



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Surveillance des HAP

Mise en œuvre d'une méthodologie d'estimation des sources de HAP par modèle récepteur. Application de la Positive Matrix Factorization (PMF)

Septembre 2013

Programme 2013

Alexandre Albinet - Julie Balbiani





PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du 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'Energie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du Logement. 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 MEDDE 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.



Mise en œuvre d'une méthodologie d'estimation des sources de HAP par modèle récepteur. Application de la Positive Matrix Factorization (PMF)

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Surveillance des HAP

Programme financé par la
Direction Générale de l'Énergie et du Climat (DGEC)

2013

Alexandre Albinet – Julie Balbiani – Maxime Beauchamp

Ce document comporte 55 pages (hors couverture et annexes)

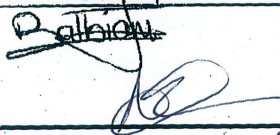
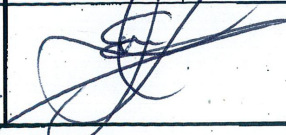
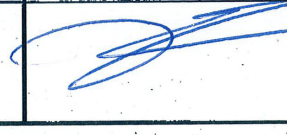
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	A. Albinet J. Balbiani	E. Leoz	N. Alsac
Qualité	Ingénieur Stagiaire M2 Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable du pôle CARA Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	7
REMERCIEMENTS	8
ABREVIATIONS	9
1. CONTEXTE ET OBJECTIFS	10
2. EMISSION DES HAP DANS L'ENVIRONNEMENT ET METHODES D'ESTIMATION DE LEURS SOURCES	11
2.1 Sources et facteurs d'émission des HAP	11
2.2 Profils chimiques et ratios caractéristiques de HAP	12
2.3 Modèles de régression linéaire et Analyse en Composantes Principales (ACP)	15
2.4 Positive Matrix Factorization (PMF).....	16
2.5 Modèle Chemical Mass Balance (CMB).....	18
2.6 Modèle UNMIX.....	18
3. PRINCIPE ET ASPECT THEORIQUE DE LA POSITIVE MATRIX FACTORIZATION	19
4. TRAITEMENT DES FICHIERS DE DONNEES	20
4.1 Base de données utilisée	20
4.2 Extraction et traitement des données.....	22
4.2.1 Matrices des concentrations atmosphériques.....	22
4.2.2 Matrices d'incertitudes	23
4.3 Méthodologie appliquée pour l'analyse et la discussion des résultats obtenus avec la PMF.....	24
5. RESULTATS ET DISCUSSION	26
5.1 Profils chimiques des HAP pour les différents sites étudiés.....	26
5.1.1 Comparaison des profils chimiques HAP selon la saison.....	26
5.1.2 Comparaison des profils chimiques HAP selon la typologie des sites (phases gazeuse + particulaire).....	27
5.1.3 Comparaison des profils chimiques HAP par typologie (phase particulaire)	30
5.1.4 Résumé	32
5.2 Identification des sources avec le modèle de la PMF	32
5.2.1 Solutions retenues et limites d'application	32
5.2.2 Secteur véhiculaire	33
5.2.3 Secteur résidentiel	37
5.2.4 Secteur industriel	39
5.2.5 Facteurs non identifiés.....	40
5.2.6 Comparaison de la contribution des différentes sources de HAP pour les différents sites	43

5.2.7 Comparaison de la contribution des différentes sources au BaP pour les différents sites.....	44
6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	45
7. REFERENCES.....	49
8. LISTE DES ANNEXES	55

RESUME

Un modèle récepteur de type Positive Matrix Factorization (PMF) pour l'estimation des sources de HAP dans l'air ambiant a été mis en œuvre. L'étude a été réalisée en utilisant les données issues de la surveillance réglementaire des HAP en France. Les données (> 5 ans) proviennent de 3 régions (Ile de France, Rhône-Alpes et Nord-Pas-de-Calais) et comprennent 11 sites de mesures : 3 trafics, 1 industriel et 7 urbains.

L'analyse des profils chimiques HAP a montré qu'il n'y avait pas de différences significatives entre les typologies de sites. Seul le site de type industriel présentait une signature plus spécifique. La réalisation d'une étude des sources d'émission des HAP, basée uniquement sur les profils chimiques, semble très difficile. Le modèle récepteur PMF a été appliqué sur les données HAP en faisant varier le nombre de facteurs (sources) de 3 à 5. Les résultats ont montré la difficulté d'utiliser en l'état le logiciel sur des sites influencés par 1 ou 2 sources (i.e. site industriel, nombre de facteur minimum limité à 3).

Afin d'obtenir des facteurs interprétables, la nécessité absolue de disposer de mesures de HAP, aussi bien en phase gazeuse que particulaire, a été mise en évidence. Les PMF effectuées sur les sites d'AIRPARIF et Air Rhône-Alpes ont permis de faire ressortir 5 facteurs distincts sur les sites urbains et 4 facteurs sur les sites trafics.

Six sources potentielles de HAP ont été identifiées : « pétrole imbrulé », « véhiculaire », « diesel + essence », « résidentiel 1 », « résidentiel 2 » et « industriel ». La source « pétrole imbrulé » a été identifiée comme source prépondérante sur les sites urbains (> 40 %) suivie des sources véhiculaire et résidentielle (20 - 30%). L'étude des facteurs obtenus pour les sites trafics révèle une différenciation des sources plus difficile avec un nombre si limité de HAP (13 HAP). Les émissions du secteur routier (sources « véhiculaire » + « diesel + essence » + , dans une moindre mesure, « pétrole imbrulé ») semblent avoir une influence majeure (> 90 %) sur les concentrations en BaP (seul HAP réglementé) sur l'ensemble des sites urbains d'Ile de France.

Une différence significative entre les sites urbains de la région Ile de France et de la région Rhône-Alpes a également été mise en avant avec des concentrations en BaP qui semblent être également liées aux émissions dues au secteur résidentiel (40 - 50 %) à Grenoble et Saint-Etienne. L'amélioration de la qualité de la base de données et la mesure (phase gazeuse + particulaire) de HAP plus caractéristiques de certaines sources permettraient d'évaluer la fiabilité des conclusions suggérées par cette étude exploratoire.

