

Travaux réalisés par l'IMT Nord Europe et l'Ineris



dans le cadre du

Laboratoire Central de
Surveillance de la Qualité de l'Air

EXPLOITATION DES SIX PREMIERES ANNEES DE DONNEES AUTOMATIQUES DU PROGRAMME CARA (COMPOSITION CHIMIQUE DES PM, 2015-2021)

Hasna Chebaicheb (Ineris)

*Vérification : FAVEZ Olivier, Ineris, MARCHAND Caroline, Ineris, RIFFAULT Véronique, IMT Nord Europe
Approbation : Boudet Céline, Ineris, le Document approuvé le 13/02/2025 par BOUDET-DEVIDAL CELINE*

LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est un groupement d'intérêt scientifique constitué des laboratoires de l'IMT Nord Europe, de l'Ineris et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches en appui au ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air). Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au ministère et aux AASQA. L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

TABLE DES MATIERES

RESUME	5
ABSTRACT	7
REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS	8
1. INTRODUCTION.....	9
2. CONTEXTE SCIENTIFIQUE	10
3. SITES DE MESURE	13
4. METHODES DE REPARTITION DES SOURCES	15
4.1 MODELE AETHALOMETRE	15
4.2 LA METHODE PMF	15
5. COMPOSITION CHIMIQUE DE L'AEROSOL SUBMICRONIQUE URBAIN	18
6. ETUDE PLURIANNUELLE DES SOURCES DE L'AEROSOL ORGANIQUE URBAIN	20
7. COMPARAISON AVEC LE MODELE CHIMERE	24
8. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	27
REFERENCES.....	30

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure 1 : Localisation géographique des sites d'échantillonnage de ce travail (2015-2021).	13
Figure 2 : Schéma de principe de la PMF glissante	17
Figure 3 : Concentration massique des PM ₁ moyennée sur plusieurs années et diagrammes circulaires des contributions moyennes des espèces non réfractaires et de l'eBC sur différents sites en France ; les diagrammes à barres représentent la contribution relative en fonction des déciles de PM ₁	19
Figure 4: Concentration moyenne en masse d'AO des 12 sites utilisés dans cette étude. Les diagrammes circulaires indiquent les contributions des différents facteurs d'AO, et les diagrammes à barres leur contribution relative en fonction des niveaux des déciles d'AO.	21
Figure 5: Variations journalières par saison (médiane et IQR) sur l'ensemble des sites pour les facteurs communs d'AO.....	23
Figure 6: fractions f_{44} vs. f_{43} pour les facteurs secondaires de l'AO en hiver (à gauche) et en été (à droite).	24
Figure 7: Concentration massique moyenne (en $\mu\text{g m}^{-3}$) de différentes espèces chimiques pour les observations (en bleu) et les simulations (en orange) sur neuf sites français.	25
Figure 8: Concentration massique moyenne (en $\mu\text{g m}^{-3}$) de HOA, BBOA et OOA pour les observations (en bleu) et les simulations (en orange) sur neuf sites français.....	26
Tableau 1 : Caractéristiques des stations de mesures du programme CARA dont les jeux de données ont été exploités dans le cadre de cette thèse.	14

RESUME

Le présent rapport synthétise les résultats obtenus lors de l'étude de la composition chimique des particules fines (PM) et des sources d'aérosol organique (AO) sur 13 sites urbains français du [Programme CARA](#) du dispositif national du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) pour la période 2015-2021. Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse de doctorat financée par le LCSQA.

Sur cette période, les concentrations annuelles moyennes de PM₁ varient globalement entre 7 (à Rennes) et 16 µg m⁻³ (à Paris-Boulevard Périphérique Est ; BPEst), avec un niveau moyen de l'ordre de 10 (± 8) µg m⁻³ pour les 14 sites étudiés. Les résultats obtenus indiquent clairement la domination de l'AO (40 à 60 %) au sein de cette classe de taille, en particulier pour les niveaux de concentrations de PM₁ les plus élevés, soulignant l'influence de la combustion de la biomasse lors des épisodes de pollution en hiver, mais aussi l'impact de la formation d'aérosols organiques secondaire (AOS) en été, en particulier pour les sites du centre et du sud de la France (Marseille, Poitiers, Talence et Lyon) sous l'effet de processus photochimiques plus intenses. À l'inverse, les contributions relatives de nitrate (NO₃, 25-30 %) sont plus prononcées sur les sites de la moitié nord (ATOLL, Creil, Gennevilliers, ...), en raison de conditions météorologiques plus favorables au maintien du nitrate d'ammonium en phase particulaire, jouant un rôle important lors des épisodes de pollution printaniers.

L'analyse des sources d'AO a montré l'existence de facteurs communs entre les différents sites de mesure (stations), comprenant les facteurs primaires, liés principalement aux émissions du trafic et de la combustion de biomasse, et les facteurs oxygénés secondaires. D'autres facteurs spécifiques (e.g., activités de cuisson, émissions liées aux activités industrielles et/ou au transport maritime) ont pu également être mis en évidence sur certains sites. D'une manière générale, les facteurs oxygénés dominent l'AO (66 %), confirmant l'importance des processus de vieillissement et de formation secondaire. Néanmoins, on observe une augmentation de la contribution du facteur directement lié à la combustion de biomasse (BBOA) pour les plus fortes concentrations hivernales d'AO, confirmant également le rôle majeur joué par cette source sur les niveaux de PM en fond urbain.

L'ensemble de ces résultats peut aider à orienter les politiques visant à améliorer la qualité de l'air, contribuer à améliorer la précision des modèles, et alimenter de futures études épidémiologiques. Alors que la baisse des émissions à l'échappement automobile devrait se poursuivre dans les années à venir, le chauffage au bois restera probablement une source importante d'aérosols carbonés en France/Europe. La poursuite des observations automatiques au sein du programme CARA permettra également d'alimenter les études visant à mieux appréhender les impacts du dérèglement climatique sur les conditions de formation des aérosols secondaires (organiques et inorganiques).

Enfin, les différents jeux de données français issus de ce travail revêtent une grande importance pour différentes communautés scientifiques partenaires partageant l'objectif d'améliorer la qualité de l'air et de réduire les émissions de polluants. Outre leur utilisation dans des exercices de comparaison mesures-modèles, il pourrait être intéressant d'envisager la réalisation d'études épidémiologiques visant à quantifier les effets des aérosols sur la santé, également en lien avec les travaux actuels sur le potentiel oxydant des particules (Daellenbach et al., 2020 ; Weber et al., 2021). Selon la taille des agglomérations étudiées et la nature des données sanitaires pouvant être mises en regard des mesures atmosphériques, des séries temporelles de l'ordre de 3 ans peuvent en effet s'avérer suffisantes à la réalisation de ce genre d'analyse. A ce titre, ces données sont d'ores et déjà partagées et utilisées dans le cadre du projet européen RI-URBANS (2021-2025), qui vise à relever les défis et les besoins sociétaux liés à la qualité de l'air dans les villes européennes afin d'y réduire la pollution de l'air à l'aide de nouvelles stratégies d'évaluation des impacts de la pollution de l'air sur la santé des citoyens (<https://riurbans.eu/>).

ABSTRACT

This report summarizes the results obtained from the study of the chemical composition of fine particulate matter (PM) and organic aerosol (OA) sources at 13 French urban sites in the CARA Program of the Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) for the period 2015-2021. This work was carried out as part of a PhD thesis funded by the LCSQA.

Over this period, mean annual PM₁ concentrations ranged from 7 (in Rennes) to 16 µg m⁻³ (in Paris-Boulevard Périphérique Est; BPEst), with a mean level of around 10 (± 8) µg m⁻³ for the 14 sites studied. The results obtained clearly indicate the dominance of OA (40-60 %) within this size class, particularly for the highest PM₁ concentration levels, underlining the influence of biomass combustion during winter pollution episodes, but also the impact of secondary organic aerosol (SOA) formation in summer, especially for sites in central and southern France (Marseille, Poitiers, Talence and Lyon) under the effect of more intense photochemical processes. Conversely, the relative contributions of nitrate (NO₃, 25-30 %) are more pronounced at sites in the northern half of France (ATOLL, Creil, Gennevilliers, etc.), due to meteorological conditions more favorable to the maintenance of ammonium nitrate in the particulate phase, which plays an important role during springtime pollution episodes.

The analysis of OA sources showed the existence of common factors between the different measurement sites (stations), including primary factors, linked mainly to emissions from traffic and biomass combustion, and secondary oxygenated factors. Other specific factors (e.g. cooking activities, emissions linked to industrial activities and/or shipping) were also identified at certain sites. Generally, oxygenated factors dominate the OA (66 %), confirming the importance of ageing and secondary formation processes. Nevertheless, an increase in the contribution of the factor directly linked to biomass combustion (BBOA) was observed for the highest winter concentrations of OA, also confirming the major role played by this source on PM levels in the urban background.

These results can help guide policies aimed at improving air quality, contribute to improving model accuracy, and feed into future epidemiological studies. While automobile exhaust emissions are set to continue falling over the coming years, wood heating is likely to remain a major source of carbonaceous aerosols in France/Europe. The continuation of automatic observations within the CARA program will also provide input for studies aimed at gaining a better understanding of the impacts of climate change on the formation conditions of secondary aerosols (organic and inorganic).

Finally, the various French datasets resulting from this work are of great importance to different partner scientific communities sharing the objective of improving air quality and reducing pollutant emissions. In addition to their use in measurement-model comparison exercises, it could be interesting to consider epidemiological studies aimed at quantifying the effects of aerosols on health, also in connection with current work on the oxidizing potential of particulate matter (Daellenbach et al., 2020; Weber et al., 2021). Depending on the size of the agglomerations studied and the nature of the health data that can be compared with atmospheric measurements, time series of the order of 3 years may be sufficient for this type of analysis. In this respect, these data are already being shared and used as part of the European RI-URBANS project (2021-2025), which aims to address the challenges and societal needs associated with air quality in European cities, with a view to reducing air pollution through new strategies for assessing the impact of air pollution on citizens' health (<https://riurbans.eu/>).

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

L'ensemble des analyses et résultats présentés dans ce rapport sont le fruit de la thèse de Doctorat d'Hasna Chebaicheb, sous la direction de Véronique Riffault (LCSQA/IMT Nord Europe), la co-direction d'Olivier Favez (LCSQA/Ineris), et le co-encadrement de Joel De Brito (IMT Nord Europe) et Caroline Marchand (Ineris), sur financements LCSQA.

Ce travail a été réalisé en étroite collaboration avec les Associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQAs) listées ci-dessous, ainsi qu'avec le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE, Unité mixte de recherche CNRS/CEA/Université de Saclay ; Jean-Eudes Petit) et le Laboratoire de Chimie de l'Environnement (LCE, Université Aix-Marseille ; Benjamin Chazeau) :

ATMO Hauts-de-France,
ATMO Grand Est,
AirParif,
Air Breizh,
ATMO Auvergne Rhône-Alpes,
ATMO Nouvelle-Aquitaine,
ATMO Sud.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les membres du personnel de ces organismes pour leur forte implication et leur précieuse collaboration dans la réalisation de ce travail.

1. INTRODUCTION

Les aérosols atmosphériques, également nommés PM (*Particulate Matter*), désignent les particules solides et/ou liquides en suspension dans l'air. Ces particules sont au cœur des discussions scientifiques et politiques sur la qualité de l'air en raison de leurs effets climatiques directs, par réchauffement ou refroidissement de la planète à travers l'absorption ou la diffusion du rayonnement solaire, ou indirects, en agissant sur la microphysique des nuages (IPCC, 2023), ainsi que leurs impacts négatifs sur la santé humaine. Un récent article publié dans *The Guardian* (Taylor et Duncan, 2023) révèle que près de 30 millions d'Européens vivent dans des zones où les concentrations de particules fines sont au moins quatre fois supérieures aux recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), constituant l'une des causes principales de mort prématurée (Wang et al., 2020). Selon l'Agence Environnementale Européenne (EEA, 2022), l'exposition aux particules fines entraîne en effet 238 000 décès prématurés chaque année. Différentes études confirment notamment l'influence de ces particules fines sur l'apparition de maladies respiratoires et cardiovasculaires (Kelly et Fussell 2015). Une publication récente dans la revue *Neurology* (Toubasi et Al-Sayegh, 2023) indique également qu'une exposition à court terme à la pollution atmosphérique peut augmenter significativement le risque d'accident vasculaire cérébral. L'ensemble de ces études souligne l'importance de développer des politiques publiques de réduction des émissions et d'amélioration de la qualité de l'air, et la nécessité cruciale d'efforts mondiaux pour y parvenir.

Pour la France, il est estimé que 37 % de la population respire un air avec des concentrations de particules fines deux fois supérieures à celles recommandées par l'OMS et qu'environ 40 000 décès prématurés par an sont liés à leur exposition (Medina et al., 2021). Le transport routier, l'industrie, le chauffage domestique et l'agriculture sont les principales sources de PM_{2.5} (particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 µm), dont l'impact est souvent ressenti de manière disproportionnée par les communautés les plus démunies. Selon les directives actuelles de l'OMS, les concentrations moyennes annuelles de PM_{2.5} ne devraient pas dépasser 5 µg m⁻³. Cependant, seuls 2 % de la population européenne vit dans des zones respectant cette limite.

Une compréhension plus fine des émissions primaires et secondaires, ainsi que des variations chimiques dans l'atmosphère est fondamentale pour mieux définir les outils d'aide à la décision pour l'action publique, et potentiellement préciser certains processus permettant d'affiner les modèles de Chimie Transport.

