ..... 19

**Figure 2 :** Concentrations en  $PM_{2.5}$  observées aux différentes stations de mesures pour l'année 2013.....20

## Chapitre I:

**Figure I.1:** Exemples de formes des particules et distribution en nombre et masse d'une même population de particules..... 27

**Figure I.2:** Composition annuelle moyenne pour les  $PM_{2.5}$  et les  $PM_{10}$  mesurée en différents sites en Europe..... 29

**Figure I.3:** Schéma d'émission et d'évolution de l'OC dans l'atmosphère. .... 30

**Figure I.4:** Degré d'information nécessaire pour les différents modèles récepteurs utilisés ..... 38

**Figure I.5:** Médiane, écart-interquartile (boîtes), minimum et maximum (moustaches) des contributions relatives pour chaque catégorie de sources sur la concentration totale en  $PM_{2.5}$  en Europe..... 45

**Figure I.6:** Principales émissions référencées dans la base de données SPECIEUROPE.... 49

**Figure I.7:** Concentration relative des espèces chimiques en fonction des catégories de sources..... 53

**Figure I.8:** Distributions statistiques des 43 espèces chimiques les plus abondantes (par ordre d'abondance décroissant) dans les profils industriels regroupés par catégories..... 54

**Figure I.9:** Distribution statistique des 43 espèces chimiques les plus abondantes dans les profils véhiculaires relatifs aux émissions directes..... 55

**Figure I.10:** Comparaison de l'empreinte chimique des éléments traces obtenue pour les  $PM_{2.5}$  et les  $PM_{10}$  pour trois différents processus industriels..... 56

**Figure I.11:** Émissions canalisées, diffuses et fugitives ..... 57

**Figure I.12:** Configuration actuelle du bassin Ouest du PAM..... 66

**Figure I.13:** A) Evolution du nombre de jours avec au moins une station dépassant le seuil journalier de  $50\mu g.m^{-3}$  pour les  $PM_{10}$  B) Evolution des moyennes annuelles en particules en suspension  $PM_{10}$ ..... 68

**Figure I.14:** Moyennes annuelles de la concentration des  $PM_{2.5}$  mesurées sur le site de Rognac les Barjaquets..... 69

**Figure I.15:** Concentrations horaires en  $PM_{10}$  et  $PM_{2.5}$  pour la période de l'étude réalisée durant ce travail de thèse pour le site de Rognac.....70

**Figure I.16:** Distribution granulométrique des particules observée à Fos-sur-Mer le 21 juin 2011..... 70

|                                                                                                                                                                    |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Figure I.17:</b> Concentrations des principales fractions chimiques et des HAP dans les particules (PM1) obtenues pour le site de Fos-sur-Mer en juin 2011..... | <b>71</b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|

## **Chapitre II:**

|                                                                                                                                                                                                                           |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Figure II.1:</b> Image satellite de la zone d'étude.....                                                                                                                                                               | <b>77</b>  |
| <b>Figure II.2:</b> Image satellite des principales activités industrielles caractérisées.....                                                                                                                            | <b>78</b>  |
| <b>Figure II.3:</b> Schéma du dispositif de prélèvement par soustraction du bruit de fond par prélèvement amont/aval.....                                                                                                 | <b>80</b>  |
| <b>Figure II.4:</b> Schéma de la position des différentes sources étudiées ainsi que de la position des sites amont et aval. ....                                                                                         | <b>83</b>  |
| <b>Figure II.5:</b> Exemple d'un couple d'échantillon « amont/aval ».....                                                                                                                                                 | <b>84</b>  |
| <b>Figure II.6:</b> A) Image satellite de la zone d'étude et positionnement des sites d'échantillonnages B) Position des sites d'échantillonnages en fonction des principales sources présentes dans la zone d'étude..... | <b>87</b>  |
| <b>Figure II.7:</b> Jours d'échantillonnage pour les trois sites de prélèvements.....                                                                                                                                     | <b>88</b>  |
| <b>Figure II.8:</b> Jours d'échantillonnage (couleurs claires) et échantillons sélectionnés (couleurs foncées) pour les trois sites de prélèvements.....                                                                  | <b>90</b>  |
| <b>Figure II.9:</b> Chaîne analytique employée pour l'analyse de la spéciation chimique de la matière organique.....                                                                                                      | <b>94</b>  |
| <b>Figure II.10:</b> Réaction opérant durant la dérivation des composés polaires avec du BSTFA .....                                                                                                                      | <b>95</b>  |
| <b>Figure II.11:</b> Exemple de chromatogramme pour un échantillon prélevé sur le site de Port-St-Louis du Rhône en hiver.....                                                                                            | <b>96</b>  |
| <b>Figure II.12:</b> Paramètres analytiques utilisés pour les analyses de la spéciation chimique de l'aérosol en GC/MS.....                                                                                               | <b>97</b>  |
| <b>Figure II.13:</b> Formule développée du Benzo[b]naphtha(2,1-d)thiophène, Benzo[b]naphtha(2,3-d)thiophène et du Benzo[b]naphtha(1,2-d)thiophène.....                                                                    | <b>101</b> |
| <b>Figure II.14:</b> Chromatogramme et spectres de masses du Benzo[b]naphtha(2,1-d)thiophène, du Benzo[b]naphtha(2,3-d)thiophène et du Benzo[b]naphtha(1,2-d)thiophène.....                                               | <b>102</b> |
| <b>Figure II.15:</b> Gamme étalon pour les trois SHAP analysés. ....                                                                                                                                                      | <b>102</b> |
| <b>Figure II.16:</b> Distribution des facteurs de réponses en fonction du nombre de carbone pour les n-alcanes compris entre C <sub>18</sub> et C <sub>36</sub> .....                                                     | <b>103</b> |

## **Chapitre III:**

|                                                                                                                                                                                                                                         |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Figure III.1:</b> A) Nombre moyen de particule en fonction de la taille (FMPS) et B) Concentration moyenne en SO <sub>2</sub> observées sur le site aval pour chaque complexe industriel durant le prélèvement des échantillons..... | <b>114</b> |
| <b>Figure III.2:</b> Composition de l'aérosol pour les 4 activités de sidérurgies caractérisées.....                                                                                                                                    | <b>115</b> |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Figure III.3:</b> Distribution granulométrique des particules observée sur les sites aval et amont pour la source pétrochimique.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | <b>144</b> |
| <b>Figure III.4:</b> Composition chimique des PM <sub>2.5</sub> émis par le complexe pétrochimique.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | <b>145</b> |
| <b>Figure III.5 :</b> Masses relatives (g.g <sup>-1</sup> de PM) des composés mesurées dans les profils de la base de données SPECIEUROPE et celles obtenues dans cette étude.....                                                                                                                                                                                                                                                                                | <b>151</b> |
| <b>Figure III.6 :</b> Composition des PM <sub>2.5</sub> A) séries temporelles (ensemble des échantillons analysés) B) variabilité saisonnière.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <b>155</b> |
| <b>Figure III.7 :</b> Evolution temporelle du levoglucosan, de l'acide vanillique, des alcanes impaire (C25-C27-C29) et des alcanes paire (C26-C28-C30).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | <b>157</b> |
| <b>Figure III.8 :</b> Concentration médianes des principaux éléments traces pour les trois sites: Fos sur Mer (FOS), Port Saint Louis (PSL) et Rognac (RGC) ; et comparaison avec 3 villes méditerranéennes (Barcelone, Marseille, Gènes).....                                                                                                                                                                                                                    | <b>159</b> |
| Figure III.9 : Variation du rapport Q/Q <sub>exp</sub> (valeur objet calculée sur la valeur objet attendue cf. chapitre 1 partie 1) en fonction du nombre de facteurs.....                                                                                                                                                                                                                                                                                        | <b>161</b> |
| <b>Figure III.10 :</b> Nature chimique des différents facteurs obtenus avec le modèle ME-2.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | <b>165</b> |
| <b>Figure III.11 :</b> <b>A.</b> Evolutions temporelles des facteurs obtenus par l'approche ME-2 pour les trois sites d'étude ; <b>B.</b> Contribution moyenne des différents facteurs tous sites confondus.                                                                                                                                                                                                                                                      | <b>166</b> |
| <b>Figure III.12 :</b> <b>A.</b> Concentrations de carbone fossile et moderne déterminées par les analyses de radiocarbone en fonction des échantillons , <b>B.</b> Comparaison de la concentration de carbone moderne déterminée par les analyses radiocarbone, reconstitué par le modèle (from ME-2, somme du TC du facteur combustion de biomasse, « nitrate rich » et aérosol marin âgé) et après redistribution de l'OC et l'EC (ME-2 after correction)..... | <b>168</b> |
| <b>Figure III.13 :</b> Contribution des différents facteurs après redistribution des concentrations d'OC et d'EC. Les camemberts représentent les contributions relatives en fonction des saisons.....                                                                                                                                                                                                                                                            | <b>170</b> |
| <b>Figure III.14 :</b> Modélisation analysée Prev'Air et observations pour les PM <sub>10</sub> , le 27 février 2013.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | <b>171</b> |
| <b>Figure III.15 :</b> Contribution (µg.m <sup>-3</sup> ) des sources estimées avec le modèle ME-2 corrigé pendant (n=17) et hors épisodes (n=32) de PM <sub>2.5</sub> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                      | <b>176</b> |
| <b>Figure III.16 :</b> Evolution de la masse des PM <sub>10</sub> (moyennes horaires), du nombre total et de la taille des particules et de la concentration en SO <sub>2</sub> sur le site de Fos-sur-Mer en aout 2013.....                                                                                                                                                                                                                                      | <b>177</b> |



# Liste des tables

## Chapitre I:

|                                                                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Tableau I.1:</b> Liste des HAPs considérés comme prioritaires sur la liste de l'ATSDR et de l'US-EPA.....           | <b>35</b> |
| <b>Tableau I.2:</b> Principaux profils industriels référencés dans la base de données SPECIEUROPE.....                 | <b>51</b> |
| <b>Tableau I.3:</b> Stations de mesures de la qualité de l'air dans le bassin ouest en 2014 et paramètres mesurés..... | <b>67</b> |

## Chapitre II:

|                                                                                                                                                           |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Tableau II.1:</b> Paramètres de prélèvements pour les différentes sources étudiées.....                                                                | <b>82</b>  |
| <b>Tableau II.2:</b> Repartitions des échantillons sélectionnés en fonction des saisons et des niveaux de pollution observés durant les prélèvements..... | <b>90</b>  |
| <b>Tableau II.3:</b> Composés apolaires quantifiés par GC/MS.....                                                                                         | <b>100</b> |
| <b>Tableau II.4:</b> Composés polaires quantifiés par GC/MS après dérivation au BSTFA....                                                                 | <b>105</b> |

## Chapitre III:

|                                                                                                                                                                                                                                                                       |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Tableau III.1 :</b> Concentration en PM <sub>2.5</sub> (reconstituée à partir de la composition chimique de l'aérosol) et enrichissements (g.g <sup>-1</sup> ) observés pour la fraction carbonée, les ions majeurs et éléments traces (moyenne (écart-type))..... | <b>145</b> |
| <b>Tableau III.2 :</b> Enrichissements (mg.g <sup>-1</sup> ) observés pour les HAPs, les SHAPs, les n-alcanes et les hopanes (moyenne (écart-type)).....                                                                                                              | <b>146</b> |
| <b>Tableau III.3 :</b> Enrichissements (mg.g <sup>-1</sup> ) observés pour les métaux et les éléments traces (moyenne (écart-type)).....                                                                                                                              | <b>148</b> |



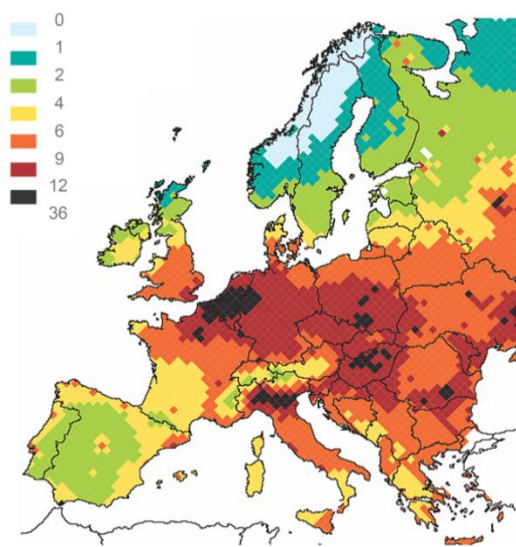
---

## **Introduction générale**

---



De nombreuses études ont montré que l'exposition aux particules fines ( $PM_{2.5}$ ) est associée à divers problèmes sanitaires tels que des affections respiratoires, rénales et cardiaques et à une augmentation de la mortalité (Anderson et al. 2012 ; Pope et al., 2006 et références). Ces effets sanitaires sont induits par la pénétration des particules dans l'appareil respiratoire. Au niveau des alvéoles pulmonaires, les particules fines peuvent passer dans le système sanguin et atteindre les différents organes. La toxicité des particules est liée à leur taille qui favorise la pénétration dans le système respiratoire mais aussi à la présence d'espèces toxiques comme les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs), les métaux lourds (V, Ni, Pb, Ar, etc.), les pesticides, etc. Pour l'année 2000, il a été estimé que la pollution aux particules fines et l'ozone était responsable de 370 000 morts prématurées en



**Figure 1 :** Perte d'espérance de vie en mois calculée pour l'EU-25 pour l'année 2000 (CAFE, 2005).

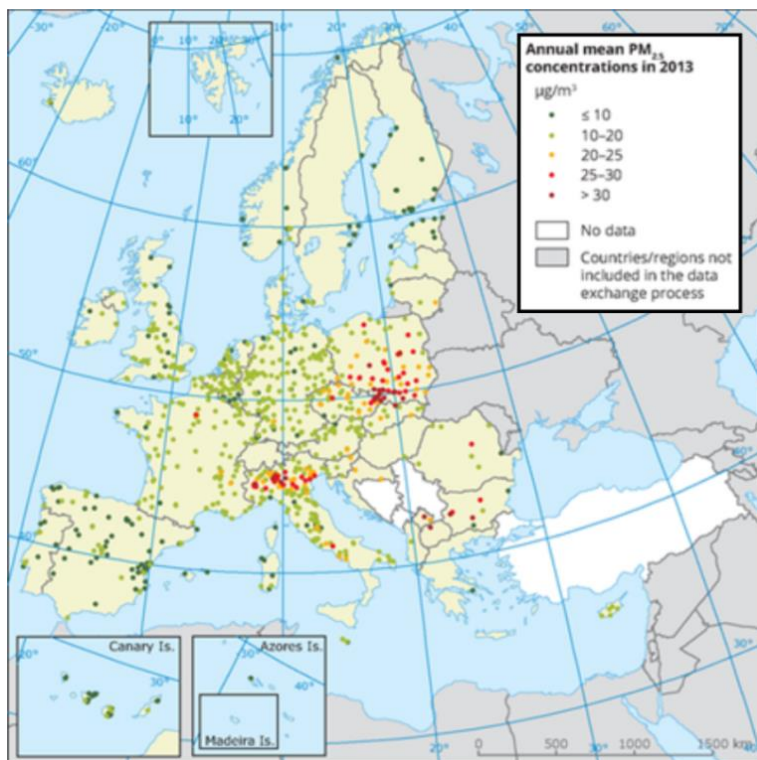
Europe (CAFE, 2005). La même étude a calculée que les  $PM_{2.5}$  étaient responsables d'une perte d'espérance de vie moyenne de 8,1 mois dans les 25 pays de l'Europe avec des valeurs par pays comprise entre de 1 et 36 mois. De même, l'étude Aphekom (Pascal et al., 2013) menée dans 25 villes européennes (39 millions d'habitants) dont 9 villes françaises, a montré un gain d'espérance de vie pouvant aller jusqu'à 22 mois (entre 3,6 et 7,5 mois pour les villes françaises) lorsque l'exposition aux

$PM_{2.5}$  était inférieure à la valeur recommandée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, concentration en  $PM_{2.5} < 10 \mu g.m^{-3}$ ). Cette même étude a estimé que le gain financier pour une baisse de la concentration en  $PM_{2.5}$  à  $5 \mu g.m^{-3}$  serait de 14,5 milliard d'euros par an pour l'ensemble de pays de l'EU-25. Si la recommandation de l'OMS était respectée, cela représenterait pour l'ensemble de l'EU-25, une économie annuelle de 31 milliards d'euros et de 5 milliards d'euros pour les 9 villes françaises.

Outre les effets sanitaires, les particules jouent également un rôle important dans le changement climatique (IPCC, 2001, 2007). Les études menées sur ce sujet ont montré l'ambivalence du rôle joué par les particules puisqu'elles peuvent induire un réchauffement par absorption des rayonnements solaires par le carbone suie mais aussi un refroidissement par rétrodiffusion du rayonnement solaire. Ce dernier phénomène est particulièrement efficace

lorsque les particules modifient la microphysique des nuages en agissant sur la taille des gouttelettes et sur la durée de vie des nuages.

Face à ce constat, la communauté scientifique et les pouvoirs publics portent un intérêt croissant à la concentration en particules fines. Ainsi, depuis 2005, la concentration en particules a rejoint la liste des paramètres réglementés dans les législations Européennes et Françaises. La directive 2008/50/CE, fixe à  $50 \mu\text{g.m}^{-3}$  la concentration en  $\text{PM}_{10}$  (particules avec un diamètre inférieur à  $10\mu\text{m}$ ) à ne pas dépasser plus de  $35 \text{ j.an}^{-1}$ . Cette directive impose aussi une moyenne annuelle de  $40\mu\text{g.m}^{-3}$  à ne pas dépasser en  $\text{PM}_{10}$ . Pour les  $\text{PM}_{2.5}$ , la réglementation est plus récente (1 janvier 2015) et impose une valeur annuelle limite de  $25 \mu\text{g.m}^{-3}$ . A plus long terme, l'objectif est d'atteindre une concentration annuelle inférieure de  $10 \mu\text{g.m}^{-3}$  (recommandation OMS). Des mesures en continues des concentrations en  $\text{PM}_{10}$  et  $\text{PM}_{2.5}$  sont donc effectuées par les Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) afin de contrôler les niveaux d'exposition de la population et de suivre les tendances évolutives.



**Figure 2 :** Concentrations en  $\text{PM}_{2.5}$  observées aux différentes stations de mesures pour l'année 2013 (EEA).

Depuis le début du suivi des  $\text{PM}_{2.5}$  en 2013, les concentrations sont généralement inférieures à la valeur seuil et ont tendance à décroître à la faveur des mesures prises par les pouvoirs publics (figure 2). Malgré cette note encourageante, de nombreux efforts sont encore nécessaires pour réduire les concentrations et atténuer les risques sanitaires.

L'identification et la hiérarchisation des sources de particules fines apparaissent aujourd'hui comme des étapes

essentielles à la mise en place d'une politique efficace d'amélioration de la qualité de l'air. La connaissance des principales sources permettra d'améliorer, d'adapter et de cibler les mesures prises pour réduire les concentrations de particules fines.

Ce travail de thèse s'inscrit dans cette démarche puisqu'il a pour objectif de quantifier les sources de PM<sub>2.5</sub> en milieu industriel en prenant le pourtour de l'Etang de Berre pour zone d'étude. La contribution des sources industrielles aux concentrations de particules fines est encore mal connue du fait du manque de donnée sur la composition chimique des particules industrielles. La première étape de ce travail sera donc de conduire des campagnes de terrain sous les vents des principales activités industrielles (site « sources ») afin de caractériser les émissions mais aussi en zone urbaine (site « récepteurs ») caractéristiques de l'exposition de la population aux particules fines. Les deux principaux résultats obtenus ont été :

1/ La détermination de l'empreinte chimique des activités industrielles majeures de la zone.

2/ L'estimation des contributions des différentes sources sur la concentration en particules fines grâce à une approche basée sur l'utilisation de traceurs et d'un modèle-récepteur.

Ce manuscrit présente le protocole expérimental utilisé et les principaux résultats obtenus. Il est structuré en 3 chapitres.

- Le premier situe l'étude dans son contexte scientifique en présentant l'état des connaissances. Les domaines abordés sont en premier lieu la composition chimique de l'aérosol, les principaux marqueurs chimiques et les principales approches utilisées pour caractériser les sources. Les profils industriels référencés dans la littérature sont ensuite présentés et commentés afin de montrer les limites de leur utilisation. Enfin, ce premier chapitre s'achève par une présentation de la zone d'étude et un bilan de la qualité de l'air depuis 2007 dans cette zone.

- Le second chapitre décrit les méthodologies mises en œuvre afin de répondre aux objectifs.

- Le dernier chapitre présente les résultats obtenus pour la détermination des profils chimiques des sources caractérisés ainsi que la quantification de l'impact des sources sur les concentrations de PM<sub>2.5</sub> dans la zone d'étude.



---

## **Chapitre 1 : Bibliographie**

---

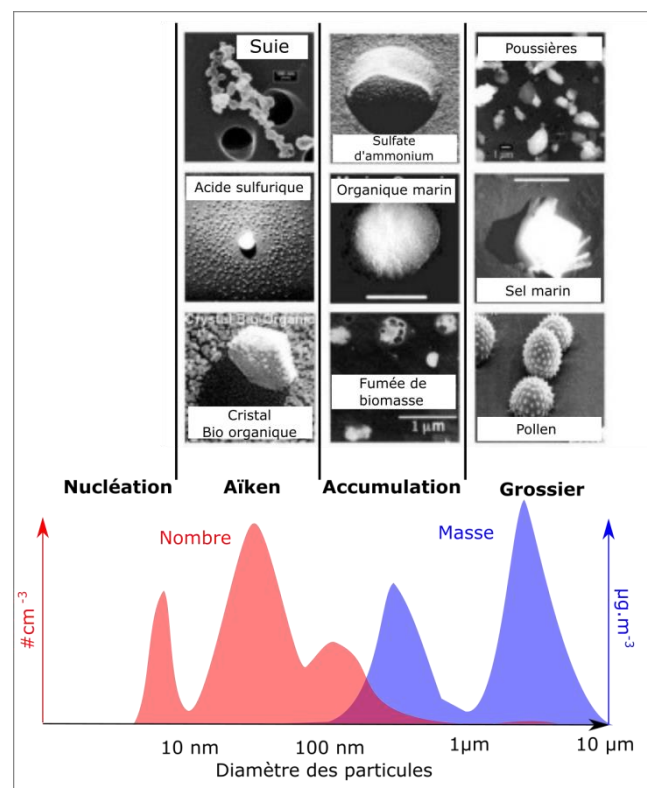


# Partie 1 : De la composition aux sources des PM2.5

---



Le terme d'aérosol désigne une population de particules solides et/ou liquides en suspension dans un milieu gazeux. Dans l'atmosphère, l'aérosol peut être directement émis (aérosol primaire) et/ou formé (aérosol secondaire) in-situ par photo-oxydation de l'aérosol primaire et/ou des gaz précurseurs tels que les oxydes de soufre et d'azote (SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>) et les composés organiques volatils (COVs). Les sources de l'aérosol primaire sont multiples. Toutefois, elles peuvent être classées en deux types : naturelles et anthropiques (c.-à-d. liées aux activités humaines). Parmi les sources naturelles, les plus importantes sont l'érosion éolienne des sols, le pétilllement océanique, le volcanisme, les émissions biogéniques (pollen, débris végétaux, etc.) et les feux de forêts.



**Figure I.1 :** Exemples de formes des particules et distribution en nombre et masse d'une même population de particules (adapté de Heintzenberg et al., 2003)

Les sources anthropiques regroupent les sources industrielles (incinération, combustion de fioul, etc.), le trafic routier (émissions directes et abrasion des routes), les émissions résidentielles (processus de cuissons et chauffage) et l'agriculture (EEA, 2014). A l'échelle planétaire, les sources naturelles sont dominantes avec un taux d'émission global en particules compris entre 2200 – 24000 Tg.an<sup>-1</sup> (Tg = 10<sup>12</sup> grammes = 1 million de tonnes) alors que les sources anthropiques sont responsables d'un taux d'émission compris entre 320 – 640 Tg.an<sup>-1</sup> (Hinds, 2012). Ces aérosols ont une forme et une taille qui diffèrent en fonction de

l'environnement, des sources d'émissions et des processus de formations (figure I.1). En terme de nombre, la population de particules se répartit autour de 4 principaux modes (figure I.1) en fonction de leur diamètre ( $d_p$ ) : le mode de nucléation ( $d_p < 10\text{nm}$ ), le mode Aïken ( $10 < d_p < 100\text{nm}$ ), le mode d'accumulation ( $100\text{ nm} < d_p < 1\mu\text{m}$ ) et le mode grossier ( $d_p > 1\mu\text{m}$ ). Ces différents modes sont directement liés aux sources et aux processus de formations de l'aérosol. Par exemple, en milieu urbain (où la source de trafic est majoritaire) la population de particules est caractérisée par le mode Aïken ( $d_p < 80\text{nm}$ ) alors qu'en milieu rural, elle est caractérisée par le mode d'accumulation ( $d_p > 100\text{nm}$ ; Van Dingenen et al., 2004; Ketzel et al., 2004). Toutefois, si on regarde la distribution en masse, cette distribution change. Le mode d'accumulation et grossier apparaissent comme les deux principaux modes participants à la masse des particules (figure I.1). Ce changement de distribution est induit par le fait que ces modes sont constitués de plus grosses particules que les autres modes. Ainsi, il est important de bien considérer cette différence de distribution entre nombre et masse. Outre la forme et la taille, la composition chimique de l'aérosol est aussi étroitement liée aux sources d'émissions.

## **1. Composition de l'aérosol.**

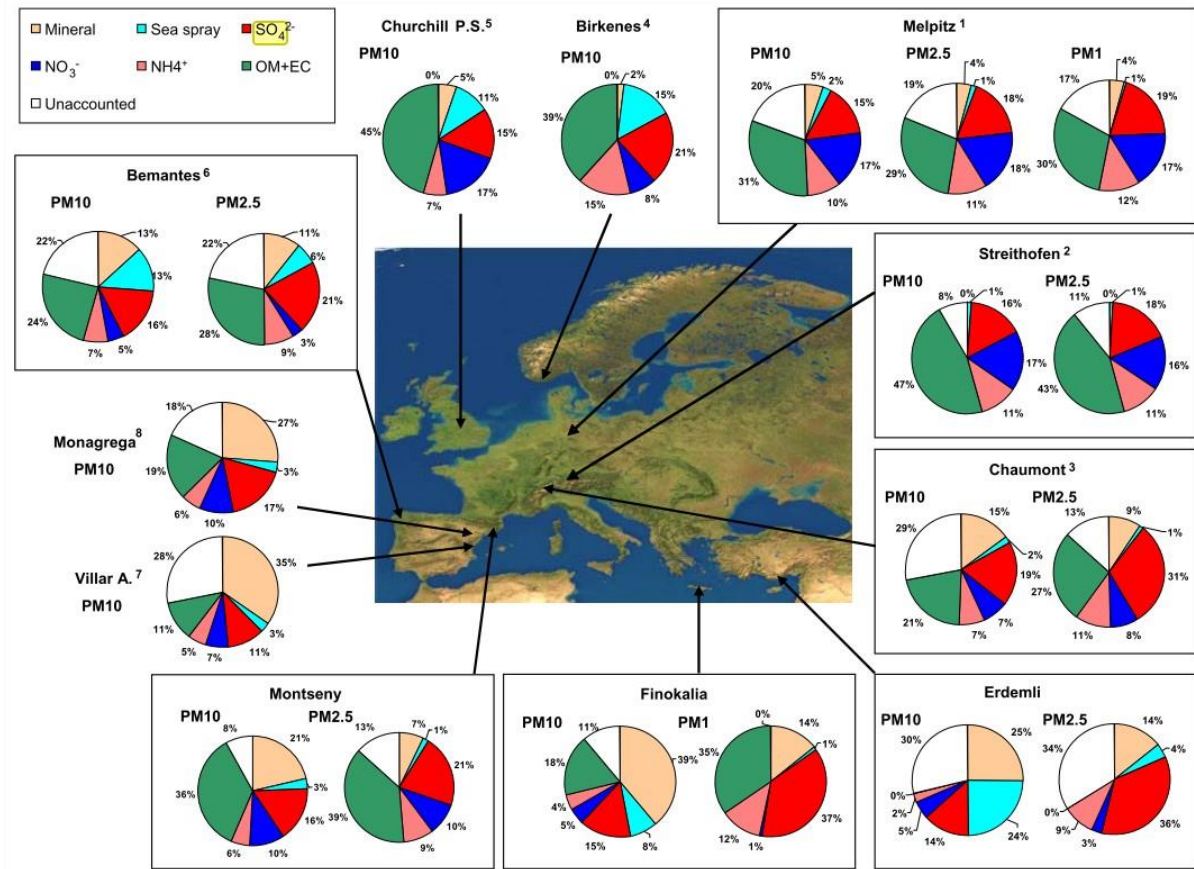
### **1.1 Les grandes fractions de l'aérosol**

Classiquement, Les PM<sub>2.5</sub> (particules avec un diamètre inférieur à 2.5  $\mu\text{m}$ ) sont composés essentiellement de la fraction carbonée (OC et EC), d'inorganiques majeurs (sulfate, nitrate et ammonium), des poussières minérales et de sel marin (figure I.2).

#### **1.1.1 Fraction carbonée**

Parmi la fraction carbonée, on distingue la matière organique (OM) et le carbone élémentaire (EC) assimilable au « Black Carbon » (BC). La différence entre l'EC et le BC est opérationnelle, c'est-à-dire dépendant de la méthode analytique utilisée. Le carbone élémentaire (EC) est composé de graphite impur et est non réactif et non volatil. En Europe, l'EC représente entre 5% et 21% de la composition des PM<sub>2.5</sub> (Fuzzi et al., 2015 ; Putaud et al., 2010). De nombreuses études ont montré qu'entre 60% et 94% de l'EC vient des sources de combustions de combustibles fossiles c'est-à-dire de sources de combustions de pétrole, de gaz naturel ou de charbon (Hodzic et al., 2010 ; Minguillón et al., 2011 ; Szidat et al., 2004). Les principales sources d'EC à l'échelle globale dans l'atmosphère sont le trafic routier, les

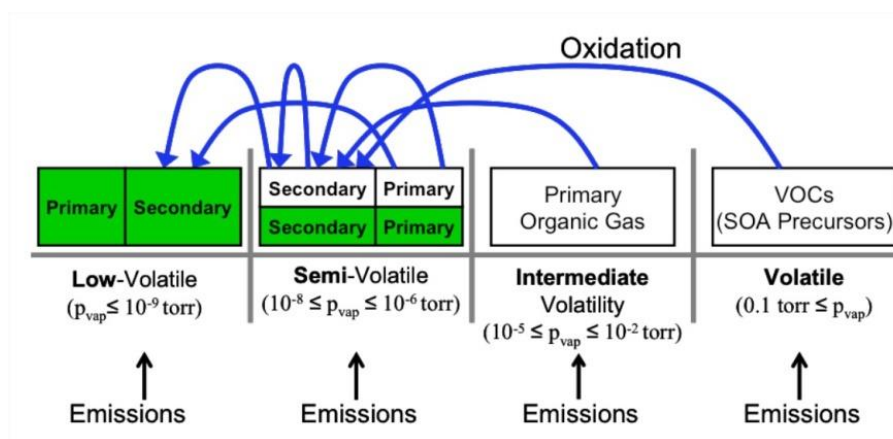
industries, les émissions résidentielles et la combustion de bois (Bond et al., 2013 ; Raes et al., 2000).



**Figure I.2 :** Composition annuelle moyenne pour les PM<sub>2.5</sub> et les PM<sub>10</sub> mesurée en différents sites en Europe (Querol et al., 2009).

La matière organique (OM) représente en Europe entre 15% et 70% de la composition totale des PM<sub>2.5</sub> (Putaud et al., 2010 ; Polidori et al., 2008). La concentration de l'OM n'est, le plus souvent, pas directement accessible mais peut être déterminée à partir de l'OC (Organic carbon) et des ratios OM/OC. Ce ratio OM/OC est compris entre 1.2 et 2.5 selon les types de source et de l'état d'oxydation de la matière organique (Aiken et al., 2008). Classiquement, un ratio de 1.2 est utilisé pour l'aérosol issu de la combustion de fiouls alors qu'un ratio plus élevé est utilisé pour les sources de combustion de biomasse. L'état d'oxydation des débris végétaux et des émissions émis par les sources de cuisson est classiquement faible et le ratio OM/OC classiquement utilisé est proche de celui des sources de combustion de fiouls. En Europe, en prenant en compte les différentes sources contribuant à l'émission d'OM, un ratio moyen de 1.4 est généralement utilisé (Putaud et al., 2010). Cette fraction organique est complexe et regroupe de nombreux composés organiques dont environ 20% ont été identifiés

(Mazurek, 2002). A titre d'exemple, Hamilton et al. (2004) ont montré par l'analyse en ligne de PM<sub>2.5</sub> par GCxGCxMS que la fraction organique est composée de plus de 10000 composés de différents groupes aux caractéristiques physico-chimiques très variées. Cette étude a mise en évidence la présence aussi bien de composés volatils oxygénés que de composés cyclique (HAPs) ou linéaire (alcanes). La composition de cette fraction organique est étroitement liée aux sources d'émissions et au processus de vieillissement atmosphériques (Mazurek, 2002).



**Figure I.3 :** Schéma d'émission et d'évolution de l'OC dans l'atmosphère. Les cases de couleur verte représentent la phase particulaire (Fuzzi et al., 2015).

Comme le montre la figure I.3, les composés organiques en phase particulaire peuvent être directement émis dans l'atmosphère. Ces composés, semi ou peu volatil, ont généralement une faible pression de vapeur saturante ( $<10^{-6}$  torr) favorable à leur condensation en phase particulaire. Les composés volatils ( $P_{vap} > 10^{-5}$  torr) tels que les VOC sont eux principalement émis dans l'atmosphère sous forme gazeuse. Toutefois, l'oxydation de ces composés conduit à la production de composés avec une vapeur saturante plus faible ce qui induit leur condensation en phase particulaire (figure I.3). Il résulte alors la formation d'aérosol organique secondaire (SOA, secondary organique aérosol). Comme pour l'EC, les sources majoritaires d'OC primaire à l'échelle locale sont la combustion de biomasse et la combustion de fiouls fossiles (Raes, 2000). Toutefois, à l'échelle globale l'oxydation des VOC, notamment des terpènes, joue un rôle non négligeable sur la concentration de l'OM (Raes, 2000). De nombreuses études ont montré qu'entre 50% et 75% de l'OC provient de source non-fossiles telles que la combustion de bois mais aussi de l'oxydation des composés volatils (Hodzic et al., 2010 ; Minguillón et al., 2011 ; Szidat et al., 2004 ; El haddad et al., 2013 ; Beekmann et al., 2015).

### 1.1.2 Fraction ionique

La fraction ionique est essentiellement composée de sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) et ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ). Ces espèces sont en phase particulaire principalement sous forme de sulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) et de nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Ces trois espèces représentent à elles seules une fraction majeure des PM<sub>2.5</sub> (Putaud et al., 2010 ; Querol et al., 2009).

En Europe, le sulfate représente entre 8% et 31% de la composition des PM<sub>2.5</sub> (Fuzzi et al., 2015). Le sulfate est essentiellement formé in situ dans l'atmosphère par l'oxydation de produits soufrés émis en phase gazeuse ( $\text{SO}_2$ , DMS, OCS, etc.) en acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). L'évolution temporelle des concentrations de sulfate dans le bassin méditerranéen montre une augmentation significative et progressive à partir du mois d'avril pour atteindre un maximum durant le milieu de l'été (Querol et al., 2009). Cette augmentation est liée à des processus photochimiques plus intenses associés à un faible renouvellement des masses d'air favorable aux mécanismes d'oxydation des produits soufrés en  $\text{SO}_4^{2-}$ . A l'échelle globale, l'oxydation du diméthyle sulfate, présent dans les masses d'air marines (Fitzgerald., 1991), est la source majoritaire de sulfate dans l'atmosphère. Toutefois, l'émission du sulfate naturellement présent dans le sel marin peut aussi faire partie des sources de sulfates dans l'atmosphère. A l'échelle locale, les concentrations en soufre ( $\text{SO}_2$ ), émises essentiellement par les activités anthropiques, jouent un rôle important dans la formation de ces sulfates. En effet, l'évolution du sulfate dans l'atmosphère est étroitement liée à celle des concentrations en  $\text{SO}_2$  (Tørseth et al., 2012).

Le nitrate représente entre 3-18% de la concentration des PM<sub>2.5</sub> (Fuzzi et al., 2015). Comme le sulfate, le nitrate est formé à partir de précurseurs gazeux (Bauer et al., 2007) tels que l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ). L'évolution de la concentration du nitrate dépend donc de l'émission de ces différents précurseurs. En Europe, le secteur agricole représente 94% des émissions d'ammoniac induit principalement par l'élevage et l'utilisation d'engrais (EEA-European Environment Agency, 2015). L'acide nitrique est produit à partir des  $\text{NO}_x$  provenant principalement des sources de combustions (EEA-European Environment Agency, 2015) tel que le trafic routier (41%), la production et la distribution d'énergie (23%) et la combustion de fioul domestique (13%). Toutefois, les autres sources de combustions telles que les industries et l'agriculture (élevage) peuvent aussi contribuer à l'émission des  $\text{NO}_x$ .

L'ammonium représente entre 8-12% de la composition des PM<sub>2.5</sub> (Fuzzi et al., 2015). La présence de l'ammonium en phase particulaire est directement induite par la présence de sulfate et de nitrate en phase particulaire. En effet, le rôle majeur de l'ammonium en phase particulaire est la neutralisation de ces deux espèces (Bauer et al., 2007).

Il est à noter que les conditions météorologiques peuvent aussi influencer les concentrations en  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$  en phase particulaire. La température et l'humidité relative influencent l'équilibre phase gaz/particulaire du nitrate d'ammonium. A faible température, le transfert gaz/particules de  $\text{NH}_4\text{HO}_3$  est favorisé. De même à faible humidité relative, le  $\text{NH}_4\text{HO}_3$  est favorisé sous sa forme solide (Bauer et al., 2007). Ces deux paramètres météorologiques peuvent conduire à une augmentation de la concentration en  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$  en phase particulaire et principalement en hiver où de faibles températures sont observées.

### 1.1.3 Les poussières minérales

La proportion de cette fraction dans la composition des PM<sub>2.5</sub> est très variable en fonction de la localisation et de la saison (Fuzzi et al., 2015). Pour les PM<sub>2.5</sub> collectés dans le sud de l'Europe, cette fraction représente jusqu'à 15%, alors qu'elle ne représente qu'au maximum 5% pour le Nord de l'Europe (Putaud et al., 2010 ; Querol et al., 2009). La fraction minérale est essentiellement émise par des phénomènes de remise en suspension de la matière terrigène donnant ainsi naissance à des particules atmosphériques appartenant au mode grossier. L'analyse de la composition moyenne estimée des sédiments a montré que cette fraction est majoritairement composée d'oxydes de Al, Si, Ca, Ti, Fe, Mg, Na, et K (Wedepohl K. H., 1995). Toutefois, la composition de cette fraction peut varier en fonction du type de sols abrasés. Le sud de l'Europe est soumis directement aux vents sahariens, ce qui peut expliquer la plus forte proportion de poussières minérales pour les PM<sub>2.5</sub> collectées dans cette région. L'augmentation de cette fraction est généralement observée en été où les incursions de masses d'air sahariennes sont plus fréquentes. La sécheresse accompagnant les périodes estivales est aussi favorable à la remise en suspension de poussières locales participant également à l'augmentation de cette fraction en été. La remise en suspension par les activités anthropiques telles que le trafic routier représente également un important vecteur de cette fraction. Outre l'érosion éolienne et le trafic routier, les industries et les processus de combustions sont aussi des sources majeures de ces poussières minérales (cf partie 2). Comme pour la fraction organique, la spéciation de cette fraction est étroitement liée aux sources d'émissions (cf paragraphe 1.2).

#### 1.1.4 Sel marin

Le sel marin représente généralement entre 1% et 8% de la concentration des PM<sub>2.5</sub> (Putaud et al., 2010 ; Querol et al., 2009). Une proportion plus importante en sel marin est observée pour l'aérosol collecté dans le nord et le sud de l'Europe (sites à proximité de la méditerranée, de l'océan atlantique et de la mer du nord). Parmi les sources de ce sel on recense, l'évaporation, l'embrun marin et l'éclatement des bulles d'air à la surface de l'eau. Les sels marins sont composés essentiellement de sodium (Na<sup>+</sup>, 31%) et de chlore (Cl<sup>-</sup>, 55%) et dans une moindre mesure de sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 8%), magnésium (Mg<sup>2+</sup>, 4%), calcium (Ca<sup>2+</sup>, 1%), potassium (K<sup>+</sup>, 1%) et d'autres constituants mineurs (<1%, Grythe et al., 2014).

### 1.2 Lien entre source et composition

Comme discuté précédemment, la composition de l'aérosol est très variable d'une source à une autre, ou d'un environnement à un autre. Les sources d'émissions jouent un rôle majeur dans cette composition (Mazurek, 2002). Parmi les différentes espèces chimiques ou familles de composés, quelques-unes sont spécifiques à certaines sources ou certaines catégories de sources de l'aérosol. Ces composés sont appelés « marqueurs » ou « traceurs » et permettent donc de discriminer les sources d'émission des PM<sub>2.5</sub>.

Ainsi la spéciation chimique de l'aérosol (matière organiques et éléments traces, principalement), offre une information déterminante pour l'estimation de la contribution des différentes sources de l'aérosol. Les sections suivantes décrivent les caractéristiques des principales familles de composés analysés au cours de ce travail.

#### 1.2.1 Les hopanes

Les hopanes sont présent naturellement dans les combustibles fossiles (Volkman et al., 1983). Ils appartiennent à la famille des hydrocarbures triterpénoïdes et sont issus de la dégradation bactérienne des stérols et de la matière organique. Ils sont utilisés en pétrochimie comme marqueurs de la biodégradation du pétrole brut (Volkman et al., 1983). De nombreuses études ont mis en évidence la présence des hopanes dans l'aérosol émis par la combustion thermique se produisant dans les moteurs diesel et essence (El haddad et al., 2009; Rogge et al., 1993; Schauer et al., 1999, 2002 ; Lough et al., 2007 ; Zielinska et al., 2004). Toutefois, la présence d'hopanes a aussi été observée pour l'aérosol émis par d'autres

sources de combustions de combustibles fossiles telles que les chaudières industrielles (Rogge et al., 1997), la combustion de charbon (Bi et al., 2008 ; Oros et Simoneit, 2000) ou encore les particules prélevées lors de l'utilisation de goudron pour étanchéifier les toitures (Rogge et al., 1997). Les hopanes ont aussi été analysés dans les particules émises par l'abrasion de produits fabriqués à base de pétrole brut tels que les pneus (Rogge et al., 1993). La source véhiculaire est la source majoritaire de combustion de combustibles fossiles en milieu urbain/péri-urbain. Ainsi, les hopanes sont généralement considérés comme étant des marqueurs exclusifs de la source de trafic.

### **1.2.2 Les n-alcanes**

Les n-alcanes sont des espèces chimiques se présentant sous une forme linéaire et sont composés uniquement d'hydrogènes et de carbones. De nombreuses études ont montré que les particules émises par les processus de combustions de combustibles fossiles tels que la source véhiculaire, les chaudières à fioul, les raffineries et la combustion de charbon sont composés essentiellement par des alcanes légers avec un nombre de carbones inférieur à 25 (Bi et al., 2008 ; El haddad et al., 2009; Rogge et al., 1993 ; Rogge et al., 1997 ; Yassaa et al. 2005 ; Oros et Simoneit, 2000). Une étude a également montré que la combustion de produits dérivés du pétrole comme les pneus et le bois synthétique (fabriqué à partir de cire de pétrole) pouvait émettre des aérosols composés d'alcanes légers (Rogge et al., 1998, Wang et al., 2007). La combustion de biomasse peut aussi émettre des aérosols enrichis en n-alcanes (Hays et al., 2005 ; Viana et al., 2008 ; Oros et Simoneit, 2006). Un enrichissement de l'aérosol avec un nombre impair de carbone est aussi observé pour l'aérosol émis par abrasion des cires vasculaires végétales (Rogge et al., 1993) et par la remise en suspension des débris végétaux déposés sur la chaussée (Rogge et al., 1993).

### **1.2.3 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs)**

Les HAPs sont des espèces composées d'au moins deux cycles benzéniques. Ils sont formés par combustion d'hydrocarbures saturés sous conditions où un déficit en oxygène est observé. La pyrolyse et la pyrosynthèse sont les deux mécanismes principaux de formation des HAPs. Ainsi, les HAPs sont émis essentiellement par les sources de combustions incomplètes (Ravindra et al., 2008). Les HAPs sont retrouvés dans les particules issues des sources de combustions de combustibles fossiles tels que le trafic routier (Rogge et al., 1993 ;

Schauer et al., 2002 ; El Haddad et al., 2011) et maritime (Agrawal et al., 2008), la combustion de gaz naturel et de charbon (Bi et al., 2008 ; Rogge et al., 1993) ou les sources industrielles (Yang et al., 2002, 1998 ; Wang et al., 2007 ; Yassaa et al. 2005 ; Oros et Simoneit 2000). Outre les particules issues des sources de combustions de combustibles fossiles, les HAPs ont été observés dans les particules émises par les sources de combustions de biomasses (Rogge et al., 1998 ; Schauer et al., 2001 ; Oros et Simoneit, 2001). Ces différentes sources peuvent être différenciées selon l'abondance relative (ratio) des différents HAPs dans les particules (Ravindra et al., 2008).

**Tableau I.1** : Liste des HAPs considérés comme prioritaires sur la liste de l'ATSDR et de l'US-EPA.

| Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques | Distribution entre la phase gaz et particulaire |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Acephenanthrene <sup>a</sup>            | Gaz                                             |
| Acenaphthylene                          | Gaz                                             |
| Fluorine                                | Gaz                                             |
| Anthracene <sup>a</sup>                 | Gaz et Particulaire                             |
| Phenanthrene <sup>a</sup>               | Gaz et Particulaire                             |
| Pyrene <sup>a</sup>                     | Gaz et Particulaire                             |
| Fluoranthene <sup>a</sup>               | Gaz et Particulaire                             |
| Benzo[a]anthracene <sup>a</sup>         | Particulaire                                    |
| Chrysene <sup>a</sup>                   | Particulaire                                    |
| Benzo[b]fluoranthene <sup>a</sup>       | Particulaire                                    |
| Benzo[j]fluoranthene <sup>*a</sup>      | Particulaire                                    |
| Benzo[k]fluoranthene <sup>a</sup>       | Particulaire                                    |
| Benzo[a]pyrene <sup>a</sup>             | Particulaire                                    |
| Benzo[e]pyrene <sup>a</sup>             | Particulaire                                    |
| Dibenz[a,h]anthracene <sup>a</sup>      | Particulaire                                    |
| Benzo[ghi]perylene <sup>a</sup>         | Particulaire                                    |
| Indeno[1,2,3-c,d]pyrene <sup>a</sup>    | Particulaire                                    |

\*pas présent dans la liste de l'US-EPA

<sup>a</sup> mesurés dans cette étude

Toutefois, ces ratios doivent être utilisés avec précaution car ils peuvent être influencés par la réactivité de ces HAPs et peuvent varier selon le nombre et le type de sources présent dans la zone d'étude. Il est à noter que 17 HAPs (tableau I.1) font l'objet d'une surveillance accrue aux Etats-Unis et sont considérés comme prioritaires sur la liste de

l'agence pour les substances toxiques des Etats-Unis (The United States Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR). 16 de ces HAPs sont aussi considérés comme prioritaires sur la liste de l'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis (United States Environmental Protection Agency, US EPA). Les 16 HAPs prioritaires de la liste US-EPA sont présents en phase particulaire du fait de leur faible volatilité. En Europe, seul le benzo-a-pyrene est soumis à des valeurs réglementaires ( $1\text{ng.m}^{-3}$  en moyenne annuelle).

#### **1.2.4 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Soufrés (SHAPs)**

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés sont des HAPs possédant un hétéroatome de soufre (thiofène) naturellement présent dans le pétrole brut (Grimmer et al., 1983), le charbon (Chou, 2012) ou l'huile de schiste (Andersson et al., 1995). Comme les HAPs, les SHAPs sont présents dans les particules émises par les sources de combustions incomplètes. Toutefois, contrairement aux HAPs, qui sont émis par toutes les sources de combustions, les SHAPs sont principalement émis par la combustion de combustibles fossiles riches en composés soufrés tel que le charbon (ThuB et al., 2000 ; Stefanova et al., 2002). La source de trafic (diesel) peut aussi être responsable de l'émission de particules enrichies en SHAPs (Liang et al., 2006). Toutefois, la baisse des teneurs en soufre dans les carburants en France et en Europe fait de ces SHAPs des marqueurs peu fiables pour la source de trafic. Des travaux récents menés dans la vallée alpine (B. Golly, 2014) ont montré qu'en milieu industriel, les SHAPs (spécialement le benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène) pouvaient être considérés comme des marqueurs spécifiques des sources industrielles.

#### **1.2.5 Les monosaccharides anhydrides**

Les monosaccharides anhydrides sont des composés issus de la pyrolyse de la cellulose. Parmi les monosaccharides anhydrides, trois principaux sont utilisés comme marqueurs organiques : le levoglucosan (1,6-Anhydro- $\beta$ -Dglucopyranose), le mannosan (1,6-Anhydro- $\beta$ -D-mannopyranose) et le galactosan (1,6-Anhydro- $\beta$ -D-galactopyranose). La source majoritaire de ces composés en phase particulaire est la combustion de biomasse (Oros et Simoneit, 2001 ; Rogge et al., 1998 ; Simoneit et al., 1999 ; Simoneit, 1999 ; Schauer et al., 2001, Nolte et al., 2001). L'utilisation de ces marqueurs a permis de mettre en évidence la forte contribution de la source de combustion de biomasse dans le Sud de l'Europe et notamment le Sud de la France (D. Salameh, 2015).

### **1.2.6 Les produits de dégradation thermique de la lignine**

Parmi les produits de dégradation thermique de la lignine, deux sous familles peuvent être distinguées : les dérivés guaiacyl et les dérivés syringyl. Ces dérivés sont, tous deux, composés d'un cycle benzénique, d'une fonction carboxylique et d'une fonction alcool. Toutefois, les dérivés guaiacyl sont aussi composés d'un groupement méthoxy alors que les dérivés syringyl contiennent deux groupements méthoxy. Les dérivés guaiacyl comme la vaniline, l'acétovanilone, l'acide vanilique et le coniferaldéhyde sont principalement émis par la combustion de bois dur. Les dérivés syringyls tel que les syringaldéhyde, acétosyringone et l'acide syringique sont majoritairement émis par la combustion de bois tendre ou résineux (Fine et al., 2001, 2002). Ainsi, les produits de dégradations thermique de la lignine donnent la possibilité de déterminer le type de biomasse brûlé (tendre/résineux vs dur).

### **1.2.7 Stérols**

Les stérols sont des lipides naturellement présents dans les végétaux et dont les représentants majeurs sont le cholestérol, le sitostérol et le  $\beta$ -sitostérol. Ils sont principalement émis en phase particulaire par la combustion incomplète de biomasse (Simoneit, 2002). Toutefois, le cholestérol est émis en grande quantité lors de la cuisson de viande et est donc un excellent marqueur des émissions de cuissons en milieu urbain (Simoneit, 2002 ; Schauer et al., 1996, Nolte et al., 1999).

### **1.2.8 Les éléments traces métalliques.**

Les éléments traces métalliques sont généralement émis par les sources de remise en suspension (érosion éolienne, abrasion des routes par le trafic, débris de freins ou de pneu, etc.) et par toutes les sources industrielles. Il a été observé (Adichi et al., 2004) que l'aérosol issu de l'abrasion des freins de voiture était enrichi en cuivre (Cu) alors que celui issu de l'abrasion des pneus était enrichi en zinc (Zn). En ce qui concerne la source industrielle, les éléments traces émis dépendent du type de source considéré, des processus mis en place mais aussi des matériaux utilisés (Yatkin et Bayram, 2008). Par exemple, les sources de combustions de fioul lourd émettent un aérosol principalement enrichi en aluminium (Al), en fer (Fe), en calcium (Ca), en vanadium (V) et en nickel (Ni) alors que la combustion de

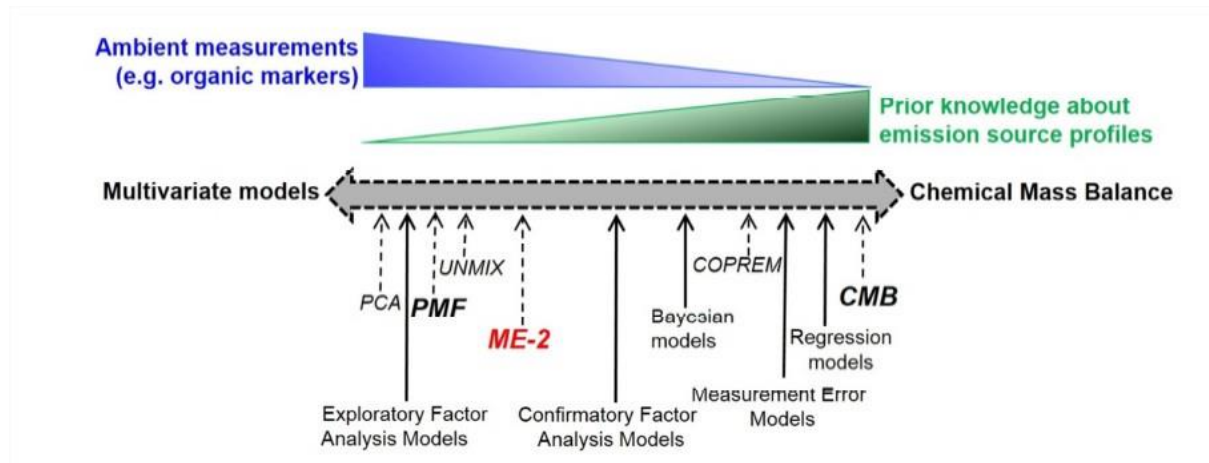
charbon émet un aérosol uniquement enrichi en Al, Ca et Fe (Yatkin et Bayram, 2008). Plus d'information sur les émissions industrielles sont présentées partie 2.

Tous ces marqueurs définissent « l'empreinte chimique » ou le « profil chimique » de la source considérée. Ils permettent l'identification des différentes sources de l'aérosol et le calcul de leurs contributions.

## 2. Etude de source

### 2.1 Principe générale d'une étude de source

Afin de déterminer la contribution des sources sur la concentration en particules, l'utilisation de modèles sources-récepteur s'est considérablement développée au cours des dernières années. Ces modèles récepteurs s'appuient sur l'analyse statistique de la concentration des polluants mesurés sur le site d'étude (site récepteur).



**Figure I.4 :** Degré d'information nécessaire pour les différents modèles récepteurs utilisés (adapté de Viana et al., 2008).

Cette analyse statistique a pour but de déduire les principales sources des polluants et d'estimer leurs contributions aux concentrations en PM mesurées sur le site récepteur (Belis et al., 2013). De nombreux outils utilisent cette approche « récepteur » (figure I.4) telle que le Chemical Mass Balance (CMB, Watson et al., 1997), le Positive Matrix Factorisation (PMF, Paatero and trapper, 1994 ) ou des outils hybrides comme le Multilinear Engine (ME, Paatero, 1999). Malgré la multitude d'outils existants, ils sont tous basés sur la même équation de résolution de l'équilibre de masse défini comme suit :

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{jk} f_{ki} + e_{ij} \quad (\text{Equation I.1.})$$

Où :  $x_{ij}$  est la concentration de l'espèce  $i$  dans l'échantillon  $j$ ,  $g_{jk}$  est la contribution de la source  $p$  pour l'échantillon  $j$ ,  $f_{ki}$  est la concentration de l'espèce  $i$  émis par la source  $p$ , et  $e_{ij}$  est le résidu (concentration inexpiquée) pour l'espèce  $i$  dans l'échantillon  $j$ .

La différence entre ces différents outils, réside dans leur approche pour résoudre l'équation I.1 (Belis et al., 2013, Watson et al., 2008). Afin de résoudre cette équation, chaque modèle nécessite des données d'entrées, comme par exemple, la concentration des différents marqueurs et/ou le profil chimique des sources. Les données d'entrées dépendent de l'approche utilisée pour résoudre l'équation I.1 et donc du modèle utilisé (figure I.3 et partie 2.2).

## 2.2 Présentation des différentes approches

Ces 10 dernières années, la majorité des études de sources (60%) ont été effectuées à l'aide de deux principaux modèles : le CMB (24% des études) et le PMF/ME (36% des études, Karagulian and Belis, 2011). Les parties suivantes présentent ces trois différents modèles.

### 2.2.1 Chemical Mass Balance

#### 2.2.1.1 Principe du CMB

Le modèle CMB (Watson et al., 1997) résout l'équation I.1 en utilisant l'approche de résolution par la méthode « des moindres carrés pondérés ». Pour cela, il se base sur la connaissance de la concentration des différentes espèces chimiques mesurées sur le site récepteur. La connaissance de l'empreinte chimique des sources lui est aussi nécessaire. Ainsi, le CMB requiert seulement deux données d'entrées. La première est la matrice des concentrations des espèces, mesurées sur le site récepteur, et les erreurs associées à ces concentrations. La seconde est les différents profils chimiques des sources présentes sur la zone d'étude et les erreurs associées à ces profils. Il est donc nécessaire d'avoir au préalable identifié les principales sources de l'aérosol dans la zone d'étude et de disposer de leurs empreintes chimiques (figure I.4). Le CMB permet donc d'obtenir de manière précise la contribution des sources primaires présentes dans la zone. De par l'introduction des profils de sources, ce modèle permet d'estimer la contribution sur chaque échantillon sans prise en

compte de l'ensemble. Il peut donc être utilisé sur un nombre restreint de prélèvements (figure I.4). Toutefois, cette approche ne permet pas de déterminer la contribution des sources primaires dont le profil chimique n'est pas connu (et donc n'étant pas inclus dans le CMB). De plus, la fraction secondaire n'est pas directement déterminée par le modèle.

### 2.2.1.2 Validation des données de sorties

Afin de valider les données de sortie du CMB, plusieurs paramètres statistiques doivent être analysés (Watson et al., 1997) :

- Le T-statistic (TSTAT) est le ratio de la contribution estimée de la source sur l'erreur standard. Ce paramètre doit être supérieur à 2. Dans le cas où il est inférieur à 2, la contribution estimée pour la source est inférieure ou égale à la limite de détection.
- Le Chi-square ( $\chi^2$ ), correspond à la somme des carrés pondérés de la différence entre les concentrations des marqueurs calculées et mesurées. Si les concentrations des marqueurs mesurées et calculées sont proches alors le  $\chi^2$  tend vers 0. Une valeur inférieure à 1 indique une très bonne estimation par le modèle. Une valeur inférieure à 4 est considérée comme acceptable alors qu'une valeur supérieure à 4 indique que la concentration d'un ou plusieurs marqueurs est mal expliquée.
- Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ). Plus la valeur est proche de 1, plus les contributions des sources calculées expliquent les observations. Des valeurs comprises entre 0.8 et 1 indiquent que les contributions obtenues expliquent relativement bien les observations.
- Le pourcentage de masse est le rapport entre la somme des contributions des sources estimées sur la concentration totale mesurée. Une valeur de 100% indique que le modèle reconstitue en totalité la concentration totale mesurée. Un ratio inférieur à 100% signifie que les sources primaires considérées ne permettent pas d'expliquer la concentration totale mesurée (souvent OC). Si l'ensemble des sources primaires ont bien été prises en considération, cette fraction inexpliquée correspond à la source secondaire (El Haddad et al., 2013).

### 2.2.1.3 Sources d'incertitudes pour le modèle CMB

Plusieurs hypothèses sont faites lors de l'utilisation du CMB :

- La composition des sources est restée constante entre l'établissement du profil chimique et les prélèvements en site récepteur (les marqueurs ne se dégradent pas et les émissions n'ont pas changées).
- Toutes les sources qui contribuent à la concentration de l'aérosol ont été identifiées et leurs émissions ont été caractérisées.
- Les incertitudes sont aléatoires, non-corrélées et distribuées selon la loi normale.

Certaines de ces hypothèses peuvent induire des biais sur les résultats de la modélisation. Un premier biais est introduit par l'utilisation des marqueurs. En effet, les traceurs choisis sont considérés comme non-réactifs dans l'atmosphère. Si cette hypothèse fait sens pour les éléments traces métalliques, les marqueurs organiques couramment utilisés ne peuvent pas être considérés comme totalement inertes dans l'atmosphère. Par exemple, Lai et al. (2014) ont montré une légère dégradation du lévoglucosan (entre -10% et -20% en 5h) en présence de radicaux OH à une concentration proche mais légèrement supérieure de celle classiquement mesurée dans l'atmosphère ( $7.7 \cdot 10^6$  molécules.cm<sup>-3</sup>). Peu d'études sur les cinétiques de dégradation de ces composés existent en atmosphère réelle. Toutefois, il est important de noter que cette réactivité induit une sous-estimation de la contribution des sources par le modèle CMB.

Un autre biais est introduit par l'utilisation des profils de sources. Si certaines sources sont bien caractérisées, peu de profils existent pour certaines d'entre elles, telles que les sources industrielles (cf partie 2). De plus, les processus d'émission peuvent différer d'une région à l'autre et évoluer dans le temps avec notamment la mise en place de nouvelles réglementations. Ainsi, l'utilisation de profils obtenus dans un autre environnement ou caractérisés il y a quelques années peut introduire des biais supplémentaires.

Ces biais potentiels doivent être considérés avec attention lors de l'utilisation du modèle CMB. Dans le but de s'affranchir des profils de sources, des approches multivariées ont été développées telles que le PMF et le ME-2.

## 2.2.2 Positive Matrix Factorization (PMF)

### 2.2.2.1 Principe du PMF

Contrairement au modèle CMB, le modèle PMF (Pattero and trapper, 1994) résout l'équation I.1 en minimisant la « fonction objet » (Q) calculée selon l'équation suivante :

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left( \frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right)^2 \quad (\text{Equation I.2})$$

Où :  $s_{ij}$  est l'incertitude et  $e_{ij}$  est le résidu résiduel pour la variable (marqueur)  $i$  dans l'échantillon  $j$ .

Q est alors minimisé par rapport à la matrice des contributions G et la matrice des profils F avec la seule contrainte que G et F ne soit pas négatives. C'est-à-dire que les contributions et les concentrations des espèces chimiques de chaque source ne doivent pas être négatives (Pattero and trapper, 1994). Le PMF requiert comme données d'entrées la matrice des concentrations mesurées sur le site récepteur et la matrice des incertitudes associées à ces concentrations. Contrairement au CMB, les profils de sources ne sont pas nécessaires (figure I.4). Le modèle PMF permet d'obtenir des facteurs (matrice F) et les contributions de ces différents facteurs (matrice G) en se basant sur les corrélations internes au jeu de données. Autrement dit, le modèle PMF distribue les variables (c. à d. les marqueurs) qui ont des séries temporelles similaires dans un minimum de facteurs. Les facteurs obtenus sont alors attribués par l'utilisateur à une source ou un type de sources. Ainsi, même si les profils ne sont pas nécessaires, une bonne connaissance des émissions des sources présentes dans la zone d'étude est primordiale afin d'attribuer correctement les facteurs.

### 2.2.2.2 Estimation des erreurs et validation des données de sorties

Un des paramètres à observer avant d'inclure les variables (c. à d. les marqueurs) dans le PMF, est le ratio signal/bruit de chaque variable (S/N). On distingue 3 types de variables : Les variables « mauvaises » ( $S/N < 0.2$ ), les variables « faibles » ( $0.2 < S/N < 2$ ) et les variables « fortes » ( $S/N > 2$ ). Les variables « faibles » ne doivent pas être incluses dans le PMF car cela veut dire que les valeurs sont proches de la limite de détection (LD). Ces valeurs introduiraient trop de bruit dans le modèle PMF. Les variables « mauvaises » doivent être pondérées afin de diminuer leur poids sur l'analyse PMF.

La matrice d'incertitude des concentrations est un paramètre important qui peut influencer les solutions obtenues. Il est donc important de bien estimer les incertitudes qui seront introduites dans le modèle PMF. Deux méthodes sont couramment utilisées. La première a été définie par Polissar et al., (1998). Elle consiste dans un premier temps à remplacer les valeurs de concentration des espèces  $i$  dans l'échantillon  $j$  ( $x_{ij}$ ) par  $\frac{LD_i}{2}$  (où  $LD_i$  est la limite de détection) dans le cas où  $x_{ij} < LD_i$ . Une erreur ( $s_{ij}$ ) importante est alors attribuée à ces valeurs et  $s_{ij}$  est alors calculée comme étant  $\frac{5}{6}LD_i$ . Dans le cas où  $x_{ij} > LD_i$ , l'erreur est calculée comme étant  $\frac{1}{3}LD_i$ . La deuxième méthode a été introduite par Gianini et al. (2012). Elle consiste à utiliser la  $LD_i$  mais aussi le coefficient de variation de l'espèce  $i$  ( $CV_i$ ) et un facteur additionnel ( $a = 0.03$ ). Le  $CV_i$  est calculé comme étant l'écart-type/moyenne de répétition des analyses. Le facteur  $a$  est un facteur qui tient compte des autres sources d'incertitudes.  $s_{ij}$  est alors calculé selon l'équation I.3.

$$s_{ij} = \sqrt{(LD_i)^2 + (CV_i x_{ij})^2 + (a x_{ij})^2} \quad (\text{Equation I.3})$$

Un des paramètres de validation des solutions est le ratio  $\frac{Q}{Q(E)}$  où  $Q(E)$  est la « fonction objet » attendu et  $Q$  est la « fonction objet » calculée. L'évolution de ce ratio indique si le nombre de facteurs obtenu est correct. En effet, si une forte diminution de ce ratio est observée avec l'ajout d'un facteur supplémentaire alors ce facteur additionnel explique une part significative de la fraction non-expliquée par les autres facteurs et doit être considéré. Une fois le nombre de facteurs adapté, la stabilité des solutions obtenues doit être étudiée. Malgré la contrainte de non négativité pour  $G$  et  $F$ , plusieurs solutions viables peuvent être obtenues en raison de l'ambiguïté due à la liberté de rotation (Paatero et al., 2002). Il est donc important d'évaluer l'effet de cette ambiguïté sur les facteurs et leurs contributions.

Un dernier paramètre à vérifier est les résidus obtenus pour les différentes variables et la concentration totale. En effet, comme pour le CMB, les solutions PMF doivent expliquer les concentrations mesurées. Des résidus faibles doivent donc être obtenus pour la solution PMF choisie.

### 2.2.2.3 Source d'incertitude pour le modèle PMF

Comme expliqué précédemment, les solutions PMF dépendent de plusieurs paramètres d'entrées (erreurs, variables considérés, nombre d'échantillons, etc.). Les données de sorties sont aussi fortement liées à l'expérience et aux connaissances de l'expérimentateur (identification des facteurs, choix du nombre de facteurs, etc.).

Le modèle PMF est basé sur les corrélations internes du jeu de données. Contrairement au CMB, le PMF calcule les concentrations par la prise en compte de tous les échantillons. Il ne peut donc pas être utilisé pour une base de données avec un faible nombre d'observations (figure I.4). Classiquement, le PMF est utilisé sur les bases de données disposant d'un grand nombre d'échantillons (plus de 100). Toutefois, Zhang et al. (2009) ont montré que 90 échantillons sont suffisants pour obtenir des résultats stables et acceptables avec le PMF. De plus, l'évolution de la concentration des marqueurs peut être grandement influencée par les conditions météorologiques (température, humidité, hauteur de la couche limite, transport longue distance, etc.). Ces paramètres météorologiques peuvent donc induire une corrélation entre certaines variables alors qu'aucun lien d'émission n'existe. Il résulte que le modèle PMF peut attribuer ces variables à un même facteur. Ce facteur ne sera donc pas représentatif d'une et unique source mais sera un mélange de plusieurs sources et/ou de processus météorologiques (D. Salameh 2015) ce qui peut rendre l'interprétation complexe.

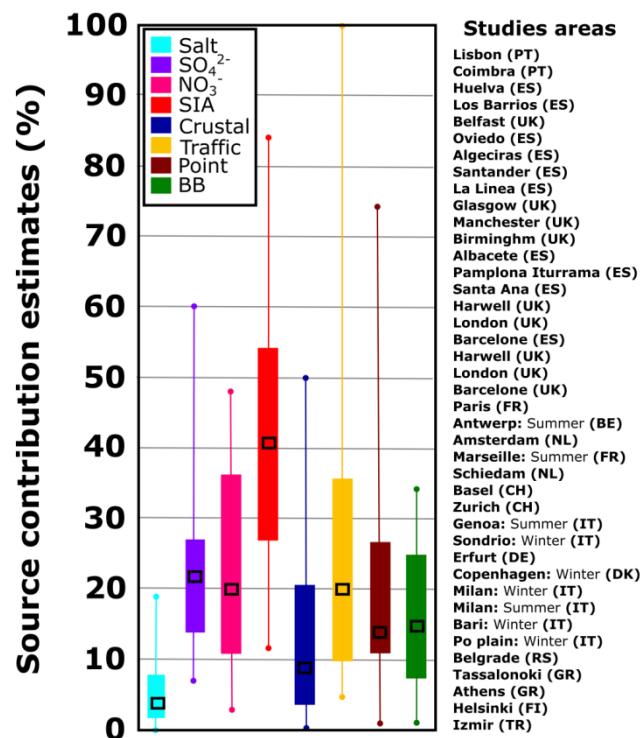
### 2.2.3 Méthode hybride : le solveur ME-2

De nombreuses solutions viables peuvent être obtenues avec le modèle PMF à cause de l'ambiguïté rotationnelle. C'est pourquoi le solveur ME-2 a été développé (Pattero, 1999). Le ME-2 peut être considéré comme une méthode hybride entre le CMB et le PMF. La principale différence entre le PMF et ME-2 est que ce dernier permet un meilleur contrôle de l'ambiguïté rotationnelle. En effet, le PMF explore la rotation seulement sur une dimension alors que cette rotation est multidimensionnelle (par exemple pour 3 facteurs, l'espace rotationnel est de 9 dimensions (Canonaco et al., 2013)). L'avantage du ME-2 est que celui-ci permet de réduire cette rotation en ajoutant des informations supplémentaires dans le modèle telles que des profils de sources (comme le CMB), des évolutions temporelles ou des données de vents (Crippa et al., 2014; Buset et al., 2006). Ces informations permettent alors, par exemple, de contraindre une partie de la matrice F (facteur) ou G (évolutions temporelles) vers un profil de source ou une évolution temporelle. Ceci permet alors de limiter les

solutions ainsi possibles. Cette approche a récemment été utilisée avec succès (Amato et al., 2009 ; Amato and Hopke, 2012 ; Crippa et al., 2014 ; Buset et al., 2006). Par exemple, l'utilisation du ME-2 a permis à Amato et al. (2009) d'extraire un facteur supplémentaire de remise en suspension par le trafic routier alors que le modèle PMF classique redistribuait celui-ci dans d'autres facteurs. Toutefois, il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance des sources d'émissions et des processus présents sur la zone d'étude afin d'ajouter des contraintes réalistes.

### 2.3 Résultats obtenus en Europe

Ces différents modèles récepteurs ont été utilisés avec succès dans de nombreuses études menées en Europe (Karagulian et Belis, 2015 ; Belis et al., 2013 et références associées). Ainsi, ces études ont permis d'obtenir la contribution des principales sources sur la concentration des PM<sub>2.5</sub> (figure I.5).



**Figure I.5 :** Médiane, écart-interquartile (boîtes), minimum et maximum (moustaches) des contributions relatives pour chaque catégorie de sources sur la concentration totale en PM<sub>2.5</sub> en Europe. Salt : sels marins ou routiers, SO<sub>4</sub> : sulfate d'ammonium, NO<sub>3</sub> : nitrate d'ammonium, SIA : aérosol inorganique secondaire, Crustal : remise en suspensions des poussières, Traffic : transports routiers, Points : Mix entre les sources industrielles, les sources de combustion et le trafic, BB : combustion de biomasse (Belis et al., 2013).

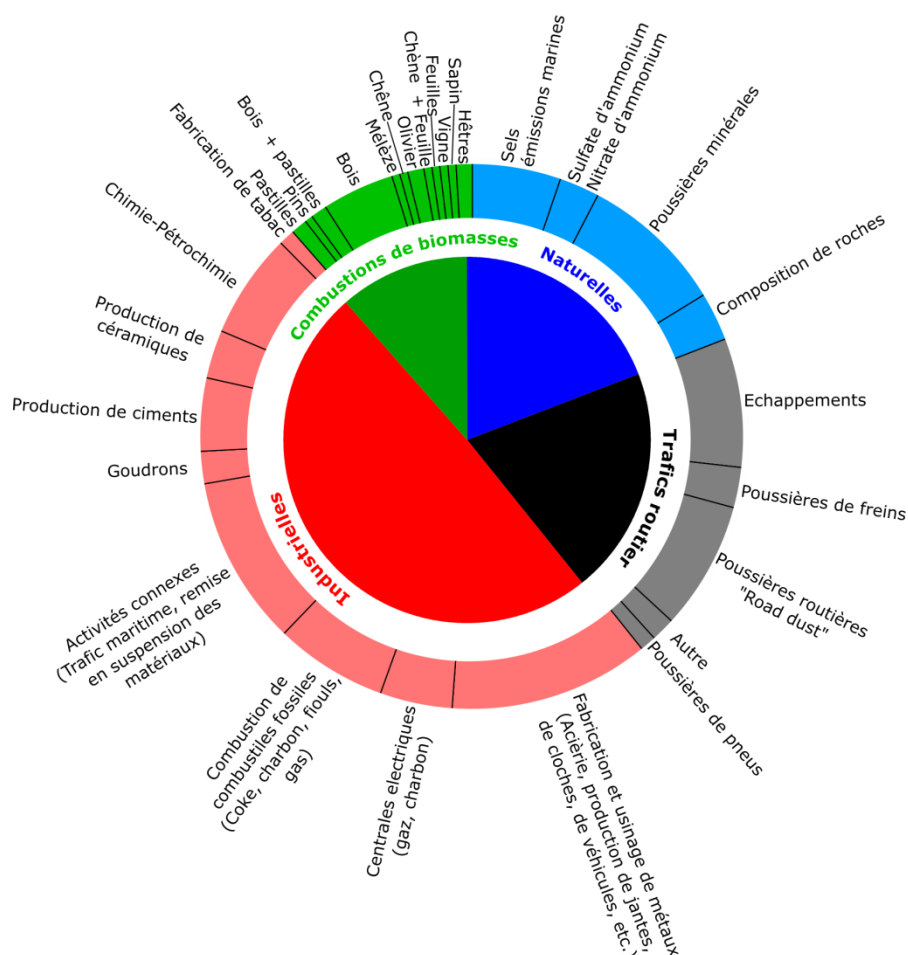
Ces études ont montré que la source principale de l'aérosol sur la concentration des PM<sub>2.5</sub> en Europe est la source secondaire de composés inorganiques. La contribution médiane relative de cette source est de  $40 \pm 11\%$  sur la composition totale des PM<sub>2.5</sub>. Cette fraction est composée en majorité de sulfate d'ammonium (contribution médiane relative de 21% des PM<sub>2.5</sub>) et nitrate d'ammonium (contribution médiane relative de 20% des PM<sub>2.5</sub>). La seconde source est le transport routier avec une contribution médiane relative de  $21 \pm 12\%$ . Ces études ont permis de montrer que la source véhiculaire était moins importante en milieu rural ( $7 \pm 4\%$ ) qu'en milieu urbain ( $22 \pm 11\%$ ). Les sources ponctuelles, principalement représentées par les sources industrielles, ont une contribution médiane relative de  $15 \pm 6\%$  ce qui en fait la 3<sup>e</sup> source à égalité avec la combustion de biomasse ( $15 \pm 7\%$ ). Toutefois pour les sites industriels ou les ports, la contribution relative des sources ponctuelles est plus importante (entre 25 et plus de 50%). La source liée à la remise en suspension et la source marine sont deux sources de faibles intensités pour la fraction PM<sub>2.5</sub>, avec respectivement une contribution relative médiane de  $9 \pm 8\%$  et  $4 \pm 3\%$ . Une plus grande contribution est observée pour la source de remise en suspension proche des sites industriels montrant un possible impact des activités industrielles et connexes (circulation, procédés de broyages, matériaux exposés aux vents, etc.) sur la contribution de cette source.