REMERCIEMENTS

Le LCSQA tient à remercier l'ensemble des AASQA pour leur participation, notamment pour le transfert de leurs données de mesures de HAP qui a permis de constituer la base de données essentielle à cette étude.

ABREVIATIONS

ACE : Acénaphylène

ACP : Acénaphthène

ACP : Analyse en Composantes Principales

ANT : Anthracène

BaP : benzo[a]pyrène

BaA : benzo[a]anthracène

BbF : benzo[b]fluoranthène

B[j]F : benzo[j]fluoranthène,

B[k]F : benzo[k]fluoranthène

BghiP : benzo[g,h,i]perylène

BjF : benzo[j]fluoranthène

BkF : benzo[k]fluoranthène

CHR : chrysene

COR : coronène

DBahA : dibenzo[a,h]anthracène

FLUO : fluorène

FLT : fluoranthène

IARC : Centre International de Recherche sur le Cancer

IP : indéno[1,2,3-cd]pyrène

ISO : the International Organization for Standardization

JRC : Joint Research Centre. European Commission

LD : limite de Détection

LQ : limite de Quantification

NAPH : naphthalène

NIST : National Institute of Standards and Technology

PER : perylène

PHE : phénanthrène

PMF : Positive Matrix Factorization

PYR : pyrène

RET : Rétène

US-EPA : United States-Environmental Protection Agency (agence de protection de l'environnement américaine)

1. CONTEXTE ET OBJECTIFS

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont émis lors des processus de combustion incomplète de la matière organique. Ils sont largement étudiés en raison de leurs propriétés toxiques reconnues et sont à ce titre réglementés et leur surveillance dans l'air ambiant et dans les dépôts atmosphériques est obligatoire en Europe et donc en France (European Official Journal, 2005). Une valeur cible de 1 ng m^{-3} en moyenne annuelle dans la fraction particulaire PM_{10} (particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à $10 \text{ }\mu\text{m}$) a été définie pour le benzo[a]pyrène (B[a]P : seul HAP réglementé et choisi comme représentatif du mélange des HAP).

Au-delà de la problématique des niveaux de concentrations atmosphériques des HAP et de la situation vis-à-vis des seuils d'évaluation minimal et maximal (définis comme 40 et 60 % de la valeur cible pour le B[a]P) impliquant la mise en œuvre ou non de la mesure continue pour la surveillance des HAP, la problématique majeure consiste en l'évaluation des sources des HAP (e.g. véhiculaire, combustion du bois, industrielle, ...) induisant les concentrations observées et l'exposition des populations. En effet, en cas de dépassements de la valeur cible, le rapportage des données de surveillance à l'Europe doit s'accompagner d'une estimation de la contribution des principales sources à l'origine des concentrations mesurées, permettant la mise en place de plans d'actions adaptés.

Historiquement, l'estimation des sources des HAP était basée sur l'utilisation de ratios de concentrations inter-HAP ou sur l'utilisation de profils chimiques HAP. Toutefois, de nombreuses études récentes ont mis en doute ce type d'approche étant donné la variabilité des sources, le partage entre la phase gazeuse et particulaire, et la réactivité de ces composés.

Il existe d'autres méthodes d'estimation des sources comme les modèles récepteurs l'analyse en composantes principales (ACP) et autres modèles multilinéaires, le modèle Chemical Mass Balance (CMB) et la positive matrix factorization (PMF). La PMF est un modèle statistique d'analyse de facteurs multivariés de plus en plus utilisé pour l'estimation des sources de particules dans l'air ambiant car il ne nécessite pas forcément de connaître avec précision tous les profils de sources des polluants (Favez et al., 2010; Polissar et al., 1998). En contrepartie, il nécessite un grand jeu de données afin d'être statistiquement représentatif du site d'étude et de la variabilité temporelle (saisonnière) des concentrations atmosphériques. Ce modèle a été récemment utilisé avec succès par différents auteurs afin d'évaluer l'importance relative des sources de HAP dans l'air ambiant en milieu urbain ou industriel (voir section II.2.c).

L'objectif de ces travaux est de mettre en œuvre, dans le cadre de la mission du LCSQA (Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air), la méthodologie d'estimation des sources des HAP par PMF en l'appliquant sur différents sites pour lesquels un jeu de données de mesure des HAP conséquent est disponible.

Dans un premier temps, une partie bibliographique est présentée afin de réaliser l'état de l'art des connaissances sur les méthodes d'estimation des sources des HAP incluant l'utilisation de la PMF.

Dans un second temps, l'analyse et le traitement statistique des données sera présenté. Les données utilisées pour cette étude sont issues de la surveillance réglementaire des HAP en France réalisée par les AASQA (Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air). La base de données compilée par le LCSQA-ENERIS comprend environ 80 sites instrumentés pour la surveillance des HAP dont certains depuis 1998 (Albinet et al., 2012).

Enfin, les résultats obtenus, en appliquant le modèle PMF afin d'estimer les sources d'émissions des HAP sur les sites retenus pour cette étude, sont présentés et discutés.

2. EMISSION DES HAP DANS L'ENVIRONNEMENT ET METHODES D'ESTIMATION DE LEURS SOURCES

Outre les niveaux de concentrations des HAP, une des problématiques majeure est de pouvoir déterminer leurs sources. En effet, la discrimination des sources majeures des HAP permettrait de mettre en place des politiques de régulation des émissions efficaces afin de réduire les niveaux de concentrations dans l'air ambiant et donc de réduire l'exposition des populations.

De nombreuses méthodes d'estimation des sources des HAP dans l'environnement au sens large (incluant les différents compartiments environnementaux tels que l'atmosphère, les sols, les sédiments et les eaux de surfaces) sont référencées dans la littérature scientifique. Il y a deux types de méthodes : qualitatives ou quantitatives. Elles permettent d'obtenir une estimation des contributions d'une ou plusieurs sources. Pour affiner les résultats, il est possible de combiner les méthodes sur un même site récepteur.

2.1 SOURCES ET FACTEURS D'EMISSION DES HAP

Les HAP sont formés dans des proportions importantes lors de la combustion incomplète de la matière organique. Ils se forment lors de combustion de dérivés du pétrole, du charbon, du gaz naturel, du bois et également des combustions de biomasse et d'ordures ménagères (Besombes et al., 2001; Ravindra et al., 2008a). De plus, de grandes quantités peuvent être injectées dans l'atmosphère lors de phénomènes naturels comme les éruptions volcaniques ou les feux de forêts.