Au cours des deux dernières décennies, les techniques de caractérisation en ligne des aérosols, telles que l'AMS (Aerosol Mass Spectrometer) et l'ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor), ont démontré leur capacité à améliorer notre compréhension des constituants chimiques clés des particules en fournissant des données de spectres de masse à haute résolution temporelle pour la fraction PM₁ non réfractaire (NR-PM₁). L'ACSM est l'instrument le mieux adapté aux applications de surveillance à long terme en raison de sa maintenance aisée et de son coût réduit par rapport aux autres systèmes disponibles. Des méthodes de répartition des sources ont été également développées au cours des dernières décennies, telles que la PMF (Positive Matrix Factorization) (Paatero et Tapper, 1994), pour tenter de déchiffrer les spectres de masses obtenus pour la fraction organique (AO) (e.g., Zhang et al., 2011, Crippa et al., 2014, Srivastava et al., 2018, Sun et al., 2018, Canonaco et al., 2021, Chen et al., 2022a).

Cette fraction organique des particules atmosphériques résulte à la fois d'émissions primaires gazeuses et particulaires issues de très nombreuses sources, et de processus de formation secondaires dont certains sont mal connus, le tout conduisant à des épisodes de dépassement des normes de qualité de l'air assez fréquents et intenses.

En parallèle, des mesures de l'Aethalomètre multi-longueurs d'onde (modèle AE33, Magee Scientific, USA) ont été réalisées pour les stations du programme CARA pour la quantification des concentrations du carbone suie à travers la mesure des coefficients d'absorption des aérosols, en se basant sur le taux de variation de l'atténuation de la lumière transmise à 880 nm à travers un filtre chargé en particules. Comme recommandé par Petzold et al. (2013), le terme de carbone suie équivalent (ou eBC) est utilisé pour désigner ces concentrations dérivées de mesures d'absorption optique.

2. CONTEXTE SCIENTIFIQUE

Les caractéristiques distinctives des PM comprennent leur distribution en taille et leur composition chimique, qui sont associées à la variété des sources à partir desquelles elles sont émises. Leur durée de vie dans l'atmosphère dépend de leur taille, de leurs propriétés et des conditions environnementales. On distingue les particules primaires des particules secondaires. Les aérosols primaires désignent les particules émises directement dans l'atmosphère, telles que la combustion de biomasse, la combustion incomplète de combustibles fossiles, les éruptions volcaniques, ainsi que les aérosols produits par l'effet de la friction du vent sur une surface océanique ou terrestre, comme les sels marins et les poussières minérales. Quant aux aérosols secondaires, ce sont des particules qui n'ont pas été émises directement dans la phase particulaire mais sont issues de processus de nucléation et de condensation des espèces en phase gazeuse ou à partir de réactions chimiques hétérogènes et multi-phasiques. Les espèces en phase gazeuse, appelées précurseurs d'aérosols, subissent un certain nombre de transformations chimiques pour former des espèces condensables.

Les impacts climatiques et sanitaires des PM dépendent de la composition chimique des particules. Cette composition chimique est par ailleurs un paramètre clé qui contrôle l'hygroscopicité de l'aérosol (c'est-à-dire sa capacité à absorber l'eau et à croître en taille lorsque l'humidité relative ambiante augmente), la facilité avec laquelle il peut être lessivé par la pluie, sa capacité à servir de noyau de condensation des nuages ou de noyau glaciogène, ou ses propriétés optiques. Deux catégories fondamentales peuvent être identifiées : la matière minérale ou inorganique, et la matière carbonée principalement composée de carbone organique et élémentaire.

Les particules émises par différentes sources anthropogéniques et/ou naturelles ont la capacité d'influencer le bilan radiatif de la Terre de manière directe ou indirecte. Elles sont en effet en mesure d'absorber et de diffuser le rayonnement solaire entrant. Cela engendre une modification directe du bilan énergétique global, ce qui a un impact final sur le changement climatique (Adam et al., 2021). En outre, les particules atmosphériques jouent un rôle en tant que noyaux de condensation (CCN) pour la formation de nuages, ce qui modifie les propriétés optiques et la durée de vie des nuages, influençant ainsi indirectement le climat (Wang et al., 2019).

Sur la santé, le degré de nocivité induit par les particules atmosphériques sur la santé humaine est essentiellement conditionné par la taille, le nombre et la composition de ces particules (Dockery et Pope, 1994). Plus elles sont petites, plus elles pénètrent profondément dans le système respiratoire. La composition des particules constitue l'un des facteurs pathogènes majeurs et détermine la nature et le type des maladies. La concentration de particules ainsi que la durée d'exposition influent sur la quantité inhalée par l'organisme humain. À mesure que la concentration de particules s'accroît et que l'exposition se prolonge, les effets nuisibles sur le corps humain sont d'autant plus prononcés.

Comprendre la contribution de chaque source à la pollution de l'air est essentiel pour mettre en place des politiques efficaces de contrôle de la qualité de l'air et pour évaluer les effets sur la santé humaine et l'environnement. Dans ce sens, les modèles sources-récepteur sont utilisés pour comprendre et quantifier la répartition des sources de pollution (Belis et al., 2014). Le principe de cette modélisation repose sur l'idée de d'estimer les contributions individuelles des différentes sources de pollution à un signal observé ou à un niveau de concentration dans un environnement donné. Elle est basée sur le principe de la conservation de masse entre les sources d'émissions et les sources des polluants identifiés. En France, à partir des années 2010, un nombre croissant d'études des sources de particules atmosphériques ont été conduites sous l'impulsion notamment des programmes CARA du LCSQA et MERA/EMEP¹ (Font et al., 2024), ainsi que divers projets de recherche financés à l'échelle nationale ou régionale. Les principaux résultats obtenus dans le cadre du programme CARA au cours de la dernière décennie ont notamment été résumés par Favez et al. (2021). Ils soulignent l'importance, parmi les principales sources primaires de particules, du chauffage résidentiel au bois, du transport routier, des sels marins et des poussières sahariennes, ainsi que le rôle prédominant, pour les aérosols secondaires ayant un impact sur les environnements urbains français, du nitrate d'ammonium (NH_4NO_3 ; AN), du sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; AS) et des aérosols organiques secondaires (AOS).

En outre, le projet SOURCES (cofinancé par l'ADEME) a permis une réanalyse homogène de jeux de données collectées lors de la première moitié de la décennie 2010, constituant la plus large étude de sources de PM_{10} au niveau national par application de modèle statistique sources-récepteur. Les résultats obtenus en partenariat avec l'IGE et les AASQAs ont notamment été synthétisés par Weber et al. (2019), confirmant non seulement l'influence prédominante du chauffage au bois résidentiel en hiver et des émissions de véhicules sur la qualité globale de l'air urbain en France, mais aussi l'importance de sources supplémentaires à l'échelle locale (telles que les émissions maritimes et industrielles à Marseille) ou lors de périodes critiques de l'année (comme les émissions d'ammoniac (NH_3) issues des activités agricoles durant les périodes de conditions météorologiques stables de basse pression, en fin hiver/ début printemps). A noter que ce travail a également permis de réaliser de premières études des sources du potentiel oxydant des particules à l'échelle nationale (Calas et al., 2019 ; Weber et al., 2021). En parallèle, différents travaux ont également permis de mettre en évidence les impacts significatifs de différentes sources d'émissions primaires négligées jusqu'alors, telles que les émissions hors échappement du transport routier (Amato et al., 2016 ; Charron et al., 2019) ou les aérosols organiques primaires d'origine biogénique (Waked et al., 2014 ; Samake et al., 2019 ; 2021).

¹ <https://www.lcsqa.org/fr/programme-de-mesure-agcq-de-lobservatoire-mera>

Pour la moitié nord de la métropole, différentes études ont été réalisées en régions Ile de France et Hauts de France (Bressi et al., 2014 ; Beekman et al., 2015 ; Waked et al., 2018 ; Roig Rodelas et al., 2019), soulignant l'impact significatif du transport atmosphérique des masses d'air polluées provenant d'Europe centrale et d'Europe de l'Est sur la qualité de l'air des régions voisines. La région de l'Europe centrale présente un potentiel significatif en tant que source majeure en raison de la concentration d'activités industrielles et résidentielles d'envergure. Des résultats similaires ont été mis en évidence pour le site de fond périurbain de Metz-Borny, au cœur de la région Grand-Est (Petit et al., 2019). La forte influence de la combustion de biomasse sur la qualité de l'air dans les vallées alpines en hiver a également été documentée (Aymoz et al., 2007 ; Favez et al., 2010 ; Bonvalot et al., 2016). Plus récemment, Borlaza et al. (2021a et 2021b) ont étudié la variation spatiale de l'influence des différentes sources de PM - et de leur potentiel oxydant - à l'échelle urbaine, à partir de campagnes de mesures mises en œuvre sur 3 sites grenoblois.

À Marseille, Chazeau et al. (2020) ont analysé les données des aérosols submicroniques issus des instruments ToF-ACSM et Aéthalomètre pour une période de 14 mois (fév. 2017 à avril 2018). Les résultats obtenus indiquent de fortes contributions d'AO et de eBC en hiver, en raison d'un trafic urbain intense, d'émissions élevées provenant du chauffage résidentiel, de la combustion de déchets verts, et de la faible hauteur de la couche limite. En été, le sulfate (SO_4) contribue substantiellement aux concentrations des PM_{10} , ceci étant dû aux activités anthropiques locales (émissions de navires, émissions industrielles de SO_2) et au transport méditerranéen à longue distance. Cette étude a également permis de souligner la contribution significative du transport régional des particules à la pollution atmosphérique locale qui doit être considérée par les autorités locales dans le déploiement de stratégies efficaces de réduction des polluants. En effet, des niveaux élevés d'AO oxygéné et de nitrate inorganique ont été associés aux particules transportées à moyenne/longue distance.

3. SITES DE MESURE

Le travail d'analyse réalisé exploite les mesures de la composition chimique des particules fines, à partir de spectromètres de masse (Aerosol Chemical Speciation Monitor, ACSM) et d'aethalomètres (AE33) déployés sur 14 sites (péri-)urbains répartis à travers toute la France (Figure 1). La majorité des sites sont des sites de fond urbains, excepté deux sites périurbains (ATOLL et SIRTa) et deux autres en proximité automobile (trafic) (Boulevard Périphérique Est : BPEST ; et Strasbourg Clémenceau : STR CLM). Pour chaque site d'échantillonnage, des informations détaillées, y compris les coordonnées et les organismes associés, sont fournies dans le Tableau 1.

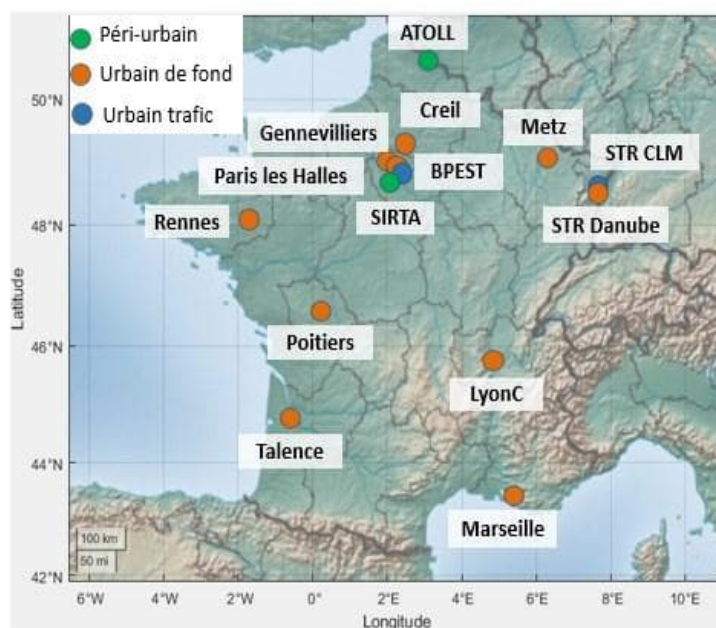


Figure 1 : Localisation géographique des sites d'échantillonnage de ce travail (2015-2021).

Toutes les stations présentées dans ce travail sont équipées d'ACSM de type 'quadropole' (Q-ACSM, Ng et al., 2011), à l'exception du site de Marseille qui est équipé d'un ACSM de type 'temps de vol' (ToF-ACSM, Fröhlich et al., 2013). Le Q-ACSM est le plus couramment utilisé car il répond bien aux besoins de la surveillance opérationnelle pour les AASQA, et il est moins complexe à mettre en œuvre que le ToF-ACSM, même si la limite de détection du ToF-ACSM est meilleure. Les procédures mises en place pour valider l'ensemble des jeux de données d'un point de vue instrumental et environnemental s'appuient sur le suivi du bon fonctionnement de l'instrument et le paramétrage des différents facteurs de correction (airbeam, collection efficiency etc.)² (Amodeo, 2018).

De la même manière, les données AE33 ont été validées et traitées selon les consignes des guides méthodologiques du dispositif national LCSQA et du centre d'expertise ECAC (<https://www.actris-ecac.eu/>) pour la mesure in situ des aérosols au sein d'ACTRIS. En particulier, un facteur d'harmonisation a été utilisé dans le calcul du coefficient d'absorption, puis les concentrations d'eBC (équivalent Black Carbon) ont été recalculées en normalisant les

² Hasna Chebaicheb, Véronique Riffault. User guide for ACSM data processing and PMF application using SoFi Pro. 2025. hal-04935126

valeurs de coefficients d'absorption par une valeur de Mass Absorption Cross-section considérée comme représentative des conditions de fond en Europe.

Les deux fractions d'eBC - i.e., eBCff et eBCwb, considérées ici comme provenant essentiellement des échappements automobiles et de la combustion de biomasse, respectivement - ont ensuite pu être déterminées par application du modèle Aethalomètre de déconvolution.

Tableau 1 : Caractéristiques des stations de mesures du programme CARA dont les jeux de données ont été exploités dans le cadre de cette thèse.