## Partie 2 : Spécificités du milieu industriel

---



Comme présenté précédemment, une condition primordiale aux différents modèles utilisés dans les études de sources est la connaissance, à différents degrés, de l'empreinte chimique des sources d'émissions. Pour cela, de nombreux profils de sources ont été déterminés dans le monde et en Europe ces dernières années. La plupart des profils obtenus en Europe (figure I.6) sont référencés dans une base de données européenne SPECIEUROPE (Pernigotti et al., 2016). Cette base de données a été développée par le centre de recherche commun de la commission européenne (JRC) et est associée à l'initiative FAIRMODE (le forum pour la modélisation de la qualité de l'air en Europe). Elle est l'équivalent européen de l'US-EPA SPECIATE, créée en 1998, qui est la base de données des profils de références pour le continent nord-américain (Simon et al., 2010).



**Figure I.6 :** Principales émissions référencées dans la base de données SPECIEUROPE.

Les profils de source de la base de données SPECIATE ont été largement utilisés dans les études de sources européennes. Toutefois, l'émission de certaines sources dépend de

paramètres locaux (procédés, carburants, etc.) ce qui rend, dans certain cas, l'utilisation de profils nord-américains délicat. Ainsi, l'objectif de SPECIEUROPE est de proposer, en accès libre, des profils de références au niveau européen. SPECIEUROPE regroupe au total plus de 200 empreintes chimiques et ceci pour toutes sources confondues (figure I.6). Quatre principaux types de sources sont représentés dans cette base de données : les sources naturelles (40 profils), les sources de trafic routier (42 profils), les sources de combustions de biomasses (24 profils) et les sources industrielles ou activités connexes, tel que le trafic maritime (103 profils).

### **1. Focus sur les profils industriels référencés et comparaison**

#### **1.1 Synthèse des profils et principaux résultats**

La base de données SPECIEUROPE référence 81 profils de procédés industriels (tableau I.2). Ils ont été obtenus dans le cadre de 10 études menées, depuis les années 2000, dans 6 pays (France, Espagne, Italie, Pologne, Grèce, Turquie). Comme reporté dans le tableau I.2, 12% de ces profils ont été obtenus pour les émissions TSP (Particules Totales en Suspensions), 63% pour les PM<sub>10</sub> et 25% pour les PM<sub>2.5</sub>. Ces profils ont été obtenus selon les 3 principales méthodes de prélèvements (dans la cheminée, sous le vent de l'industrie, collecte de l'aérosol dans la cheminée puis remise en suspension dans un chambre, cf partie 2.2). L'ensemble de ces profils fournit des informations sur les éléments traces et 64% sur la fraction ionique. Toutefois, seulement 17% de ces profils (dont 0% pour les PM<sub>2.5</sub>) regroupent des données sur les éléments traces, la fraction ionique, la fraction carbonée (OC/EC ou TC) et la spéciation de la matière organique. La figure I.7 et le tableau I.2 résument les principales familles de composés caractéristiques des émissions industrielles. D'une manière générale, si toutes les sources industrielles émettent les mêmes familles de composés, certaines sources peuvent être discriminées en fonction des familles (Pernigotti et al., 2016) . En effet, les HAPs sont principalement émis par les procédés de combustion de coke, suivi par les procédés de fusion des métaux (figure I.7). Les composés non métalliques (principalement les sulfures) sont émis par la combustion de fioul et de charbon, les chaudières industrielles et les procédés de centrales électriques (figure I.7).

**Tableau I.2:** Principaux profils industriels référencés dans la base de données SPECIEUROPE

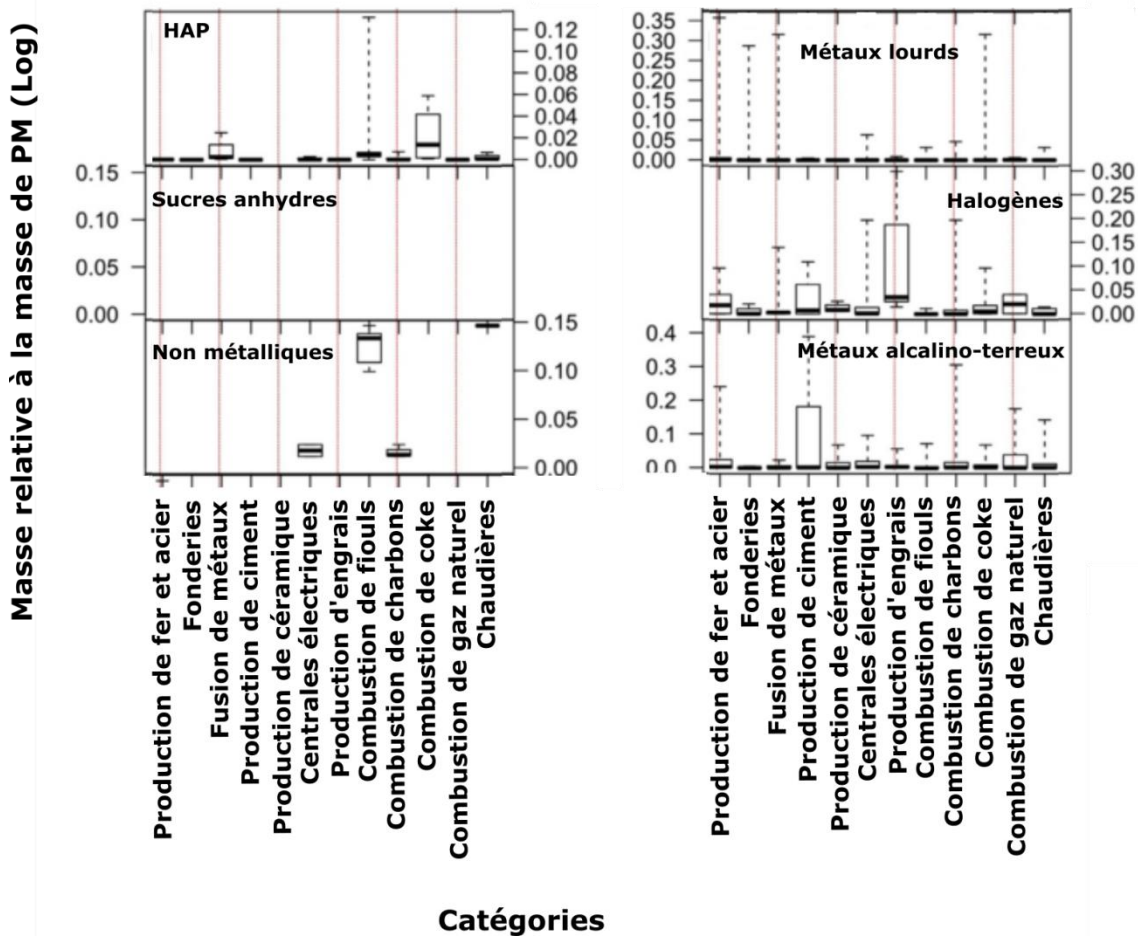
| Dates | Lieux<br>références                            | Procédés                                                     | Familles<br>mesurées | Espèces majoritaires par taille de particules                                                                      |                                                                                                       |                           | Méthode |
|-------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------|
|       |                                                |                                                              |                      | Particules totales en suspension (TSP)                                                                             | PM10                                                                                                  | PM2.5                     |         |
| 2005  | Izmir (Turquie)<br>(Yatkin and Bayram, 2008)   | Production de jante aluminium                                | ET                   |                                                                                                                    | Al, Ca, Fe, Na                                                                                        | Al, Ca, Fe, Mg            | A       |
|       |                                                | Goudrons                                                     | ET                   |                                                                                                                    | Al, Ca, Fe                                                                                            | Al, Ca, Fe                | A       |
|       |                                                | Production de cloches                                        | ET                   |                                                                                                                    | Zn, Cu, Pb                                                                                            | Zn, Cu, Pb                | B       |
|       |                                                | Moulin à ciment                                              | ET                   |                                                                                                                    | Al, Ca, Fe                                                                                            | Al, Ca, Fe                | A       |
|       |                                                | Production de céramique                                      | ET                   |                                                                                                                    | Al, Ca, Mg, Na                                                                                        | Al, Ca, Fe, Mg            | B       |
|       |                                                | Combustion de charbon                                        | ET                   |                                                                                                                    | Al, Ca, Fe, Na                                                                                        | Al, Ca, Fe, Na            | B       |
|       |                                                | Moulin à charbon                                             | ET                   |                                                                                                                    | Al, Ca, Fe, Na                                                                                        | Al, Ca, Fe, Na            | A       |
|       |                                                | Centrale électrique à charbon                                | ET                   |                                                                                                                    | Al, Ca, Fe                                                                                            | Al, Ca, K, Na             | A       |
|       |                                                | Centrale électrique au gaz naturel                           | ET                   |                                                                                                                    | Al, Ca, Na                                                                                            | Al, Ca, Fe, Na            | A       |
|       |                                                | Recyclage de plomb pour véhicules                            | ET                   |                                                                                                                    | K, Pb                                                                                                 | K, Pb                     | B       |
|       |                                                | Acierie (four électrique)                                    | ET                   |                                                                                                                    | Ca, Fe, K, Mn, Na, Pb, Zn                                                                             | Fe, K, Mn, Na, Pb, Zn     | B       |
|       |                                                | Déchets du four électrique                                   | ET                   |                                                                                                                    | Al, Ca, Fe, K, Mg, Pb, Zn                                                                             | Al, Ca, Fe, K, Mg, Pb, Zn | B       |
|       |                                                | Production de tabac                                          | ET                   |                                                                                                                    | Al, Ca, Fe                                                                                            | Al, Ca, Fe                | A       |
| 2005  | Cracovie (Pologne)<br>(Larsen et al., 2008)    | Haut fourneau (aciérie)                                      | ET, FC, I, PHA       | Fe, OC, K, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                                                                           |                                                                                                       |                           | JRC     |
|       |                                                | Chaudière a fioul <5MW                                       | ET, FC, I, PHA       | Al, Ca, Fe, OC, K, Si, Na, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Zn, Cl, EC                                              |                                                                                                       |                           | JRC     |
|       |                                                | Chaudière a fioul <5MW                                       | ET, FC, I, PHA       | Ca, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , OC, Na, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                                           |                                                                                                       |                           | JRC     |
|       |                                                | Four à ciment (Combustion de charbon)                        | ET, FC, I, PHA       | Ca, EC, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl                                                                         |                                                                                                       |                           | JRC     |
|       |                                                | Combustion de charbon                                        | ET, FC, I, PHA       | OC, EC                                                                                                             |                                                                                                       |                           | JRC     |
|       |                                                | Cokerie (émissions fugitives)                                | ET, FC, I, PHA       | OC, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Na, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , EC, HAPs |                                                                                                       |                           | JRC     |
|       |                                                | Centrale industrielles (gaz et charbon)                      | ET, FC, I, PHA       | Al, Ca, Fe, OC, Si, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl, EC                                                         |                                                                                                       |                           | JRC     |
|       |                                                | Power plant à charbon                                        | ET, FC, I, PHA       | Al, Ca, Cr, Fe, OC, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl                                                             |                                                                                                       |                           | JRC     |
|       |                                                | Construction de matériaux à l'épreuve du feu (gaz naturel)   | ET, FC, I, PHA       | Ca, OC, K, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                                                                           |                                                                                                       |                           | JRC     |
|       |                                                | Acierie (four à oxygène)                                     | ET, FC, I, PHA       | Ca, OC, Zn, Cl                                                                                                     |                                                                                                       |                           | JRC     |
| 1998  | Thessalonique (Grèce)<br>(Samara et al., 2003) | Fonderie de bronze                                           | ET, I, PAH*          |                                                                                                                    | Cu, Cl, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Ca <sup>2+</sup> , PAH         |                           | B       |
|       |                                                | Poussière issus de production de ciment                      | ET, I, PAH*          |                                                                                                                    | Ca <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Fe, K                            |                           | B       |
|       |                                                | Poussière issus de production de ciment                      | ET, I, PAH*          |                                                                                                                    | Fe, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Ca <sup>2+</sup>                                                  |                           | B       |
|       |                                                | Poussière issus de production de ciment                      | ET, I, PAH*          |                                                                                                                    | Fe, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Ca <sup>2+</sup>                                                  |                           | B       |
|       |                                                | Plaquage galvanique de métaux                                | ET                   |                                                                                                                    | Pb, V                                                                                                 |                           | B       |
|       |                                                | Combustion d'huile                                           | ET, I, PAH*          |                                                                                                                    | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                                          |                           | B       |
|       |                                                | Goudron                                                      | ET, I, PAH*          |                                                                                                                    | Ca <sup>2+</sup> , PHA, Cl <sup>-</sup> , Fe, Zn                                                      |                           | B       |
|       |                                                | Production de véhicule (trempage)                            | ET, I, PAH*          |                                                                                                                    | Cl <sup>-</sup> , Fe, Zn, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                                               |                           | B       |
|       |                                                | Production de véhicule (soudage)                             | ET, I, PAH*          |                                                                                                                    | Fe, Zn                                                                                                |                           | B       |
|       |                                                | opération de carrière                                        | ET, I, PAH*          |                                                                                                                    | Ca <sup>2+</sup>                                                                                      |                           | B       |
|       |                                                | Production d'engrais (33.5 NO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> ) | ET, I, PAH*          |                                                                                                                    | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                                           |                           | B       |
|       |                                                | Production d'engrais (20.5 NO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> ) | ET, I, PAH*          |                                                                                                                    | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                                           |                           | B       |
|       |                                                | Fonderie de plomb                                            | ET, I, PAH*          |                                                                                                                    | Pb, HAP                                                                                               |                           | B       |
|       |                                                | Acierie                                                      | ET, I, PAH*          |                                                                                                                    | Cl <sup>-</sup> , Fe, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Ca <sup>2+</sup> |                           | B       |
|       |                                                | Incinération de métal                                        | ET, I, PAH*          |                                                                                                                    | Fe, Zn                                                                                                |                           | B       |

## Partie 2 : Spécificités du milieu industriel

|      |                                                              |                                                          |                    |  |                                                                                                                        |                                                                                                                    |   |
|------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------|--|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| 2001 | Huelva<br>(Espagne)<br>(Alastuey et al.,<br>2006)            | Valorisation du cuivre                                   | ET, I, FC          |  | Ca, Cu, TC, Fe, $\text{SO}_4^{2-}$ , Zn, $\text{NH}_4^+$ , Cl                                                          | Ca, Cu, TC, Fe, Pb, $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , Zn,<br>$\text{NH}_4^+$ , Cl, $\text{Al}_2\text{O}_3$ | C |
|      |                                                              | Pétrochimie et production de $\text{TiO}_2$              | ET, I, FC          |  | Ca, TC, Fe, $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$                           | Ca, TC, Fe, $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , Ti, $\text{NH}_4^+$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$                   | C |
|      |                                                              | Dérivées du phosphate                                    | ET, I, FC          |  | Ca, TC, $\text{PO}_4^{3-}$ , Na, $\text{SO}_4^{2-}$                                                                    | Ca, TC, $\text{PO}_4^{3-}$ , Na, $\text{SO}_4^{2-}$                                                                | C |
|      |                                                              | Déchets de boues de phosphate                            | ET, I, FC          |  | Ca, TC, $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$                               | Ca, TC, $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$                                             | C |
|      |                                                              | Production d'engrais                                     | ET, I, FC          |  | $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NH}_4^+$ , Cl                                                         |                                                                                                                    | C |
| 2012 | Barcelone<br>(Espagne)<br>(Pey et al., 2013)                 | Suspension de cendre de pyrite et d'engrais              | ET, I, FC          |  | TC, Fe, $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NH}_4^+$ , Cl                                                 | TC, Fe, $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NH}_4^+$ , Cl                                             | C |
|      |                                                              | Fioul                                                    | ET, I              |  | Ca, Fe, OC, $\text{SO}_4^{2-}$ , EC                                                                                    |                                                                                                                    | D |
|      |                                                              | Poussières portuaires                                    | ET, I              |  | OC, K, Na, $\text{SO}_4^{2-}$ , EC, $\text{Al}_2\text{O}_3$                                                            |                                                                                                                    | D |
| 2010 | Megalopolis<br>(Grèce)<br>(Argyropoulos et<br>al., 2013)     | Industrie                                                | ET, I              |  | Fe, OC, $\text{SO}_4^{2-}$ , Zn, $\text{NH}_4^+$ , EC                                                                  |                                                                                                                    | D |
|      |                                                              | Lignite                                                  | ET, I              |  | Al, Ca, Fe, Si, $\text{SO}_4^{2-}$ , Sulfures                                                                          |                                                                                                                    | B |
|      |                                                              | Emission mine de lignite                                 | ET, I              |  | Al, Fe, Si                                                                                                             |                                                                                                                    | B |
|      |                                                              | Centrale électrique : cendres issues de la désulfuration | ET, I              |  | Al, Ca, Fe, Si, $\text{SO}_4^{2-}$ , Sulfures                                                                          |                                                                                                                    | B |
| 2005 | Dunkerque<br>(France)<br>(Alleman et al.,<br>2010)           | Centrale électrique au charbon (lignine, cendres)        | ET, I              |  | Al, Ca, Fe, Si                                                                                                         |                                                                                                                    | B |
|      |                                                              | Usine ferromanganèse                                     | ET, I              |  | Ca, Fe, Mn, K, Na, $\text{SO}_4^{2-}$ , Zn                                                                             |                                                                                                                    | D |
|      |                                                              | Pétrochimie                                              | ET, I              |  | Al, K, Si, $\text{SO}_4^{2-}$ , V                                                                                      |                                                                                                                    | D |
|      |                                                              | Acierie                                                  | ET, I              |  | Ca, Fe, K, Si, $\text{SO}_4^{2-}$                                                                                      |                                                                                                                    | D |
| 2006 | Milan (Italie)<br>(Bernardoni et<br>al., 2011)               | Cokerie                                                  | ET, I              |  | Al, Pb, Mg, $\text{SO}_4^{2-}$ , Zn, Tl                                                                                |                                                                                                                    | D |
|      |                                                              | Industrie                                                | ET, FC, I, L, G, M |  | OC, Zn, EC                                                                                                             |                                                                                                                    | D |
| 2003 | Bailén (Espagne)<br>(Sánchez de la<br>Campa et al.,<br>2010) | Travaux de constructions                                 | ET, FC, I, L, G, M |  | Al, Ca, Si, $\text{SO}_4^{2-}$                                                                                         |                                                                                                                    | D |
|      |                                                              | Production de céramique (four à coke)                    | ET, FC, I          |  | Ca, Fe, $\text{NO}_3^-$ , OC, K, $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ ,<br>$\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ | Ca, Fe, K, Na, $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$                  | C |
| 2008 | Vallée de la Pô<br>(Italie)<br>(Larsen et al.,<br>2012)      | Production de céramique (four à bois)                    | ET, FC, I          |  | Ca, OC, EC, $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$                         | Ca, OC, EC, K, $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$                  | C |
|      |                                                              | Chaudière a fioul                                        | ET, FC, I, HAP, L  |  | $\text{NO}_3^-$ , OC, Na, $\text{SO}_4^{2-}$                                                                           |                                                                                                                    | E |
| 2008 |                                                              | Ciment                                                   | ET, FC, I, HAP, L  |  | Ca, OC, $\text{SO}_4^{2-}$ , Cl                                                                                        |                                                                                                                    | E |

ET : Eléments traces ; FC : Fraction carbonée (OC, EC ou TC) ; I : Ion majeurs ; HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique ; HAP\* : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique totaux, L : Levoglucosan, G : Galactosan ; M : Mannosan

A : à l'émission ; B : remise en suspension en chambre des particules prélevées dans l'industrie ; C : collecte de l'aérosol à quelques mètres du panache ; D : Issus de modèles (PMF, COPREM) ; JRC : Issus de la base de données du JRC ; E : Issus de la bibliographie.



**Figure I.7 :** Concentration relative des espèces chimiques en fonction des catégories de sources. Les boîtes représentent les médianes et les écarts interquartiles, les moustaches représentent les valeurs minimales et maximales (Pernigotti et al., 2016).

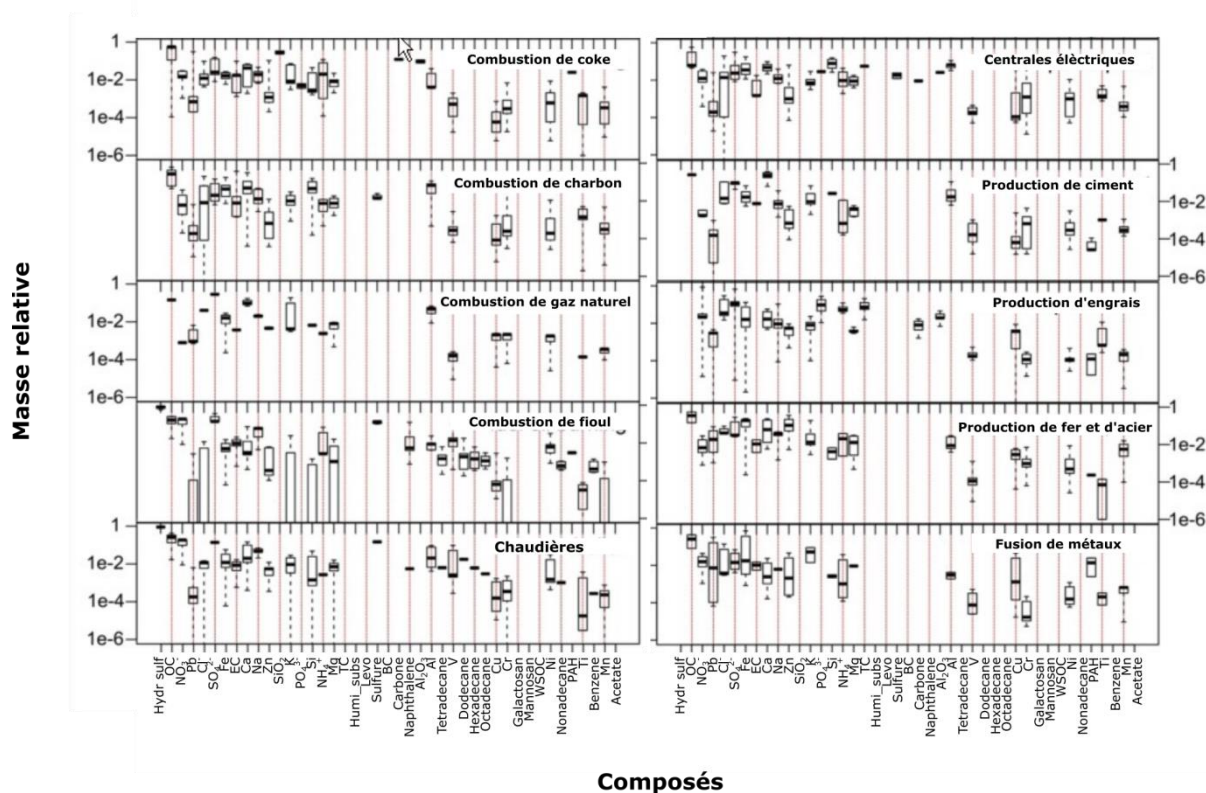
Le trafic maritime représente également une source importante de composés non-métalliques (Pernigotti et al., 2016). Les métaux lourds sont eux principalement émis par la production de fer, la production, la fusion et le moulage de l'acier et la combustion de coke (figure I.7). Les halogènes sont émis par la production de fer, d'acier, de ciment, d'engrais, la combustion de combustibles fossiles (charbon, coke et gaz naturel) et les procédés de centrales électriques (figure I.7). Pour finir, les métaux alcalino-terreux (majoritairement le calcium) sont principalement émis par la production de ciment, la combustion de combustibles fossiles (charbon, gaz naturel) et les chaudières industrielles (figure I.7).

Si un grand nombre de profils industriels alimente déjà la base de données SPECIEUROPE, seules les émissions de quelques procédés majeurs localisés dans 11 villes ont été caractérisées. Egalement, très peu de profils ont été référencés pour les particules fines (PM<sub>2.5</sub> ou inférieur) comparé aux TPS et PM<sub>10</sub>. Enfin, en termes d'analyse chimique, la

caractérisation des sources industrielles souffre aussi d'un manque de données relative à la spéciation de la matière organique. Sur l'ensemble des profils, seulement 18% comportent des données sur cette spéciation (et exclusivement pour les HAPs) contre, par exemple, 40% des profils pour la source véhiculaire.

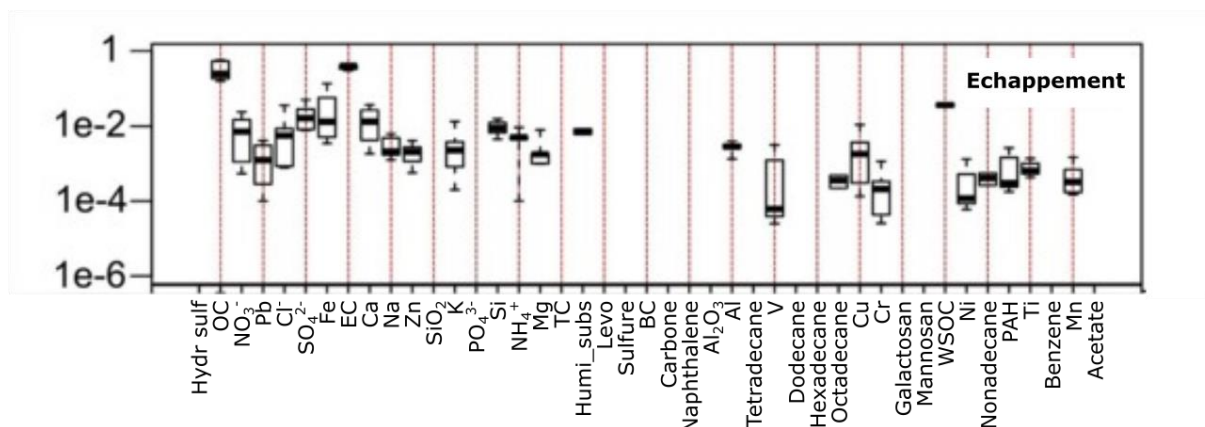
## 1.2 Comparaison des différents profils

La figure I.8 représente la distribution statistique des 43 espèces chimiques les plus abondantes dans les profils regroupés, par catégorie de sources.



**Figure I.8 :** Distributions statistiques des 43 espèces chimiques les plus abondantes (par ordre d'abondance décroissant) dans les profils industriels regroupés par catégories (Pernigotti et al., 2016).

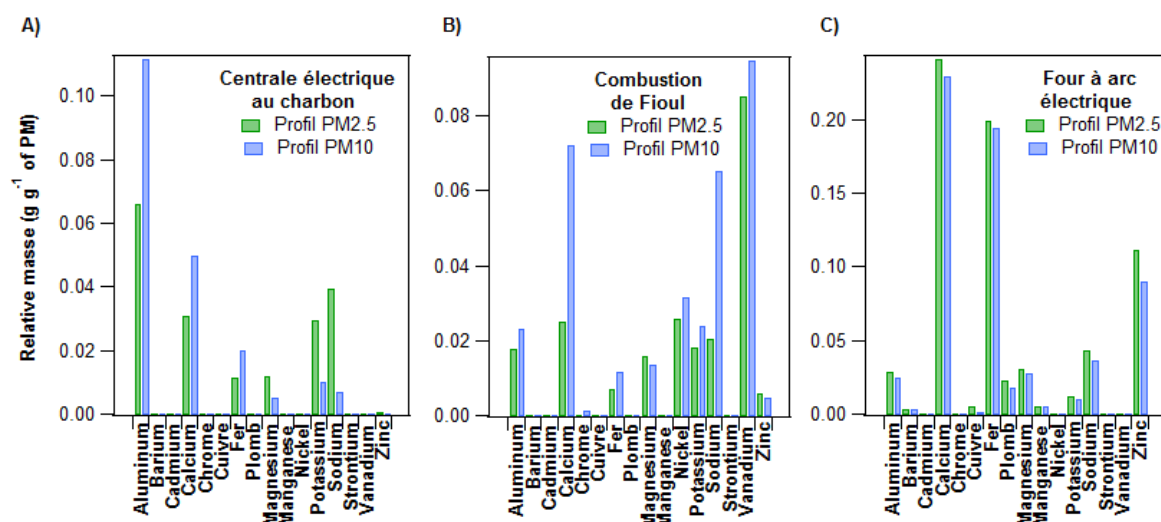
Ces distributions mettent en relief la variabilité des profils dans une même catégorie. En effet, quel que soit la source considérée, une importante variabilité est observée pour la plupart des composés. Par exemple, selon le profil de combustion de coke sélectionné, une grande variabilité peut être observée pour la contribution relative de l'OC, du Pb, du Zn, du Ni, du Ti et du Mn. Cette variabilité est plus importante pour les sources industrielles que celle observée pour la source véhiculaire, par exemple (figure I.9).



**Figure I.9 :** Distribution statistique des 43 espèces chimiques les plus abondantes dans les profils véhiculaires relatifs aux émissions directes (échappement, Pernigotti et al., 2016).

Les différents procédés existants pour une même activité peuvent expliquer cette forte variabilité. Les procédés utilisés sont fortement liés au type d'industrie et peuvent varier significativement d'une industrie à une autre, ceci même pour des industries appartenant au même secteur. A titre d'exemple, en métallurgie, deux filières coexistent : la filière fonte et la filière électrique. La première consiste à produire la fonte par fusion du minerai de fer en chauffant du coke puis en éliminant les impuretés dans un four à oxygène. Dans la seconde filière, un courant électrique est utilisé pour induire la fusion du minerai. Ainsi, différents procédés industriels mis en place entre les deux filières, se traduisent par une différence de composition de l'aérosol émis.

Cette variabilité peut aussi être expliquée par la taille de l'aérosol caractérisé. Sanchez de la Campa et al. (2011) ont mis en évidence la différence de distribution de plusieurs éléments traces en fonction de la taille des particules, sous le vent d'une unité de combustion de fioul. En considérant l'aérosol inférieur à  $0.67\mu\text{m}$ , un enrichissement faible en La (Lanthanium) et Ce (Césium) a été observé. Les résultats ont montré que le La et le Ce étaient essentiellement présent dans l'aérosol avec une taille supérieure à  $0.67\mu\text{m}$ . Des différences d'enrichissements et donc des profils peuvent être obtenues en fonction de la taille de particules considérée. La figure I.10 compare les profils obtenus pour les  $\text{PM}_{2.5}$  et les  $\text{PM}_{10}$  et ceci pour trois différentes sources industrielles.



**Figure I.10 :** Comparaison de l'empreinte chimique des éléments traces obtenue pour les PM<sub>2.5</sub> et les PM<sub>10</sub> pour trois différents processus industriels. (Données obtenues par Yatkin et al, 2008)

Cette comparaison illustre l'effet de la taille de l'aérosol collecté sur les profils obtenus. Cet effet est différent en fonction de la source étudiée et des composés considérés. Par exemple, pour la centrale électrique, le ratio Al/Ca est comparable pour l'aérosol PM<sub>2.5</sub> et PM<sub>10</sub>. Toutefois, pour la même source, le ratio Al/K est 10 fois supérieur pour l'aérosol PM<sub>10</sub>. Pour la combustion de fioul, si la masse relative obtenue pour les PM<sub>2.5</sub> et les PM<sub>10</sub> est comparable pour la plupart des composés, la masse relative obtenue pour le Ca et le Na est 3 fois supérieure pour les PM<sub>10</sub> que pour les PM<sub>2.5</sub> confirmant l'association préférentielle de ces deux éléments au mode grossier de l'aérosol. Aucune différence significative n'est observée pour les émissions du four à arc électrique. Enfin, la méthode utilisée pour l'obtention des profils d'émissions est un facteur prépondérant de cette variabilité (cf partie 2.2).

Cette hétérogénéité entre les profils montre également qu'il est important d'établir des empreintes chimiques représentatives des procédés industriels impactant potentiellement la zone d'étude. Ceci est d'autant plus important, qu'une petite différence entre les profils considérés peut engendrer un écart significatif dans l'estimation de la contribution d'une source (Okamoto et al., 2012 ; Viana et al., 2008).

## 2. Caractérisation des émissions industrielles

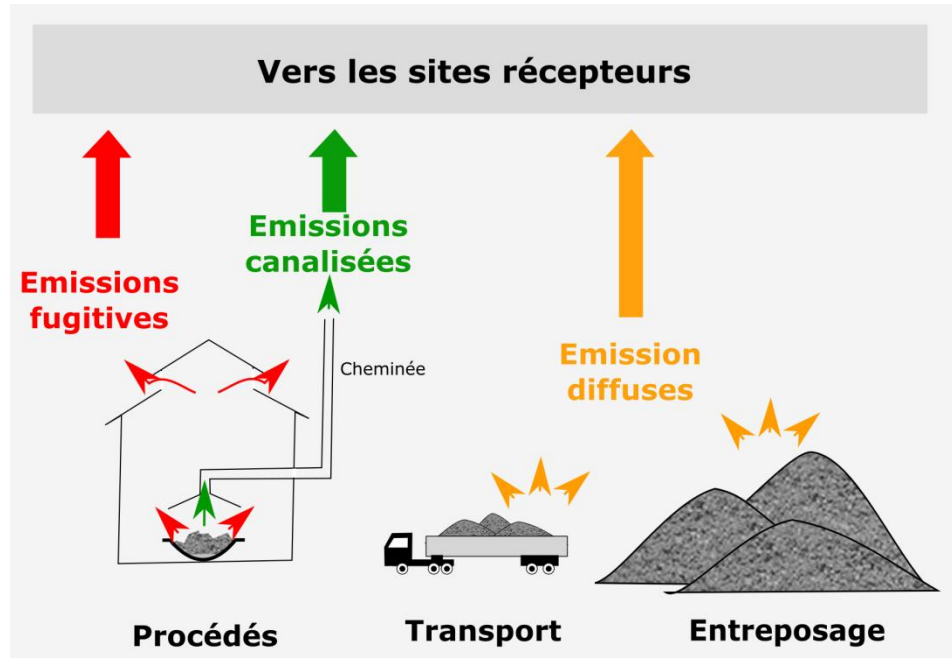
### 2.1 Sources d'émission des particules industrielles

On distingue trois types d'émissions (Bouscaren et al., 1999) : les émissions canalisées (1), fugitives (2) et diffuses (3), (figure I.11).

Les émissions canalisées (1) sont les émissions capturées et rejetées dans l'atmosphère à l'aide d'une conduite d'évacuation. Ces rejets sont contrôlés et il est possible d'y ajouter des procédés de filtration et/ou traitement afin de diminuer ces émissions. Les émissions diffuses et fugitives sont plus complexes à caractériser et à contrôler.

Les émissions fugitives (2) sont toutes les émissions directement émises, par un procédé donné, mais qui ne sont pas capturées par les systèmes d'évacuation ou de traitement mis en place. Ces émissions sont principalement dues aux fuites telles que les ruptures de canalisation, une étanchéité défectueuse, le chargement et le déchargement de matières premières, etc.

Les émissions diffuses (3), sont quant à elles des émissions s'opérant à différents points de la source industrielle tels que le trafic et/ou les émissions de poussières soulevées par le vent sur des aires de stockages.



**Figure I.11 :** Émissions canalisées, diffuses et fugitives.  
(adaptée de Bouscaren et al., 1999)

Dans le but de caractériser ces différents types d'émissions, plusieurs techniques sont utilisées.

## 2.2 Différentes méthodes de caractérisations

Afin de caractériser l'empreinte chimique des sources industrielles, 3 méthodes de prélèvements sont principalement utilisées :

- Le prélèvement à l'émission (Buonanno et al., 2011 ; Chen et al., 2013 ; Tsai et al., 2007 ; Yang et al., 1998, 2002). Il consiste à prélever les émissions canalisées directement à l'intérieur ou à la sortie de la cheminée.
- Le prélèvement des particules retenues par les filtres des procédés (Yatkin et al., 2008 ; Samara et al., 2003). Les particules ainsi prélevées sont ensuite remises en suspension dans une chambre et collectées pour être analysées.

Ces deux méthodes permettent de collecter l'aérosol directement émis par un procédé donné et permettent donc d'éviter toute contamination par d'autres procédés et/ou sources. Elles permettent d'obtenir une empreinte chimique de l'aérosol tel qu'émis par le procédé étudié. Toutefois, ces deux méthodes ne permettent pas de collecter un aérosol dans un état physico-chimique représentatif de l'atmosphère ambiante. Les fortes chaleurs et les fortes concentrations régnant dans les cheminées modifient considérablement les équilibres gaz/particules et donc la représentativité des profils obtenus. L'obtention d'une empreinte chimique réellement caractéristique de l'aérosol tel que présent au niveau du site récepteur est impossible avec ces méthodes.

La troisième méthode de prélèvement consiste à prélever l'aérosol sous le vent de l'industrie à quelques mètres de celle-ci (Alleman et al., 2010 ; Dall'Osto et al., 2012 ; Lim et al., 2010 ; Weitkamp et al., 2005). L'aérosol ainsi collecté peut être considéré comme à l'équilibre et est représentatif de toutes les émissions de l'industrie caractérisée (canalisées, fugitives et diffuses). Par cette méthode, il est primordial de prendre en compte de nombreux paramètres tels que la position du site de prélèvement, les conditions de vents, la distance entre le site de prélèvement et la source, etc. (Riffault et al., 2015). De plus, le panache industriel peut ne jamais impacter pleinement le site de mesure et/ou peut être contaminé par d'autres sources notamment au niveau de zones denses, où les sources sont proches les unes des autres. Il est indispensable de déployer certains contrôles afin de s'assurer que l'aérosol prélevé correspond au bruit de fond atmosphérique (émissions locales et régionales), enrichi exclusivement par la source dont l'empreinte chimique doit être étudiée. Pour cela, le déploiement de technique analytique avec une haute résolution temporelle est nécessaire pour

observer cet enrichissement (MAAP, Analyseur de gaz, SMPS, etc.). Afin d'isoler et de caractériser l'empreinte chimique de la source étudiée, il est nécessaire de soustraire le bruit de fond atmosphérique afin d'isoler l'empreinte chimique de cette source. Pour cela deux types de méthode ont été utilisés : l'approche PMF (Alleman et al., 2010) et la collecte de l'aérosol correspondant au fond régional (Weitkamp et al., 2005).

- L'approche PMF peut être utilisée afin d'isoler le facteur représentatif de la source étudiée. Toutefois, cette méthode ne permet pas d'obtenir un profil complet de l'aérosol émis par la source industrielle mais seulement pour les variables introduites dans le PMF. Cette approche peut être risquée car, comme expliqué précédemment, des mélanges de sources sont souvent observés.

- La seconde méthode consiste à prélever l'aérosol constituant le fond régional et de soustraire les concentrations obtenues à celles des échantillons prélevés sous les émissions. Dans ce cas, un deuxième site de prélèvement représentatif de l'exposition au bruit de fond atmosphérique doit être sélectionné.

Ces différentes méthodes doivent être utilisées en fonction de l'information que l'on souhaite obtenir, du type de procédé à caractériser et du site d'étude (topographie, proximité des sources, etc.).



## Partie 3 : Le pourtour de l'Etang de Berre

---



Le pourtour de l'Etang de Berre est un environnement d'étude à la fois complexe et extrêmement intéressant pour ce qui concerne la pollution atmosphérique en générale et celle des PM en particulier. Cet environnement :

- Constitue une des plus grandes zones industrielles de France et d'Europe. De nombreuses activités industrielles notamment de pétrochimies et de sidérurgies y sont implantées (dont 82 sont classées SEVESO).
- Est associé à un des plus importants ports de commerce du pourtour méditerranéen (2<sup>e</sup> port de méditerranée avec 80 millions de tonnes de marchandises qui ont transitées en 2013)
- Est un bassin d'emploi (3 zones d'emplois) regroupant de nombreuses agglomérations (32 communes) et donc de nombreux habitants (402 000 habitants en 2006, INSEE).
- Est caractérisé par un important trafic routier. A titre d'exemple, pour les années 2012 et 2013, le trafic estimé dans la zone industrielle (entre Fos-sur-Mer et Martigues) était de 44884 véhicule.j<sup>-1</sup> dont 6138 poids lourds (13%, DIR méditerranée, 2012, 2013).
- Est adossée à la Camargue, vaste zone humide classée réserve de biosphère et parc naturel régional, où se sont développées les activités agricoles de riziculture et de production de foin (foin de Crau, notamment),
- Au-delà de ces caractéristiques propres, le pourtour de l'étang de Berre est comme tout environnement méditerranéen, soumis à un faible taux de précipitation, propice à un temps de séjour long des PM dans l'atmosphère. C'est également un environnement soumis à de nombreux épisodes de pollution aux poussières sahariennes (Pey et al., 2013) et à l'influence d'aérosol marin (Kishcha et al., 2011). La photochimie y est aussi très importante du fait du fort ensoleillement. Ainsi, de par la présence de nombreux COVs naturels et anthropiques, la formation d'aérosol organique secondaire (SOA) y est important (El Haddad et al., 2011, 2013).

## **1. La zone industrielle**

### **1.1 Histoire de la zone industrielle**

L'histoire de la zone industrielle de l'Etang de Berre est détaillée dans les thèses de J. Garnier (2006) et C. Osadtchy (2015) et est résumée ici. Afin de comprendre l'histoire de la zone industrielle du pourtour de l'Etang de Berre, il est nécessaire de remonter au lendemain de la première guerre mondiale. Le pétrole fut un des enjeux considérables pendant ce conflit. Par l'armistice, le traité de Versailles permit à la France et l'Angleterre de se partager l'exploitation du pétrole dans le moyen orient, notamment celui d'Irak, jusqu'alors détenu par la Deutsche Bank. La France c'est vu alors attribuée  $\frac{1}{4}$  de ce puissant gisement. Ainsi, plusieurs lois visant à favoriser l'installation d'activités de raffinages du pétrole sur le sol français ont été votées, notamment une en 1925 et deux en 1928 (Amphoux, 1935). La zone de l'Etang de Berre, présentait plusieurs avantages : (1) elle est ouverte sur la méditerranée et sur le moyen orient, (2) c'est un lieu stratégique en cas de conflit majeur (espace fermé) et (3) elle disposait d'espaces larges et plats pouvant accueillir de grands complexes. Ainsi, dès 1931, la première raffinerie appartenant à Shell fut implantée à « Berre l'Etang », suivit par une seconde à Lavera en 1932 détenue par la SGHP (Société Générale des Huiles de Pétrole) et une troisième à la Mède en 1934 détenue par Total. Avec l'apparition de navires gros porteurs, la décision d'aménager la zone de Lavera fut prise en 1950. L'activité de chimie se développe alors au niveau de Lavera, dès 1952, avec l'implantation de Naphtachimie et de Shell chimie. Afin d'approvisionner l'Est de la France (alsace) et l'Allemagne, un important réseau de pipelines est créé dès 1958. En 1959, le troisième môle de Lavera fut inauguré permettant ainsi l'accueil de navires de 70 000 t. Dès 1962, l'activité pétrochimique s'installe quelques kilomètres à l'ouest au niveau de la ville de Fos-sur-Mer avec l'implantation de la raffinerie Esso. Jusqu'alors, seulement deux industries étaient implantées dans cette zone. En 1966, le port quitte la tutelle de la chambre de commerce pour devenir le « Port Autonome de Marseille » (PAM) sous la tutelle de l'Etat. En 1968, la centrale électrique de Lavera est créée. Toutefois, afin de pallier au manque de place des zones de Lavera et de « Berre l'Etang », la décision est prise en 1969 de construire une extension du port (de la taille de la ville de Paris) au niveau de Fos-sur-Mer. Le projet « du grand delta » est de construire un important complexe chimique et sidérurgique pouvant accueillir des navires allant jusqu'à 300 000 t. Des travaux d'envergures commencent dès 1971 afin de construire la zone industrielle, les darses et voies maritimes. D'importants travaux sont aussi entrepris pour construire les autoroutes vers le nord de la France, vers l'Espagne et l'Italie mais aussi les

équipements collectifs tels que des logements, des écoles et des hôpitaux. En effet, le double de population est attendu en 5 ans. En 1974, de nouvelles activités industrielles démarrent dans la zone nouvellement construite telles que la sidérurgie (Ugine-Aciers maintenant Ascométal, Solmer maintenant Arcellormital) et la pétrochimie (air-liquide, PCUK : Produits Chimiques Ugines Kuhlmann, ICI : Imperial Chemical Industrie). De nouvelles activités sont rapidement implantées avec, en 1982, EDF/GDF suivit par l'usine chimique Arco et en 1994 de l'incinérateur de déchets industriels spéciaux (Solamat Merex). Avec le ralentissement de l'activité industrielle depuis les années 90, plusieurs rachats et fusions ont été opérés dans la zone. Pendant les années 2000, deux nouvelles activités se sont implantées avec la construction d'un terminal méthanier et de l'incinérateur de déchets ménagers (EVERE), tous deux mis en service en 2010.

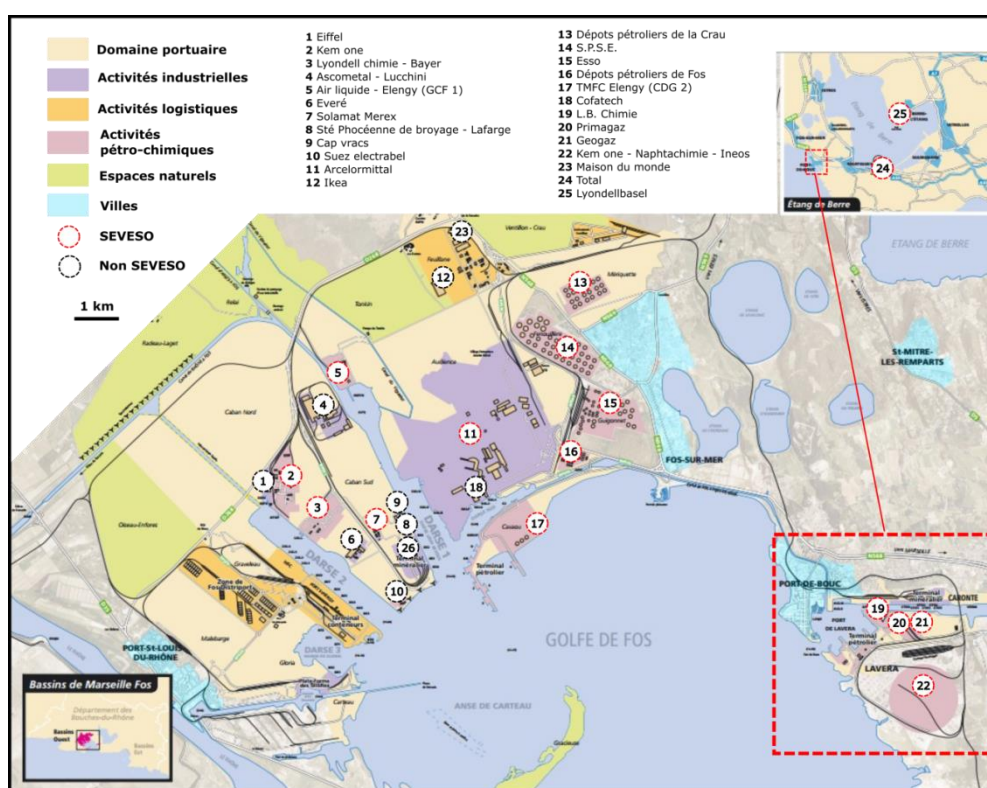
L'activité industrielle a été, dès les années 60, un moteur important de développement économique pour la région. Ainsi, le pourtour de l'Etang de Berre regroupe 3 grands bassins d'emplois. Entre 1962 et 1990, la population a été multipliée par 2.4 (INSEE, 2010). A partir de 1990, l'augmentation de la population a ralenti, suite à la diminution de l'activité industrielle, pour atteindre le même rythme que la population en Provence Alpes Côte d'Azur (PACA), soit une augmentation de 1% par an (INSEE, 2010). Toutefois, cette zone reste fortement peuplée avec une densité moyenne de 700 hab.km<sup>-2</sup> (INSEE, 2012).

## 1.2 Activités actuelles

Comme le montre la figure I.12, le territoire est actuellement partagé entre les activités industrielles (terminaux minéraliers, sidérurgies et incinérations), les activités pétrochimiques (terminaux méthaniers, usines chimiques et raffineries) et les activités logistiques (quais de chargements/déchargements de produits et entrepôts). La plupart de ces activités sont classées SEVESO, c. à d. des sites industriels présentant des risques d'accidents majeurs. Toutefois, la figure I.12 ne présente pas toutes les activités de la zone. Le pourtour de l'Etang de Berre recense au total de multiples activités dont 82 sont classés SEVESO (Ministère de l'environnement, de l'énergie et de la mer).

En 2013, le terminal pétrolier de Fos a accueilli 992 escales pour un total de 37.7 millions de tonnes de produits traités. Le terminal minéralier a accueilli 34 vraquiers. 72 et 61 navires ont fait escale respectivement aux terminaux méthanier de Tonkin (300 000 m<sup>3</sup> de stockage) et Cavaou (150 000 m<sup>3</sup> de stockage). Durant la même année, 674 navires ont fait escale au quai de stockage et de déstockage de l'aciérie Arcelor Mittal pour environ 12 millions de

tonnes de minerais et matériaux. Les appointements privés de Lyondell-Basell et Kem One ont accueilli respectivement 129 et 75 chimiquiers pour traiter des produits chimiques tels que le méthanol, le méthylène, le chlorure de vinyle et la soude. Les terminaux à conteneurs ont accueilli environ 1 000 navires pour un total de 8720000 EVP (Equivalent Vingt Pieds). Le terminal pétrochimique à lui accueilli en 2013, 1 038 escales de navires de mer pour un trafic de 11 millions de tonnes. Le terminal minéralier du canal de Caronte (Ferrailles et vracs solides) et le port de la pointe à Berre (produits chimiques) ont accueilli respectivement 143 et 66 navires. Pour finir, 167 navires ont accostés dans le secteur de Port Saint Louis du Rhône (Données GPMM, 2014).



**Figure I.12 :** Configuration actuelle du bassin Ouest du PAM (GPMM, 2016).

Ainsi ces chiffres témoignent de l'importante activité portuaire et industrielle de la zone. Le port de Marseille était en 2013, 1<sup>er</sup> port français et 2<sup>e</sup> méditerranéen (après Algeciras - La Linea, Espagne), 6<sup>e</sup> port européen et le 51<sup>e</sup> port mondial en termes de trafic total annuel (American Association of Port Authorities). Ce sont 80,04 millions de tonnes qui ont transités par le bassin ouest réparties comme suit :

- 17,3 millions de tonnes de marchandises diverses dont 1 097 740 conteneurs EVP,
- 46,1 millions de tonnes d'hydrocarbures,
- 3,4 millions de tonnes de vrac liquides et 13,17 millions de tonnes de vrac solides.

## 2. Qualité de l'air de la zone

La qualité de l'air est suivie par l'organisme de surveillance AirPACA. Pour cela, cet organisme dispose de 30 stations sur le pourtour de l'Etang de Berre (tableau I.3). Différents paramètres y sont mesurés en continu tels que l'O<sub>3</sub>, les PM<sub>10</sub>, le PM<sub>2,5</sub>, les NO<sub>x</sub>, le SO<sub>2</sub> et le CO.

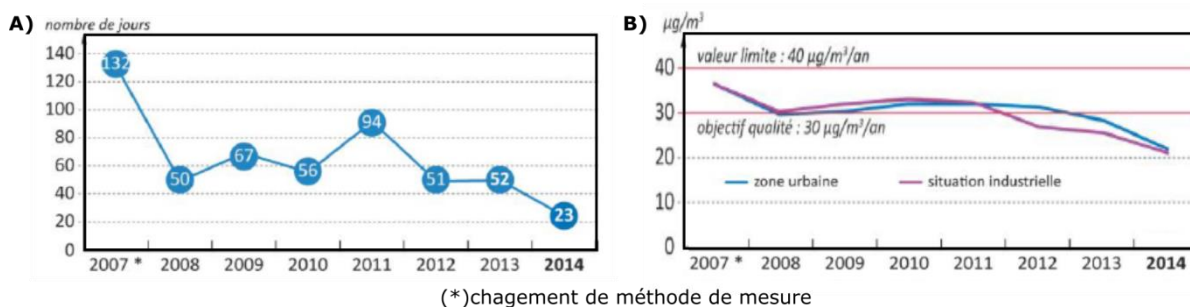
**Tableau I.3 :** Stations de mesures de la qualité de l'air dans le bassin ouest en 2014 et paramètres mesurés.

| Communes                  | Type | O <sub>3</sub> | PM <sub>10</sub> | PM <sub>2,5</sub> | NO <sub>x</sub> | SO <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | HAP | Métaux lourds | CO |
|---------------------------|------|----------------|------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-----|---------------|----|
| Arles                     | U    | X              | V                | X                 | V               | X               | X                             | X   | X             | X  |
| Berre-l'Etang             | U    | V              | X                | X                 | X               | V               | V                             | X   | X             | X  |
| Berre/Port                | U    | X              | X                | X                 | X               | V               | X                             | X   | X             | X  |
| Carry-le-Rouet            | I    | X              | X                | X                 | X               | V               | X                             | X   | X             | X  |
| Châteauneuf-les-Martigues | I    | X              | X                | X                 | X               | V               | X                             | X   | X             | X  |
| Châteauneuf / La Mède     | I    | X              | V                | X                 | V               | V               | V                             | X   | X             | X  |
| Fos-sur-Mer               | U    | X              |                  | X                 |                 | V               | X                             | X   | X             | X  |
| Fos/Les Carabins          | U    | V              | V                | X                 |                 | V               | V                             | X   | V             | X  |
| Istres                    | U    | V              |                  | X                 | V               | V               | X                             | X   | X             | X  |
| La Fare-les-Oliviers      | I    | X              | X                | X                 |                 | V               | X                             | X   | X             | X  |
| Marignane                 | U    | X              | V                | X                 | V               | V               | V                             | X   | X             | V  |
| Martigues/L'Ile           | U    | X              | V                | X                 | V               | V               | V                             | X   | X             | X  |
| Martigues/La Couronne     | I    | X              | X                | X                 | X               | V               | X                             | X   | X             | X  |
| Martigues/La Gattasse     | I    | X              | X                | X                 | X               | V               | X                             | X   | X             | X  |
| Martigues/Lavéra          | I    | X              | X                | X                 | X               | V               | V                             | X   | X             | X  |
| Martigues/Le Pati         | I    | X              | X                | X                 | X               | V               | X                             | X   | X             | X  |
| Martigues/Les Laurons     | I    | X              | X                | X                 | X               | V               | X                             | X   | X             | X  |
| Martigues/Les Ventrons    | U    | X              | X                | X                 | X               | V               | X                             | X   | X             | X  |
| Martigues/ND Marins       | I    | V              | X                | X                 | X               | V               | X                             | X   | X             | X  |
| Miramas                   | U    | V              | V                | X                 | X               |                 | X                             | X   | X             | X  |
| Port-de-Bouc/Castillon    | I    | X              | X                | X                 | X               | V               | X                             | X   | X             | X  |
| Port-de-Bouc/ La Lèque    | I    | X              | V                | X                 | X               | V               | V                             | V   | V             | X  |
| Port-de-Bouc/Milan        | U    | X              | X                | X                 | V               | V               | X                             | X   |               | X  |
| Port-Saint-Louis-du-Rhône | I    | V              | V                | X                 | X               | V               | V                             | X   | V             | X  |
| Rognac/Les Barjaquets     | I    | V              | V                | V                 | V               | V               | X                             | X   | X             | X  |
| Saint-Rémy-de-Provence    | U    | V              | X                | X                 | X               | X               | X                             | X   | X             | X  |
| Saintes-Maries-de-la-Mer  | R    | V              | X                | X                 | X               | X               | X                             | X   | X             | X  |
| Salon-de-Provence         | R    | V              | V                | X                 | V               | X               | X                             | X   | X             | X  |
| Sausset-les-Pins          | I    | V              | X                | X                 | X               | V               | X                             | X   | X             | X  |
| Vitrolles                 | U    | V              | X                | X                 | V               | V               | X                             | X   | X             | X  |

Type de sites :  
I : sites industriels ; U : sites urbains ; R : sites ruraux ; V : Mesuré ; X : non mesuré

Certaines de ces stations disposent aussi de systèmes de prélèvements de filtres pour l'analyse du benzène, des HAPs et des métaux lourds. Parmi ces stations, 40% disposent d'instruments pour l'analyse de l'O<sub>3</sub> (12/30), 33% des PM<sub>10</sub> (10/30), 3% des PM<sub>2,5</sub> (1/30), 30% du NO<sub>x</sub> (9/30), 83% du SO<sub>2</sub> (25/30) et 3% de CO (1/30). L'analyse du benzène

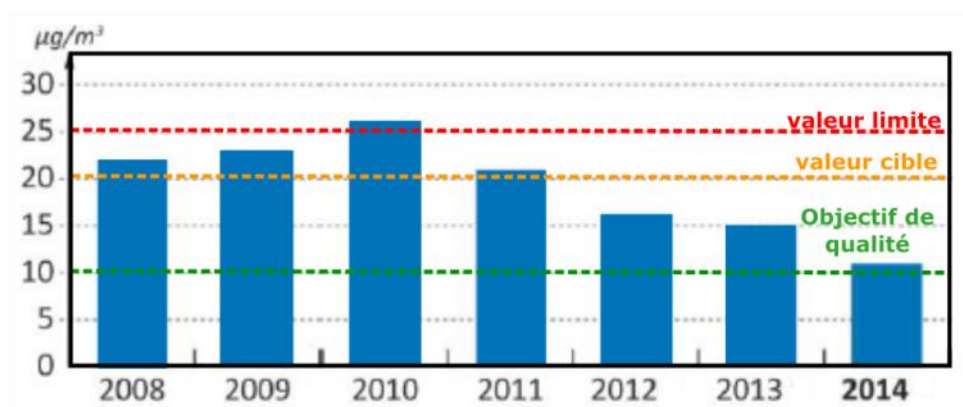
s'effectue sur 26% des stations (8/30), l'analyse de HAP sur 3% (1/30) et l'analyse des métaux lourds sur 1% (3/30).



**Figure I.13 :** A) Evolution du nombre de jours avec au moins une station dépassant le seuil journalier de  $50\mu\text{g.m}^{-3}$  pour les  $\text{PM}_{10}$  B) Evolution des moyennes annuelles en particules en suspension  $\text{PM}_{10}$  (AirPACA, 2014).

Selon le bilan de l'année 2014 (AirPACA, 2014), en se basant sur les « indices qualité air » (qui prennent en compte les concentrations en  $\text{O}_3$ ,  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{NO}_2$ ), la qualité de l'air a été mauvaise pour 39 à 48% des jours selon le site considéré. La détermination de l'indice a été principalement induite par les niveaux en  $\text{O}_3$  (entre 29% et 64% des indices) mais aussi par la concentration en  $\text{PM}_{10}$  (entre 16 et 42% des indices). Ces résultats montrent l'importance des concentrations d' $\text{O}_3$  mais aussi de PM sur la qualité de l'air d'où l'intérêt de connaître les sources de PM dans cette zone.

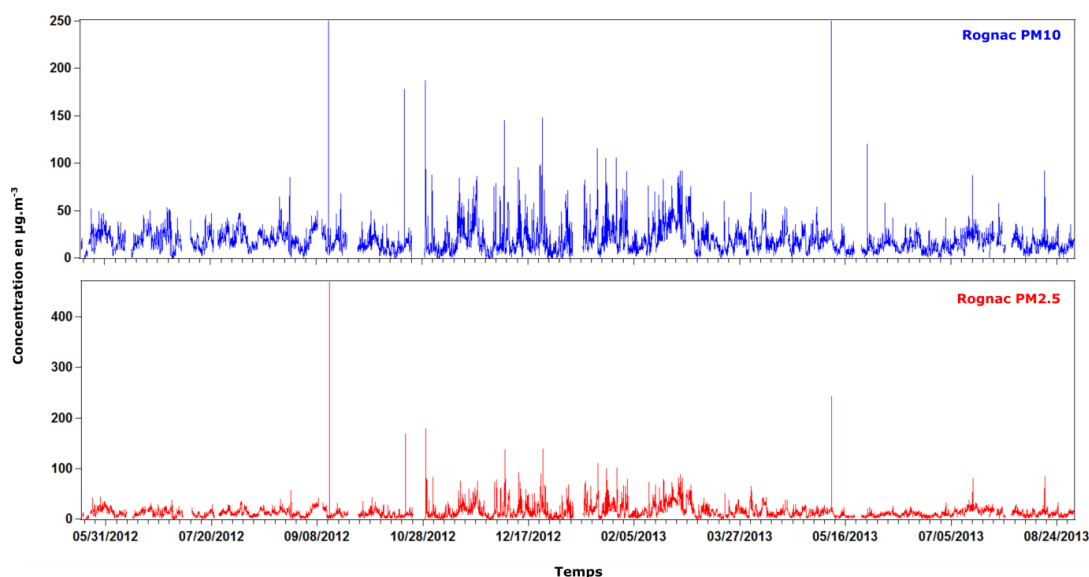
Depuis 2007, on observe une diminution significative du nombre de jours avec au moins une station dépassant le seuil journalier de  $50\mu\text{g.m}^{-3}$  en  $\text{PM}_{10}$  comme présenté figure I.13A. En 2014, 17 jours ont fait l'objet de déclenchement des procédures d'information-recommandation, suite aux fortes concentrations en  $\text{PM}_{10}$  observées ( $>50\mu\text{g.m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ). Ces déclenchements ont majoritairement été mis en œuvre en automne/hiver (de octobre à mars) avec 88% des déclenchements. Le nombre de jours dépassant le seuil journalier a diminué de 82% entre 2007 et 2014. Toutefois, on observe une stagnation entre 2008 et 2013 autour de 50 jours suivit d'une diminution pour l'année 2014 (23 jours). Cette diminution est aussi observée pour les concentrations annuelles en  $\text{PM}_{10}$  (figure I.13B). Si à partir des années 2007, la concentration des  $\text{PM}_{10}$  était inférieure à la valeur limite ( $40\mu\text{g.m}^{-3}$ ), cette concentration a diminué pour descendre en dessous de l'objectif de qualité ( $30\mu\text{g.m}^{-3}$ ) pour les années 2013 et 2014. Pour les  $\text{PM}_{2.5}$ , le même constat est observé avec une diminution progressive, depuis 2010, des concentrations des  $\text{PM}_{2.5}$  mesurées (figure 1.14) sur le site de Rognac (seul site disposant de mesure de la concentration des  $\text{PM}_{2.5}$ ).



**Figure I.14 :** Moyennes annuelles de la concentration des  $PM_{2.5}$  mesurées sur le site de Rognac les Barjaquets.

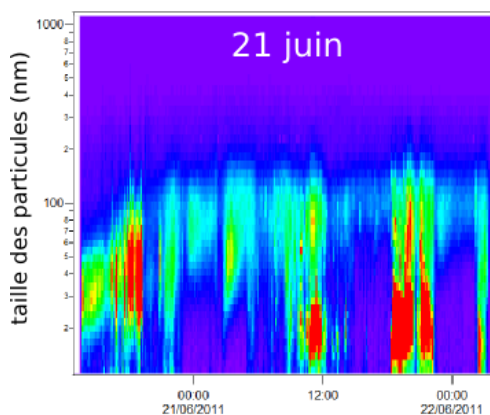
La concentration des  $PM_{2.5}$  a été divisée par 2.5 entre 2010 ( $26\mu\text{g.m}^{-3}$ ) et 2014 ( $11\mu\text{g.m}^{-3}$ ) après une augmentation de la concentration annuelle entre 2008 et 2010 comme montré par la figure I.14. Ainsi depuis 2012, la concentration annuelle en  $PM_{2.5}$  est en deçà de la valeur cible et tend vers l'objectif de qualité ( $10\mu\text{g.m}^{-3}$ ) qui n'est toujours pas atteint. De plus, comme pour les  $PM_{10}$ , une forte variabilité est observée pour la concentration des  $PM_{2.5}$  avec des concentrations plus importantes de octobre à mars ( $10\text{-}20\mu\text{g.m}^{-3}$  contre  $<10\mu\text{g.m}^{-3}$  pour le reste de l'année en 2014). Ainsi, d'un point de vue réglementaire, depuis les années 2012-2013, les concentrations en  $PM_{10}$  et en  $PM_{2.5}$  respectent la législation en vigueur.

Toutefois, lorsque l'on considère les concentrations horaires (paramètre non-réglementé), on observe des épisodes intenses de particules sur une période de temps très court. Par exemple pour la période de l'étude menée durant ce travail (2012-2013), ces épisodes ont été observés de manière fréquente. Comme le montre la figure I.15, ils ont été caractérisés par des concentrations horaires en  $PM_{10}$  et  $PM_{2.5}$  pouvant atteindre respectivement  $250$  et  $500\mu\text{g.m}^{-3}$  pour le site de la ville de Rognac. Pour d'autres sites comme ceux situés à Fos-sur-Mer et à Port-St-Louis, des épisodes similaires sont observés avec des concentrations horaires en  $PM_{10}$  pouvant atteindre  $250\mu\text{g.m}^{-3}$  (AirPACA). Ces épisodes intenses et de courte durée ne sont pas corrélés entre les sites, ce qui exclut l'impact d'une pollution à l'échelle régionale. Ainsi, ces épisodes sont le fruit de l'impact des émissions de sources locales (panaches) sur les sites de mesures par émission ponctuelle et/ou changement de direction de vent.



**Figure I.15 :** Concentrations horaires en PM<sub>10</sub> et PM<sub>2.5</sub> pour la période de l'étude réalisée durant ce travail de thèse pour le site de Rognac.

Une étude a été menée sur le site de Fos-sur-Mer en juin 2011 où un SMPS, un OPC et un ToF-AMS ont été déployés. Cette étude a mis en évidence, qu'en moyenne parmi les

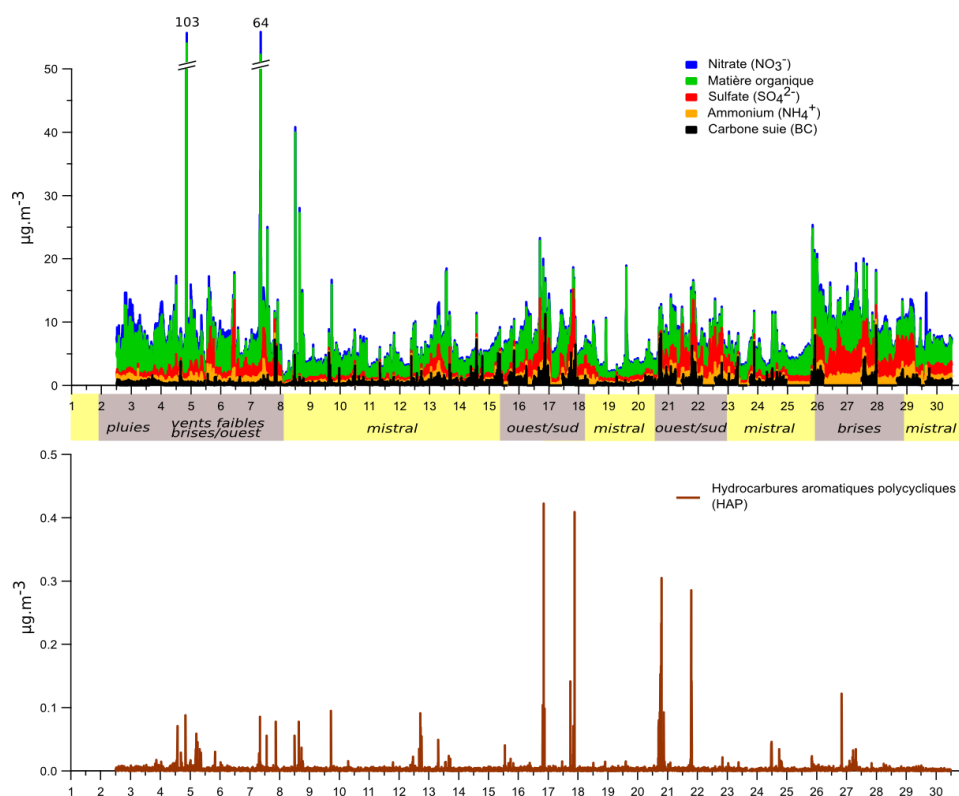


**Figure I.16 :** Distribution granulométrique des particules observée à Fos-sur-Mer le 21 juin 2011 (Dron et al., 2015).

particules ayant un diamètre inférieur à 1µm, 80% sont ultrafines avec un diamètre inférieur à 0.1µm (Dron et al., 2015). Elle a aussi permis de mettre à évidence l'apparition soudaine de pics de particules ( $dp < 1\mu m$ ) avec un nombre dépassant 100 000 particules.cm<sup>-3</sup>. Ces épisodes de particules sont, pratiquement de manière systématique, accompagnés par des augmentations de la concentration de SO<sub>2</sub>. Ces épisodes sont absents des mesures OPC (particules entre 0.3 et 20µm) pointant le caractère fin des particules caractérisant ces

épisodes (<0.3µm). Un point intéressant est que l'ensemble de ces épisodes de particules surviennent de manière soudaine et ne dure que quelques minutes à quelques heures comme illustré sur la figure I.16. L'analyse de la direction du vent a mis en évidence que ces épisodes apparaissent systématiquement lorsque le site de mesure est sous le vent de la zone industrielle. L'analyse de la composition de PM<sub>1</sub> (particules avec un diamètre inférieur à

1 $\mu$ m) a montré des résultats similaires. En effet, de nombreux épisodes de courte durée ont aussi été observés pour les PM<sub>1</sub>. Un point intéressant est que la plupart de ces épisodes présentent une empreinte chimique propre. Par exemple, deux épisodes ont été observés par vent de sud (15-17 et 20-22 juin). Si les deux épisodes sont caractérisés par de fortes concentrations en HAPs, le premier est caractérisé par de fortes teneurs en carbone-suie alors que le deuxième présente une forte proportion en sulfates (figure I.17).



**Figure I.17:** Concentrations des principales fractions chimiques et des HAP dans les particules (PM<sub>1</sub>) obtenues pour le site de Fos-sur-Mer en juin 2011 (Dron et al., 2015).

Des résultats similaires ont été obtenus sur la ville de Marseille (El Haddad et al., 2011, 2013). Ces études ont montré que la ville de Marseille est soumise à des épisodes intenses de particules fines associées à des concentrations élevées en SO<sub>2</sub>, mais aussi en HAPs, V, Ni et Pb. L'analyse des directions de vent montre que, comme pour le site de Fos-sur-Mer, ces épisodes interviennent lorsque que le site est sous le vent de la zone industrielle.

Ces résultats montrent ainsi que même si ce territoire respecte les valeurs réglementaires, il présente une singularité en ce qui concerne des paramètres non réglementés tels que le nombre de particules ou les moyennes horaires et journalières des PM<sub>2.5</sub>.

### 3. Objectifs de l'étude

Même si les valeurs de PM mesurées respectent la réglementation, les résultats présentés précédemment montrent la complexité du territoire et l'impact, non négligeable, des multiples sources (notamment industrielles) présentes sur le pourtour de l'Etang de Berre. Ces sources peuvent être responsables d'épisodes intenses, sur une courte période de temps, caractérisés par des particules ultrafines et une composition propre. Ainsi, il est important de mener des études afin de déterminer la contribution des sources et particulièrement celles des sources industrielles, sur la concentration des particules fines ( $PM_{2.5}$ ). Ceci est d'autant plus important que, même si aucun lien entre exposition aux particules et santé n'a été montré sur cette zone, les préoccupations des populations et des acteurs locaux sont vives. En effet, une étude menée par la Observatoire Régional de la Santé (ORS, 2013) a montré que la population vivant à proximité de la zone (commune de Port-St-Louis du Rhône) présentait une surmortalité par rapport à la région sur la période de 2006-2010. Il a été observé un nombre plus élevé de décès dans la commune de Port-St-Louis du Rhône par rapport à la moyenne régionale due à des pathologies de l'appareil respiratoire (+77.3%), des cancers (+31.9%) dont le cancer du poumon (+61.8%).

Dans ce contexte, le travail mené durant cette thèse a pour objectifs :

- Caractériser finement la composition chimique des particules émises par les principales activités industrielles de la zone. Le but est d'obtenir une information précise sur la nature de l'aérosol émis par ces activités mais aussi d'obtenir des empreintes chimiques complètes et représentatives.
- Caractériser finement la composition chimique de particules prélevées sur trois sites urbains, représentatifs de l'exposition de la population, localisés dans la zone industrielle.
- Quantifier les contributions des principales activités industrielles aux concentrations en particules observées ( $PM_{2.5}$ ) pendant les événements de pollutions sur les 3 sites urbains.

---

## **Chapitre 2 : Méthodologies expérimentales**

---



# Partie 1 : Campagnes de prélèvements

---



Afin de répondre aux objectifs fixés, deux campagnes de prélèvements ont été menée dans la zone d'étude.



**Figure II.1** : Image satellite de la zone d'étude. Les polygones verts représentent la localisation des principales sources caractérisées. Les étoiles rouges représentent la localisation des trois sites récepteurs sélectionnés.

La première campagne avait pour but de collecter l'aérosol émis par les principales activités industrielles de la zone (sites sources) afin de caractériser leurs empreintes chimiques (figure II.1). Trois types d'activités ont été caractérisés : l'activité de métallurgie, de stockage de minerais et de pétrochimique. La seconde campagne a consisté à collecter l'aérosol sur trois sites (sites récepteurs) caractéristiques de l'exposition des populations dans la zone (figure II.1).