Les HAP peuvent être regroupés en trois catégories selon leurs origines : pyrolytique, pétrogénique et diagénétique. La catégorie pyrolytique représente les HAP formés à partir de matière d'origine naturelle (feux, volcan) ou anthropique (activité domestique ou industrielle). La catégorie pétrogénique représente les HAP issus de produits pétroliers ou de leurs dérivés. La dernière catégorie constitue les HAP formés par transformation par les organismes vivants.

Les HAP sont majoritairement issus d'émissions anthropiques qui représentent 90 % des émissions totales en HAP (Ravindra et al., 2008a). En France cinq sources majoritaires d'émissions de HAP sont identifiées par le CITEPA, leur évolution au cours de 20 dernières années est présentée dans la Figure 1. La source de HAP prépondérante correspond aux émissions résidentielles qui représentent 52,4 % des émissions totales en 2011. Il s'agit principalement des émissions issues du chauffage dont la combustion du bois.

Le secteur des transports routiers représente 36,8 % des émissions. Les autres secteurs contribuent plus faiblement aux émissions avec l'industrie qui représente seulement 4,9 % des émissions et l'agriculture 3,4 %.

La répartition des émissions des HAP individuels par secteur en France en 2011 est présentée en Annexe 1. Il est intéressant de noter qu'il y a une forte baisse du secteur résidentiel notamment entre les années 90 et 2000 (la baisse est plus continue par la suite) et une augmentation régulière des émissions des HAP liées au transport routier.

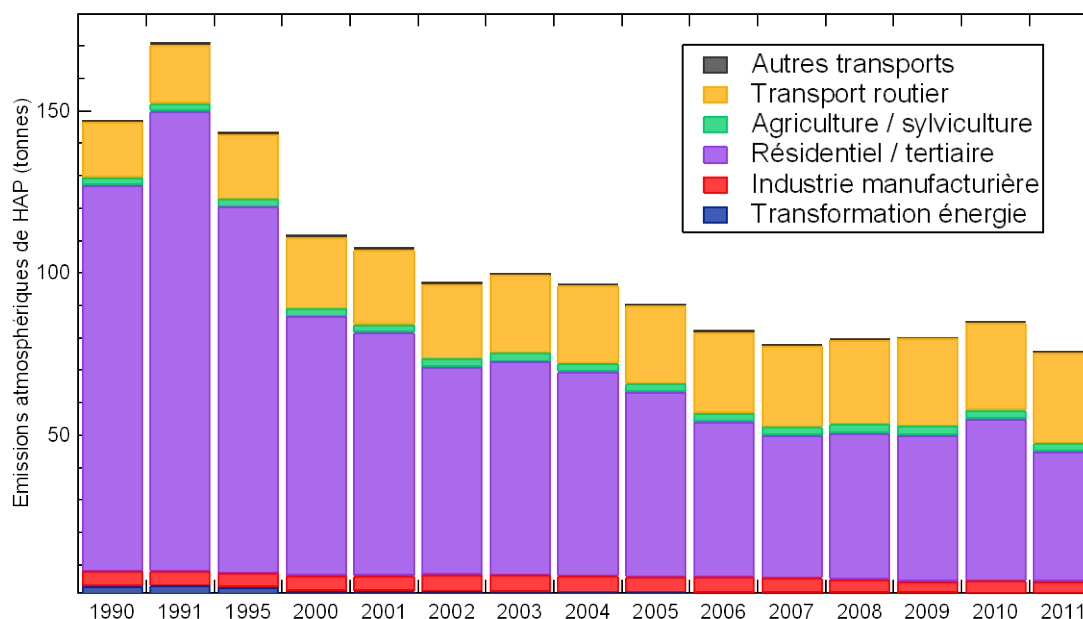


Figure 1 : Evolution des sources d'émissions des 8 HAP réglementés en France de 1990 à 2011.

NB : HAP couverts par l'arrêté du 2 février 1998 modifié et incluant les **4 HAP du protocole d'Aarhus (BaP, BbF, BkF, IP** + BghiP, FLT, DBahA, BaA, composés particulaires) (CITEPA, 2013).

2.2 PROFILS CHIMIQUES ET RATIOS CARACTERISTIQUES DE HAP

Les profils chimiques de familles de composés et les ratios caractéristiques font partie des méthodes qualitatives. Ces méthodes prennent en compte les concentrations chimiques des indicateurs ou traceurs de sources mesurés sur un site récepteur. Elles utilisent des calculs mathématiques simples basés sur des corrélations et/ou des ratios de composés spécifiques.

Les profils chimiques sont des indicateurs de sources. Ils représentent les concentrations relatives entre un composé et la somme des composés de la même famille chimique. Ils sont réalisés pour un site récepteur et sont ensuite comparés entre eux et avec ceux obtenus pour différentes sources d'émissions (profils chimiques obtenus par des mesures à l'émission).

L'utilisation des ratios caractéristiques de HAP est historiquement une méthode très utilisée pour l'identification de leurs sources d'émission. Les ratios permettent de distinguer les différentes sources d'émissions comme par exemple celles issues de la combustion du diesel et de l'essence (Ravindra et al., 2008a).

Le Tableau 1 présente des exemples de ratios caractéristiques issus de la littérature. Un élément essentiel est que pour être de qualité, la recherche des sources des HAP en utilisant les ratios doit être réalisée avec la détermination des ratios pour chaque source d'émission présente dans la zone étudiée.

Tableau 1 : Exemple de ratios caractéristiques de HAP utilisés pour la distinction de leurs sources (Tobiszewski and Namieśnik, 2012).