AASQA ou organisme	Nom station	Code station	Altitude (m a.s.l.)	Latitude	Longitude	Type de site
<i>IMT Nord Europe</i>	ATOLL (Lille)	ACTRIS	70	50.6111	3.1404	Périurbain
<i>LSCE & INERIS</i>	SIRTA (Paris)	ACTRIS	163	48.71181	2.14818	Périurbain
<i>AirParif</i>	Gennevilliers	FR04002	28	48.9298083	2.2946194	Fond urbain
<i>AirParif</i>	Paris 1 ^{er} -Les Halles	FR04055	35	48.8627083	2.3446972	Fond urbain
<i>AirParif</i>	Boulevard Périphérique Est	FR04329	49	48.8385167	2.4126242	Trafic urbain
<i>Air Breizh</i>	Rennes Pays-Bas	FR19017	45	48.08965	-1.65911	Fond urbain
<i>Atmo AuRA</i>	Lyon Centre	FR20062	160	45.75779	4.85422	Fond urbain
<i>Atmo Grand Est</i>	Metz Borny	FR1012	204	49.1102806	6.2233361	Fond urbain
<i>Atmo Grand Est</i>	Strasbourg Danube	FR42010	135	48.5062222	7.7511806	Fond urbain
<i>Atmo Grand Est</i>	Strasbourg Clémenceau	FR16034	139	48.5902992	7.7450583	Trafic urbain
<i>Atmo Hauts-de-France</i>	Creil Faïencerie	FR18043	31	49.2597222	2.4744444	Fond urbain
<i>AtmoSud & LCE</i>	Marseille Longchamp	FR03043	73	43.3052889	5.3947056	Fond urbain
<i>Atmo Nouvelle-Aquitaine</i>	Poitiers Augouard	FR09404	105	46.5839885	0.3455967	Fond urbain
<i>Atmo Nouvelle-Aquitaine</i>	Talence	FR31002	23	44.800442	-0.5893941	Fond urbain

4. METHODES DE REPARTITION DES SOURCES

4.1 MODELE AETHALOMETRE

La répartition des sources d'eBC est basée sur le modèle de Sandradewi et al. (2008). Elle est détaillée dans le guide LCSQA pour l'AE33 (LCSQA, 2020). Brièvement, ce modèle considère le coefficient d'absorption de l'aérosol comme la somme des fractions liées à la combustion de biomasse et des combustibles fossiles, et tire parti de leur différence de dépendance d'absorption avec la longueur d'onde, avec la combustion du bois qui présente une absorption marquée dans l'UV (Ångström Absorption Exponent ; AAE élevé) par rapport aux combustibles fossiles (faible AAE). Par souci d'harmonisation, la séparation entre eBC_{ff} et eBC_{wb} a été déterminée en utilisant des valeurs par défaut, soit AAE_{ff} = 1 et AAE_{wb}, pour tous les sites de l'étude.

4.2 LA METHODE PMF

La méthode PMF (Positive Matrix Factorization) est une technique statistique couramment utilisée dans les études de répartition des sources pour identifier et quantifier les sources de la pollution atmosphérique. La PMF repose sur le principe selon lequel les échantillons d'air collectés sur un site (récepteur) peuvent être décomposés en une combinaison linéaire de profils de facteurs de sources statiques et de leurs contributions en fonction du temps. Ces facteurs nous renseignent sur la/les sources potentielles des polluants impactant ce site.

En utilisant des techniques d'optimisation, la PMF cherche à trouver les valeurs optimales des deux matrices, de manière à minimiser l'écart entre les valeurs mesurées et les valeurs estimées (Eq. 1). Les facteurs identifiés par la PMF sont interprétés pour les attribuer à des sources de pollution. Cela peut impliquer l'analyse de la variabilité temporelle des profils, la connaissance des sources locales, et l'utilisation de données supplémentaires pour une interprétation plus précise.

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

L'objectif est de déterminer le nombre de facteurs p, les profils des facteurs de chaque source f_{kj} et leurs contributions au cours du temps g_{ik}. Elle se base sur un algorithme interactif des moindres carrés pour l'obtention des deux matrices F et G. Cet algorithme vise à minimiser itérativement une quantité Q qui représente la somme totale des carrés des résidus e_{ij} du modèle, pondérés par les incertitudes de mesure σ_{ij} pour tous les points ij (Eq. 2).

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

L'application de la PMF peut entraîner des difficultés qui sont liées à l'ambiguïté rotationnelle, car différentes combinaisons de G et F peuvent donner des valeurs similaires de Q, dont certaines peuvent contenir des facteurs mixtes et/ou des solutions incohérentes du point de vue environnemental. Pour remédier à ce problème, et si des sources sont connues a priori pour le site étudié, l'approche "a-value" permet de contraindre les profils de facteurs prévus ou les séries temporelles à l'aide du solveur ME-2 dans le logiciel SoFi Pro (Canonaco et al., 2013). Cette approche permet de faire varier chaque variable d'un spectre de masse d'un certain pourcentage selon la valeur de "a" (qui est comprise entre 0 - aucune variabilité - et 1 - 100% de variabilité autorisée) par rapport à un spectre de référence, comme décrit dans les équations (3) et (4) :

$$f_{\text{solution}} = f_{\text{reference}} (1 \pm a) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$g_{\text{solution}} = g_{\text{reference}} (1 \pm a) \quad (\text{Eq. 4})$$

De plus, afin de i) déterminer des solutions PMF robustes et stables et ii) d'évaluer les incertitudes statistiques du modèle, la méthode de rééchantillonnage "Bootstrap" est mise en œuvre. Cette méthode implique la création de sous-échantillons aléatoirement à partir des données d'entrée, permettant de vérifier si ces sous-échantillons conduisent aux mêmes solutions et contributions de facteurs que celles identifiées précédemment (Efron, 1979).

La méthode PMF est appliquée aux données d'aérosol organique (mesurées par ACSM) dans le but de quantifier les sources et les origines de cette fraction. La matrice d'entrée du modèle est constituée des concentrations massiques des fragments organiques m/z et leurs incertitudes associées. Ces matrices sont obtenues dans le logiciel 'acsm local' et ont été vérifiées avant leur export.

La PMF classique considère que les profils de source sont fixés et constants sur toute la période d'étude. Ceci n'est pas le cas pour les mesures des aérosols sur le long terme qui sont plutôt variables dans le temps, notamment d'une saison à l'autre en climat tempéré. C'est pourquoi dans cette étude, une nouvelle méthode par PMF glissante récemment développée mise en œuvre par Parworth et al. (2015) et affinée par Canonaco et al. (2021) a été utilisée pour tenir compte des changements temporels des facteurs sources, à l'aide de l'outil SoFi Pro v8, développé par Datalystica (sous Igor Pro v8 en utilisant le solveur ME-2). Cette méthode consiste à analyser l'ensemble du jeu de données en appliquant la PMF sur de courtes périodes (fenêtre PMF mobile, par exemple des fenêtres d'un mois, décalées de sept jours, Figure 2), en s'appuyant sur des contraintes et des critères pertinents, et ce qui présente l'avantage de permettre une certaine variabilité dans les profils des facteurs tout au long de la période d'observation, à travers les saisons et les années. De plus, cette méthode permet d'explorer l'ambiguïté rotationnelle et d'estimer les incertitudes des solutions PMF.

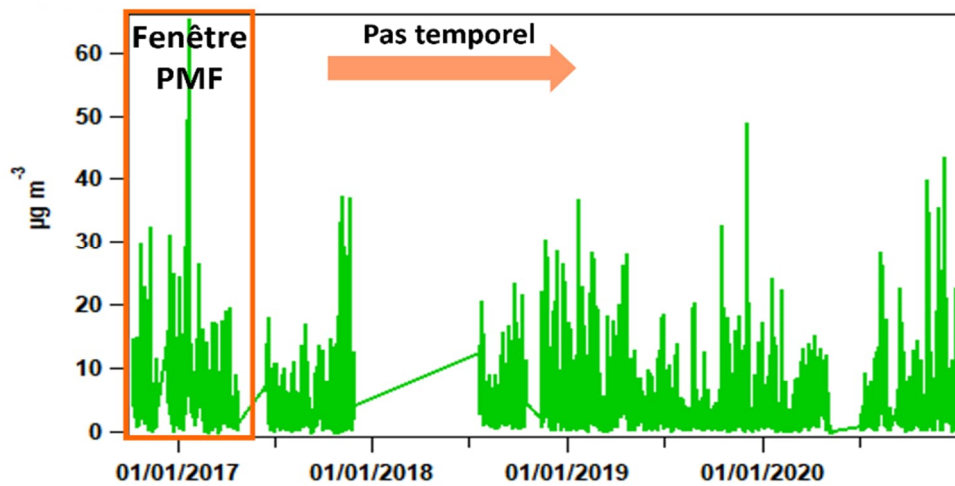


Figure 2 : Schéma de principe de la PMF glissante

Pour effectuer une analyse pluriannuelle, une PMF standard est d'abord réalisée par saison dans une année de référence pour i) déterminer le nombre de facteurs attendus dans l'ensemble de la base de données et ii) récupérer les spectres de référence des facteurs primaires. Ensuite, une PMF glissante est appliquée en combinant les contraintes de spectres sur les facteurs primaires et le bootstrapping. Un protocole a été défini par Chen et al. (2022a) dans le cadre de l'Action COST COLOSSAL (<https://www.cost.eu/actions/CA16109/>) à laquelle les deux laboratoires de l'IMT Nord Europe et de l'Ineris ont participé. L'étude réalisée dans le cadre du Working Group 2 a présenté une phénoménologie des sources d'aérosols organiques sur 22 sites de mesures (urbains et non urbains) à travers l'Europe, incluant 3 sites français de la présente étude : les deux plateformes ACTRIS-EU d'ATOLL et du SIRTA, et le site de Marseille Longchamps. La PMF glissante a été appliquée sur une année de données, généralement 2016/2017, suivant un protocole commun harmonisé. Cette méthode a été validée dans le cadre du même projet par Via et al. (2022) en comparant les deux méthodes, PMF classique par saison et PMF glissante, sur un nombre plus limité de sites (incluant également ATOLL et SIRTA) ainsi qu'avec un jeu de données synthétiques. Cette étude a montré des résultats assez similaires pour les deux approches, bien que la PMF glissante permette d'obtenir des profils plus adaptés aux mesures en termes de degré de vieillissement des aérosols (comparaison de la différence des ratios entre les ions m/z 44 et m/z 43 des données d'entrée AO et des facteurs d'AO oxygéné). Une comparaison a également été effectuée pour les résidus et les corrélations avec les mesures externes, montrant que la PMF glissante induit de meilleures corrélations avec les mesures externes, en particulier pour les transitions saisonnières, et une minimisation des résidus, même si les résidus de type "scaled residuals" respectent la plage conseillée par le protocole harmonisé [-3, 3] pour les deux méthodes. Dans l'ensemble, les conclusions de cette étude confirment la robustesse des deux méthodes et démontrent l'efficacité globale de l'approche PMF glissante (plus précise et exacte, moins sujette à la subjectivité, moins coûteuse en temps de calcul et mieux adaptée aux analyses à long terme).

5. COMPOSITION CHIMIQUE DE L'AÉROSOL SUBMICRONIQUE URBAIN

Ce chapitre présente un aperçu global de l'ensemble des données de PM₁ à l'échelle multi-annuelle, offrant une analyse des disparités géographiques dans la composition chimique des particules non réfractaires, à savoir l'aérosol organique (AO), le nitrate (NO₃⁻), l'ammonium (NH₄⁺), le sulfate (SO₄²⁻), le chlorure non marin (Cl⁻), ainsi que le carbone suie (équivalent Black Carbon ; eBC). Leurs principales variations saisonnières et journalières sont également abordées.

Les concentrations moyennes des PM₁ varient entre 6,8 (à Rennes) et 16,0 µg m⁻³ (à BPEst) sur les 13 sites, reflétant les caractéristiques distinctes de chaque site urbain (Figure 3). Ces niveaux sont comparables aux concentrations annuelles moyennes de NR-PM₁ rapportées par Bressi et al. (2021) sur 21 sites d'échantillonnage en Europe (de 2,8 à 14 µg m⁻³). Les niveaux de PM₁ en France atteignent en moyenne 9,4 ± 8,3 µg m⁻³, et ceux de PM_{2,5} étaient en moyenne de 11,5 ± 9,2 µg m⁻³. Ces valeurs dépassent la limite de 5 µg m⁻³ établie par l'OMS pour les PM_{2,5}, comme dans la plupart des sites européens (EEA, 2021).

Les AO dominent les PM₁, représentant de 43 à 60 % de la concentration massique totale en moyenne annuelle. Ils sont suivis par les NO₃ avec une contribution allant de 15 à 30 % de la masse des PM₁, le SO₄ de 8 à 14 %, le NH₄ de 7 à 13 %, et l'eBC de 5 à 11 %. Les stations situées dans le centre et le sud de la France (Lyon, Poitiers, Talence et Marseille) ont tendance à présenter des concentrations plus élevées en AO, probablement en raison de processus de formation secondaire plus prononcés. De plus, les AO contribuent de manière plus significative lors des périodes de niveaux élevés des PM₁ en hiver, principalement en raison de la combustion de biomasse, et en été, en raison de la production secondaire de composés organiques liée à l'augmentation des températures et à la photolyse. En revanche, les contributions des NO₃ sont plus importantes dans les sites du nord (ATOLL, Creil, Gennevilliers) pendant les épisodes de pollution, notamment au printemps lorsque des conditions favorables favorisent la formation de particules de nitrate d'ammonium.