### 1. Prélèvement en site « source »

#### 1.1 Description des différentes sources étudiées

Durant cette étude, trois principales sources industrielles ont été caractérisées (figure II.2). Ces sources sont représentatives des activités industrielles majeures de la zone d'étude.



**Figure II.2 :** Image satellite des principales activités industrielles caractérisées.

### 1.1.1 Activité de métallurgie

La première source caractérisée est une aciérie (figure II.2), d'une superficie totale de 11km<sup>2</sup> (43°26'46.63''N / 4°53'51.50''E). Ce site produit plus de 120 types d'acier à destination de secteurs très divers comme l'automobile, le bâtiment, l'électroménager, l'emballage, gazoducs/oléoducs, les roues, etc. Toutefois, cette aciérie est spécialisée dans la production de bobines laminées à chaud pour l'automobile et la machinerie agricole, mais aussi pour l'activité gazière et pétrolière. Du fait notamment de sa position stratégique à proximité du littoral, ce site métallurgique compte parmi les premiers sites français en matière de production et de distribution d'acier avec celui de Dunkerque. Sa capacité de production supérieure à 4 millions de tonnes d'acier par an destinés aux marchés principalement français et européens (sud de l'Europe) mais aussi du à destination du entier et notamment des Etats-Unis. Le site dispose d'un quai maritime pour le chargement et le déchargement des matières premières et de l'acier produit. Pour produire l'acier, il dispose d'une usine d'agglomération du minerai de fer et une de transformation du charbon en coke (cokerie), de deux hauts fourneaux, de deux convertisseurs à oxygène, de deux installations à coulées continues, d'une installation de métallurgie de traitement en poche et d'une usine de laminoir à chaud (une des plus importante d'Europe). Le processus de fabrication de l'acier employé peut être résumé

comme suit: Le minerai de fer et le charbon sont transformés respectivement en aggloméré dans le complexe d'agglomération et en coke dans la cokerie. Le coke et l'aggloméré sont ensuite mélangés par couches alternées dans les hauts fourneaux. La combustion du coke par insufflation d'air chaud (1200°C) provoque la fusion de l'aggloméré et produit de la fonte. Cette dernière est ensuite récupérée et est redirigée dans l'installation de métallurgie de traitement en poche. Les déchets produits par les hauts fourneaux (laitiers) sont stockés. Le traitement en poche permet d'éliminer les dernières impuretés grâce aux convertisseurs à oxygène et ainsi d'obtenir de l'acier. L'acier est ensuite mis à teneur en ajoutant certains métaux comme l'aluminium (Al), le titane (Ti), le manganèse (Mn), la silicium (Si), le chrome (Cr), le lanthane (La) ou le Nickel (Ni). Pour finir, l'acier est solidifié en brame grâce aux installations à coulées continues. Les brames sont enfin transformées en bobines par passage dans le laminoir à chaud.

### **1.1.2 Activité de stockage de minerais**

La seconde source étudiée est une zone de stockage de minerais (figure II.2) située à proximité immédiate de l'aciérie (43°24'51.11''N / 4°52'21.66''E). Ce site d'une superficie de 800 000 km<sup>2</sup> permet de stocker une très grande quantité de matériaux. De nombreux minéraux à base de charbon y sont stockés comme la houille, le lignite, le coke ou encore le charbon de bois pour une capacité de stockage maximal de 800 000 t mais aussi d'autres minerais tels que la bauxite et l'alumine. Certains produits minéraux pulvérulents non ensachés tels que ciments, plâtres, chaux, sables fillérisés peuvent aussi y être stockés pour une capacité de stockage maximal de 60 000 m<sup>-3</sup>. Outre l'activité de stockage et de transit, ce site dispose d'installation de broyage, concassage, criblage, ensachage, tamisage et de mélange de ces minéraux. Pour finir, il dispose aussi d'aires de stockages des déchets tels que papiers/cartons, plastiques, caoutchouc, textiles et bois pour une capacité maximal de 100 000 m<sup>-3</sup>.

### **1.1.3 Activité pétrochimique**

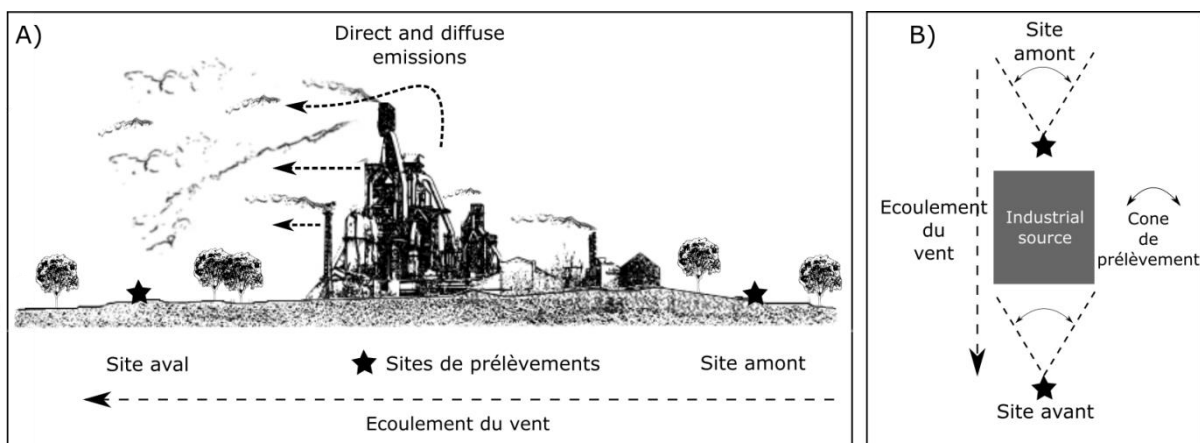
Le dernier site étudié est un complexe pétrochimique (figure II.2) légèrement éloigné des deux autres activités (43°23'14.12''N / 5°00'35.96''E). Ce site a été construit dans les années 60 afin de pourvoir accueillir les tankers transportant le pétrole d'Afrique et du proche orient. Avec le port de Fos-sur-Mer, cet important complexe pétrochimique est le point d'entrée du

pipeline Sud-Européen qui représentait, en 2010, 20% du trafic du pétrole et des produits dérivés du pétrole en France soit 15 million de tonnes par an (International Energy Agency, 2012). Autour de ce point d'entrée du pétrole en Europe, de nombreuses activités se sont implantées dont parmi les plus importantes sont: une raffinerie (12% du raffinage français en 2010) et un complexe pétrochimique composé de multiple processus chimiques (vapocraqueur, traitement par électrolyse, etc.) Ajouté à ces différentes sources, le site dispose de nombreuses cuves de stockages de produits pétroliers (plus de 200) et d'un trafic maritime dense. En 2013, plus de 1 000 escales de navires ont été recensées.

## 1.2 Méthodologie de prélèvement

### 1.2.1 Méthodologie employée

Dans cette étude, l'empreinte chimique de ces différentes activités a été obtenue en déterminant l'enrichissement sous le vent d'un site industriel donné (figure II.3).



**Figure II.3:** Schéma du dispositif de prélèvement par soustraction du bruit de fond par prélèvement amont/aval. A) vue de profile ; B) vue de dessus

Pour effectuer les prélèvements, deux collecteurs (DA-80 DIGITEL,  $30\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ) ont été déployés : un préleveur a été placé en amont de la source industrielle pour collecter l'aérosol constituant le bruit de fond atmosphérique régional et un préleveur en aval de la source pour collecter le bruit de fond régional enrichi par la source industrielle (Figure II.3A). La position des deux préleveurs a été choisie pour n'avoir que la source étudiée entre les deux sites de mesures. Chaque préleveur a été asservi à la direction du vent de sorte qu'ils se déclenchent uniquement lorsque la direction du vent est alignée avec l'axe passant par les 2 préleveurs et

le site émetteur (figure II.3B). Une tolérance de quelques degrés ( $50^\circ$ ) de part et d'autre de cet axe idéal est acceptée de sorte que l'échantillonnage s'effectue selon un cône de prélèvement. L'ouverture de cet angle de prélèvement est plus au moins grande selon la source étudiée afin de collecter le panache de la source tout en évitant les contaminations par d'autres sources proches. L'angle de prélèvement et la position des deux sites ont été choisis en fonction des vents dominants observés durant la période de prélèvement dans l'historique des données météorologiques et afin de n'avoir aucune autre source entre les sites et la source étudiée. Les prélèvements n'ont été effectués que lorsque la vitesse du vent était supérieure à  $2 \text{ m.s}^{-1}$ . Un moniteur de particules ultrafines (UFP, TSI, Model 3031) et des analyseurs de  $\text{SO}_2$ , de NO, de  $\text{NO}_2$  et de  $\text{NO}_x$  ont aussi été installés sur le site aval lors des prélèvements pour l'activité métallurgique et de stockage de minerais. Deux SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer Spectrometer) ont été déployée sur le site amont et aval lors des prélèvements pour l'activité pétrochimique. Ces analyseurs en ligne de la taille des particules et des concentrations en gazes avaient pour but afin de contrôler l'enrichissement entre le site amont et le site aval due à la source étudiée.

### 1.2.2 Campagne de prélèvement

Les campagnes de prélèvements se sont déroulées de mai 2013 à avril 2014 et ont été réalisés en partenariat avec AirPACA et l'institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions (IECP). Les prélèvements de particules  $\text{PM}_{2.5}$  ont été effectués sur des filtres en fibres de quartz (Pallflex® 2500QA5-UP) de  $150\text{cm}^2$  de surface préalablement conditionnés par un chauffage à  $550^\circ\text{C}$  pendant 5h. Afin de limiter au maximum le mélange avec d'autres sources et/ou le déphasage entre les deux préleveurs, le volume de prélèvement a été limité à  $120\text{m}^3$  (i.e 4h de prélèvements). En raison de l'asservissement des collecteurs vis-à-vis de la direction du vent, les prélèvements ne s'effectuent que lorsque l'orientation du vent est comprise dans l'angle sélectionné. Il est donc possible que les 4h de prélèvements ne soit consécutives mais qu'elles soient segmentés en plusieurs périodes de prélèvements.

Pour l'activité de métallurgie, trois campagnes de prélèvements ont été effectuées de mai 2013 à septembre 2013 (tableau II.1) afin de caractériser l'empreinte chimique du complexe regroupant :

- l'usine d'agglomération, la cokerie et les hauts fourneaux (Complexe 1)

- les processus d'oxydation et de traitement en poche (Complexe 2)
- les déchets des hauts fourneaux (laitiers, Complexe 3)

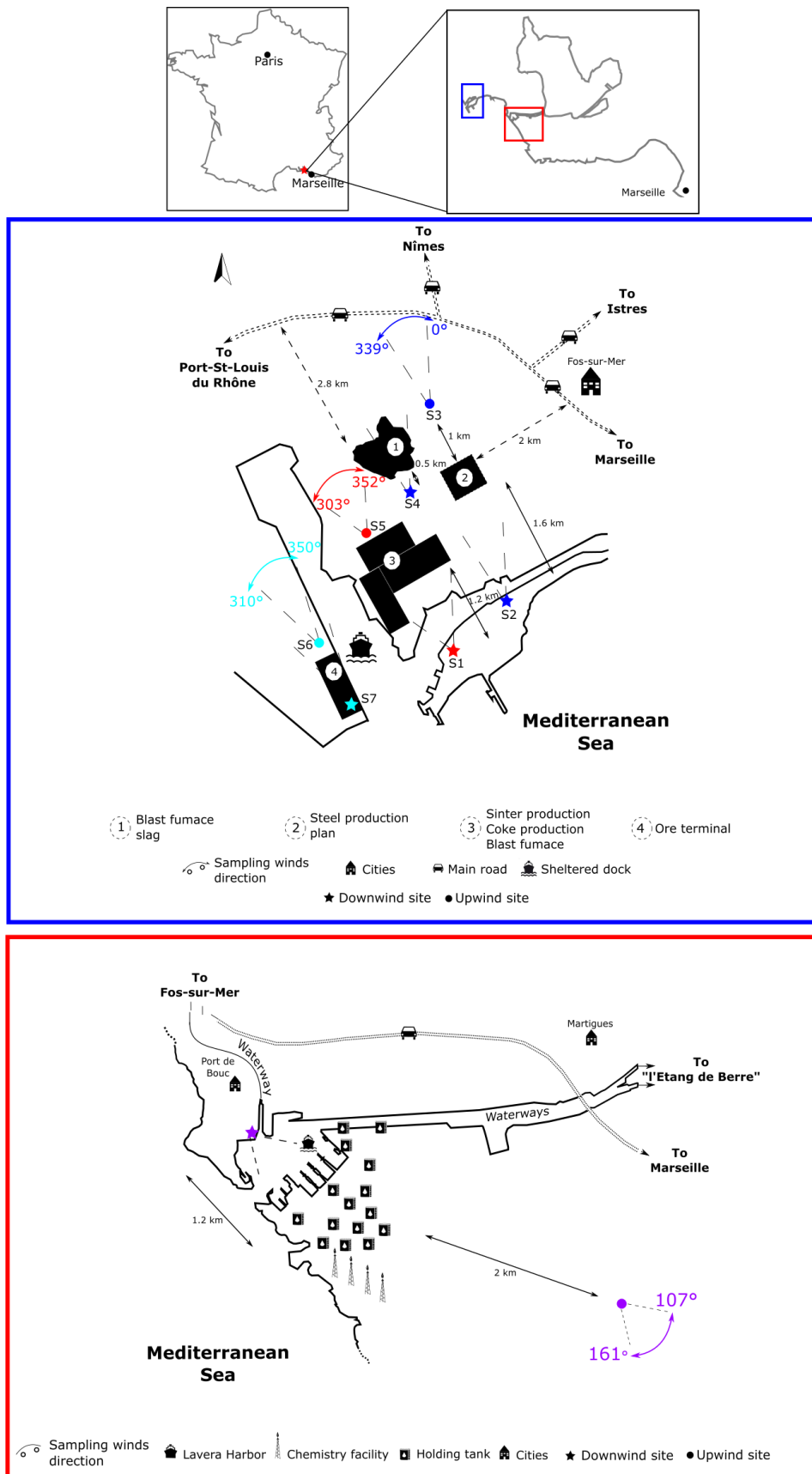
**Tableau II.1** : Paramètres de prélèvements pour les différentes sources étudiées.

| Dates des prélèvements | Source/Macro-sources                                                                                                | Sites                                                                                                         | Cône de vents                                 | Nombre couples<br>amont/aval prélevés |
|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------|
| 05/2013<br>06/2013     | <b>Processus d'oxydation /<br/>l'installation de métallurgie<br/>Complexe 1</b><br>(43°26'46.63''N / 4°53'51.50''E) | Amont : <b>S3</b><br>(43°27'28.38''N / 4°53'36.58''E)<br>Aval : <b>S2</b><br>(43°25'35.97''N / 4°54'11.47''E) | <b>339° - 0°</b><br>(Vent de Nord)            | 7                                     |
| 10/2013<br>12/2013     | <b>Agglomération/cokerie/ quai<br/>Complexe 2</b><br>(43°25'50.90''N / 4°52'51.45''E)                               | Amont : <b>S5</b><br>(43°26'16.77''N / 4°52'40.20''E)<br>Aval : <b>S1</b><br>(43°25'15.17''N / 4°53'38.68''E) | <b>303° - 352°</b><br>(Vent de Nord)          | 8                                     |
| 07/2013<br>09/2013     | <b>Laitiers<br/>Complexe 3</b><br>(43°27'03.24''N / 4°52'56.50''E)                                                  | Amont : <b>S3</b><br>(43°27'28.38''N / 4°53'36.58''E)<br>Aval : <b>S4</b><br>(43°26'34.87''N / 4°53'11.81''E) | <b>339° - 0°</b><br>(Vent de Nord)            | 4                                     |
| 12/2013<br>01/2014     | <b>Terminal minéralier</b><br>(43°24'51.11''N / 4°52'21.66''E)                                                      | Amont : <b>S6</b><br>(43°25'10.60''N / 4°52'2.54''E)<br>Aval : <b>S7</b><br>(43°24'49.58''N / 4°52'24.18''E)  | <b>310° - 350°</b><br>(Vent de Nord)          | 9                                     |
| 03/2014<br>04/2014     | <b>Complexe pétrochimique</b><br>(43°23'14.12''N / 5°00'35.96''E)                                                   | Amont<br>(43°22'16.04''N / 5°02'34.82''E)<br>Aval<br>(43°24'14.00''N / 4°59'08.97''E)                         | <b>107°-161°</b><br>(Vent de Sud-<br>Sud-Est) | 19                                    |

Les prélèvements ont été effectués par vent de Nord et un total 7, 8 et 4 couples d'échantillons ont été prélevés respectivement pour les complexes 1, 2 et 3.

Pour l'activité de stockage du minerai (complexe 4), les prélèvements ont été effectués par vent de Nord de décembre 2013 à janvier 2014 (tableau II.1). Un total de 9 couples d'échantillons a été prélevé.

Pour l'activité pétrochimique, les prélèvements ont été réalisés de mars 2014 à avril 2014 (tableau II.1). Un total de 19 couples de filtres a été prélevé par vent de Sud-Est. Les positions des différents sites amonts et aval par rapport aux différentes sources étudiées est représenté sur la figure II.4 et l'ensemble des paramètres de prélèvements sont reportés dans le tableau II.1.



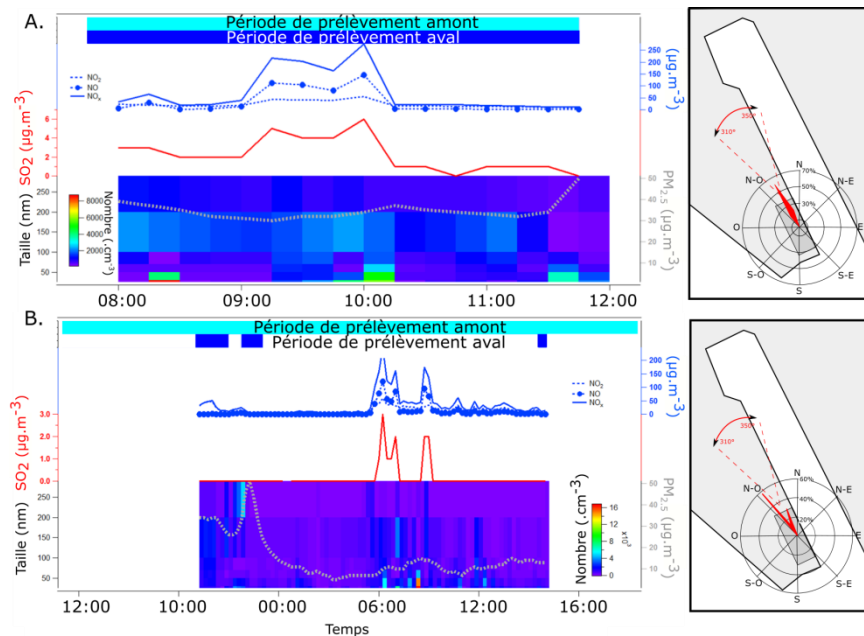
**Figure II.4 :** Schéma de la position des différentes sources étudiées ainsi que de la position des sites amont et aval.

Après prélèvement, les filtres ont été pliés (face impactée à l'intérieur de la pliure) afin de minimiser les pertes de particules, emballés dans du papier aluminium, enfermés dans une gaine en polyéthylène hermétiquement scellée et enfin conservé jusqu'à l'analyse à -18°C pour limiter la réactivité et la volatilisation des composés organiques.

### 1.3 Stratégie de sélection des filtres pour analyses

Afin d'obtenir des empreintes chimiques caractéristiques des sources étudiées, seul les couples d'échantillons amont/aval les plus pertinents ont été analysés. Les critères fixés pour la sélection des couples de filtres étaient les suivants :

- Simultanéité des prélèvements amont et aval (avec une tolérance maximal de 1h)
- Direction du vent la plus proche de l'axe passant par les 2 préleveurs et le site émetteur.
- Une augmentation significative des concentrations de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO et NO<sub>x</sub> ou de particules en nombre doit être observée en aval de la source par rapport au site amont.
- Eviter autant que possible les échantillons fortement morcelés.



**Figure II.5 :** Exemple d'un couple d'échantillon « amont/aval » **A.** Sélectionné (14/12/2013) **B.** Non sélectionné (13-14/12/2013) pour le site du terminal minéralier. La couleur « bleu ciel » et « bleu foncé » représente, respectivement, les périodes durant lesquelles, l'échantillon amont et aval ont été prélevés

A titre d'exemple, les données utilisées pour la sélection des échantillons sont présentées sur la figure II.5. Le premier couple de filtre (figure II.5A) a été prélevé de manière synchrone pendant un temps de prélèvement court sans morcèlement. Des épisodes de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO et NO<sub>x</sub> ainsi qu'une forte concentration en particule ont été observés sur le site aval. Ce couple de filtre a donc été sélectionné. Le deuxième couple de filtre (figure II.5B) n'a pas été prélevé de manière synchrone et le prélèvement du filtre aval a été effectué sur plusieurs jours (4h de prélèvements réparties sur 2 jours). La direction du vent n'a pas été fixe durant la collecte des échantillons et les épisodes de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO et NO<sub>x</sub> ont été observés en dehors des périodes de collecte de l'échantillon en aval. Ce couple n'a pas été retenu comme étant pertinent pour analyse.

#### 1.4 Obtention des empreintes chimiques

Après l'analyse chimique des filtres, les concentrations des différentes espèces analysées sur les filtres amonts ont été soustraites des concentrations mesurées sur les sites aval afin de déterminer pour chaque espèce un facteur d'enrichissement ( $a_i$  en g g<sup>-1</sup> ou en mg g<sup>-1</sup>). Les concentrations des deux sites de prélèvements (amont/aval) ont été utilisées pour obtenir les profils de source selon l'équation suivante :

$$a_i = \frac{C_{i,d} - C_{i,u}}{PM} \quad (1)$$

Où :  $a_i$  (g g<sup>-1</sup> or mg g<sup>-1</sup>) est l'enrichissement obtenu pour le couple d'échantillons pour le composé  $i$ ,  $C_{i,d}$  est la concentration du composé  $i$  obtenu pour le site aval  $d$  et  $C_{i,u}$  est la concentration du composé  $i$  obtenu pour le site amont  $u$ . Pour chaque échantillon, la concentration totale en PM<sub>2.5</sub> a été reconstituée à partir de la composition chimique soit la somme de la matière organique (OM), du carbone élémentaire (EC), du sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), du nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), de l'ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) et des éléments traces. La concentration en matière organique a été calculée en utilisant un rapport OM/OC de 1.2 conformément aux travaux d'Aiken et ses collaborateurs (2008).  $PM$  correspond donc à la différence de la concentration de PM<sub>2.5</sub> reconstitué pour l'échantillon aval et amont. L'enrichissement est considéré comme significatif seulement quand  $\frac{C_{i,d} - C_{i,u}}{C_{i,u}}$  est supérieur à 0.4 (soit deux fois l'erreur analytique maximale -20%-). L'enrichissement et l'erreur finale obtenue pour chaque composé correspond respectivement à la moyenne et à l'écart-type des enrichissements obtenus pour

les couples. L'empreinte chimique de la source est alors obtenue en combinant les enrichissements obtenus pour les différents composés analysés.

## **2. Prélèvement en site « récepteur »**

### **2.1 Choix et description des sites d'études**

Durant cette étude, trois sites de prélèvements dits « récepteurs » ont été sélectionnés. Ces sites récepteurs sont localisés dans des zones résidentielles jouxtant les principaux sites industriels (figure II.6A et II.6B). Ces trois sites peuvent être considérés comme représentatifs du bruit de fond de la pollution atmosphérique de la zone étudiée et donc de l'exposition des populations vivant dans cette zone industrielle. Les trois sites appartiennent au réseau de stations de l'association agréée de surveillance de la qualité de l'air AirPACA. Parmi les trois sites sélectionnés, on distingue un site principal et deux sites secondaires.

Le site principal de prélèvement est localisé dans la zone résidentielle des Carabins à Fos-sur-Mer (43.45°N, 4.93°E, figure Figure II.6A). Ce site est localisé dans une des villes ayant un grand nombre d'habitants (15 859 hab, donnée INSEE (2012)). La typologie des sources situées à proximité immédiate de ce site peut être résumée comme suit (figure II.6B) :

- Au Nord/ Nord-Ouest, est essentiellement occupé par des terres agricoles mais aussi une base aérienne d'essais militaires.

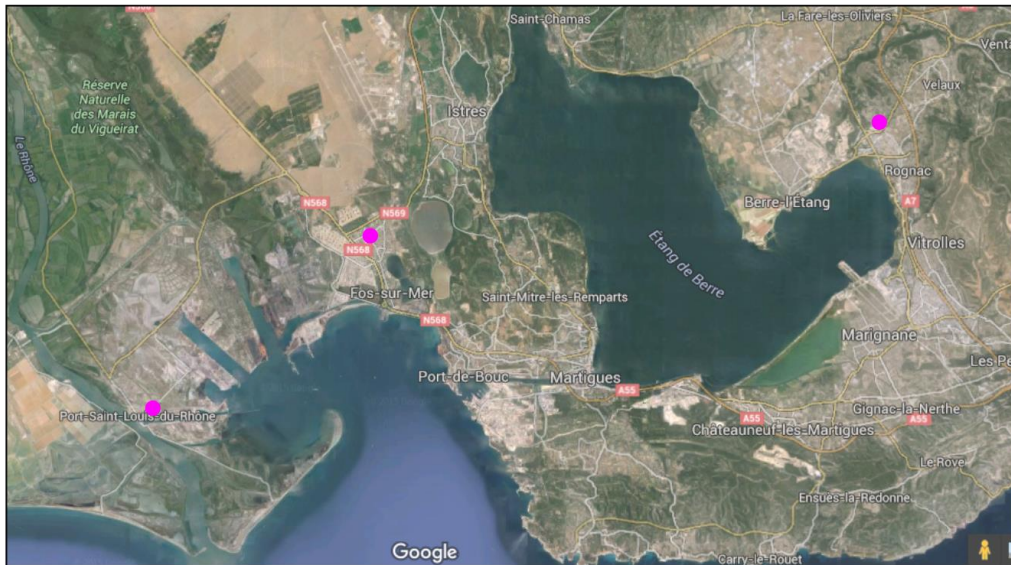
- A L'Est, se trouve l'Etang de Berre, une zone résidentielle et des activités pétrochimiques.

- Au Sud, se trouve la Méditerranée occupée par un fort trafic maritime, des zones résidentielles, et des activités pétrochimiques et un fort trafic maritime.

- Au Sud-Ouest/Ouest, se trouve le cœur de la zone industrielle avec une multitude de sources industrielles dont des activités pétrochimiques, une des plus importantes aciéries de France et un fort trafic maritime.

Ce site dispose de mesures en continu des concentrations d'O<sub>3</sub>, de SO<sub>2</sub> et de PM<sub>10</sub>.

A)



B)



- |  |                    |  |                       |                |
|--|--------------------|--|-----------------------|----------------|
|  | Agricultural lands |  | Oil refining plant    | Sampling sites |
|  | Main cities        |  | Petrochemical complex |                |
|  | Steel making plant |  | Maritime traffic      |                |

**Figure II.6 :** A) Image satellite de la zone d'étude et positionnement des sites d'échantillonnages B) Position des sites d'échantillonnages en fonction des principales sources présentes dans la zone d'étude.

Le second site est localisé dans la zone résidentielle de Port-St-Louis du Rhône (43.39°N, 4.81°E, Figure II.6A). Cette petite commune de 8579 habitants (INSEE 2012) est

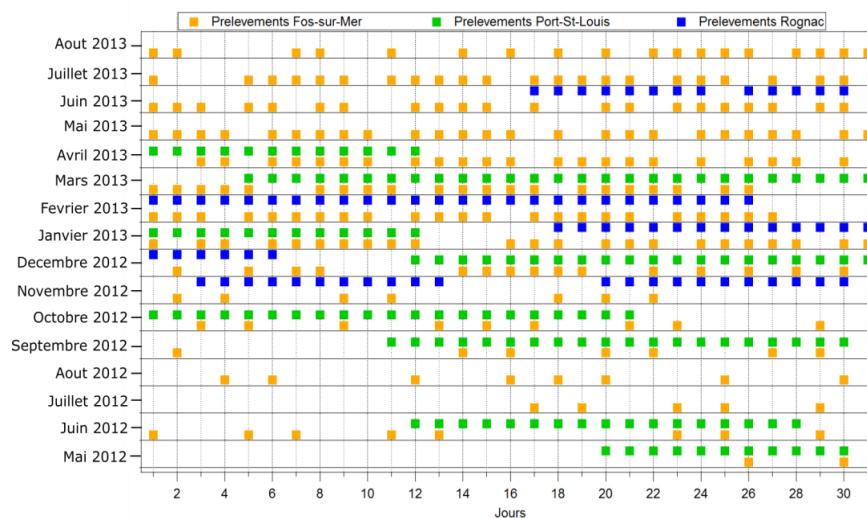
située à l'ouest de la zone industrielle et du site de Fos-sur-Mer. Le site de prélèvement est proche de l'activité de métallurgie et de stockage de minerais. Il est sous l'influence : de zones agricoles, localisées à l'Ouest et au Nord, de sources industrielles, localisées au Nord/Nord-Est, et de la Méditerranée au Sud (figure II.6B). Comme le site de Fos-sur-Mer, il bénéficie des mêmes mesures en continu des polluants réglementés.

Le dernier site est localisé dans la zone résidentielle de Rognac des « Barjaquets » (43.51°N, 5.22°E, cf figure II.6A). Cette commune de plus de 11737 habitants en 2012 (INSEE 2012) est localisée à environ 28km du cœur de la zone industrielle. Bien que plus éloigné que les autres sites de la zone industrielle, il est sous l'influence directe d'une multitude d'activités pétrochimiques au Sud-Ouest, mais aussi de l'aéroport internationale de Marignane au Sud. Comme les sites de Port-St-Louis et Fos-sur-Mer, ce site est proche d'activités agricoles localisées au Nord et à l'Est (figure II.6B). Il bénéficie de mesures en continu des concentrations d'O<sub>3</sub>, de NO<sub>2</sub>, de SO<sub>2</sub>, de PM<sub>10</sub> et de PM<sub>2.5</sub>.

## 2.2 Campagne de prélèvement

Pour chaque site, les prélèvements ont porté sur la fraction PM<sub>2.5</sub> de l'aérosol. Les prélèvements ont été effectués en prélevant 720m<sup>3</sup> d'air pendant 24h grâce à un préleveur à haut volume automatique (DA80, 30m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, Digitel). Le même type de filtres qu'en site « sources » ont été utilisés et le même protocole a été suivi.

Pour le site de Fos-sur-Mer, 235 prélèvements ont été effectués quotidiennement de mai 2012 à aout 2013 (figure II.7).



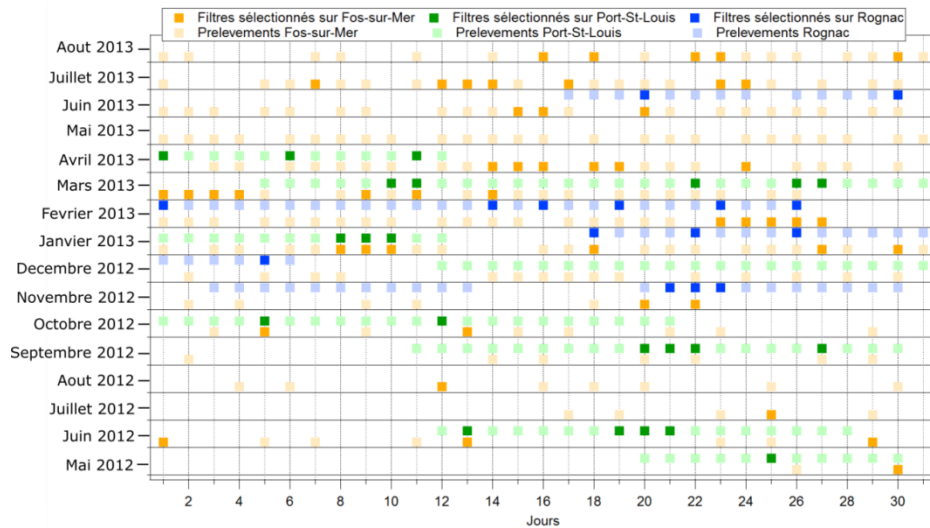
**Figure II.7:** Jours d'échantillonnage pour les trois sites de prélèvements.

Pour les sites de Port-St-Louis et Rognac, un seul préleveur était disponible. De mai 2012 à juin 2013, il était alternativement installé sur les deux sites pour des durées généralement de un mois et demi. Un total de 138 et 79 échantillons ont été prélevés respectivement pour les sites de Port-St-Louis et Rognac (figure II.7). Durant le mois de juillet 2012 et août 2012, aucun prélèvement n'a pu être effectué sur les sites de Port-St-Louis et Rognac suite à un dysfonctionnement du préleveur.

### 2.3 Stratégie de sélection des filtres collectés

Pour des raisons de temps et de coût d'analyse, l'ensemble des échantillons collectés ne pouvait pas être analysé. Il a donc fallu procéder à la sélection d'une centaine d'échantillons choisis en fonction de leurs caractéristiques et des objectifs de l'étude. Le but fixé de ce travail était de déterminer la contribution des diverses sources de particules aux concentrations observées sur les sites récepteurs. Il a donc été choisi de documenter l'ensemble de la période de prélèvement et de privilégier les échantillons collectés pendant des épisodes de pollution par les polluants réglementés ( $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ ,  $SO_2$ ,  $O_3$ ). Les épisodes de pollution par les particules ( $PM_{10}$  et  $PM_{2.5}$ ) ont fait l'objet d'une attention particulière. En complément des mesures réglementaires, un SMPS était disponible sur le site de Fos-sur-Mer durant l'été 2013. Ainsi, certains échantillons ont été sélectionnés car ils correspondaient à des jours où un nombre important de particules était observé. Par ailleurs, afin de documenter des conditions totalement différentes, certains échantillons prélevés lors de jours peu pollués ont aussi été sélectionnés.

Au total, 49 échantillons pour le site de Fos-sur-Mer, 22 échantillons pour le site de Port-St-Louis et 15 échantillons pour le site de Rognac ont été sélectionnés et analysés (figure II.8). Les dates exactes de ces prélèvements sont résumées sur la figure II.8 et tableau II.2 présente la répartition des échantillons en fonction des saisons et des niveaux de pollution observés durant les prélèvements. Comme le montre le tableau II.2 et la figure II.8, les échantillons sélectionnés pour le site de Fos-sur-Mer et Port-St-Louis du Rhône sont répartis sur l'ensemble de l'année. Pour le site de Rognac, aucun échantillon n'a été sélectionné au printemps puisqu'aucun prélèvement n'a été réalisé pendant cette saison. Parmi les échantillons sélectionnés, un grand nombre d'entre eux ont été prélevés pendant des jours pollués où les concentrations de particules sont proches ou au-dessus des seuils de pollution en  $PM_{10}$ .



**Figure II.8 :** Jours d'échantillonnage (couleurs claires) et échantillons sélectionnés (couleurs foncées) pour les trois sites de prélèvements.

On remarque que ces échantillons sont en majorités prélevés durant l'automne et l'hiver car la plupart des dépassements ou des fortes concentrations en  $PM_{10}$  ont été observées durant cette période.

**Tableau II.2 :** Repartitions des échantillons sélectionnés en fonction des saisons et des niveaux de pollution observés durant les prélèvements

| Sites                            | Saisons   | Nombre d'échantillons prélevés pendant des épisodes de<br>Dépassement ou pic de: |                 |                |                         |                         | Total |
|----------------------------------|-----------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------|-------------------------|-------------------------|-------|
|                                  |           | PM10                                                                             | SO <sub>2</sub> | O <sub>3</sub> | nombre de<br>particules | jours sans<br>pollution |       |
| Fos-sur-Mer<br>les Carabins      | Eté       | 5                                                                                | 10              | 7              | 5                       | 1                       | 16    |
|                                  | Automne   | 3                                                                                | 0               | 0              | 0                       | 0                       | 4     |
|                                  | Hiver     | 14                                                                               | 1               | 0              | 0                       | 4                       | 18    |
|                                  | Printemps | 6                                                                                | 7               | 0              | 0                       | 4                       | 11    |
| Port-Saint-<br>Louis du<br>Rhône | Eté       | 1                                                                                | 1               | 1              | 0                       | 0                       | 1     |
|                                  | Automne   | 5                                                                                | 4               | 0              | 0                       | 0                       | 6     |
|                                  | Hiver     | 1                                                                                | 1               | 0              | 0                       | 3                       | 5     |
|                                  | Printemps | 9                                                                                | 5               | 2              | 0                       | 1                       | 10    |
| Rognac<br>les<br>Barjaquets      | Eté       | 0                                                                                | 1               | 0              | 0                       | 1                       | 2     |
|                                  | Automne   | 2                                                                                | 0               | 0              | 0                       | 2                       | 4     |
|                                  | Hiver     | 9                                                                                | 2               | 0              | 0                       | 0                       | 9     |
|                                  | Printemps | 0                                                                                | 0               | 0              | 0                       | 0                       | 0     |

## Partie 2 : Analyses de la composition chimique

---



Afin de caractériser précisément l'empreinte chimique de l'aérosol émis par les sources industrielles mais aussi de celui collecté sur les sites récepteurs, une analyse fine de la composition chimique des aérosols a été effectuée. Les espèces analysées étaient :

- La spéciation chimique de la fraction organique extractible (cf. partie 1). Ces analyses ont été effectuées dans le cadre de ce travail de thèse au sein du Laboratoire de Chimie de l'Environnement (LCE).
- L'analyse de la fraction carbonée (OC et EC), des ions majeurs et de la composition chimique élémentaire (cf. partie 2). Ces analyses ont été réalisées par le Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (LGGE).
- L'analyse du carbone 14 (cf. partie 2) effectuée par le Centre Européen de Recherche et de l'Enseignement en Géosciences de l'Environnement (CEREGE).

Afin d'effectuer ces analyses, les filtres ont été divisés en trois parties. Chacune d'elle a été utilisée pour une analyse particulière : fraction carbonée et des ions majeurs ; composition chimique élémentaire ; spéciation organique. Pour une partie des échantillons prélevés à Fos-sur-Mer, une partie supplémentaire a été prélevée et utilisée pour l'analyse du carbone 14.

### **1. Analyse de la spéciation chimique de la matière organique.**

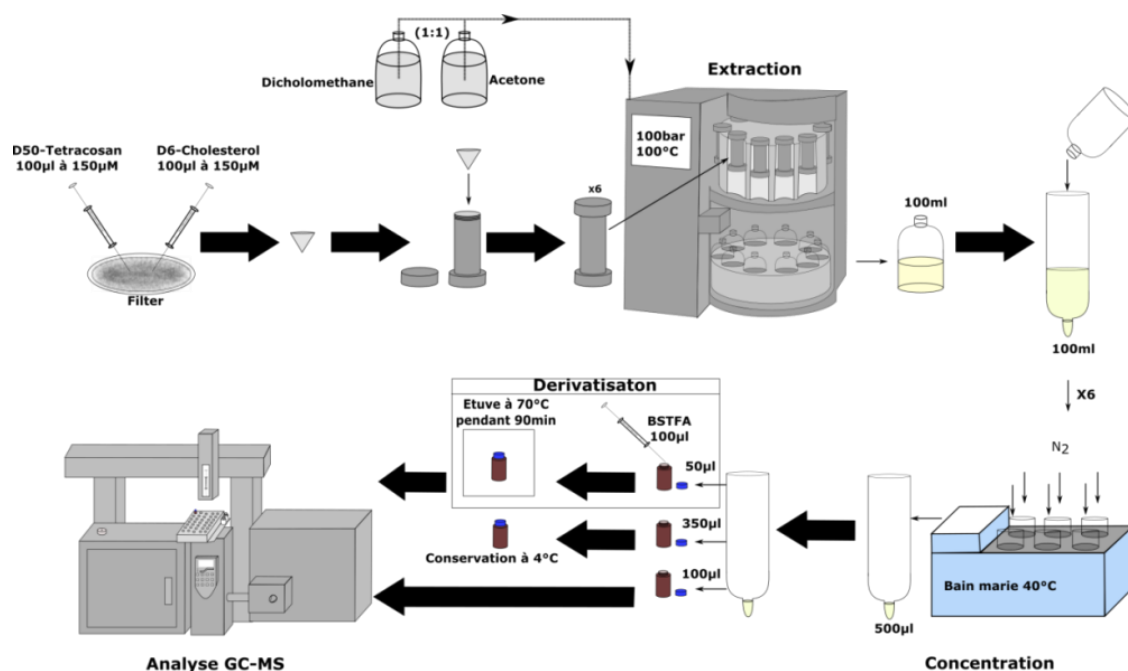
L'analyse de la composition spéciation chimique de la matière organique a été effectuée suivant la méthode développée et validée lors d'un précédent travail de thèse mené au LCE (I. El Haddad, 2011) puis utilisé dans le cadre de plusieurs travaux de thèse (D. Salameh, 2015, E. Abidi, 2013). Une description rapide de cette méthode est présentée ci-après et est résumée sur la figure II.9.

#### **1.1 Préparation des échantillons pour l'analyse GC/MS**

##### **1.1.1 Ajout de standard internes**

Deux standards internes deutérés sont ajoutés sur chaque filtre analysé : le D50-Tetracosane ( $C_{24}D_{50}$ ) pour l'analyse des composés apolaires et le D6-Cholesterol ( $C_{27}D_6H_{40}O$ ) pour l'analyse des composés polaires. Pour cela, 100  $\mu$ L d'une solution à 150

$\mu\text{M}$  de chaque composé est déposé sur la surface du filtre afin d'obtenir, après extraction et re-concentration, une concentration de  $30\mu\text{M}$  dans l'extrait injecté.



**Figure II.9:** Chaîne analytique employée pour l'analyse de la spéciation chimique de la matière organique.

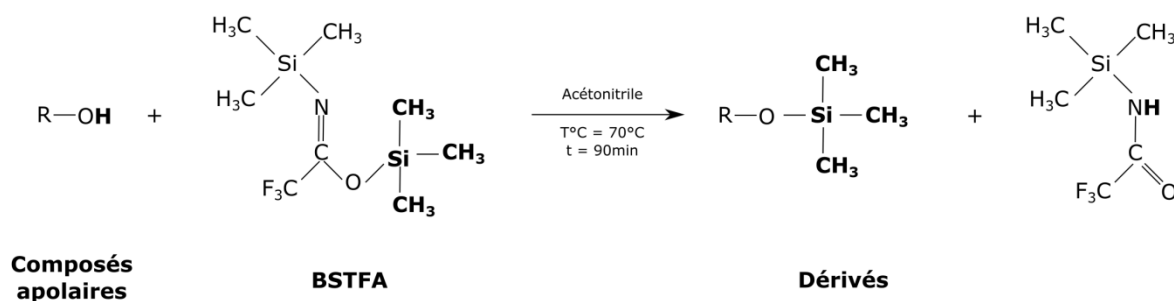
### 1.1.2 Extraction et pré-concentration des échantillons

Les composés organiques à analyser étant associés à des particules, il est nécessaire de procéder à une extraction solide/liquide de ces composés avant de les analyser en GC/MS. Dans cet objectif, chaque filtre a été placé séparément dans une cellule d'extraction d'un volume de 66 mL préalablement nettoyée selon le même protocole que celui utilisé pour l'extraction. Grâce à un *Accelerated Solvent Extractor* (ASE, Dionex 300), ils sont extraits à haute pression (100bar) et haute température ( $100^{\circ}\text{C}$ ) pendant 5min avec 100 mL d'un mélange d'acétone et de dichlorométhane (proportion 1:1 en volume). Les composés organiques étant présents en faible concentration dans les particules atmosphériques (du  $\text{ng.m}^{-3}$  au  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) une étape de concentration est nécessaire afin d'obtenir des concentrations supérieures à la limite de détection. Ainsi, chaque extrait obtenu est placé dans un concentrateur (*Turbo Vap II*). La combinaison de l'utilisation d'un bain marie ( $T=40^{\circ}\text{C}$ ) et d'un flux d'azote permet l'évaporation du solvant et donc la concentration de l'extrait. En fin de processus, lorsque le volume de l'extrait est de l'ordre de 1mL, un changement de solvant

par un solvant moins polaire est effectué afin d'éviter toute influence du solvant lors de l'étape de dérivation. Ce changement est effectué par ajout de 600  $\mu$ L d'acétonitrile et reprise du processus d'évaporation sous flux d'azote. L'acétonitrile est le moins volatile ( $T_{\text{ébullition}}$  respectivement de 52°C et 40°C pour l'acétone et le dichlorométhane contre 82°C pour l'acétonitrile), il s'évaporerait en dernier. Le processus de concentration est arrêté lorsque le volume de l'extrait est de 500  $\mu$ L. Le contrôle de ce volume est assuré par des capteurs optiques directement par le *Turbo Vap II*. L'extrait est ensuite séparé en plusieurs fractions. Une fraction de 350  $\mu$ L est placée au réfrigérateur à 4°C et à l'obscurité pour conservation. Une deuxième fraction de 100  $\mu$ L est analysée directement en GC/MS pour l'analyse des composés organiques apolaires (alcanes, HAP, SHAPs, hopanes, etc.). Une dernière fraction de 50  $\mu$ L est utilisée pour l'étape de dérivation.

### 1.1.3 Dérivation pour l'analyse des composés polaires

L'analyse des composés polaires (alcools, acides carboxyliques, sucres, etc.) est délicate en GC/MS en raison de leur faible pression de vapeur induite notamment par leur forte polarité. Une étape de dérivation est donc nécessaire (figure II.10).



**Figure II.10 :** Réaction opérant durant la dérivation des composés polaires avec du BSTFA (Yu et al, 1998)

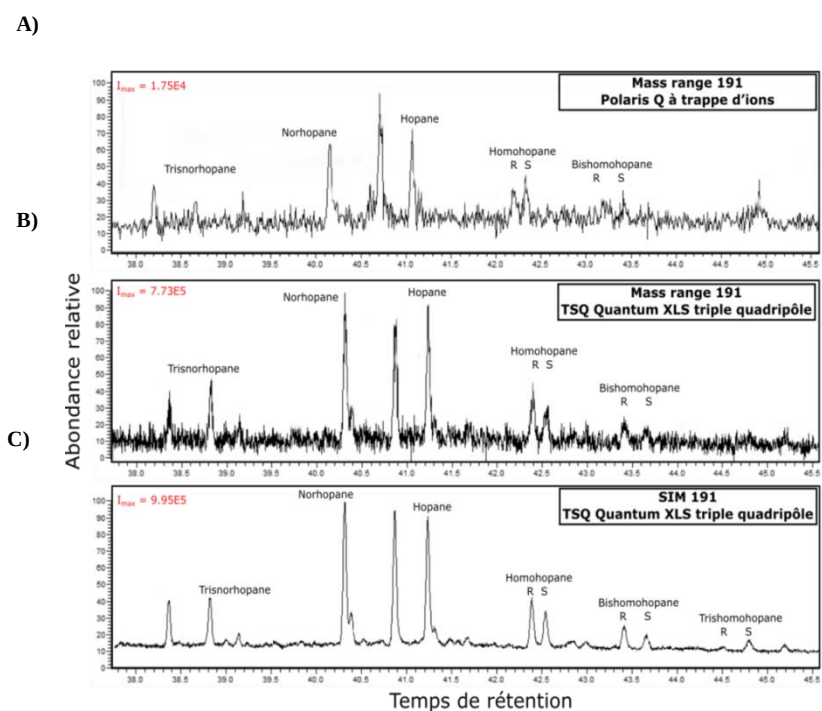
Dans cet objectif, 50  $\mu$ L d'extrait sont mélangés à 100  $\mu$ L de BSTFA (N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide) catalysé par 10% de triméthylchlorosilane. La solution est ensuite placée à 70°C dans une étuve pendant 90 min. Cette étape vise à remplacer les hydrogènes actifs des groupements OH par des groupes alkylsilyl tel que le triméthylsilyl (-SiMe<sub>3</sub>). Les dérivés obtenus sont alors moins volatils et thermiquement plus stables que les

composés parent et sont donc plus aisément analysable par GC. La réaction de silylation est présentée sur la figure II.10.

## 1.2 Analyse GC/MS

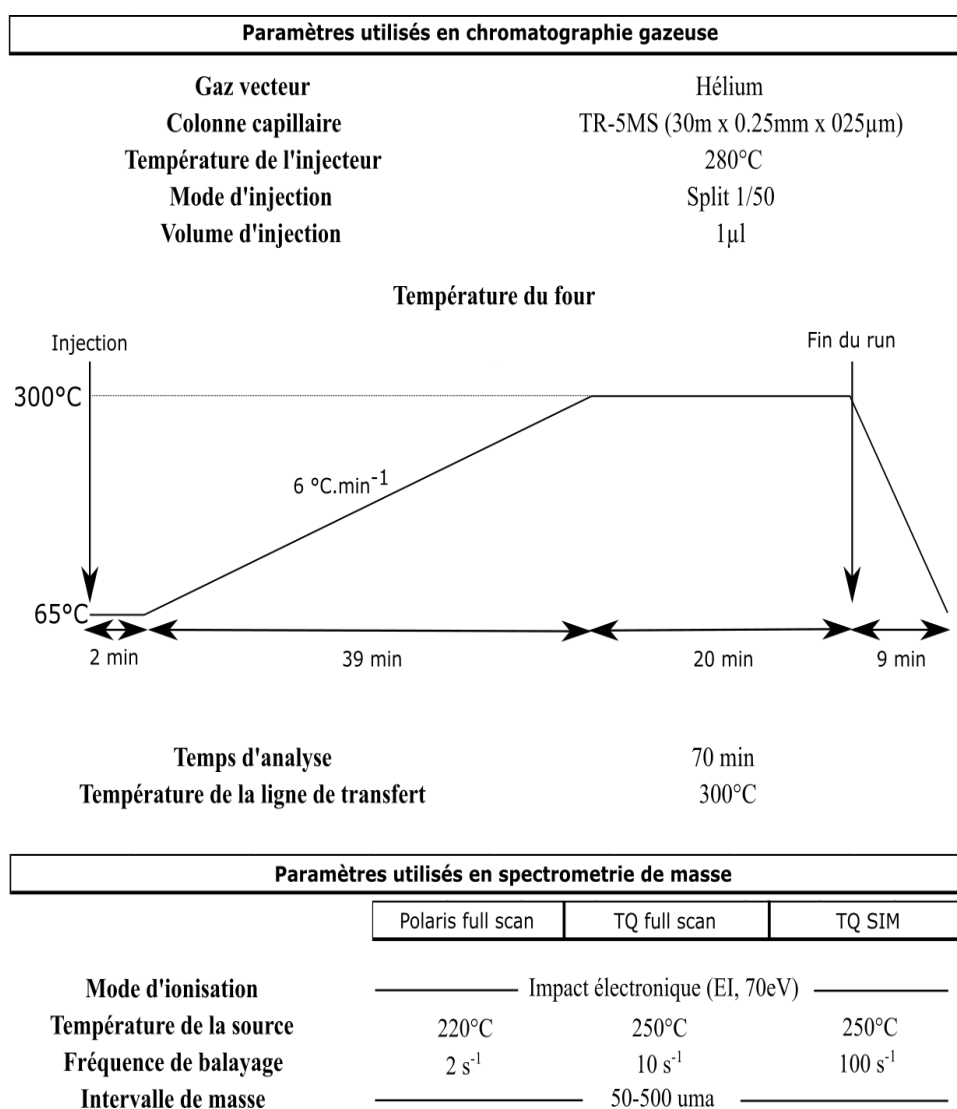
### 1.2.1 Paramètres analytiques

L'analyse des composés apolaires est réalisée par l'injection directe de l'extrait non dérivé dans un chromatographe en phase gazeuse (Thermo Trace GC 2000) couplé à un spectromètre de masses dont l'analyseur est un triple quadripôle (Thermo TSQ Quantum XLS). L'analyseur de masse est utilisé en mode SIM (Single Ion Monitoring) c'est-à-dire que seuls quelques ions dans des fenêtres de temps déterminées sont monitorés. L'utilisation de ce mode accroît significativement la sensibilité de l'analyse par rapport au mode *full scan* (c.-à-d., le mode où l'ensemble des fragments sont analysés). Le gain en termes de sensibilité (intensité, rapport signal/bruit) est illustré, pour les hopanes, sur la figure II.11. Pour les composés polaires (c.à.d. ceux ayant subis l'étape de dérivation), l'analyse est effectuée sur un couplage GC/MS (Thermo Trace GC 2000-Polaris Q) équipé d'une trappe d'ions.



**Figure II.11 :** Exemple de chromatogramme pour un échantillon prélevé sur le site de Port-St-Louis du Rhône en hiver. Avec les deux systèmes analytiques en mode : **A)** Chromatogramme des hopanes avec le polaris en mode « mass range » (appel d'ion), **B)** Chromatogramme des hopanes avec le tiple quadripôle en mode « mass range » et **C)** Chromatogramme des hopanes avec le tiple quadripôle en mode « SIM »

Concrètement un aliquote de 1 $\mu$ L est injecté en mode split (1/20), et est vaporisé à 280°C et entraîné dans la colonne chromatographique par un flux d'hélium utilisé comme gaz vecteur. La séparation est effectuée avec une colonne capillaire TR-5MS de 30 m de longueur, 0.25 mm de diamètre interne et 0.25  $\mu$ m d'épaisseur de film. La température du four initialement fixée à 65°C est conservée pendant 2 minutes puis augmente de 6°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à atteindre 300°C. Cette température reste fixe durant 20 minutes jusqu'à la fin de l'analyse. En fin du programme, la température est ramenée à 65°C pour l'analyse suivante (figure II.12).



**Figure II.12** : Paramètres analytiques utilisés pour les analyses de la spéciation chimique de l'aérosol en GC/MS.

Pour les deux spectromètres de masses, l'impact électronique à 70eV a été utilisé. Pour le Polaris, la fréquence de balayage a été fixée à 2 s<sup>-1</sup> et une analyse en full scan a été effectuée. Pour le Triple Q, la fréquence de balayage étant étroitement liée au nombre de segments utilisés lors de l'analyse, la fréquence de balayage a été fixée à 10 s<sup>-1</sup> en mode full scan et 100 s<sup>-1</sup> en mode SIM. Pour les deux systèmes analytiques, la gamme de masse étudiée était comprise entre 50 et 500 amu. Le logiciel Xcalibur 2.2 SP1.48 fournit par le fabricant (Thermo Fisher) a été utilisé pour l'acquisition et le traitement des données. Ces paramètres ont été optimisés sur le système Thermo Trace GC 2000/Polaris lors d'un précédent travail (I. El Haddad, 2011). La méthode a été transférée et testée sur le système Thermo Trace Ultra / Triple Q dans le cadre de ce travail. Un résumé des paramètres et de la configuration utilisée est présenté sur la figure II.12.

### 1.2.2 Identification et quantification des différents composés organiques.

L'analyse de la composition organique de l'aérosol en GC x GC-ToF/MS a permis d'isoler plus de 10000 composés organiques pour 10 µg d'aérosol analysés (Hamilton et al, 2004). L'analyse de tous ces composés étant impossible et les études de sources ne nécessitant que quelques marqueurs spécifiques aux sources étudiées (cf. chapitre 1), seules quelques familles regroupant au total plus d'une centaine de composés (marqueurs des types de sources étudiées) ont été analysées durant cette étude.

Afin de quantifier les composés apolaires, un étalonnage des systèmes analytiques a été utilisé avec deux solutions contenant un mélange de standards (une pour les composés apolaires et une pour les composés polaires). Le but de ces solutions étalons était d'obtenir les facteurs de réponses (RF) des différents composés selon l'équation 1 :

$$(1) \quad RF_x = \frac{A_x}{A_s} \times \frac{[s]}{[x]}$$

Où :  $RF_x$  est le facteur de réponse pour le composé  $x$ ,  $[x]$  et  $[s]$  (en µM) sont respectivement les concentrations du composé  $x$  et du standard interne  $s$  dans la solution de standard et  $A_x$  et  $A_s$  (en unité arbitraire) sont respectivement les réponses de l'analyseur pour le composé  $s$  et le standard interne  $s$  lors de l'analyse de la solution étalon.

A l'aide du **RF** du composé **x**, il sera possible de calculer la concentration de ce composé dans les échantillons atmosphériques à l'aide de l'équation 2 :

$$(2) \quad [x]_e = \frac{A_{x,e}}{A_{s,e}} \times \frac{[s]_e}{RF_x}$$

Où :  $[x]_e$  (en  $\mu\text{M}$ ) est la concentration du composé **x** dans l'échantillon **e**,  $A_{x,e}$  (en unité arbitraire) est la réponse de l'analyseur pour le composé **x** dans l'échantillon **e**,  $A_{s,e}$  (en unité arbitraire) est la réponse de l'analyseur pour le standard interne dans l'échantillon **e**,  $[s]_e$  (en  $\mu\text{M}$ ) est la concentration du standard interne dans l'échantillon ( $30\mu\text{M}$ ) et  $RF_x$  est le facteur de réponse pour le composé **x** précédemment déterminé selon l'équation 1.

La totalité des composés analysés n'étant pas dans la solution standard, les facteurs de réponses des approchés ont été déterminés en utilisant des composés ayant des structures chimiques voisines (surrogates). Plus de détail sur cette procédure sont présentés ci-après.

### 1.2.3 Composés apolaires

Pour les composés apolaires, une solution de standard composée de 10 HAPs, 3SHAPs, 9 Alcanes, 3 hopanes, 4 phtalates a été utilisée. Le standard interne utilisé était le D50-tétracosane.

#### i. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs).

Afin de quantifier les HAP, les ions caractéristiques de chaque HAP ont été suivis en mode « SIM ». La présence de noyaux aromatiques stabilise les HAPs qui se fragmentent peu en GC/MS. Une solution contenant du phénanthrene, de l'anthracène, du pyrène, du benzo[a]anthracène, du chrysène, du benzo[b+k]fluoranthène, du benzo[a]pyrène, de l'indéno[1,2,3-cd]pyrène, du dibenzo[a,h]anthracène et du benzo[ghi]perylène a été utilisée (tableau II.3) pour obtenir les différents facteurs de réponses des HAPs. Ces 10 HAPs font partie de la liste prioritaire définie par l'US-EPA. Les concentrations des standards étaient comprises entre 20 et  $30\mu\text{M}$  selon les composés.

**Tableau II-3 : Composés apolaires quantifiés par GC/MS (adapté d'I. El Haddad, 2011).**

| Famille chimique                               | Composés                                      | MM <sup>2</sup><br>(g mol <sup>-1</sup> ) | Ions<br>caractéristiques            | Fragment utilisé<br>en "SIM" | Sources                                                  |
|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Hydrocarbure Aromatique polycyclique<br>(HAPs) | Phenanthrene*                                 | 178                                       | 178                                 | 178                          |                                                          |
|                                                | Anthracene*                                   | 178                                       | 178                                 | 178                          |                                                          |
|                                                | Fluoranthene <sup>a</sup>                     | 202                                       | 202                                 | 202                          |                                                          |
|                                                | acephen-anthrene <sup>a</sup>                 | 202                                       | 202                                 | 202                          |                                                          |
|                                                | Pyrene*                                       | 202                                       | 202                                 | 202                          |                                                          |
|                                                | Benzo[a]anthracene*                           | 228                                       | 228                                 | 228                          | Sources de combustion <sup>1,2</sup> ;                   |
|                                                | Chrysene / triphenylene *                     | 228                                       | 228                                 | 228                          | Industries <sup>3-9</sup> (Production de                 |
|                                                | benzo[b,k]fluoranthene*                       | 252                                       | 252                                 | 252                          | coke, combustion de                                      |
|                                                | benzo[j]fluoranthene <sup>b</sup>             | 252                                       | 252                                 | 252                          | charbon, production d'acier);                            |
|                                                | benzo-e-pyrene <sup>c</sup>                   | 252                                       | 252                                 | 252                          | Combustion de                                            |
|                                                | benzo-a-pyrene*                               | 252                                       | 252                                 | 252                          | bois <sup>5,10</sup> ; Traffic <sup>5,11-12</sup>        |
|                                                | indeno[1,2,3 - cd]fluoranthene <sup>d</sup>   | 276                                       | 276                                 | 276                          |                                                          |
|                                                | indeno[1,2,3 - cd]pyrene*                     | 276                                       | 276                                 | 276                          |                                                          |
| HAPs soufrés                                   | dibenzo[a,h]anthracene*                       | 278                                       | 278                                 | 278                          |                                                          |
|                                                | benzo - ghi - perylene*                       | 276                                       | 276                                 | 276                          |                                                          |
|                                                | Benzo[b]naphtha(2,1-d)thiophène*              | 234                                       | 234                                 | 234                          |                                                          |
| n-Alcanes                                      | Benzo[b]naphtha(1,2-d)thiophène*              | 234                                       | 234                                 | 234                          | Industriel <sup>13-15</sup> (Combustion                  |
|                                                | Benzo[b]naphtha(2,3-d)thiophène*              | 234                                       | 234                                 | 234                          | lignite et de pneu), émissions                           |
|                                                |                                               |                                           |                                     |                              | véhiculaires <sup>16</sup>                               |
|                                                | Octadecane (C18)*                             | 254                                       | 71, 57, 85, 99, 113                 | 85                           |                                                          |
|                                                | Nonadecane (C19)*                             | 268                                       | 71, 57, 85, 99, 113                 | 85                           |                                                          |
|                                                | Eicosane (C20)*                               | 282                                       | 71, 57, 85, 99, 113                 | 85                           |                                                          |
|                                                | Heneicosane (C21) <sup>e</sup>                | 296                                       | 71, 57, 85, 99, 113                 | 85                           |                                                          |
|                                                | Docosane (C22)*                               | 310                                       | 71, 57, 85, 99, 113                 | 85                           |                                                          |
|                                                | Tricosane(C23) <sup>e</sup>                   | 324                                       | 71, 57, 85, 99, 113                 | 85                           |                                                          |
|                                                | Tetracosane (C24)*                            | 338                                       | 71, 57, 85, 99, 113                 | 85                           |                                                          |
|                                                | Pentacosane (C25) <sup>e</sup>                | 352                                       | 71, 57, 85, 99, 113                 | 85                           | Détritus de végétaux <sup>17</sup> ;                     |
|                                                | Hexacosane (C26)*                             | 366                                       | 71, 57, 85, 99, 113                 | 85                           | abration routière et de                                  |
|                                                | Heptacosane (C27) <sup>e</sup>                | 380                                       | 71, 57, 85, 99, 113                 | 85                           | pneumatique <sup>18</sup> ; trafic <sup>11,19-21</sup> ; |
|                                                | Octacosane (C28)*                             | 394                                       | 71, 57, 85, 99, 113                 | 85                           | Combustion de bois <sup>22-23</sup> ;                    |
|                                                | Nonacosane (C29) <sup>e</sup>                 | 408                                       | 71, 57, 85, 99, 113                 | 85                           | Cooking <sup>24-25</sup> ; Industries <sup>7-8</sup>     |
|                                                | Triacotane (C30)*                             | 422                                       | 71, 57, 85, 99, 113                 | 85                           |                                                          |
|                                                | Untricotane (C31) <sup>e</sup>                | 436                                       | 71, 57, 85, 99, 113                 | 85                           |                                                          |
|                                                | Dotriacotane (C32) <sup>e</sup>               | 450                                       | 71, 57, 85, 99, 113                 | 85                           |                                                          |
| Hopanes                                        | Tririacotane (C33) <sup>e</sup>               | 464                                       | 71, 57, 85, 99, 113                 | 85                           |                                                          |
|                                                | Tettriacotane (C34) <sup>e</sup>              | 478                                       | 71, 57, 85, 99, 113                 | 85                           |                                                          |
|                                                | Pentatracotane (C35) <sup>e</sup>             | 492                                       | 71, 57, 85, 99, 113                 | 85                           |                                                          |
|                                                | Hexatracotane (C36)*                          | 506                                       | 71, 57, 85, 99, 113                 | 85                           |                                                          |
|                                                | 17α(H)-trisorhopane <sup>f</sup>              | 370                                       | 191                                 | 191                          |                                                          |
|                                                | 17α(H)-21β(H)-norhopane*                      | 398                                       | 191                                 | 191                          |                                                          |
|                                                | 17α(H)-21β(H)-hopane*                         | 412                                       | 191, 85, 81, 67, 412, 109, 121, 163 | 191                          |                                                          |
|                                                | 17α(H)-21β(H)-22S-homohopane*                 | 426                                       | 191                                 | 191                          | Emissions véhiculaires <sup>10-11</sup>                  |
|                                                | 17α(H)-21β(H)-22R-Homohopane <sup>g</sup>     | 426                                       | 191                                 | 191                          | (essence et diesel),                                     |
|                                                | 17α(H)-21β(H)-22S-bishomohopane <sup>g</sup>  | 440                                       | 191                                 | 191                          | Industries <sup>7-8</sup>                                |
| Phthalates                                     | 17α(H)-21β(H)-22R-bishomohopane <sup>g</sup>  | 440                                       | 191                                 | 191                          |                                                          |
|                                                | 17α(H)-21β(H)-22S-trishomohopane <sup>g</sup> | 454                                       | 191                                 | 191                          |                                                          |
|                                                | 17α(H)-21β(H)-22R-trishomohopane <sup>g</sup> | 454                                       | 191                                 | 191                          |                                                          |
|                                                | Di-ethyl phthalate*                           | 222                                       | 149, 177, 76, 65, 105, 222          | 149                          | Utilisés comme plastifiants                              |
|                                                | Di-isobutyl phthalate <sup>h</sup>            | 278                                       | 149                                 | 149                          | dans divers polymères ; émis                             |
|                                                | Di butyl phthalate*                           | 278                                       | 149                                 | 149                          | par évaporation <sup>26</sup> ou                         |
|                                                | Benzyl butyl phthalate*                       | 312                                       | 149, 91, 206, 123, 105, 65          | 149                          | lors de l'incinération <sup>27</sup>                     |
|                                                | Bis (2-ethyl hexyl) phthalate*                | 390                                       | 149, 167, 279                       | 149                          |                                                          |
|                                                | <b>D50-tetracosane</b>                        | <b>388</b>                                | <b>66, 82, 98</b>                   | <b>82</b>                    | <b>Standard interne</b>                                  |

<sup>2</sup>MM : Masse molaire

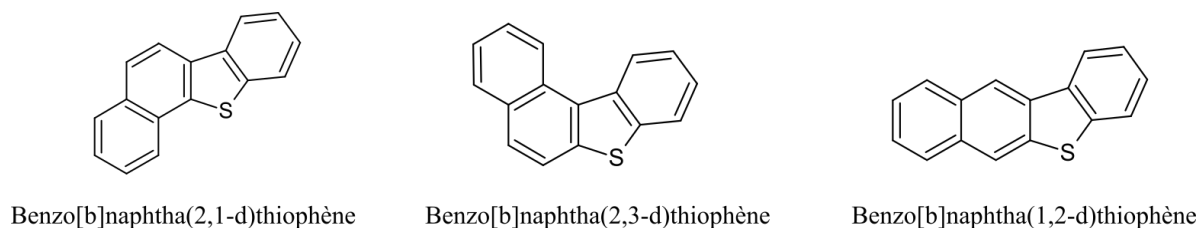
**Quantification :** Composés organiques quantifiés en utilisant les facteurs de réponse des surrogates suivant : **(\*)** Standard authentiques; **(a)** Pyrene; **(b)** benzo[b,k]fluoranthene; **(c)** benzo-a-pyrene; **(d)** indeno[1,2,3 - cd]pyrene; **(e)** Calculés selon la loi normale; **(f)** 17α(H)-21β(H)-norhopane; **(g)** 17α(H)-21β(H)-22S-homohopane; **(h)** Di butyl phthalate.

**Références :** <sup>1</sup>(Ravindra et al., 2008) ; <sup>2</sup>(Robinson et al., 2006) ; <sup>3</sup>(Yang et al., 2002) ; <sup>4</sup>(Yang et al., 1998) ; <sup>5</sup>(Khalili et al., 1995) ; <sup>6</sup>(Mu et al., 2014) ; <sup>7</sup>(Rogge et al., 1997a) ; <sup>8</sup>(Rogge et al., 1997b) ; <sup>9</sup>(Zhang et al., 2008) ; <sup>10</sup>(Li et al., 2009) ; <sup>11</sup>(Rogge et al., 1993a) ; <sup>12</sup>(El Haddad et al., 2009) ; <sup>13</sup>(Cooper et al., 1996) ; <sup>14</sup>(Stefanova et al., 2002) ; <sup>15</sup>(Rogge et al., 1993d) ; <sup>16</sup>(Liang et al., 2006) ; <sup>17</sup>(Rogge et al., 1993c) ; <sup>18</sup>(Rogge et al., 1993b) ; <sup>19</sup>(Agrawal et al., 2008) ; <sup>20</sup>(Schauer et al., 1999b) ; <sup>21</sup>(Schauer et al., 2002b) ; <sup>22</sup>(Rogge et al., 1998) ; <sup>23</sup>(Schauer et al., 2001) ; <sup>24</sup>(Schauer et al., 2002a) ; <sup>25</sup>(Schauer et al., 1999a) ; <sup>26</sup>(Staples et al., 1997) ; <sup>27</sup>(Simoneit B.R.T., 2005).

Pour les HAPs absents de la solution standard, le facteur de réponse du HAP structuellement le plus proche a été utilisé pour la détermination des concentrations comme détaillé dans le tableau II.3.

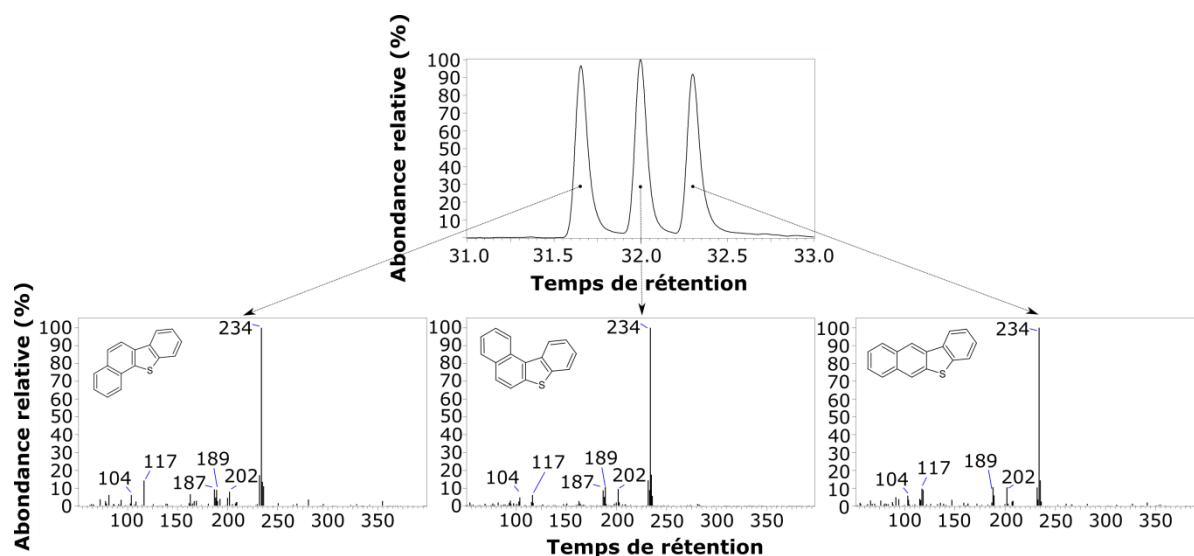
## ii. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés (SHAPs)

Les SHAPs n'étaient pas initialement inclus dans la liste des composés suivis dans les travaux d'I. El Haddad (2011). En raison de leurs potentielles sources industrielles, les trois SHAP les plus abondants (figure II-13) ont été inclus dans la liste des marqueurs.



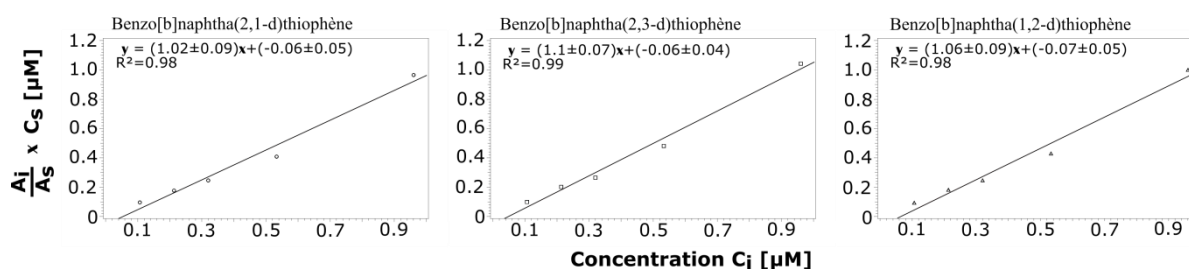
**Figure II.13 :** Formule développée du Benzo[b]naphtha(2,1-d)thiophène, Benzo[b]naphtha(2,3-d)thiophène et du Benzo[b]naphtha(1,2-d)thiophène.

Une solution standard composée du benzo[b]naphtha(2,1-d)thiophène, du benzo[b]naphtha(2,3-d)thiophène et du benzo[b]naphtha(1,2-d)thiophène a été injectée et analysée avec le protocole analytique des composés apolaires. Les structures chimiques de ces trois isomères sont présentées sur la figure II.13. L'expérience a montré que ces trois composés sont chromatographiquement résolus sans modification de la méthode analytique (figure II.14). Les trois composés ont des spectres de masses dominés par l'ion moléculaire  $m/z$  234 (figure II.14). D'autres ions, tel que l'ion  $m/z$  104, 117, 187, 189 et 202 sont observés. Toutefois, leurs intensités relatives sont faibles (<15%).



**Figure II.14:** Chromatogramme et spectres de masses du Benzo[b]naphtha(2,1-d)thiophène, du Benzo[b]naphtha(2,3-d)thiophène et du Benzo[b]naphtha(1,2-d)thiophène.

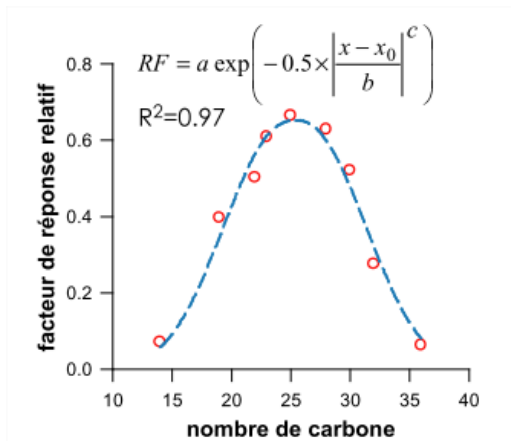
Les courbes d'étalonnages pour ces trois composés sont présentées sur la figure II.15. Cette gamme d'étalonnage a été choisie afin de couvrir la gamme de concentration généralement observée dans l'atmosphère. Une réponse linéaire en fonction de la concentration a été observée pour les trois composés avec des coefficients de régression  $R^2$  compris entre 0.98 et 0.99. Les coefficients directeurs des droites représentant les facteurs de réponse (RF) de ces trois composés sont compris entre 1.0 et 1.1.