Ratio HAP	Gamme de valeurs	Source	Référence
$\Sigma\text{LMW}/\Sigma\text{HMW}$ ^a	<1 >1	Pyrolytique Pétrogénique	(Zhang et al., 2008)
$\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{HAP}$ ^b	~1	Combustion	(Ravindra et al., 2008a)
$\text{FLUO}/(\text{FLUO}+\text{PYR})$	<0,5 >0,5	Essence Diesel	(Ravindra et al., 2008b)
$\text{ANT}/(\text{ANT}+\text{PHE})$	<0,1 >0,1	Pétrogénique Pyrolytique	(Pies et al., 2008)
$\text{FLT}/(\text{FLT}+\text{PYR})$	<0,4 0,4 – 0,5 >0,5	Pétrogénique Fuel fossile Herbe, bois, charbon	(De La Torre-Roche et al., 2009)
$\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{CHR})$	0,2 – 0,35 >0,35	Charbon Véhiculaires	(Akyüz and Çabuk, 2010)
	<0,2 >0,35	Pétrogénique Combustion	(Yunker et al., 2002)
$\text{IP}/(\text{IP}+\text{BghiP})$	<0,2 0,2 – 0,5 >0,5	Pétrogénique Essence Herbe, bois, charbon	(Yunker et al., 2002)
	0,18	Véhiculaire	(Grimmer et al., 1983; Kavouras et al., 2001; Ravindra et al., 2006)
	0,37	Diesel	
	0,56	Charbon	
	0,62	Bois	
0,35 – 0,72	Diesel		
$\text{RET}/(\text{RET}+\text{CHR})$ ^c	~1	Feux de bois	(Yan et al., 2005)
$2\text{-MNAPH}/\text{PHE}$ ^d	<1 2 – 6	Combustion Fuels fossiles	(Opune et al., 2009)
$\Sigma\text{MPHE}/\text{PHE}$ ^e	<1 >1	Essence Diesel	(Callén et al., 2011)
BbF/BkF	2,5 – 2,9	Aluminium	
BaP/BghiP	<0,6 >0,6	Non-traffic Trafic	(Katsoyiannis et al., 2007)

^a ΣLMW : somme des HAP à deux et trois cycles ; ΣHMW : somme des HAP à quatre et cinq cycles

^b ΣCOMB : somme des principaux HAP non alkylés (FLUO, PYR, BaA, CHR, BkF, BbF, BaP, IP et BghiP) ; ΣHAP : concentration totale des HAP

^c RET : Rétène

^d 2-MNAPH : 2-méthyl-naphthalène

^e ΣMPHE : somme des méthyl-phénanthrènes

Le Tableau 1 illustre la difficulté inhérente d'utiliser ce type de ratios. En effet, pour des sources d'émissions de HAP différentes, les ratios peuvent être très semblables. Par exemple, Grimmer et al. (1983) (Grimmer et al., 1983) suggèrent qu'un ratio $\text{IP}/(\text{IP}+\text{BghiP})$ de 0,62 indique la combustion du bois alors que Kavouras et al. (2001) (Kavouras et al., 2001) utilisent une valeur de ce même ratio entre 0,35 et 0,70 pour indiquer les émissions diesel.

Plusieurs études récentes mettent en avant les limitations de ce type d'approche (Dvorská et al., 2011; Galarneau, 2008; Katsoyiannis et al., 2011; Tobiszewski and Namieśnik, 2012). Outre la variabilité des sources, et donc des ratios utilisés, plusieurs aspects sont à prendre en compte tels que l'évolution des ratios lors des transferts de phase (gazeuse/particulaire), la réactivité différente des HAP avec la lumière solaire et les oxydants de l'atmosphère (Dvorská et al., 2011; Galarneau, 2008; Robinson et al., 2006).

Ainsi, les ratios des HAP sont déjà difficiles à interpréter, car ils peuvent être très similaires pour des sources différentes mais de plus, ils ne semblent pas conservatifs au cours du transport dans l'atmosphère des HAP. Par exemple, les ratios $FLT/(FLT+PYR)$ et $IP/(IP+BghiP)$ semblent plus stables que les ratios $ANT/(ANT+PHE)$ et $BaA/(BaA+CHR)$, qui sont particulièrement sensibles à la photodégradation.

Le ratio $ANT/(ANT+PHE)$ est sensible aux changements environnementaux et de plus, ses valeurs pour l'identification de processus particuliers se situent dans une fourchette étroite, ce qui le rend difficile à utiliser (Tobiszewski and Namieśnik, 2012).

Enfin, une dernière limitation à l'utilisation des ratios de HAP est que leur interprétation dépend principalement du ratio considéré et du profil de la source choisi. En effet certains auteurs ont montré que l'on pouvait obtenir des résultats totalement contradictoires et ne correspondant à aucun changement dans le temps et dans l'espace en comparant l'utilisation de 5 ratios caractéristiques différents (Katsoyiannis et al., 2011). Par exemple, sur un site situé en proximité d'une autoroute et loin de toutes autres sources, l'utilisation de ratios suggère la présence des émissions « non-traffic » sur le site. Le ratio $ANT/(ANT+PHE)$ est fortement saisonnier sur certains sites, c'est le ratio le plus sensible aux phénomènes atmosphériques, de sorte que ces résultats illustrent la façon dont l'environnement va nuire à l'efficacité des ratios comme marqueurs de source(s).

En conclusion, la méthode des ratios caractéristiques est très limitée et les résultats qui peuvent en être obtenus sont largement sujets à caution et doivent être interprétés avec une grande prudence, car il est finalement très difficile et délicat de faire la distinction entre les sources de HAP par cette approche.

Robinson et al (2006) ont développé une méthode alternative des ratios de HAP (Robinson et al., 2006). Cette approche consiste en une représentation graphique de certains ratios HAP/EC (elemental carbon) comme par exemple $BghiP/EC$ en fonction de IP/EC (Figure 2). Sur les figures obtenues, les sources sont représentées par un point. Si les points représentant les données d'entrées sont proches de la courbe de liaison entre deux points sources ou du point représentatif d'une source, alors les émissions de ces traceurs sont dominées par cette source ou par un mélange des deux sources. Cette méthode présente également des limites car la mesure de EC à l'émission est assez difficile à faire et peu de données existent or, il est nécessaire de connaître les ratios HAP/EC à la source d'émission pour utiliser cette approche. De la même manière que les autres ratios, ceux-ci peuvent être similaires entre eux pour des sources différentes. Enfin, ils peuvent également évoluer entre la source et le site récepteur à cause de la réactivité des HAP.