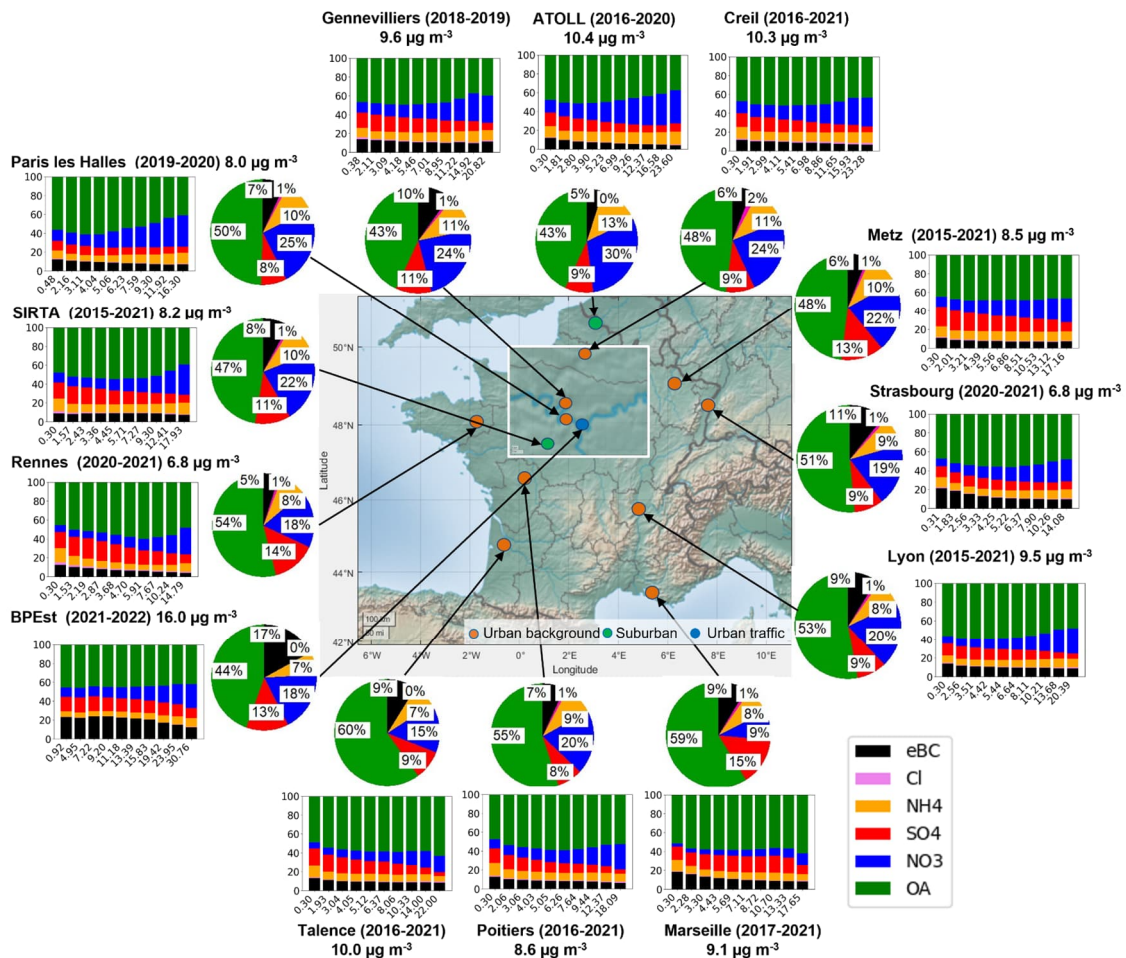


Figure 3 : Concentration massique des PM_{10} moyennée sur plusieurs années et diagrammes circulaires des contributions moyennes des espèces non réfractaires et de l'eBC sur différents sites en France ; les diagrammes à barres représentent la contribution relative en fonction des déciles de PM_{10} .

Les variations temporelles mettent en évidence des schémas saisonniers distincts dans la composition chimique des PM_{10} . L'AO et l'eBC_{wb} présentent des niveaux de concentrations les plus élevés pendant les mois d'hiver. Cette tendance peut être attribuée à l'augmentation des émissions liées au chauffage résidentiel, en particulier la nuit. De plus, les AO ont un pic en été, ce qui indique la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS). Les concentrations de NO_3 atteignent leur maximum en fin d'hiver et au début du printemps, surtout pendant les heures matinales. Cette augmentation est liée à des niveaux élevés d'ammoniac (NH_3) et d'oxydes d'azote (NO_x), conjugués à des conditions météorologiques favorables (températures froides, plus forte humidité, faible dispersion). Ces variations saisonnières sont influencées par divers facteurs, notamment les conditions météorologiques, les activités humaines et la proximité des sources d'émission. De plus, les variations journalières présentent également des caractéristiques spécifiques sur des sites particuliers. Par exemple, le site Paris Les Halles est caractérisé par un pic d'AO à midi, ce qui suggère une contribution substantielle des activités de cuisson. Le SO_4 présente un profil journalier relativement constant, avec un pic le matin dans certains sites (en particulier à Lyon), probablement en raison des dynamiques d'émissions des sources locales ou régionales (e.g., activités pétrochimiques en vallée du Rhône).

En résumé, des tendances générales sont décrites : une fraction plus importante de nitrates dans les sites du nord de la France, les AO et eBC plus élevés en hiver à cause de la combustion de la biomasse. Les spécificités des sites peuvent émerger aussi dans ce type d'analyse par exemple pour le site du périphérique Est de Paris qui présente les concentrations les plus élevées de PM ou l'AO de cuisson à Paris les Halles.

L'application du modèle récepteur PMF aux spectres de masse d'AO a permis de mieux comprendre ces sources et mécanismes de formation dans les environnements urbains nationaux, comme détaillé dans le chapitre suivant.

6. ETUDE PLURIANNUELLE DES SOURCES DE L'AEROSOL ORGANIQUE URBAIN

Comme l'AO est une espèce majeure des particules fines, une analyse de la fraction organique et de leurs sources a été effectuée sur la plupart de ces sites (péri-)urbains du programme CARA au cours de la même période (2015-2021). Comme présenté dans le chapitre 4 précédent, la méthodologie utilisée est la méthode PMF glissante (rolling PMF), qui permet de résoudre les principales sources d'AO sur les jeux de données multi-annuels (entre 1 et 7 ans, en fonction du site) à l'aide de l'approche a-value pour contraindre les facteurs primaires et l'approche bootstrap pour tester la stabilité de la solution PMF. Avant d'entamer ces PMF, une PMF classique sur un an de données a été réalisée.

Cette PMF a été appliquée sur quatre saisons (hiver, printemps, été et automne). L'objectif était d'identifier le nombre de facteurs pour chaque site, ceci permettant par la suite de fixer ce nombre dans la PMF glissante. La PMF glissante a été effectuée sur une fenêtre de 28 jours avec un pas de 7 jours et 50 exécutions de PMF pour chaque fenêtre, avec l'inclusion de la méthode bootstrap. L'analyse a identifié les sources de facteurs communs d'AO, y compris les facteurs primaires (POA), l'AO de type hydrocarboné (HOA), de combustion de biomasse (BBOA) et celui lié aux activités de cuisson (COA). De plus, des facteurs secondaires d'AO oxygéné, associée à des processus de vieillissement de l'AO, plus (MO-OOA) ou moins oxydé (LO-OOA), ont été identifiés. Des facteurs d'AO primaires issus de l'activité anthropique et spécifiques à certains sites ont également été résolus, tels qu'un facteur lié à des émissions portuaires et/ou industrielles à Marseille (ShInd-OA) et un facteur lié à des activités industrielles à Strasbourg et Creil (58-OA ou amine-related-OA). Un facteur MT-OA a également été résolu à Talence, qui pourrait être lié aux monoterpènes, et à l'environnement boisé constitué de forêts de pins.

La Figure 4 illustre les résultats PMF de l'AO pour 12 ensembles de données (péri)urbaines pluriannuelles pour les différentes stations à travers la France.

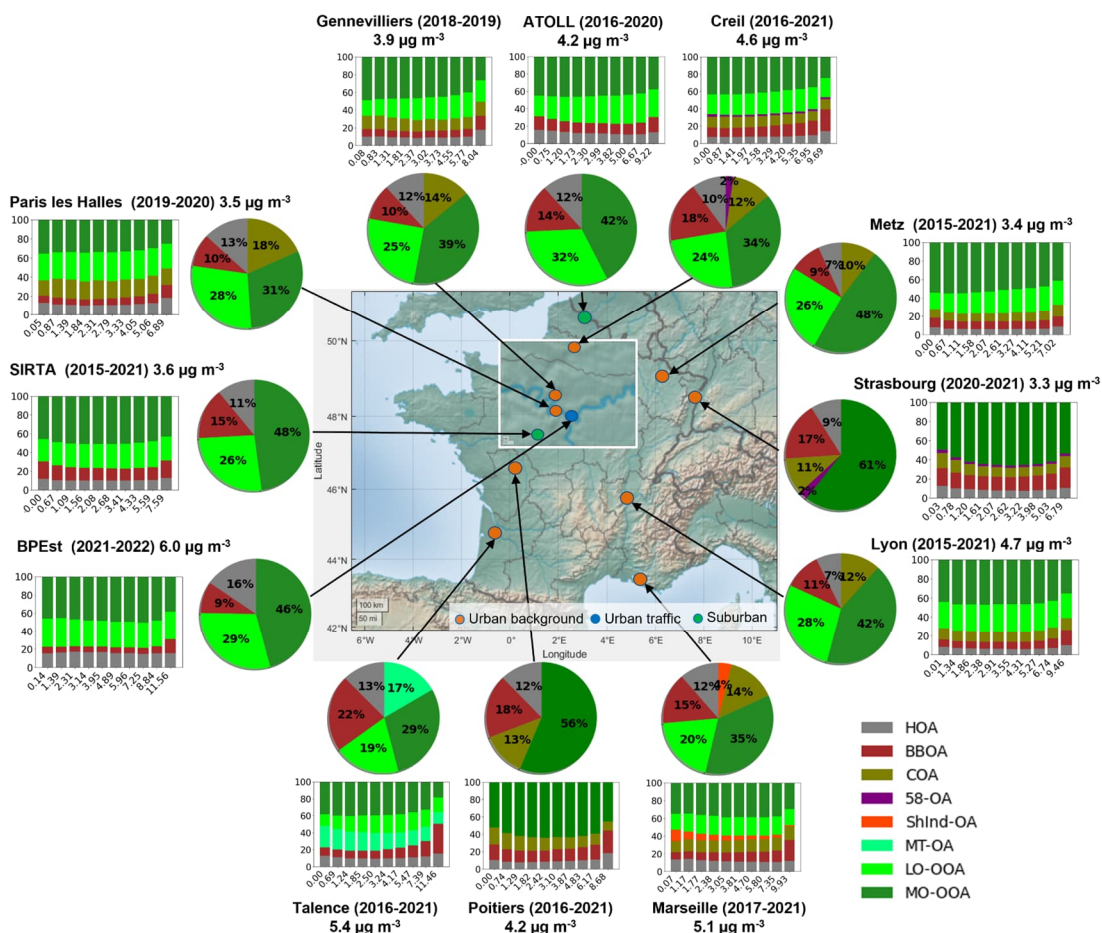


Figure 4: Concentration moyenne en masse d'AO des 12 sites utilisés dans cette étude. Les diagrammes circulaires indiquent les contributions des différents facteurs d'AO, et les diagrammes à barres leur contribution relative en fonction des niveaux des déciles d'AO.

Les variations spatiales des facteurs identifiés ont été examinées sur la base de leur analyse statistique sur toute la période d'étude ainsi que sur la variabilité de leurs contributions relatives. Les deux facteurs de type OOA dominent la masse totale d'AO sur tous les sites français avec une contribution moyenne de 66 %, proche de la moyenne obtenue sur 22 sites en Europe (71 %, Chen et al. 2022a). Ces facteurs oxygénés augmentent avec l'augmentation des niveaux d'AO en été, mettant l'accent sur l'importance de la formation secondaire. HOA et BBOA ont été résolus sur tous les sites et montrent des variabilités spatiales importantes. En moyenne annuelle, HOA varie entre 0,23 (Metz) et 0,93 µg m⁻³ à BPEst en raison de l'influence du trafic sur ce site routier. Les niveaux de HOA diffèrent aussi entre les régions, avec une moyenne de 0,6 µg m⁻³ au sud, 0,45 µg m⁻³ au nord, et une moyenne de 0,26 µg m⁻³ pour les sites dans la région Grand-Est. La contribution relative de HOA est de 12 % en France. Quant à BBOA, la moyenne relative est d'environ 14-15 % pour tous les sites, avec des contributions plus importantes au sud, en particulier en hiver même si des contributions significatives sont également observées pour les autres stations. Un facteur de type COA a été identifié dans 8 sites avec des contributions comparables d'environ 13 % en moyenne, mais plus élevée à Paris Les Halles (18 %), ce qui reflète la spécificité de ce site au centre de Paris, proche de centres commerciaux et de nombreux restaurants, et au milieu d'une zone résidentielle particulièrement dense.

Quatre autres facteurs spécifiques - identifiés sur un nombre limité de sites - ont des contributions minimales (ShInd-OA, 4 % et amine related-OA, 2 %). Les contributions des différents facteurs par rapport aux niveaux d'AO montrent une augmentation de BBOA lorsque l'AO augmente dans la majorité des sites, en particulier pendant l'hiver, confirmant le rôle majeur des émissions primaires de combustion de biomasse pendant les épisodes de pollution.

Les variabilités saisonnières et journalières ont été examinées sur la période d'étude pour les facteurs communs à la plupart des sites, à savoir les facteurs primaires (HOA, BBOA et COA) et les facteurs secondaires (LO-OOA et MO-OOA), en s'intéressant à la médiane et l'écart interquartile (InterQuartile Range, IQR) des moyennes individuelles sur chaque site. Les facteurs primaires communs montrent une saisonnalité importante, très marquée pour le BBOA (augmentation des émissions de chauffage domestique) et moins pour HOA et COA. En général, les contributions des trois facteurs primaires augmentent pendant les mois hivernaux, ce qui peut s'expliquer par des conditions météorologiques stagnantes (températures basses et vents faibles). Les deux facteurs de type OOA restent plutôt stables sur toute la période, bien que LO-OOA présente des maxima saisonniers, en été et en hiver.