**Figure II.15 :** Gamme étalon pour les trois SHAP analysés.  $A_i$  et  $C_i$  sont respectivement la réponse et la concentration du composé,  $A_s$  et  $C_s$ , respectivement la réponse et la concentration (5µM) du standard interne.

Au vu des résultats obtenus, ces trois espèces ont été incluses dans cette l'étude et ont été quantifiés selon la procédure analytique mise en place pour les autres composés. L'ion  $m/z$  234 a été suivi.

### iii. Les Alcanes



**Figure II.16 :** Distribution des facteurs de réponses en fonction du nombre de carbone pour les n-alcanes compris entre  $C_{18}$  et  $C_{36}$  (I. El Haddad, 2011)

De par leur structure linéaire, les n-alcanes sont fortement fragmentés en impact électronique. Les spectres de masses correspondent à une série de fragments  $[C_nH_{2n+1}]^+$ . Ainsi, les principaux ions observés ont un rapport masse sur charge de 57  $[C_4H_9]^+$ , 71  $[C_5H_{11}]^+$ , 85  $[C_6H_{13}]^+$  et 99  $[C_7H_{15}]^+$ . Au cours de cette étude, l'ion caractéristique de  $m/z$  85  $[C_6H_{13}]^+$  a été suivi en mode « SIM » pour obtenir les réponses des différentes espèces utilisés pour la quantification des n-alcanes (tableau II.3). La solution étalon utilisé était composée de 9 alcanes ayant un nombre de carbone compris entre  $C_{18}$  et  $C_{36}$  ( $C_{18}$ ,  $C_{19}$ ,  $C_{20}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{24}$ ,  $C_{26}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{30}$ ,  $C_{36}$ ) et des concentrations comprises entre 10 et 20  $\mu M$ . Une

précédente étude a montré que l'utilisation de composés modèle pour la détermination des facteurs de réponse des alcanes nécessitait un traitement particulier (I. El Haddad, 2011). En effet, en fonction du nombre de carbone présent dans la molécule, les facteurs de réponses des n-alcanes suivent une loi normale et présentent une distribution gaussienne (figure II.16). L'utilisation d'un facteur de réponse moyen induirait une erreur importante et les facteurs de réponse des n-alcanes absents de la solution étalon ont donc été estimés par interpolation selon l'équation présentée sur la figure II.16.

### iv. Les hopanes

Une solution étalon de 3 hopanes (17 $\alpha$ (H) 21 $\beta$ (H)-norhopane, 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-hopane, 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-22S-homohopane) à des concentrations de 1  $\mu M$  a été utilisée pour déterminer les facteurs de réponse des hopanes. Le fragment  $m/z$  191 a été suivi en mode « SIM » pour

obtenir la réponse du spectromètre de masse pour les hopanes. Pour les autres hopanes, le facteur de réponse de l'hopane structuellement le plus proche a été utilisé (tableau II.3).

**v. Les esters de phtalates**

Une solution de standard de 4 esters de phtalates (Di-ethyl phtalate, Di-butyl phtalate, Benzyl butyl phtalate et Bis (2-ethyl hexyl) phtalate) a été utilisée pour déterminer les facteurs de réponse. Les concentrations de ces composés sont comprises entre 10 et 20 $\mu$ M. L'ion caractéristique m/z 149 a été suivi en mode « SIM ». Le facteur de réponse du Di-butyl phtalate a été utilisé pour quantifier le Di-isobutyl phtalate (tableau II.3).

**1.2.4 Composés polaires**

Pour les composés polaires, une solution de standard constituée d'un sucre anhydride, trois stérols, cinq acides gras et cinq produits de la dégradation de la lignine a été utilisée afin de déterminer les facteurs de réponse. Le standard interne choisi est le D6-cholesterol.

**i. Les sucres anhydrides**

Pour les sucres anhydrides, le standard utilisé était le lévoglucosan. La concentration de sa solution étalon était de 25 $\mu$ M. La réponse du système pour le lévoglucosan a été obtenue à l'aide de l'ion m/z 204 (tableau II.4) selon le spectre de fragmentation observé dans des travaux antérieurs (El Haddad, 2009). Le galactosan et le mannosan ont été identifiés par leur temps relatif de rétention par rapport au lévoglucosan et à partir de leur spectre de masse. L'ion de rapport masse sur charge m/z 204 et m/z 217 ont respectivement été utilisé pour la quantification du mannosan et du galactosan. Le facteur de réponse obtenu pour le lévoglucosan a également été utilisé pour estimer celui du mannosan et du galactosan (tableau II.4).

**i. Les stérols**

Le facteur de réponse du cholesterol, stigmasterol et le  $\beta$ -sitosterol ont été obtenus à l'aide de la solution étalon à 25 $\mu$ M. Les réponses de l'analyseur ont été obtenues en utilisant respectivement les ions m/z 368, m/z 394 et m/z 396 (tableau II.4). Le quatrième stérol, le campesterol, a été identifié par son temps de rétention relatif par rapport au cholesterol. L'ion

m/z 382 a été utilisé pour sa quantification et les facteurs de réponse du cholestérol et du stigmasterol ont été utilisés pour estimer son facteur de réponse (tableau II.4).

**Tableau II.4 :** Composés polaires quantifiés par GC/MS après dérivation au BSTFA (El Haddad, 2011).

| Famille chimique                     | Sous famille        | Composés                          | MM <sup>□</sup><br>(g mol <sup>-1</sup> ) | MD <sup>#</sup><br>(g mol <sup>-1</sup> ) | Ions caractéristiques   | Fragment appelé pour la quantification | Sources                                                                                                                                                                                                  |
|--------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Produit de dégradation de la lignine | Dérivés guaiacyl    | Vaniline*                         | 152                                       | 224.2                                     | 194, 209, 224           | 209                                    | Combustion de bois (enrichis dans le bois dur) <sup>1-3, 5-7</sup>                                                                                                                                       |
|                                      |                     | Acetovanilone*                    | 166                                       | 238                                       | 193, 223, 208, 238      | 193                                    |                                                                                                                                                                                                          |
|                                      |                     | Acide vanilique*                  | 168                                       | 312.2                                     | 297, 267, 312, 282, 223 | 297                                    |                                                                                                                                                                                                          |
|                                      |                     | 3-guaiacylpropanol <sup>a</sup>   | 182                                       | 326                                       | 206, 326, 236, 221, 311 | 206                                    |                                                                                                                                                                                                          |
|                                      |                     | Coriferyl aldehyde*               | 178                                       | 250                                       | 220, 219, 250, 192, 235 | 220                                    |                                                                                                                                                                                                          |
|                                      | Dérivés syringyl    | Syringalaldehyde*                 | 182                                       | 254                                       | 224, 239, 254           | 224                                    | Combustion de bois (enrichis dans les gymnospermes) <sup>1-3, 5-7</sup>                                                                                                                                  |
|                                      |                     | Acetosyringone*                   | 196                                       | 268                                       | 238, 223, 253, 268      | 238                                    |                                                                                                                                                                                                          |
|                                      |                     | Syringyl acetone <sup>b</sup>     | 210                                       | 282                                       | 239, 282, 209, 267, 252 | 239                                    |                                                                                                                                                                                                          |
|                                      |                     | Propionyl Syringol <sup>b</sup>   | 210                                       | 282                                       | 252, 223, 267, 282      | 267                                    |                                                                                                                                                                                                          |
|                                      |                     | Acide syringique <sup>a</sup>     | 198                                       | 342                                       | 327, 297, 312, 342, 253 | 327                                    |                                                                                                                                                                                                          |
|                                      |                     | Acide homosyringique <sup>a</sup> | 212                                       | 356                                       | 326, 341, 311, 356, 267 | 326                                    |                                                                                                                                                                                                          |
|                                      |                     | 3-syringylpropanol <sup>a</sup>   | 212                                       | 356                                       | 356, 236, 266, 241, 326 | 356                                    |                                                                                                                                                                                                          |
|                                      |                     | Synapyl aldehyde <sup>c</sup>     | 208                                       | 280                                       | 222, 250, 280, 265, 249 | 250                                    |                                                                                                                                                                                                          |
| Saccharides                          | anhydride de sucres | Galactosan <sup>d</sup>           | 162                                       | 378                                       | 217, 204, 191, 333      | 217                                    | Combustion de bois <sup>1, 2, 4, 6-8</sup> et de feuilles <sup>8</sup>                                                                                                                                   |
|                                      |                     | Mannosan <sup>d</sup>             | 162                                       | 378                                       | 217, 204, 191, 333      | 204                                    |                                                                                                                                                                                                          |
|                                      |                     | Levogluconan*                     | 162                                       | 378                                       | 217, 204, 191, 333      | 204                                    |                                                                                                                                                                                                          |
| Acides gras                          |                     | Acide palmitique*                 | 256                                       | 328                                       | 117, 129, 227, 313      | 117                                    | Cuisson <sup>9</sup> ; combustion de bois <sup>1-3, 6-7</sup> et de feuilles <sup>8</sup> ; Emissions industrielles <sup>12-13</sup> ; véhiculaires <sup>14-15</sup> ; sources biogéniques <sup>17</sup> |
|                                      |                     | Acide palmitoleique*              | 254                                       | 326                                       | 117, 129, 311           | 117                                    |                                                                                                                                                                                                          |
|                                      |                     | acide stearique*                  | 284                                       | 356                                       | 117, 129, 341, 359, 257 | 117                                    |                                                                                                                                                                                                          |
|                                      |                     | Acide oleique*                    | 254                                       | 326                                       | 117, 129, 357           | 117                                    |                                                                                                                                                                                                          |
|                                      |                     | Acide linoleique*                 | 282                                       | 354                                       | 75, 67, 81, 262, 337    | 337                                    |                                                                                                                                                                                                          |
| Stérols                              |                     | Cholesterol*                      | 386                                       | 458                                       | 368, 329, 255, 129      | 368                                    | Cuisson <sup>11</sup> ; combustion de bois <sup>3, 7</sup> ; sources biogéniques <sup>16</sup>                                                                                                           |
|                                      |                     | Campesterol <sup>e</sup>          | 400                                       | 472                                       | 382, 130                | 382                                    |                                                                                                                                                                                                          |
|                                      |                     | Stigmasterol*                     | 412                                       | 484                                       | 394, 255, 129           | 394                                    |                                                                                                                                                                                                          |
|                                      |                     | β-Sitosterol*                     | 414                                       | 486                                       | 396, 255, 129           | 396                                    |                                                                                                                                                                                                          |
|                                      |                     | D6-cholesterol                    | 392                                       | 464                                       | 374, 359, 261, 333, 464 | 374                                    | Standard interne                                                                                                                                                                                         |

<sup>□</sup>MM : Masse molaire ; <sup>#</sup>MD : Masse molaire du dérivé

**Quantification :** Facteurs de réponses estimés à partir des facteurs de réponse des surrogates suivant : (\*) Standard authentiques; (a) Acide vanillique; (b) Syringaldehyde; (c) Coriferyl aldehyde; (d) Levogluconan; (e) Cholestérol et Stigmasterol.

**Références :** <sup>1</sup>(Fine et al., 2002); <sup>2</sup>(Fine et al., 2001); <sup>3</sup>(Rogge et al., 1998); <sup>4</sup>(Schmidl et al., 2008b); <sup>5</sup>(Simoneit et al., 1993); <sup>6</sup>(Schauer et al., 2001); <sup>7</sup>(Nolte et al., 2001); <sup>8</sup>(Schmidl et al., 2008a); <sup>9</sup>(Schauer et al., 2002a); <sup>10</sup>(Rogge et al., 1991); <sup>11</sup>(Nolte et al., 1999); <sup>12</sup>(Rogge et al., 1997a); <sup>13</sup>(Rogge et al., 1997b); <sup>14</sup>(Schauer et al., 1999b); <sup>15</sup>(Rogge et al., 1993a); <sup>16</sup>(Nolte et al., 2002); <sup>17</sup>(Rogge et al., 1993c)

## ii. Les acides gras

Les facteurs de réponse des acides gras ont tous été obtenus à l'aide de la solution étalon. Les concentrations des standards des acides gras étaient de 10 µM. Les réponses de l'analyseur pour tous les acides gras ont été obtenues à partir de l'ion caractéristique m/z 117, excepté pour l'acide linoléique qui a été quantifié avec l'ion m/z 337.

### iii. Produits de dégradation de la lignine

Parmi les produits de dégradation de la lignine, deux sous familles ont été analysées : les dérivés syringyl et guaiacyl. La vanilline, l'acide vanilique, le coniferaldéhyde, le syringalaldéhyde et l'acétosyringone étaient présents dans la solution étalon. Les concentrations de ces composés dans la solution de standard étaient de 10  $\mu\text{M}$ . Les pics caractéristiques avec des  $m/z$  compris entre 193 et 356 ont été utilisés (tableau II.4) pour la quantification. Les composés non présents dans la solution standard, ont été identifiés d'après leurs temps de rétention relatifs et leurs spectres de masses. Les facteurs de réponse des molécules modèles structurellement les plus proches ont été utilisés pour obtenir les facteurs de réponse des composés non présents dans la solution de standard (tableau II.4).

## 2. Analyses complémentaires

Des analyses complémentaires ont été menées par le Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (LGGE, Université Joseph Fourier-CNRS) et le Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement (CEREGE, Aix-Marseille Université-CNRS). Les analyses réalisées au LGGE ont permis la quantification de la fraction carbonée (OC et EC), des ions majeurs, des métaux et éléments traces dans les échantillons. Les analyses du radiocarbone ( $^{14}\text{C}$ ) ont été réalisées au CEREGE. Elles ont permis de déterminer la part de carbone d'origine fossile et non-fossile.

### 2.1 Analyse de la fraction carbonée (OC et EC)

Un poinçon de 1,5  $\text{cm}^2$  a été prélevé sur un poinçon circulaire de 10  $\text{cm}^2$  préalablement envoyé au LGGE. Il a été analysé à l'aide d'un analyseur thermo-optique Sunset Lab (Birch and Cary, 1996) en suivant le programme de température EUSAAR2 (Cavalli et al., 2010). Brièvement, l'échantillon est d'abord chauffé jusqu'à 650°C sous atmosphère inerte. L'OC est alors oxydé en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). Ce carbone est ensuite réduit en méthane ( $\text{CH}_4$ ) qui est quantifié avec un détecteur à ionisation de flamme (FID). L'échantillon est ensuite chauffé jusqu'à 850°C afin d'oxyder l'EC en  $\text{CO}_2$ . Le  $\text{CO}_2$  produit est alors aussi réduit en  $\text{CH}_4$  qui est analysé.

## 2.2 Analyse de la fraction ionique

Les analyses ont été réalisées par chromatographie ionique (Jaffrezo et al., 1998). Les anions et les cations ont été séparés sur des résines échangeuses d'ions. Pour cela, un système chromatographique Dionex DX500 équipé d'une colonne AS11 a été utilisé pour les anions et un système Dionex DX100 équipé d'une colonne CS12 a été utilisé pour les cations. Les anions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) et les cations ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) ont été quantifiés par conductimétrie.

## 2.3 Analyse des métaux et des éléments traces

L'analyse des métaux et des éléments traces a été effectuée par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) après une étape préalable de minéralisation. Huit millilitres d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ , 70%) et 4 mL de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 50%), sont ajoutés au filtre à température ambiante. La solution obtenue est alors évaporée à sec à 120°C sous hôte. La minéralisation à chaud se poursuit en ajoutant successivement 3 fois 1 mL d' $\text{HNO}_3$  (70%) avec évaporation à sec entre chaque ajout. L'ensemble de la minéralisation dure environ 6h30. Une reprise dans 25 mL d' $\text{HNO}_3$  à 5% est alors effectuée. Le filtre n'étant pas totalement dissous et pour bien récupérer tous les contaminants, cette reprise est effectuée en deux fois et le filtre est ajouté à la solution de reprise. De plus, le filtre étant en grande partie attaqué, une étape de filtration est nécessaire pour éviter de boucher le nébuliseur lors de l'analyse. La solution obtenue est analysée en ICP-MS.

## 2.4 Analyse du rapport isotopique du carbone

Les analyses du rapport isotopique du carbone ont été effectuées sur une partie des échantillons prélevés sur le site de Fos-sur-Mer. Le but de ces analyses était de consolider les résultats obtenus par la modélisation en déterminant la fraction de carbone fossile et non fossile des échantillons. Ainsi, 30 des 49 échantillons prélevés sur le site de Fos-sur-Mer ont été analysés (tableau A1). Ces échantillons ont été sélectionnés car ils ont été prélevés pendant des épisodes pollués en particules (masse et nombre) durant la période hivernal et estival.

Un poinçon de  $0,95\text{cm}^2$  est prélevé à partir d'un poinçon circulaire de  $10\text{cm}^2$  préalablement envoyé au CEREGE. Une partie du filtre est déposé sur une nacelle en argent de  $10 \times 10 \times 20 \text{ cm}$ , préalablement chauffée à 800°C afin d'éliminer toute matière organique,

pour permettre l'analyse par l'analyseur élémentaire. La matière organique est alors vaporisée par combustion dans un tube de combustion rempli de trioxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ) chauffé à  $1050^\circ\text{C}$ . Le gaz formé est ensuite réduit en  $\text{CO}_2$  dans un tube de réduction composé de cuivre et de laine d'argent maintenu à  $550^\circ\text{C}$ . Le  $\text{CO}_2$  formé est piégé dans un tamis moléculaire de zéolithe du GIS (Gas Interface System). Le  $\text{CO}_2$  est ensuite progressivement libéré et est réinjecté dans un réacteur où il est quantifié et est réduit catalyse avec de l'hydrogène (5% de  $\text{CO}_2$ ) afin d'obtenir le graphite exploitable par AixMICADAS. La mesure du nombre d'atomes de carbones de  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{14}\text{C}$  est alors obtenue selon la méthode décrite par Bard et al. (2015) et Synal et al. (2007). Le rapport isotopique obtenu permet enfin de déterminer la fraction carbonée d'origine non fossile. Chaque mesure est réalisée deux fois. Dans le cas d'une trop grande variation entre les deux mesures, une troisième mesure est réalisée.

---

## **Chapitre 3 : Résultats**

---



# Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des $\text{PM}_{2.5}$ émises par les principales activités industrielles de la zone d'étude

---



La première partie de cette étude a visé à établir les profils chimiques des PM<sub>2.5</sub> représentatifs des principales activités de la zone d'étude. Deux principales activités ont été étudiées : la sidérurgie et la pétrochimie. Cette caractérisation a porté à la fois sur les éléments traces, les ions majeurs, l'OC et L'EC et les marqueurs organiques.

## 1. Caractérisation chimique des PM<sub>2.5</sub> émis par l'activité sidérurgique.

*Résumé étendu de l'article A  
Soumis à Atmospheric Environment*

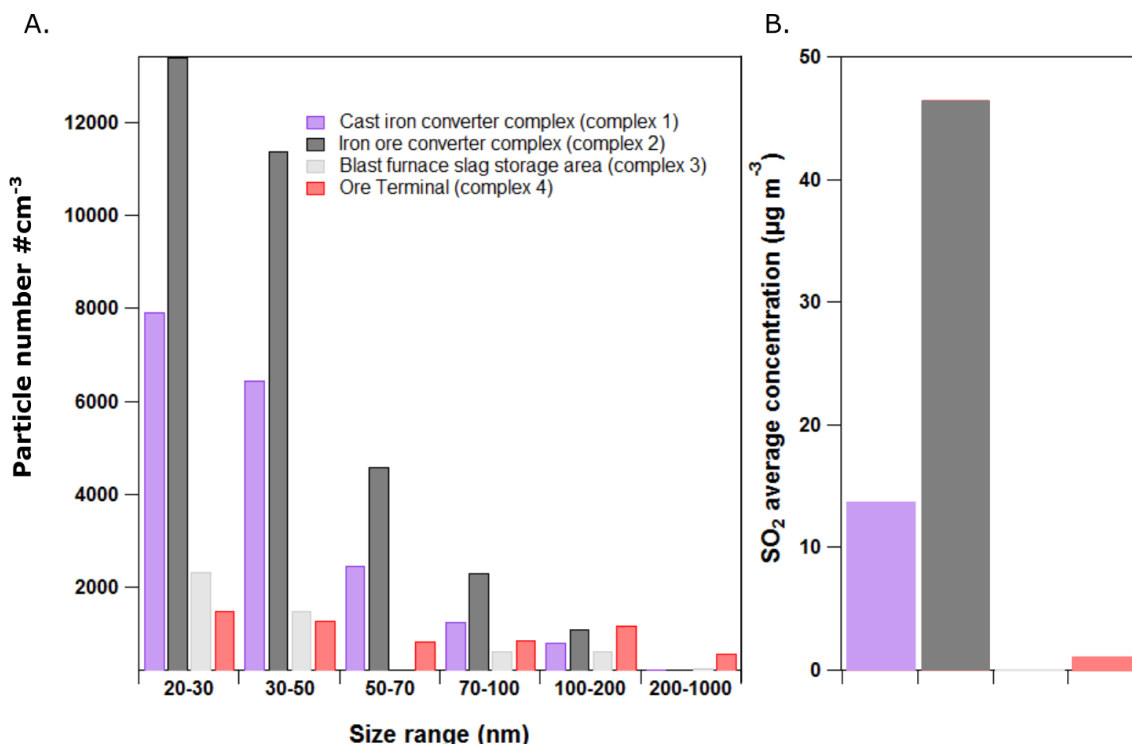
### 1.1 Rappel de la campagne

Comme décrit au chapitre 2, deux unités mobiles ont été déployées pour caractériser l'enrichissement des PM<sub>2.5</sub> sous le vent d'une activité donnée. Pour rappel, les prélèvements ont été effectués de mai 2013 à juin 2014. Du fait de la grande superficie de cette activité industrielle, 4 profils chimiques distincts ont pu être déterminés :

- les processus d'oxydation et l'installation de métallurgie de traitement en poche (**Procédés de transformation de la fonte**, Complexe 1)
- l'usine d'agglomération, la cokerie et les hauts fourneaux (**Procédés de transformation du minerai de fer**, complexe 2)
- les déchets des hauts fourneaux (**Aire de stockage des laitiers**, Complexe 3)
- Le terminal minéralier (**Terminal minéralier**, Complexe 4)

### 1.2 Enrichissement des concentrations en PM<sub>2.5</sub> et granulométrie de l'aérosol

En l'absence de mesure directe la concentration totale des PM<sub>2.5</sub> sur les deux sites de prélèvements, celle-ci a été reconstituée chimiquement en considérant l'enrichissement des principales fractions de l'aérosol (OM, EC, ions et éléments traces). Pour les complexes 1 et 2, l'enrichissement de la concentration en PM<sub>2.5</sub> est du même ordre de grandeur avec respectivement  $6.91 \pm 1.7 \mu\text{g.m}^{-3}$  et  $8.5 \pm 0.9 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Les sources de stockages (laitiers et terminal minéralier) présentent des enrichissements significativement plus importants (facteur 7) avec respectivement,  $48.3 \pm 13.2 \mu\text{g.m}^{-3}$  et  $50.7 \pm 8.8 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Ces enrichissements atteignent la valeur de  $50 \mu\text{g.m}^{-3}$  qui est la valeur limite européenne pour la concentration en PM<sub>10</sub> (moyenne journalière). Ce fort enrichissement est principalement dû au processus de remise en suspension dans ces deux zones de stockage.



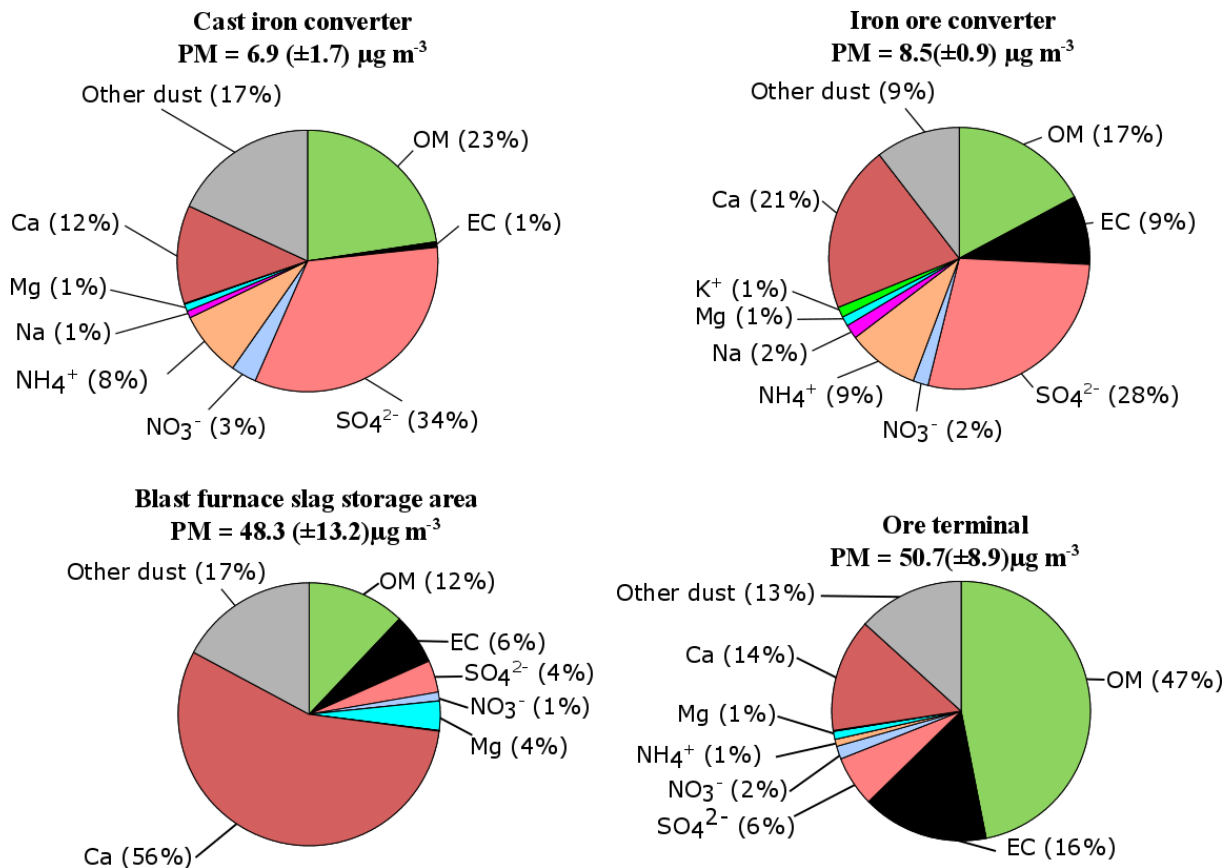
**Figure III.1 :** A) Nombre moyen de particule en fonction de la taille (UPF) et B) Concentration moyenne en SO<sub>2</sub> observées sur le site aval pour chaque complexe industriel durant le prélèvement des échantillons.

Si les enrichissements massiques en PM<sub>2.5</sub> sont faibles pour les complexes 1 et 2, les distributions granulométriques moyennes obtenues sur le site aval pendant les périodes de prélèvements (c.-à-d. quand le site est directement sous le vent du complexe industriel) laissent présager de l'émission de particules ultrafines dont l'impact sur la concentration massique des PM est faible. Pour ces deux complexes, l'aérosol est clairement dominé par des particules ultrafines avec un diamètre inférieur à 100nm (figure III.1A). Les particules ultrafines représentent en moyenne 94% et 96% du nombre de particules submicroniques (<1µm), respectivement pour les complexes 1 et 2. La présence de ces particules ultrafines met en évidence l'impact de particules fraîchement formées et très probablement dans les émissions de ces deux complexes. Il est intéressant de noter que le nombre de particules ultrafines est 2 fois plus important pour le complexe 2 que pour le complexe 1. Cette observation est probablement à mettre en relation avec les concentrations en SO<sub>2</sub> mesurées en aval pour ces deux complexes (figure III.1B). Ces résultats sont en accord avec les procédés de combustion utilisés dans le complexe 2 (usine d'agglomération, cokerie, hauts fourneaux). Pour les complexes 3 et 4, les résultats obtenus montrent que le nombre total de particules submicroniques est faible, suggérant l'émission de particules plus grossières (>1µm) non analysées par le UPF.

### 1.3 Composition chimique de l'aérosol émis par les différents complexes

L'analyse de la composition chimique de l'aérosol collecté a permis de mettre en évidence des profils chimiques différenciés et caractéristiques des sources étudiées.

Pour les complexes 1 et 2, l'aérosol est caractérisé par un fort enrichissement en  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $0.34 \pm 0.07 \text{ g.g}^{-1}$  et  $0.28 \pm 0.16 \text{ g.g}^{-1}$  pour les complexes 1 et 2 respectivement, Figure III.2). Comme pour le nombre de particules ultrafines, les enrichissements observés pour le sulfate sont homogènes avec les concentrations en  $\text{SO}_2$  observées en aval de ces deux complexes (figure III.1B).



**Figure III.2 :** Composition de l'aérosol pour les 4 activités de sidérurgies caractérisées :  
 Cast iron converter : Procédés de transformation de la fonte (Complexe 1); Iron ore converter :  
 Procédés de transformation du minerai de fer (Complexe 2) ; Blast furnace slag storage area :  
 Aire de stockage des laitiers (Complexe 3) et Ore terminal : Terminal minéralier (Complexe 4).

Pour les complexes 3 et 4, un faible enrichissement en sulfate est observé (respectivement de  $0.04 \pm 0.05 \text{ g.g}^{-1}$  and  $0.06 \pm 0.01 \text{ g.g}^{-1}$ ). Il est important de noter que le sulfate, pour les complexes 1 et 2, n'est que partiellement neutralisé par l'ammonium (enrichissement de  $0.09 \pm 0.06 \text{ g.g}^{-1}$ ), mettant en lumière la nature acide de l'aérosol émis. Toutefois, la présence en quantité importante de calcium soluble peut contribuer à la neutralisation du sulfate et réduire ainsi ce caractère acide. La fraction carbonée (OM et EC) représente la seconde fraction des PM<sub>2.5</sub> pour les complexes 1 et 2, avec des enrichissements respectifs de  $0.24 \text{ g.g}^{-1}$  et  $0.26 \text{ g.g}^{-1}$  (Figure III.2). Pour le complexe 1, la fraction carbonée est très majoritairement dominée par l'OM alors que pour le complexe 2, l'EC représente une fraction significative des PM<sub>2.5</sub> (enrichissement de  $0.09 \pm 0.06 \text{ g.g}^{-1}$ ). Le complexe 2 se caractérise par un enrichissement très important en HAPs ( $2.2 \text{ mg.g}^{-1}$ ) représentant 1.3% de la concentration de l'OM ce qui est de l'ordre de 10 fois supérieur aux ratios rencontrés en milieux urbains (El Haddad et al., 2011 ; Manoli et al., 2016). Les HAPs sont majoritairement composés du fluoranthène, chrysène, indeno[1,2,3-cd]pyrène, benzo-ghi-pérylène, benzo-e-pyrène et benzo-a-pyrène. Un autre point remarquable est le fort enrichissement en SHAPs observé dans les émissions du complexe 2. Les enrichissements de ces composés sont en accord avec les sources de combustions opérant dans le complexe 2 et sont cohérent avec l'utilisation de combustible avec de hautes teneurs en soufre, principalement le coke. Les HAPs et SHAPs ne sont pas ou peu détectés pour les autres complexes ce qui montre la pertinence de ces composés comme marqueurs des activités du complexe 2. Si de faibles enrichissements ont été obtenus pour la fraction carbonée pour le complexe 3 ( $0.1 \pm 0.01 \text{ g.g}^{-1}$  pour l'OM et  $0.06 \pm 0.008 \text{ g.g}^{-1}$  pour l'EC), de forts enrichissements ont été observés pour le complexe 4, respectivement de  $0.47 \pm 0.08 \text{ g.g}^{-1}$  pour l'OM et  $0.16 \pm 0.03 \text{ g.g}^{-1}$  pour l'EC. En termes de la composition de la fraction organique, un enrichissement est également observé pour les HAPs, SHAPs et n-alcanes. Toutefois, cet enrichissement est faible comparé au complexe 2 ( $< 0.15 \text{ mg.g}^{-1}$ ). L'enrichissement de ces composés est principalement dû, comme pour l'OM et l'EC, aux processus de remise en suspension des matériaux stockés comme le coke de pétrole et le charbon.

Le Ca est également fortement émis par les différents complexes et représente même la fraction majoritaire pour le complexe 3 ( $0.6 \pm 0.05 \text{ g.g}^{-1}$  figure III.2). La proportion de calcium soluble ( $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$ ) est toutefois différente pour les complexes 1/2 et les complexes 3/4 mettant très probablement en évidence au moins deux sources distinctes de Ca. Le fort enrichissement en Ca pour le complexe 1, 2 et 3 est probablement lié à la chaux utilisée pour

désulfurer les émissions. Pour le complexe 4, le stockage de chaux et d'autres minéraux riches en calcium explique très probablement l'enrichissement en Ca.

Les éléments traces représentent également une fraction significative de l'aérosol émis par ces sources avec un enrichissement respectif de 174 mg.g<sup>-1</sup>, 94 mg.g<sup>-1</sup>, 172 mg.g<sup>-1</sup> et 133 mg.g<sup>-1</sup> pour les complexes 1,2,3 et 4. Comme pour la matière organique, l'empreinte chimique des éléments traces est caractéristique des sources caractérisées. Pour le complexe 1, les éléments traces (hors calcium) sont dominés par le fer qui présente un enrichissement de 146.0±26.2 mg.g<sup>-1</sup>. Le Fe représente près de 84% de la concentration totale en éléments traces pour les émissions du complexe 1. Pour ce complexe, un fort enrichissement est également observé pour l'Al (5.9±5.2 mg.g<sup>-1</sup>), le Zn (7.2±2.2 mg.g<sup>-1</sup>), le Mn (4.2±0.9 mg.g<sup>-1</sup>), le Ti (0.9±0.1 mg.g<sup>-1</sup>), le Ce (3.6 ±3.1 mg.g<sup>-1</sup>) et le La (3.3±2.9 mg.g<sup>-1</sup>). Le fort enrichissement en Fe est attendu car le principal matériau traité dans le complexe 1 est la fonte, composée à 96% de Fer. L'enrichissement, en plus faible proportion, pour l'Al, le Zn, le Mn, et le Ti est à mettre en relation avec les impuretés présentes dans le minerai de fer (oxyde d'aluminium, oxyde de zinc, oxyde de titane, etc.). Le Ce peut également être fréquemment utilisé comme réducteur dans les procédés métallurgiques afin d'éliminer les sulfates et autres oxydes alors que le La peut être utilisé afin d'améliorer la résistance de l'acier. Pour le complexe 2, comme pour le complexe 1, le principal élément trace émis (hors calcium) est le Fe (70.1±49.5 mg.g<sup>-1</sup>). Un enrichissement plus faible mais significatif est aussi observé pour l'Al (12.3±8.7 mg.g<sup>-1</sup>), le Zn (2.8±1.2 mg.g<sup>-1</sup>), le Mn (2.8±0.7 mg.g<sup>-1</sup>), le Ti (0.7±0.5 mg.g<sup>-1</sup>). Ces résultats sont en accord avec les émissions de combustion de coke et la composition des minerais de fer utilisés. Le complexe 3 est également caractérisé par un enrichissement en Fe (124.4±18.9 mg.g<sup>-1</sup>), Al (29.1±8.7 mg.g<sup>-1</sup>), Mn (10.6±2.5 mg.g<sup>-1</sup>) et Zn (1.4±0.6 mg.g<sup>-1</sup>) ce qui est en accord avec les matériaux entreposés (laitiers, coproduit des hauts fourneaux). Pour le terminal minéralier (complexe 4), une forte proportion en Al est observée (125.7±28.4 mg.g<sup>-1</sup>). L'enrichissement de l'aluminium est 4 fois plus élevé pour ce complexe que pour les trois autres. L'Al représente 94% du total des éléments traces (hors calcium). Le Fe est le second élément trace (hors calcium) avec un enrichissement de 2.2±0.2 mg.g<sup>-1</sup>, ce qui est 31 fois plus faible que les autres complexes, suivi par le Mn (1.4±0.2 mg.g<sup>-1</sup>) et le Ti (1.5±0.1 mg.g<sup>-1</sup>). La forte proportion d'Al est liée à la bauxite (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 60% de la composition totale de la bauxite) stockée sur ce complexe. Les autres éléments traces sont en adéquation avec la composition du coke de pétrole et du charbon également stockés en moindre quantité dans cette zone.



## Article A

# Comprehensive chemical characterization of industrial PM<sub>2.5</sub>: steel industry activities

Alexandre Sylvestre<sup>a,d</sup>, Aurélie Mizzi<sup>a</sup>, Sébastien Mathiot<sup>b</sup>, Fanny Masson<sup>c</sup>, Jean L. Jaffrezo<sup>c</sup>, Julien Dron<sup>d</sup>, Boualem Mesbah<sup>b</sup>, Henri Wortham<sup>a</sup> and Nicolas Marchand<sup>a</sup>.

<sup>a</sup> Aix Marseille Université, CNRS, LCE UMR 7376, 13331 Marseille, France.

<sup>b</sup> AirPACA, Air Quality Observatory in Provence Alpes Côte d'Azur, Marseille, France

<sup>c</sup> Univ. Grenoble Alpes, CNRS, LGGE, UMR 5183, F-38000 Grenoble, France

<sup>d</sup> Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions, 13270 Fos-sur-Mer, France

**Corresponding author:** alexandre.sylvestre@etu.univ-amu.fr

## ABSTRACT

Industrial sources are among the least documented in terms of chemical nature of the emitted PM (Particulate Matter), which limits our understanding of their effective impact on ambient PM concentrations. We report 4 chemical emission profiles of PM<sub>2.5</sub>, obtained with an enrichment based approach, for multiple activities located in a vast metallurgical iron complex. We isolated the emissions related to the conversion processes of the cast iron (complex 1), the conversion processes of the iron ore (complex 2) and 2 storage areas (blast furnace slag area (complex 3) and an ore terminal (complex 4)). PM<sub>2.5</sub> major fractions (OC/EC, major ions), organic markers and metals/trace elements are reported. Iron is the trace element which shows the higher enrichment for the complex 1 (146 mg g<sup>-1</sup>), the complex 2 (70 mg g<sup>-1</sup>) and the complex 3 (124 mg g<sup>-1</sup>) followed by Al, Mn and Zn. A strong enrichment of Polycyclic Aromatics Hydrocarbons (1.3% of OM), was observed for the iron ore transformation complex (complex 2) which merges the activities of coke and iron sinter production and the blast furnace process. In addition to unsubstituted PAHs, sulfur containing PAHs are also significantly emitted (between 0.01 and 0.07 mg g<sup>-1</sup>) by the complex 2 and could become very useful organic markers of steel industry activities. For the complexes 1 and 2 (cast iron and iron ore converters), a strong enrichment of sulfate ranging from 0.28 to 0.34 g g<sup>-1</sup>, only partially neutralized by ammonium, is observed indicating that sulfates, if not directly emitted by the industrial activity, are formed very quickly in the plumes. High Al enrichment was observed for the complex 4 than for the other sources (126 mg g<sup>-1</sup> of PM<sub>2.5</sub>). Significant enrichments for Fe, Mn, Ti and Zn were also observed for this source. Calcium enrichments ranging from 0.12 to 0.56 g g<sup>-1</sup> were observed for all complexes. Since calcium is also widely used as a proxy of the dust contributions in source apportionments studies, our results suggest that this assumption should be reexamined in environments impacted by industrial emissions.

**Keywords:** Chemical profiles, Industrial emissions, Steel activities, Organics markers, Trace elements

## 1. INTRODUCTION

Improvement of air quality is an important concern in many environments. In order to limit the impact of air quality on human health, public authorities need reliable and accurate information on the sources contribution in order to adopt efficient mitigation policies. In the last 2 decades the development of source apportionment approaches (Canonaco et al., 2013; Paatero and Tapper, 1994; Schauer et al., 1996) has considerably improved our knowledge of the relative impact of the various primary PM sources. One constant of the main sources apportionment approaches developed (Chemical Mass Balance, Positive Matrix Factorization or Multilinear Engine) is the *a priori* knowledge, at different extent of accuracy, of the chemical profiles of each emissions sources. However, comparisons between these approaches showed significant differences especially for industrial sources. For example, a comparative study between CMB and PMF approaches (Okamoto et al., 2012) showed that even if the sources contributions are well correlated, PMF produced almost 2.5 time higher mass contribution for a steel mill source than CMB. This difference is explained by differences in the steel mill profile, especially for trace elements as Ti and Fe. Similar results were obtained during another inter-comparison study (Viana et al., 2008) between PMF, CMB and PCA receptor models. These differences were also explained by the difference in the attribution of the major compounds by the different models.

Numerous studies have been carried out to characterize the chemical source profiles of vehicular emissions (El Haddad et al., 2009; Liu et al., 2010; Lough et al., 2007; Rogge et al., 1993a, 1993b; Schauer et al., 2002b), biomass burning (Robinson et al., 2006a; Rogge et al., 1998; Schauer et al., 2001; Simoneit et al., 1999; Nolte et al., 2001) and food cooking (Nolte et al., 1999; Robinson et al., 2006b; Rogge et al., 1991; Schauer et al., 1999a, 2002a). Among the main primary aerosol anthropogenic sources, industrial emissions are the least documented in the literature. It is mainly due to the difficulty to get representative source profiles and to the wide range of processes and sources involved. For example, in metallurgy, two processes exist to produce molten steel: the basic oxygen furnace and the electric arc furnace. Previous studies (Larsen et al., 2008; Yarkin and Bayram, 2008) showed that, if both processes emit same trace elements such as calcium (Ca), iron (Fe) and zinc (Zn), their proportions are significantly different according to the processes. The basic oxygen furnace emits more calcium while the electric arc furnace process emits more iron and zinc. The Ca/Fe ratio is indeed 73 times higher for basic oxygen furnace. Emission of lead (Pb) is also

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude

observed in high proportion for the electric arc furnace (0.08g.g; Yakin and Bayram, 2008) while it's less emitted by the basic oxygen furnace (0.001g.g; Larsen et al., 2008). However, insights in aerosol chemical composition of industrial activities have been provided using field measurements conducted both in the vicinity of an industrial complex and at the stack (Baraniecka et al., 2010; Dall'Osto et al., 2008; Okamoto et al., 2012; Rogge et al., 1997a, 1997b; Sánchez de la Campa et al., 2010; Weitkamp et al., 2005; Yang et al., 1998, 2002; Yoo et al., 2002). Some studies highlighted the importance of trace elements and metals such as Al, Fe, Ca, Ni, V, Zn, Pb or Mg (Dall'Osto et al., 2008; Weitkamp et al., 2005; Yoo et al., 2002) while other revealed the high emission rates of organic compounds, particularly those of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) (Baraniecka et al., 2010; Yang et al., 1998, 2002). The characterization of both inorganic and organic aerosol fractions is thus required in order to build comprehensive and representative industrial source profiles.

Industrial emissions profiles have mostly been established through measurements in the stacks (Buonanno et al., 2011; Chen et al., 2013; Tsai et al., 2007; Yang et al., 1998, 2002). While this approach provides detailed information on the composition of the emission associated to one specific industrial process, it suffers from 2 biases which limit the use of the chemical profile obtained in this way. Due to the high concentrations and temperatures prevailing in industrial stacks, emissions do not reach a thermodynamic equilibrium, between gases and particles, representative of the ambient atmosphere which mostly results in an overestimation of OC and semi volatile organic compounds emissions factors. Also the global impact of an industrial complex cannot be assessed only considering the emissions of the main stack exhausts. Diffuse and fugitive emissions should also be captured considering the enrichment of atmospheric pollutants downwind from an industrial complex, using an upwind reference. Such approach has been successfully adopted in several studies as in Weitkamp et al. (2005), Alleman et al. (2010), Dall'Ostro et al. (2008) and Lim et al. (2010). Such enrichment based approaches are more difficult to implement and the choice of both up and downwind sites must be addressed with cautions. While the upwind measurements site must be representative of the regional background air pollution, the downwind site must be located close to the studied sources in order to avoid interferences from other sources but far enough to capture the diversity of the industrial related emissions (direct, diffuse and fugitive).

Here we present chemical profiles of emissions obtained with the enrichment based approach for several activities located in a vast metallurgical complex. A particular emphasis has been put in the chemical characterization of aerosol which combines, in addition to the

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émissent par les principales activités industrielles de la zone d'étude

major fractions, a large array of trace elements, metals and organic markers. The aims is to implement, with profiles obtained in this study, the European data base SPECIEUROPE.

## 2. MATERIALS AND METHODS

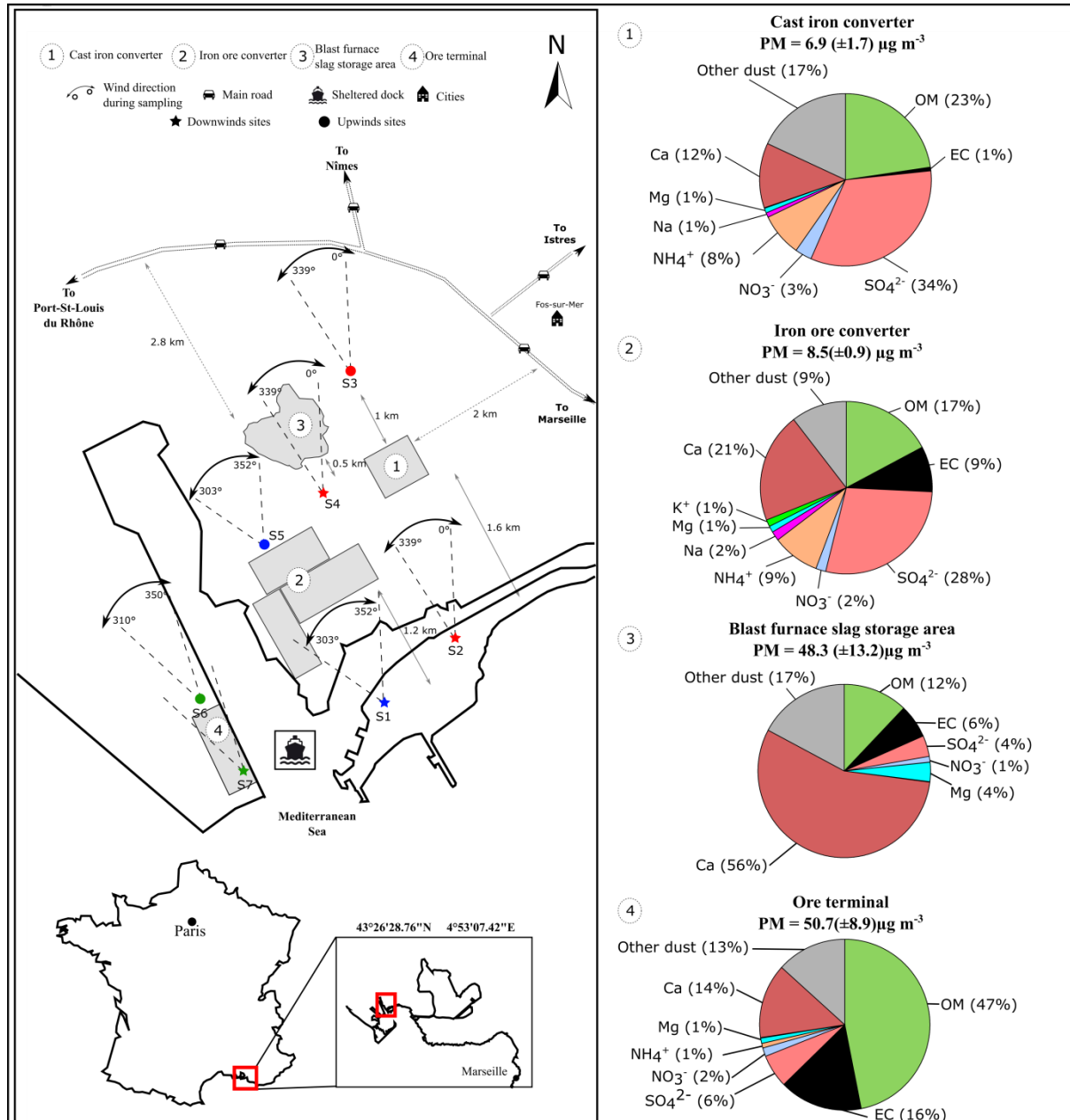
### 2.1. Metallurgic complex

The metallurgic complex, located in the South of France (43°25'57.1"N 4°53'04.8"E), is presented in figure 1. It has a surface of 11km<sup>2</sup> and its production capacity is up to 4 million tons per year of steel. Four subareas of this vast complex were individually studied (figure 1). More information regarding the operation procedures are available in the supporting information. Due to its important surface and to the distances between the different production units, the metallurgic complex was divided in 4 subunits (table 1) : the first one encompasses all the in-ladle metallurgic treatment installation and the oxygen converters (complex 1, **Cast iron converter complex**), the second one regroups the discharging quay, the coke plant, the sinter plant and the blast furnaces (complex 2, **iron ore converter complex**), the third one is the blast furnace slag storage area (complex 3, **blast furnace slag storage area**) and the last one is an ore terminal (complex 4, **Ore Terminal**). This ore terminal has a superficies of 0.8km<sup>2</sup>. Many raw materials are stored in this area. However, the main ores stored are lime, petroleum coal, coke and bauxite.

**Table 1:** Codes, source and processes involved type of emissions and main materials used for each complex.

| Code                            | Sources and processes involved              | Type of emissions   | Main materials used                    |
|---------------------------------|---------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------|
| Cast iron converter complex     | In-ladle metallurgic treatment installation | Direct and fugitive | Cast iron                              |
|                                 | Oxygen converters                           | Direct and fugitive | Cast iron                              |
|                                 | Discharging quay                            | fugitive            | Iron ore, limestone                    |
| Iron ore converter complex      | Coke plant                                  | Direct and fugitive | Coal                                   |
|                                 | Sinter plant                                | Direct and fugitive | Iron ore                               |
|                                 | Blast furnaces                              | Direct and fugitive | Iron ore, coke                         |
| Blast furnace slag storage area | blast furnace slag storage area             | fugitive            | wastes from blast furnace              |
| Ore terminal                    | Ore terminal                                | fugitive            | lime, petroleum coal, coke and bauxite |

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude



**Figure 1:** Location of each source and sampling site. S2, S1, S4 and S7 are the downwind sampling sites for the complex 1, 2, 3 and the ore terminal, respectively. S3, S5 and S6 are the upwind sampling sites for the complex 1/3, 2 and the ore terminal, respectively (upwind and corresponding downwind site have the same color). Source influence downwind particle concentration and composition between 303° and 0° for the complex 1 and 3, between 303° and 352° for the complex 2 and 310° and 350° for the ore terminal. Pie charts represent the main aerosol components emitted by each source 1) Cast iron converter complex (complex 1), 2) Iron ore converter complex (complex 2), 3) Blast furnace slag storage area (complex 3) and 4) ore terminal (complex 4).

## 2.2. Sampling strategy

Two instrumented mobile units were deployed for the study of each complex. A first mobile unit was installed upwind of the complex to collect the background aerosol and the second mobile units was installed downwind of the complex to sample the background aerosol enriched by the complex emissions (figure 1). Upwind and downwind sampling sites locations were selected according to the main wind directions observed during the same season of the past years according to the climatology established for 30 years. Downwind sampling sites were chosen to avoid or minimize any potential influence of others sources. Also, distances between sampling sites and sources were always less than 2km (figure 1). Further information regarding each sampling site is reported in supporting information (table A.1). The experimental setup was deployed during a total of 9 consecutive months in the area (from May 2013 to January 2014), in order to collect enough representative samples.

Each mobile unit was equipped with a PM<sub>2.5</sub> high volume sampler (DA-80 DIGITEL, 30m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>). Each high volume sampler was triggered by a wind vane so that the effective sampling occurred under very specific and controlled wind conditions (figure 1 and table A.1). The authorized wind directions angles may vary from one complex to another according to the specificity of the source and the relative positions of the mobile units, but was always within a sector of less than 50°. These sectors were identical for both up and downwind sites; further the wind speed threshold was set to 2 m s<sup>-1</sup> in order to eliminate calm periods with non-specific directions. Samples were automatically changed after 4h of effective sampling (ie. 120 m<sup>3</sup>). Quartz fiber filters were use (150 mm Pallflex® Tissuquartz™), previously conditioned at 500°C during 5h. After collection, samples were stored in an aluminum foil sealed in polyethylene bags and stored at -18°C until analysis. Field blank samples were prepared with the same procedure.

The mobile units located downwind were further equipped with a Fast Mobility Particle Sizer Spectrometer (FMPS, TSI) which allows the aerosol size distribution study of 6 size ranges (20-30nm, 30-50nm, 50-70nm, 70-100nm, 100-200nm and 200-1000nm), together with SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> analyzers (Environment SA).

A total of 28 couples of samples were finally collected for this study distributed with 7, 8, 4, 9 couples for the complexes 1, 2, 3 and 4, respectively. Samples selection was achieved according to the following criteria 1/ the synchronization of the samples collection at

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émissent par les principales activités industrielles de la zone d'étude

both sites 2/ the time period necessary to sample the required 120 m<sup>3</sup> within 6 hours (it should be noted that for  $t > 6h$  the sampling periods become not synchronized anymore between each site) 3/Particles or SO<sub>2</sub> or NO<sub>x</sub> events are observed at the downwind site. If these main conditions were respected (as illustrated in figure A.1), the couples of sample's were selected and analyzed.

### 2.3. Sample analysis

OC and EC were measured using the Thermo-Optical Transmission (TOT) method with a Sunset Lab analyzer (Aymoz et al., 2007) following the EUSAAR2 temperature program (Cavalli et al., 2010) . Ion chromatography (IC) was used to analyze the major ions (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup>) following the method described in a previous work (Jaffrezo et al., 1998). Trace elements (Ca, Mg, K, Al, As, Ba, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, La, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn, Zr) were analyzed by ICP-MS as described in Waked et al. (2014). The complete methodology for EC, OC, major ions and trace elements is described in a previous work (Waked et al., 2014). Organic compounds were quantified by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS), following the method detailed in El Haddad et al. (2009 and 2013). This method allows the quantification of PAHs, sulfur PAHs (SPAHS), hopanes and steranes, n-alkanes C18-C36 as well as fatty acids, anhydride sugar, sterols, syringyl and guaiacyl derivatives. The same analyses were performed on blank filters, with about 4 blanks analyzed for the complexes 1,2 and 3 and 2 blanks for the complex 4.

### 2.4. Determination of emission profiles

PM<sub>2.5</sub> chemical profiles were obtained as the combination of compound enrichments. Compound enrichments were obtained using the following equation for a given source:

$$a_i = \frac{C_{i,d} - C_{i,u}}{PM_{2.5}} \quad (1)$$

Where,  $a_i$  (g g<sup>-1</sup> or mg g<sup>-1</sup>) is the enrichment of compound  $i$  determined for one couple of samples,  $C_{i,d}$  and  $C_{i,u}$  are the concentrations of the compound  $i$  downwind ( $d$ ) and upwind ( $u$ ) the industrial complex and  $PM_{2.5}$  is the total PM<sub>2.5</sub> mass concentration enrichment. PM<sub>2.5</sub> mass concentration for one couple of samples is reconstituted considering the aerosol major fractions (OM, EC, Sulfate, Nitrate, Ammonium and trace elements). An OM-to-OC

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émissent par les principales activités industrielles de la zone d'étude

conversion ratio of 1.2 was used here (Aiken et al., 2008). Only compounds presenting a significant enrichment ( $\frac{C_{i,d}-C_{i,u}}{C_{i,u}} > 0.4$  ; i.e. relative difference at least equal to 2 times the maximum analytical error -20%-) were considered. Otherwise, the concentration obtained for both downwind and the upwind site was considered as not significantly different considering the analytical errors. In this case, the compound is considered as not emitted by the source and is noted <LQ in tables 2,3 and 4. Enrichments introduced were determined as the average of enrichments obtained from the different couples selected for each sources. Errors reported in tables 2, 3 and 4 correspond to the standard deviations associated to the average of enrichments.

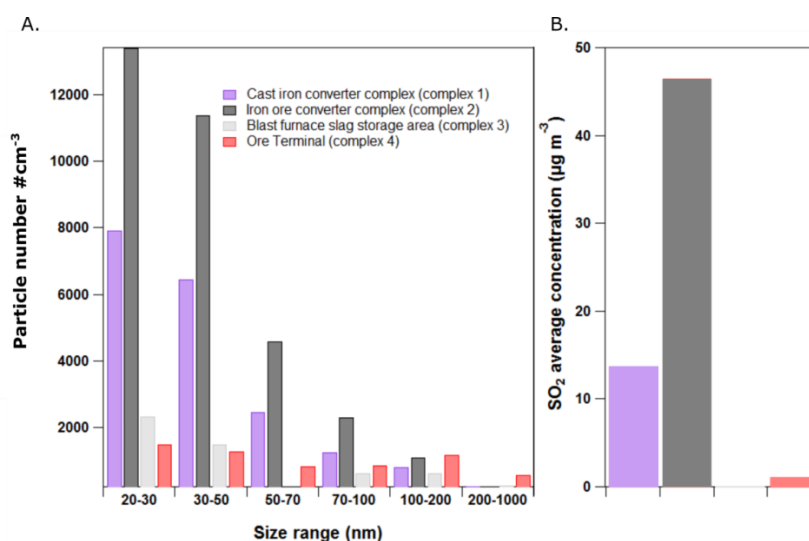
### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Particle mass concentration

Total PM<sub>2.5</sub> enrichments are significantly different from one group of sources to another. The cast iron converter complex (complex 1) shows a PM<sub>2.5</sub> enrichment of  $6.91 \pm 1.67 \mu\text{g m}^{-3}$  and this enrichment is rather similar with the one observed for the iron ore converter (complex 2) which is  $8.50 \pm 0.90 \mu\text{g m}^{-3}$  (table 2). For the two others sources, mainly composed of storage areas (slag or ore), PM<sub>2.5</sub> enrichments are much higher, reaching  $50 \mu\text{g m}^{-3}$  which corresponds to the European daily PM<sub>10</sub> limit (European directive 2008/50/CE), with  $48.35 \pm 13.22$  for the slag storage area (complex 3) and  $50.7 \pm 8.85 \mu\text{g m}^{-3}$  for the ore terminal (complex 4). Such high enrichments are mostly due to the resuspension of coarse particles from the stored materials as demonstrated by the particle size distributions of the submicron aerosol collected at the downstream sites (figure 2.A). While the total submicron particles number observed downstream the 2 storage areas is low ( $< 6200 \text{ cm}^{-3}$ ), we observe a strong influence of fine particles ( $D_p < 1 \mu\text{m}$ ) for complex 1 and 2 with average concentrations of 19 200 and 32 000  $\text{cm}^{-3}$ , respectively. Both distributions are clearly dominated by the ultrafine mode ( $< 100 \text{ nm}$ ), which represents 94% of the total submicron particle number concentrations for the complex 1 and 96% for the complex 2, underlying the influence of freshly formed particles in the emissions of these two complexes. We note that the number of ultrafine particles is two times higher for the complex 2 than for the complex 1 (figure 2.A) and this difference is consistent with one observed for SO<sub>2</sub> concentrations (figure 2.B). Such sharp ultrafine particles events have already been observed in Marseille, the major city

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émissent par les principales activités industrielles de la zone d'étude

located 40 km away, when the city is directly impacted by industrial emissions (El Haddad et al., 2011, 2013).



**Figure 2:** A. average particle number concentration per size range (UFP) and B. average SO<sub>2</sub> concentrations observed at the downstream site of each industrial complex during the filter sampling periods.

Aerosol composition is also significantly different from one group of sources to another (table 2). Emissions from complex 1 and 2 are characterized by high proportion of sulfates, representing  $0.34 \pm 0.07 \text{ g g}^{-1}$  and  $0.28 \pm 0.16 \text{ g g}^{-1}$  of PM<sub>2.5</sub>, respectively. Again these results are in line with the SO<sub>2</sub> concentrations measured downstream of the sources which are much higher for complex 1 and 2 ( $14$  and  $47 \text{ μg m}^{-3}$ , respectively) than for complex 3 and 4 ( $< 1 \text{ μg m}^{-3}$ ) (figure 2.B). Note that sulfates are in both cases only partially neutralized by ammonium, which represents only  $0.09 \pm 0.06 \text{ g g}^{-1}$  of the PM<sub>2.5</sub>. For these two complexes we observe an important deficit of cations in the PM<sub>2.5</sub> ionic balance (respectively of  $-19 \text{ neq.m}^{-3}$  and  $-13 \text{ neq.m}^{-3}$ ). The second most abundant fraction emitted by these two complexes is the carbonaceous fraction (OM and EC) which represents  $0.24 \text{ g g}^{-1}$  and  $0.26 \text{ g g}^{-1}$  of the PM<sub>2.5</sub>. However while the carbonaceous fraction is almost exclusively dominated by OM in the emissions of the cast iron converter complex (complex 1), a significant fraction of EC ( $0.09 \pm 0.06$ ) is observed for the iron ore converter (complex 2).

Very different aerosol compositions are observed when comparing the slag storage area (complex 3) and the ore terminal (complex 4) emissions (table 2). Sulfates represent for these 2 complexes only a minor fraction with  $0.04 \pm 0.005 \text{ g g}^{-1}$  and  $0.06 \pm 0.001 \text{ g g}^{-1}$ , respectively. More surprisingly, we observed a strong contribution of OM and EC in the PM<sub>2.5</sub> enrichment

Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude

for the ore terminal (complex 4), which represent  $0.47 \pm 0.08 \text{ g g}^{-1}$  and  $0.16 \pm 0.03 \text{ g g}^{-1}$  respectively. Such contributions are probably related to the influence of the petroleum coke and coal stored in this area, as further suggested by the PAHs and SPAHs enrichments observed (see section 3.3). These carbonaceous materials represent only a minor fraction of complex 3 emissions ( $0.12 \pm 0.01 \text{ g g}^{-1}$  for OM and  $0.06 \pm 0.01 \text{ g g}^{-1}$  for EC), clearly dominated by calcium representing 56% of the total PM<sub>2.5</sub> enrichments, sustaining the influence of resuspension processes in the slag storage area. Overall, Calcium is a significant contributor of the PM<sub>2.5</sub> enrichments observed for all the sources. It represents  $0.12 \pm 0.02 \text{ g g}^{-1}$ ,  $0.21 \pm 0.01 \text{ g g}^{-1}$ ,  $0.56 \pm 0.05 \text{ g g}^{-1}$  and  $0.14 \pm 0.01 \text{ g g}^{-1}$  for complex 1, 2, 3 and 4, respectively. A global contamination of the metallurgic complex by resuspension processes from the slag storage area may partly explain this result, but significant differences are observed between complexes regarding the solubility of the calcium. While the soluble form represents more than 53% of the total Calcium for complex 1 and 2, it drops to less than 52% for complex 3 and 4, suggesting at least two distinct sources for this element.

**Table 2:** Mass balance of PM<sub>2.5</sub> (average ( $\pm$ standard deviation))

|                                                                             | <b>Complex 1</b><br>Cast iron converter<br>complex | <b>Complex 2</b><br>Ore iron converter<br>complex | <b>Complex 3</b><br>Blast furnace slag<br>storage area | <b>Complex 4</b><br>Ore terminal      |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| <b>Reconstituted particle matter mass [<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>]</b> |                                                    |                                                   |                                                        |                                       |
| PM <sub>2.5</sub> *                                                         | 6.91 ( $\pm 1.67$ )                                | 8.50 ( $\pm 0.90$ )                               | 48.35 ( $\pm 13.22$ )                                  | 50.70 ( $\pm 8.85$ )                  |
| <b>Carbonaceous fraction [<math>\text{g g}^{-1}</math> of PM*]</b>          |                                                    |                                                   |                                                        |                                       |
| OM                                                                          | 0.229 ( $\pm 0.047$ )                              | 0.174 ( $\pm 0.123$ )                             | 0.121 ( $\pm 0.015$ )                                  | 0.469 ( $\pm 0.082$ )                 |
| EC                                                                          | 0.007 ( $\pm 0.006$ )                              | 0.086 ( $\pm 0.061$ )                             | 0.063 ( $\pm 0.008$ )                                  | 0.158 ( $\pm 0.028$ )                 |
| <b>Main inorganic fractions [<math>\text{g g}^{-1}</math> of PM*]</b>       |                                                    |                                                   |                                                        |                                       |
| Sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ )                                              | 0.336 ( $\pm 0.065$ )                              | 0.284 ( $\pm 0.163$ )                             | 0.039 ( $\pm 0.005$ )                                  | 0.063 ( $\pm 0.001$ )                 |
| Nitrate ( $\text{NO}_3^-$ )                                                 | 0.032 ( $\pm 0.017$ )                              | 0.019 ( $\pm 0.006$ )                             | 0.006 ( $\pm 0.001$ )                                  | 0.016 ( $\pm 0.002$ )                 |
| Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ )                                                | 0.082 ( $\pm 0.036$ )                              | 0.090 ( $\pm 0.064$ )                             | <lq                                                    | 0.006 ( $\pm 0.001$ )                 |
| Sodium (Na)                                                                 | 0.009 ( $\pm 0.002$ )                              | 0.018 ( $\pm 0.012$ )                             | 0.004 ( $\pm 0.003$ )                                  | 0.003 ( $\pm 0.001$ )                 |
| <b>Soluble (<math>\text{Na}^+</math>)</b>                                   | <b>0.009 (<math>\pm 0.002</math>)</b>              | <lq                                               | <b>0.001 (<math>\pm 0.001</math>)</b>                  | <b>0.003 (<math>\pm 0.001</math>)</b> |
| Potassium (K)                                                               | 0.001 ( $\pm 0.001$ )                              | 0.013 ( $\pm 0.001$ )                             | 0.001 ( $\pm 0.001$ )                                  | 0.001 ( $\pm 0.001$ )                 |
| <b>Soluble (<math>\text{K}^+</math>)</b>                                    | <b>&lt;lq</b>                                      | <b>&lt;lq</b>                                     | <b>&lt;lq</b>                                          | <b>0.001 (<math>\pm 0.001</math>)</b> |
| Magnesium (Mg)                                                              | 0.009 ( $\pm 0.003$ )                              | 0.012 ( $\pm 0.004$ )                             | 0.036 ( $\pm 0.01$ )                                   | 0.010 ( $\pm 0.001$ )                 |
| <b>Soluble (<math>\text{Mg}^{2+}</math>)</b>                                | <b>0.006 (<math>\pm 0.001</math>)</b>              | <b>0.003 (<math>\pm 0.001</math>)</b>             | <b>0.003 (<math>\pm 0.001</math>)</b>                  | <b>0.002 (<math>\pm 0.001</math>)</b> |
| Calcium (Ca)                                                                | 0.123 ( $\pm 0.021$ )                              | 0.208 ( $\pm 0.015$ )                             | 0.558 ( $\pm 0.051$ )                                  | 0.142 ( $\pm 0.010$ )                 |
| <b>Soluble (<math>\text{Ca}^{2+}</math>)</b>                                | <b>0.123 (<math>\pm 0.021</math>)</b>              | <b>0.112 (<math>\pm 0.045</math>)</b>             | <b>0.293 (<math>\pm 0.03</math>)</b>                   | <b>0.071 (<math>\pm 0.006</math>)</b> |
| Other trace elements [ $\text{mg g}^{-1}$ of PM*]                           | 174.064 ( $\pm 41.491$ )                           | 93.730 ( $\pm 62.141$ )                           | 171.888 ( $\pm 31.920$ )                               | 133.323 ( $\pm 29.354$ )              |

**Notes:** <lq : below quantification limits which means that the concentration obtained for both downwind and the upwind site are not significantly different;

\*PM<sub>2.5</sub> represents the sum of the aerosol major fractions concentrations (OM, EC, Sulfate, Nitrate, Ammonium and trace elements). An OM-to-OC conversion ratio of 1.2 was used.

# Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude

## 3.2. Trace elements

All sources are characterized by a high enrichment of trace elements with 174 mg g<sup>-1</sup>, 94 mg g<sup>-1</sup>, 172 mg g<sup>-1</sup> and 133 mg g<sup>-1</sup> respectively for the complexes 1, 2, 3 and 4. The enrichment obtained the individual trace elements are presented in table 3.

**Table 3:** Trace element contributions to primary PM<sub>2.5</sub> (average (±standard deviation))

|                                                        | <b>Complex 1</b><br>Cast iron converter complex | <b>Complex 2</b><br>Ore iron converter complex | <b>Complex 3</b><br>Blast furnace slag storage<br>area | <b>Complex 4</b><br>Ore terminal |
|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------|
| <b>Other trace elements [mg g<sup>-1</sup> of PM*]</b> |                                                 |                                                |                                                        |                                  |
| Al                                                     | 5.904 (±5.113)                                  | 12.258 (±8.668)                                | 29.082 (±8.710)                                        | 125.709 (±28.436)                |
| As                                                     | 0.197 (±0.054)                                  | 0.165 (±0.085)                                 | 0.019 (±0.003)                                         | 0.024 (±0.002)                   |
| Ba                                                     | 0.106 (±0.047)                                  | 0.173 (±0.054)                                 | 0.218 (±0.064)                                         | 0.239 (±0.039)                   |
| Cd                                                     | 0.035 (±0.011)                                  | 0.058 (±0.010)                                 | 0.009 (±0.002)                                         | 0.002 (±0.001)                   |
| Ce                                                     | 3.600 (±3.107)                                  | 0.019 (±0.013)                                 | 0.022 (±0.004)                                         | 0.053 (±0.006)                   |
| Co                                                     | <lq                                             | 0.020 (±0.002)                                 | 0.018 (±0.005)                                         | 0.012 (±0.001)                   |
| Cr                                                     | 0.355 (±0.048)                                  | 0.157 (±0.043)                                 | 0.317 (±0.109)                                         | 0.371 (±0.081)                   |
| Cs                                                     | <lq                                             | 0.040 (±0.029)                                 | <lq                                                    | <lq                              |
| Cu                                                     | 0.162 (±0.083)                                  | 0.827 (±0.346)                                 | 0.122 (±0.033)                                         | 0.152 (±0.01)                    |
| Fe                                                     | 146.044 (±26.168)                               | 70.074 (±49.55)                                | 124.362 (±18.922)                                      | 2.205 (±0.241)                   |
| La                                                     | 3.356 (±2.901)                                  | <lq                                            | 0.013 (±0.002)                                         | 0.017 (±0.001)                   |
| Li                                                     | 0.007 (±0.006)                                  | 0.018 (±0.013)                                 | 0.011 (±0.004)                                         | 0.008 (±0.001)                   |
| Mn                                                     | 4.203 (±0.951)                                  | 2.875 (±0.680)                                 | 10.63 (±2.488)                                         | 1.412 (±0.223)                   |
| Mo                                                     | 0.022 (±0.019)                                  | 0.303 (±0.187)                                 | 0.002 (±0.002)                                         | 0.019 (±0.002)                   |
| Ni                                                     | 0.135 (±0.035)                                  | 0.161 (±0.015)                                 | 0.051 (±0.010)                                         | 0.050 (±0.003)                   |
| Pb                                                     | 1.257 (±0.531)                                  | 2.315 (±0.394)                                 | 0.267 (±0.115)                                         | 0.158 (±0.014)                   |
| Rb                                                     | 0.015 (±0.009)                                  | 0.206 (±0.087)                                 | 0.009 (±0.003)                                         | 0.013 (±0.001)                   |
| Sb                                                     | 0.023 (±0.011)                                  | <lq                                            | 0.007 (±0.001)                                         | 0.006 (±0.001)                   |
| Sc                                                     | <lq                                             | <lq                                            | 0.016 (±0.005)                                         | 0.019 (±0.003)                   |
| Se                                                     | 0.049 (±0.008)                                  | 0.111 (±0.052)                                 | 0.001 (±0.001)                                         | <lq                              |
| Sn                                                     | 0.184 (±0.025)                                  | 0.131 (±0.093)                                 | 0.026 (±0.012)                                         | 0.025 (±0.001)                   |
| Sr                                                     | 0.029 (±0.025)                                  | 0.127 (±0.046)                                 | 0.293 (±0.055)                                         | 0.179 (±0.018)                   |
| Ti                                                     | 0.952 (±0.112)                                  | 0.740 (±0.523)                                 | 4.686 (±0.693)                                         | 1.533 (±0.101)                   |
| Tl                                                     | <lq                                             | 0.028 (±0.020)                                 | <lq                                                    | <lq                              |
| V                                                      | 0.104 (±0.008)                                  | 0.097 (±0.006)                                 | 0.293 (±0.074)                                         | 0.250 (±0.073)                   |
| Zn                                                     | 7.297 (±2.212)                                  | 2.788 (±1.223)                                 | 1.380 (±0.599)                                         | 0.755 (±0.074)                   |
| Zr                                                     | 0.027 (±0.007)                                  | 0.037 (±0.001)                                 | 0.033 (±0.007)                                         | 0.111 (±0.022)                   |

**Notes:** <lq : below quantification limits which means that the concentration obtained for both downwind and the upwind site are not significantly different;

**\*PM<sub>2.5</sub>** represents the sum of the aerosol major fractions concentrations (OM, EC, Sulfate, Nitrate, Ammonium and trace elements). An OM-to-OC conversion ratio of 1.2 was used.

For the cast iron converter complex (complex 1), trace elements are mainly enriched of iron (146.0 mg g<sup>-1</sup>). Iron makes up 84% of the total traces elements (not including Ca) emitted by this source. In a lesser extent we observed aluminum (Al, 5.9 mg g<sup>-1</sup>), zinc (Zn, 7.3 mg g<sup>-1</sup>), manganese (Mn, 4.2 mg g<sup>-1</sup>) but also titanium (Ti, 0.9 mg g<sup>-1</sup>), cerium (Ce, 3.6 mg g<sup>-1</sup>) and lanthanum (La, 3.4 mg g<sup>-1</sup>). Al represents 3% of the total traces elements followed by

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude

Zn and Mn with respectively 4% and 2%. Ti, Ce and La represent each less than 2% of the total trace elements (not including Ca).

For the iron ore converter complex (complex 2), as for the complex 1, the main trace element emitted is Fe. An enrichment of 70.1 mg g<sup>-1</sup> is obtained representing 74% of the total trace element enrichment (not including Ca). Also significant enrichments are observed for Al (12.3 mg g<sup>-1</sup>), Mn (2.9 mg g<sup>-1</sup>), Zn (2.8 mg g<sup>-1</sup>) and Ti (0.7 mg g<sup>-1</sup>). The main difference when comparing with complex 1, is an additional enrichment of Lead (Pb) and Copper (Cu) contributing to 2.3 mg g<sup>-1</sup> (2% of the total trace elements) and 0.8 mg g<sup>-1</sup> of PM<sub>2.5</sub> (less than 1% of the total trace elements), respectively.