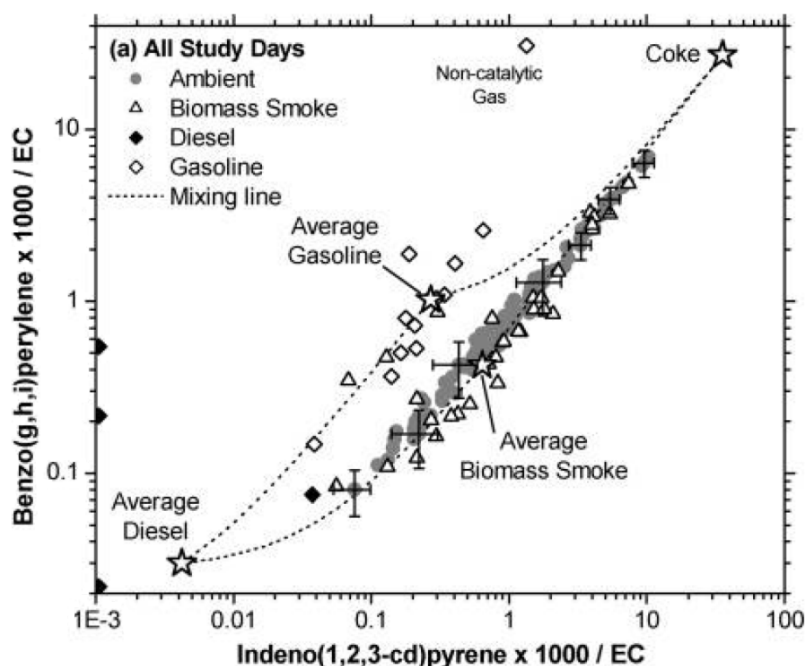


Figure 2 : Exemple d'application de la méthode d'étude des sources de HAP basé sur les ratios HAP/EC.

NB : Les étoiles indiquent les ratios moyens obtenus à l'émission (Robinson et al., 2006).

2.3 MODELES DE REGRESSION LINEAIRE ET ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES (ACP)

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) est également une méthode qualitative utilisée par de nombreux auteurs pour distinguer les sources de HAP. Cette méthode permet de réaliser une analyse exploratoire des données et est très utilisée dans différents domaines scientifiques. C'est une méthode statistique multivariée qui consiste à transformer des variables qui sont liées entre elles (corrélées) en de nouvelles variables qui sont dé-corrélées les unes des autres (elles sont orthogonales entre elles). Ces nouvelles variables sont appelées composantes principales et sont des combinaisons linéaires des variables de départ correspondant aux directions de plus grande variance.

Pour l'étude des sources d'émissions des HAP dans l'air, la matrice de données sur laquelle est réalisée l'ACP peut rassembler les différentes mesures atmosphériques réalisées. Ainsi, il est possible d'incorporer à la matrice les mesures de température, humidité, vent et composés gazeux. La réalisation d'une ACP ne nécessite pas une connaissance préalable des sources d'émission. Ainsi, seules les données mesurées sur le site récepteur sont nécessaires. Les composantes principales obtenues ne représentent pas nécessairement une source mais un mélange de sources d'émission. L'ACP est la méthode d'analyse statistique multivariée la plus ancienne et la plus utilisée pour les sciences atmosphériques (Larsen and Baker, 2003; Park et al., 2011; Ravindra et al., 2008a; Singh et al., 2008).

Il existe d'autres modèles linéaires tels que la régression multi-linéaire (multi linear regression MLR). L'objectif est de quantifier la relation entre la variable dépendante Y (e.g. concentrations en BaP dans l'air ambiant) et un nombre de variables indépendantes (prédicteurs X_n), en supposant des relations linéaires et une distribution normale des résidus (Belis et al., 2011). Le modèle de régression linéaire est représenté par la formule suivante :

$$Y = \sum_{i=1}^n m_i X_i + b$$

Avec Y la variable dépendante, m_i le coefficient de régression modélisé, X_i la concentration du traceur unique identifié par analyse factorielle, b la constante de régression et p le nombre de sources identifiées par analyse factorielle (Khairy and Lohmann, 2013).

2.4 POSITIVE MATRIX FACTORIZATION (PMF)

La Positive Matrix Factorization (PMF) est une méthode quantitative. Elle a été créée par Paatero en 1993 (Anttila et al., 1995). Cette méthode utilise l'analyse factorielle mais elle prend en compte les valeurs manquantes et celles en dessous des limites de détection. Ces valeurs sont pondérées grâce à une matrice contenant les incertitudes de mesures des données.

Comme pour l'ACP (et au contraire du CMB), il n'est pas nécessaire d'avoir connaissance des profils de sources à l'émission. En revanche, le modèle de la PMF demande un grand jeu de données et une grande série temporelle des variables pour pouvoir fonctionner.

La PMF a été initialement développée et est utilisée pour l'étude des sources des particules dans l'air ambiant basée sur des espèces chimiques en entrée de modèle telles que les métaux, les espèces inorganiques majeures (anions/cations : Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ ...) ou des traceurs organiques spécifiques (e.g. lévoglucosan : combustion du bois) (Anttila et al., 1995; Larsen et al., 2012; Xie et al., 2013).

Différents auteurs ont aussi appliqué le modèle PMF sur les HAP, afin de distinguer leurs sources. Ces études ne sont pas limitées au compartiment atmosphérique, mais concernent également les sols et les sédiments (Cao et al., 2011; Wang et al., 2009; Yang et al., 2013). Les études concernant l'application de la PMF aux HAP dans le compartiment atmosphérique sont très peu nombreuses (Belis et al., 2011; Dvorská et al., 2012; Harrison et al., 2012; Khairy and Lohmann, 2013; Larsen and Baker, 2003; Ma et al., 2010; Okuda et al., 2010; Park et al., 2011; Sofowote et al., 2010, 2011; Vestenius et al., 2011).

Une des premières est celle de Larsen and Baker (2003) qui ont comparé trois méthodes d'estimation des sources (ACP, régression multilinéaire (UNMIX) et PMF) à Baltimore (Etats-Unis) (Larsen and Baker, 2003). Les émissions véhiculaires, diesel et essence, contribuaient en moyenne à 16 – 26 % de la somme totale des HAP, le charbon à 28 – 36 %, les carburants (pétrole imbrulé) à 15 – 23 %, et la combustion du bois à 23 – 35 %. Sofowote et al. (2010) ont également appliqué la PMF sur des HAP sur 4 sites en zone urbaine-industrielle à Hamilton au Canada (Sofowote et al., 2010).