Cette dualité suggère différentes sources et/ou mécanismes de formation à l'origine de ce type de spectres de masse en fonction du moment de l'année. Différents éléments suggèrent son association avec les AOS biogéniques (BSOA) en été, et avec la combustion de la biomasse en hiver. Ces hypothèses sont notamment étayées par l'analyse des variations journalières par saison (Figure 5), où le HOA présente deux pics aux heures de pointe du trafic et le COA montre un pic à midi et le soir, correspondant aux heures des repas. Ces deux facteurs présentent une saisonnalité faible par rapport à BBOA, qui montre un pic important le soir, surtout en hiver, en raison du chauffage domestique au bois. En revanche, les OOA ont une variabilité journalière stable, avec un LO-OOA hivernal corrélé avec BBOA, et un LO-OOA estival montrant une augmentation en journée, associé plutôt à la formation de BSOA. Quant à MO-OOA, il est plutôt stable, témoignant d'une origine plutôt régionale et vieillie pour ce facteur.

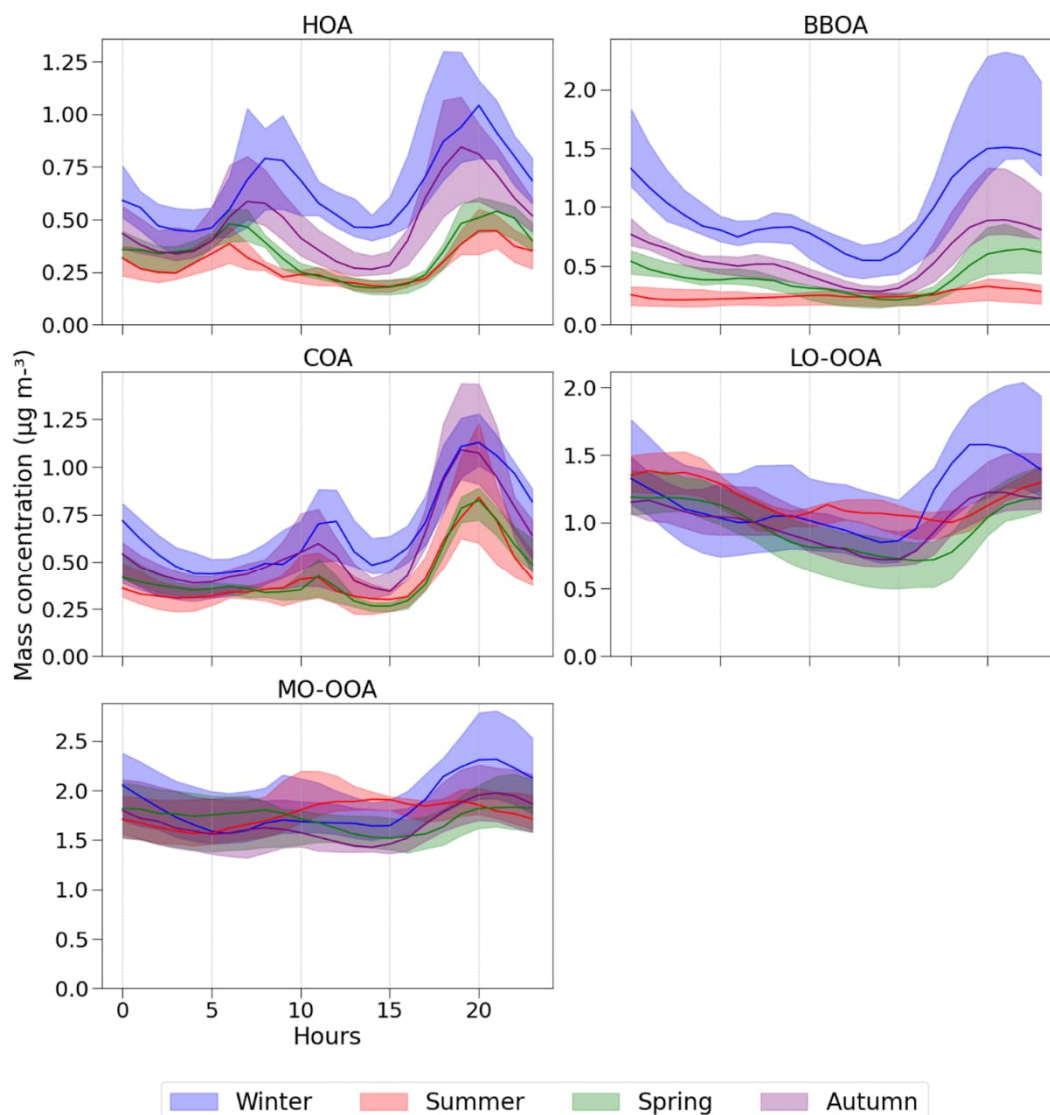


Figure 5: Variations journalières par saison (médiane et IQR) sur l'ensemble des sites pour les facteurs communs d'AO.

Pour avoir plus d'informations sur les origines possibles de l'AO, l'étude du degré d'oxydation, et de ses variations saisonnières a été effectuée (Figure 6). Cette analyse tire profit de la particularité de la PMF glissante qui permet d'étudier les variations saisonnières de la signature chimique des facteurs identifiés (Canonaco et al., 2015). Ceci est bien marqué pour les LO-OOA qui présentent une abondance relative de la masse m/z 44 vs. m/z 43 plus élevée en été qu'en hiver, suggérant l'influence principale du BSOA en saison chaude et d'émissions primaires de combustion de biomasse en période froide. En outre, la position des facteurs LO-OOA et MO-OOA sur le graphique qui présente les variations de f_{43} (Org_{43}/Org_{total}) en fonction de f_{44} (Org_{44}/Org_{total}), peut être fortement influencée par les spécificités des sites de mesure étudiés. En prenant l'exemple de Talence, un site caractérisé par une importante contribution des émissions de combustion de biomasse et une forte influence des SOA biogéniques, la position de LO-OOA reste ainsi du côté droit du graphique. Ce type d'analyse permet d'évaluer la diversité des origines des facteurs OOA, généralement décrit comme la fraction majoritaire de l'AO à l'échelle planétaire.

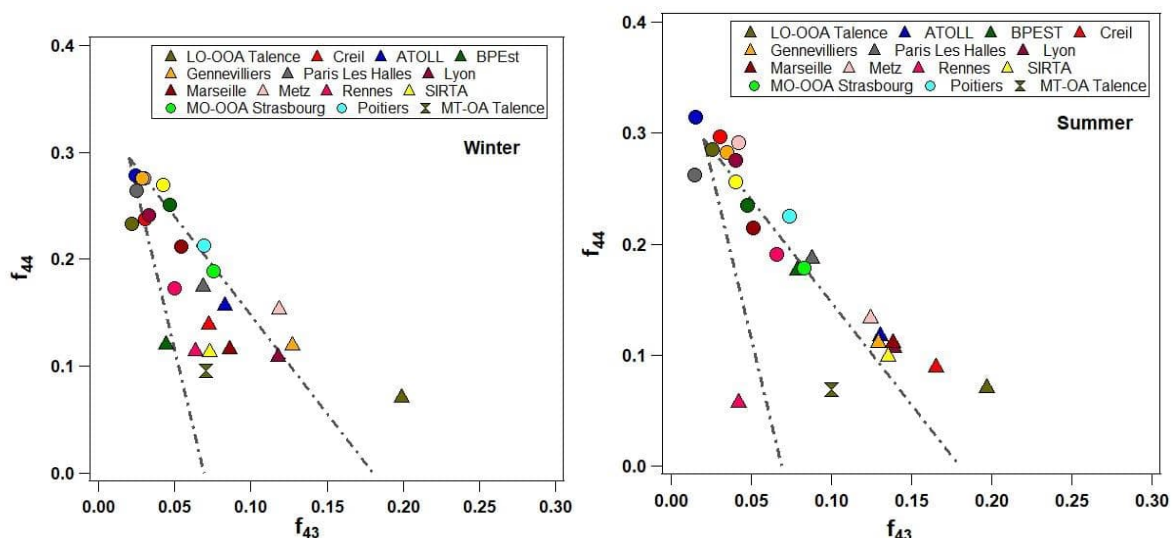


Figure 6: fractions f_{44} vs. f_{43} pour les facteurs secondaires de l'AO en hiver (à gauche) et en été (à droite).

7. COMPARAISON AVEC LE MODELE CHIMERE

L'ensemble de ces données pluriannuelles collectées sur les sites urbains en France constitue une base solide pour les recherches futures, notamment celles visant à mieux caractériser les sources de pollution, à étudier leurs tendances et à mener des études épidémiologiques. De plus, cette base de données est d'ores et déjà disponible pour des travaux d'évaluation/validation des modèles de qualité de l'air régionaux et mondiaux. Dans ce sens, un premier exercice de comparaison avec des sorties de modèles de chimie-transport, issues d'une version récente du modèle CHIMERE a été effectué pour l'année 2018, englobant les données de neuf sites en France. Ce travail a été mené en collaboration avec l'équipe modélisation de l'Ineris. Les simulations ont été réalisées avec le modèle CHIMERE CTM (Menut et al., 2021) couplé au modèle SSH-aérosol v1.3 (Sartelet et al., 2020), caractérisé par le calcul de la répartition gaz-particule à l'aide du module thermodynamique SOAP (Couvidat et al., 2015). Ce modèle prend en compte les interactions entre les composés organiques et inorganiques en se basant sur la structure moléculaire. L'équilibre thermodynamique a été supposé pour la répartition gaz-particule. Le mécanisme SOA de Wang et al., (2023) a été utilisé. Ce mécanisme a été obtenu en utilisant l'algorithme GENOA v2.0 (Wang et al., 2022, 2023) afin de réduire les mécanismes AOS des monoterpènes et des sesquiterpènes du Master Chemical Mechanism (Saunders et al., 2003) couplé à PRAM (pour prendre en compte la formation d'AOS à partir des monoterpènes par auto-oxydation) (Roldin et al., 2019). Conformément à Wang et al., (2023), le mécanisme Hydrophilic/Hydrophobic Organics (Chrit et al., 2017) a été utilisé pour d'autres précurseurs et les simulations ont été réalisées sur la France à une résolution d'environ 7 km. La simulation a été imbriquée dans une simulation sur l'Europe à une résolution de $0,25^\circ \times 0,4^\circ$. Les conditions aux limites ont été intégrées à partir des simulations du modèle global CAMS CIFS (Flentje et al., 2021). Les paramètres météorologiques ont été obtenus à partir de l'analyse opérationnelle du modèle du Système de Prévision Intégrée (Integrated Forecasting System ; IFS) du Centre Européen pour les Prévisions Météorologiques à Moyen Terme (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts; ECMWF) (Flentje et al., 2021). Les émissions anthropiques de gaz et de particules proviennent de l'inventaire CAMS-REG-AP (version v5.1 REF 2.1) (Kuenen et al., 2022).

Comme illustré par la Figure 7, le modèle simule correctement, en général, les espèces inorganiques telles que le NO_3 , SO_4 , NH_4 et eBC. En revanche, on constate une nette tendance à la sous-estimation des concentrations d'AO, bien qu'il existe d'assez bonnes corrélations entre les simulations du modèle et les mesures. Il convient de noter que les concentrations de NO_3 semblent être surestimées par le modèle dans les sites du nord pendant les mois d'hiver, mais nettement sous-estimées dans les sites du sud, notamment pendant la saison estivale. Enfin, une analyse comparative similaire avec des mesures offline basées sur des filtres souligne la plus-value des mesures à haute résolution temporelle de l'ACSM et de l'AE33 dans une optique de validation dynamique des modèles de qualité de l'air.

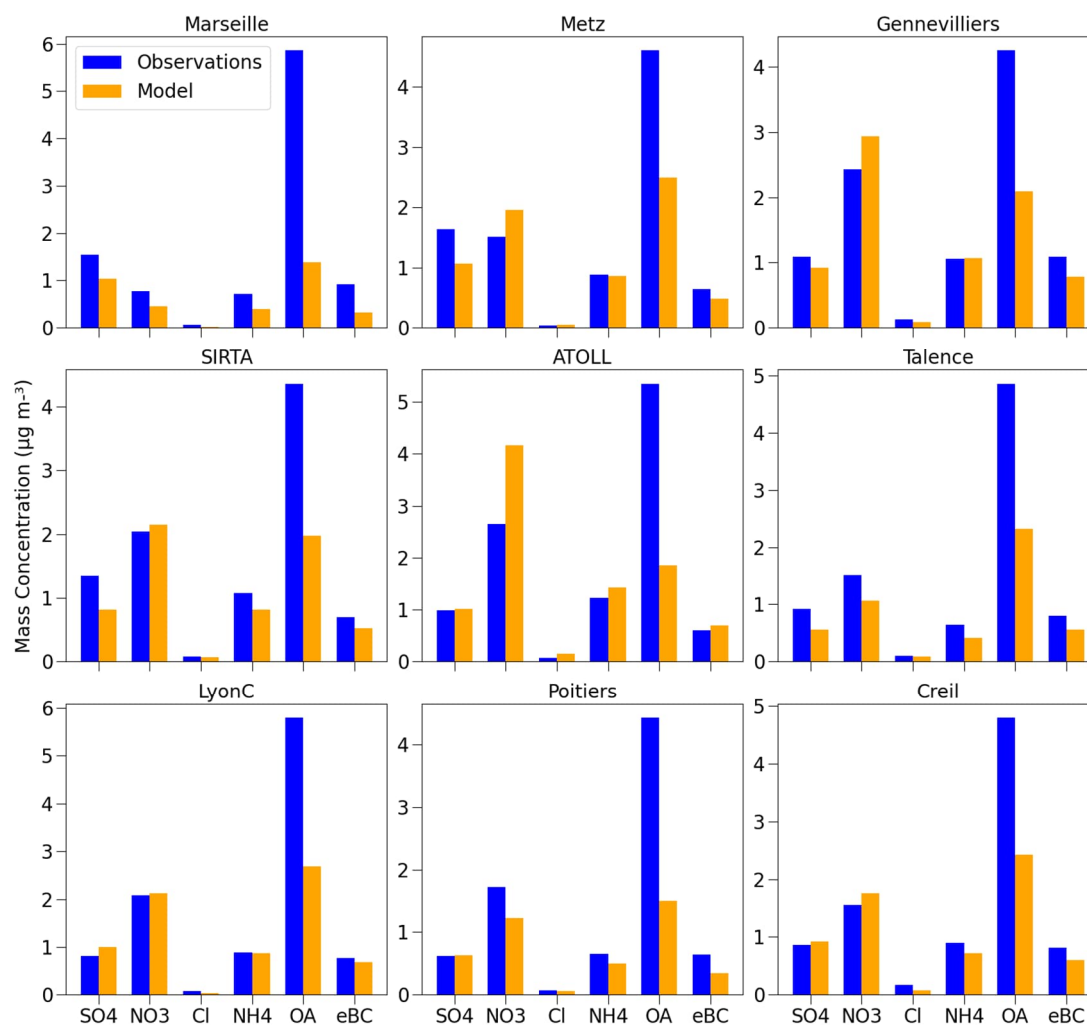


Figure 7: Concentration massique moyenne (en $\mu\text{g m}^{-3}$) de différentes espèces chimiques pour les observations (en bleu) et les simulations (en orange) sur neuf sites français.