Blast furnace slag storage area (complex 3) emissions are also characterized by enrichment of Fe (124.4 mg g<sup>-1</sup>), Al (29.1 mg g<sup>-1</sup>), Mn (10.6 mg g<sup>-1</sup>) and Zn (1.4 mg g<sup>-1</sup>). These metals represent 72% (Fe), 16% (Al), 6% (Mn) and less than 1% (Zn) of the total trace elements measured. The titanium's enrichment obtained for this source is higher than enrichment obtained for others sources. Titanium represents 3% of the total trace elements with an enrichment of 4.7 mg g<sup>-1</sup> for the emissions of this complex 3.

For the ore terminal (complex 4), Al is the trace element presenting the highest enrichment with a mean value of 125.7 mg g<sup>-1</sup> representing 94% of the total trace elements emitted (not including Ca). Al enrichment is more than 4 times higher than what is measured for the others sources. Fe is the second more abundant trace element with an enrichment of 2.2 mg g<sup>-1</sup>, more than 31 times lower than for the other sources, followed by Mn (1.4 mg g<sup>-1</sup>) and Ti (1.5 mg g<sup>-1</sup>).

### 3.3. Organic markers

Organic markers enrichments are presented in table 4. Note that only compounds or families of compounds showing a significant enrichment for at least one complex are reported. This means that no biomass burning organic markers (levoglucosan or methoxyphenols), fatty acids, sterols or any secondary organic biogenic compounds (such as tetrols, methylglyceric acid, or oxygenated terpenoids) are presented since they never exhibited any detectable enrichment.

# Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émissent par les principales activités industrielles de la zone d'étude

**Table 4:** Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs), Sulfur PAHs, n-Alkanes and hopanes contributions to primary PM<sub>2.5</sub> (average (±standard deviation))

|                                                                    | <b>Complex 1</b><br>Cast iron converter<br>complex | <b>Complex 2</b><br>Ore iron converter complex | <b>Complex 3</b><br>Blast furnace slag<br>storage area | <b>Complex 4</b><br>Ore terminal |
|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------|
| <b>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons [mg g<sup>-1</sup> of PM*]</b> |                                                    |                                                |                                                        |                                  |
| Phenanthrene                                                       | <lq                                                | 0.034 (±0.024)                                 | <lq                                                    | 0.016 (±0.001)                   |
| Anthracene                                                         | <lq                                                | 0.009 (±0.007)                                 | <lq                                                    | 0.002 (±0.001)                   |
| Fluoranthene                                                       | 0.011 (±0.006)                                     | 0.399 (±0.164)                                 | <lq                                                    | <lq                              |
| Acephenanthrene                                                    | <lq                                                | 0.024 (±0.017)                                 | <lq                                                    | 0.040 (±0.008)                   |
| Pyrene                                                             | <lq                                                | 0.178 (±0.097)                                 | <lq                                                    | 0.021 (±0.002)                   |
| Benzo[a]anthracene                                                 | <lq                                                | 0.155 (±0.101)                                 | <lq                                                    | 0.009 (±0.001)                   |
| Chrysene / triphenylene                                            | 0.014 (±0.012)                                     | 0.258 (±0.153)                                 | <lq                                                    | 0.032 (±0.003)                   |
| benzo[b,k]fluoranthene                                             | <lq                                                | 0.191 (±0.113)                                 | <lq                                                    | 0.010 (±0.003)                   |
| benzo[j]fluoranthene                                               | <lq                                                | 0.022 (±0.015)                                 | <lq                                                    | 0.001 (±0.001)                   |
| benzo[e]pyrene                                                     | 0.006 (±0.003)                                     | 0.219 (±0.155)                                 | <lq                                                    | 0.018 (±0.001)                   |
| benzo[a]pyrene                                                     | 0.020 (±0.017)                                     | 0.178 (±0.108)                                 | <lq                                                    | 0.008 (±0.001)                   |
| Indeno[1,2,3 - cd]fluoranthene                                     | 0.023 (±0.020)                                     | <lq                                            | <lq                                                    | <lq                              |
| Indeno[1,2,3 - cd]pyrene                                           | 0.037 (±0.032)                                     | 0.251 (±0.148)                                 | <lq                                                    | 0.004 (±0.003)                   |
| Dibenzo[a,h]anthracene                                             | 0.031 (±0.027)                                     | 0.147 (±0.092)                                 | <lq                                                    | 0.005 (±0.001)                   |
| Benzo[g,h,i]perylene                                               | 0.047 (±0.041)                                     | 0.222 (±0.127)                                 | <lq                                                    | 0.013 (±0.001)                   |
| <b>Sulfur PAH [mg g<sup>-1</sup> of PM*]</b>                       |                                                    |                                                |                                                        |                                  |
| Benzo[b]naphtha(2,1-d)thiophene                                    | 0.002 (±0.001)                                     | 0.068 (±0.034)                                 | <lq                                                    | 0.014 (±0.001)                   |
| Benzo[b]naphtha(1,2-d)thiophene                                    | <lq                                                | 0.011 (±0.008)                                 | <lq                                                    | 0.002 (±0.001)                   |
| Benzo[b]naphtha(2,3-d)thiophene                                    | <lq                                                | 0.021 (±0.015)                                 | <lq                                                    | 0.002 (±0.001)                   |
| <b>n-Alkanes [mg g<sup>-1</sup> of PM*]</b>                        |                                                    |                                                |                                                        |                                  |
| n-Octadecane (C18)                                                 | 0.320 (±0.277)                                     | <lq                                            | <lq                                                    | 0.070 (±0.035)                   |
| n-Nonadecane (C19)                                                 | 0.104 (±0.090)                                     | 0.056 (±0.040)                                 | <lq                                                    | 0.026 (±0.010)                   |
| n-Eicosane (C20)                                                   | 0.156 (±0.099)                                     | 0.064 (±0.045)                                 | <lq                                                    | 0.034 (±0.017)                   |
| n-Heneicosane (C21)                                                | 0.096 (±0.045)                                     | 0.032 (±0.023)                                 | <lq                                                    | 0.031 (±0.008)                   |
| n-Docosane (C22)                                                   | 0.259 (±0.152)                                     | <lq                                            | <lq                                                    | 0.045 (±0.007)                   |
| n-Tricosane(C23)                                                   | 0.124 (±0.086)                                     | <lq                                            | <lq                                                    | 0.042 (±0.001)                   |
| n-Tetracosane (C24)                                                | 0.202 (±0.127)                                     | <lq                                            | <lq                                                    | 0.042 (±0.003)                   |
| n-Pentacosane (C25)                                                | 0.287 (±0.209)                                     | <lq                                            | <lq                                                    | 0.057 (±0.003)                   |
| n-Hexacosane (C26)                                                 | 0.216 (±0.137)                                     | <lq                                            | <lq                                                    | 0.045 (±0.003)                   |
| n-Heptacosane (C27)                                                | 0.448 (±0.343)                                     | <lq                                            | <lq                                                    | 0.085 (±0.002)                   |
| n-Octacosane (C28)                                                 | 0.134 (±0.097)                                     | <lq                                            | <lq                                                    | 0.032 (±0.002)                   |
| n-Nonacosane (C29)                                                 | 0.438 (±0.380)                                     | 0.093 (±0.066)                                 | <lq                                                    | 0.123 (±0.010)                   |
| n-Triacontane (C30)                                                | 0.055 (±0.047)                                     | <lq                                            | <lq                                                    | 0.023 (±0.005)                   |
| n-Untriacontane (C31)                                              | 0.400 (±0.298)                                     | <lq                                            | <lq                                                    | <lq                              |
| n-Dotriacontane (C32)                                              | 0.036 (±0.031)                                     | <lq                                            | <lq                                                    | 0.008 (±0.006)                   |
| n-Tritriacontane (C33)                                             | 0.094 (±0.081)                                     | <lq                                            | <lq                                                    | 0.026 (±0.010)                   |
| n-Tettriacontane (C34)                                             | <lq                                                | 0.131 (±0.093)                                 | <lq                                                    | 0.007 (±0.005)                   |
| n-Pentatriacontane (C35)                                           | <lq                                                | <lq                                            | <lq                                                    | 0.005 (±0.004)                   |
| n-Hexatriacontane (C36)                                            | <lq                                                | <lq                                            | <lq                                                    | <lq                              |
| <b>Hopanes [mg g<sup>-1</sup> of PM*]</b>                          |                                                    |                                                |                                                        |                                  |
| 17α(H)-trisnorhopane (H28)                                         | 0.014 (±0.008)                                     | 0.007 (±0.003)                                 | <lq                                                    | 0.004 (±0.001)                   |
| 17α(H)-21β(H)-norhopane (H29)                                      | 0.019 (±0.008)                                     | 0.013 (±0.002)                                 | <lq                                                    | 0.010 (±0.001)                   |
| 17α(H)-21β(H)-hopane (H30)                                         | 0.011 (±0.007)                                     | <lq                                            | <lq                                                    | 0.011 (±0.001)                   |
| 22S,17α(H)-21β(H)-homohopane (S-H31)                               | 0.016 (±0.014)                                     | <lq                                            | <lq                                                    | 0.005 (±0.001)                   |
| 22R,17α(H)-21β(H)-homohopane (R-H31)                               | 0.013 (±0.011)                                     | 0.005 (±0.003)                                 | <lq                                                    | 0.006 (±0.004)                   |
| 22S,17α(H)-21β(H)-bishomohopane (S-H32)                            | <lq                                                | 0.006 (±0.004)                                 | <lq                                                    | 0.004 (±0.001)                   |
| 22R,17α(H)-21β(H)-Bishomohopane (R-H32)                            | 0.012 (±0.006)                                     | 0.008 (±0.006)                                 | <lq                                                    | 0.005 (±0.001)                   |
| 22S,17α(H)-21β(H)-Trishomohopane (S-H33)                           | 0.009 (±0.004)                                     | <lq                                            | <lq                                                    | 0.002 (±0.002)                   |
| 22R,17α(H)-21β(H)-Trishomohopane (R-H33)                           | <lq                                                | 0.004 (±0.003)                                 | <lq                                                    | <lq                              |

**Notes:** <lq : below quantification limits which means that the concentration obtained for both downwind and the upwind site are not significantly different;

**\*PM<sub>2.5</sub>** represents the sum of the aerosol major fractions concentrations (OM, EC, Sulfate, Nitrate, Ammonium and trace elements). An OM-to-OC conversion ratio of 1.2 was used.

Overall, the enrichments for the organic markers are very low. No significant enrichment for any of the organic markers analyzed here was observed for the blast furnace slag storage area (complex 3). For complex 1 only a slight enrichment of light n-alkanes (C20-C28), hopanes and some PAHs can be detected, but it most probably suggest the

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émissent par les principales activités industrielles de la zone d'étude

influence of fuel combustion (handling vehicle, for instance) in the immediate surroundings of the source.

The most remarkable feature is related to the iron ore converter complex (complex 2) for which an enrichment of 2.2 mg g<sup>-1</sup> of PM<sub>2.5</sub> was observed for the total PAH concentration, corresponding to 1.3% of the OM emitted. Such contribution of PAH to OM is more than 10 times higher than those observed in urban environments (El Haddad et al., 2011; Manoli et al., 2016). In the emission of the complex 2, total PAH emissions are dominated by fluoranthene (0.40 mg g<sup>-1</sup>), chrysene/triphenylene (0.26 mg g<sup>-1</sup>), indeno[1,2,3 - cd]pyrene (0.25 mg g<sup>-1</sup>), benzo-ghi-perylene (0.22 mg g<sup>-1</sup>) and benzo-e-pyrene (0.22 mg g<sup>-1</sup>). Benzo-a-pyrene is also significantly emitted (0.18 mg g<sup>-1</sup>). Also, we observe enrichments of sulfur-containing PAH (SPAHS) dominated by the emission of benzo[b]naphtha(2,1-d)thiophene (0.07 mg g<sup>-1</sup>), benzo[b]naphtha(1,2-d)thiophene (0.01 mg g<sup>-1</sup>) and benzo[b]naphtha(2,3-d)thiophene (0.02 mg g<sup>-1</sup>). These last compounds were not detected at the upstream site and only measured at the downstream site. They are thus exclusively emitted by sources located in between. Thiophenes are only very sparsely reported in the literature. They are naturally present in coal, crude oil and oil shale (Andersson and Schmid, 1995; Chou, 2012; Grimmer et al., 1983) and are mainly emitted by combustion sources using high sulfur containing fuels such as coal (Lee et al., 2005; Stefanova et al., 2002; Thuß et al., 2000) or oil derived products (Wang et al., 2007). Thiophenes have also recently been reported in a graphite material production industrial environment (Golly et al., 2015).

PAHs, SPAHS and n-alkanes are also observed for the ore terminal (complex 4). However, the enrichment is much weaker compared to the complex 2. These enrichments can be due, as for OC and EC, to the ore, especially petroleum coke and coal, stored inside this complex.

## 4. DISCUSSION

Results show that the complex 1 emissions are characterized by the abundance of ultrafine particles enriched in SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, OM, Ca, Fe, Al, Zn, Mn, Ti, Ce, La. The complex 1 gather all the in-ladle metallurgic treatment installation and the oxygen converters. Basic oxygen furnace is the main industrial process operating in this complex. The aim of this process is to eliminate, by oxidation, the last 4% of carbon impurities of the iron cast, which could explain the significant OM enrichment not associated with any significant EC enrichment. The enrichments observed for all trace elements are also in agreement with

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude

materials used inside the complex 1. The high Fe enrichment was expected because of the smelting of iron cast (constituted by about 96% of Fe). Lime (CaO) is used to eliminate phosphor, silicon and manganese from the iron cast and represents most probably the main sources of Ca from complex 1. Observed in lower proportion, the enrichment of other trace elements (Al, Zn, Mn, Ti) is in agreement with the main iron ore impurities. In addition, Ce can be used to reduce the sulfates and oxides content in steel while La can be used to improve the resistance of stainless steel. Our results are in agreement with those obtained by Larsen et al. (2008) for basic oxygen furnace TSP emissions. However, proportions between species emitted are quite different. For example, the Ca-to-Fe ratio obtained by Larsen et al. (2008) was 6 times higher than the one obtained during this study. These differences can be explained by the difference of particle size studied and process involved, or the evolutions of the techniques.

The complex 2 is characterized by enrichments of  $\text{SO}_4^{2-}$ , OM, EC, Ca, Fe, Al, Mn, Zn, Ti, Pb, Cu, PAH and SPAH and is also associated to the emissions of ultrafine particles. The cast iron, further transformed in complex 1, is produced in the complex 2 from the fusion of iron ore, using coke as fuel. The emission of ultrafine particles associated to  $\text{SO}_2$  and the enrichment of  $\text{SO}_4^{2-}$ , OM, EC, PAH and SPAH observed are in agreement with the combustions processes occurring within complex 2 (coke plant, sinter plant and blast furnace). PAHs are mainly attributed to combustion sources (Ravindra et al., 2008) and several studies showed the high contribution of industrial sources, especially steel and coke industries, on PAHs concentrations (El Haddad et al., 2011; Khalili et al., 1995; Yang et al., 1998, 2002). The complex 2 is the only one which gathers combustion sources. High enrichments of PAHs are thus observed in the emissions from this complex and the presence of SPAHs is linked to the high sulfur containing fuels used. Results obtained here showed the utility of PAHs and SPAHs as markers of steel production activities and more precisely coke plant emissions. The enrichments obtained for all traces elements (Ca, Fe, Al, Mn, Zn, Ti, Pb, Cu) are also in agreement with the emission of coal and coke combustions involved (Li et al., 2006; Linak et al., 2007). Enrichment of Fe can also be induced by the use of iron ore such as magnetite and hematite to produce the cast iron in the sinter plant. Furthermore, traces of Al, Mn, Zn and Ti can also be found inside these iron ores that can also explained enrichments of the traces elements. Enrichments measured for all trace elements are also in agreement with previous studies. Previous works (Mohiuddin et al., 2014; Moreno et al., 2004) showed high enrichments (according to the particle size) for Pb and Cu but also for Al, Fe, Zn, Mg and Mn

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émises par les principales activités industrielles de la zone d'étude

on three sampling sites under blast furnace plant's influence. Lime (CaO) or calcium carbide (CaC<sub>2</sub>) are also classically used during the blast furnace operations for desulfurization purposes, which probably explain the high enrichment observed for Ca. However, AToFMS measurements carried out in the vicinity of a steel plant in the UK (Dall'Osto et al., 2008) showed that fine metals-rich particle types were not associated to Ca, indicating that Ca and metals (mostly Fe) are not internally mixed and most probably emitted by different processes. Fugitive emissions can also result from hot and cold rolling processes and emissions from cooling towers, which may result in diffuse emissions of trace elements that are dissolved in the water and mostly Ca, Mg. High enrichments of Fe, OC, EC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Zn and Al were already observed for blast furnace emissions (Larsen et al., 2008), in agreement with our results. However, as in the case of the complex 1, proportions between the species emitted are quite different in the studies from Larsen et al (2008) and ours. Furthermore, no calcium enrichment was observed by Larsen et al. (2008). These differences can be explained by the difference of particle size studied and the additional source and process involved in our case (blast furnace but also coking plant and sinter plant).

The blast furnace slag storage area (complex 3) was also characterized by enrichments of Ca, Fe, Al, Mn and Zn. The main emission process involved here is the resuspension of blast furnace slag materials. Blast furnace slag is mainly composed by the oxides of iron, calcium, titanium, manganese, magnesium and aluminum (Dimitrova, 1996; Haha et al., 2011, 2012) but also by calcium sulfate (CaSO<sub>4</sub>) and calcium sulfide (CaS). Therefore, the enrichments obtained for trace elements, for this complex, are in agreement with blast furnace slag components. Furthermore, the stocked wastes are derived of combustion processes (blast furnace process) and are also composed by coke ash, explaining the high enrichment observed for EC.

The ore terminal (complex 4) is mainly characterized by OM, EC, Ca, Al, Fe, Mn, Ti, PAH and SPAH. As for complex 3, the main emission process involved is the resuspension of ore and of the various materials stored. The main materials stored inside the complex 4 are lime, coal, petroleum coke, bauxite and alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The abundance of OM, EC PAH and SPAH are most probably related to the resuspension of petroleum coke and coal and the abundance of Ca by the resuspension of lime. The petroleum coke is a product from cracking processes, so ash is one component of this coke (1-2%). Petroleum coke ashes are mainly composed of Ca, Fe, Al, Mg that explained enrichment also obtained for these compounds (Bryers, 1995). However, conversely to the others complexes, all these trace elements have

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude

lower enrichment compared to Al. The enrichment of Al is 4 times higher compared to that measured at the others complexes. Bauxite and alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) are mainly composed by Al (>60% for the bauxite), explaining the very high specific enrichment observed for this source.

### 5. CONCLUSION

We report 4 chemical emission profiles of PM<sub>2.5</sub>, obtained with the enrichment based approach, for multiple activities located in a large metallurgical complex. During 9 months, 2 mobile units were deployed in order to collect simultaneous particle samples up and downstream of specific subunits of the steel industry. We isolated the emissions related to the conversion processes of the cast iron (complex 1), the conversion processes of the iron ore (Complex 2) and 2 storage areas (blast furnace slag area (complex 3) and an ore terminal (complex 4)). This approach allows the characterization of both stack and fugitive emissions gathering the overall representativeness of the source profiles, which also take into consideration the non-continuous nature of many steelmaking processes. Considering the wide number of parameters able to modify the chemical fingerprints of the emissions (steel industry activities, meteorology), enrichments were found to be very consistent for all the pairs of samples selected for a given source

As expected the PM<sub>2.5</sub> chemical source profiles obtained for the storage area (blast furnace slags and ore) are homogenous with the chemical nature of the stored materials and thus driven by resuspension processes. The atmospheric life time of such coarse particles limits their ability to be transported over long distances, but the global enrichments observed for the PM<sub>2.5</sub> fraction which reached 50µg.m<sup>-3</sup> show that such sources cannot be neglected for source apportionment exercises.

The steelmaking activities (complexes 1 and 2) are on the contrary characterized by the abundance of ultrafine particles (D<sub>p</sub><100nm) associated with OC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca, Fe, Al, Zn, Mn, La and Ce. Important enrichment of PAHs and SPAHs are also observed for the complex 2 merging the activities of the coke plant, the sinter plant and the blast furnaces. For these two complexes we observe an important deficit of cations in the PM<sub>2.5</sub> ionic balance. Sulfate is not neutralized by ammonium which indicates the emissions of acidic aerosol particles. However, the large fraction of soluble calcium and its potential association, at least partial, with sulfate in the emissions could reduce the acidic character of the particles emitted by the steelmaking activities. Calcium is also widely used as a proxy of the dust contributions in

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émises par les principales activités industrielles de la zone d'étude

source apportionments studies. Our results suggest that this assumption should be reexamined in environments impacted by industrial emission. Finally, most industrial profiles give information only on trace element fraction as highlighted by the database SPECIEUROPE. Our study shows that some compounds, especially PAHs and SPAHs are very relevant compounds to better quantify industrial sources during source apportionment studies.

### ACKNOWLEDGEMENT

This work has been carried out thanks to the funding of the French National Technology Research Association (ANRT), the air monitored association AirPACA and the Regional Environment, Planning and housing agency (DREAL).

### SUPPORTING INFORMATION EN ANNEXE 2

### REFERENCES

- Aiken, A. C., Decarlo, P. F., Kroll, J. H., Worsnop, D. R., Huffman, J. A., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Mohr, C., Kimmel, J. R., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P. J., Canagaratna, M. R., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A., Baltensperger, U. and Jimenez, J. L.: O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 42(12), 4478–4485, doi:10.1021/es703009q, 2008.
- Alleman, L. Y., Lamaison, L., Perdrix, E., Robache, A. and Galloo, J. C.: PM<sub>10</sub> metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone, *Atmos. Res.*, 96(4), 612–625, doi:10.1016/j.atmosres.2010.02.008, 2010.
- Andersson, J. T. and Schmid, B.: Polycyclic aromatic sulfur heterocycles IV. Determination of polycyclic aromatic compounds in a shale oil with the atomic emission detector, *J. Chromatogr. A*, 693(2), 325–338, doi:10.1016/0021-9673(94)01111-Q, 1995.
- Aymoz, G., Jaffrezo, J.-L., Chapuis, D., Cozic, J. and Maenhaut, W.: Seasonal variation of PM<sub>10</sub> main constituents in two valleys of the French Alps. I: EC/OC fractions, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7, 661–675, doi:10.5194/acpd-6-6211-2006, 2007.
- Baraniecka, J., Pyrżyńska, K., Szewczyńska, M., Pośniak, M. and Dobrzyńska, E.: Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from selected processes in steelworks, *J. Hazard. Mater.*, 183(1-3), 111–115, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.06.120, 2010.
- Bryers, R. W.: Utilization of petroleum coke and petroleum coke/coal blends as a means of steam raising, *Fuel Process. Technol.*, 44(1-3), 121–141, doi:10.1016/0378-3820(94)00118-D, 1995.

Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude

- Buonanno, G., Stabile, L., Avino, P. and Belluso, E.: Chemical, dimensional and morphological ultrafine particle characterization from a waste-to-energy plant, *Waste Manag.*, 31(11), 2253–2262, doi:10.1016/j.wasman.2011.06.017, 2011.
- Canonaco, F., Crippa, M., Slowik, J. G., Baltensperger, U. and Prévôt, A. S. H.: 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, *Atmos. Meas. Tech.*, 6(12), 3649–3661, doi:10.5194/amt-6-3649-2013, 2013.
- 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 EUSAAR protocol, *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 79–89, doi:10.5194/amt-3-79-2010, 2010.
- Chen, B., Stein, A. F., Maldonado, P. G., Sanchez de la Campa, A. M., Gonzalez-Castanedo, Y., Castell, N. and de la Rosa, J. D.: Size distribution and concentrations of heavy metals in atmospheric aerosols originating from industrial emissions as predicted by the HYSPLIT model, *Atmos. Environ.*, 71, 234–244, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.02.013, 2013.
- Chou, C. L.: Sulfur in coals: A review of geochemistry and origins, *Int. J. Coal Geol.*, 100, 1–13, doi:10.1016/j.coal.2012.05.009, 2012.
- Dall'Osto, M., Booth, M. J., Smith, W., Fisher, R. and Harrison, R. M.: A Study of the Size Distributions and the Chemical Characterization of Airborne Particles in the Vicinity of a Large Integrated Steelworks, *Aerosol Sci. Technol.*, 42(12), 981–991, doi:10.1080/02786820802339587, 2008.
- Dimitrova, S. V.: Metal sorption on blast-furnace slag, *Water Res.*, 30(1), 228–232, doi:10.1016/0043-1354(95)00104-S, 1996.
- Golly, B., Brulfert, G., Berlioux, G., Jaffrezo, J.-L. and Besombes, J.-L.: Large chemical characterisation of PM emitted from graphite material production: Application in source apportionment., *Sci. Total Environ.*, 538, 634–643, doi:10.1016/j.scitotenv.2015.07.115, 2015.
- Grimmer, G., Jacob, J. and Naujack, K.-W.: Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils, *Anal. Chem.*, 314, 29–36, doi:10.1007/BF00476507, 1983.
- El Haddad, I., D'Anna, B., Temime-Roussel, B., Nicolas, M., Boreave, a., Favez, O., Voisin, D., Sciare, J., George, C., Jaffrezo, J. L., Wortham, H. and Marchand, N.: Towards a better understanding of the origins, chemical composition and aging of oxygenated organic aerosols: Case study of a Mediterranean industrialized environment, Marseille, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(15), 7875–7894, doi:10.5194/acp-13-7875-2013, 2013.
- El Haddad, I., Marchand, N., Dron, J., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Wortham, H., Jaffrezo, J. L., Baduel, C., Voisin, D., Besombes, J. L. and Gille, G.: Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France, *Atmos. Environ.*, 43(39), 6190–6198, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.09.001, 2009.
- 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<sub>2.5</sub> organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(5), 2039–2058, doi:10.5194/acp-11-2039-2011, 2011.
- Haha, M. Ben, Lothenbach, B., Le Saout, G. and Winnefeld, F.: Influence of slag chemistry

Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude

on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part I: Effect of MgO, *Cem. Concr. Res.*, 41, 955–963, 2011.

Haha, M. Ben, Lothenbach, B., Le Saout, G. and Winnefeld, F.: Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part II: Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Cem. Concr. Res.*, 42(1), 74–83, doi:10.1016/j.cemconres.2011.08.005, 2012.

Jaffrezo, J. L., Calas, N. and Bouchet, M.: Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmos. Environ.*, 32(14-15), 2705–2708, doi:10.1016/S1352-2310(98)00026-0, 1998.

Khalili, N. R., Scheff, P. A. and Holsen, T. M.: PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions, *Atmos. Environ.*, 29(4), 533–542, doi:10.1016/1352-2310(94)00275-P, 1995.

Larsen, B. R., Junninen, H., Mønster, J., Viana, M., Tsakovski, P., Duvall, R. M., Norris, G. and Querol, X.: The Krakow receptor modelling inter-comparison exercise., 2008.

Lee, R. G. M., Coleman, P., Jones, J. L., Jones, K. C. and Lohmann, R.: Emission factors and importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM 10 from the domestic burning of coal and wood in the U.K., *Environ. Sci. Technol.*, 39(6), 1436–1447, doi:10.1021/es048745i, 2005.

Li, F., Zhai, J., Fu, X. and Sheng, G.: Characterization of Fly Ashes from Circulating Fluidized Bed Combustion ( CFBC ) Boilers Cofiring Coal and Petroleum Coke, , 20(14), 1411–1417, 2006.

Lim, J.-M., Lee, J.-H., Moon, J.-H., Chung, Y.-S. and Kim, K.-H.: Airborne PM<sub>10</sub> and metals from multifarious sources in an industrial complex area, *Atmos. Res.*, 96(1), 53–64, doi:10.1016/j.atmosres.2009.11.013, 2010.

Linak, W. P., Yoo, J.-I., Wasson, S. J., Zhu, W., Wendt, J. O. L., Huggins, F. E., Chen, Y., Shah, N., Huffman, G. P. and Gilmour, M. I.: Ultrafine ash aerosols from coal combustion: Characterization and health effects, *Proc. Combust. Inst.*, 31(2), 1929–1937, doi:10.1016/j.proci.2006.08.086, 2007.

Liu, G. Z., Berg, D. R., Vasys, V. N., Dettmann, M. E., Zielinska, B. and Schauer, J. J.: Analysis of C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, and C<sub>10</sub> through C<sub>33</sub> particle-phase and semi-volatile organic compound emissions from heavy-duty diesel engines, *Atmos. Environ.*, 44(8), 1108–1115, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.11.036, 2010.

Lough, G. C., Christensen, C. G., Schauer, J. J., Tortorelli, J., Mani, E., Lawson, D. R., Clark, N. N. and Gabele, P. A.: Development of molecular marker source profiles for emissions from on-road gasoline and diesel vehicle fleets., *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 57(10), 1190–1199, doi:10.3155/1047-3289.57.10.1190, 2007.

Manoli, E., Kouras, A., Karagkiozidou, O., Argyropoulos, G., Voutsas, D. and Samara, C.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at traffic and urban background sites of northern Greece: source apportionment of ambient PAH levels and PAH-induced lung cancer risk, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23, 3556–3568, doi:10.1007/s11356-015-5573-5, 2016.

Mohiuddin, K., Strezov, V., Nelson, P. F., Stelcer, E. and Evans, T.: Mass and elemental distributions of atmospheric particles nearby blast furnace and electric arc furnace operated industrial areas in Australia, *Sci Total Env.*, 487, 323–334, doi:10.1016/j.scitotenv.2014.04.025, 2014.

Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude

- Moreno, T., Merolla, L., Gibbons, W., Greenwell, L., Jones, T. and Richards, R.: Variations in the source, metal content and bioreactivity of technogenic aerosols: a case study from Port Talbot, Wales, UK, *Sci. Total Environ.*, 333(1-3), 59–73, doi:10.1016/j.scitotenv.2004.04.019, 2004.
- Nolte, C. G., Schauer, J. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Highly polar organic compounds present in meat smoke, *Environ. Sci. Technol.*, 33(19), 3313–3316, doi:10.1021/es990122v, 1999.
- Nolte, C. G., Schauer, J. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Highly polar organic compounds present in wood smoke and in the ambient atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 35(10), 1912–1919, doi:10.1021/es001420r, 2001.
- Okamoto, S., Wangkiat, A., Pongkiatkul, P., Nakkhwan, C. and Oanh, N. K.: Comparative Study on the CMB-8 and PMF Models for a Coastal Industrial Area, , 2, 1–6, 2012.
- Paatero, P. and Tapper, U.: Positive Matrix Factorization - A Nonnegative Factor Model with Optimal Utilization of Error Estimates of Data Values, *Environmetrics*, 5(2), 111–126, doi:10.1002/env.3170050203, 1994.
- Ravindra, K., Sokhi, R. and Van Grieken, R.: Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation, *Atmos. Environ.*, 42(13), 2895–2921, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.12.010, 2008.
- Robinson, A. L., Subramanian, R., Donahue, N. M., Bernardo-Bricker, A. and Rogge, W. F.: Source apportionment of molecular markers and organic aerosol. 2. Biomass smoke, *Environ. Sci. Technol.*, 40(24), 7811–7819, doi:10.1021/es060782h, 2006a.
- Robinson, A. L., Subramanian, R., Donahue, N. M., Bernardo-Bricker, A. and Rogge, W. F.: Source apportionment of molecular markers and organic aerosol. 3. Food cooking emissions, *Environ. Sci. Technol.*, 40(24), 7820–7827, doi:10.1021/es060781p, 2006b.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R.: Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces, *Environ. Sci. Technol.*, 32(1), 13–22, doi:10.1021/es960930b, 1998.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks, *Environ. Sci. Technol.*, 27(4), 636–651, doi:10.1021/es00041a007, 1993a.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks, *Environ. Sci. Technol.*, 27(9), 1802–1904, doi:10.1021/es00046a019, 1993b.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 7. Hot asphalt roofing tar pot fumes, *Environ. Sci. Technol.*, 31(10), 2726–2730, doi:10.1021/es960525k, 1997a.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 8. Boilers burning no. 2 Distillate fuel oil, *Environ. Sci. Technol.*, 31(10), 2731–2737, doi:10.1021/es9609563, 1997b.

Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Sources of Fine Organic Aerosol .1. Charbroilers and Meat Cooking Operations, *Environ. Sci. Technol.*, 25(6), 1112–1125, doi:10.1021/es00018a015, 1991.

Sánchez de la Campa, A. M., de la Rosa, J. D., González-Castanedo, Y., Fernández-Camacho, R., Alastuey, A., Querol, X. and Pio, C.: High concentrations of heavy metals in PM from ceramic factories of Southern Spain, *Atmos. Res.*, 96(4), 633–644, doi:10.1016/j.atmosres.2010.02.011, 2010.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C1 through C29 organic compounds from meat charbroiling, *Environ. Sci. Technol.*, 33(10), 1566–1577, doi:10.1021/es980076j, 1999a.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1 through C30 organic compounds from medium duty diesel trucks, *Environ. Sci. Technol.*, 33(10), 1578–1587, doi:10.1021/es980081n, 1999b.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood, *Environ. Sci. Technol.*, 35(9), 1716–1728, doi:10.1021/es001331e, 2001.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C1-C27 organic compounds from cooking with seed oils, *Environ. Sci. Technol.*, 36(4), 567–575, doi:10.1021/es002053m, 2002a.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1 - C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles, *Environ. Sci. Technol.*, 36(6), 1169–1180, doi:10.1021/es0108077, 2002b.

Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers, *Atmos. Environ.*, 30(22), 3837–3855, doi:10.1016/1352-2310(96)00085-4, 1996.

Simoneit, B. R. T., Schauer, J. J., Nolte, C. G., Oros, D. R., Elias, V. O., Fraser, M. P., Rogge, W. F. and Cass, G. R.: Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmos. Environ.*, 33(2), 173–182, doi:10.1016/S1352-2310(98)00145-9, 1999.

Stefanova, M., Marinov, S. P., Mastral, A. M., Callén, M. S. and Garcí, T.: Emission of oxygen, sulphur and nitrogen containing heterocyclic polyaromatic compounds from lignite combustion, *Fuel Process. Technol.*, 77-78, 89–94, doi:10.1016/S0378-3820(02)00061-9, 2002.

Thuß, U., Popp, P., Ehrlich, C. and Kalkoff, W.: Identification and Quantification of Thiaarenes in the Flue Gas of Lignite-Fired Domestic Heating, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 23, 457–473, 2000.

Tsai, J. H., Lin, K. H., Chen, C. Y., Ding, J. Y., Choa, C. G. and Chiang, H. L.: Chemical constituents in particulate emissions from an integrated iron and steel facility, *J. Hazard. Mater.*, 147(1-2), 111–119, doi:10.1016/j.jhazmat.2006.12.054, 2007.

Viana, M., Pandolfi, M., Minguillón, M. C., Querol, X., Alastuey, a., Monfort, E. and Celades, I.: Inter-comparison of receptor models for PM source apportionment: Case study in an industrial area, *Atmos. Environ.*, 42(16), 3820–3832, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.12.056, 2008.

Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émissent par les principales activités industrielles de la zone d'étude

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 PM<sub>10</sub> in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(7), 3325–3346, doi:10.5194/acp-14-3325-2014, 2014.

Wang, Z., Li, K., Lambert, P. and Yang, C.: Identification, characterization and quantitation of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons and other organic compounds in tire fire products, *J. Chromatogr. A*, 1139(1), 14–26, doi:10.1016/j.chroma.2006.10.085, 2007.

Weitkamp, E. A., Lipsky, E. M., Pancras, P. J., Ondov, J. M., Polidori, A., Turpin, B. J. and Robinson, A. L.: Fine particle emission profile for a large coke production facility based on highly time-resolved fence line measurements, *Atmos. Environ.*, 39(36), 6719–6733, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.06.028, 2005.

Yang, H. H., Lai, S. O., Hsieh, L. T., Hsueh, H. J. and Chi, T. W.: Profiles of PAH emission from steel and iron industries, *Chemosphere*, 48(10), 1061–1074, doi:10.1016/S0045-6535(02)00175-3, 2002.

Yang, H. H., Lee, W. J., Chen, S. J. and Lai, S. O.: PAH emission from various industrial stacks, *J. Hazard. Mater.*, 60(2), 159–174, doi:10.1016/S0304-3894(98)00089-2, 1998.

Yatkin, S. and Bayram, A.: Determination of major natural and anthropogenic source profiles for particulate matter and trace elements in Izmir, Turkey, *Chemosphere*, 71(4), 685–696, doi:10.1016/j.chemosphere.2007.10.070, 2008.

Yoo, J. I., Kim, K. H., Jang, H. N., Seo, Y. C., Seok, K. S., Hong, J. H. and Jang, M.: Emission characteristics of particulate matter and heavy metals from small incinerators and boilers, *Atmos. Environ.*, 36, 5057–5066, doi:10.1016/S1352-2310(02)00557-5, 2002.

## **2. Caractérisation chimique des PM<sub>2.5</sub> émis par les activités pétrochimiques.**

### **2.1 Rappel de la campagne**

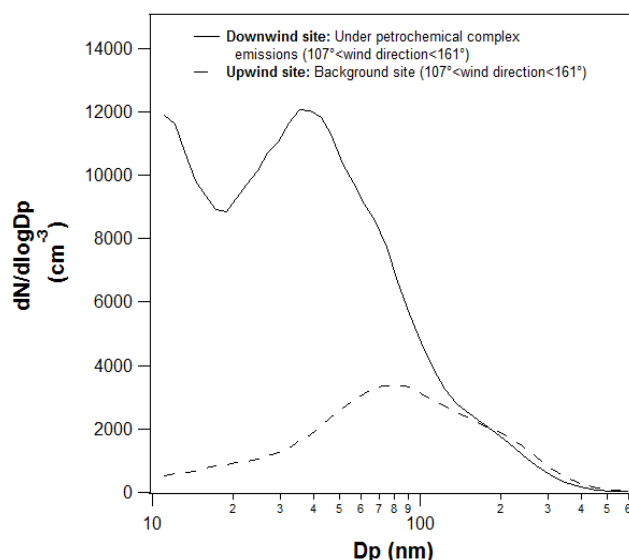
La campagne de prélèvement s'est déroulée de mars à avril 2014. Deux préleveurs hauts volumes (30m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>) et deux SMPS ont été déployés en amont et en aval d'un complexe pétrochimique localisé dans la zone d'étude. C'est une zone dense qui regroupe de nombreuses industries pétrochimiques telles qu'une raffinerie mais aussi des procédés de vapocraquage, d'électrolyse, de distillation et de catalyse. Ainsi outre le raffinage de pétrole, ce complexe pétrochimique est dédié à la synthèse de nombreux sous-produits dérivés du pétrole tels que le benzène, le butadiène, le polypropylène, le butanol, des glycols, des esters, des acetates, du chlorure de vinyl, etc. Associés à ces nombreuses industries pétrochimiques, on recense un important trafic maritime et routier ainsi que de vastes zones dédiées au stockage des produits pétroliers et leurs dérivées. Les empreintes chimiques établies ici, reflètent donc potentiellement les émissions de l'ensemble de ces sources. 7 couples d'échantillons collectés simultanément en amont et en aval du complexe pétrochimique ont été analysés.

### **2.2 Enrichissement des concentrations en PM<sub>2.5</sub> et distribution granulométrique de l'aérosol**

L'analyse de la distribution en taille des particules met en évidence que les émissions du complexe pétrochimique sont caractérisées par des particules ultrafines ( $D_p < 100$  nm). Plus précisément deux modes sont observés: le mode d'Aitken (mode à 40 nm) et le mode de nucléation (mode  $< 10$  nm) (Figure III.3). Ces deux modes ne sont pas observés sur le site amont (Figure III.3) qui ne présente qu'un mode à 80-90 nm. Après soustraction du fond régional (site amont), 73% des particules observées sur le site aval proviennent du complexe pétrochimique soit en moyenne 7 700 particules.cm<sup>-3</sup>. Le mode de nucléation résulte très probablement des processus de conversion gaz-particules se produisant au cœur du site pétrochimique. Le mode d'Aitken, peut quant à lui, résulter de processus de coagulation des particules fraîchement formées ou alors être dû aux émissions primaires, liées à des sources de combustions notamment. La nature des précurseurs gazeux n'est pas connue. Toutefois, ils peuvent être soit de nature inorganique comme le SO<sub>2</sub>, soit de nature organique en considérant les innombrables sources de COV dans la zone (cuve de stockage et manipulation des

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude

solvants ou des carburants). La composition de l'aérosol émis, dominée par le sulfate (partie 2.3), laisse présager du rôle central joué par les composés soufrés.



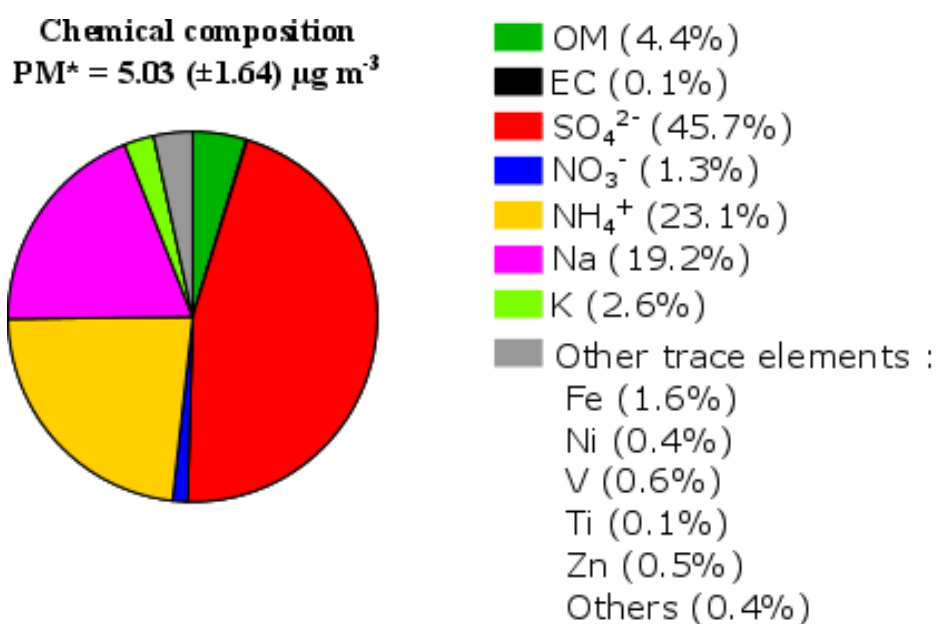
**Figure III.3 :** Distribution granulométrique des particules observée sur les sites aval et amont. Les distributions représentent la moyenne des valeurs observées sur la période des différents filtres collectés respectivement sur le site amont et aval.

Après reconstitution de la concentration des PM<sub>2.5</sub> (en utilisant la composition chimique de l'aérosol), il a été déterminé que le complexe pétrochimique était responsable d'un enrichissement de  $5,0 \pm 1,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Cet enrichissement en masse est relativement faible comparé aux sources sidérurgiques mais est en accord avec un enrichissement majoritairement constitué de particules ultrafines.

### 2.3 Composition chimique de l'aérosol émis par le complexe pétrochimique

La composition chimique de l'aérosol émis par le complexe pétrochimique est présentée figure III.4 et tableaux III.1. Les résultats obtenus montrent un aérosol majoritairement constitué de sulfate ( $0,46 \pm 0,13 \text{ g.g}^{-1}$ ) et d'ammonium ( $0,23 \pm 0,06 \text{ g.g}^{-1}$ ). Une balance ionique légèrement négative de  $-3,5 \text{ neq.m}^{-3}$  est observée témoignant du caractère acide de l'aérosol émis par ce complexe. Ce caractère acide est en accord avec un aérosol fraîchement formé. Ces résultats montrent également que même si des mesures efficaces ont été menées afin de réduire les concentrations en SO<sub>2</sub> des sources industrielles, ces sources sont toujours responsables d'un enrichissement significatif en sulfate. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Sarnela et al. (2015).

Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude



**Figure III.4 :** Composition chimique des PM<sub>2.5</sub> émis par le complexe pétrochimique

Un faible enrichissement pour la fraction carbonée (OM et EC) est observé avec respectivement un enrichissement de 0,04±0,05 g.g<sup>-1</sup> pour l'OM et un enrichissement de 1,3±1,6 mg.g<sup>-1</sup> pour l'EC (tableau III.1).

**Tableau III.1 :** Concentration en PM<sub>2.5</sub> (reconstituée à partir de la composition chimique de l'aérosol) et enrichissements (g.g<sup>-1</sup>) observés pour la fraction carbonée, les ions majeurs et éléments traces (moyenne (écart-type)).

| <b>Reconstituted particle matter mass [µg m<sup>-3</sup>]</b> |                |
|---------------------------------------------------------------|----------------|
| PM                                                            | 5.03 (±1.64)   |
| <b>Carbonaceous fraction [g g<sup>-1</sup> of PM*]</b>        |                |
| OM                                                            | 0.044 (±0.054) |
| EC                                                            | 0.001 (±0.001) |
| <b>Main inorganic fractions [g g<sup>-1</sup> of PM*]</b>     |                |
| Sulfate (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )                      | 0.457 (±0.133) |
| Nitrate (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )                       | 0.013 (±0.016) |
| Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )                      | 0.231 (±0.056) |
| Sodium (Na)                                                   | 0.192 (±0.074) |
| <i>Soluble (Na<sup>+</sup>)</i>                               | <1q            |
| Potassium (K)                                                 | 0.026 (±0.001) |
| <i>Soluble (K<sup>+</sup>)</i>                                | <1q            |
| Magnesium (Mg)                                                | <1q            |
| <i>Soluble (Mg<sup>2+</sup>)</i>                              | <1q            |
| Calcium (Ca)                                                  | <1q            |
| <i>Soluble (Ca<sup>2+</sup>)</i>                              | <1q            |
| Other trace elements                                          | 0.034 (±0.02)  |
| <b>&lt;1q = Enrichissement non significatif</b>               |                |

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude

En termes de composition chimique de l'OM, un enrichissement est observé pour les alcanes légers (C20-C26) avec un maximum pour l'alcane C22 (tableau III.2). Ce type de distribution des alcanes associé à l'émission de HAPs est en accord avec les activités de transformation et de combustion de combustibles fossiles (raffinage du fioul fossile, combustion du gaz naturel, trafic maritime, etc.).

**Tableau III.2 : Enrichissements (mg.g<sup>-1</sup>) observés pour les HAPs, les SHAPs, les n-alcanes et les hopanes (moyenne (écart-type))**

| <b>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons [mg g<sup>-1</sup> of PM]</b> |                |
|-------------------------------------------------------------------|----------------|
| Phenanthrene                                                      | 0.002 (±0.002) |
| Anthracene                                                        | <lq            |
| Fluoranthene                                                      | 0.001 (±0.001) |
| Acephen-anthrene                                                  | 0.003 (±0.004) |
| Pyrene                                                            | 0.002 (±0.003) |
| Benzo[a]anthracene                                                | <lq            |
| Chrysene / triphenylene                                           | 0.004 (±0.004) |
| benzo[b,k]fluoranthene                                            | 0.077 (±0.085) |
| benzo[j]fluoranthene                                              | <lq            |
| benzo[e]pyrene                                                    | 0.006 (±0.005) |
| benzo[a]pyrene                                                    | <lq            |
| Indeno(1,2,3 - cd)fluoranthene                                    | 0.001 (±0.001) |
| Indeno[1,2,3 - cd]pyrene                                          | <lq            |
| Dibenzo[a,h]anthracene                                            | <lq            |
| Benzo(ghi)perylene                                                | <lq            |
| <b>Sulfur PAH [mg g<sup>-1</sup> of PM]</b>                       |                |
| Benzo[b]naphtha(2,1-d)thiophène                                   | 0.002 (±0.001) |
| Benzo[b]naphtha(1,2-d)thiophène                                   | <lq            |
| Benzo[b]naphtha(2,3-d)thiophène                                   | <lq            |
| <b>n-Alkanes [mg g<sup>-1</sup> of PM]</b>                        |                |
| n-Octadecane (A18)                                                | 0.051 (±0.062) |
| n-Nonadecane (A19)                                                | 0.048 (±0.059) |
| n-Eicosane (A20)                                                  | 0.114 (±0.139) |
| n-Heneicosane (A21)                                               | 0.185 (±0.198) |
| n-Docosane (A22)                                                  | 0.274 (±0.288) |
| n-Tricosane(A23)                                                  | 0.236 (±0.236) |
| n-Tetracosane (A24)                                               | 0.156 (±0.175) |
| n-Pentacosane (A25)                                               | 0.17 (±0.151)  |
| n-Hexacosane (A26)                                                | 0.12 (±0.1)    |
| n-Heptacosane (A27)                                               | 0.082 (±0.065) |
| n-Octacosane (A28)                                                | 0.089 (±0.084) |
| n-Nonacosane (A29)                                                | <lq            |
| n-Triacontane (A30)                                               | 0.036 (±0.033) |
| n-Untricontane (A31)                                              | 0.052 (±0.063) |
| n-Dotriacontane (A32)                                             | 0.025 (±0.031) |
| n-Tritriacontane (A33)                                            | 0.035 (±0.043) |
| n-Tetratriacontane (A34)                                          | 0.039 (±0.048) |
| n-Pentatriacontane (A35)                                          | 0.068 (±0.083) |
| n-Hexatriacontane (A36)                                           | <lq            |
| <b>Hopanes [mg g<sup>-1</sup> of PM]</b>                          |                |
| 17α(H)-trishomohopane (H28)                                       | 0.007 (±0.005) |
| 17α(H)-21β(H)-norhopane (H29)                                     | 0.035 (±0.036) |
| 17α(H)-21β(H)-hopane (H30)                                        | 0.046 (±0.042) |
| 22S,17α(H)-21β(H)-homohopane (S-H31)                              | 0.041 (±0.048) |
| 22R,17α(H)-21β(H)-homohopane (R-H31)                              | 0.041 (±0.047) |
| 22S,17α(H)-21β(H)-bishomohopane (S-H32)                           | 0.029 (±0.029) |
| 22R,17α(H)-21β(H)-bishomohopane (R-H32)                           | 0.042 (±0.04)  |
| 22S,17α(H)-21β(H)-Trishomohopane (S-H33)                          | 0.022 (±0.02)  |
| 22R,17α(H)-21β(H)-Trishomohopane (R-H33)                          | 0.027 (±0.03)  |

<lq = Enrichissement non significatif

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude

Un enrichissement allant de 0,02 à 0,04 mg.g<sup>-1</sup> pour les hopanes est également observé (tableau III.2). Les hopanes sont naturellement présent dans les combustibles fossiles et sont généralement des marqueurs de l'aérosol émis par les sources véhiculaires. L'absence d'EC laisse supposer une source d'hopanes autre que le trafic des poids lourds dans la zone industrielle. A l'image de l'OC et de l'EC, l'enrichissement en composés organiques demeurent cependant très faible et donc peu significatif.

Les métaux et éléments traces, sont très clairement dominé par le sodium (Na) représentant 19% des PM<sub>2.5</sub> avec un enrichissement de 0,19±0,07 g.g<sup>-1</sup> (tableau III.1). Le sodium est utilisé en grande quantité et sous différentes formes dans de tels complexes pétrochimiques (chaux, soude, eau de javel, saumure). La (ou les) source (s) précise (s) du sodium observé est donc complexe à déterminer, mais son caractère totalement insoluble (aucun enrichissement en Na<sup>+</sup> n'a été observé) exclu la source marine. Le second élément le plus abondant est le potassium (K) avec enrichissement de 26,0 mg.g<sup>-1</sup> (soit 2,6%, tableau III.1). Comme pour le Na, le potassium présente également la particularité d'être insoluble. Le potassium est le plus souvent associé aux sels de mer, aux poussières terrigènes ou à la combustion de biomasse (Alastuey et al, 2016). Le caractère insoluble du K exclu la source marine tandis que l'absence de marqueurs très spécifiques à la combustion de biomasse comme le levoglucosan et les très faibles enrichissements en OC et EC excluent, quant à eux, la source de combustion de biomasse. La source crustale demeure une possibilité mais l'absence d'éléments généralement associés à la fraction crustale du K comme l'aluminium (Al), le Calcium (Ca) ou le Magnésium (Mg) rend toutefois cette hypothèse peu probable. Parmi les innombrables processus industriels mis en œuvre dans ce complexe, la source de potassium reste difficilement identifiable mais la très faible variabilité observé pour cet élément entre les 7 couples d'échantillons analysées (déviations standard <20%) implique une émission constante sur la période de mesure. Cette dernière remarque est d'ailleurs généralisable à un grand nombre de paramètres mesurés, indiquant une relative homogénéité des émissions.

Pour l'ensemble des autres éléments traces, un enrichissement total significatif (34,1±12,4 mg.g<sup>-1</sup>) est également observé (tableau III.1). Comme le montre le tableau III.3, cet enrichissement est principalement dû au Fe (16,4±12 mg.g<sup>-1</sup>), au V (6,5±1,5 mg.g<sup>-1</sup>), au Ni (4,2±1,2 mg.g<sup>-1</sup>) et au Zn (4,6±4,3 mg.g<sup>-1</sup>). Ces 4 éléments représentent 92% de l'enrichissement total en éléments traces (autre que le Na et le K).

Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude

**Tableau III.3 :** Enrichissements (mg.g<sup>-1</sup>) observés pour les métaux et les éléments traces (moyenne (écart-type))

| Other trace elements [mg g <sup>-1</sup> of PM] |                  |
|-------------------------------------------------|------------------|
| Al                                              | <lq              |
| As                                              | 0.032 (±0.018)   |
| Ba                                              | 0.257 (±0.256)   |
| Cd                                              | <lq              |
| Ce                                              | 0.06 (±0.025)    |
| Co                                              | 0.256 (±0.078)   |
| Cr                                              | <lq              |
| Cs                                              | <lq              |
| Cu                                              | 0.067 (±0.062)   |
| Fe                                              | 16.448 (±11.777) |
| La                                              | 0.173 (±0.051)   |
| Li                                              | <lq              |
| Mn                                              | <lq              |
| Mo                                              | <lq              |
| Ni                                              | 4.187 (±1.234)   |
| Pb                                              | 0.502 (±0.238)   |
| Rb                                              | 0.106 (±0.061)   |
| Sb                                              | 0.071 (±0.029)   |
| Sc                                              | <lq              |
| Se                                              | 0.037 (±0.02)    |
| Sn                                              | 0.322 (±0.341)   |
| Sr                                              | 0.125 (±0.069)   |
| Ti                                              | 0.418 (±0.222)   |
| Tl                                              | <lq              |
| V                                               | 6.437 (±1.504)   |
| Zn                                              | 4.625 (±4.295)   |
| Zr                                              | <lq              |

<lq = Enrichissement non significatif

Si l'on s'intéresse aux concentrations rencontrées sous le vent du site pétrochimique (site amont) en corrigeant du fond régional (site amont), les concentrations en Fe et en Zn sont du même ordre de grandeur que celles classiquement rencontrées en milieux urbains. Les concentrations observées demeurent inférieures à 200 ng.m<sup>-3</sup> pour le Fe et inférieures à 33 ng.m<sup>-3</sup> pour le Zn. En milieux urbains, pour les villes européennes, les concentrations généralement rencontrées sont comprises entre 50 et 300 ng.m<sup>-3</sup> pour le Fe (El Haddad et al., 2011 ; Salameh et al., 2015 ; Hueglin et al., 2005 ; Contini et al., 2014 ; Aldade et al., 2011) et entre 14 et 80 ng.m<sup>-3</sup> pour le Zn (Contini et al., 2014 ; Salameh et al., 2015 ; Haddad et al., 2011). En revanche, pour le V et le Ni, ces concentrations sont comprises entre 2 et 117 ng.m<sup>-3</sup> pour le V et entre 5 et 92 pour le Ni selon le couple d'échantillon considéré. Ces valeurs sont très significativement supérieures à celles rencontrées en milieux urbains ; entre 1 et 6 ng.m<sup>-3</sup> pour le V et entre 1 et 7 ng.m<sup>-3</sup> pour le Ni (El Haddad et al., 2011 ; Salameh et al., 2016 ; Hueglin et al., 2005 ; Contini et al., 2014 ; Aldade et al., 2011 ; Alastuey et al., 2016). Ainsi, le complexe pétrochimique joue potentiellement un rôle déterminant sur les fortes concentrations en V et Ni observées dans la zone d'étude.

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude

Le V et le Ni, associés au Fe, au Zn et aux sulfates, sont habituellement associés à la combustion de fioul lourd, notamment aux émissions par les bateaux et ceci pour toutes les tailles de l'aérosol (Riffault et al, 2015, Agrawal et al., 2008). Toutefois, ces éléments et plus particulièrement le V, le Ni et le SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> peuvent également être émis par les activités pétrochimiques telles que les raffineries (Riffault et al, 2015, Alleman et al., 2010). Plusieurs études (Mazzei et al., 2008, Viana et al., 2009; Pandolfi et al., 2011) ont reporté un ratio V/Ni compris entre 2,5 et 3,5 pour les émissions issues de la source de trafic maritime. Ces valeurs ont été obtenues par l'approche PMF appliquée sur une importante base de données obtenue pour l'aérosol collecté dans des zones portuaires méditerranéennes. Des ratios similaires, compris entre 2,3 et 4,5, ont été obtenus pour l'aérosol directement collecté à la sortie de l'échappement de machineries maritimes alimentées par différents fiouls (Nigam et al., 2006) et pour la machinerie principale et ceci à plusieurs vitesses de croisière (Agrawal et al., 2008). Enfin, un ratio V/Ni plus faible (V/Ni=3) a été trouvé pour les émissions de centrales électriques et de raffineries (Pandolfi et al., 2011). Le ratio V/Ni déterminé dans le cadre de cette étude est compris entre 1.3 et 2.1 selon le couple d'échantillons considéré. Ce ratio est inférieur à ceux reportés dans la littérature. Si la combustion de fuel lourd constitue une source probable d'une part significative du V et du Ni sur le site pétrochimique, les faibles ratios V/Ni déterminés suggèrent d'un enrichissement supplémentaire en Ni. Les sources de combustion de fiouls lourds sont cependant connues comme étant des forts émetteurs d'OM et d'EC (Rogge et al., 1997 ; Agrawal et al., 2008). Ainsi, l'enrichissement en éléments traces semble plus lié à l'activité pétrochimique elle-même plutôt qu'au trafic maritime.

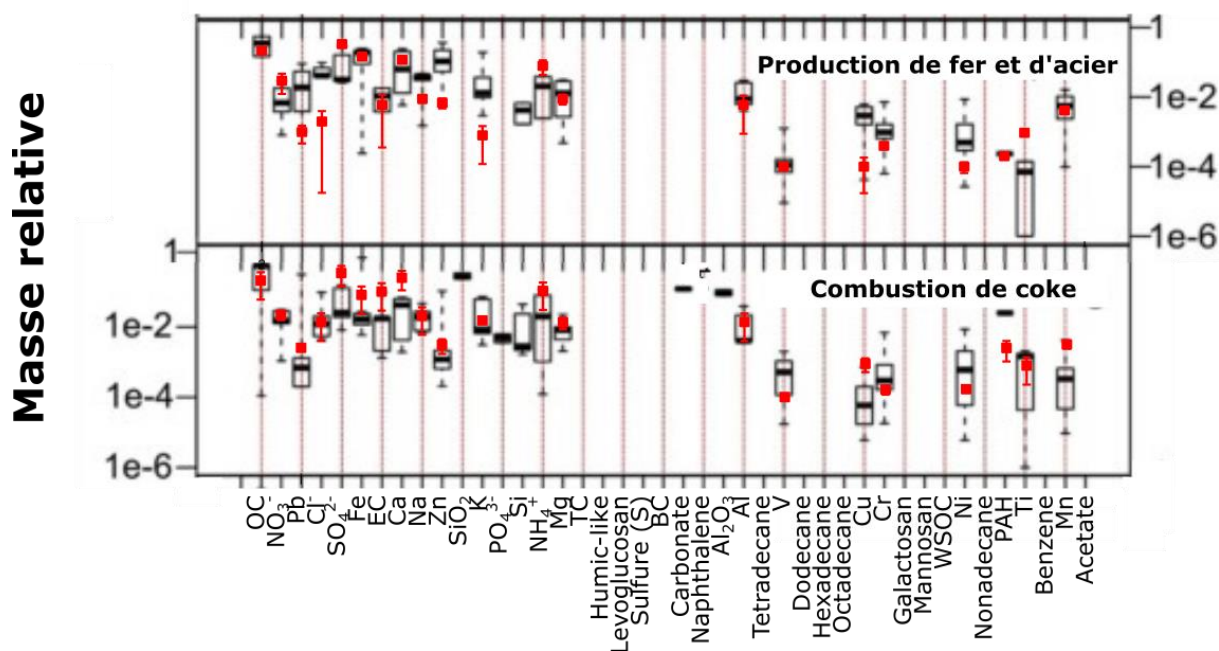
Ainsi, au vue des résultats obtenus, les émissions du complexe pétrochimique étudiés engendre un enrichissement en particules ultrafines principalement composés de sulfates, de Na, de K, de Fe, de V, de Ni et de Zn

.



### 3. Comparaison de profils obtenus avec ceux de la base de donnée SPECIEUROPE

Les profils chimiques obtenus ont été comparés aux profils de la base de données SPECIEUROPE (Figure III.5). Pour cela, les valeurs obtenues ont été ajoutés aux figures présentées dans le chapitre 1 partie 3 (Pernigotti et al., 2016). Ces figures compilent l'ensemble des profils (exprimés en g.g<sup>-1</sup> of PM) de la base de données SPECIEUROPE pour une activité donnée. La dispersion reflète les différences approches utilisées (prélèvement en cheminée, champ proche, etc.), les tailles des particules considérées (TSP, PM<sub>10</sub> et PM<sub>2.5</sub>) et également entre les procédés industriels utilisés (pour une même activité), (cf chapitre 1 partie 3).



**Figure III.5 :** Masses relatives (g.g<sup>-1</sup> de PM) des composés mesurés dans les profils de la base de données SPECIEUROPE et celles obtenues dans cette étude. Les boîtes représentent la médiane et les écarts interquartiles, les moustaches représentent les valeurs minimales et maximales pour les profils de la littérature (Pernigotti et al., 2016). Les carrés rouges et l'erreur représentent respectivement, les moyennes et l'écart-type obtenues pour cette étude.

Cette comparaison n'a été effectuée que pour les activités étudiées qui sont représentés dans la base de données. C'est-à-dire que le complexe pétrochimique ou le terminal minéralier ne correspondent à aucun type d'activité représenté dans la base de données et la comparaison n'a donc pas pu être effectuée. Ainsi, le profil obtenu pour le complexe 1 (transformation de la fonte en acier) a été comparé aux profils caractéristiques des activités de production de fer

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des $PM_{2.5}$ émissent par les principales activités industrielles de la zone d'étude

et de l'acier et le complexe 2 (Agglomération, cokerie et hauts fourneaux) aux activités de combustion de coke (figure III.5).

Pour la plupart des composés mesurés, les enrichissements déterminés ici sont très proches de ceux reportés dans la littérature. Par exemple pour le complexe 1, mise à part le  $Cl^-$ , le  $K^+$  et le Ti, tous les composés mesurés ont un enrichissement du même ordre de grandeur de ceux classiquement reportés. Pour un grand nombre d'entre eux, tel que l'OC, le Fe, l'EC, le Ca, le Mg, l'Al, les HAPs et le Mn, les enrichissements obtenus dans le cadre de cette étude sont très proches des valeurs médianes de la littérature. Des résultats similaires sont obtenus pour le complexe 2. Une fois encore, tous les enrichissements déterminés sont dans le même ordre de grandeur de ceux rencontrés dans la littérature (excepté les HAPs,  $SO_4^{2-}$ , Fe, EC, Ca). Les différences observés entre les profils obtenus et ceux de la littérature sont explicables par les différences de taille de l'aérosol caractérisé, de la stratégie expérimentale mise en place mais aussi, potentiellement, des procédés industriels utilisée. Par exemple, même si le complexe 2 comporte des procédés de combustion de coke (cokerie et hauts fourneaux), il englobe aussi une usine d'agglomération. L'addition de cette source de combustion peut conduire à l'augmentation de l'enrichissement en  $SO_4^{2-}$  et en EC. De plus, l'utilisation de minerais de fer et de la chaux dans ce complexe (agglomération et hauts fourneaux) peut aussi conduire à l'augmentation de l'enrichissement en Fe et en Ca comparé aux procédés de combustion de coke classiques.

Cette comparaison confirme la validité des profils obtenus et permet aussi de valider la méthode utilisée pour obtenir les profils chimiques des sources (enrichissement de l'aérosol).

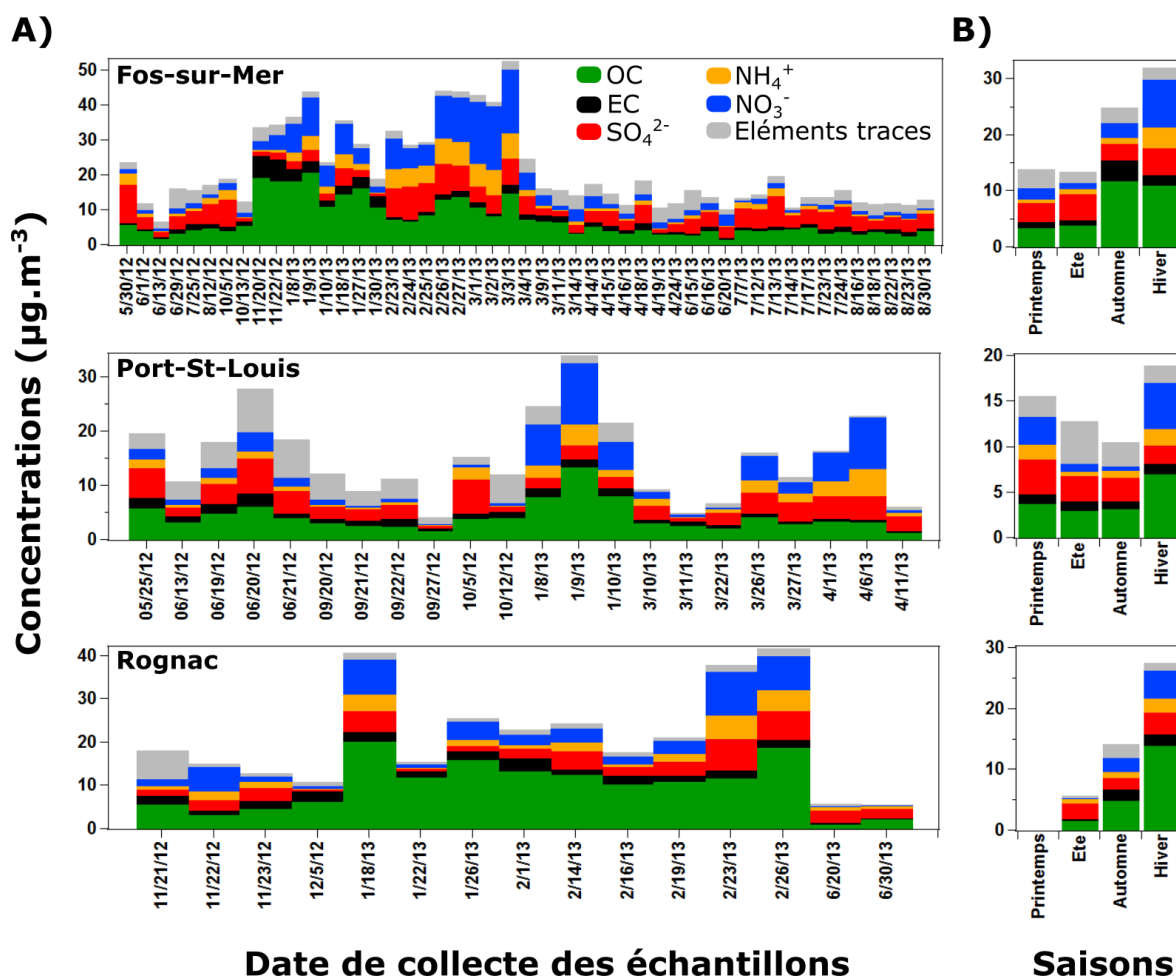
## **Partie 2 : Sources de l'aérosol PM<sub>2.5</sub> sur le Pourtour de l'Etang de Berre.**

---



## 1. Composition des PM<sub>2.5</sub> sur les trois sites

Pour les trois sites, la composition est dominée par la fraction ionique, majoritairement par le sulfate et le nitrate. Ces deux espèces représentent, en moyenne annuelle, respectivement entre 14-20% et 16-19% de la composition des PM<sub>2.5</sub> selon le site considéré. La fraction carbonée constitue la seconde fraction des PM<sub>2.5</sub>. L'OC représente, en moyenne annuelle, entre 28% et 47% des PM<sub>2.5</sub>. Notons que seul l'OC est représenté ici. La réelle contribution de la fraction organique (OM) aux PM<sub>2.5</sub> est donc entre 1.2 et 2.6 fois supérieure à celles présentées figure III.6. Le ratio OM/OC étant étroitement dépendant de la saison et des sources primaires de la matière organique, aucune correction n'a été appliquée. L'EC représente quant à lui entre 7% et 8% de la composition des PM<sub>2.5</sub>.



**Figure III.6 :** Composition des PM<sub>2.5</sub> A) séries temporelles (ensemble des échantillons analysés) B) variabilité saisonnière. Printemps : 20mars–20juin ; Eté : 20juin–22sep ; Automne : 22sep-20déc ; Hiver : 20déc-20mars.

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude

Des proportions similaires à l'EC sont observées pour l'ammonium (entre 8% et 9% de la composition des PM<sub>2.5</sub>). Les éléments traces représentent entre 6% et 18% de la masse des PM<sub>2.5</sub>. Si la composition est similaire pour les sites de Fos-sur-Mer et Port-St-Louis, le site de Rognac se différencie par une plus importante contribution en OC (10 µg/m<sup>3</sup>, contre 7 et 4 µg/m<sup>3</sup> à Fos sur Mer et Port-St-Louis. Les éléments traces présentent des contributions plus faibles à Rognac que sur les deux autres sites avec respectivement en moyenne annuelle 1 µg.m<sup>-3</sup> contre 2 µg.m<sup>-3</sup> pour les deux autres sites.

Une forte variabilité saisonnière est également observée. A Fos-sur-Mer, une forte augmentation de la concentration en OC est observée en automne et hiver. Comparé aux concentrations d'OC observées au printemps et pendant été (concentration entre 3-4 µgC.m<sup>-3</sup>), un facteur 3 est observée en automne et hiver (concentration entre 11-12 µgC.m<sup>-3</sup>). Pour le site de Port-St-Louis, contrairement au site de Fos-sur-Mer, la concentration d'OC est relativement stable entre le printemps, l'été et l'automne (respectivement 3.7, 3.0 et 3.1 µg.m<sup>-3</sup>). Toutefois, une forte augmentation est observée pour la période hivernale (7 µg.m<sup>-3</sup>). Pour le site de Rognac, la concentration en OC triple entre l'été et l'automne (respectivement 1.6 et 4.9 µg.m<sup>-3</sup>) et est multipliée par 9 entre l'été et l'hiver (13.9 µg.m<sup>-3</sup>).

Des résultats similaires à l'OC sont observés pour l'EC. A Fos-sur-Mer, une forte augmentation de la concentration de l'EC est observée en automne/hiver (respectivement 3.7 et 1.9 µg.m<sup>-3</sup>) comparé au printemps et en été (entre 0.9 et 1 µg.m<sup>-3</sup>). Pour le site de Port-St-Louis, la concentration en EC est relativement stable sur l'année (entre 0.8-1 µg.m<sup>-3</sup>). Pour le site de Rognac, comme pour le site de Fos-sur-Mer, une augmentation significative (par un facteur 6) est observée entre l'été et l'automne/hiver (respectivement 0.3 contre 1.8/1.9 µg.m<sup>-3</sup>). Cette augmentation de la concentration de l'EC et l'OC en automne et hiver traduit l'impact de sources riches en matériaux carbonés pendant ces deux périodes. Le nitrate d'ammonium présente une variabilité saisonnière typique avec des concentrations significativement plus élevées pendant les périodes froides résultant majoritairement de processus de conversion gaz-particules. Toutefois, l'impact de sources de combustions additionnelles (via l'émission de NOx) en hiver, tel que le chauffage résidentiel, ne peut pas être exclu.

Pour le SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, des concentrations stables sont observées sur l'année pour tous les sites. Ces concentrations sont comprises entre 3 et 5 µg.m<sup>-3</sup> pour le site de Fos-sur-Mer, 2 et 4 µg.m<sup>-3</sup> pour le site de Port-St-Louis et 2 et 4 µg.m<sup>-3</sup> pour le site de Rognac selon les saisons considérées.

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude

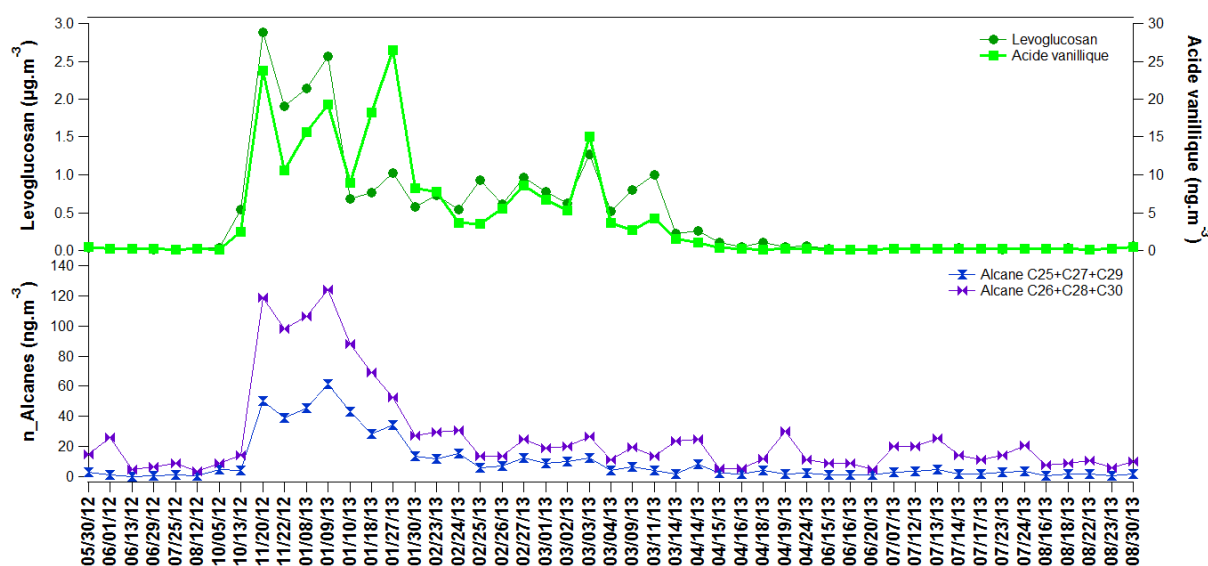
Enfin, les éléments traces ne présentent également pas de variabilité saisonnière marquée (excepté pour le site de Rognac). Les concentrations sont comprises entre 2 et 3  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour le site de Fos-sur-Mer, entre 2 et 5  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour le site de Port-St-Louis et entre 0.4 (été) et 2  $\mu\text{g.m}^{-3}$  (autres saisons) pour le site de Rognac.