Trois sources ont pu être identifiées : essence, diesel et charbon. Harrison et al (2012) ont réalisé des PMF sur des HAP pour au total 18 sites de typologie urbaine et urbaine-industrielle situés au Royaume-Uni (Harrison et al., 2012). Quatre sources ont pu être identifiées dans cette étude : émissions diesel, combustion du bois, émissions industrielle et pétrole imbrulé. Belis et al. (2011) comparent différentes méthodes dont la CMB et la PMF qu'ils ont appliqué sur des HAP pour notamment évaluer la contribution de la combustion de biomasse aux concentrations en BaP sur 10 sites en Italie du Nord (Belis et al., 2011). Les auteurs n'ont cependant pas réussi à obtenir des facteurs interprétables en utilisant les HAP seuls dans l'approche PMF. Khairy and Lohmann (2013) ont comparé les résultats issus de 3 modèles (FA/MLR, PMF et UNIMIX) qu'ils ont appliqués sur une série de 44 HAP pour des sites urbains, trafic et industriels localisés à Alexandrie (Egypte) (17 sites au total) (Khairy and Lohmann, 2013).

Quatre sources ont pu être identifiées au final : les émissions véhiculaires distinguées en diesel et essence (36 – 49 % et 19 – 34 % en moyenne de contribution respective à la somme totale des HAP), gaz naturel (11 – 27 %) et en été seulement, évaporation/pétrole imbrulé (8 – 18 %). Ma et al. (2010) ont comparé les résultats obtenus par la PMF réalisée pour les saisons chaude et froide sur une zone urbaine en Chine (Ma et al., 2010). Différentes contributions ont été estimées selon la saison. En saison froide, les sources principales qui ont été identifiées sont les émissions dues au chauffage résidentiel au charbon (39 %), les émissions diesel (34 %) le charbon de façon générale (22 %). En saison chaude, les sources majoritaires sont les émissions du trafic (59 %), l'évaporation provenant du sol (carburants, bitume...) (18 %) et le charbon de façon générale (17 %) (donc non lié aux activités de chauffage).

Okuda et al. (2010) ont effectué des PMF sur des sites situés en Chine et ont pu distinguer les sources majeures de HAP en sources mobiles (émissions véhiculaires) et en sources fixes (combustion du charbon) (Okuda et al., 2010). Park et al. (2011) ont appliqué différentes méthodologies d'estimation des sources en zone industrielle (ratios de HAP, analyse de facteurs multivariés et PMF) (Park et al., 2011). Sofowote et al. (2011) ont utilisé la PMF sur les HAP pour évaluer l'importance de leur transport sur une longue jusqu'en zone sub-arctique (Sofowote et al., 2011). Ils ont pu identifier 3 sources différentes (combustion du de fuel fossile, combustion du bois et pétrole imbrulé/émissions pétrogéniques). Vestenius et al. (2011) ont appliqué la PMF sur des HAP combinés à d'autres polluants pour un site rural en Finlande Vestenius et al., 2011). et ils ont choisi une solution à 3 facteurs (transport à longue distance, combustion et sel marin) qu'ils ont obtenus avec 28 composés incluant les HAP mais aussi les anion/cations majeurs de l'aérosol, le black carbon (BC), les PM₁₀ et les composés gazeux tels que NO₂, SO₂, NO, O₃.

Les limitations de la PMF ont été mises en avant dans différentes études. Dvorská et al. (2012) ont appliqué la PMF sur les HAP pour un site de fond en République-Tchèque sur une série de données très importante allant de 1996 à 2006 (Dvorská et al., 2012). Ils n'ont cependant pas pu aboutir à une identification des sources car les facteurs obtenus présentaient une grande similarité entre eux (voir plus bas). Leurs résultats suggèrent que les HAP étudiés communément (16 HAP de l'US-EPA) ne sont pas suffisants car non spécifiques de sources. Les mêmes limitations ont aussi été mises en avant par Belis et al. (2011) pour différents site en Italie du Nord (Belis et al., 2011).

Ainsi, il apparaît qu'un plus grand nombre de composés doit être mesuré afin d'optimiser les résultats. L'utilisation d'un nombre plus important de HAP spécifiques (marqueurs) et de composés marqueurs qui ne soit pas des HAP est ainsi recommandé pour l'étude des sources de HAP en utilisant la PMF. Par exemple le coronène (COR) comme indicateur du trafic routier, le rétène (RET) indicateur de la combustion du bois (conifères) et des composés marqueurs non HAP tel que le lévoglucosan pour la combustion de biomasse, les hopanes/stéranes comme marqueurs des émissions véhiculaires et du charbon.

2.5 MODELE CHEMICAL MASS BALANCE (CMB)

La méthode Chemical Mass Balance (CMB) est une méthode quantitative. Elle utilise une approche statistique résolvant de manière itérative des équations de bilans de matière. La concentration des constituants d'un échantillon ambiant donné est décrite comme résultant d'une combinaison linéaire des compositions chimiques relatives des sources (Robinson et al., 2006). La concentration d'une espèce chimique i analysée sur le site récepteur k peut-être exprimée par la formule suivante :

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^m f_{ijk} a_{ij} s_{jk}$$

Avec s_{jk} la concentration observée sur le site k et originaire de la source j , a_{ij} la concentration relative du composé i dans les émissions de la source j , f_{ijk} le coefficient de fractionnement qui caractérise les modifications de a_{ij} au cours du transport de la source j vers le site k .

La connaissance à priori des profils chimiques de sources à l'émission est nécessaires pour appliquer la CMB mais le modèle peut être appliqué sur un jeu de données restreint. Ce modèle est essentiellement utilisé pour l'étude des sources des particules (Schauer and Cass, 2000; Schauer et al., 1996) mais l'application de ce modèle pour l'estimation des sources de HAP a été effectuée par différents auteurs et permet d'obtenir des résultats intéressants (Hanedar et al., 2011; Li and Kamens, 1993; Pistikopoulos et al., 1990).

2.6 MODELE UNMIX

Au-delà du CMB et de l'ACP, notons que récemment un nouveau type de modèle récepteur basé sur l'analyse factorielle a été développé (modèle UNMIX) (Hopke, 2003). Ce modèle permet de répondre aux lacunes de l'ACP et de la CMB (Larsen and Baker, 2003). Il impose une contrainte positive sur les concentrations et ne nécessite pas de connaître les sources à priori (profils et caractéristiques). L'application de ce modèle pour la distinction des sources de HAP dans l'air a été réalisée par différents auteurs et donne des résultats très encourageants et comparables à ceux obtenus avec la PMF (Khairy and Lohmann, 2013; Larsen and Baker, 2003; Yang et al., 2013).