Une comparaison avec les résultats PMF (Figure 8) a été également effectuée pour valider ou améliorer la performance des modèles de qualité de l'air. Pour ce faire, BBOA a été comparé à la somme des espèces POA provenant de la combustion de biomasse sans leurs produits vieillis (BOA), HOA aux espèces POA provenant d'autres sources d'émission sans leurs produits vieillis, et OOA avec tous les composés SOA (y compris les produits de vieillissement des POA).

En général, le modèle surestime le BBOA et sous-estime HOA et OOA. Le fait d'ajouter des POA vieillis pour les comparer avec HOA améliore la représentation du modèle, mais il subsiste un déficit notable.

L'OOA est surtout sous-estimé en hiver, suggérant un manque de sources anthropiques dans le modèle. Mais en général, les corrélations entre les résultats PMF et le modèle sont plutôt bonnes. En hiver, LO-OOA corrèle bien avec les POA vieillis, les SOA anthropiques et les espèces BOA, et en été, avec les espèces SOA biogéniques du modèle, ce qui confirme nos conclusions concernant ce facteur. En revanche, MO-OOA ne montre aucune corrélation claire aux deux saisons. Il reste donc des défis à relever pour améliorer le modèle et espérer en retirer des informations fiables sur les différentes origines de ces deux fractions OOA. Ce type d'étude, combinant analyse des mesures in situ et sorties de modèles, nécessite par ailleurs l'élaboration d'une méthodologie harmonisée de classification des sous-familles d'AO issues des différentes approches pouvant être directement comparées entre elles.

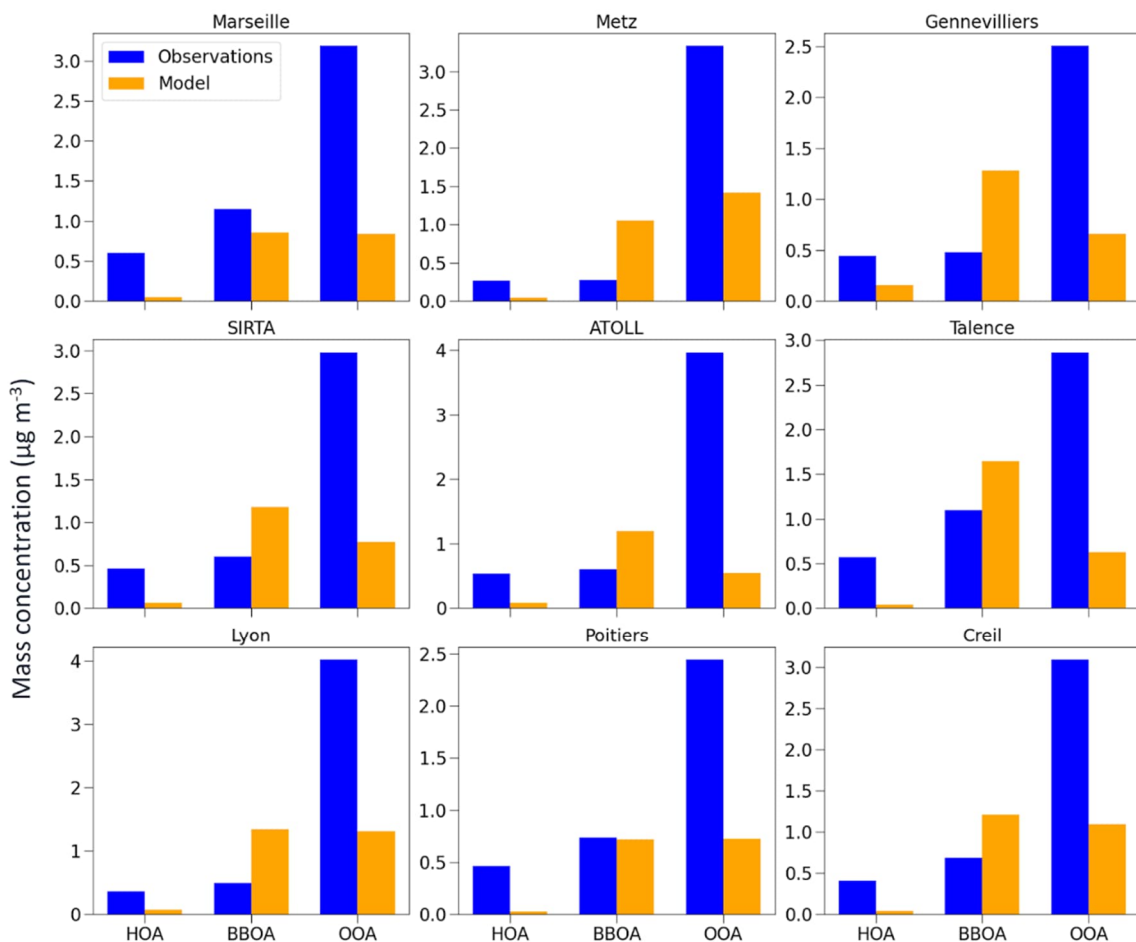


Figure 8: Concentration massique moyenne (en $\mu\text{g m}^{-3}$) de HOA, BBOA et OOA pour les observations (en bleu) et les simulations (en orange) sur neuf sites français.

8. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le travail présenté dans ce document permet de construire une base de données large et solide de mesures en continu des espèces chimiques majeures des particules fines. Il s'appuie sur l'application d'outils innovants pour l'exploitation de cette base de données. La plupart des sites étudiés font partie des réseaux régionaux opérés par les AASQA suivantes : ATMO Hauts-de-France, ATMO Grand Est, AirParif, Air Breizh, ATMO Auvergne Rhône-Alpes, ATMO Nouvelle-Aquitaine, et ATMO Sud (ce dernier en partenariat avec le Laboratoire de Chimie de l'Environnement, Université Aix-Marseille). Les deux autres sites - ATOLL et SIRT - correspondent à des plateformes d'observation également intégrées à l'infrastructure de recherche européenne ACTRIS. Les données analysées sont issues des mesures réalisées avec des Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSMs) qui permettent des mesures en temps quasi réel de la partie non réfractaire des PM₁ (particules ayant un diamètre aérodynamique < 1µm) avec une information sur la chimie des ions principaux et une caractérisation par fragments de la partie organique. Ces études s'appuient également sur les mesures de carbone-suie réalisées par l'Aethalomètre (AE33) sur les mêmes stations.

Ce travail bénéficie d'une grande rigueur métrologique et analytique au sein du dispositif de surveillance national. Les procédures de validation des données ACSM ont été réalisées à l'aide du logiciel "acsm local" en utilisant des procédures éprouvées dans le cadre de ce travail ainsi que de précédents travaux du LCSQA. De la même manière, les données AE33 ont été validées et traitées selon les consignes des guides méthodologiques du dispositif national LCSQA et du centre d'expertise ECAC (<https://www.actris-ecac.eu/>) pour la mesure in situ des aérosols au sein d'ACTRIS. En particulier, un facteur d'harmonisation a été utilisé dans le calcul du coefficient d'absorption, puis les concentrations d'eBC ont été recalculées en normalisant les valeurs de coefficients d'absorption par une valeur de Mass Absorption Cross-section considérée comme représentative des conditions de fond en Europe.

Les résultats obtenus illustrent la dominance de l'AO au sein des particules submicroniques en fond urbain (environ 50% des PM₁ en moyenne). Le NO₃ constitue le deuxième contributeur le plus important, représentant de 15 à 30 % de la masse totale des PM₁. Le SO₄ est le troisième contributeur, avec des contributions allant de 8 à 14 %. Il montre une variation mensuelle relativement stable, avec des niveaux plus élevés observés en été, dues à l'augmentation des processus photochimiques qui favorisent sa formation. Une étude approfondie des principales composantes de la fraction organique a été réalisée sur l'ensemble des jeux de données (disponibles entre 1 et 7 ans, selon le site), en utilisant une nouvelle méthode de type "PMF glissante", récemment développée dans SoFi Pro. Cette analyse confirme l'existence de facteurs d'AO communs entre les différentes stations, comprenant les facteurs primaires tels que HOA (Hydrocarbon-like OA), BBOA (biomass burning OA) et COA (cooking OA), et les facteurs oxygénés secondaires, notamment LO-OOA (less-oxidized OOA) et MO-OOA (more-oxidized OOOA). Des facteurs d'AO spécifiques à chaque site ont été également identifiés, comme un facteur associé aux émissions portuaires et/ou industrielles à Marseille (ShInd-OA) et un facteur probablement lié aux activités industrielles à Strasbourg et Creil (58-OA). À Talence, un facteur relativement proche des spectres de masse de type LO-OOA, a également été mis en évidence. En été, ce facteur pourrait être directement lié aux AOS issus de l'oxydation des monoterpènes.

L'ensemble de ces résultats illustre notamment la prédominance des fractions organiques oxydées (OOA) sur tous les sites français avec une contribution moyenne de 66 %. Ces facteurs oxygénés augmentent avec l'augmentation des niveaux d'AO en été, mettant l'accent sur l'importance de la formation secondaire. Pour les facteurs primaires (POA), HOA et BBOA ont été résolus sur tous les sites, montrant une variabilité spatiale importante. La contribution relative de HOA est de 12 % en France. Quant à BBOA, sa moyenne annuelle est d'environ 15 % sur tous les sites, avec des contributions importantes sur les sites du sud, mettant en évidence l'influence de la combustion de biomasse, en particulier en hiver. Le facteur de type COA a été identifié sur 8 sites avec des contributions comparables d'environ 10-15 % de l'AO submicronique. Les quatre autres facteurs spécifiques ont des contributions minimales (ShInd-OA, 4 % et 58-OA, 2 %).

Les contributions des différents facteurs en fonction des niveaux d'AO montrent une augmentation de BBOA lorsque l'AO augmente dans la majorité des sites, en particulier pendant l'hiver, suggérant le rôle des émissions primaires de la combustion de biomasse pendant les épisodes de pollution. Les variabilités saisonnières et journalières ont ensuite été examinées pour les facteurs communs dans la plupart des sites sur la période d'étude. Les POA présentent une saisonnalité marquée, avec une variation particulièrement prononcée pour BBOA, attribuable à l'augmentation des émissions de chauffage domestique, tandis que HOA et COA montrent une variation moins marquée. En général, ces trois facteurs augmentent pendant les mois hivernaux, ce qui peut s'expliquer par des conditions atmosphériques stagnantes, caractérisées par des températures basses et des vents faibles. LO-OOA présente généralement une augmentation en été et une autre en hiver. Cette tendance suggère une association avec les AOS biogéniques en été, et avec la combustion de la biomasse en hiver. Quant à MO-OOA, il montre une relative stabilité, indiquant une origine plutôt régionale pour ce facteur.

Ainsi, les travaux présentés dans ce rapport ont permis la constitution de cette très large base de données permettant de développer une vision spatialisée et temporalisée des concentrations et des sources pour les PM₁, en se focalisant quasi exclusivement sur la matière organique. De futurs travaux de recherche pourront faire appel à l'utilisation de traceurs moléculaires analysés en parallèle des mesures ACSM, le programme CARA incluant également la collecte d'échantillons sur filtres pour des analyses différées ultérieures en laboratoire. La combinaison dans une même analyse PMF des données correspondant aux spectres de masse de l'AO, aux concentrations des autres espèces chimiques majeures, et aux mesures de traceurs organiques (obtenus par exemple à partir des mesures sur filtres) sur une période plus longue permettrait en effet une meilleure distinction et compréhension des sources d'AO et des processus chimiques associés (Srivastava et al., 2019, Via et al., 2023).

Ce type d'approche permettrait aussi d'étudier plus spécifiquement les sources de certains facteurs spécifiques comme le COA-like (qu'on suppose lié principalement à la cuisson). Ceci est également applicable pour d'autres facteurs spécifiques identifiés comme le 58-OA à Strasbourg et Creil, et ShInd-OA à Marseille, à condition de trouver d'autres traceurs spécifiques de ces activités. En parallèle, il conviendra de développer les outils d'analyse combinée des données ACSM et AE33 avec d'autres mesures automatiques en cours de déploiement sur certains sites du programme CARA, tels que les analyseurs automatiques de métaux, les granulomètres de type MPSS (Mobility Particle Size Spectrometer) ainsi que les instruments de mesures de NH₃ ou de COVs en continu.