### 2. Etude préliminaire des marqueurs de sources

Au cours de cette étude plus de 123 marqueurs de sources ont été analysés incluant des composés organiques et des éléments traces. De l'étude préliminaire de leurs niveaux de concentrations et de leurs évolutions temporelles, deux caractéristiques marquantes se dégagent. La première est relative à la combustion de biomasse et la seconde au niveau de concentrations en éléments traces.

#### 2.1 Importance des marqueurs de la combustion de biomasse

La figure III.7 présente l'évolution temporelle des concentrations en levoglucosan, sucre anhydre provenant de la pyrolyse de la cellulose, de l'acide vanillique, produit de pyrolyse de la lignine, et des n-alcanes lourds à chaînes carbonées impaires (C25-C27-C29) et paires (C26-C28-C30).



**Figure III.7 :** Evolution temporelle du levoglucosan, de l'acide vanillique, des alcanes impaire (C25-C27-C29) et des alcanes paire (C26-C28-C30).

La forte augmentation en OC l'automne et l'hiver, discutée précédemment, est clairement associée à de très importantes concentrations en traceurs de combustion de biomasse. Pour le

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude

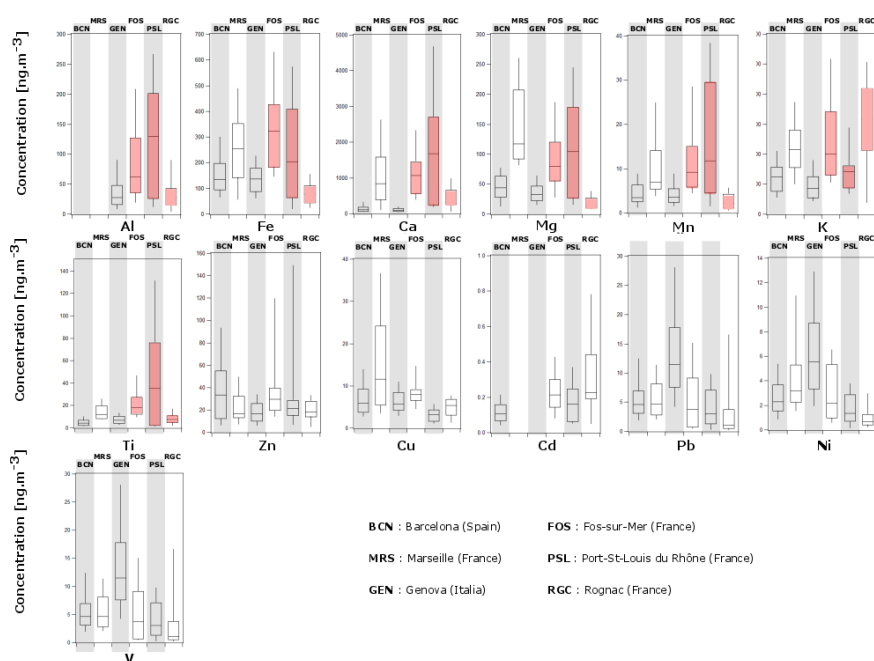
levoglucosan, les concentrations atteignent 2.8 µg.m<sup>3</sup>. De tels niveaux de concentrations pour ce traceur univoque de la combustion de biomasse ne sont que très rarement rencontrés dans l'atmosphère à l'exception d'environnements très impactés par la combustion de biomasse comme les vallées alpines ou au Nord du Portugal en hiver (Favez et al, 2010 ; Puxbaum et al., 2007). Les mêmes observations peuvent être faites pour l'acide vanillique et l'ensemble des marqueurs organiques de combustion de biomasse, attestant de l'impact fort de cette source sur les concentrations en PM<sub>2.5</sub>.

La seconde caractéristique forte réside dans la temporalité des concentrations observées. D'importantes concentrations sont observées dès l'automne (début octobre) et surpassent même celles rencontrées au cœur de l'hiver. Si ces concentrations font sens en hiver, avec l'apparition des émissions liées au chauffage résidentiel (ou feux de cheminée d'appoint), les fortes concentrations en automne peuvent paraître surprenantes, particulièrement dans un environnement méditerranéen. Un examen attentif de la distribution des alcanes linéaires met cependant en évidence une prédominance des alcanes à nombre de carbone impair (C<sub>25</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>) et impaires (C<sub>26</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>30</sub>) au cours des périodes fortement impactées par la combustion de biomasse, particulièrement l'automne. Toutefois, l'écart entre les concentrations obtenues pour les alcanes paires et impaires (facteur 2) est similaire à celui observé en été où l'activité végétale est plus importante. Comme présenté chapitre 1 partie 1, cette signature singulière (prédominance des alcanes à nombre de carbone impairs) correspond à celle, très caractéristique, des cires vasculaires végétales et est traditionnellement associée à la remise en suspension de débris végétaux ou l'abrasion de ces cires végétales par le vent (Rogge et al, 1993). En hiver et en automne, période au cours de laquelle l'activité végétale est minimale, cette signature des alcanes linéaires est clairement inhabituelle. L'importance des débris végétaux au cours des saisons de repos végétatif associée à de très fortes concentrations en marqueurs de combustion de biomasse, laisse supposer une influence forte des combustions de déchets verts sur les concentrations en PM<sub>2.5</sub>. Des résultats similaires ont été obtenus au cours d'une étude précédente menée à Marseille (D. Salameh, 2015).

## 2.2 Métaux et éléments traces

Les concentrations médianes des principaux métaux et éléments traces mesurés sur les trois sites sont présentées figure III.8. A des fins de comparaison, les concentrations médianes annuelles des mêmes éléments obtenus dans trois grands ports méditerranéens (Barcelone, Marseille et Gènes) sont également représentés (Données 2011-2012, Salameh et al., 2015).

Parmi les 3 sites de l'étude, Fos (FOS) et Port Saint Louis (PSL) se distinguent clairement du site de Rognac (RGC). Les niveaux de concentrations relevées à RGC sont, à l'exception du Cadmium et du Potassium, très comparables à ceux observées au cœur des trois villes du pourtour méditerranéen. Les sites de FOS et PSL se caractérisent, quant à eux, par des concentrations beaucoup plus élevées en Aluminium, Calcium, Fer, Magnésium, Manganèse et Titane. La proximité de ces deux sites du pôle sidérurgique, fortement émetteur de ces 5 éléments (Article A), apparaît comme la cause la plus probable des fortes concentrations enregistrées sur ces deux sites. Le seul environnement urbain présentant des concentrations proches de celles enregistrées à FOS et PSL, exception faite de l'Aluminium, est Marseille. Deux raisons permettent d'expliquer cette particularité.



**Figure III.8 :** Concentration médianes des principaux éléments traces pour les trois sites: Fos sur Mer (FOS), Port Saint Louis (PSL) et Rognac (RGC) ; et comparaison avec 3 villes méditerranéennes (Barcelone, Marseille, Gènes) (Données 2011-2012, Salameh et al., 2015).

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émissent par les principales activités industrielles de la zone d'étude

La première est que l'année 2011-2012 a été marquée à Marseille par d'importants travaux d'infrastructure (aménagement du Vieux Port, des docks etc..) provoquant l'injection significative de matériaux d'origine crustale dans l'atmosphère. La seconde est que Marseille est très fréquemment sous le vent du pôle industriel de Fos-Berre (El Haddad et al, 2011, 2013) et donc impactée par ses émissions. Le Vanadium et le Nickel fortement émis par la combustion de fuels lourds (trafic maritime notamment) sont, sur les 3 sites, détectés en plus faibles concentrations comparés aux environnements urbains de Gènes, où port et ville sont très étroitement liés, Barcelone et Marseille. Si l'impact du trafic maritime ne peut être négligé, son impact sur les concentrations annuelles en PM<sub>2.5</sub> sur la zone d'étude n'apparaît pas comme un facteur déterminant, tout du moins sur la fraction primaire de l'aérosol.

Ces résultats mettent également en lumière un point important relatif à l'estimation de la fraction « poussières minérales » ou *Dust*. La contribution de cette source est très fréquemment estimée à l'aide d'approches empiriques basées sur les concentrations en éléments traces et en métaux et notamment celles en Ca, Al, Fe, Mn et Mg (Querol et al, 2001 ; Ripoll et al, 2015 ; Malm et al., 1994 ; Hueglin et al., 2005). Les fortes émissions de ces éléments par les activités industrielles et particulièrement la sidérurgie, peuvent conduire à une surestimation significative de la source liée à la remise en suspension poussière minérale par ces approches empiriques.

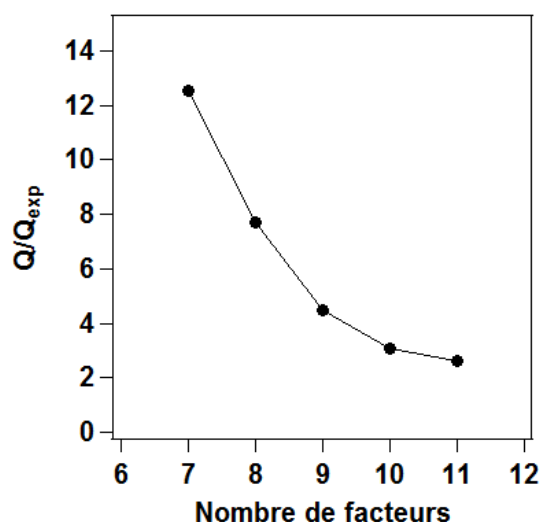
### 3. Contribution des sources des PM<sub>2.5</sub> : L'approche ME-2

#### *Résumé étendu de l'article B*

#### 3.1 Contraintes appliquées

Le modèle ME-2 a été utilisé pour quantifier les principales sources majeures des PM<sub>2.5</sub> sur la zone de l'Etang de Berre. Ce modèle hybride permet d'utiliser directement les profils des sources industrielles déterminés ici tout laissant suffisamment de degrés de liberté pour les sources dont le profil précis est inconnu (la combustion de biomasse, particulièrement). L'ensemble de la base de données (Fos-sur-Mer/Port-St-Louis et Rognac) a été regroupée afin de disposer d'un nombre d'échantillons nécessaire pour l'analyse.

Les variables incluses dans le modèle ME-2 ont été sélectionnées car (1) elles étaient spécifiques des sources de la zone d'études et (2) elles étaient des variables fortes ( $S/N > 2$ ). 36 variables ont été sélectionnées. Elles regroupent les fractions majeures responsables de la masse des PM<sub>2.5</sub> (OC/EC, sulfate, ammonium, nitrate), 8 éléments traces dont Ca, Al, Fe, V et Ni et 21 composés organiques marqueurs de sources incluant le levoglucosan, 2 méthoxyphénols, 10 n-alcanes, 4 HAPs et 3 hopanes. La liste complète est présentée en Annexe 1 (table A2).



**Figure III.9 :** Variation du rapport  $Q/Q_{exp}$  (valeur objet calculée sur la valeur objet attendue cf. chapitre 1 partie 1) en fonction du nombre de facteurs

L'analyse ME2 a été réalisée en plusieurs étapes. Dans un premier temps seuls 5 facteurs ont été contraints avec les 5 profils industriels obtenus dans la zone d'étude. Toutes les variables ont été contraintes avec une  $\alpha$ -value de 0.2, c. à d. que la variation autorisée autour des valeurs contraintes est de 20% de ces valeurs. Un nombre large de facteurs allant de 7 à 11 a été examiné afin de déterminer la meilleure solution pour le jeu de données. Les résultats obtenus pour 7 facteurs ont mis en évidence, en plus des facteurs industriels, deux facteurs dont un facilement attribuable à la

combustion de biomasse. La solution à 8 facteurs a permis d'isoler un facteur riche en nitrate

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émissent par les principales activités industrielles de la zone d'étude

d'ammonium et en marqueurs de la combustion de biomasse. Les solutions à 9 et 10 facteurs ont permis d'isoler deux facteurs liés au trafic routier. La solution à 11 facteurs n'a pas permis d'obtenir un facteur supplémentaire physiquement exploitable. De plus, l'étude du rapport  $Q/Q_{\text{exp}}$  (valeur objet calculée sur la valeur objet attendue cf. chapitre 1 partie 1) montre que cette solution à 11 facteurs ne permet pas d'expliquer significativement mieux les concentrations mesurées par rapport à la solution à 10 facteurs (figure III.9). De plus, comme présenté en annexe (annexe 1 table A3 et figure A1), la solution à 10 facteurs permet d'expliquer les concentrations mesurées pour la plupart des variables incluses dans le modèle.

Ainsi, la solution à 10 facteurs a été retenue comme étant la solution optimale pour expliquer le jeu de données. Toutefois, même si les paramètres statistiques sont bons pour cette solution, l'étude des différents facteurs a permis de mettre en évidence des mélanges entre les sources, notamment entre celles de combustions de biomasses et véhiculaires. Ce mélange se traduit notamment par la présence significative d'hopanes dans les facteurs de combustions de biomasse illustrant la difficulté du modèle PMF/ME-2 à redistribuer les bonnes variables dans les bons facteurs. Ainsi, afin d'atténuer ces mélanges, des contraintes additionnelles et réalistes ont été ajoutées dans les 5 facteurs déterminés par la première analyse ME-2. Ces contraintes ont pour objectif de forcer le modèle à distribuer certains marqueurs spécifiques, tel que les hopanes, le levoglucosan, la vanilline, l'acide vanilique, le MSA et le  $\text{Na}^+$  dans les facteurs représentant leurs sources d'émissions. Par exemple, le levoglucosan ne peut être distribué que dans deux facteurs : le facteur combustion de biomasse et le facteur *Nitrate Rich* (facteur majoritaire, l'hiver). Ce dernier facteur présente, dans la solution non contrainte, un degré de mélange important avec les marqueurs de combustions de biomasses. Une étude récente menée à Marseille a, de plus, clairement mis en évidence deux facteurs de combustion de biomasse (D. Salameh, 2015). La distribution du levoglucosan selon deux facteurs permet de ne pas trop contraindre le modèle. Les contraintes appliquées sont présentées en annexe 1 (table A2).

L'influence de la  $a$ -value a été testée en faisant varier celle-ci de 0.1 à 1 avec un pas de 0.1 pour tous les facteurs sur une dimension (variation de toutes les  $a$ -values dans le même sens et dans le même temps). Les résultats ont montré des dispersions faibles entre 0,01  $\mu\text{g.m}^{-3}$  et 0,15  $\mu\text{g.m}^{-3}$  selon le facteur considéré pour les  $a$ -values inférieures à 0.2 (annexe 1 figure A2). Toutefois, de fortes dispersions comprises entre 0,1  $\mu\text{g.m}^{-3}$  et 2  $\mu\text{g.m}^{-3}$  ont été observées selon le facteur considéré pour des  $a$ -values supérieures à 0.2 (annexe 1 figure A2). Cette dispersion est d'autant plus importante pour les facteurs de combustion de biomasses,

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émissent par les principales activités industrielles de la zone d'étude

« nitrate rich » et les facteurs de trafic. Ces fortes variations des contributions sont principalement dues au fait que les  $\alpha$ -values supérieures à 0.2 laissent une trop grande liberté au modèle. Les mélanges de sources ne sont donc que faiblement atténués. Une  $\alpha$ -value de 0.2 a donc été choisie pour toutes les contraintes. Le modèle a alors été lancé 20 fois (20 seeds) afin d'évaluer la dispersion de contribution obtenues entre les différents « runs » du modèle pour les différents facteurs. Une dispersion faible comprise en moyenne entre 0.01 et 0.1  $\mu\text{g.m}^{-2}$  a été obtenue pour toute la source exceptée pour la source d'aérosol marin âgé (dispersion moyenne de 0.15).

### 3.2 Contribution des principales sources d'émission au PM dans la zone d'étude

#### 3.2.1 Identification et contributions des principales sources obtenues avec l'approche ME-2

La nature chimique des différents facteurs obtenus et les évolutions temporelles de leurs contributions sont présentées figures III.10 et III.11. En complément des 5 facteurs industriels entièrement contraints, on retrouve les 5 facteurs partiellement contraints, comme décrit précédemment.

Le facteur de combustion de biomasse (*Biomass burning*) est clairement caractérisé par les marqueurs organiques issus de la pyrolyse de la cellulose (levoglucosan) et de la lignine (vanilline et acide vanillique). Ce facteur explique également 35% de l'OC. En moyenne sur l'ensemble de la période de mesures ce facteur est le troisième plus important contributeur aux PM<sub>2.5</sub> (figure III.11B). Il présente toutefois une très forte saisonnalité et constitue le facteur majoritaire l'automne et au début de l'hiver (octobre-janvier) à Fos avec des contributions comprises entre 3 et 28  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pendant cette période (figure III.11A). Il demeure majoritaire à Rognac pour tous les échantillons d'hiver (décembre-février).

L'automne et surtout l'hiver sont également marqués par l'abondance d'un facteur dominé par le Nitrate d'ammonium (*Nitrate Rich*, figure III.11A)). Ce facteur explique en effet plus de 70% du nitrate et près de 60% de l'ammonium (figure III.10). La présence, certes minoritaire, de levoglucosan, d'OC et d'alcanes à haut poids moléculaire dans ce facteur implique très probablement une contribution de la combustion de biomasse. Ce facteur est, en moyenne sur la période de mesure et tous sites confondus, le principal contributeur des PM<sub>2.5</sub> représentant 5.5  $\mu\text{g.m}^{-3}$  (figure III.11B). A l'image du nitrate d'ammonium une forte saisonnalité est observée. Ce facteur explique entre 4 et 36  $\mu\text{g.m}^{-3}$  des PM<sub>2.5</sub> en hiver et entre 0.2 et 5  $\mu\text{g.m}^{-3}$  en automne (figure III.11A).

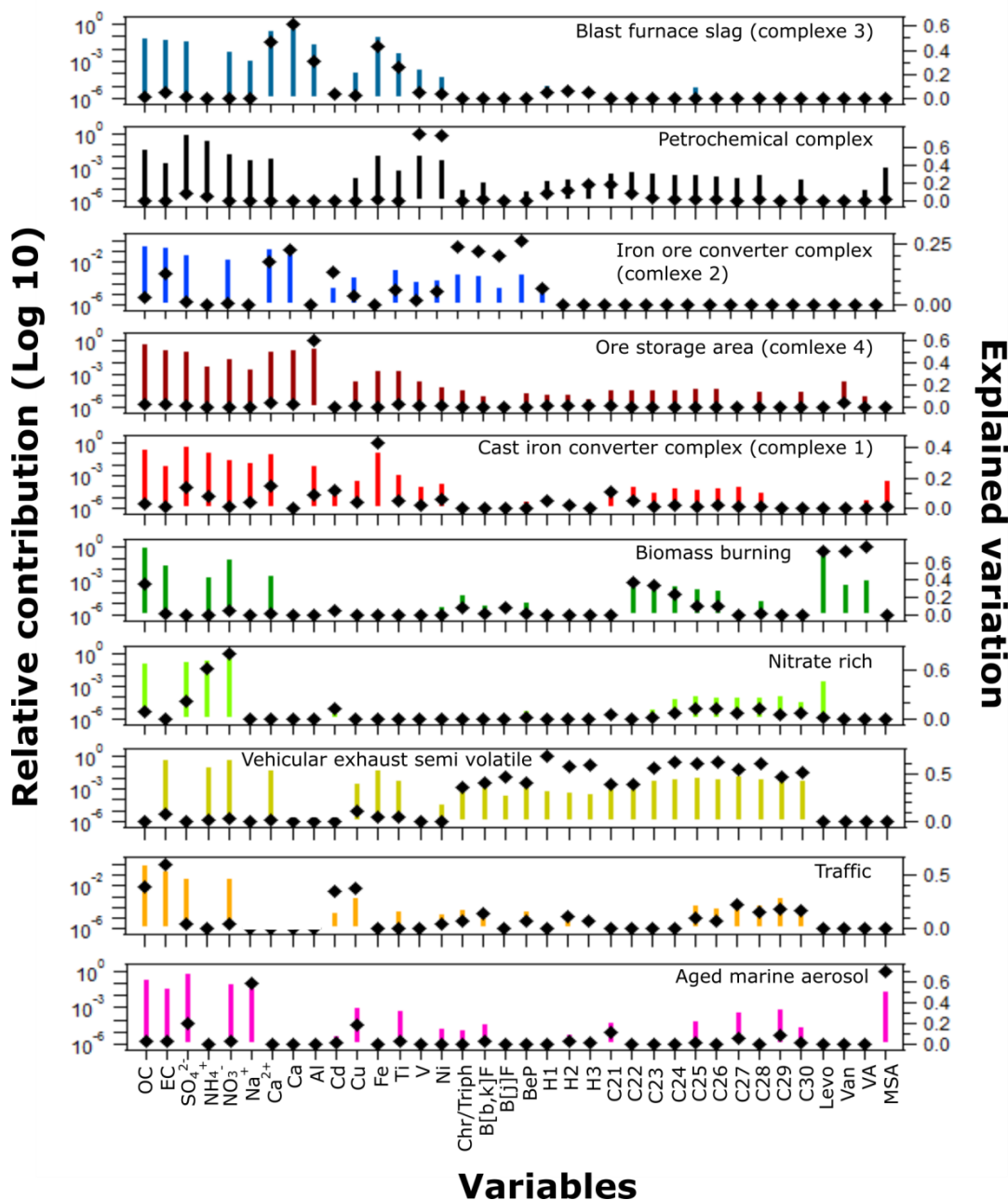
## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émissent par les principales activités industrielles de la zone d'étude

Deux facteurs traduisent l'impact des émissions véhiculaires. Le facteur prépondérant (*Traffic*) est majoritairement constitué par l'EC et l'OC. 60% de l'EC et 40% de l'OC sont distribués dans ce facteur (figure III.10). Le facteur trafic se caractérise également par la présence de Cuivre (37% du Cu total) et de Cadmium (34% du Cd total) et dans une moindre mesure d'hopanes, deux traceurs spécifiques des émissions véhiculaires indirectes et directes (Amato et al, 2009 ; El Haddad et al, 2009). La présence de Nickel et de Cadmium peut également être expliquée par la remise en suspension de poussières par le trafic. Ces particules pouvant être d'origine véhiculaire, industrielle ou même biogénique comme le suggère la présence d'alcane lourds à nombre de carbone impaire (caractéristiques des cires vasculaires végétales). Ce facteur représente en moyenne annuelle le second plus important contributeur au PM<sub>2.5</sub>, tous sites confondus (4,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  figure III.11B) et est relativement homogène entre les différents sites (4,7  $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$  à Fos, 3,0  $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$  à Port-St-Louis et 5,6  $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$  à Rognac). Le second facteur attribuable aux émissions véhiculaires est plus atypique (*Vehicular Exhaust Semi Volatile*). Il regroupe l'essentiel de la masse des alcanes, des HAPs et des hopanes non expliquée par les sources industrielles (figure III.10). Ces composés ont tous la particularité d'être semi volatils. Le caractère semi volatil de ce facteur est renforcé par son évolution temporelle très marquée, ne contribuant à la masse des PM<sub>2.5</sub> quasi exclusivement qu'en automne et en hiver dans des conditions favorables aux déplacements des équilibres gaz/particules vers la phase particulaire (fortes concentrations et/ou faibles températures, figure III.11A). Toutefois et de façon surprenante, l'OC est absent de ce facteur. Il n'est cependant qu'une composante très minoritaire des PM<sub>2.5</sub>, représentant en moyenne sur la période de prélèvement moins de 0,3  $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$ . Il est probablement le reflet d'un artefact statistique mais illustre la difficulté du modèle à distribuer l'ensemble des variables de façon totalement cohérente.

Le dernier facteur partiellement contraint explique 70% du MSA (Methane Sulfonic acid), produit d'oxydation du DMS (dimethyl sulfur) émis majoritairement par les mers et océans, et du sodium soluble (figure III.10). Ce facteur est caractéristique d'un aérosol marin âgé (*Aged marine aerosol*) probablement enrichi en composés anthropiques au cours de son transport au-dessus de terres comme le suggère la présence, en faible quantité, d'EC, de Cuivre, de Nickel et de Titane. Il représente une faible composante des PM<sub>2.5</sub> : 1,7  $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$  à Fos, 1,2  $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$  à Port-St-Louis et 0,5  $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$  à Rognac.

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude

Les sources industrielles, dont les facteurs ont été entièrement contraints (Articles A et partie 1), représentent en moyenne et tous sites confondus un apport en PM<sub>2.5</sub> de 3,9  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . Cet apport demeure globalement relativement constant au cours de l'année.

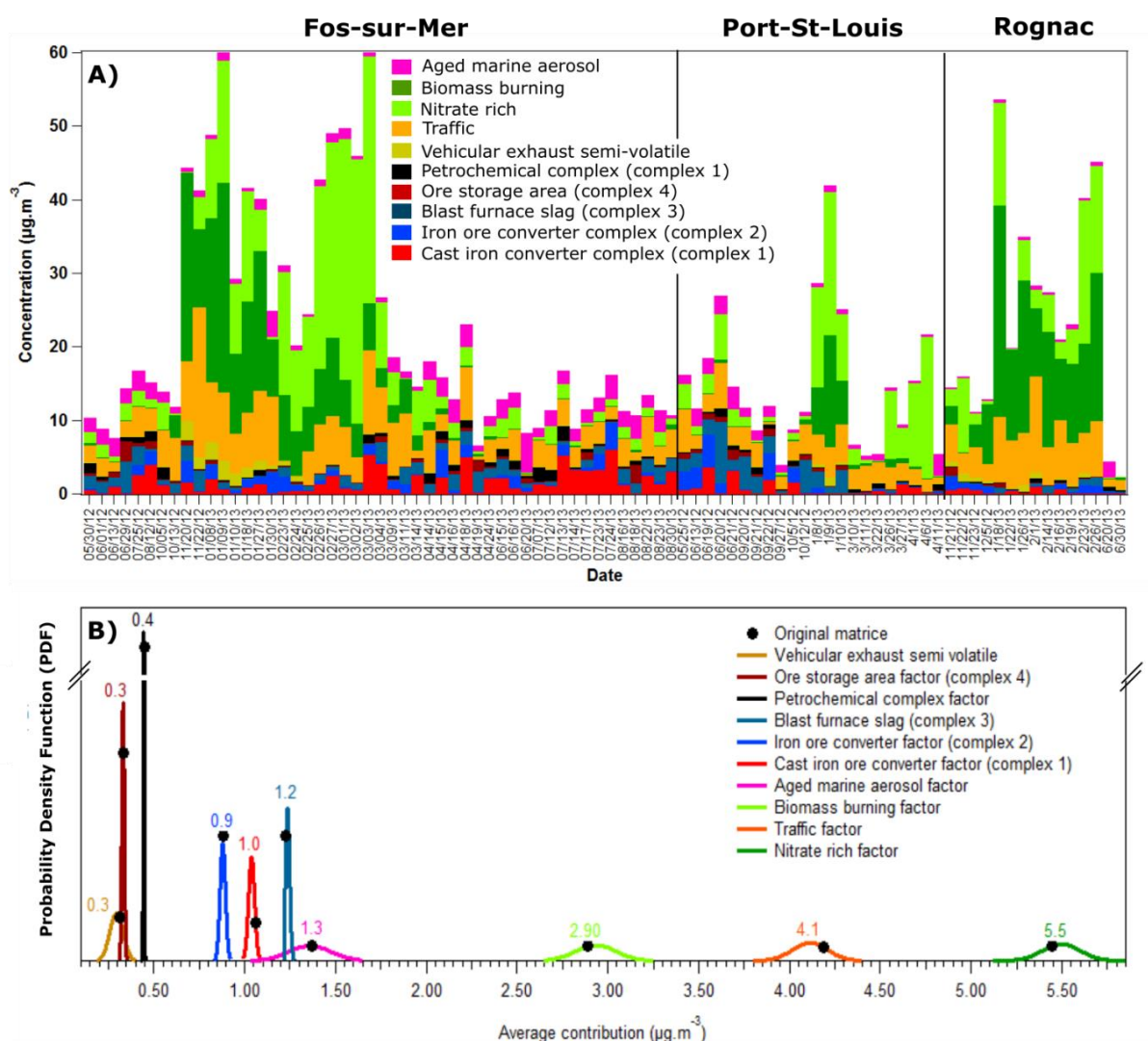


**Figure III.10** : Nature chimique des différents facteurs obtenus avec le modèle ME-2.

Parmi les sources industrielles caractérisées, Les procédés de transformation de la fonte en acier (Complexe 1, Article A) représentent en moyenne 1,7  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour le site de Fos-sur-Mer, 0,7  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour le site de Port-st-Louis et 0,32  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour le site de Rognac. Les laitiers (zone de stockage des scories issues des hauts fourneaux, complexe 3, Article A) représentent 1,2  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour Fos-sur-Mer, 1,7  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour Port-st-Louis et 0,5  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émissent par les principales activités industrielles de la zone d'étude

Rognac. Les procédés de conversions du minerai de fer (Agglomération, cokerie et hauts fourneaux, Complexe 2, Article A) représentent respectivement 0,8  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , 0,9  $\mu\text{g.m}^{-3}$  et 0,5  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour les sites de Fos, Port-St-Louis et Rognac. Enfin, la source pétrochimique contribue à 0,5  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour le site de Fos, à 0,4  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour le site de Port-St-Louis et à 0,2  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour le site de Rognac.



**Figure III.11 :** **A.** Evolutions temporelles des facteurs obtenus par l'approche ME-2 pour les trois sites d'étude ; **B.** Contribution moyenne des différents facteurs tous sites confondus. Les densités de probabilités sont établies en faisant varier aléatoirement 30 fois l'ensemble des variables de la matrice de données. L'incertitude analytique fixe les bornes hautes et basses du domaine de concentrations explorées pour chaque composé. Les marqueurs représentent le résultat pour la matrice d'origine.

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émissent par les principales activités industrielles de la zone d'étude

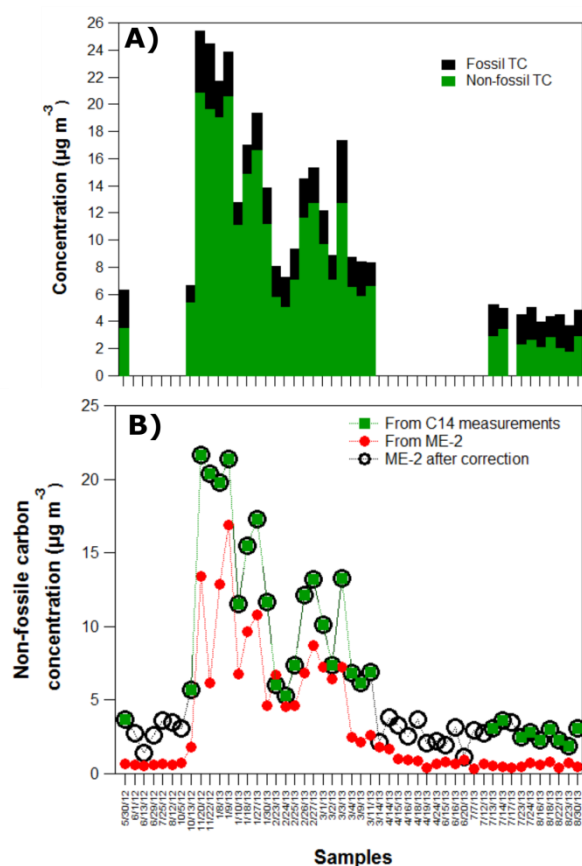
L'exercice de modélisation menée à l'aide de l'approche ME2 fournit des résultats globalement très cohérents et, malgré les nombreuses contraintes appliquées, robustes d'un point de vu statistique. Cette robustesse est illustrée par les densités de probabilités des différentes contributions (figure III.11B). Ces densités de probabilités ont été établies en répétant la modélisation sur 30 matrices de données différentes. Pour chacune des 30 matrices de données, l'ensemble des variables ont été modifiées aléatoirement. Les bornes haute et basse du domaine de concentrations explorées pour chaque variable est fixée par l'incertitude analytique associée. Pour les facteurs totalement contraints, la dispersion des contributions est très faible et reflète essentiellement la liberté offerte par la a-value de 0.2 associée. Pour les facteurs partiellement contraints la dispersion est plus sensible mais reste, au regard de la complexité de la résolution du calcul matriciel, excellente.

Toutefois et malgré l'ensemble des contraintes appliquées, visant à séparer plus clairement les sources, un certain degré de mélange est encore observé. La notion de mélange est inhérente à ce type d'approche basée sur les corrélations internes au sein du jeu de données. La concentration des espèces dans l'atmosphère et leurs évolutions étant certes fonction de l'intensité des sources d'émission, elle dépend également d'un grand nombre de facteurs, notamment d'ordres métrologique (température, intensité lumineuse, précipitations) et dynamique (hauteur de la couche de mélange, transport longue distance, etc.). Une autre caractéristique importante à garder à l'esprit est que le modèle extrait des facteurs constants. Cette constance des facteurs est probablement la contrainte la plus forte. Elle implique que la nature chimique de la combustion de biomasse, par exemple, est constante quelle que soit la période de l'année et, dans notre cas de figure, identique également sur les trois sites. Cette contrainte est de plus accentuée par l'utilisation, ici, de composés aux propriétés physico chimique différentes pour la résolution du calcul matriciel. Si la combinaison d'éléments traces/métaux et de composés organiques est indispensable pour mieux séparer les sources et particulièrement les sources de combustions, l'association de composés non volatils et non réactifs (métaux, EC) avec des composés par nature semi-volatils et réactifs (même faiblement) comme les marqueurs organiques contraint encore plus l'hypothèse implicite de constance des facteurs, particulièrement sur une série de données annuelle. Une distribution parfaite des variables selon les différents facteurs relève donc d'une certaine utopie. L'important est de minimiser les mélanges des variables clefs, c'est-à-dire les traceurs spécifiques car si l'identification des facteurs est basé sur la distribution des traceurs

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude

spécifiques, leur contribution à la masse des PM<sub>2.5</sub> est, elle, étroitement liée à la distribution des fractions majeures (OC, EC, Nitrate, Sulfate et Ammonium) au sein des différents facteurs.

### 3.2.2 Origine du carbone : ME-2 vs mesures de radiocarbone



**Figure III.12 : A.** Concentrations de carbone fossile et moderne déterminées par les analyses de radiocarbone en fonction des échantillons , **B.** Comparaison de la concentration de carbone moderne déterminée par les analyses radiocarbone, reconstitué par le modèle (from ME-2, somme du TC du facteur combustion de biomasse, « nitrate rich » et aérosol marin âgé) et après redistribution de l'OC et l'EC (ME-2 after correction).

périodes en moyenne 80% du carbone total (70-90%). En dehors de ces périodes le TC<sub>nf</sub> représente 60% du carbone total. A contrario, la quantité de carbone d'origine fossile (TC<sub>f</sub>) est très homogène tout au long de l'année ( $2,2 \pm 0,7 \mu\text{g.m}^{-3}$ , figure III.12.A). Ainsi la très forte

L'analyse du  $^{14}\text{C}$  permet de séparer quantitativement le carbone selon son origine fossile (c-à-d principalement issus de la combustion de fuels fossiles) ou non-fossile (combustions de biomasse, aérosol organique secondaire formé à partir de précurseurs d'origine biogénique, etc.). Cette approche directe offre donc un excellent moyen de contrôler la distribution du carbone total (OC+EC) entre les différents facteurs issus de l'approche ME2.

L'analyse du radiocarbone a été réalisée sur 30 échantillons (/49) collectés sur le site de Fos. Les résultats sont présentés sur la figure III.12. Ils mettent clairement en évidence la prédominance du carbone moderne (non fossile) pendant les périodes identifiées comme fortement impactées par la combustion de biomasse (automne et hiver, figure III.12.A). La fraction moderne (TC<sub>nf</sub>) représente pendant ces

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émissent par les principales activités industrielles de la zone d'étude

augmentation en OC observée en automne et hiver (figure III.6) correspond quasi exclusivement à un apport de carbone moderne.

A partir de la composition relative des facteurs déterminés par l'approche ME2 et de leurs contributions, il est possible d'extrapoler un TC fossile (TC<sub>f\_ME2</sub>) et un TC non fossile (TC<sub>nf\_ME2</sub>). Le TC non fossile a été reconstitué en sommant le TC extrait des facteurs *Biomass Burning*, *Nitrate Rich* et *Aged Marine Aerosol*. Pour les deux derniers facteurs, si la contribution du facteur marin est marginale (<9% de TC<sub>nf\_ME2</sub>), le facteur *Nitrate Rich* est le seul facteur permettant d'expliquer l'augmentation de carbone non-fossile l'hiver. Le caractère fortement secondaire du facteur *Nitrate Rich* associé à la présence de lévoglucosan et à la forte capacité des émissions de combustion de biomasse à former de l'aérosol organique secondaire (Hennigan et al, 2010, Ortega et al, 2013), laisse supposer que l'OC qu'il renferme provient de la combustion de biomasse (les émissions biogéniques étant limitées à cette période de l'année). La comparaison entre TC<sub>nf\_ME2</sub> et TC<sub>nf</sub> est présentée figure III.12B.

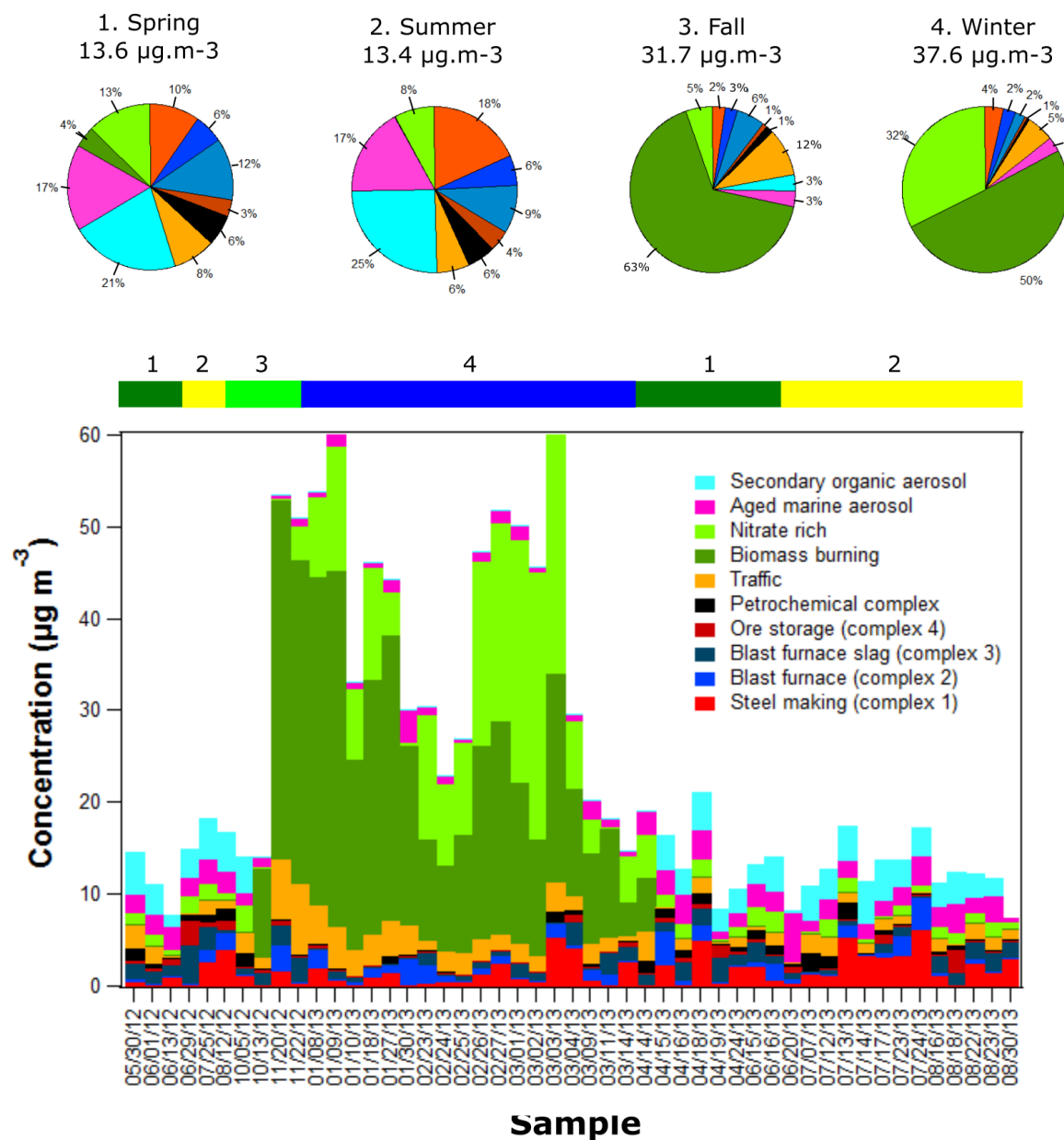
La comparaison entre les deux approches, montre que le modèle capture très bien les variations effectives du carbone moderne. Toutefois on note que le modèle sous-estime significativement la concentration en carbone moderne alors que le TC est lui très bien reconstitué (annexe 1 figure A3). Autrement dit l'approche ME2 développée ici ne distribue pas correctement le carbone (OC et EC) entre les sources fossile et non fossile, particulièrement entre les sources combustion de biomasse et trafic, les deux principales sources de carbone identifiées.

### 3.2.3 Réattribution de la fraction carbonée et nouvelles contributions

Suite aux observations précédentes, les contributions obtenues avec le ME-2 pour la source de combustion de biomasse et véhiculaire ont été corrigées à l'aide des analyses de radiocarbone. Cette correction n'a été effectuée que pour le site de Fos-sur-Mer (seul site où les mesures de radiocarbone ont été réalisées). Cette correction, décrite en détail dans l'article B, a consisté à redistribuer l'excédent de carbone de la source véhiculaire vers la source de combustion de biomasse. Pour cela, le carbone (OC et EC) du facteur *nitrate rich* a été regroupé avec celui de la source combustion de biomasse. Les deux sources véhiculaires ont également été regroupées en un seul facteur. Le résultat de la correction pour le carbone non-fossile est présenté figure III.12B. Le carbone total ainsi redistribué est ensuite réinjecté dans

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude

les différents facteurs. Les résultats sont présentés sur la figure III.13 pour le site de Fos-sur-Mer.

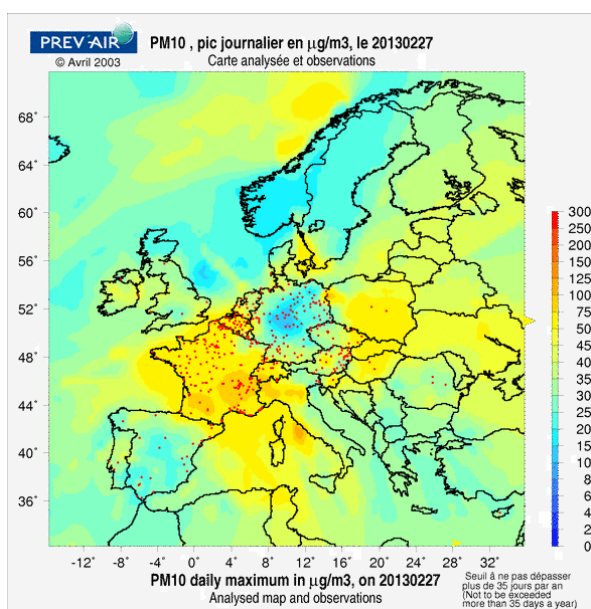


**Figure III.13 :** Contribution des différents facteurs après redistribution des concentrations d'OC et d'EC. Les camemberts représentent les contributions relatives en fonction des saisons.

Après correction, la source de combustion de biomasse représente 21 et 18  $\mu\text{g.m}^{-3}$  respectivement pour l'automne et l'hiver, soit 63 et 50% des PM<sub>2.5</sub>. La contribution de la source véhiculaire a, quant à elle, diminué d'un facteur 5 et représente entre 5 et 12% des PM<sub>2.5</sub> soit entre 1 et 4  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . La source véhiculaire présente, après correction, une évolution temporelle en accord avec ce type de source. Cette correction a aussi permis d'isoler la

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émis par les principales activités industrielles de la zone d'étude

contribution de la source organique secondaire d'origine non fossile. Cette source peut représenter entre 25 et 21% en été et au printemps soit  $3 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Notons que conceptuellement la contribution de source de combustion de biomasse ainsi reconstitué traduit à la fois les émissions primaires et l'aérosol organique secondaire formé à partir de précurseurs co-émis. La source de nitrate d'ammonium (*nitrate rich*) représente  $12 \mu\text{g.m}^{-3}$  en hiver soit 32% des PM<sub>2.5</sub>. La contribution de cette source diminue à  $1\text{-}2 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour les autres saisons soit entre 5 et 13% des PM<sub>2.5</sub>. La source d'aérosol marin âgé, au printemps et en été, représente  $2 \mu\text{g.m}^{-3}$  soit 17% des PM<sub>2.5</sub>. En automne et hiver, cette source diminue et représente  $1 \mu\text{g.m}^{-3}$  soit 3% des PM<sub>2.5</sub>. La source industrielle est relativement stable sur l'année et représente toute saison confondue entre 3 et  $6 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Au printemps et en été, cette source représente alors entre 36 et 43% des PM<sub>2.5</sub> et est donc la source majoritaire des PM<sub>2.5</sub>. En hiver et à l'automne, cette source ne représente plus qu'entre 9 et 12% des PM<sub>2.5</sub>. Parmi les sources industrielles, en moyenne annuelle, le complexe de transformation de la fonte en acier (complexe 1) est la source industrielle majoritaire avec une concentration de  $1,7 \mu\text{g.m}^{-3}$  suivit par les laitiers (complexe 3) avec  $1,2 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Le complexe regroupant les hauts fourneaux, la cokerie et l'usine d'agglomération représente en moyenne  $0,8 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Le complexe pétrochimique est la 4<sup>e</sup> source industrielle et représente en moyenne  $0,5 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Pour finir, le terminal minéralier représente  $0,4 \mu\text{g.m}^{-3}$ .



**Figure III.14 :** Modélisation analysée Prev'Air et observations pour les PM<sub>10</sub>, le 27 février 2013 (<http://www.prevair.org/>)

Cette étude montre également l'intérêt des mesures de radiocarbone à des fins de validation ou de correction a posteriori. Ce type de mesure complémentaire est d'autant plus important pour des séries de données annuelles avec une résolution de 24h. Le relatif faible nombre d'observations conjugué à la saisonnalité de la série de données favorisent ces effets de mélange entre les facteurs. Si les mesures de radiocarbone permettent de contrôler la distribution de l'EC et de l'OC entre les différents facteurs, il n'existe pas, à l'heure actuelle, de moyen (autre que la

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émissent par les principales activités industrielles de la zone d'étude

modélisation déterministe) pour contrôler celles des autres fractions majeures comme le nitrate, le sulfate ou l'ammonium. Ici, le nitrate est quasi exclusivement (80%) associé au facteur *Nitrate Rich*, lui-même associé aux épisodes de pollution à l'échelle régionale ou continentale classiquement rencontrés en fin d'hiver, à l'image de l'épisode du 27 Février 2013 documenté à Fos (figure III.14). Le sulfate est quant à lui distribué entre plusieurs facteurs : *Aged Marine Aerosol* (20%), *Nitrate rich* (20%), et industriels (25%). Cette distribution est cohérente d'un point de vue géochimique mais les contributions de chaque facteur aux concentrations observées en Sulfate doivent être considérées avec précautions.

## Article B

# Combination of $^{14}\text{C}$ measurements and ME-2 source apportionment applied to a long term daily PM<sub>2.5</sub> samples data series: case of an industrial area.

Alexandre Sylvestre<sup>1,2</sup>, Aurélie Mizzi<sup>1</sup>, Lise Bonvalot<sup>3</sup>, Sébastien Mathiot<sup>4</sup>, Julien Dron<sup>2</sup>, Chiara Avataneo<sup>1</sup>, Dalia Salameh<sup>1</sup>, Brice Temime-Roussel<sup>1</sup>, Boulaem Mesbah<sup>4</sup>, Jean-Luc Jaffrezo<sup>5</sup>, Edouard Bard<sup>3</sup>, Henri Wortham<sup>1</sup>, Nicolas Marchand<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Aix-Marseille Université, CNRS, LCE, UMR 7376, 13331, Marseille, France

<sup>2</sup> IECF

<sup>3</sup> Aix-Marseille Université, CNRS, IRD, Collège de France, CEREGE, 13545 Aix-en-Provence, France

<sup>4</sup> AirPACA

<sup>5</sup> Université Grenoble Alpes, CNRS, LGGE-UMR 5183, F-38402, Saint Martin d'Hères, France

**Keywords:** Source apportionment, ME-2, PM<sub>2.5</sub>, Industrial emissions, Steel making, Biomass burning, Radiocarbon

**Draft for submission to ACP**

**Version not corrected by the coauthors.**

## ABSTRACT

ME-2 source receptor model was applied to a large dataset merging organic markers and trace elements collected in 3 different urban environments located in the industrial area of Fos/Berre (South of France) over a period of one year (May 2012-August 2013). The ME-2 algorithm was constrained by 5 representative industrial source profiles and by additional physically meaningful conditions on specific source markers with the aim to accurately assess the impact of the local industrial emissions and to minimize the mixes of the key variables between the factors. Additional  $^{14}\text{C}$  measurements were performed for comparison purposes and used to correct the ME-2 source apportionment results. In addition to the 5 industrial factors, a biomass burning, a nitrate rich, an aged marine aerosol and two traffic related factors were extracted. Despite the statistical robustness of the solution and the constraints applied, a certain degree of mixing between factors is still observed. Radiocarbon measurements showed that, during fall and winter episodes, the average non-fossil fraction ( $\text{TC}_{\text{nf}}$ ) represents 80% of total carbon (range 70-90%) while it represents 60% aside from these periods. The comparison between the measured  $\text{TC}_{\text{nf}}$  and the  $\text{TC}_{\text{nf}}$  assessed from ME-2 results show that, even if the model captures well the sharp changes of the non-fossil carbon content, the carbon (OC and EC) is not properly distributed among the different factors. ME-2 results were then substantially corrected using the radiocarbon measurements. After correction, the results point out a relative stability of the impact of the industrial sources on the daily  $\text{PM}_{2.5}$  mass concentrations representing between 3 and 6  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . During spring and summer, industrial emissions can however represent the main  $\text{PM}_{2.5}$  sources with 36 and 43%, respectively. Among the industrial sources the steel mill emissions appear to be the most significant  $\text{PM}_{2.5}$  sources (4  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) head-on the emissions from the petrochemical activities (0.5  $\mu\text{g m}^{-3}$ ). We also evidenced the very high impact of Biomass Burning sources for all the  $\text{PM}_{2.5}$  pollution events recorded from early autumn to March with contributions ranging from 50 to 63% of  $\text{PM}_{2.5}$ . The traffic sources contributions range from 5% to 12% while the nitrate rich factor is the second major contributor during winter events (32% and less than 13% for the other seasons).

This study also underline the great interest of radiocarbon measurements and their complementarity with source apportionment studies especially if they are carried out with long term daily PM samples data series.

## INTRODUCTION

Reduction of atmospheric particles concentrations (PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>) in urban area is nowadays an important concern for public authorities in most of the countries all around the world. Since evidence of direct links between particle concentration and adverse health effects have been demonstrated (Pope and Dockery, 2006 and references therein), mitigation policies have been instore progressively in the last 20 years in order to reduce ambient PM concentrations and in particular in densely populated areas.

Receptor models are powerful tools allowing the quantification of the main aerosol sources (Belis et al., 2013 and references therein). In the last decades, significant progress have been made in this specific scientific field but an accurate source contribution quantification is still not a straightforward exercise. The two most widely used receptor models are the Chemical Mass Balance (CMB, Schauer et al., 1996) and the Positive Matrix Factorization (PMF, Paatero and Tapper, 1994). Both receptor models are based on the general mass balance equation but this equation is resolved in very different ways by the two models. While CMB requires a priori representative chemical source profiles which are further deconvolved from the ambient data, PMF takes advantages of the internal correlations in the ambient data matrix in order to extract constant factors. Factors are then associated to one specific source or to a group of sources or to an aerosol typology such as nitrate rich or sulfate rich aerosol factors for PMF applied to offline datasets or the OOA factors for AMS/PMF approaches. For PMF, the time resolution of the dataset, and by extension the number of observations, is a key parameter. High time resolution allows to capture short time scale changes in terms of source emissions strength or chemical processes. CMB results are thus generally less affected by covariations induced by meteorological parameters. On the contrary, PMF carried out on datasets based on offline samples analysis, the low time resolution (typically 24h) usually associated with a longer period coverage increase significantly the influence of non-sources related covariation factors such as the seasonality, or the occurrence of long range transport. As a results mixed factors are frequently reported in the literature (Kim et al., 2003; Pey et al., 2013).

In order to minimize the influence of the mixing between factors, constrains can be added to solve the PMF problem. Developed in the late 90s the multilinear engine (ME) (Paatero, 1999), now in its second version and referred to as ME-2, is a more flexible program structured to solve a variety of multilinear problems. Recently integrated in Igor toolkit (Canonaco et al., 2013), the ME-2 solver offers the possibility to constrain the resolution of

the PMF problem with one or several chemical source profiles and/or to constrain only some variables of the ambient data matrix. The differences between ME-2 and PMF (PMF2 version) model results have been examined in several studies. Overall, the studies showed similar results for the major components, but a greater uncertainty in the PMF2 solution (Ramadan et al., 2003) and better source separation using ME-2 (Kim and Hopke, 2007). In two more recent works, the application of factor profile constraints by ME-2 resulted in a larger number of sources found (Amato and Hopke, 2012; Amato et al., 2009). In Amato et al (2009) study the use of the ME-2, constrained with the ad'hoc source profile, allowed the quantification of the road dust resuspension source. In the unconstrained PMF analysis (PMF2) the mass explained by road dust resuspension was redistributed among the rest of sources, increasing mostly the mineral, secondary nitrate and aged sea salt contributions. Overall, the ME-2 solver reduces the mixing state of factors and offers better source contributions especially for constrained factors, but as for a CMB analysis an in depth knowledge of sources and their chemical profiles are required.

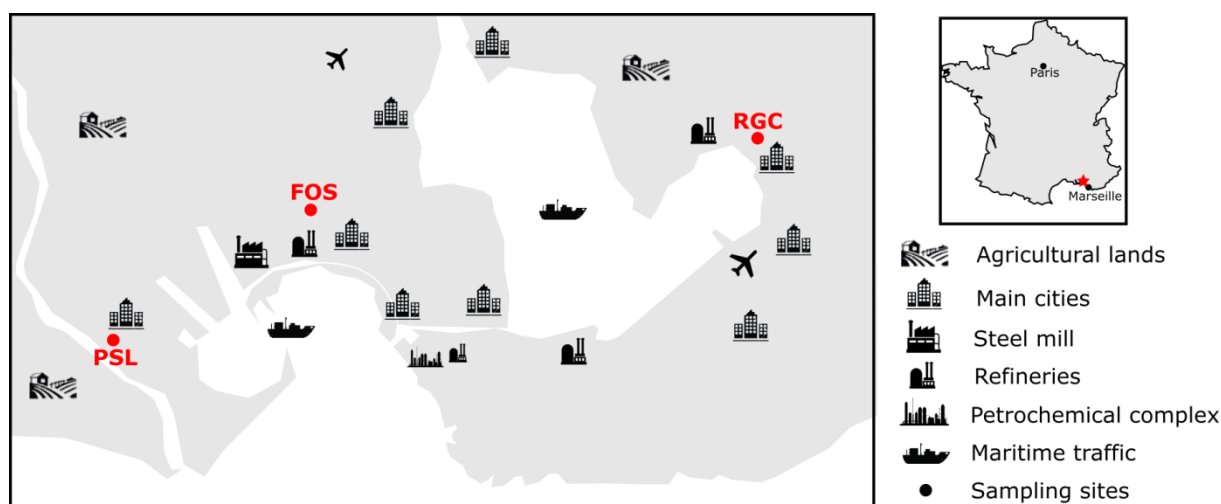
More recently, radiocarbon measurements demonstrated their relevance for PM sources apportionment (Beekmann et al., 2015; Gelencsér et al., 2007; El Haddad et al., 2011, 2013; Minguillón et al., 2016). The main advantage of radiocarbon measurements is that they offer direct and quantitative information on the origin of the carbon (i.e. non-fossil or fossil origin). In urban environment, radiocarbon measurements shows that between 60% and 95% of the EC come from fossil carbon sources while between 50% and 75% of OC come from non-fossil carbon sources (Hodzic et al., 2010; Minguillón et al., 2011). In the last years,  $^{14}\text{C}$  measurements has been combined with source apportionment studies (mostly AMS/PMF) with the aim to better understand the origins of the secondary organic fraction (namely, Oxygenated Organic Aerosol fractions, OOA) in different urban environments (Beekmann et al., 2015; El Haddad et al., 2011, 2013; Minguillón et al., 2011, 2016). These studies showed the prevalence of non-fossil SOA on the total SOA budget. In Marseille during summer, El Haddad et al. (2013) determined that  $80\pm 8\%$  of the OOA fraction is from non-fossil origin despite the extensive urban and industrial emission. Similar results were obtained in Paris (Beekmann et al., 2015) with a non-fossil SOA fraction representing 90% during summer and 80% during winter of the total SOA. The authors concluded that SOA was either due to biogenic VOC precursor during summer or to processing of wood burning emissions during winter.

In the current study, ME-2 source receptor model is applied to a large dataset merging organic markers and trace elements collected in 3 different urban environments located in one of the most important industrial area in Europe and over a period of one year. A special emphasis has been put on industrial sources by constraining the ME-2 algorithm with representative industrial emission profiles established in the area (Sylvestre et al, 2016). Additional  $^{14}\text{C}$  measurements were performed for comparison purposes and used to correct the ME-2 results.

## METHODE

### Area description

Located in the south of France, the Fos-Berre region is a densely populated area in France with 402 200 inhabitants ( $311 \text{ inhabitant km}^{-2}$ ). It is also the main harbor in France and the third in Europe, making this area one of the most industrialized in the France and Europe. Major industrial activities included a vast steel mill, 4 refineries and a vast petrochemical complex (Figure 1) (Sylvestre et al., 2016). The campaign was carried out in three urban environments located in the vicinity of these industrial activities: Fos-sur-Mer (FOS), Port-Saint-Louis du Rhône (PSL) and Rognac (RGC). Besides industrial sources, the area is subjected to a wide array of pollution sources including traffic, residential emissions, agriculture as shown in Figure 1.



**Figure 1:** Sampling sites (FOS: Fos-sur-Mer les Carabins, PSL: Port-St-Louis du Rhône and RGC: Rognac les Barjaquets) and main sources located in the studied area.

## **Ambient samples collections**

The field campaign was organized from May 2012 to August 2013. Daily PM<sub>2.5</sub> samples were collected every day (starting at 0 h UTC) for the main site (FOS) during the whole campaign with this exception of recurrent periods (one week every 4 weeks) for which the sampler was used for air quality regulatory obligation. In PSL and RGC daily samples were collected every day (starting at 0 h UTC) with an alternation of 3 months. For all sites, PM<sub>2.5</sub> were collected with a flow rate of 30 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> using a high volume samplers (DIGITEL, DA80) onto 150 mm-diameter Tissuquartz quartz filters (Pall Corporation, Pallflex®) pre-baked at 500°C during 5h. A total of 235, 139 and 79 PM<sub>2.5</sub> samples were respectively collected for FOS, PSL and RGC. Samples collected during the main pollution events (PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> and O<sub>3</sub>) were selected and analyzed. All samples collected during days above the daily PM<sub>10</sub> and/or annual PM<sub>2.5</sub> EU air quality standards (respectively and 50µg m<sup>-3</sup>, 25 µg m<sup>-3</sup>) were selected and analyzed. A total of 49 samples for FOS, 22 samples for PSL and 15 samples for RGC were analyzed. The selected samples are thus representative of the pollution events occurring in the area and cannot be regarded as representative of the average air quality during the whole campaign period.

## **Sample analysis**

Thermal-Optical Transmission (TOT) technique was used for OC and EC quantification following the EUSAAR2 temperature program (Cavalli et al., 2010).

Ion chromatography was used for the analysis of the major ionic species (Jaffrezo et al., 1998). Anions (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>; MSA; Oxalate) were analyzed using a Dionex 500IC equipped with an AS11 column while cations (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>; Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>) were analyzed using a Dionex 100IC equipped with a CS12 column.

Seven majors (Al, Na, Mg, K, Ca, Fe and Ti) and twenty-four trace elements (As, Ba, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, La, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Tl, V, Zn, Zr) were analyzed. Briefly, each sub-sample was acid digested using HNO<sub>3</sub>, HF and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with a microwave oven (Milestone ETHOS). An ICP-AES (IRIS Intrepid, Thermo-Scientific) and an ICP-MS (ELAN 6100 DRC, Perkin Elmer) were respectively used for analyzed the seven major and the trace elements, respectively (Waked et al., 2014).

Organic markers analysis was performed by gas chromatography (GC) coupled with mass spectrometry (MS). The analytical method is fully described in El Haddad et al. (2009)

and 2011). In short, prior to extraction 300µL of a solution containing the internal standards (D50-Tetracosane ( $C_{24}D_{50}$ ) and D6-Cholesterol ( $C_{24}H_{40}D_{60}$ ) were spiked onto the filters. Samples were then extracted using an Accelerated Solvent Extractor (ASE Dionex 300) with a mixture of acetone/dichloromethane (1/1 v/v) at 100bar and 100°C during 10 min. Sample extracts were then concentrated using a Turbo Vap II under  $N_2$  in a water-bath regulated at 40°C. After concentration the final volume of the extracts was 500µL. A fraction of this extract is directly analyzed using a Thermo Trace Ultra GC coupled with a TSQ Quantum XLS triple quadrupole for the quantification of the less polar compounds (i.e. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Sulfur containing PAHs, Alkanes, Hopanes). A second fraction of the extracts (50µL) was derivatized at 70°C during 90 min by adding 100µL of N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (BSTFA containing 1% of TMCS) in order to analyze highly polar compounds (i.e. fatty acids, anhydride sugars, sterols and methoxyphenols). Derivatized extracts were then analyzed using a Thermo Trace Ultra GC coupled with a Polaris Q – ion trap.

For 30 samples collected at FOS, radiocarbon measurements were performed using AixMICADAS, a compact AMS (Accelerator Mass Spectrometer) system dedicated to  $^{14}C$  measurements in ultra-small samples (Bard et al., 2015; Synal et al., 2007). AixMICADAS is equipped with a hybrid ion source which works with graphite targets and  $CO_2$  gas (Fahrni et al., 2013; Wacker et al., 2013). Here, it is coupled to an elemental analyzer using the versatile gas interface system (GIS). AixMICADAS and its performances are described elsewhere (Bard et al., 2015). Only a small punch ( $S = 0.95 \text{ cm}^2$ ) of the filter is required for the  $^{14}C$  analysis. Briefly, the punch sample is wrapped into a silver boat (10x10x20 mm, prebaked at 800°C for 2 hours to eliminate organic contamination) and combusted into an elemental analyzer (VarioMicroCube, Elementar). The EA is set up with a combustion tube filled with tungsten oxide granules (heated at 1050°C) and a reduction tube filled with copper wires and silver wool (heated at 550°C). Water produced during combustion is retained by a phosphorus pentoxide and the  $CO_2$  is transferred into the zeolite trap of the GIS.  $CO_2$  is released by heating the trap to 450°C and is transferred into the injection syringe by gas expansion. The  $CO_2$  is quantified and finally helium is added to obtain a 5%  $CO_2$  mixture, which finally injected into the ion source of AixMICADAS. Each measure was performed twice and a third time if a difference of a least 4 µgC was found between the two first measurements. Results are expressed in  $f_{NF}$  (fraction non-fossil), which correspond to ratio between the measured  $F^{14}C$  (Reimer et al., 2004) and the non-fossil reference value  $f_{NF,ref}$  considered to be close to the atmospheric value at the time of sampling (i.e.  $f_{NF,ref} = 1.04 F^{14}C$ ).

A total of 20 field blanks have been analyzed in the same conditions.

### **The multilinear engine ME-2**

SOFI toolkit v5.3 (Canonaco et al., 2013) for Igor Pro software (Wavemetrics, Inc., Portland, OR, USA) was used to determine the source contributions. A full description of the model is provided in Canonaco et al (2013). Briefly, the toolkit runs the ME-2 solver based on the Positive Matrix Factorization algorithm (Paatero and Tapper, 1994) which described measurement  $x_{ij}$  as follows:

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

Where  $x_{i,j}$ ,  $g_{i,k}$ ,  $f_{k,j}$ , and  $e_{i,j}$  represent respectively elements of the data matrix (X), factor time series matrix (G), factor profile matrix (F) and residual matrix (E). Subscripts i,j and k refer respectively to the variables (in our case the species concentrations), to the sample number (time), and to the factor number. p represents the total number of factors selected by the user. The PMF algorithm returns only  $g_{i,z}$  and  $f_{z,j}$  positive values, and solves the Eq. 1 minimizing the function Q defined as:

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left( \frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (2)$$

Where:  $\sigma_{ij}$  is an element of the error input matrix.

With this approach, multiple solutions can be obtained due to the rotational ambiguity (ie. different solutions can be obtained for the same value of Q, (Paatero et al., 2002). The ME-2 implementation of the PMF algorithm enables a more efficient exploration of the solution space by constraining the solution toward physically-meaningful solutions. One or more k factors of the factor profile matrix F can be constrained (Canonaco et al., 2013). Here we used the a-value approach. With this approach the elements  $f_{k,j}$  of the factor profile matrix (F) can be forced to predefined values with a certain variability defined by the a-value. The a-value can be set from 0 to 1. An a-value of 0 (no variability allowed) for all the factor profiles describe the situation of the Chemical Mass Balance.

In this work, all the 86 samples from the 3 sites were merged together in a same data matrix in order to increase the number of observations and thus the statistical robustness of the model outputs. A total of 36 variables were selected. The variables include 21 organic markers (10 n-alkanes from C21 to C30, 4 PAHs, 3 hopanes, etc.), 10 traces elements and metals (Na, Ca, Al, Cd, Cu, Fe, Ti, V, Ni) as well as OC, EC, MSA, nitrate, sulfate and ammonium. All variables are “strong” variables with signal-to-noise ratio (S/N) higher than 2 and with less than 40% of the values below to the detection limit (DL). Concentrations below to the DL were replaced by DL/2. Note that sulfur containing PAHs and sterols were not selected in the variables set because more than 60% of the concentrations were below the detection limits. Measurements uncertainties were calculated following the equation 3 (Gianini et al., 2012):

$$\sigma_{ij} = \sqrt{(DL_j)^2 + (CV_j \cdot x_{ij})^2 + (ax_{ij})^2} \quad (3)$$

Where:  $DL_j$  is the detection limit for the variable  $j$ ,  $CV_j$  the coefficient of variation for the variable  $j$  ( $CV_j$  is calculated as the standard deviation of repeated analyses divided by the average value of the repeated analyses) and  $a$  ( $a = 0.03$ ) is an additional factor applied to account for additional sources of uncertainty. The table S1 (supporting information) reports all the variables included in the ME-2 analysis as well as their CV and DL.

## Solutions optimization

In a first step, the ME-2 solver was run with only 5 factors fully constrained with industrial profiles and an  $a$ -value of 0.2. The industrial profiles were established in the studied area by the mean of an enrichment based approach (ie. simultaneous measurements performed up and downstream of an industry or a group of industries). The industrial profiles are representative of the emissions from 4 subunits of the vast steel mill located between the site of FOS and PSL (Figure 1) including a cast iron ore converter unit (complex 1), an iron ore convertor unit (complex 2), a blast furnace slag storage area (complex 3) and an ore storage area (complex 4) (Sylvestre et al., 2016). The fifth industrial profile is representative of the PM<sub>2.5</sub> emissions from a whole petrochemical complex located southern of FOS which gathers a refinery and various petrochemical industries.

We examined a range of solutions from 7 to 11 factors. The seven factors solution highlighted, in addition to the 5 industrial factors, a biomass burning factor and an aged marine aerosol factor. The height factors solution allowed to extract a factor dominated by ammonium nitrate (Nitrate Rich). The nine and 10 factors solutions allowed to extract two additional factors related to traffic emissions. For the 11 factors solution no additional physically-meaningful factor were identified and the 11 factor results of an additional split of the traffic factor.

Among all the solutions explored and excluding the 11 factors solution, only the 10 factors solution presents robust statistical parameters (ie.  $Q/Q_{exp} < 3$  where  $Q_{exp}$  represents the ideal  $Q$  –eq. 2- obtained if the residuals at each point are as equal to the uncertainty, residual  $< 25\%$  for all variables and for all samples and weighted residual comprised between -4 and 4). The evolution of  $Q/Q_{exp}$  as a function of the number of factors is shown in figure S1.

However for the 10 factors solution, and as expected some of the specific tracers (such as levoglucosan, or hopanes) are not fully well distributed among the factors. For example, 4% of the Homohopane, specific makers of fossil fuel combustion (mostly, vehicular emissions) are distributed in the biomass burning factor, while 14% of vanillin, pyrolysis product of lignin, or 1% of the levoglucosan are found in the traffic factor. In order to minimize these mixes, and thus to determine more accurate source contributions additional and environmentally meaningful constrains were added in the algorithm of the ME-2 solver. For example, levoglucosan and methoxyphenols are constrained to 0 in the factors not impacted by biomass burning (traffic factors and aged marine aerosol factor). Same strategy is applied for others specifics markers such as hopanes (authorized only in the traffic factor). MSA and  $Na^+$  are also forced together in one factor in order to refine the marine factor observed in the 10 factor solution. All the additional constrains added to the ME-2 algorithm are presented in the supporting information (table S2). The influence of the  $\alpha$ -value was investigated and results are showed figure S2. Briefly, weak variations were observed for all factors for  $\alpha$ -value upper or equal to 0.2 while high variation was observed for  $\alpha$ -value higher than 0.2 especially for traffic and biomass burning factors due to mixes between these factors. An  $\alpha$ -value of 0.2 was chosen for all the constraints applied.

## RESULTS

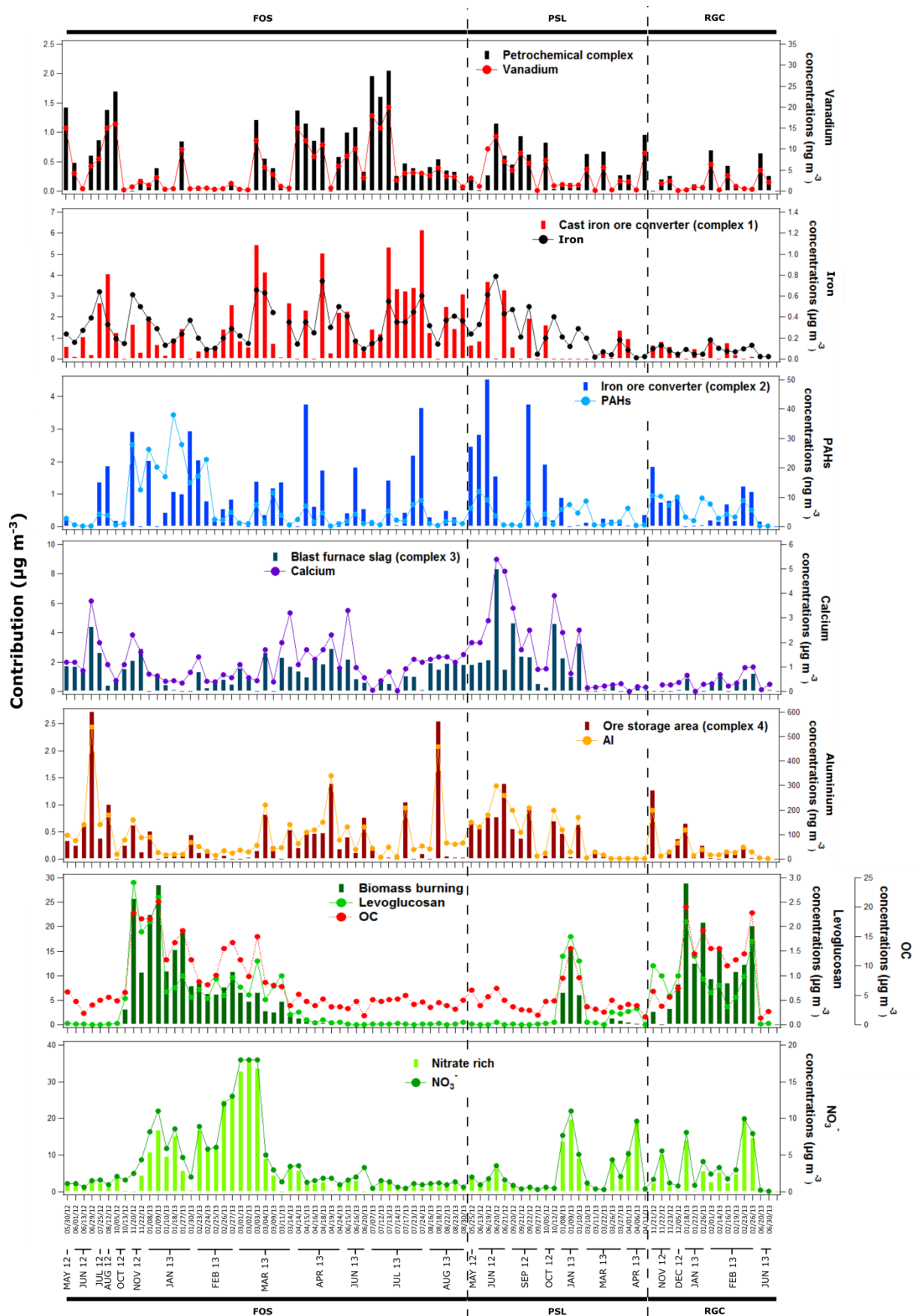
### ME-2 Source apportionment results

The chemical nature of the 10 factors obtained and the temporal trend of their contributions are presented figures S3 and 2, respectively. In addition to the 5 fully constrained industrial factors, the 5 factors partially forced are described below.