3. PRINCIPE ET ASPECT THEORIQUE DE LA POSITIVE MATRIX FACTORIZATION

Le but de la PMF est de résoudre l'équation :

$$X = GF + E \quad \text{ou} \quad x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij}$$

$i=1\dots m, j=1\dots n$ et $k=1\dots p$

Avec X la matrice de données, G et F les matrices de facteurs à déterminer, E la matrice des résidus (partie inexpliquée par le modèle), m le nombre d'échantillons de la matrice de données X (lignes), n le nombre d'éléments de la matrice de données X (colonnes) et p le nombre de facteurs (sources).

La matrice X peut s'écrire de la façon suivante :

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & \dots & x_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ x_{m1} & & x_{mn} \end{bmatrix}$$

Une ligne de la matrice X représente les concentrations des n espèces chimiques pour un échantillon. Et une colonne de X contient les concentrations d'un élément dans les m échantillons.

Les matrices G et F peuvent s'écrire de la façon suivante :

$$G = \begin{bmatrix} g_{11} & \dots & g_{1p} \\ \vdots & & \vdots \\ g_{m1} & & g_{mp} \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad F = \begin{bmatrix} f_{11} & \dots & f_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ f_{p1} & & f_{pn} \end{bmatrix}$$

Une ligne de la matrice F représente le profil d'émission pour un facteur. Ainsi f_{kj} est la concentration de la $j^{\text{ième}}$ espèce dans les émissions du $k^{\text{ième}}$ facteur). Et la colonne correspondante de G indique la quantité de cette émission présente dans les échantillons. Donc g_{ik} est la contribution du $k^{\text{ième}}$ facteur dans le $i^{\text{ième}}$ échantillon).

Pour résoudre l'équation, le modèle PMF utilise une approche des moindres carrés. Il y intègre des contraintes de non-négativité. C'est-à-dire que les facteurs ne peuvent pas avoir des concentrations négatives ($f_{ki} \geq 0$) et qu'un échantillon ne peut pas avoir des contributions de facteurs négatives ($g_{ik} \geq 0$). La résolution du modèle PMF consiste à minimiser la fonction Q tout en prenant en compte les contraintes de non-négativité sur les matrices F et G :

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

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

Pour chaque donnée de la matrice X (x_{ij}), la matrice S contient les estimations des incertitudes de mesures (s_{ij}). Cette matrice S est utilisée par le modèle PMF pour obtenir l'incertitude de mesure sur les données afin de pondérer les données. Cela apporte des informations supplémentaires par rapport à l'ACP par exemple et permet ainsi un meilleur traitement des valeurs manquantes et en dessous de la limite de détection.

Pour faire converger le paramètre Q et ainsi obtenir la solution de l'équation, le modèle PMF réalise des itérations successives. Le problème n'a pas de solution unique. L'utilisation de l'approche des moindres carrés conduit à des solutions multiples qui dépendent du point de départ de l'initialisation. En effet, il est possible de trouver des minima locaux de Q qui ne correspondent pas au minimum absolu. Il est conseillé de réaliser l'analyse plusieurs fois avec des points de départ différents en faisant varier le paramètre « seed » dans le modèle (Hopke, 2000).

En sortie du modèle on obtient comme résultat la décomposition de la matrice de données initiales en deux nouvelles matrices contenant plusieurs facteurs qui correspondent a priori à des sources différentes. La première des deux matrices (G) contient les évolutions temporelles des différents facteurs et l'autre matrice (F) contient les profils HAP des facteurs obtenus. Il convient ensuite de comparer les facteurs obtenus avec des profils chimiques caractéristiques de sources d'émission connues.

Le modèle PMF utilisé dans cette étude est issu du logiciel EPA PMF v3.0. Ce logiciel, libre de droits, est accessible sur le site de l'EPA (<http://www.epa.gov/heasd/research/pmf.html>). Un guide sur l'utilisation du logiciel existe et permet une meilleure compréhension de ce dernier (Norris et al., 2008). Un descriptif pratique du logiciel se trouve en annexe (Annexe 2).

4. TRAITEMENT DES FICHIERS DE DONNEES

4.1 BASE DE DONNEES UTILISEE

La base de données utilisée dans cette étude correspond aux données issues de la surveillance réglementaire des HAP en France par les AASQA. Cette base de données a été constituée par le LCSQA-INERIS en collaboration avec les AASQA dans le cadre d'une étude précédente sur la cartographie et les tendances à long terme des concentrations des HAP sur le territoire français (Albinet et al., 2012). Les données de 26 AASQA sont disponibles sur des périodes allant de 1 à 12 ans selon les sites (depuis 1998 sur certains sites jusqu'en 2010). Le nombre de sites varie selon les années (84 en 2010) et comprend cinq typologies de sites différentes : rural, périurbain, urbain, influence industrielle et trafic (Figure 3).