Ces mesures complémentaires des propriétés physico-chimiques des aérosols et/ou de leurs éventuels précurseurs gazeux pourraient permettre d'affiner notre compréhension des origines des différents facteurs d'AO issus de l'application de la PMF aux mesures ACSM, mais également d'élargir le nombre de sous-familles de carbone suies obtenues par l'étude des données d'Aethalomètre multi-longueurs d'onde. Cette base de données constitue ainsi la base de futures études de tendances qui pourront être mises en œuvre à moyen terme pour la surveillance au long cours de la nature et des origines des particules fines sur les sites du programme CARA. Il est également à noter que les différents résultats de répartition des sources d'AO obtenus pour l'ensemble de ces sites pourront être utilisés dans le cadre du déploiement d'outils de déconvolution de sources des particules carbonées en temps réel. En effet, la détermination initiale des principaux facteurs influençant le site de mesure est actuellement un prérequis indispensable et crucial des approches automatisées développées récemment (Chen et al., 2022b).

Outre le présent rapport de synthèse, ces travaux ont été détaillés dans le manuscrit de thèse disponible ici : <https://theses.fr/api/v1/document/2023MTLD0006> et font l'objet de différentes publications scientifiques déjà parues (e.g., Chebaicheb et al., 2023 ; 2024) ou en cours de soumission. Par ailleurs, des formations et des échanges avec les AASQA ont été réalisés, tout au long de cette thèse, incluant également la rédaction d'un guide utilisateur opérationnel de mise en œuvre de la modélisation statistique sources-récepteur « User guide for ACSM data processing and PMF application using SoFi Pro » ([hal-04935126](https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-04935126)), pour le traitement des données ACSM et la répartition des sources de l'AO en utilisant l'outil SoFi Pro de Datalystica.

REFERENCES

Adam, M.G., Tran, P.T.M., Bolan, N., Balasubramanian, R., 2021. Biomass burning-derived airborne particulate matter in Southeast Asia: A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 407, 124760. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124760>.

Air quality in Europe 2021 — European Environment Agency:
<https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2021>, last access: 10 January 2022.

Amato, F., Favez, O., Pandolfi, M., Alastuey, A., Querol, X., Moukhtar, S., Bruge, B., Verlhac, S., Orza, J. A. G., Bonnaire, N., Le Priol, T., Petit, J.-F., and Sciare, J.: Traffic induced particle resuspension in Paris: Emission factors and source contributions, *Atmos. Environ.*, 129, 114–124, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.01.022>, 2016.

Amodeo, T., 2018. Guide méthodologique : mesure de la composition chimique des particules submicroniques non réfractaires par Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) | LCSQA [WWW Document]. URL <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2016/ienris/guide-methodologique-mesure-composition-chimique-particules-submicroniques-non-0> (accessed 3.26.24).

Aymoz, G., Jaffrezo, J. L., Chapuis, D., Cozic, J., and Maenhaut, W.: Seasonal variation of PM₁₀ main constituents in two valleys of the French Alps. I: EC/OC fractions, *Atmospheric Chem. Phys.*, 7, 661–675, <https://doi.org/10.5194/acp-7-661-2007>, 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-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, *Atmospheric Chem. Phys.*, 15, 9577–9591, <https://doi.org/10.5194/acp-15-9577-2015>, 2015.

Belis, C. A., Favez, O., Harrison, R. M., Larsen, B. R., Amato, F., El Haddad, I., Hopke, P. K., Nava, S., Paatero, P., Prévôt, A., Quass, U., Vecchi, R., Viana, M., European Commission, Joint Research Centre, and Institute for Environment and Sustainability: European guide on air pollution source apportionment with receptor models., Publications Office, Luxembourg, 2014.

Bonvalot, L., Tuna, T., Fagault, Y., Jaffrezo, J.-L., Jacob, V., Chevrier, F., and Bard, E.: Estimating contributions from biomass burning, fossil fuel combustion, and biogenic carbon to carbonaceous aerosols in the Valley of Chamonix: a dual approach based on radiocarbon and levoglucosan, *Atmospheric Chem. Phys.*, 16, 13753–13772, <https://doi.org/10.5194/acp-16-13753-2016>, 2016.

Borlaza, L. J. S., Weber, S., Uzu, G., Jacob, V., Cañete, T., Micallef, S., Trébuchon, C., Slama, R., Favez, O., and Jaffrezo, J.-L.: Disparities in particulate matter (PM₁₀) origins and oxidative potential at a city scale (Grenoble, France) – Part 1: Source apportionment at three neighbouring sites, *Atmospheric Chem. Phys.*, 21, 5415–5437, <https://doi.org/10.5194/acp-21-5415-2021>, 2021a.

Borlaza, L. J. S., Weber, S., Jaffrezo, J.-L., Houdier, S., Slama, R., Rieux, C., Albinet, A., Micallef, S., Trébuchon, C., and Uzu, G.: Disparities in particulate matter (PM₁₀) origins and oxidative potential at a city scale (Grenoble, France) – Part 2: Sources of PM₁₀ oxidative potential using multiple linear

regression analysis and the predictive applicability of multilayer perceptron neural network analysis, *Atmospheric Chem. Phys.*, 21, 9719–9739, <https://doi.org/10.5194/acp-21-9719-2021>, 2021b.

Bressi, M., Sciare, J., Ghersi, V., Mihalopoulos, N., Petit, J.-E., Nicolas, J. B., Moukhtar, S., Rosso, A., Féron, A., Bonnaire, N., Poulakis, E., and Theodosi, C.: Sources and geographical origins of fine aerosols in Paris (France), *Atmospheric Chem. Phys.*, 14, 8813–8839, <https://doi.org/10.5194/acp-14-8813-2014>, 2014.

Bressi, M., Cavalli, F., Putaud, J. P., Fröhlich, R., Petit, J.-E., Aas, W., Äijälä, M., Alastuey, A., Allan, J. D., Aurela, M., Berico, M., Bougiatioti, A., Bukowiecki, N., Canonaco, F., Crenn, V., Dusanter, S., Ehn, M., Elsassler, M., Flentje, H., Graf, P., Green, D. C., Heikkinen, L., Hermann, H., Holzinger, R., Hueglin, C., Keernik, H., Kiendler-Scharr, A., Kubelová, L., Lunder, C., Maasikmets, M., Makeš, O., Malaguti, A., Mihalopoulos, N., Nicolas, J. B., O'Dowd, C., Ovadnevaite, J., Petralia, E., Poulain, L., Priestman, M., Riffault, V., Ripoll, A., Schlag, P., Schwarz, J., Sciare, J., Slowik, J., Sosedova, Y., Stavroulas, I., Teinmaa, E., Via, M., Vodička, P., Williams, P. I., Wiedensohler, A., Young, D. E., Zhang, S., Favez, O., Minguillón, M. C., and Prevot, A. S. H.: A European aerosol phenomenology - 7: High-time resolution chemical characteristics of submicron particulate matter across Europe, *Atmospheric Environ. X*, 10, 100108, <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2021.100108>, 2021.

Calas, A., Uzu, G., Besombes, J.-L., Martins, J. M. F., Redaelli, M., Weber, S., Charron, A., Albinet, A., Chevrier, F., Brulfert, G., Mesbah, B., Favez, O., and Jaffrezo, J.-L.: Seasonal Variations and Chemical Predictors of Oxidative Potential (OP) of Particulate Matter (PM), for Seven Urban French Sites, *Atmosphere*, 10, 698, <https://doi.org/10.3390/atmos10110698>, 2019.

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, *Atmospheric Meas. Tech.*, 6, 3649–3661, <https://doi.org/10.5194/amt-6-3649-2013>, 2013.

Canonaco, F., Slowik, J. G., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: Seasonal differences in oxygenated organic aerosol composition: implications for emissions sources and factor analysis, *Atmospheric Chem. Phys.*, 15, 6993–7002, <https://doi.org/10.5194/acp-15-6993-2015>, 2015.

Canonaco, F., Tobler, A., Chen, G., Sosedova, Y., Slowik, J. G., Bozzetti, C., Daellenbach, K. R., El Haddad, I., Crippa, M., Huang, R.-J., Furger, M., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: A new method for long-term source apportionment with time-dependent factor profiles and uncertainty assessment using SoFi Pro: application to 1 year of organic aerosol data, *Atmospheric Meas. Tech.*, 14, 923–943, <https://doi.org/10.5194/amt-14-923-2021>, 2021.

Charron, A., Polo-Rehn, L., Besombes, J.-L., Golly, B., Buisson, C., Chanut, H., Marchand, N., Guillaud, G., and Jaffrezo, J.-L.: Identification and quantification of particulate tracers of exhaust and non-exhaust vehicle emissions, *Atmospheric Chem. Phys.*, 19, 5187–5207, <https://doi.org/10.5194/acp-19-5187-2019>, 2019.

Chazeau, B., Temime-Roussel, B., Gille, G., Mesbah, B., D'Anna, B., Wortham, H., and Marchand, N.: Measurement report: Long-term real-time characterisation of the submicronic aerosol and its atmospheric dynamic in a Mediterranean coastal city: Tracking the polluted events at the Marseille-Longchamp supersite, *Atmospheric Chem. Phys. Discuss.*, 1–44, <https://doi.org/10.5194/acp-2020-1015>, 2020.

Chebaicheb, H., F. de Brito, J., Chen, G., Tison, E., Marchand, C., Prévôt, A. S. H., Favez, O., and Riffault, V.: Investigation of four-year chemical composition and organic aerosol sources of submicron particles

at the ATOLL site in northern France, *Environ. Pollut.*, 330, 121805, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121805>, 2023.

Chebaicheb, H., de Brito, J. F., Amodeo, T., Couvidat, F., Petit, J.-E., Tison, E., Abbou, G., Baudic, A., Chatain, M., Chazeau, B., Marchand, N., Falhun, R., Francony, F., Ratier, C., Grenier, D., Vidaud, R., Zhang, S., Gille, G., Meunier, L., Marchand, C., Riffault, V., and Favez, O.: Multiyear high-temporal-resolution measurements of submicron aerosols at 13 French urban sites: data processing and chemical composition, *Earth Syst. Sci. Data*, 16, 5089–5109, <https://doi.org/10.5194/essd-16-5089-2024>, 2024.

Chen, G., Canonaco, F., Tobler, A., Aas, W., Alastuey, A., Allan, J., Atabakhsh, S., Aurela, M., Baltensperger, U., Bougiatioti, A., De Brito, J. F., Ceburnis, D., Chazeau, B., Chebaicheb, H., Daellenbach, K. R., Ehn, M., El Haddad, I., Eleftheriadis, K., Favez, O., Flentje, H., Font, A., Fossum, K., Freney, E., Gini, M., Green, D. C., Heikkinen, L., Herrmann, H., Kalogridis, A.-C., Keernik, H., Lhotka, R., Lin, C., Lunder, C., Maasikmets, M., Manousakas, M. I., Marchand, N., Marin, C., Marmureanu, L., Mihalopoulos, N., Močnik, G., Nečki, J., O'Dowd, C., Ovadnevaite, J., Peter, T., Petit, J.-E., Pikridas, M., Matthew Platt, S., Pokorná, P., Poulain, L., Priestman, M., Riffault, V., Rinaldi, M., Rózański, K., Schwarz, J., Sciare, J., Simon, L., Skiba, A., Slowik, J. G., Sosedova, Y., Stavroulas, I., Styszko, K., Teinmaa, E., Timonen, H., Tremper, A., Vasilescu, J., Via, M., Vodička, P., Wiedensohler, A., Zografou, O., Cruz Minguillón, M., and Prévôt, A. S. H.: European aerosol phenomenology – 8: Harmonised source apportionment of organic aerosol using 22 Year-long ACSM/AMS datasets, *Environ. Int.*, 166, 107325, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107325>, 2022a.

Chen, G., Canonaco, F., Slowik, J. G., Daellenbach, K. R., Tobler, A., Petit, J.-E., Favez, O., Stavroulas, I., Mihalopoulos, N., Gerasopoulos, E., El Haddad, I., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: Real-Time Source Apportionment of Organic Aerosols in Three European Cities, *Environ. Sci. Technol.*, 56, 15290–15297, <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02509>, 2022b.

Chrit, M., Sartelet, K., Sciare, J., Pey, J., Marchand, N., Couvidat, F., Sellegri, K., and Beekmann, M.: Modelling organic aerosol concentrations and properties during ChArMEx summer campaigns of 2012 and 2013 in the western Mediterranean region, *Atmospheric Chem. Phys.*, 17, 12509–12531, <https://doi.org/10.5194/acp-17-12509-2017>, 2017.

Couvidat, F. and Sartelet, K.: The Secondary Organic Aerosol Processor (SOAP v1.0) model: a unified model with different ranges of complexity based on the molecular surrogate approach, *Geosci. Model Dev.*, 8, 1111–1138, <https://doi.org/10.5194/gmd-8-1111-2015>, 2015.

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., Hildebrandt Ruiz, L., 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, *Atmospheric Chem. Phys.*, 14, 6159–6176, <https://doi.org/10.5194/acp-14-6159-2014>, 2014.

Daellenbach, K. R., Uzu, G., Jiang, J., Cassagnes, L.-E., Leni, Z., Vlachou, A., Stefanelli, G., Canonaco, F., Weber, S., Segers, A., Kuenen, J. J. P., Schaap, M., Favez, O., Albinet, A., Aksoyoglu, S., Dommen, J., Baltensperger, U., Geiser, M., El Haddad, I., Jaffrezo, J.-L., and Prévôt, A. S. H.: Sources of particulate-matter air pollution and its oxidative potential in Europe, *Nature*, 587, 414–419, <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2902-8>, 2020.

Dockery, D.W., Pope, C.A., 1994. Acute respiratory effects of particulate air pollution.

Efron, B.: Bootstrap Methods: Another Look at the Jackknife, *Ann. Stat.*, 7, 1–26, <https://doi.org/10.1214/aos/1176344552>, 1979.

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), *Atmospheric Chem. Phys.*, 10, 5295–5314, <https://doi.org/10.5194/acp-10-5295-2010>, 2010.

Favez, O., Weber, S., Petit, J.-E., Alleman, L., Albinet, A., Riffault, V., Chazeau, B., Amodeo, T., Salameh, D., Zhang, Y., Srivastava, D., Samaké, A., Aujay, R., Papin, A., Bonnaire, N., Boullanger, C., Chatain, M., Chevrier, F., Detournay, A., and Leoz-Garziandia, E.: Overview of the French Operational Network for In Situ Observation of PM Chemical Composition and Sources in Urban Environments (CARA Program), <https://doi.org/10.3390/atmos12020207>, 2021.