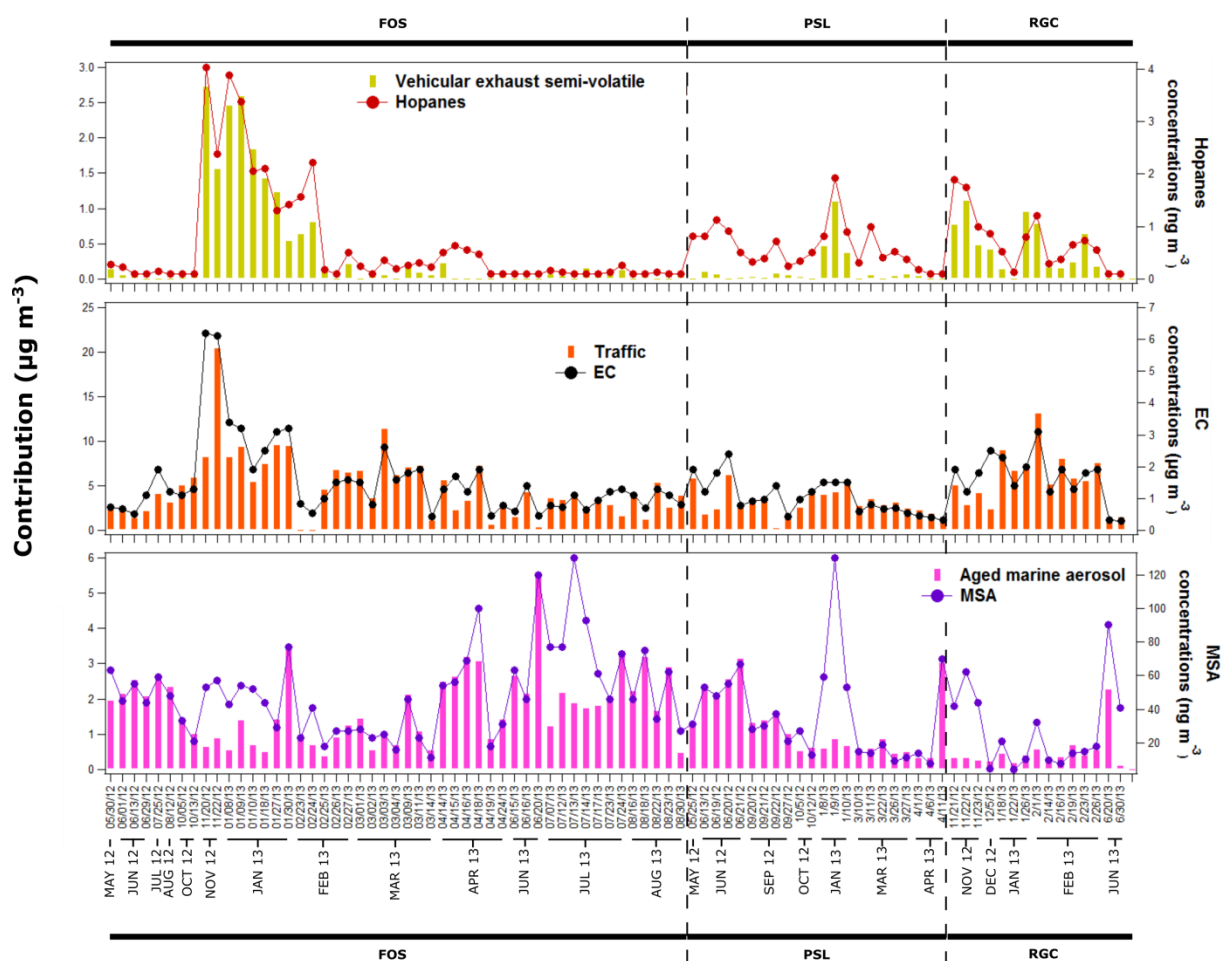
The biomass combustion factor (Biomass Burning) is clearly characterized by the organic markers resulting from the pyrolysis of cellulose (Levoglucosan) and lignin (Vanillin and Vanilic acid). This factor explains 35% of the OC and is clearly driven by the evolution of Levoglucosan concentrations (Figure 2). On average over the entire period, this factor is the third largest contributor to PM<sub>2.5</sub> (Figure 3). However, this factor present an important seasonal variations and controls the OC concentrations during fall and early winter (October to January) in FOS with contributions ranging from 3 to 28  $\mu\text{g m}^{-3}$ . It constitutes the main contributor to PM<sub>2.5</sub> in RGC for all of the samples collected during winter (December-February).

Late winter and early March pollution events are characterized by the abundance of a factor dominated by ammonium nitrate (nitrate rich factor). This factor explains more than 70% of the nitrate and nearly 60% ammonium (Figure S3). The presence, albeit a minority, of levoglucosan, OC and high molecular weight alkanes in this factor probably involves a contribution of biomass burning. This factor, averaged over the measurement period and all sites, constitutes the main contributor to PM<sub>2.5</sub> representing 5.5  $\mu\text{g m}^{-3}$  (Figure 3). As for the biomass burning factor a strong seasonal variability is observed. The nitrate rich factor explains between 4 and 36  $\mu\text{g m}^{-3}$  of the PM<sub>2.5</sub> during large scale pollution events observed in February and early March. In autumn during the pollution episodes largely impacted by biomass burning, the nitrate rich factor represents between 5 and 15  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

Two factors reflect the impact of the vehicular emissions. The overriding factor (Traffic) is mainly composed of EC and OC. 60% of EC and 40% of OC are distributed in this factor. The traffic factor is also characterized by the presence of Copper (37% of the total Cu), Cadmium (34% of the total Cd) and, to a lesser extent, of hopanes, three specific tracers of indirect and direct vehicular emissions (Amato et al., 2009; El Haddad et al., 2009). The presence of Nickel and Cadmium can also be explained by the resuspension of dust by traffic.



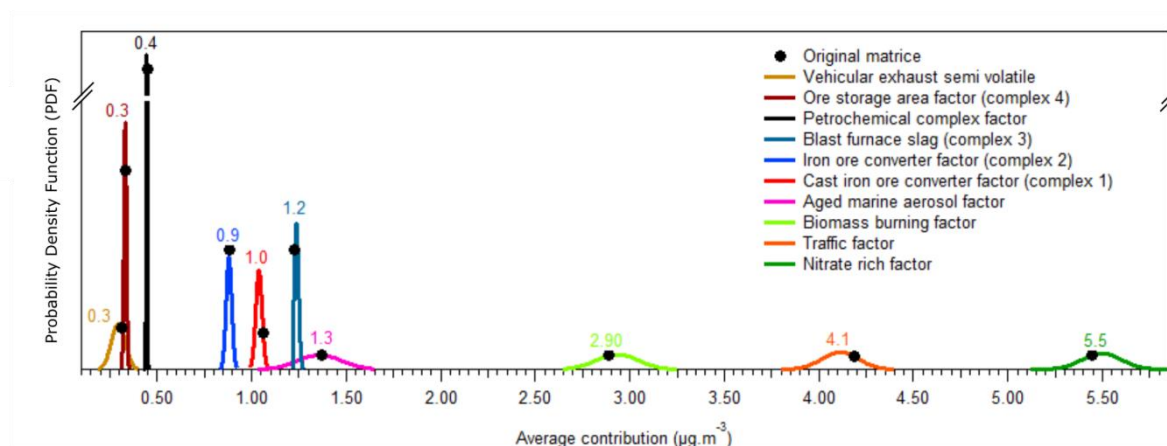
**Figure 2:** Time series of PMF factors compared to specific tracers or aerosol fractions



**Figure 2:** (Continued) Time series of PMF factors compared to specific tracers or aerosol fractions

These re-suspended materials can be from vehicular, industrial or even biogenic origins as suggested by the presence of heavy molecular weight n-alkanes with an odd number of carbon (characteristics of plant waxes). This factor represents, on average in the area, the second largest contributor of PM<sub>2.5</sub> ( $4.1 \mu\text{g m}^{-3}$ , figure 3) and is relatively homogeneous between sites ( $4.7 \mu\text{g m}^{-3}$  in FOS,  $3.0 \mu\text{g m}^{-3}$  in PSL and  $5.6 \mu\text{g m}^{-3}$  in RGC). The second factor related to vehicular emissions is atypical (Vehicular Exhaust Semi Volatile). It merges together most of the mass of the n-alkanes, PAHs (not explained by industrial sources) and hopanes. All of these compounds are semi volatile. The semi-volatile nature of this factor is reinforced by its very specific temporal trend, contributing to PM<sub>2.5</sub> exclusively during autumn and winter. This behavior is most probably due the transfer from the gas phase to the particulate phase of semi volatile compounds favored by high PM concentrations and/or low temperatures encountered during those periods. However and quite surprisingly, EC is absent from this factor. This factor is however a very minor component of PM<sub>2.5</sub> mass concentration with an average concentration below  $0.3 \mu\text{g m}^{-3}$ . We cannot

exclude the fact that this factor could result of a split of the traffic factor due to the particular behavior of the semi volatile organic markers. The extraction of this potential “ghost” factor illustrates also the difficulty of the model to distribute consistently all the variables among the different factors for such data set (offline measurements distributed all along a year).



**Figure 3:** Probability Density Function (PDF) of the average factor contribution obtained for 30 different matrix of concentrations. The ambient data matrix modifications consist of random changes of the concentrations of all the variables (elements, organic makers and major fractions) for all the samples within their analytical uncertainty ranges.

The last factor partially constrained explains 70% of MSA (Methane Sulfonic acid), oxidation product of DMS (dimethyl sulfur) and of the soluble sodium ( $\text{Na}^+$ ). This factor is characteristic of a marine aerosol enriched by anthropogenic inputs over the Sea or during transportation over the continent (Aged marine aerosol) as suggested by the presence, in small amounts, of EC, Copper, Nickel and Titanium (Figure S3). It represents a minor fraction of  $\text{PM}_{2.5}$ :  $1.7 \mu\text{g m}^{-3}$  in FOS,  $1.2 \mu\text{g.m}^{-3}$  in PSL and  $0.5 \mu\text{g.m}^{-3}$  in RGC on average over the period investigated.

Industrial sources, which were fully constrained in our study, represent on average a contribution of  $3.9 \mu\text{g m}^{-3}$  (figure 3). This contribution remains relatively constant during the year (figure 2). Among the industrial sources, resuspension from slag storage area (Sylvestre et al, 2016) is the main industrial sources representing, on average,  $1.2 \mu\text{g m}^{-3}$  in FOS,  $1.7 \mu\text{g m}^{-3}$  in PSL and  $0.5 \mu\text{g m}^{-3}$  in RGC. Note that the highest contributions of this source are obtained at the 2 sites located in the vicinity of slag storage area. The temporal trend of this factor is clearly driven by Ca which has been shown to be one of the most important fraction

of the particles emitted by this source (Sylvestre et al, 2016). The iron ore converter complex emissions which gather the coke production and the blast furnaces units (Complex 2, Sylvestre et al, 2016) represents a contribution of  $0.8 \mu\text{g m}^{-3}$  in FOS,  $0.9 \mu\text{g m}^{-3}$  in PSL and  $0.5 \mu\text{g m}^{-3}$  in RGC. Excluding the periods heavily impacted by biomass burning, the temporal evolution of the contribution of this industrial source is well captured by the total PAHs concentration (figure 2). The steelmaking activities (Cast Iron ore converter, Complex 1, Sylvestre et al, 2016) represent  $1.7 \mu\text{g m}^{-3}$ ,  $0.7 \mu\text{g m}^{-3}$  and  $0.3 \mu\text{g m}^{-3}$  in FOS, PSL and RGC, respectively. Finally, the petrochemical sources contributions represent  $0.4 \mu\text{g m}^{-3}$  in FOS and PSL and  $0.2 \mu\text{g m}^{-3}$  in RGC.

### **Stability of the solution and discussion**

The stability of the solution presented above has been characterized through multiple runs of the same data matrix (seeds) and through random modifications of the ambient data matrix. First the ME-2 algorithm was run 20 times with the same input matrixes. The variability observed between seeds is low for all factors with a maximum variability less than  $0.15 \mu\text{g m}^{-3}$ . The highest variability is observed for the biomass burning, the traffic and the aged marine aerosol factors with respectively  $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ ,  $0.15 \mu\text{g m}^{-3}$  and  $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ . For the other factors, the variability observed is lower than  $0.02 \mu\text{g m}^{-3}$ . In a second step, the influence of the input matrix (30) was studied. The ambient data matrix modifications consist of random changes of the concentrations of all the variables (elements, organic markers and major fractions) for all the samples within their analytical uncertainty ranges. Thirty ambient data matrixes were randomly generated and the ME-2 analysis were performed in the same conditions than those described above ( $\alpha$ -value=0.2, same number of factors). Figure 3 present the probability density functions of the average contribution of the different factors derived from the analysis of these 30 ambient data matrixes. The dispersion observed is low for all of the fully constrained sources (i.e. industrial sources) with dispersion less than  $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ . For the other factors, the dispersion of the average contribution is slightly higher but remains below  $0.5 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Despite the statistical robustness of the solution and the constraints applied, a certain degree of mixing between factors is still observed. Mixing issues are inherent to the PMF approach based on the internal correlations within the data set. The concentration of a specie in the atmosphere is, indeed, function of emission sources strength, but also of numerous factors including meteorological parameters (temperature, light intensity, mixing layer height,

long-range transport of polluted air masses, rainfall, etc.). Also the PMF algorithm extracts static factor profiles. It implies that, for example, the chemical nature of biomass burning aerosol is constant regardless of the period of the year and, in our case, also identical at the three sites. This constraint is further accentuated by the use of compounds with different physicochemical properties. If the combination of trace elements/metals and organic markers is critical to better discriminate sources, and especially combustion sources, the combination of non-volatile and non-reactive species (metals, EC) with semi-volatile and reactive (even slightly) species as most of the organic markers can induce distortion of the chemical fingerprint of the different sources seen in the receptor sites. A perfect distribution of variables among the different factors is thus not expected but the point is to try to minimize the mixes of the key variables (specific source tracers) among the source factors. If the identification of the factors is based on the distribution of these specific tracers, an accurate estimation of the contributions of each factor is closely linked to an accurate distribution of major PM<sub>2.5</sub> fractions (OC, EC, Nitrate, Ammonium and Sulfate).

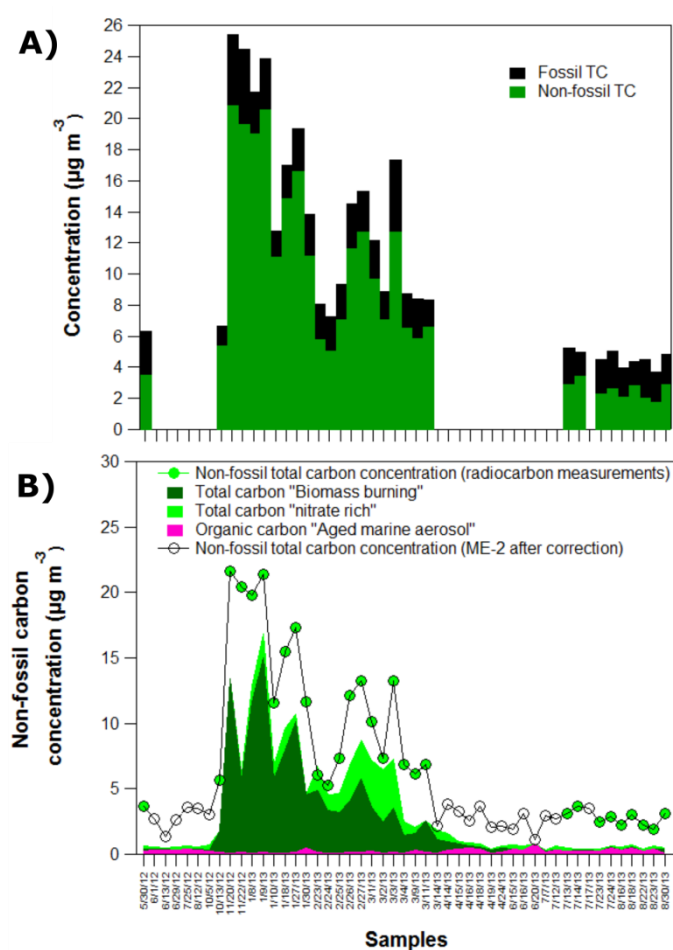
### **Comparison with <sup>14</sup>C measurements**

Another approach for addressing source attribution is through measurements of radiocarbon content of carbonaceous aerosol (<sup>14</sup>C) that enable a direct and quantitative distinction between fossil and non-fossil sources (El Haddad et al., 2013; Szidat et al., 2004). This direct approach provides thus an excellent way to control the distribution of total carbon (OC + EC) between the different factors issued from the ME-2 approach.

The radiocarbon analysis was performed on 30 samples (out of 49) collected in FOS. The results are shown in figure 4. They evidence the predominance of the non-fossil carbon fraction during the periods identified as heavily impacted by the combustion of biomass (autumn and winter). The non-fossil fraction (TC<sub>nf</sub>) represents during these periods on average 80% of total carbon (range 70-90%). Apart from these periods, TC<sub>nf</sub> represents 60% of TC. Conversely, the total fossil carbon (TC<sub>f</sub>) is very homogeneous throughout the year ( $2.2 \pm 0.7 \mu\text{g m}^{-3}$ ) and the sharp increase in OC observed in autumn and winter (figure 2) corresponds almost exclusively of an intake of non-fossil carbon.

From the ME-2 results we can also extrapolate a non-fossil TC (TC<sub>nf\_ME-2</sub>). The non-fossil TC is reconstituted by summing the TC extracted from the Biomass Burning and the Nitrate Rich factors as well as the OC from the aged marine aerosol factor (Figure 4b). For the last two factors, if the contribution of the marine factor is low (<9% TC<sub>nf\_ME-2</sub>), the

Nitrate Rich factor is the only factor able to explain the increase of the non-fossil carbon content observed during the episodes of late winter and early March characterized by an increase of the ammonium nitrate concentrations (figure 2). The secondary character of the nitrate rich factor, the presence of levoglucosan, the ability of biomass burning emissions to form secondary organic aerosol (Hennigan et al., 2010; Ortega et al., 2013) and the limited biogenic VOC emission at this period of the year constitute a body of evidence suggesting a biomass burning origin of the carbon associated with the nitrate rich factor. Such assumption is supported by the results reported in other French urban environment during winter (Beekmann et al., 2015; Favez et al., 2010) and by the ratio levoglucosan/BBOC (Biomass Burning Organic Carbon).



**Figure 4:** A) Fossil and non-fossil TC concentrations from  $^{14}\text{C}$  analysis in FOS; B) non-fossil TC concentration obtained with radiocarbon measurements and stacked contribution of TC from the biomass burning and the nitrate rich factors and OC from the aged marine aerosol factor. Empty round markers represent the  $\text{TC}_{\text{NF}}$  from ME2 after corrections (see text).

During the pollution episodes occurring early autumn and early winter the levoglucosan/BBOC ratios ( $0,15 \pm 0,04$ ) approaches typical literature values for wood

combustion aerosol in European cities (0.1-0.2, Herich et al., 2014; Minguillón et al., 2011; Zotter et al., 2014), while during late winter and March episodes this ratio increases significantly ( $0.32 \pm 0.10$ ), which is most probably due to an underestimation of the BBOC during these episodes. If the OC fraction associated to the nitrate rich factor is added to BBOC, the ratio levoglucosan/BBOC drops to  $0.19 \pm 0.10$ .

The comparison between the two approaches (figure 4b) shows that the model captures well the sharp changes of the non-fossil carbon content. However the model significantly underestimates the non-fossil carbon concentrations while TC is very well reconstructed by the model (Figure S4). This result shows that the carbon (OC and EC) is not properly distributed among the different factors and particularly the share of TC between the biomass burning and the traffic factors, the two main sources of carbon identified, is not accurate. Also the ME-2 approach developed here, do not identify and extract any secondary organic aerosol factor. The lack of secondary organic aerosol related factor may probably explain the difference observed between the non-fossil carbon fractions during spring and summer.

### **Correction of the source apportionment results with $^{14}\text{C}$**

ME-2 results were corrected using the radiocarbon measurements with the following strategy. First TC from traffic related factors (Traffic, and vehicular exhaust semi volatile factors) were extracted and grouped together in one traffic factor (TRA). The same has been done for the biomass burning sources (BB) by merging the TC distributed in the biomass burning and the nitrate rich factors (see above). Other sources stay unchanged. A new carbon source is also introduced in order to explicitly take into account the secondary organic aerosol formation. The general aim is to accurately redistribute OC and EC among the different factors according to their fossil or non-fossil nature. As radiocarbon measurements were performed on TC, EC and OC must be corrected separately.

EC concentrations originating from biomass burning sources ( $\text{EC}_{\text{BB}}$ ) are estimated by the mean of an EC-to-levoglucosan ratio determined for fresh biomass burning aerosol. We chose an EC-to-levoglucosan ratio of 0.32 (Fine et al., 2002) derived from source profiles obtained for hardwood combustions. This source profile has previously been considered as representative of the biomass burning aerosol in French cities during winter (Favez et al., 2010). We estimated an  $\text{EC}_{\text{BB}}$  ranging from 0 to  $0.9 \mu\text{g m}^{-3}$ , representing a maximum of 32% of EC. EC originating from the traffic ( $\text{EC}_{\text{TRA}}$ ), is assessed by subtracting from the EC

measured the contribution from biomass burning sources ( $EC_{BB}$ ) and from all the other factors containing EC (industrials factors and aged marine aerosol).

According to the assumptions described above,  $TC_{nf}$  can be expressed as follows

$$TC_{nf} = OC_{BB} + EC_{BB} + OC_{AM} + OC_{nfSOA} \quad (4)$$

Where,  $OC_{BB}$  and  $EC_{BB}$  represent the total carbon originating from biomass burning,  $OC_{AM}$  represents the OC associated to the Aged Marine aerosol factor and  $OC_{nfSOA}$  corresponds to the potential OC contribution from the oxidation of non-fossil VOC precursors.

In Equation 4,  $OC_{BB}$  and  $OC_{nfSOA}$  are unknown. In order to determine  $OC_{BB}$  and  $OC_{nfSOA}$  we distinguished two situations based on the Levoglucosan concentrations. For concentrations of Levoglucosan lower than  $100 \text{ ng m}^{-3}$ , we considered that the impact of biomass burning on the aerosol carbon content is negligible ( $OC_{BB}=0$ ). Thus the remaining non-fossil carbon is fully attributed to SOA. For levoglucosan concentrations higher than  $100 \text{ ng m}^{-3}$ , we make the assumption that all the missing non-fossil carbon is from biomass burning origin ( $OC_{nfSOA}=0$ ) whatever the phase (gaseous or particulate) in which the carbon has been initially emitted. Concretely the levoglucosan concentrations threshold fixed here allows the distinction of two clear periods as shown in figure S5 : from October to April (Period 1, levoglucosan  $> 100 \text{ ng m}^{-3}$ ) and from May to September (Period 2, levoglucosan  $< 100 \text{ ng m}^{-3}$ ). Equation 4 can thus be simplified as follows:

$$\text{For Period 1 (Autumn/Winter) : } OC_{BB} = TC_{nf} - EC_{BB} - OC_{AM} \text{ (considering } OC_{nfSOA} = 0) \quad (5)$$

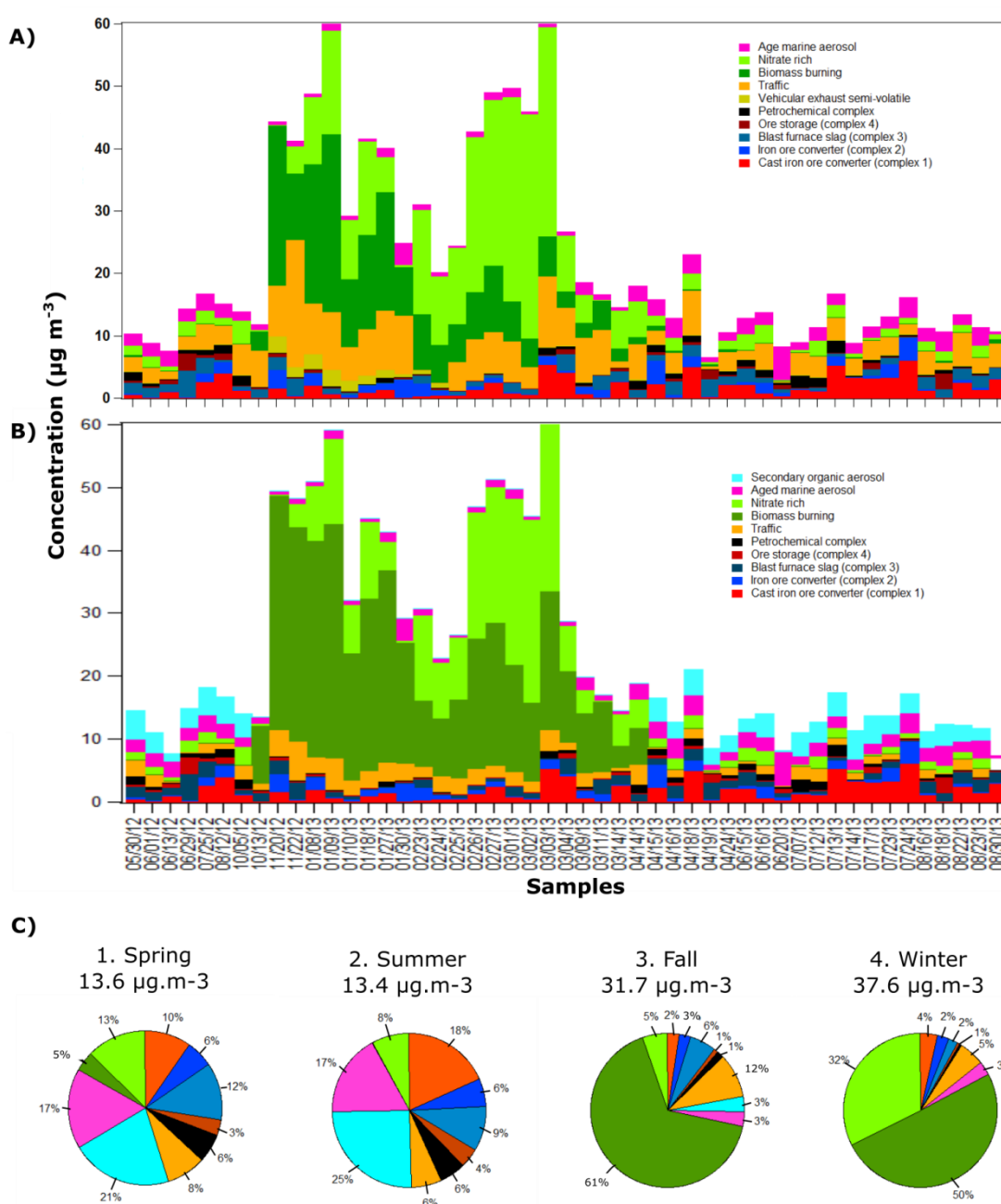
$$\text{For Period 2 (Spring/Summer) : } OC_{nfSOA} = TC_{nf} - OC_{AM} \text{ (considering } OC_{BB} \text{ and } EC_{BB} = 0) \quad (6)$$

Regarding the traffic source,  $OC_{TRA}$  has been determined following:

$$OC_{TRA} = TC_f - (EC_{TRA} + OC_{indus} + EC_{indus} + EC_{AM}) \quad (7)$$

Where,  $TC_f$  is the total fossil carbon content,  $OC$  and  $EC_{indus}$  represent the OC and EC extracted from the 5 industrial ME-2 factors and  $EC_{AM}$  is the elemental carbon associated to the aged marine aerosol factor. Note that  $EC_{AM}$  represents only a very small fraction of EC ( $< 10\%$ )

For samples for which  $^{14}\text{C}$  analysis has not been performed, we considered the average non-fossil fraction ( $F_{\text{nf}}$ ) calculated during the corresponding period (Period 1 or 2). Concretely, as all the missing  $F_{\text{nf}}$  values are for the Period 2, an average  $F_{\text{nf}}$  of 0.60 was considered. The corrected  $\text{TC}_{\text{BB}}$  and  $\text{TC}_{\text{TRA}}$  have then been reinjected into their initial factor. The corrected ME-2 results are presented in figure 5b. Figure 5a presents the uncorrected ME-2 results for comparison purposes while figure 5c displays the average relative contributions of the various sources (after corrections) for each season.



**Figure 5:** Contribution for all sources; a) before and b) after correction using  $^{14}\text{C}$  results and c) average relative contributions of the various sources (after corrections) for each season.

After correction, the average contributions of biomass burning aerosol are 21 and 18  $\mu\text{g m}^{-3}$  respectively for the fall and winter PM episodes, representing 63 and 50% of the  $\text{PM}_{2.5}$  mass concentrations. Before correction its contributions were estimated at 10  $\mu\text{g m}^{-3}$  (35%) and 10  $\mu\text{g m}^{-3}$  (27%), respectively. Conversely, the contribution of the traffic factor decreased, after corrections, by a factor of 5 and represents between 5 and 12% of the  $\text{PM}_{2.5}$ . The correction procedure also enables to assess the contribution of a secondary organic fraction of non-fossil origin. This fraction can represent between 25 and 21% of the  $\text{PM}_{2.5}$  during summer and spring (about 3  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ). Note that from a conceptual point of view, the corrected biomass burning contributions reflects both the primary emissions and the secondary organic aerosol from co-emitted VOC precursors. The new Nitrate Rich factor, devoid of carbonaceous materials, contribution is 12  $\mu\text{g m}^{-3}$  during late winter pollution episodes (32% of  $\text{PM}_{2.5}$ ). Its contribution drops to 1-2  $\mu\text{g m}^{-3}$  for the other seasons representing between 5 and 13% of  $\text{PM}_{2.5}$ . The aged marine aerosol contributions do not change after the corrections and represent during spring and summer 2  $\mu\text{g.m}^{-3}$  (17% of  $\text{PM}_{2.5}$ ). During autumn and winter, this source represents only 3% of  $\text{PM}_{2.5}$ . As for the aged marine aerosol the industrial sources contributions are not affected by the corrections. Their contributions are pretty stable over the year and represents between 3 and 6  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . In spring and summer, industrials sources can however represent the main  $\text{PM}_{2.5}$  contributors with 36 and 43%, respectively.

## Conclusion

$\text{PM}_{2.5}$  filter samples were collected on a daily basis during an entire year (May 2012 to July 2013) at three urban sites located in a heavily industrialized area of the south of France. A comprehensive chemical characterization including major fractions, metals/trace elements, and primary organic markers were performed for 86 selected and representative samples. Radiocarbon analysis was also performed on a batch of 30 samples. The ME-2 analysis was carried out with a subset of 36 variables including both trace elements and organic markers. The ME-2 algorithm were constrained by 5 representative industrial source profiles and by additional physically meaningful conditions on specific source markers with the aim to accurately assess the impact of the local industrial emissions on air quality and to minimized the mixes of the key variables between the factors. From this analysis we retain:

- The relative stability of the impact of the industrial sources on the daily PM<sub>2.5</sub> mass concentrations representing between 3 and 6  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . In spring and summer, industrial emissions can even represent the main PM<sub>2.5</sub> sources with 36 and 43%, respectively. Among the industrial sources the steel mill emissions appear to be the most significant PM<sub>2.5</sub> sources ( $4 \mu\text{g m}^{-3}$ ) head-on the emissions from the petrochemical activities ( $0.5 \mu\text{g m}^{-3}$ ) ;
- The very high impact of biomass burning sources which represent more than 50% of the PM<sub>2.5</sub> during the autumn and winter pollution events. This result is unambiguously confirmed by the radiocarbon analysis showing the overwhelming contributions of the non-fossil carbon during these events (70-90% of TC). The nature of the combustible is not known, but as the highest contribution are observed from early October to early January, an high impact of agricultural land clearing activities or wild green waste combustions can be inferred, especially in this Mediterranean environment;
- The limited impact of traffic, at least at a local scale. Its contribution to PM<sub>2.5</sub> is estimated between 5 and 12% and is relatively stable all along the year.

This study also underline the interest of radiocarbon measurements and their complementary with source apportionment studies in terms of validation of the carbonaceous materials share between the different factors or for correction purposes, if any. Such association is particularly relevant if the source receptor modeling is applied to long term daily PM samples data series. A relatively low number of observations spanning several seasons favor the mixing effects between the factors. For most of the variables a certain degree of mixing will have a very minor effect on the overall factors contributions, but an accurate distribution of the major PM<sub>2.5</sub> fractions (OC, EC, Nitrate, Ammonium and Sulfate) is critical. If radiocarbon measurements enables to control the distribution of EC and OC between the factors, no comparable approach, exists, so far, for nitrate, sulfate or ammonium (aside from deterministic modelling). Here, the nitrate is almost exclusively (80%) associated with the Nitrate Rich factor, itself associated with the regional or continental pollution episodes typically encountered at the end of winter in Europe. The sulfate is distributed mainly between 3 factors: Aged Marine Aerosol (20%), nitrate rich (20%) and industrial (25%). This distribution is consistent from a geochemical point of view but the contribution of each factor to the sulfate concentrations should be considered with caution, under the light of what have been observed with the carbon.

## **Acknowledgments:**

This work has been carried out thanks to the funding of the regional air quality network (AirPACA), the Regional Environmental agency (DREAL), the Institut Ecocytéen pour la Connaissance des Pollutions and the French National Technology Research Association (ANRT),

## **SUPPORTING INFORMATION EN ANNEXE 3**

## **REFERENCES**

Amato, F. and Hopke, P. K.: Source apportionment of the ambient PM<sub>2.5</sub> across St. Louis using constrained positive matrix factorization, *Atmos. Environ.*, 46, 329–337, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.09.062, 2012.

Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N. and Hopke, P. K.: Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF<sub>2</sub>, *Atmos. Environ.*, 43(17), 2770–2780, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.02.039, 2009.

Bard, E., Tuna, T., Fagault, Y., Bonvalot, L., Wacker, L., Fahrni, S. and Synal, H.-A.: AixMICADAS, the accelerator mass spectrometer dedicated to <sup>14</sup>C recently installed in Aix-en-Provence, France, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, 361, 80–86, doi:10.1016/j.nimb.2015.01.075, 2015.

Beekmann, M., Prévôt, a. S. H., Drewnick, F., Sciare, J., Pandis, S. N., Denier Van Der Gon, H. A. C., Crippa, M., Freutel, F., Poulain, L., Gheri, V., Rodriguez, E., Beirle, S., Zotter, P., Von Der Weiden-Reinmüller, S. L., Bressi, M., Fountoukis, C., Petetin, H., Szidat, S., Schneider, J., Rosso, A., El Haddad, I., Megaritis, A., Zhang, Q. J., Michoud, V., Slowik, J. G., Moukhtar, S., Kolmonen, P., Stohl, A., Eckhardt, S., Borbon, A., Gros, V., Marchand, N., Jaffrezo, J. L., Schwarzenboeck, A., Colomb, A., Wiedensohler, A., Borrmann, S., Lawrence, M., Baklanov, A. and Baltensperger, U.: In situ, satellite measurement and model evidence on the dominant regional contribution to fine particulate matter levels in the Paris megacity, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(16), 9577–9591, doi:10.5194/acp-15-9577-2015, 2015.

Belis, C. A., Karagulian, F., Larsen, B. R. and Hopke, P. K.: Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe (vol 69, pg 94, 2013), *Atmos. Environ.*, 69, 275–276, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.12.027, 2013.

Canonaco, F., Crippa, M., Slowik, J. G., Baltensperger, U. and Prévôt, A. S. H.: 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, *Atmos. Meas. Tech.*, 6(12), 3649–3661, doi:10.5194/amt-6-3649-2013, 2013.

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 EUSAAR protocol, *Atmos. Meas. Tech.*, 3(1), 79–89, doi:10.5194/amt-3-79-2010, 2010.

Fahrni, S. M., Wacker, L., Synal, H.-A. and Szidat, S.: Improving a gas ion source for <sup>14</sup>C AMS, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, 294, 320–327, doi:10.1016/j.nimb.2012.03.037, 2013.

Favez, O., El Haddad, I., Piot, C., Boréave, a., Abidi, E., Marchand, N., Jaffrezo, J. L., Besombes, J. L., Personnaz, M. B., Sciare, J., Wortham, H., George, C. and D’Anna, B.: Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France), *Atmos. Chem. Phys.*, 10(12), 5295–5314, doi:10.5194/acp-10-5295-2010, 2010.

Fine, P. M., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the Southern United States, *Environ. Sci. Technol.*, 36(7), 1442–1451, doi:10.1021/es0108988, 2002.

Gelencsér, A., May, B., Simpson, D., S?nchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Caseiro, A., Pio, C. A. and Legrand, M.: Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 112(23), 1–12, doi:10.1029/2006JD008094, 2007.

Gianini, M. F. D., Fischer, a., Gehrig, R., Ulrich, a., Wichser, a., Piot, C., Besombes, J. L. and Hueglin, C.: Comparative source apportionment of PM<sub>10</sub> in Switzerland for 2008/2009 and 1998/1999 by Positive Matrix Factorisation, *Atmos. Environ.*, 54, 149–158, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.02.036, 2012.

El Haddad, I., D’Anna, B., Temime-Roussel, B., Nicolas, M., Boreave, a., Favez, O., Voisin, D., Sciare, J., George, C., Jaffrezo, J. L., Wortham, H. and Marchand, N.: Towards a better understanding of the origins, chemical composition and aging of oxygenated organic aerosols: Case study of a Mediterranean industrialized environment, Marseille, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(15), 7875–7894, doi:10.5194/acp-13-7875-2013, 2013.

El Haddad, I., Marchand, N., Dron, J., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Wortham, H., Jaffrezo, J. L., Baduel, C., Voisin, D., Besombes, J. L. and Gille, G.: Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France, *Atmos. Environ.*, 43(39), 6190–6198, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.09.001, 2009.

El Haddad, I., Marchand, N., Temime-Roussel, B., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J. L., Baduel, C., Voisin, D., Armengaud, a. and Jaffrezo, J. L.: Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(5), 2059–2079, doi:10.5194/acp-11-2059-2011, 2011.

Hennigan, C. J., Sullivan, A. P., Collett, J. L. and Robinson, A. L.: Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals, *Geophys. Res. Lett.*, 37(9), L09806/1–L09806/4, doi:10.1029/2010GL043088, 2010.

Herich, H., Gianini, M. F. D., Piot, C., Močnik, G., Jaffrezo, J.-L., Besombes, J.-L., Prévôt, A. S. H. and Hueglin, C.: Overview of the impact of wood burning emissions on carbonaceous aerosols and PM in large parts of the Alpine region, *Atmos. Environ.*, 89, 64–75, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.02.008, 2014.

Hodzic, A., Jimenez, J. L., Prévôt, a. S. H., Szidat, S., Fast, J. D. and Madronich, S.: Can 3-D models explain the observed fractions of fossil and non-fossil carbon in and near Mexico City?, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(22), 10997–11016, doi:10.5194/acp-10-10997-2010, 2010.

Jaffrezo, J. L., Calas, N. and Bouchet, M.: Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmos. Environ.*, 32(14-15), 2705–2708, doi:10.1016/S1352-2310(98)00026-0, 1998.

Kim, E. and Hopke, P. K.: Source identifications of airborne fine particles using positive matrix factorization and U.S. Environmental Protection Agency positive matrix factorization., *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 57(7), 811–9 [online] Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17687996> (Accessed 9 June 2016), 2007.

Kim, E., Hopke, P. K. and Edgerton, E. S.: Source identification of atlanta aerosol by positive matrix factorization., *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 53(6), 731–739, doi:10.1080/10473289.2003.10466209, 2003.

Minguillón, M. C., Pérez, N., Marchand, N., Bertrand, A., Temime-Roussel, B., Agrios, K., Szidat, S., van Drooge, B., Sylvestre, A., Alastuey, A., Reche, C., Ripoll, A., Marco, E., Grimalt, J. O., Querol, X., Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Allan, J. D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M. R., Takami, A., Middlebrook, A. M., Sun, Y. L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P. F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J. T., Miyoshi, T., Shimo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R. J., Rautiainen, J., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Worsnop, D. R., Putaud, J. P., Dingenen, R. van, Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H. C., Harrison, R. M., Herrmann, H., Hitzenberger, R., Hügl, C., Jones, A. M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T. A. J., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., Brink, H. ten, Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Cusack, M., Pérez, N., Mihalopoulos, N., Theodosi, C., Gerasopoulos, E., Kubilay, N., et al.: Secondary organic aerosol origin in an urban environment: influence of biogenic and fuel combustion precursors, *Faraday Discuss.*, 34, L17811, doi:10.1039/C5FD00182J, 2016.

Minguillón, M. C., Perron, N., Querol, X., Szidat, S., Fahrni, S. M., Alastuey, A., Jimenez, J. L., Mohr, C., Ortega, A. M., Day, D. A., Lanz, V. A., Wacker, L., Reche, C., Cusack, M., Amato, F., Kiss, G., Hoffer, A., Decesari, S., Moretti, F., Hillamo, R., Teinilä, K., Seco, R., Peñuelas, J., Metzger, A., Schallhart, S., Müller, M., Hansel, A., Burkhardt, J. F., Baltensperger, U. and Prevot, A. S. H.: Fossil versus contemporary sources of fine elemental and organic carbonaceous particulate matter during the DAURE campaign in Northeast Spain, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(23), 12067–12084, doi:10.5194/acp-11-12067-2011, 2011.

Ortega, A. M., Day, D. A., Cubison, M. J., Brune, W. H., Bon, D., de Gouw, J. A. and Jimenez, J. L.: Secondary organic aerosol formation and primary organic aerosol oxidation from biomass-burning smoke in a flow reactor during FLAME-3, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(22), 11551–11571, doi:10.5194/acp-13-11551-2013, 2013.

Paatero, P.: The Multilinear Engine—A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, Including the  $n$ -Way Parallel Factor Analysis Model, *J. Comput. Graph. Stat.*, 8(4), 854–888, doi:10.1080/10618600.1999.10474853, 1999.

Paatero, P., Hopke, P. K., Song, X.-H. and Ramadan, Z.: Understanding and controlling rotations in factor analytic models, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 60(1-2), 253–264, doi:10.1016/S0169-7439(01)00200-3, 2002.

Paatero, P. and Tapper, U.: Positive Matrix Factorization - A Nonnegative Factor Model with Optimal Utilization of Error Estimates of Data Values, *Environmetrics*, 5(2), 111–126, doi:10.1002/env.3170050203, 1994.

Pey, J., Pérez, N., Cortés, J., Alastuey, A. and Querol, X.: Chemical fingerprint and impact of shipping emissions over a western Mediterranean metropolis: Primary and aged contributions, *Sci. Total Environ.*, 463-464(April), 497–507, doi:10.1016/j.scitotenv.2013.06.061, 2013.

Pope, C. A. and Dockery, D. W.: 2006 Critical Review: Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 56(6), 709–742 [online] Available from:

[http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=Retrieve&db=PubMed&dopt=Citation&list\\_uids=16805397](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=Retrieve&db=PubMed&dopt=Citation&list_uids=16805397), 2006.

Ramadan, Z., Eickhout, B., Song, X.-H., Buydens, L. M. C. and Hopke, P. K.: Comparison of Positive Matrix Factorization and Multilinear Engine for the source apportionment of particulate pollutants, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 66(1), 15–28, doi:10.1016/S0169-7439(02)00160-0, 2003.

Reimer, P. J., Brown, T. A. and Reimer, R. W.: Discussion: Reporting and Calibration of Post-Bomb <sup>14</sup>C Data, *Radiocarbon*, 46(3), 1299–1304, doi:10.2458/AZU\_JS\_RC.46.4183, 2004.

Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers, *Atmos. Environ.*, 30(22), 3837–3855, doi:10.1016/1352-2310(96)00085-4, 1996.

Synal, H.-A., Stocker, M. and Suter, M.: MICADAS: A new compact radiocarbon AMS system, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, 259(1), 7–13, doi:10.1016/j.nimb.2007.01.138, 2007.

Szidat, S., Jenk, T. M., Gäggeler, H. W., Synal, H.-A., Fisseha, R., Baltensperger, U., Kalberer, M., Samburova, V., Wacker, L., Saurer, M., Schwikowski, M. and Hajdas, I.: Source apportionment of aerosols by <sup>14</sup>C measurements in different carbonaceous particle fractions, *Radiocarbon*, 46(1), 1111–1150 [online] Available from: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Intcal09+and+Marine09+radiocarbon+age+calibration+curves,+0-50,000+years+cal+BP#0>, 2004.

Wacker, L., Fahrni, S. M., Hajdas, I., Molnar, M., Synal, H.-A., Szidat, S. and Zhang, Y. L.: A versatile gas interface for routine radiocarbon analysis with a gas ion source, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, 294, 315–319, doi:10.1016/j.nimb.2012.02.009, 2013.

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 PM<sub>10</sub> in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(7), 3325–3346, doi:10.5194/acp-14-3325-2014, 2014.

Zotter, P., Ciobanu, V. G., Zhang, Y. L., El-Haddad, I., Macchia, M., Daellenbach, K. R., Salazar, G. A., Huang, R.-J., Wacker, L., Hueglin, C., Piazzalunga, A., Fermo, P., Schwikowski, M., Baltensperger, U., Szidat, S. and Prévôt, A. S. H.: Radiocarbon analysis of elemental and organic carbon in Switzerland during winter-smog episodes from 2008 to 2012 – Part 1: Source apportionment and spatial variability, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(24), 13551–13570, doi:10.5194/acp-14-13551-2014, 2014.



#### 4. Principales sources des PM<sub>2.5</sub> pendant les épisodes pollution.

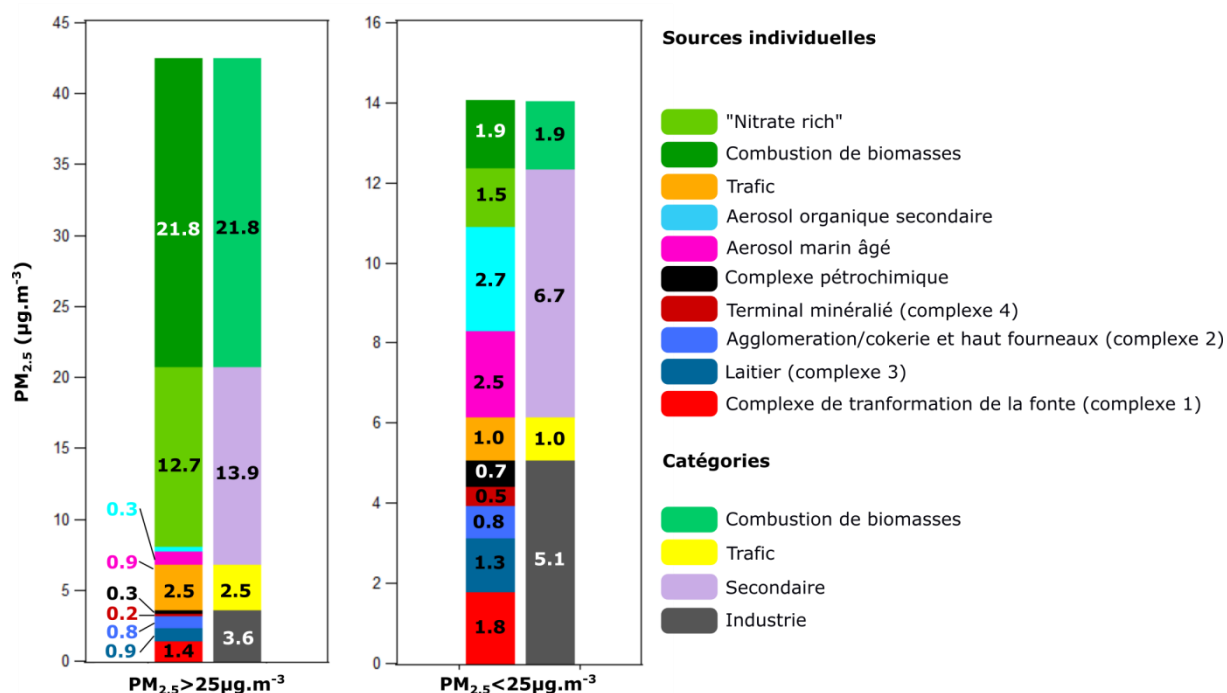
Un des objectifs de cette étude étaient également de quantifier les principales sources des particules pendant les épisodes de pollution. Les données de Fos-sur-Mer étant les seules à avoir été corrigées suite aux résultats des analyses de radiocarbone, l'étude de la contribution des sources pendant les épisodes de pollutions n'a été effectuée que sur ce site. Toutefois, les résultats homogènes obtenus avec le ME-2 pour les 3 sites, associés à des épisodes de pollutions très fréquemment à caractère régionale, rendent transposables les principales conclusions obtenus pour le site de Fos aux 2 autres sites.

Au cours de la période de prélèvement (Mai 2012-Aout 2013) 20 dépassements du seuil réglementaire journalier de 50  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour les PM<sub>10</sub> (seul paramètre réglementaire pour les PM suivi sur à Fos) ont été observés. Parmi ces 20 jours dépassements, 11 ont fait l'objet de prélèvement (obligation règlementaire de mesures des HAP, panne du préleveur). Tous ces échantillons ont été analysés. Ils se répartissent comme suit : 7 des 11 épisodes de dépassements analysés soit 64% ont été collectés en hiver, 2/11 soit 18% en automne, 1/11 soit 9% au printemps et 1/11 soit 9% en été.

Sur l'ensemble des 49 échantillons analysés, la concentration journalière en PM<sub>2.5</sub> (reconstituée à partir de fractions majeures, annexe 1 figure A4) dépassent 17 fois la valeur de 25 $\mu\text{g.m}^{-3}$  (seuil réglementaire Européen en moyenne annuelle, et valeur guide de l'OMS pour la concentration moyenne journalière). Ils se répartissent comme suit : 1 des 17 épisodes de dépassements analysés soit 6% ont été collectés au printemps, 2/17 soit 12% en automne, 14/17 soit 82% en hiver.

Comme le montre la figure III.15, la source majoritaire pendant les épisodes de PM<sub>2.5</sub> caractérisé pendant cette étude est la source de combustion de biomasse. En moyenne sur les épisodes de PM<sub>2.5</sub> elle représente 21.8  $\mu\text{g.m}^{-3}$  de la concentration en PM<sub>2.5</sub> (soit plus de 50 % des PM<sub>2.5</sub>). La seconde fraction la plus abondante pendant les épisodes de pollution est constituée par le facteur *nitrate rich* (12,7  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , soit environ 30%), traduisant très probablement l'impact des épisodes de pollution à large échelle. La source véhiculaire représente 2.5  $\mu\text{g.m}^{-3}$  lors des épisodes de PM<sub>2.5</sub> (soit environ 6%). Cette contribution diminue légèrement à 1,1  $\mu\text{g.m}^{-3}$  en dehors des épisodes de PM<sub>2.5</sub>. Pour les sources industrielles, des concentrations similaires sont observées pour les épisodes et hors épisodes de PM<sub>2.5</sub>. Si hors épisode de PM<sub>2.5</sub> la source industrielle est majoritaire et contribue à 5,1  $\mu\text{g.m}^{-3}$  dont une grande partie est imputable à l'activité de sidérurgie (3,9  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ), la source industrielle n'est pas la source majoritaire lors des épisodes de PM<sub>2.5</sub> (3,6  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ).

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émissent par les principales activités industrielles de la zone d'étude

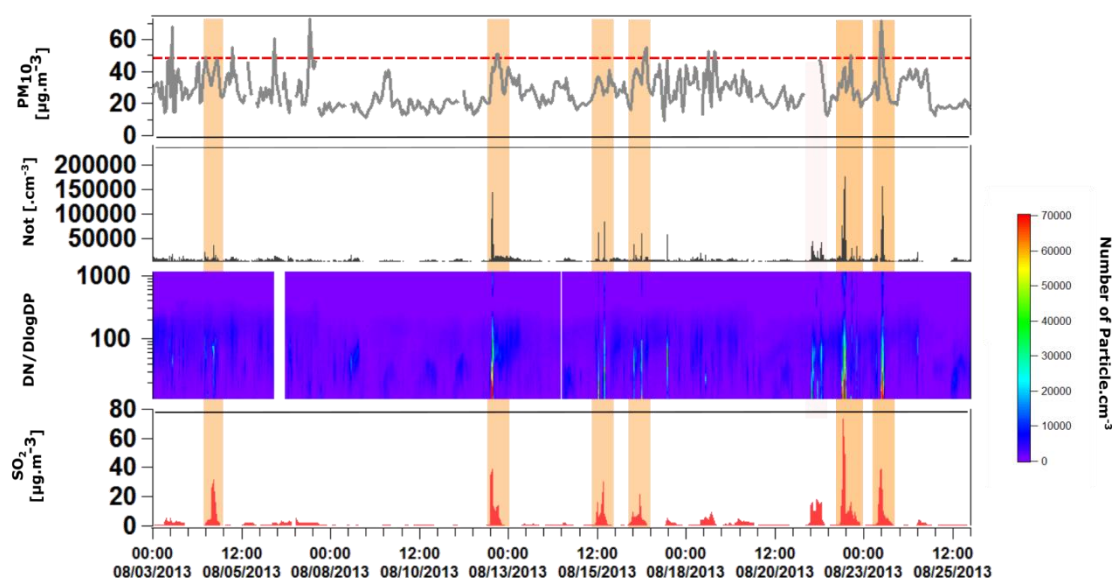


**Figure III.15 :** Contribution ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) des sources estimées avec le modèle ME-2 corrigé pendant ( $n=17$ ) et hors épisodes ( $n=32$ ) de PM<sub>2.5</sub>.

L'étude des épisodes de pollutions par les PM, tout du moins ceux ayant pu être collecté, mettent ainsi en évidence que les émissions des sources industrielles locales ne constituent pas un driver fort des fortes concentrations en particules observées sur la zone. Cette observation n'implique toutefois pas que les émissions industrielles n'impactent pas significativement les populations de particules dans la zone d'étude.

En effet, au cours de cette étude, un SMPS (Scanning Mobility Particles Sizer) a été déployé sur le site de Fos-sur-Mer en aout 2013. Pendant cette période, aucun épisode particulier en PM<sub>10</sub> n'a été observé (figure III.16). Toutefois, les analyses SMPS ont permis de mettre en évidence des épisodes très intenses avec des concentrations de particules submicroniques allant jusqu'à 150 000 particules.cm<sup>-3</sup> (figure III.16). Ces épisodes étaient systématiquement accompagnés par des pics de SO<sub>2</sub> pouvant aller jusqu'à 80  $\mu\text{g.m}^{-3}$  (figure III.16). Une étude de la direction des vents a montré que ces épisodes intervenaient lorsque le site était sous les vents de sources industrielles. L'étude de la granulométrie a montré que ces épisodes étaient caractérisés par des particules ultrafines avec un diamètre inférieur à 80 nm (figure III.16). Ce genre d'épisodes associant particules ultrafines et SO<sub>2</sub> sont caractéristiques des émissions industrielles, comme discuté précédemment (cf chapitre 3 partie 1).

## Partie 1 : Détermination des empreintes chimiques des PM<sub>2.5</sub> émissent par les principales activités industrielles de la zone d'étude



**Figure III.16 :** Evolution de la masse des PM<sub>10</sub> (moyennes horaires), du nombre total et de la taille des particules et de la concentration en SO<sub>2</sub> sur le site de Fos-sur-Mer en août 2013.

Les résultats ainsi obtenus montrent que ces épisodes intenses de particules ultrafines n'ont qu'une influence très marginale sur la masse des PM (concentration en PM<sub>10</sub> relativement stable), et donc sur les dépassements des seuils réglementaires. Pour finir, comme discuté précédemment, cette étude a montré que les sources industrielles sont responsables d'une augmentation significative de la concentration en métaux lourds et éléments traces tels que le Ca, le V, le Ni, le Fe, l'Al et le Ti. Ainsi, même si les sources industrielles ne sont pas les sources majoritaires de PM dans la zone d'étude, l'impact de celles-ci sur la qualité de l'air, de par la nature de l'aérosol émis (particules fines, métaux lourds, etc.), ne doit pas être négligé.



---

## **Conclusion générale**

---



La quantification de l'impact des différentes sources de particules sur les concentrations ambiantes en  $PM_{2.5}$  est une étape primordiale à la mise en œuvre de politiques efficaces de réduction des concentrations et donc de l'exposition des populations. Ce travail est d'autant plus important dans des zones industrielles mêlant une forte densité d'activités anthropiques et une importante population. Avec pour objectif de quantifier la contribution des principales sources aux concentrations des  $PM_{2.5}$  dans une zone industrielle majeure en France, plusieurs campagnes de mesures ont été conduites entre mai 2013 et avril 2015. Une première campagne a visé à collecter l'aérosol en amont et en aval des émissions des principales activités industrielles de la zone. Cette campagne avait pour but d'approfondir nos connaissances sur la nature physico-chimique de l'aérosol émis par ces activités industrielles. Ainsi, de nombreuses analyses ont été effectuées sur les échantillons collectés afin de disposer d'une empreinte chimique globale et précise de l'aérosol émis par ces sources. La seconde campagne a visé à collecter l'aérosol de trois sites urbains représentatifs de l'exposition des populations. Les échantillons collectés ont aussi été analysés selon plusieurs techniques analytiques afin de disposer d'une information globale et précise sur la nature chimique de l'aérosol. La longue série de données obtenue a alors été utilisée afin de déterminer les sources majoritaires aux concentrations des  $PM_{2.5}$  grâce à l'utilisation du modèle source-récepteur ME-2.

**En ce qui concerne l'empreinte chimique des  $PM_{2.5}$  émises par les principales activités industrielles** de la zone, l'étude a permis d'obtenir des empreintes distinctes et représentatives des procédés utilisés dans chaque activité.

Pour l'activité métallurgique, l'étude a montré que le complexe 1 (regroupant les procédés de transformation de la fonte en acier) et le complexe 2 (regroupant l'usine d'agglomération, la cokerie et les hauts fourneaux) sont caractérisés par un aérosol ultrafin enrichi en sulfate et partiellement neutralisé par l'ammonium. Cet enrichissement en sulfate est en accord avec les concentrations en  $SO_2$  mesurées sur le site amont. L'aérosol émis par ces deux complexes est aussi enrichi par de fortes proportions en Ca, Fe et dans une moindre mesure en Al, Mn, Zn et Ti en accord avec l'utilisation de chaux et de minerais de fer. Un point remarquable est l'enrichissement en HAPs et SHAPs observé pour le complexe 2. Ce résultat a permis de mettre en évidence l'utilité de tels composés comme marqueurs des sources de combustion présentes dans les activités métallurgiques. Le complexe 3 (zone de stockage des laitiers, coproduits des hauts fourneaux) est caractérisé par un aérosol grossier

majoritairement enrichit en Ca, Fe et dans une moindre mesure en Al, Ti, Mn et Zn en accord avec la composition des laitiers.

Pour le terminal minéralier, un aérosol grossier enrichit majoritairement en OC, EC, Ca, Al mais également en Fe, Mn et Ti est observé en accord avec la composition de la chaux, du charbon, du pétrole de coke et de la bauxite stockés dans cette zone.

Pour l'activité pétrochimique, les résultats ont montré que l'aérosol émis est ultrafin (modes nucléation et Aitken) suggérant l'émission d'un aérosol fraîchement formé à partir des échanges gaz-particules des différents précurseurs gazeux émis par le complexe. L'aérosol émis est essentiellement composé par du sulfate, une fois encore non neutralisé par l'ammonium. Dans une moindre mesure, le complexe pétrochimique est aussi responsable d'un enrichissement en Fe, Zn, V et Ni en accord avec les procédés pétrochimiques mis en œuvre.

La comparaison des profils obtenus avec ceux de la littérature montre que les résultats sont proches des enrichissements classiquement rencontrés. Toutefois quelques différences imputables aux différents procédés mis en œuvre dans les activités caractérisés, la taille des particules ou la méthode utilisée, sont observées. Cette comparaison montre aussi l'applicabilité de la méthode mise en place permettant de caractériser l'ensemble des émissions d'un site industriel.

**En ce qui concerne l'aérosol prélevé en site récepteur**, l'analyse chimique a montré que l'aérosol est composé à 28-47% d'OC, 7-8% d'EC, 14-20% de  $\text{SO}_4^{2-}$ , 16-19% de  $\text{NO}_3^-$ , 8-9% de  $\text{NH}_4^+$  et 6-18% d'éléments traces selon le site considéré. Une forte variabilité a été observée pour l'OC en fonction des saisons pour tous les sites avec des valeurs maximales en automne-hiver et ceci en même temps que la concentration des marqueurs de combustion de biomasses (levoglucosan, acide vanillique, etc.). Les analyses de radiocarbone ont montré que plus de 80% de la matière organique (OC+EC) était d'origine non-fossile en automne-hiver contre en moyenne 55% en dehors de ces périodes pour le site de Fos-sur-Mer. Une forte variabilité pour le nitrate d'ammonium a aussi été observée avec des concentrations maximales en hiver. Outre les différences en fonction des saisons, des différences entre les sites ont aussi été observées. Le site de Rognac est caractérisé par une concentration moyenne en élément traces plus faible que les deux autres sites. Ces différences sont étroitement liées à l'éloignement de ce site des activités industrielles.

L'utilisation du ME-2, a permis de mettre en évidence, en plus des 5 facteurs industriels, un facteur de *combustion de biomasse* clairement caractérisé par les marqueurs

organiques issus de la pyrolyse de la cellulose (levoglucosan) et de la lignine (vanilline et acide vanillique). Ce facteur présente une très forte saisonnalité et constitue le facteur majoritaire l'automne et au début de l'hiver. L'automne et surtout l'hiver sont également marqués par l'abondance d'un facteur dominé par le *Nitrate d'ammonium* (plus de 70% du nitrate et près de 60% de l'ammonium). Deux facteurs traduisant l'impact des émissions véhiculaire ont aussi été obtenus ; un facteur *traffic* caractérisé par l'EC, l'OC, le Cu, le Cd et un facteur *Vehicular Exhaust Semi Volatile* caractérisé par les hopanes, les HAPs et des alcanes. Enfin, le ME-2 a aussi permis de mettre en évidence un facteur caractéristique d'un aérosol marin âgé (*Aged marine aerosol*) probablement enrichi en composés anthropiques au cours de son transport au-dessus de terres expliquant plus de 70% du MSA. Les tests de sensibilité (influence des  $\alpha$ -values, runs et de la matrice d'entrée) ont montré une faible variabilité sur les contributions obtenues attestant de la fiabilité des données de sorties. Toutefois, cette étude a permis de montrer que malgré l'ensemble des contraintes appliquées, visant à séparer plus clairement les sources, un certain degré de mélange est encore observé. La comparaison avec les mesures radiocarbones a montré que l'approche ME2 ne distribue pas correctement le carbone (OC et EC) entre les sources fossiles et non fossiles, particulièrement entre les sources de combustions de biomasses et de trafic, les deux principales sources de carbone identifiées. Les contributions obtenues avec le ME-2 pour la source de combustion de biomasse et véhiculaire ont donc été corrigées à l'aide des analyses de radiocarbone.

Après correction, il a été déterminé que la source de combustion de biomasse représente 66 et 50% des PM<sub>2.5</sub> respectivement pour l'automne et l'hiver. La contribution de la source véhiculaire représente entre 5 et 9% des PM<sub>2.5</sub>. La correction avec les données radiocarbones a aussi permis d'isoler la contribution de la source organique secondaire d'origine non fossile représentant 25 et 21% en été et au printemps. La source de nitrate d'ammonium (*nitrate rich*) représente 32% des PM<sub>2.5</sub> en hiver et entre 5 et 13% pour le reste de l'année. La source d'aérosol marin âgé représente, au printemps et en été, 17% des PM<sub>2.5</sub>. En automne et hiver, cette source diminue et ne représente plus que 3% des PM<sub>2.5</sub>. La source industrielle est relativement stable sur l'année. Cette source représente, au printemps et en été, 36 et 43% des PM<sub>2.5</sub> et est donc la source majoritaire des PM<sub>2.5</sub>. En hiver et à l'automne, cette source ne représente plus qu'entre 9 et 12% des PM<sub>2.5</sub>.

Au terme de cette étude, il a été déterminé que la source de combustion de biomasse est la source majoritaire pendant les épisodes de PM<sub>2.5</sub> (plus de 50% des PM<sub>2.5</sub>). La source de nitrate d'ammonium (*nitrate rich*) est la seconde fraction la plus abondante pendant

les épisodes de pollution (30% des  $PM_{2.5}$ ), traduisant très probablement l'impact des épisodes de pollution à large échelle. La source véhiculaire ne représente qu'environ 6% des  $PM_{2.5}$  pendant les épisodes de pollution de  $PM_{2.5}$ . Pour finir, si les sources industrielles sont la source majoritaire en dehors des épisodes de  $PM_{2.5}$ , ces sources ne sont pas la source majoritaire lors des épisodes de  $PM_{2.5}$ . Toutefois, cette étude a montré que les émissions industrielles, même si elles ne constituent pas un driver fort des fortes concentrations en particules, impactent significativement les populations de particules dans la zone d'étude (concentration en métaux et éléments traces, nombre de particules, particules ultrafine). Ainsi, l'impact de ces sources sur la qualité de l'air, de par la nature de l'aérosol émis, ne doit pas être négligé.

Cette étude a permis de mettre en évidence plusieurs pistes de réflexion futures :

- L'analyse de la composition chimique de l'aérosol en utilisant des instruments à haute résolution temporelle tels que l'AMS (Aerosol Mass Spectrometer), le TAG (Thermal Desorption Aerosol GC) ou des analyseurs de métaux type Xact625, constitue une réelle avancée et il est maintenant envisageable d'équiper quelques sites pilotes. Ces instruments permettent de disposer d'un nombre beaucoup plus important de données améliorant ainsi la robustesse des analyses multivariées et donc limitant l'impact des facteurs de confusion tels que les paramètres météorologiques et la dynamique atmosphérique sur les données de sortie du modèle. Le cas échant, un nombre de données suffisamment important peut permettre des études distinctes selon les saisons. Ce type d'instrument permet enfin de capturer des événements très résolus dans le temps (panaches industrielles, alternance de brises, transport longue distance de masses d'air polluées) et ouvrent le champ des possibles en termes d'études statistiques.

- La modélisation ME-2, par l'ajout de contraintes permet de combiner les avantages du CMB et du PMF. L'ajout d'autres contraintes (autres variables quantitatives, contrainte des évolutions temporelles, etc.) doit être étudié afin d'améliorer nos connaissances sur la contribution des sources aux PM et de limiter les mélanges observés avec le PMF classique.

- L'étude de l'empreinte chimique des différentes sources de PM est un travail qui doit continuer afin de disposer de profils représentatifs de ces différentes sources. Ces profils sont des données nécessaires afin d'améliorer et d'affiner les données de sorties des différents modèles.

- Pour finir, des réflexions sur l'évolution de la réglementation doivent être menées. En effet, si la réglementation sur la masse des particules a permis d'améliorer la qualité de l'air et de diminuer l'exposition des populations, ce paramètre n'est probablement plus suffisant. Le nombre de particule doit être suivi et éventuellement réglementé afin d'améliorer encore la qualité de vie des habitants et ceci notamment à proximité des zones émettrices de particules ultrafines



---

## Références

---



Abidi, E.: Sources des Aérosols en milieu Urbain : Cas de la ville de Paris., 2013.

Adachi, K. and Tainosho, Y.: Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust, *Environ. Int.*, 30(8), 1009–1017, doi:10.1016/j.envint.2004.04.004, 2004.

Agrawal, H., Welch, W. a., Miller, J. W. and Cocker, D. R.: Emission measurements from a crude oil tanker at sea, *Environ. Sci. Technol.*, 42(19), 7098–7103, doi:10.1021/es703102y, 2008.

Aiken, A. C., Decarlo, P. F., Kroll, J. H., Worsnop, D. R., Huffman, J. A., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Mohr, C., Kimmel, J. R., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P. J., Canagaratna, M. R., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A., Baltensperger, U. and Jimenez, J. L.: O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 42(12), 4478–4485, doi:10.1021/es703009q, 2008.

Alastuey, A., Querol, X., Aas, W., Lucarelli, F., Perez, N., Moreno, T., Cavalli, F., Areskou, H., Balan, V., Catrambone, M., Ceburnis, D., Cerro, J. C., Conil, S., Gevorgyan, L., Hueglin, C., Imre, K., Jafrezo, J.-L., Leeson, S. R., Mihalopoulos, N., Mitosinkova, M., Pey, J., Putaud, J.-P., Riffault, V., Ripoll, A., Sciare, J., Sellegri, K., Spinder, G. and Yttri, K. E.: Geochemistry of PM<sub>10</sub> over Europe during the EMEP intensive measurement periods in summer 2012 and winter 2013, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, (April), 1–37, doi:10.5194/acp-2016-42, 2016.

Alastuey, A., Querol, X., Plana, F., Viana, M., Ruiz, C. R., Sánchez de la Campa, A., de la Rosa, J., Mantilla, E. and García dos Santos, S.: Identification and chemical characterization of industrial particulate matter sources in southwest Spain., *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 56(7), 993–1006, doi:10.1080/10473289.2006.10464502, 2006.

Aldabe, J., Elustondo, D., Santamar??a, C., Lasheras, E., Pandolfi, M., Alastuey, A., Querol, X. and Santamar??a, J. M.: Chemical characterisation and source apportionment of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at rural, urban and traffic sites in Navarra (North of Spain), *Atmos. Res.*, 102(1-2), 191–205, doi:10.1016/j.atmosres.2011.07.003, 2011.

Alleman, L. Y., Lamaison, L., Perdrix, E., Robache, A. and Galloo, J. C.: PM<sub>10</sub> metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone, *Atmos. Res.*, 96(4), 612–625, doi:10.1016/j.atmosres.2010.02.008, 2010.

Amann, M., Bertok, I., Cabala, R., Cofala, J., Heyes, C., Gyarfas, F., Klimont, Z., Schöpp, W. and Wagner, F.: CAFE Scenario Analysis Report Nr. 6 - A final set of scenarios for the Clean Air For Europe (CAFE) programme. [online] Available from: [http://ec.europa.eu/environment/archives/cafe/activities/pdf/cafe\\_scenario\\_report\\_6.pdf](http://ec.europa.eu/environment/archives/cafe/activities/pdf/cafe_scenario_report_6.pdf), 2005.

Amato, F. and Hopke, P. K.: Source apportionment of the ambient PM<sub>2.5</sub> across St. Louis using constrained positive matrix factorization, *Atmos. Environ.*, 46, 329–337, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.09.062, 2012.

Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N. and Hopke, P. K.: Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF<sub>2</sub>, *Atmos. Environ.*, 43(17), 2770–2780, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.02.039, 2009.

Amphoux, M.: Une nouvelle industrie française : le raffinage du pétrole, *Ann. Geogr.*, 509–533, 1935.

Anderson, J. O., Thundiyil, J. G. and Stolbach, A.: Clearing the Air: A Review of the Effects of Particulate Matter Air Pollution on Human Health, *J. Med. Toxicol.*, 8(2), 166–175, doi:10.1007/s13181-011-0203-1, 2012.

Andersson, J. T. and Schmid, B.: Polycyclic aromatic sulfur heterocycles IV. Determination of

polycyclic aromatic compounds in a shale oil with the atomic emission detector, *J. Chromatogr. A*, 693(2), 325–338, doi:10.1016/0021-9673(94)01111-Q, 1995.

Argyropoulos, G., Grigoratos, T., Voutsinas, M. and Samara, C.: Concentrations and source apportionment of PM<sub>10</sub> and associated elemental and ionic species in a lignite-burning power generation area of southern Greece, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20(10), 7214–7230, doi:10.1007/s11356-013-1721-y, 2013.

Bard, E., Tuna, T., Fagault, Y., Bonvalot, L., Wacker, L., Fahrni, S. and Synal, H.-A.: AixMICADAS, the accelerator mass spectrometer dedicated to <sup>14</sup>C recently installed in Aix-en-Provence, France, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, 361, 80–86, doi:10.1016/j.nimb.2015.01.075, 2015.

Bauer, S. E., Koch, D., Unger, N., Metzger, S. M., Shindell, D. T. and Streets, D. G.: Nitrate aerosols today and in 2030: a global simulation including aerosols and tropospheric ozone, *Atmos. Chem. Phys.*, 7(19), 5043–5059, doi:10.5194/acp-7-5043-2007, 2007.

Beekmann, M., Prévôt, a. S. H., Drewnick, F., Sciare, J., Pandis, S. N., Denier Van Der Gon, H. A. C., Crippa, M., Freutel, F., Poulain, L., Gherzi, V., Rodriguez, E., Beirle, S., Zotter, P., Von Der Weiden-Reinm?ller, S. L., Bressi, M., Fountoukis, C., Petetin, H., Szidat, S., Schneider, J., Rosso, A., El Haddad, I., Megaritis, A., Zhang, Q. J., Michoud, V., Slowik, J. G., Moukhtar, S., Kolmonen, P., Stohl, A., Eckhardt, S., Borbon, A., Gros, V., Marchand, N., Jaffrezo, J. L., Schwarzenboeck, A., Colomb, A., Wiedensohler, A., Borrmann, S., Lawrence, M., Baklanov, A. and Baltensperger, U.: In situ, satellite measurement and model evidence on the dominant regional contribution to fine particulate matter levels in the Paris megacity, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(16), 9577–9591, doi:10.5194/acp-15-9577-2015, 2015.

Belis, C. A., Karagulian, F., Larsen, B. R. and Hopke, P. K.: Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe (vol 69, pg 94, 2013), *Atmos. Environ.*, 69, 275–276, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.12.027, 2013.

Bernardoni, V., Vecchi, R., Valli, G., Piazzalunga, A. and Fermo, P.: PM<sub>10</sub> source apportionment in Milan (Italy) using time-resolved data, *Sci. Total Environ.*, 409(22), 4788–4795, doi:10.1016/j.scitotenv.2011.07.048, 2011.

Bi, X., Simoneit, B. R. T., Sheng, G. and Fu, J.: Characterization of molecular markers in smoke from residential coal combustion in China, *Fuel*, 87(1), 112–119, doi:10.1016/j.fuel.2007.03.047, 2008.

Birch, M. E. and Cary, R. A.: Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust, *Aerosol Sci. Technol.*, 25(3), 221–241, doi:10.1080/02786829608965393, 1996.

Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., Deangelo, B. J., Flanner, M. G., Ghan, S., K?rcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P. K., Sarofim, M. C., Schultz, M. G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S. K., Hopke, P. K., Jacobson, M. Z., Kaiser, J. W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J. P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S. G. and Zender, C. S.: Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118(11), 5380–5552, doi:10.1002/jgrd.50171, 2013.

Bouscaren, R.: Emissions diffuses et fugitives Définitions et principes de quantification, *Pollut. atmosphérique*, 67–79, 1999.

Buonanno, G., Stabile, L., Avino, P. and Belluso, E.: Chemical, dimensional and morphological ultrafine particle characterization from a waste-to-energy plant, *Waste Manag.*, 31(11), 2253–2262, doi:10.1016/j.wasman.2011.06.017, 2011.