Flentje, H., Mattis, I., Kipling, Z., Rémy, S., and Thomas, W.: Evaluation of ECMWF IFS-AER (CAM5) operational forecasts during cycle 41r1–46r1 with calibrated ceilometer profiles over Germany, *Geosci. Model Dev.*, 14, 1721–1751, <https://doi.org/10.5194/gmd-14-1721-2021>, 2021.

Font, A., de Brito, J.F., Riffault, V., Conil, S., Jaffrezo, J.-L., Bourin, A., 2024. Long-term measurements of aerosol composition at rural background sites in France: Sources, seasonality and mass closure of PM_{2.5}. *Atmospheric Environment* 334, 120724. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2024.120724>

Fröhlich, R., Cubison, M. J., Slowik, J. G., Bukowiecki, N., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U., Schneider, J., Kimmel, J. R., Gonin, M., Rohner, U., Worsnop, D. R., and Jayne, J. T.: The ToF-ACSM: a portable aerosol chemical speciation monitor with TOFMS detection, *Atmospheric Meas. Tech.*, 6, 3225–3241, <https://doi.org/10.5194/amt-6-3225-2013>, 2013.

IPCC: AR6 Synthesis Report: Climate Change 2023 — IPCC, 2023.

Kelly, F. J. and Fussell, J. C.: Air pollution and public health: emerging hazards and improved understanding of risk, *Environ. Geochem. Health*, 37, 631–649, <https://doi.org/10.1007/s10653-015-9720-1>, 2015.

Kuenen, J., Dellaert, S., Visschedijk, A., Jalkanen, J.-P., Super, I., and Denier van der Gon, H.: CAMS-REG-v4: a state-of-the-art high-resolution European emission inventory for air quality modelling, *Earth Syst. Sci. Data*, 14, 491–515, <https://doi.org/10.5194/essd-14-491-2022>, 2022.

LCSQA, 2020. Guide méthodologique pour la mesure du « black carbon » par aethalometre multi-longueur d'onde ae33 dans l'air ambiant (version 2020) | URL https://www.lcsqa.org/system/files/media/documents/LCSQA2019-Guide_mesure_BlackCarbon_par_AE33_VF03-Approuv%C3%A9CPS15122020.pdf

Medina Sylvia, Adélaïde Lucie, Wagner Véréne, de Crouy Chanel Perrine, Real Elsa, Colette Augustin, Couvidat Florian, Bessagnet Bertrand, Durou Amélie, Host Sabine, Hulin Marion, Corso Magali, Pascal Mathilde: Impact de la pollution de l'air ambiant sur la mortalité en France métropolitaine. Réduction en lien avec le confinement du printemps 2020 et nouvelles données sur le poids total pour la période 2016-2019, *Rapport Santé Publique France*, 2021. <https://www.santepubliquefrance.fr/determinants-de-sante/pollution-et->

sante/air/documents/enquetes-etudes/impact-de-pollution-de-l-air-ambient-sur-la-mortalite-en-france-metropolitaine.-reduction-en-lien-avec-le-confinement-du-printemps-2020-et-nouvelle.

Ng, N. L., Herndon, S. C., Trimborn, A., Canagaratna, M. R., Croteau, P. L., Onasch, T. B., Sueper, D., Worsnop, D. R., Zhang, Q., Sun, Y. L., and Jayne, J. T.: An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol, *Aerosol Sci. Technol.*, 45, 780–794, <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.560211>, 2011.

Paatero, P. and Tapper, U.: Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5, 111–126, <https://doi.org/10.1002/env.3170050203>, 1994.

Parworth, C., Fast, J., Mei, F., Shippert, T., Sivaraman, C., Tilp, A., Watson, T., and Zhang, Q.: Long-term measurements of submicrometer aerosol chemistry at the Southern Great Plains (SGP) using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM), *Atmos. Environ.*, 106, 43–55, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.01.060>, 2015.

Petit, J.-E., Pallares, C., Favez, O., Alleman, L., Bonnaire, N., and Rivière, E.: Sources and Geographical Origins of PM₁₀ in Metz (France) Using Oxalate as a Marker of Secondary Organic Aerosols by Positive Matrix Factorization Analysis, *Atmosphere*, 10, 370, <https://doi.org/10.3390/atmos10070370>, 2019.

Petzold, A., Ogren, J. A., Fiebig, M., Laj, P., Li, S.-M., Baltensperger, U., Holzer-Popp, T., Kinne, S., Pappalardo, G., Sugimoto, N., Wehrli, C., Wiedensohler, A., and Zhang, X.-Y.: Recommendations for reporting “black carbon” measurements, *Atmospheric Chem. Phys.*, 13, 8365–8379, <https://doi.org/10.5194/acp-13-8365-2013>, 2013.

Roig Rodelas, R., Chakraborty, A., Perdrix, E., Tison, E., and Riffault, V.: Real-time assessment of wintertime organic aerosol characteristics and sources at a suburban site in northern France, *Atmos. Environ.*, 203, 48–61, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.01.035>, 2019.

Roldin, P., Ehn, M., Kurtén, T., Olenius, T., Rissanen, M. P., Sarnela, N., Elm, J., Rantala, P., Hao, L., Hyttinen, N., Heikkinen, L., Worsnop, D. R., Pichelstorfer, L., Xavier, C., Clusius, P., Öström, E., Petäjä, T., Kulmala, M., Vehkamäki, H., Virtanen, A., Riipinen, I., and Boy, M.: The role of highly oxygenated organic molecules in the Boreal aerosol-cloud-climate system, *Nat. Commun.*, 10, 4370, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12338-8>, 2019.

Samaké, A., Jaffrezo, J.-L., Favez, O., Weber, S., Jacob, V., Canete, T., Albinet, A., Charron, A., Riffault, V., Perdrix, E., Waked, A., Golly, B., Salameh, D., Chevrier, F., Oliveira, D. M., Besombes, J.-L., Martins, J. M. F., Bonnaire, N., Conil, S., Guillaud, G., Mesbah, B., Rocq, B., Robic, P.-Y., Hulin, A., Le Meur, S., Descheemaeker, M., Chretien, E., Marchand, N., and Uzu, G.: Arabitol, mannitol, and glucose as tracers of primary biogenic organic aerosol: the influence of environmental factors on ambient air concentrations and spatial distribution over France, *Atmospheric Chem. Phys.*, 19, 11013–11030, <https://doi.org/10.5194/acp-19-11013-2019>, 2019.

Samaké, A., Martins, J. M. F., Bonin, A., Uzu, G., Taberlet, P., Conil, S., Favez, O., Thomasson, A., Chazeau, B., Marchand, N., and Jaffrezo, J.-L.: Variability of the Atmospheric PM₁₀ Microbiome in Three Climatic Regions of France, *Front. Microbiol.*, 11, 2021.

Sandradewi, J., Prévôt, A. S. H., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M. R., Lanz, V. A., Weingartner, E., and Baltensperger, U.: Using Aerosol Light Absorption Measurements for the Quantitative Determination of Wood Burning and Traffic Emission Contributions to Particulate Matter, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 3316–3323, <https://doi.org/10.1021/es702253m>, 2008.

Srivastava, D., Favez, O., Bonnaire, N., Lucarelli, F., Haeffelin, M., Perraudin, E., Gros, V., Villenave, E., and Albinet, A.: Speciation of organic fractions does matter for aerosol source apportionment. Part 2: Intensive short-term campaign in the Paris area (France), *Sci. Total Environ.*, 634, 267–278, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.296>, 2018.

Srivastava, D., Favez, O., Petit, J.-E., Zhang, Y., Sofowote, U. M., Hopke, P. K., Bonnaire, N., Perraudin, E., Gros, V., Villenave, E., and Albinet, A.: Speciation of organic fractions does matter for aerosol source apportionment. Part 3: Combining off-line and on-line measurements, *Sci. Total Environ.*, 690, 944–955, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.378>, 2019.

Sartelet, K., Couvidat, F., Wang, Z., Flageul, C., and Kim, Y.: SSH-Aerosol v1.1: A Modular Box Model to Simulate the Evolution of Primary and Secondary Aerosols, *Atmosphere*, 11, 525, <https://doi.org/10.3390/atmos11050525>, 2020.

Saunders, S. M., Jenkin, M. E., Derwent, R. G., and Pilling, M. J.: Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds, *Atmospheric Chem. Phys.*, 3, 161–180, <https://doi.org/10.5194/acp-3-161-2003>, 2003.

Sun, Y., Xu, W., Zhang, Q., Jiang, Q., Canonaco, F., Prévôt, A. S. H., Fu, P., Li, J., Jayne, J., Worsnop, D. R., and Wang, Z.: Source apportionment of organic aerosol from 2-year highly time-resolved measurements by an aerosol chemical speciation monitor in Beijing, China, *Atmospheric Chem. Phys.*, 18, 8469–8489, <https://doi.org/10.5194/acp-18-8469-2018>, 2018.

Taylor, M. and Duncan, P.: Revealed: almost everyone in Europe is breathing toxic air, *The Guardian*, 20th September, 2023.

Toubasi, A. and Al-Sayegh, T. N.: Short-term Exposure to Air Pollution and Ischemic Stroke: A Systematic Review and Meta-analysis, *Neurology*, <https://doi.org/10.1212/WNL.0000000000207856>, 2023.

Via, M., Chen, G., Canonaco, F., Daellenbach, K. R., Chazeau, B., Chebaicheb, H., Jiang, J., Keernik, H., Lin, C., Marchand, N., Marin, C., O'Dowd, C., Ovadnevaite, J., Petit, J.-E., Pikridas, M., Riffault, V., Sciare, J., Slowik, J. G., Simon, L., Vasilescu, J., Zhang, Y., Favez, O., Prévôt, A. S. H., Alastuey, A., and Cruz Minguillón, M.: *Rolling* vs. *seasonal* PMF: real-world multi-site and synthetic dataset comparison, *Atmospheric Meas. Tech.*, 15, 5479–5495, <https://doi.org/10.5194/amt-15-5479-2022>, 2022.

Via, M., Yus-Díez, J., Canonaco, F., Petit, J.-E., Hopke, P., Reche, C., Pandolfi, M., Ivančič, M., Rigler, M., Prévôt, A. S. H., Querol, X., Alastuey, A., and Minguillón, M. C.: Towards a better understanding of fine PM sources: Online and offline datasets combination in a single PMF, *Environ. Int.*, 177, 108006, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.108006>, 2023.

Waked, A., Favez, O., Alleman, L. Y., Piot, C., Petit, J.-E., Delaunay, T., Verlinden, E., Golly, B., Besombes, J.-L., Jaffrezo, J.-L., and Leoz-Garziandia, E.: Source apportionment of PM₁₀ in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions, *Atmospheric Chem. Phys.*, 14, 3325–3346, <https://doi.org/10.5194/acp-14-3325-2014>, 2014.

Wang, B., Eum, K.-D., Kazemiparkouhi, F., Li, C., Manjourides, J., Pavlu, V., and Suh, H.: The impact of long-term PM_{2.5} exposure on specific causes of death: exposure-response curves and effect modification among 53 million U.S. Medicare beneficiaries, *Environ. Health Glob. Access Sci. Source*, 19, 20, <https://doi.org/10.1186/s12940-020-00575-0>, 2020.

Wang, Z., Couvidat, F., and Sartelet, K.: GENERator of reduced Organic Aerosol mechanism (GENOA v1.0): an automatic generation tool of semi-explicit mechanisms, *Geosci. Model Dev.*, 15, 8957–8982, <https://doi.org/10.5194/gmd-15-8957-2022>, 2022.

Wang, Z., Couvidat, F., and Sartelet, K.: Implementation of a parallel reduction algorithm in the GENERator of reduced Organic Aerosol mechanisms (GENOA v2.0): Application to multiple monoterpene aerosol precursors, *J. Aerosol Sci.*, 174, 106248, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2023.106248>, 2023.

Weber, S., Salameh, D., Albinet, A., Alleman, L. Y., Waked, A., Besombes, J.-L., Jacob, V., Guillaud, G., Meshbah, B., Rocq, B., Hulin, A., Dominik-Sègue, M., Chrétien, E., Jaffrezo, J.-L., and Favez, O.: Comparison of PM₁₀ Sources Profiles at 15 French Sites Using a Harmonized Constrained Positive Matrix Factorization Approach, *Atmosphere*, 10, 310, <https://doi.org/10.3390/atmos10060310>, 2019.

Weber, S., Uzu, G., Favez, O., Borlaza, L. J. S., Calas, A., Salameh, D., Chevrier, F., Allard, J., Besombes, J.-L., Albinet, A., Pontet, S., Mesbah, B., Gille, G., Zhang, S., Pallares, C., Leoz-Garziandia, E., and Jaffrezo, J.-L.: Source apportionment of atmospheric PM₁₀ oxidative potential: synthesis of 15 year-round urban datasets in France, *Atmospheric Chem. Phys.*, 21, 11353–11378, <https://doi.org/10.5194/acp-21-11353-2021>, 2021.

Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Ulbrich, I. M., Ng, N. L., Worsnop, D. R., and Sun, Y.: Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review, *Anal. Bioanal. Chem.*, 401, 3045–3067, <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5355-y>, 2011.

Zhang, Y., Favez, O., Petit, J.-E., Canonaco, F., Truong, F., Bonnaire, N., Crenn, V., Amodeo, T., Prévôt, A. S. H., Sciare, J., Gros, V., and Albinet, A.: Six-year source apportionment of submicron organic aerosols from near-continuous highly time-resolved measurements at SIRTA (Paris area, France), *Atmospheric Chem. Phys.*, 19, 14755–14776, <https://doi.org/10.5194/acp-19-14755-2019>, 2019.