- Buset, K. C., Evans, G. J., Richard Leaitch, W., Brook, J. R. and Toom-Sauntry, D.: Use of advanced receptor modelling for analysis of an intensive 5-week aerosol sampling campaign, *Atmos. Environ.*, 40(SUPPL. 2), 482–499, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.12.074, 2006.
- Canonaco, F., Crippa, M., Slowik, J. G., Baltensperger, U. and Prévôt, A. S. H.: 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, *Atmos. Meas. Tech.*, 6(12), 3649–3661, doi:10.5194/amt-6-3649-2013, 2013.
- 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 EUSAAR protocol, *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 79–89, doi:10.5194/amt-3-79-201, 2010.
- Chen, B., Stein, A. F., Maldonado, P. G., Sanchez de la Campa, A. M., Gonzalez-Castanedo, Y., Castell, N. and de la Rosa, J. D.: Size distribution and concentrations of heavy metals in atmospheric aerosols originating from industrial emissions as predicted by the HYSPLIT model, *Atmos. Environ.*, 71, 234–244, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.02.013, 2013.
- Chou, C. L.: Sulfur in coals: A review of geochemistry and origins, *Int. J. Coal Geol.*, 100, 1–13, doi:10.1016/j.coal.2012.05.009, 2012.
- Contini, D., Cesari, D., Donato, A., Chirizzi, D. and Belosi, F.: Characterization Of PM10 And PM2.5 and their metals content in different typologies of sites in South-Eastern Italy, *Atmosphere (Basel)*, 5(2), 435–453, doi:10.3390/atmos5020435, 2014.
- Cooper, D. A., Peterson, K. and Simpson, D.: Hydrocarbon, PAH and PCB emissions from ferries: A case study in the Skagerak-Kattegat-Öresund region, *Atmos. Environ.*, 30(14), 2463–2473, doi:10.1016/1352-2310(95)00494-7, 1996.
- Crippa, M., Canonaco, F., Lanz, V. a., Äijälä, M., Allan, J. D., Carbone, S., Capes, G., Ceburnis, D., Dall'Osto, M., Day, D. a., DeCarlo, P. F., Ehn, M., Eriksson, a., Freney, E., Ruiz, L. H., Hillamo, R., Jimenez, J. L., Junninen, H., Kiendler-Scharr, a., Kortelainen, a. M., Kulmala, M., Laaksonen, a., Mensah, a. a., Mohr, C., Nemitz, E., O'Dowd, C., Ovadnevaite, J., Pandis, S. N., Petäjä, T., Poulain, L., Saarikoski, S., Sellegri, K., Swietlicki, E., Tiitta, P., Worsnop, D. R., Baltensperger, U. and Prévôt, a. S. H.: Organic aerosol components derived from 25 AMS data sets across Europe using a consistent ME-2 based source apportionment approach, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(12), 6159–6176, doi:10.5194/acp-14-6159-2014, 2014.
- Dall'Osto, M., Ovadnevaite, J., Ceburnis, D., Martin, D., Healy, R. M., O'Connor, I. P., Sodeau, J. R., Wenger, J. C. and O'Dowd, C.: Characterization of urban aerosol in Cork City (Ireland) using aerosol mass spectrometry, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12(11), 29657–29704, doi:10.5194/acpd-12-29657-2012, 2012.
- Van Dingenen, R., Raes, F., Putaud, J. P., Baltensperger, U., Charron, A., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H. C., Harrison, R. M., Hüglin, C., Jones, A. M., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Palmgren, F., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Ten Brink, H., Tunved, P., Tørseth, K., Wehner, B., Weingartner, E., Wiedensohler, A. and Wählin, P.: A European aerosol phenomenology - 1: Physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmos. Environ.*, 38(16), 2561–2577, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.01.040, 2004.
- Dron, J., Chamaret, P., Marchand, N., Temime-Roussel, B., Ravier, S., Sylvestre, A. and Wortham, H.: Variabilité physico-chimique des épisodes de pollution atmosphérique à proximité de la zone industrialo-portuaire de Fos-sur-Mer., *Pollut. Atmosphérique*, 2016.
- European Environment Agency: Air quality in Europe: 2014 report., 2014.

European Environment Agency: Ammonia ( NH<sub>3</sub> ) emissions., 2015a.

European Environment Agency: Nitrogen oxides ( NO<sub>x</sub> ) emissions., 2015b.

Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Sarda-Estève, R. and Martinon, L.: Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM<sub>2.5</sub> during the winter season in Paris, France, *Atmos. Environ.*, 43(22-23), 3640–3644, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.04.035, 2009.

Favez, O., El Haddad, I., Piot, C., Boréave, a., Abidi, E., Marchand, N., Jaffrezo, J. L., Besombes, J. L., Personnaz, M. B., Sciare, J., Wortham, H., George, C. and D'Anna, B.: Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France), *Atmos. Chem. Phys.*, 10(12), 5295–5314, doi:10.5194/acp-10-5295-2010, 2010.

Fine, P. M., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the northeastern United States, *Environ. Sci. Technol.*, 35(13), 2665–2675, doi:10.1021/es001466k, 2001.

Fine, P. M., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the Southern United States, *Environ. Sci. Technol.*, 36(7), 1442–1451, doi:10.1021/es0108988, 2002.

Fitzgerald, J. W.: Marine aerosols: A review, *Atmos. Environ. Part A, Gen. Top.*, 25(3-4), 533–545, doi:10.1016/0960-1686(91)90050-H, 1991.

Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., Denier Van Der Gon, H., Facchini, M. C., Fowler, D., Koren, I., Langford, B., Lohmann, U., Nemitz, E., Pandis, S., Riipinen, I., Rudich, Y., Schaap, M., Slowik, J. G., Spracklen, D. V., Vignati, E., Wild, M., Williams, M. and Gilardoni, S.: Particulate matter, air quality and climate: Lessons learned and future needs, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(14), 8217–8299, doi:10.5194/acp-15-8217-2015, 2015.

Garnier, J.: To cite this version : L ' évolution du complexe industriel de Fos / Lavéra / étang de Berre industrielles en Provence, Université de Provence / Université de la Méditerranée., 2006.

Gianini, M. F. D., Fischer, a., Gehrig, R., Ulrich, a., Wichser, a., Piot, C., Besombes, J. L. and Hueglin, C.: Comparative source apportionment of PM<sub>10</sub> in Switzerland for 2008/2009 and 1998/1999 by Positive Matrix Factorisation, *Atmos. Environ.*, 54, 149–158, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.02.036, 2012.

Golly, B., Brulfert, G., Berlioux, G., Jaffrezo, J.-L. and Besombes, J.-L.: Large chemical characterisation of PM emitted from graphite material production: Application in source apportionment., *Sci. Total Environ.*, 538, 634–643, doi:10.1016/j.scitotenv.2015.07.115, 2015.

Grimmer, G., Jacob, J. and Naujack, K.-W.: Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils, *Anal. Chem.*, 314, 29–36, doi:10.1007/BF00476507, 1983.

Grythe, H., Ström, J., Krejci, R., Quinn, P. and Stohl, A.: A review of sea-spray aerosol source functions using a large global set of sea salt aerosol concentration measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(3), 1277–1297, doi:10.5194/acp-14-1277-2014, 2014.

El Haddad, I.: Fractions primaire et secondaire de l'aérosol organique: Méthodologies et application à un environnement urbain méditerranéen, Marseille., 2011.

El Haddad, I., D'Anna, B., Temime-Roussel, B., Nicolas, M., Boreave, a., Favez, O., Voisin, D., Sciare, J., George, C., Jaffrezo, J. L., Wortham, H. and Marchand, N.: Towards a better understanding of the origins, chemical composition and aging of oxygenated organic aerosols: Case study of a Mediterranean industrialized environment, Marseille, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(15), 7875–7894,

doi:10.5194/acp-13-7875-2013, 2013.

El Haddad, I., Marchand, N., Dron, J., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Wortham, H., Jaffrezo, J. L., Baduel, C., Voisin, D., Besombes, J. L. and Gille, G.: Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France, *Atmos. Environ.*, 43(39), 6190–6198, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.09.001, 2009.

El Haddad, I., Marchand, N., Temime-Roussel, B., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J. L., Baduel, C., Voisin, D., Armengaud, a. and Jaffrezo, J. L.: Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(5), 2059–2079, doi:10.5194/acp-11-2059-2011, 2011.

Hamilton, J., Webb, P., Lewis, a., Hopkins, J., Smith, S. and Davy, P.: Partially oxidised organic compounds in urban aerosol using GCxGC-TOF/MS, *Atmos. Chem. Phys.*, 4(5), 1279–1290, doi:10.5194/acpd-4-1393-2004, 2004.

Hays, M. D., Fine, P. M., Geron, C. D., Kleeman, M. J. and Gullett, B. K.: Open burning of agricultural biomass: Physical and chemical properties of particle-phase emissions, *Atmos. Environ.*, 39(36), 6747–6764, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.07.072, 2005.

Heintzenberg, J., Raes, F., Schwartz, S. E., Ackermann, I., Artaxo, P., Bates, T. S., Benkovitz, C., Bigg, K., Bond, T., Brenguier, J.-L., Eisele, W. F. L., Feichter, J., Flossman, A. I., Fuzzi, S., Graf, H.-F., Hales, J. M., Herrmann, H., Hoffmann, T., Huebert, B., Husar, R. B., Jaenicke, R., Kärcher, B., Kaufman, Y., Kent, G. S., Kulmala, M., Leck, C., Liousse, C., Lohmann, U., Marticorena, B., McMurry, P., Noone, K., O'Dowd, C., Penner, J. E., Pszenny, A., Putaud, J.-P., Quinn, P. K., Schurath, U., Seinfeld, J. H., Sievering, H., Snider, J., Sokolik, I., Stratmann, F., Van Dingenen, R., Westphal, D., Wexler, A. S. and Wiedens, A.: Tropospheric aerosol, in *Atmospheric Chemistry in a Changing World*, edited by G. P. Brasseur, R. G. Prinn, and A. A. P. Pszenny, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg., 2003.

Hennigan, C. J., Sullivan, A. P., Collett, J. L. and Robinson, A. L.: Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals, *Geophys. Res. Lett.*, 37(9), L09806/1–L09806/4, doi:10.1029/2010GL043088, 2010.

Hinds, W. C.: *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. [online] Available from: <https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=qikyjPXfWK4C&pgis=1> (Accessed 19 April 2016), 2012.

Hodzic, A., Jimenez, J. L., Prévôt, a. S. H., Szidat, S., Fast, J. D. and Madronich, S.: Can 3-D models explain the observed fractions of fossil and non-fossil carbon in and near Mexico City?, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(22), 10997–11016, doi:10.5194/acp-10-10997-2010, 2010.

Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C. and Vonmont, H.: Chemical characterisation of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland, *Atmos. Environ.*, 39(4), 637–651, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.10.027, 2005.

Ippcc: Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change., 2001.

Ippcc: Bilan 2007 des changements climatiques : Rapport de synthèse, *Change*, 446(November), 431, doi:10.1256/004316502320517344, 2007.

Jaffrezo, J. L., Calas, N. and Bouchet, M.: Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmos. Environ.*, 32(14-15), 2705–2708, doi:10.1016/S1352-2310(98)00026-0, 1998.

Karagulian, F. and Belis, C. a: Improving source apportionment with receptor models to foster the implementation of air quality directive, 14th Conf. Harmon. within Atmos. Dispers. Model. Regul. Purp., 10(October), 762–766, doi:10.13140/RG.2.1.4944.7847, 2011.

- Ketzel, M., Wåhlin, P., Kristensson, a, Swietlicki, E., Berkowicz, R., Nielsen, O. J. and Palmgren, F.: Particle size distribution and particle mass measurements at urban, near city and rural level in the Copenhagen area and Southern Sweden, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 281–292, doi:10.5194/acp-4-281-2004, 2004.
- Kishcha, P., Nickovic, S., Starobinets, B., di Sarra, A., Udisti, R., Becagli, S., Sferlazzo, D., Bommarito, C. and Alpert, P.: Sea-salt aerosol forecasts compared with daily measurements at the island of Lampedusa (Central Mediterranean), *Atmos. Res.*, 100(1), 28–35, doi:10.1016/j.atmosres.2010.12.021, 2011.
- Lai, C., Liu, Y., Ma, J., Ma, Q. and He, H.: Degradation kinetics of levoglucosan initiated by hydroxyl radical under different environmental conditions, *Atmos. Environ.*, 91, 32–39, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.03.054, 2014.
- Larsen, B. R., Gilardoni, S., Stenström, K., Niedzialek, J., Jimenez, J. and Belis, C. A.: Sources for PM air pollution in the Po Plain, Italy: II. Probabilistic uncertainty characterization and sensitivity analysis of secondary and primary sources, *Atmos. Environ.*, 50, 203–213, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.12.038, 2012.
- Larsen, B. R., Junninen, H., Mønster, J., Viana, M., Tsakovski, P., Duvall, R. M., Norris, G. and Querol, X.: The Krakow receptor modelling inter-comparison exercise., 2008.
- Liang, F., Lu, M., Birch, M. E., Keener, T. C. and Liu, Z.: Determination of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in diesel particulate matter and diesel fuel by gas chromatography with atomic emission detection, *J. Chromatogr. A*, 1114(1), 145–153, doi:10.1016/j.chroma.2006.02.096, 2006.
- Lim, J.-M., Lee, J.-H., Moon, J.-H., Chung, Y.-S. and Kim, K.-H.: Airborne PM<sub>10</sub> and metals from multifarious sources in an industrial complex area, *Atmos. Res.*, 96(1), 53–64, doi:10.1016/j.atmosres.2009.11.013, 2010.
- Lough, G. C., Christensen, C. G., Schauer, J. J., Tortorelli, J., Mani, E., Lawson, D. R., Clark, N. N. and Gabele, P. A.: Development of molecular marker source profiles for emissions from on-road gasoline and diesel vehicle fleets., *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 57(10), 1190–1199, doi:10.3155/1047-3289.57.10.1190, 2007.
- Malm, W. C., Sisler, J. F., Huffman, D., Eldred, R. A. and Cahill, T. A.: Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States, *J. Geophys. Res.*, 99(D1), 1347, doi:10.1029/93JD02916, 1994.
- Manoli, E., Kouras, A., Karagkiozidou, O., Argyropoulos, G., Voutsas, D. and Samara, C.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at traffic and urban background sites of northern Greece: source apportionment of ambient PAH levels and PAH-induced lung cancer risk, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23, 3556–3568, doi:10.1007/s11356-015-5573-5, 2016.
- Mazurek, M. a.: Molecular identification of organic compounds in atmospheric complex mixtures and relationship to atmospheric chemistry and sources, *Environ. Health Perspect.*, 110(SUPPL. 6), 995–1003, doi:10.1289/ehp.02110s6995, 2002.
- Mazzei, F., D’Alessandro, A., Lucarelli, F., Nava, S., Prati, P., Valli, G. and Vecchi, R.: Characterization of particulate matter sources in an urban environment., *Sci. Total Environ.*, 401(1-3), 81–9, doi:10.1016/j.scitotenv.2008.03.008, 2008.
- Minguillón, M. C., Perron, N., Querol, X., Szidat, S., Fahrni, S. M., Alastuey, A., Jimenez, J. L., Mohr, C., Ortega, A. M., Day, D. A., Lanz, V. A., Wacker, L., Reche, C., Cusack, M., Amato, F., Kiss, G., Hoffer, A., Decesari, S., Moretti, F., Hillamo, R., Teinilä, K., Seco, R., Peñuelas, J., Metzger, A., Schallhart, S., Mollenhauer, M., Hansel, A., Burkhardt, J. F., Baltensperger, U. and Prévôt, A. S. H.: Fossil versus

- contemporary sources of fine elemental and organic carbonaceous particulate matter during the DAURE campaign in Northeast Spain, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(23), 12067–12084, doi:10.5194/acp-11-12067-2011, 2011.
- Mu, L., Peng, L., Liu, X., Song, C., Bai, H., Zhang, J., Hu, D., He, Q. and Li, F.: Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons and their gas/particle partitioning from fugitive emissions in coke plants, *Atmos. Environ.*, 83, 202–210, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.09.043, 2014.
- Nigam, A., Welch, W. a., Wayne Miller, J. and Cocher III, D. R.: Effect of fuel sulphur content and control technology on PM emission from ship's auxiliary engine, *Proceeding Int. aerosol Conf.*, 1531–1532, 2006.
- Nolte, C. G., Schauer, J. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Highly polar organic compounds present in meat smoke, *Environ. Sci. Technol.*, 33(19), 3313–3316, doi:10.1021/es990122v, 1999.
- Nolte, C. G., Schauer, J. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Highly polar organic compounds present in wood smoke and in the ambient atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 35(10), 1912–1919, doi:10.1021/es001420r, 2001.
- Nolte, C. G., Schauer, J. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Trimethylsilyl derivatives of organic compounds in source samples and in atmospheric fine particulate matter, *Environ. Sci. Technol.*, 36(20), 4273–4281, doi:10.1021/es020518y, 2002.
- Okamoto, S., Wangkiat, A., Pongkiatkul, P., Nakkhwan, C. and Oanh, N. K.: Comparative Study on the CMB-8 and PMF Models for a Coastal Industrial Area, , 2, 1–6, 2012.
- Oros, D. R., Abas, M. R. bin, Omar, N. Y. M. J., Rahman, N. A. and Simoneit, B. R. T.: Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses, *Appl. Geochemistry*, 21(6), 919–940, doi:10.1016/j.apgeochem.2006.01.008, 2006.
- Oros, D. R. and Simoneit, B. R. T.: Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter, *Fuel*, 79(5), 515–536, doi:10.1016/S0016-2361(99)00153-2, 2000.
- Oros, D. R. and Simoneit, B. R. T.: Identi<sup>®</sup> cation and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 2 . Deciduous trees, , 16, 2001.
- Ortega, A. M., Day, D. A., Cubison, M. J., Brune, W. H., Bon, D., de Gouw, J. A. and Jimenez, J. L.: Secondary organic aerosol formation and primary organic aerosol oxidation from biomass-burning smoke in a flow reactor during FLAME-3, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(22), 11551–11571, doi:10.5194/acp-13-11551-2013, 2013.
- Osadtchy, C.: Conflits environnementaux en territoire industriel : reappropriation territoriale et emergence d'une justice environnementale : le cas de l'étang de Berre et de Conflits environnementaux en territoire industriel : réappropriation territoriale et émergence , 2015.
- Paatero, P.: The Multilinear Engine—A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, Including the n -Way Parallel Factor Analysis Model, *J. Comput. Graph. Stat.*, 8(4), 854–888, doi:10.1080/10618600.1999.10474853, 1999.
- Paatero, P., Hopke, P. K., Song, X.-H. and Ramadan, Z.: Understanding and controlling rotations in factor analytic models, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 60(1-2), 253–264, doi:10.1016/S0169-7439(01)00200-3, 2002.
- Paatero, P. and Tapper, U.: Positive Matrix Factorization - A Nonnegative Factor Model with Optimal Utilization of Error Estimates of Data Values, *Environmetrics*, 5(2), 111–126, doi:10.1002/env.3170050203, 1994.
- Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Alastuey, A., de la Rosa, J. D., Mantilla, E., de la Campa, a. S.,

- Querol, X., Pey, J., Amato, F. and Moreno, T.: Source apportionment of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: Impact of shipping emissions, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 18(2), 260–269, doi:10.1007/s11356-010-0373-4, 2011.
- Pascal, M., Corso, M., Chanel, O., Declercq, C., Badaloni, C., Cesaroni, G., Henschel, S., Meister, K., Haluza, D., Martin-Olmedo, P., Medina, S. and Aphekom, group: Assessing the public health impacts of urban air pollution in 25 European cities: results of the Aphekom project, *Sci Total Env.*, 449(2007105), 390–400, doi:10.1016/j.scitotenv.2013.01.077, 2013.
- Pernigotti, D., Belis, C. A. and Spanò, L.: SPECIEUROPE: The European data base for PM source profiles, *Atmos. Pollut. Res.*, 7(2), 307–314, doi:10.1016/j.apr.2015.10.007, 2016.
- Pey, J., Pérez, N., Cortés, J., Alastuey, A. and Querol, X.: Chemical fingerprint and impact of shipping emissions over a western Mediterranean metropolis: primary and aged contributions., *Sci. Total Environ.*, 463-464(January), 497–507, doi:10.1016/j.scitotenv.2013.06.061, 2013a.
- Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Forastiere, F. and Stafoggia, M.: African dust outbreaks over the Mediterranean Basin during 2001-2011: PM<sub>10</sub> concentrations, phenomenology and trends, and its relation with synoptic and mesoscale meteorology, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(3), 1395–1410, doi:10.5194/acp-13-1395-2013, 2013b.
- Polidori, A., Turpin, B. J., Davidson, C. I., Rodenburg, L. a. and Maimone, F.: : Fractionation by Polarity, FTIR Spectroscopy, and OM/OC Ratio for the Pittsburgh Aerosol, *Aerosol Sci. Technol.*, 42(3), 233–246, doi:10.1080/02786820801958767, 2008.
- Polissar, A. V., Hopke, P. K., Paatero, P., Malm, W. C. and Sisler, J. F.: Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources, *J. Geophys. Res.*, 103(D15), 19045, doi:10.1029/98JD01212, 1998.
- Pope, C. A. and Dockery, D. W.: 2006 Critical Review: Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 56(6), 709–742 [online] Available from: [http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=Retrieve&db=PubMed&dopt=Citation&list\\_uids=16805397](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=Retrieve&db=PubMed&dopt=Citation&list_uids=16805397), 2006.
- Putaud, J. P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H. C., Harrison, R. M., Herrmann, H., Hitenberger, R., H?glin, C., Jones, A. M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T. A. J., L?schau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A. and Raes, F.: A European aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe, *Atmos. Environ.*, 44(10), 1308–1320, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.12.011, 2010.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S. and Pio, C. a.: Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 112(23), doi:10.1029/2006JD008114, 2007.
- Querol, X., Alastuey, a., Pey, J., Cusack, M., Pérez, N., Mihalopoulos, N., Theodosi, C., Gerasopoulos, E., Kubilay, N. and Koçak, M.: Variability in regional background aerosols within the Mediterranean, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9(2), 10153–10192, doi:10.5194/acpd-9-10153-2009, 2009.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C. R., Cots, N., Massagué, G. and Puig, O.: PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain, *Atmos. Environ.*, 35(36), 6407–6419, doi:10.1016/S1352-2310(01)00361-2, 2001.

- Raes, F.: Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, *Atmos. Environ.*, 34(25), 4215–4240, doi:10.1016/S1352-2310(00)00239-9, 2000.
- Ravindra, K., Sokhi, R. and Van Grieken, R.: Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation, *Atmos. Environ.*, 42(13), 2895–2921, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.12.010, 2008.
- Riffault, V., Arndt, J., Marris, H., Mbengue, S., Setyan, A., Alleman, L. Y., Deboudt, K., Flament, P., Augustin, P., Delbarre, H. and Wenger, J.: Fine and ultrafine particles in the vicinity of industrial activities: A review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, (April), 00–00, doi:10.1080/10643389.2015.1025636, 2015.
- Ripoll, A., Minguillón, M. C., Pey, J., Perez, N., Querol, X. and Alastuey, A.: Joint analysis of continental and regional background environments in the western Mediterranean: PM<sub>1</sub> and PM<sub>10</sub> concentrations and composition, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(2), 1129–1145, doi:10.5194/acp-15-1129-2015, 2015.
- Robinson, A. L., Subramanian, R., Donahue, N. M. and Rogge, W. F.: Source Apportionment of Molecular Markers and Organic Aerosol. 1. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Methodology for Data Visualization, *Environ. Sci. Technol.*, 40(24), 7803–7810, doi:10.1021/es0510414, 2006.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R.: Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces, *Environ. Sci. Technol.*, 32(1), 13–22, doi:10.1021/es960930b, 1998.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks, *Environ. Sci. Technol.*, 27(9), 1802–1904, doi:10.1021/es00046a019, 1993a.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants, *Environ. Sci. Technol.*, 27(13), 2700–2711, doi:10.1021/es00049a008, 1993b.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 7. Hot asphalt roofing tar pot fumes, *Environ. Sci. Technol.*, 31(10), 2726–2730, doi:10.1021/es960525k, 1997a.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 8. Boilers burning no. 2 Distillate fuel oil, *Environ. Sci. Technol.*, 31(10), 2731–2737, doi:10.1021/es9609563, 1997b.
- Salameh, D.: Impacts atmosphériques des activités portuaires et industrielles sur les particules fines (PM<sub>2.5</sub>) à Marseille : Comparaison des méthodes d'estimations des contributions des sources, Aix-Marseille., 2015.
- 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<sub>2.5</sub> chemical composition in five European Mediterranean cities: A 1-year study, *Atmos. Res.*, 155, 102–117, doi:10.1016/j.atmosres.2014.12.001, 2015.
- Samara, C., Kouimtzi, T., Tsiouridou, R., Kaniass, G. and Simeonov, V.: Chemical mass balance source apportionment of PM<sub>10</sub> in an industrialized urban area of Northern Greece, *Atmos. Environ.*, 37(1), 41–54, doi:10.1016/S1352-2310(02)00772-0, 2003.
- Sánchez de la Campa, A. M., de la Rosa, J. D., González-Castanedo, Y., Fernández-Camacho, R., Alastuey, A., Querol, X. and Pio, C.: High concentrations of heavy metals in PM from ceramic factories

of Southern Spain, *Atmos. Res.*, 96(4), 633–644, doi:10.1016/j.atmosres.2010.02.011, 2010.

Sánchez de la Campa, A. M., Moreno, T., de la Rosa, J., Alastuey, A. and Querol, X.: Size distribution and chemical composition of metalliferous stack emissions in the San Roque petroleum refinery complex, southern Spain, *J. Hazard. Mater.*, 190(1-3), 713–722, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.03.104, 2011.

Sarnela, N., Jokinen, T., Nieminen, T., Lehtipalo, K., Junninen, H., Kangasluoma, J., Hakala, J., Taipale, R., Schobesberger, S., Sipilä, M., Larnimaa, K., Westerholm, H., Heijari, J., Kerminen, V.-M., Petäjä, T. and Kulmala, M.: Sulphuric acid and aerosol particle production in the vicinity of an oil refinery, *Atmos. Environ.*, 119, 156–166, doi:10.1016/j.atmosenv.2015.08.033, 2015.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1 through C30 organic compounds from medium duty diesel trucks, *Environ. Sci. Technol.*, 33(10), 1578–1587, doi:10.1021/es980081n, 1999.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood, *Environ. Sci. Technol.*, 35(9), 1716–1728, doi:10.1021/es001331e, 2001.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1 - C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles, *Environ. Sci. Technol.*, 36(6), 1169–1180, doi:10.1021/es0108077, 2002.

Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers, *Atmos. Environ.*, 30(22), 3837–3855, doi:10.1016/1352-2310(96)00085-4, 1996.

Schmidl, C., Bauer, H., Dattler, A., Hitzemberger, R., Weissenboeck, G., Marr, I. L. and Puxbaum, H.: Chemical characterisation of particle emissions from burning leaves, *Atmos. Environ.*, 42(40), 9070–9079, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.010, 2008a.

Schmidl, C., Marr, I. L., Caseiro, A., Kotianová, P., Berner, A., Bauer, H., Kasper-Giebl, A. and Puxbaum, H.: Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions, *Atmos. Environ.*, 42(1), 126–141, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.028, 2008b.

Simon, H., Beck, L., Bhawe, 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, *Atmos. Pollut. Res.*, 1, 196–206, doi:10.5094/apr.2010.026, 2010.

Simoneit, B. R.: A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution., *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 6(3), 159–169, doi:10.1007/BF02987621, 1999.

Simoneit, B. R. T.: Biomass burning - A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, *Appl. Geochemistry*, 17(3), 129–162, doi:10.1016/S0883-2927(01)00061-0, 2002.

Simoneit, B. R. T., Schauer, J. J., Nolte, C. G., Oros, D. R., Elias, V. O., Fraser, M. P., Rogge, W. F. and Cass, G. R.: Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmos. Environ.*, 33(2), 173–182, doi:10.1016/S1352-2310(98)00145-9, 1999.

Stefanova, M., Marinov, S. P., Mastral, a. M., Callén, M. S. and Garcí, T.: Emission of oxygen, sulphur and nitrogen containing heterocyclic polyaromatic compounds from lignite combustion, *Fuel Process. Technol.*, 77-78, 89–94, doi:10.1016/S0378-3820(02)00061-9, 2002.

Synal, H.-A., Stocker, M. and Suter, M.: MICADAS: A new compact radiocarbon AMS system, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, 259(1), 7–13,

doi:10.1016/j.nimb.2007.01.138, 2007.

Szidat, S., Jenk, T. M., Gäggeler, H. W., Synal, H.-A., Fisseha, R., Baltensperger, U., Kalberer, M., Samburova, V., Wacker, L., Saurer, M., Schwikowski, M. and Hajdas, I.: Source apportionment of aerosols by  $^{14}\text{C}$  measurements in different carbonaceous particle fractions, *Radiocarbon*, 46(1), 1111–1150 [online] Available from: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Intcal09+and+Marine09+radiocarbon+age+calibration+curves,+0-50,000+years+cal+BP#0>, 2004.

Thuß, U., Popp, P., Ehrlich, C. and Kalkoff, W.: Identification and Quantification of Thiaarenes in the Flue Gas of Lignite-Fired Domestic Heating, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 23, 457–473, 2000.

Tørseth, K., Aas, W., Breivik, K., Fjæraa, A. M., Fiebig, M., Hjellbrekke, A. G., Lund Myhre, C., Solberg, S. and Yttri, K. E.: Introduction to the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) and observed atmospheric composition change during 1972–2009, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(12), 5447–5481, doi:10.5194/acp-12-5447-2012, 2012.

Tsai, J. H., Lin, K. H., Chen, C. Y., Ding, J. Y., Choa, C. G. and Chiang, H. L.: Chemical constituents in particulate emissions from an integrated iron and steel facility, *J. Hazard. Mater.*, 147(1-2), 111–119, doi:10.1016/j.jhazmat.2006.12.054, 2007.

Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Moreno, T., García Dos Santos, S., Herce, M. D. and Fernández-Patier, R.: Chemical Tracers of Particulate Emissions from Commercial Shipping, *Environ. Sci. Technol.*, 43(19), 7472–7477, doi:10.1021/es901558t, 2009.

Viana, M., Kuhlbusch, T. a J., Querol, X., Alastuey, a., Harrison, R. M., Hopke, P. K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, a. S. H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählin, P., Vecchi, R., Miranda, a. I., Kasper-Giebl, a., Maenhaut, W. and Hitenberger, R.: Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results, *J. Aerosol Sci.*, 39(10), 827–849, doi:10.1016/j.jaerosci.2008.05.007, 2008a.

Viana, M., Pandolfi, M., Minguillón, M. C., Querol, X., Alastuey, a., Monfort, E. and Celades, I.: Inter-comparison of receptor models for PM source apportionment: Case study in an industrial area, *Atmos. Environ.*, 42(16), 3820–3832, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.12.056, 2008b.

Volkman, J. K., Alexander, R., Kagi, R. I. and Woodhouse, G. W.: Demethylated hopanes in crude oils and their applications in petroleum geochemistry, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47(4), 785–794, doi:10.1016/0016-7037(83)90112-6, 1983.

Wang, Z., Li, K., Lambert, P. and Yang, C.: Identification, characterization and quantitation of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons and other organic compounds in tire fire products, *J. Chromatogr. A*, 1139(1), 14–26, doi:10.1016/j.chroma.2006.10.085, 2007.

Watson, J. G., Chen, L. W. A., Chow, J. C., Doraiswamy, P. and Lowenthal, D. H.: Source apportionment: findings from the U.S. Supersites Program., *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 58(2), 265–288, doi:10.3155/1047-3289.58.2.265, 2008.

Watson, J. G., Robinson, N. F., Lewis, C., Fujita, E. M., Lowenthal, D. H., Conner, T. L., Henry, R. C. and Willis, R. D.: CHEMICAL MASS BALANCE RECEPTOR MODEL VERSION 8 ( CMB8 ) USER ' S MANUAL Desert Research Institute Document No . 1808 . 1D1 Prepared by With assistance from, , 8(1808), 1–60, 1997.

Wedepohl, K. H.: INGERSON LECTURE The composition of the continental crust, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(7), 1217–1232, doi:10.1016/0016-7037(95)00038-2, 1995.

Weitkamp, E. A., Lipsky, E. M., Pancras, P. J., Ondov, J. M., Polidori, A., Turpin, B. J. and Robinson, A. L.: Fine particle emission profile for a large coke production facility based on highly time-resolved

- fence line measurements, *Atmos. Environ.*, 39(36), 6719–6733, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.06.028, 2005.
- Yang, H. H., Lai, S. O., Hsieh, L. T., Hsueh, H. J. and Chi, T. W.: Profiles of PAH emission from steel and iron industries, *Chemosphere*, 48(10), 1061–1074, doi:10.1016/S0045-6535(02)00175-3, 2002.
- Yang, H. H., Lee, W. J., Chen, S. J. and Lai, S. O.: PAH emission from various industrial stacks, *J. Hazard. Mater.*, 60(2), 159–174, doi:10.1016/S0304-3894(98)00089-2, 1998.
- Yassaa, N. and Cecinato, A.: Composition of torched crude oil organic particulate emitted by refinery and its similarity to atmospheric aerosol in surrounding area, *Chemosphere*, 60, 1660–1666, 2005.
- Yatkin, S. and Bayram, A.: Determination of major natural and anthropogenic source profiles for particulate matter and trace elements in Izmir, Turkey, *Chemosphere*, 71(4), 685–696, doi:10.1016/j.chemosphere.2007.10.070, 2008.
- Yu, J., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Identification of Products Containing -COOH, -OH, and -C:O in Atmospheric Oxidation of Hydrocarbons, *Sect. Title Air Pollut. Ind. Hyg.*, 32(16), 2357–2370, doi:10.1021/es980129x, 1998.
- Zhang, Y., Sheesley, R. J., Bae, M. S. and Schauer, J. J.: Sensitivity of a molecular marker based positive matrix factorization model to the number of receptor observations, *Atmos. Environ.*, 43(32), 4951–4958, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.07.009, 2009.
- Zielinska, B., Sagebiel, J., McDonald, J. D., Whitney, K. and Lawson, D. R.: Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline-fueled vehicles., *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 54(9), 1138–1150, doi:10.1080/10473289.2004.10470973, 2004.

---

## **Annexes**

---



## Annexe 1

**Table A1:** Analyses effectuées sur les échantillons prélevés sur le site de Fos-sur-Mer.

| Code échantillons | Site de prélèvement | Date du prélèvement | Analyses de :        |                   |                  |                 | Rapport isotopique du carbone |
|-------------------|---------------------|---------------------|----------------------|-------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|
|                   |                     |                     | Spéciation organique | Fraction carbonée | Fraction ionique | Eléments traces |                               |
| R-FLC-1           | Fos-sur-Mer         | 05/30/12            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-2           | Fos-sur-Mer         | 06/01/12            | x                    | x                 | x                | x               |                               |
| R-FLC-3           | Fos-sur-Mer         | 06/13/12            | x                    | x                 | x                | x               |                               |
| R-FLC-4           | Fos-sur-Mer         | 06/29/12            | x                    | x                 | x                | x               |                               |
| R-FLC-5           | Fos-sur-Mer         | 07/25/12            | x                    | x                 | x                | x               |                               |
| R-FLC-6           | Fos-sur-Mer         | 08/12/12            | x                    | x                 | x                | x               |                               |
| R-FLC-7           | Fos-sur-Mer         | 10/05/12            | x                    | x                 | x                | x               |                               |
| R-FLC-8           | Fos-sur-Mer         | 10/13/12            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-9           | Fos-sur-Mer         | 11/20/12            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-10          | Fos-sur-Mer         | 11/22/12            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-11          | Fos-sur-Mer         | 01/08/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-12          | Fos-sur-Mer         | 01/09/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-13          | Fos-sur-Mer         | 01/10/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-14          | Fos-sur-Mer         | 01/18/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-15          | Fos-sur-Mer         | 01/27/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-16          | Fos-sur-Mer         | 01/30/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-17          | Fos-sur-Mer         | 02/23/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-18          | Fos-sur-Mer         | 02/24/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-19          | Fos-sur-Mer         | 02/25/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-20          | Fos-sur-Mer         | 02/26/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-21          | Fos-sur-Mer         | 02/27/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-22          | Fos-sur-Mer         | 03/01/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-23          | Fos-sur-Mer         | 03/02/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-24          | Fos-sur-Mer         | 03/03/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-25          | Fos-sur-Mer         | 03/04/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-26          | Fos-sur-Mer         | 03/09/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-27          | Fos-sur-Mer         | 03/11/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-28          | Fos-sur-Mer         | 03/14/13            | x                    | x                 | x                | x               |                               |
| R-FLC-29          | Fos-sur-Mer         | 04/14/13            | x                    | x                 | x                | x               |                               |
| R-FLC-30          | Fos-sur-Mer         | 04/15/13            | x                    | x                 | x                | x               |                               |
| R-FLC-31          | Fos-sur-Mer         | 04/16/13            | x                    | x                 | x                | x               |                               |
| R-FLC-32          | Fos-sur-Mer         | 04/18/13            | x                    | x                 | x                | x               |                               |
| R-FLC-33          | Fos-sur-Mer         | 04/19/13            | x                    | x                 | x                | x               |                               |
| R-FLC-34          | Fos-sur-Mer         | 04/24/13            | x                    | x                 | x                | x               |                               |
| R-FLC-35          | Fos-sur-Mer         | 06/15/13            | x                    | x                 | x                | x               |                               |
| R-FLC-36          | Fos-sur-Mer         | 06/16/13            | x                    | x                 | x                | x               |                               |
| R-FLC-37          | Fos-sur-Mer         | 06/20/13            | x                    | x                 | x                | x               |                               |
| R-FLC-38          | Fos-sur-Mer         | 07/07/13            | x                    | x                 | x                | x               |                               |
| R-FLC-39          | Fos-sur-Mer         | 07/12/13            | x                    | x                 | x                | x               |                               |
| R-FLC-40          | Fos-sur-Mer         | 07/13/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-41          | Fos-sur-Mer         | 07/14/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-42          | Fos-sur-Mer         | 07/17/13            | x                    | x                 | x                | x               |                               |
| R-FLC-43          | Fos-sur-Mer         | 07/23/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-44          | Fos-sur-Mer         | 07/24/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-45          | Fos-sur-Mer         | 08/16/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-46          | Fos-sur-Mer         | 08/18/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-47          | Fos-sur-Mer         | 08/22/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-48          | Fos-sur-Mer         | 08/23/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |
| R-FLC-49          | Fos-sur-Mer         | 08/30/13            | x                    | x                 | x                | x               | x                             |

x : Analyses effectuées

**Table A2 : Variables introduites dans le ME-2 et contraintes appliquées**

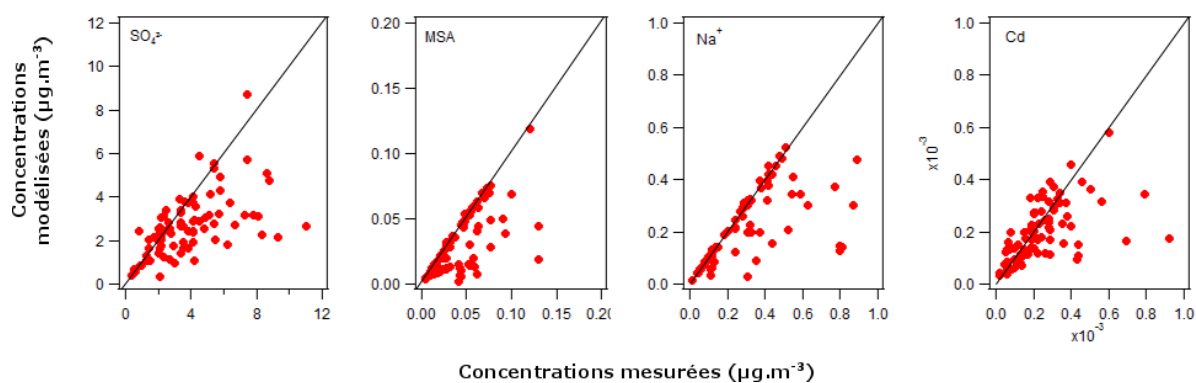
| Variables                     | Code                          | F1                                        | F2                                        | F3                                        | F4                                        | F5                                        | F6             | F7             | F8             | F9             | F10            |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| OC                            | OC                            | Fully constrained with industrial profile | Fully constrained with industrial profile | Fully constrained with industrial profile | Fully constrained with industrial profile | Fully constrained with industrial profile | free           | free           | free           | free           | free           |
| EC                            | EC                            |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| Na <sup>+</sup>               | Na <sup>+</sup>               |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | Contained to 0 | Contained to 0 | Contained to 0 | Contained to 0 | free           |
| Ca <sup>2+</sup>              | Ca <sup>2+</sup>              |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| Total Ca                      | Total Ca                      |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| Al                            | Al                            |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| Cd                            | Cd                            |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| Cu                            | Cu                            |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| Fe                            | Fe                            |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | Contained to 0 | Contained to 0 | free           | free           | free           |
| Ti                            | Ti                            |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | Contained to 0 | Contained to 0 | free           | free           | free           |
| V                             | V                             |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| Ni                            | Ni                            |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| Chrysen/Triphenylene          | Chr/Triph                     |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| Benzo[b,k]Fluoranthene        | B[b,k]F                       |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| Benzo[j]Fluoranthene          | B[j]F                         |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| Benzo-e-Pyrene                | BeP                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| Norhopane                     | H1                            |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| Hopane                        | H2                            |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | Contained to 0 | Contained to 0 | free           | free           | free           |
| Homohopane                    | H3                            |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | Contained to 0 | Contained to 0 | free           | free           | free           |
| n-alkanes C21                 | C21                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| n-alkanes C22                 | C22                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| n-alkanes C23                 | C23                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| n-alkanes C24                 | C24                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| n-alkanes C25                 | C25                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| n-alkanes C26                 | C26                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| n-alkanes C27                 | C27                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| n-alkanes C28                 | C28                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| n-alkanes C29                 | C29                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| n-alkanes C30                 | C30                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| Levogluconan                  | Levo                          |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | free           | free           | free           |
| Vanillin                      | Van                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | Contained to 0 | Contained to 0 | Contained to 0 |
| Vanillic Acid                 | VA                            |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free           | free           | Contained to 0 | Contained to 0 | Contained to 0 |
| MSA                           | MSA                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | Contained to 0 | Contained to 0 | Contained to 0 | Contained to 0 | free           |

**Table A3** : Coefficient de régression ( $r^2$ ) entre valeurs mesurées et valeurs calculées par le modèle pour toutes les variables introduites pour la solution à 10 facteurs.

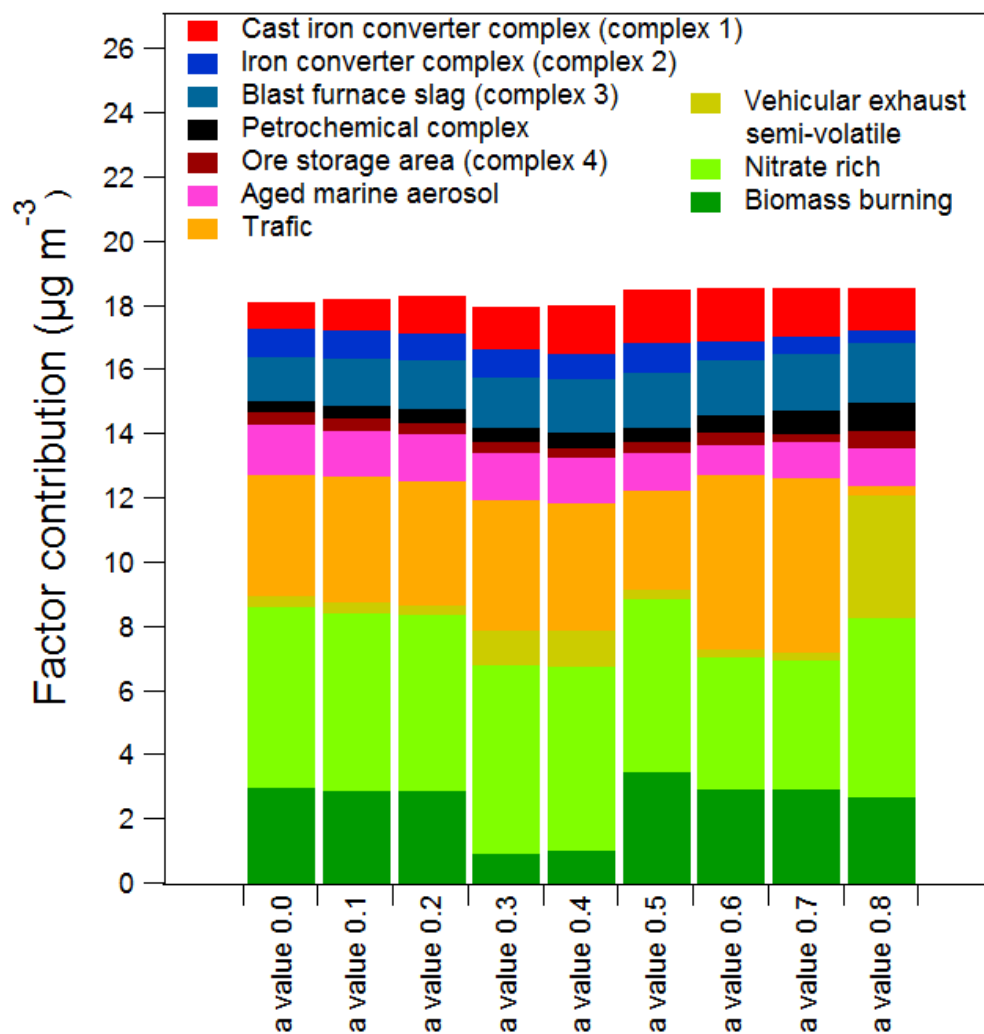
|             |              |              |                  |                |              |
|-------------|--------------|--------------|------------------|----------------|--------------|
| <b>OC</b>   | <b>EC</b>    | <b>SO42-</b> | <b>NH4+</b>      | <b>NO3-</b>    | <b>Na+</b>   |
| 0.97        | 0.90         | 0.34         | 0.85             | 0.99           | 0.47         |
| <b>Ca2+</b> | <b>Catot</b> | <b>Al</b>    | <b>Cd</b>        | <b>Cu</b>      | <b>Fe</b>    |
| 0.74        | 0.95         | 0.99         | 0.31             | 0.74           | 0.94         |
| <b>Ti</b>   | <b>V</b>     | <b>Ni</b>    | <b>Chr/Triph</b> | <b>B[b,k]F</b> | <b>B[j]F</b> |
| 0.78        | 0.96         | 0.95         | 0.75             | 0.74           | 0.82         |
| <b>BeP</b>  | <b>H2</b>    | <b>H3</b>    | <b>H4</b>        | <b>C21</b>     | <b>C22</b>   |
| 0.69        | 0.88         | 0.83         | 0.77             | 0.48           | 0.78         |
| <b>C23</b>  | <b>C24</b>   | <b>C25</b>   | <b>C26</b>       | <b>C27</b>     | <b>C28</b>   |
| 0.94        | 0.97         | 0.96         | 0.92             | 0.90           | 0.89         |
| <b>C29</b>  | <b>C30</b>   | <b>Levo</b>  | <b>Van</b>       | <b>VA</b>      | <b>MSA</b>   |
| 0.78        | 0.88         | 0.77         | 0.68             | 0.84           | 0.45         |

**Chr/Triph** :Chrysene/Triphene ; **B[b,k]F** : Benzo[b ;k]fluorenthene ; **B[j]F** : Benzo[j]fluorenthene ; **BeP** : Benzo-e-pyrene ; **H2** : 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-norhopane ; **H3** : 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-hopane ; **H4** : 17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-22S-homohopane ; **C21-C30** : n-alkanes ; **Levo** : Levoglucosan ; **Van** : Vanillin ; **VA** : Acide Vanillique ; **MSA** :Acide metylsulfonique

La table A3 montre les coefficients de régression entre les concentrations des variables mesurées et les concentrations calculées. Pour la plupart des variables, des coefficients proches de 1 ont été obtenus ( $R^2 > 0.7$ ). Ces résultats montrent que la solution obtenue (à 10 facteurs) reproduit fidèlement les concentrations mesurées pour la plupart des variables. Il est à noter que pour 5 espèces ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ , Cd, C21, MSA), des coefficients plus faible ont été obtenus ( $0.31 < R^2 < 0.47$ ). Toutefois, comme le montre la figure A1, ces faibles coefficients de régression sont induits par le fait que le modèle a du mal à reconstituer les concentrations de ces espèces seulement sur quelques échantillons (moins d'une vingtaine sur 89). Ainsi, pour le reste des échantillons les concentrations modélisées reproduisent fidèlement les concentrations mesurées.

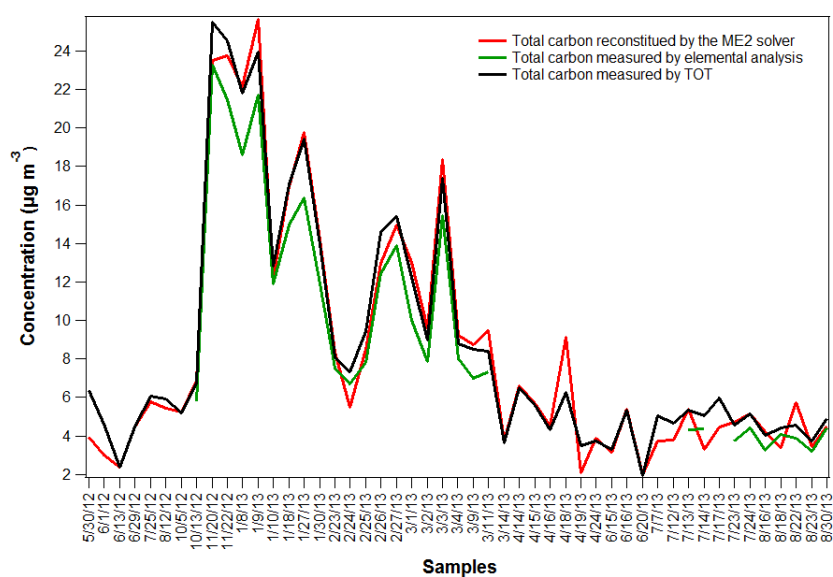


**Figure A1 :** Concentrations modélisées en fonction des concentrations mesurées pour le sulfate, le MSA, le Na<sup>+</sup> et le Cd.



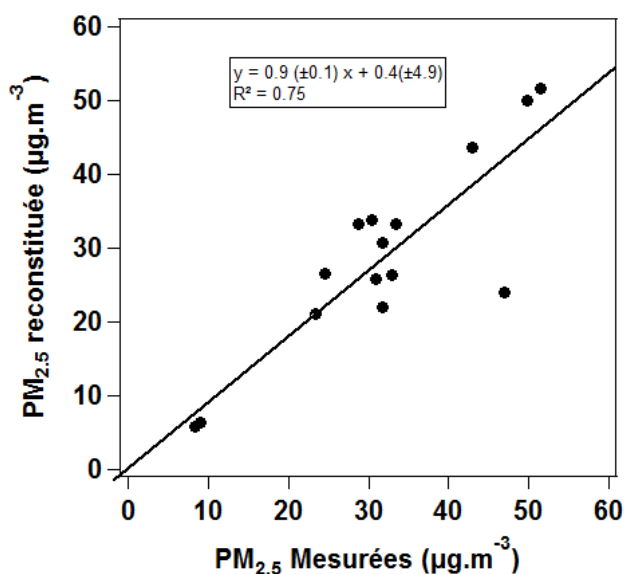
**Figure A2 :** Influence de la a-value sur les contributions des facteurs

Les résultats montrent une faible dispersion des contributions des différents facteurs pour des a-values inférieures à 0,2. Une plus forte dispersion est observée pour les a-values supérieures à 0,2 imputable au fait que ces a-values laissent une trop grande liberté au modèle. Les mélanges de sources ne sont donc que faiblement atténués.



**Figure A3:** Comparaison entre la concentration en carbone total mesurée par l'analyseur thermo-optique (TOT), les analyses radiocarbone et reconstitué par le modèle ME-2.

Les résultats montrent que le modèle ME-2 reconstitue fidèlement les concentrations en carbone totale (OC+EC) mesurées par les deux méthodes analytiques (thermo-optique et radiocarbone)



**Figure A4 :** Comparaison des concentrations des PM<sub>2.5</sub> reconstituées et mesurées pour le site de Rognac.

En l'absence de mesures de la concentration en PM<sub>2.5</sub> sur le site de Fos-sur-Mer, la concentration des PM<sub>2.5</sub> a été reconstituée à partir de la composition chimique mesurée (OM + EC + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + Eléments traces). Afin de déterminer la fiabilité des résultats obtenus, la même approche a été effectuée sur le site de Rognac et les résultats obtenus ont été comparée aux concentrations PM<sub>2.5</sub> mesurées sur le site. Une pente proche de 1 avec une ordonnée à l'origine proche de 0 et

un R<sup>2</sup> de 0.75 sont obtenus (figure A4) entre les concentrations des PM<sub>2.5</sub> reconstituées et les concentrations mesurées pour le site de Rognac. Ce résultat montre la fiabilité de la méthode de reconstitution des PM<sub>2.5</sub> pour la zone d'étude.

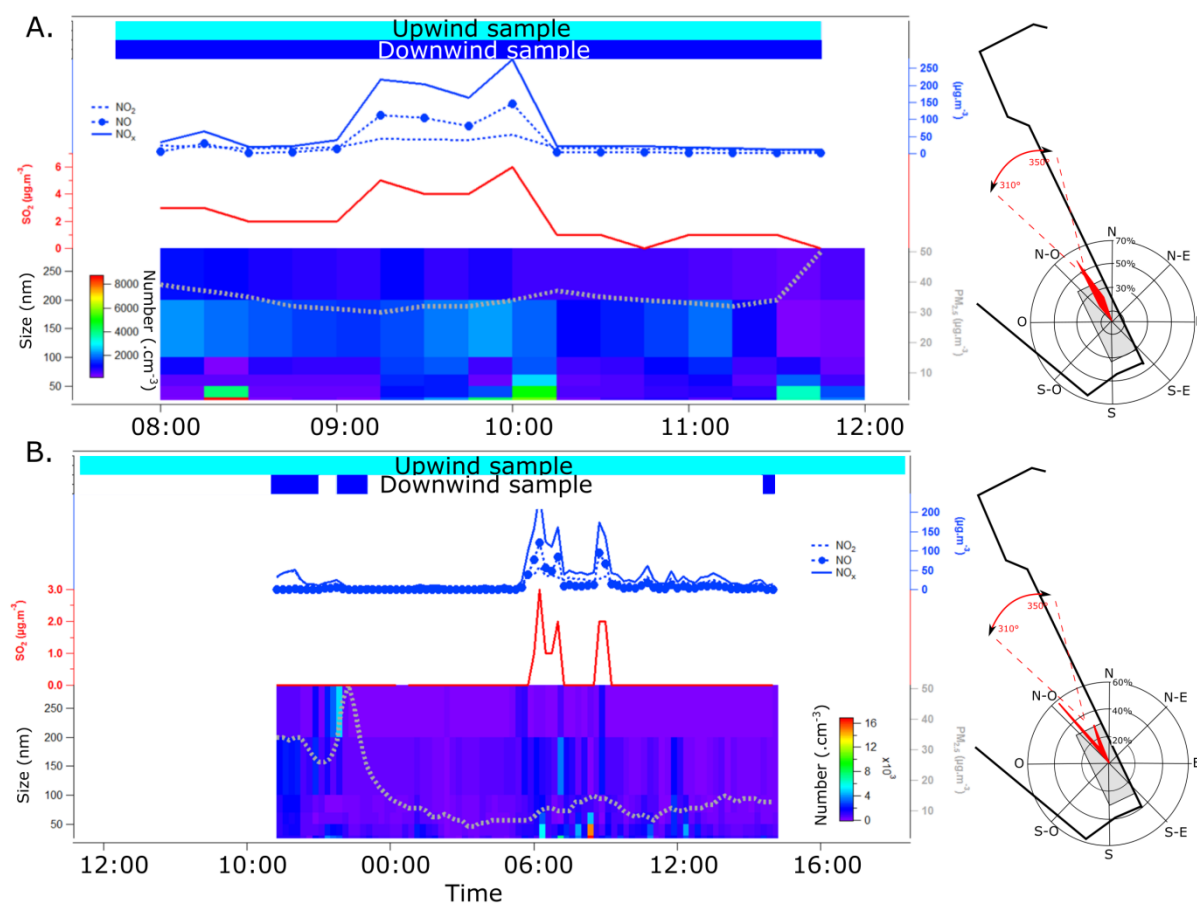
## Annexe 2

### Steel production processes:

This facility is composed by 1 discharging quay, 1 sinter plant, 1 coke plant, 2 blast furnaces, 2 oxygen converters, 2 continuous casters, 1 in-ladle metallurgy treatment installation, 1 hot strip mill. The industrial processes used in this facility are not publicly available. However, the general steel manufacturing processes are known. Iron ore, coal and lime are stored on the discharging quay. Iron ore is prepared in the sinter plant. Here, it is pounded, calibrated and cooked. Agglomerated iron ore and coke (produced from the coal in the coke plant), are blended by alternating the layers in the blast furnaces. Coke burning, by insufflation of hot air (1200°C), induced the fusion of the agglomerated iron ore that produced cast iron (94% of iron). Blast furnace slags are also recuperated and stocked. Cast iron is forwarded to the in-ladle metallurgy treatment installation where it is converting in steel. Cast iron is poured on scrap iron and the rest of carbon and impurity were eliminated using oxygen and argon. Steel obtained is put to the good content by introduction of metals as Al, Ti, Mn, Si, Cr, La, Ce or Ni for example. To finish, steel is solidified and molded.

**Table A.1:** Campaign's information for each complex.

| Sampling time            | Source                                                                                         | Site                                                                                                               | Winds direction                     | Couple of samples collected |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| 05/31/2013<br>06/03/13   | <b>Complex 1</b><br><b>Cast iron converter complex</b><br>(43°26'46.63''N / 4°53'51.50''E)     | Upwind : <b>S3</b><br>(43°27'28.38''N / 4°53'36.58''E)<br>Downwind : <b>S2</b><br>(43°25'35.97''N / 4°54'11.47''E) | <b>339° - 0°</b><br>(North winds)   | 7                           |
| 10/29/2013<br>12/06/2013 | <b>Complex 2</b><br><b>Ore iron converter complex</b><br>(43°25'50.90''N / 4°52'51.45''E)      | Upwind: <b>S5</b><br>(43°26'16.77''N / 4°52'40.20''E)<br>Downwind : <b>S1</b><br>(43°25'15.17''N / 4°53'38.68''E)  | <b>303° - 352°</b><br>(North winds) | 8                           |
| 07/04/2013<br>09/19/2013 | <b>Complex 3</b><br><b>Blast furnace slag storage area</b><br>(43°27'03.24''N / 4°52'56.50''E) | Upwind: <b>S3</b><br>(43°27'28.38''N / 4°53'36.58''E)<br>Downwind : <b>S4</b><br>(43°26'34.87''N / 4°53'11.81''E)  | <b>339° - 0°</b><br>(North winds)   | 4                           |
| 12/14/13<br>01/24/14     | <b>Ore terminal</b><br>(43°24'51.11''N / 4°52'21.66''E)                                        | Upwind: <b>S6</b><br>(43°25'10.60''N / 4°52'2.54''E)<br>Downwind : <b>S7</b><br>(43°24'49.58''N / 4°52'24.18''E)   | <b>310° - 350°</b><br>(North winds) | 9                           |



**Figure A.1:** **A.** Example of pair of samples selected and analyzed: Downwind and upwind samples were collected simultaneously. Peaks of concentration going up to  $250\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  for NO<sub>x</sub>,  $150\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  for NO,  $50\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  for NO<sub>2</sub> and  $7\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  for SO<sub>2</sub> were observed on the downwind site when samples were collected. A high and constant PM<sub>2.5</sub> concentration (between 30 and  $50\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) was observed with some episode with fine particle (20-50nm, going up to  $8000\text{particles}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). These couple of sample was selected. **B.** Example of pair of samples not selected for further analysis.



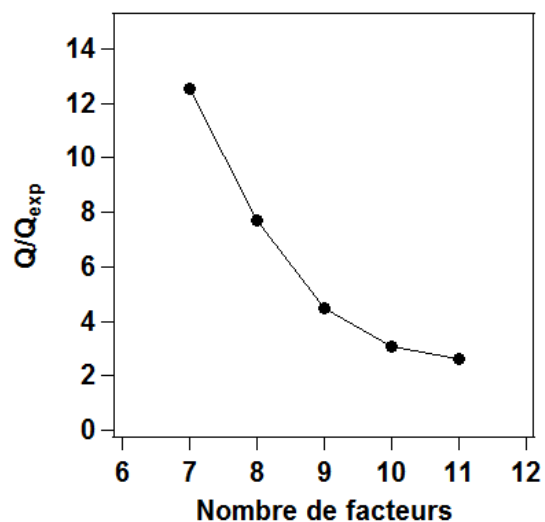
## Annexe 3

**Table S1:** Variables, codes, detection limit (ng.m<sup>-3</sup>) and variation coefficient (%).

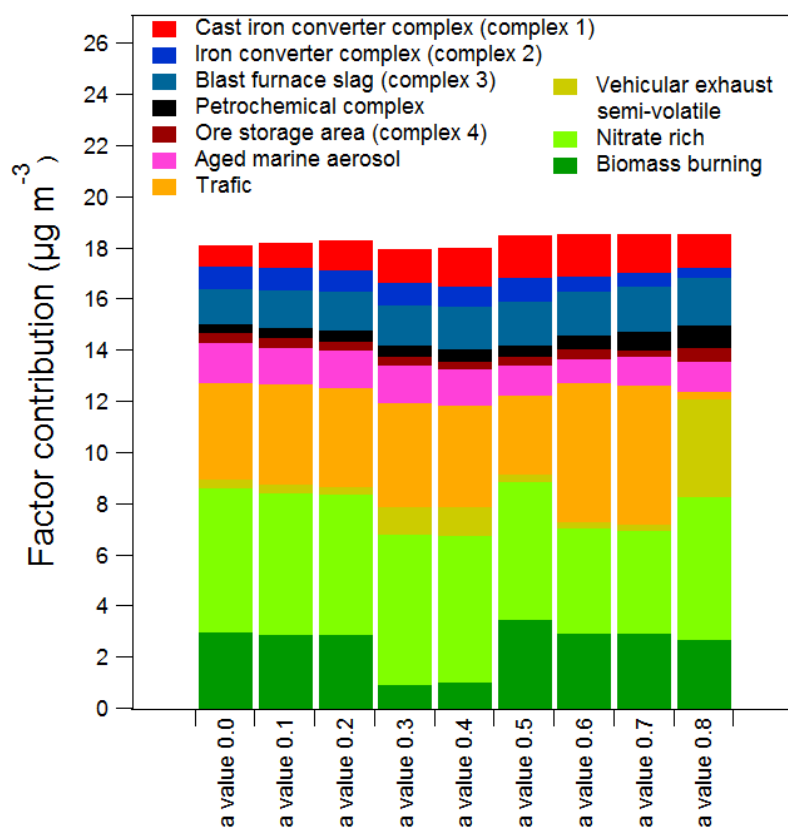
| Variables                     | Code                          | DL (ng.m-3) | CV % |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------|------|
| OC                            | OC                            | 8.00        | 2.5  |
| EC                            | EC                            | 3.00        | 2.5  |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.63        | 11.1 |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 0.21        | 15.7 |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0.64        | 3.4  |
| Na <sup>+</sup>               | Na <sup>+</sup>               | 0.11        | 1.7  |
| Ca <sup>2+</sup>              | Ca <sup>2+</sup>              | 0.08        | 24.7 |
| Total Ca                      | Total Ca                      | 4.02        | 10.0 |
| Al                            | Al                            | 4.02        | 10.0 |
| Cd                            | Cd                            | 0.04        | 10.0 |
| Cu                            | Cu                            | 0.04        | 10.0 |
| Fe                            | Fe                            | 4.02        | 10.0 |
| Ti                            | Ti                            | 0.04        | 10.0 |
| V                             | V                             | 0.04        | 10.0 |
| Ni                            | Ni                            | 0.04        | 10.0 |
| Chrysen/Triphenylene          | Chr/Triph                     | 0.11        | 7.1  |
| Benzo[b,k]Fluoranthene        | B[b,k]F                       | 0.14        | 9.4  |
| Benzo[j]Fluoranthene          | B[j]F                         | 0.00        | 9.4  |
| Benzo-e-Pyrene                | BeP                           | 0.02        | 10.3 |
| Norhopane                     | H1                            | 0.06        | 5.2  |
| Hopane                        | H2                            | 0.07        | 5.5  |
| Homohopane                    | H3                            | 0.06        | 10.3 |
| n-alkanes C21                 | C21                           | 0.26        | 2.7  |
| n-alkanes C22                 | C22                           | 0.43        | 2.6  |
| n-alkanes C23                 | C23                           | 0.35        | 2.0  |
| n-alkanes C24                 | C24                           | 0.46        | 1.3  |
| n-alkanes C25                 | C25                           | 0.41        | 3.3  |
| n-alkanes C26                 | C26                           | 0.40        | 5.3  |
| n-alkanes C27                 | C27                           | 0.43        | 7.3  |
| n-alkanes C28                 | C28                           | 0.35        | 9.3  |
| n-alkanes C29                 | C29                           | 0.52        | 10.0 |
| n-alkanes C30                 | C30                           | 0.34        | 10.0 |
| Levogluconan                  | Levo                          | 1.82        | 8.6  |
| Vanillin                      | Van                           | 0.29        | 11.6 |
| Vanillic Acid                 | VA                            | 0.10        | 12.9 |
| Methanesulfonic acid          | MSA                           | 0.03        | 26.0 |

**Table S2:** Strategy applied in the ME-2 model to determined industrial source contribution and avoids mix between factors compared to classical PMF run. All constrained were applied with an a-value of 0.2.

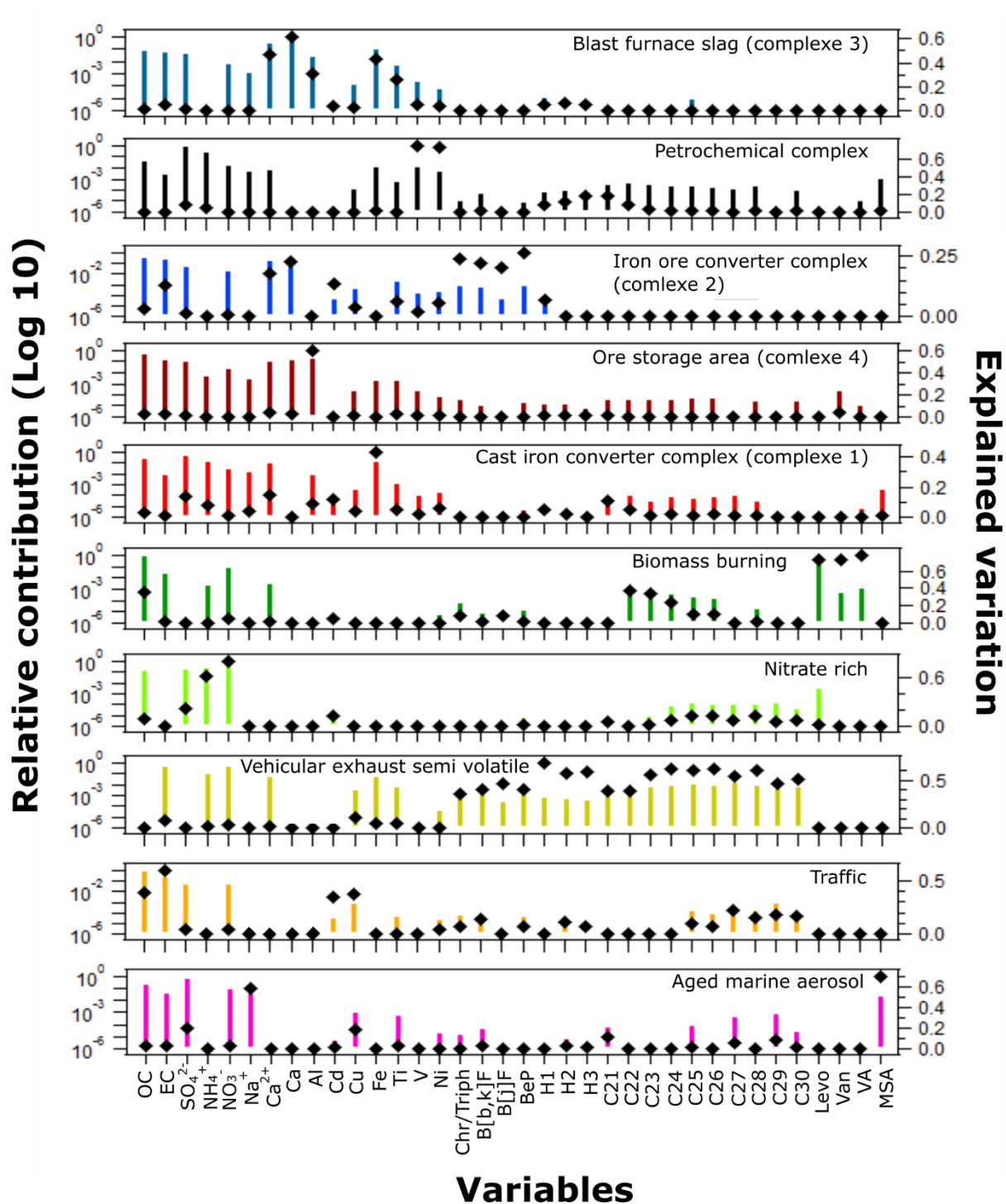
| Variables                     | Code                          | F1                                        | F2                                        | F3                                        | F4                                        | F5                                        | F6               | F7               | F8               | F9               | F10              |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| OC                            | OC                            | Fully constrained with industrial profile | Fully constrained with industrial profile | Fully constrained with industrial profile | Fully constrained with industrial profile | Fully constrained with industrial profile | free             | free             | free             | free             | free             |
| EC                            | EC                            |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| Na <sup>+</sup>               | Na <sup>+</sup>               |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | constrained to 0 | constrained to 0 | constrained to 0 | constrained to 0 | free             |
| Ca <sup>2+</sup>              | Ca <sup>2+</sup>              |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| Total Ca                      | Total Ca                      |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| Al                            | Al                            |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| Cd                            | Cd                            |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| Cu                            | Cu                            |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| Fe                            | Fe                            |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| Ti                            | Ti                            |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| V                             | V                             |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| Ni                            | Ni                            |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| Chrysen/Triphenylene          | Chr/Triph                     |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| Benzo[b,k]Fluoranthene        | B[b,k]F                       |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| Benzo[j]Fluoranthene          | B[j]F                         |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| Benzo-e-Pyrene                | BeP                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| Norhopane                     | H1                            |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | constrained to 0 | constrained to 0 | free             | free             | free             |
| Hopane                        | H2                            |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | constrained to 0 | constrained to 0 | free             | free             | free             |
| Homohopane                    | H3                            |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | constrained to 0 | constrained to 0 | free             | free             | free             |
| n-alkanes C21                 | C21                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| n-alkanes C22                 | C22                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| n-alkanes C23                 | C23                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| n-alkanes C24                 | C24                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| n-alkanes C25                 | C25                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| n-alkanes C26                 | C26                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| n-alkanes C27                 | C27                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| n-alkanes C28                 | C28                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| n-alkanes C29                 | C29                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| n-alkanes C30                 | C30                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | free             | free             | free             |
| Levoglucosan                  | Levo                          |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | constrained to 0 | constrained to 0 | constrained to 0 |
| Vanillin                      | Van                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | constrained to 0 | constrained to 0 | constrained to 0 |
| Vanillic Acid                 | VA                            |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | free             | free             | constrained to 0 | constrained to 0 | constrained to 0 |
| Methanesulfonic acid          | MSA                           |                                           |                                           |                                           |                                           |                                           | constrained to 0 | constrained to 0 | constrained to 0 | constrained to 0 | free             |



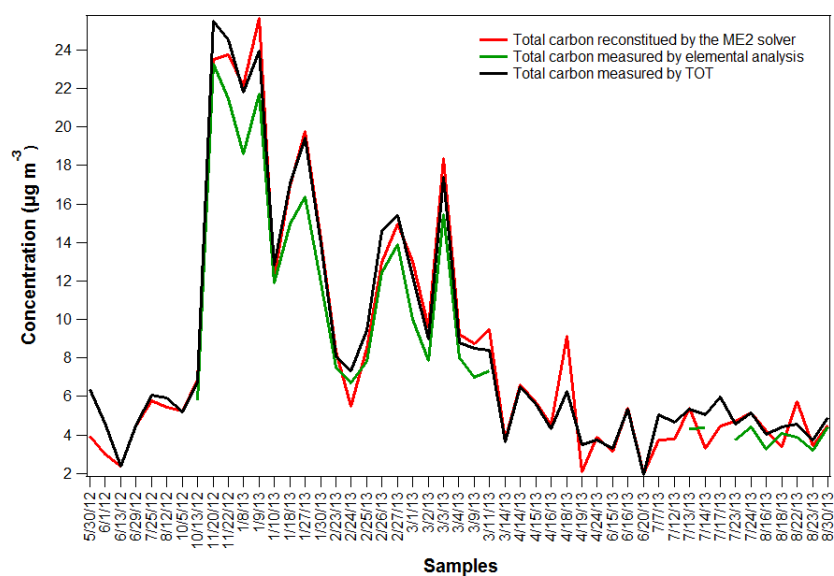
**Figure S1:** evolution of  $Q/Q_{exp}$  as a function of the number of factors.



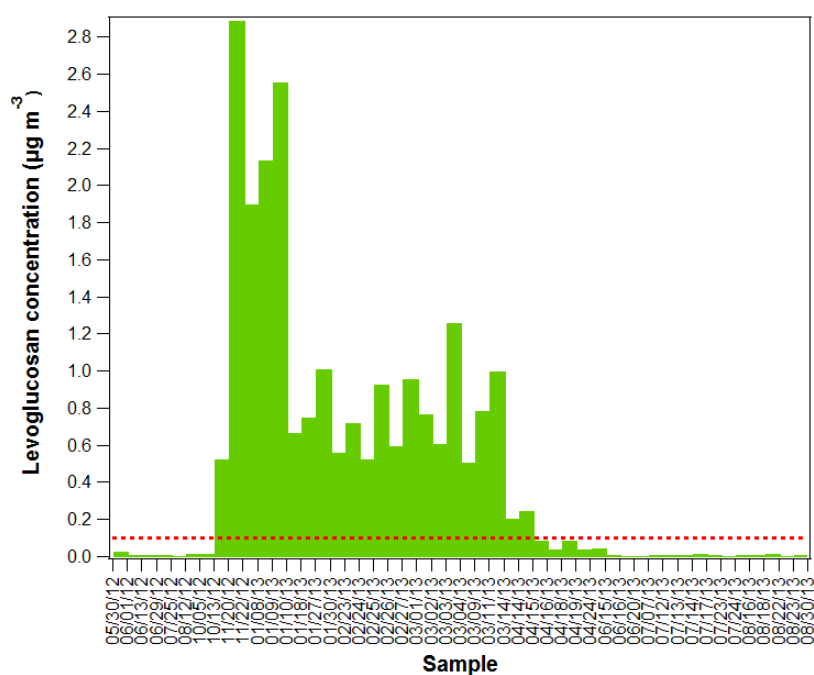
**Figure S2:** Influence of the a-value on the factor contributions.



**Figure S3:** Factor profiles (left and bar) and distribution of each chemical species among the factors (right and stars).



**Figure S4:** TC measured by elemental analysis and TOT and TC reconstituted by the ME-2 solver



**Figure S5:** Evolution of the levoglucosan concentrations at FOS ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). The threshold of 100  $\text{ng m}^{-3}$  is represented by the red dashed line.