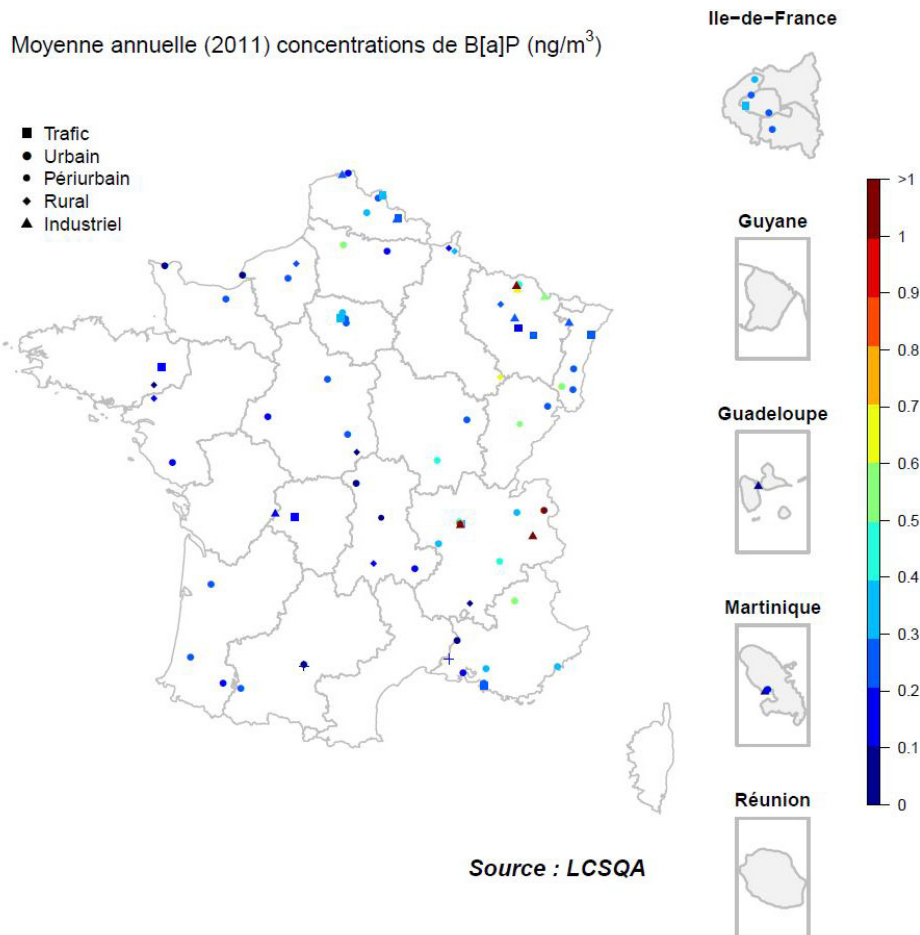


Figure 3 : Cartographie de la moyenne annuelle des concentrations de B[a]P en 2011 (ng m⁻³)

Source : LCSQA et Bilan de la qualité de l'air en France en 2011, <http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/rapport-qualite-air-2011.pdf>.

La plupart des données commencent en 2008 sauf pour six jeux de données dont quatre AASQA qui ont des données avant 2003 (Air Normand, AIRPARIF, Atmo Nord-Pas-de-Calais et Air Rhône-Alpes). Les sites de fond urbains sont les plus représentés (environ 51 % des sites), puis les sites trafic (16 %), les sites industriels (14 %), les sites ruraux (11 %) et les sites périurbains (8 %). Le nombre de HAP mesuré varie selon les sites de mesures et les années (Albinet et al., 2012).

Pour réaliser la PMF, il faut disposer de données avec un maximum d'échantillons et un maximum d'espèces (Tableau 2). Ainsi, cette étude, s'est portée sur trois AASQA qui présentent des mesures de HAP depuis plusieurs années. Les AASQA retenues sont AIRPARIF, Air Rhône-Alpes et Atmo Nord-Pas-de-Calais. Pour chacune de ces AASQA, seuls les sites présentant des mesures sur une période supérieure ou égale à cinq années ont été inclus dans ce travail.

Tableau 2 : Tableau présentant les principales caractéristiques des sites de mesures retenus.

AASQA	Sites	Typologie	Période	Nombre HAP	Nombre échantillons	Phase ^c
AIRPARIF	Périphérique Auteuil	Trafic	1998-2010	13 ^a	744	G+P
	Gennevilliers	Urbain	1998-2010	13 ^a	729	G+P
	Neuilly-sur-Seine	Urbain	1998-2010 (sans 2004)	13 ^a	706	G+P
	Paris Les Halles	Urbain	2002-2010	13 ^a	683	G+P
	Vitry-sur-Seine	Urbain	2002-2010	13 ^a	695	G+P
Air Rhône-Alpes	Grenoble Les Frênes	Urbain	2008-2011	19 ^b	350	G+P
	Lyon Etats-Unis	Trafic	2002-2006	19 ^b	177	G+P
	Saint-Etienne Sud	Urbain	2006-2010	19 ^b	293	G+P
Atmo Nord-Pas-de-Calais	Vénissieux Village	Industriel	2004-2010	19 ^b	699	G+P
	Lille Pasteur	Trafic	2002-2009	13 ^a	468	P
	Marcq-en-Barœul	Urbain	2002-2010	13 ^a	506	P

^a : PHE, ANT, FLT, PYR, CHR, BaA, BbF, BkF, BjF, BaP, DBahA, BghiP, IP.

^b : NAPH, 2-MNAPH, ACP, FLUO, PHE, ANT, FLT, PYR, 2-MFLT, CHR, BaA, BbF, BkF, BjF, BeP, BaP, DBahA, BghiP, IP.

^c G : phase gaz ; P : phase particulaire

4.2 EXTRACTION ET TRAITEMENT DES DONNEES

Afin d'automatiser le processus d'extraction et de pré-traitement des données le logiciel de statistiques R (<http://www.r-project.org>) a été utilisé pour cette partie du travail. Le modèle PMF a besoin de deux matrices de données en entrée pour pouvoir fonctionner : la matrice des concentrations atmosphériques et la matrice des incertitudes associées aux concentrations atmosphériques.

4.2.1 MATRICES DES CONCENTRATIONS ATMOSPHERIQUES

Dans un premier temps, un fichier de données par site avec les mesures pour toutes les années disponibles a été créé. Les HAP sont classés des plus légers au plus lourds. Cet ordre permet une meilleure interprétation des résultats par la suite en lien avec leur prédominance en phase gazeuse ou particulaire.

Les données des concentrations atmosphériques peuvent présenter des valeurs manquantes et des valeurs inférieures à la limite de quantification. D'après la littérature, dans les études utilisant le modèle PMF les valeurs inférieures à la limite de détection ou quantification sont le plus souvent remplacées par LD/2 (limite de détection/2) (Dvorská et al., 2012; Larsen and Baker, 2003) et les valeurs manquantes par la moyenne de la série considérée (Polissar et al., 1998).

Pour cette étude, la colonne correspondant au B_{JF} a été supprimée. En effet, dans la majorité des fichiers de données des concentrations atmosphériques, comportaient des nombreuses valeurs manquantes pour ce composé, car la distinction du B_{JF} n'est pas toujours faisable d'un point de vue analytique (isomères du BF non séparés en chromatographie) et la directive 2004/107/CE donne la possibilité de restituer la somme des BF à la place (BbF + BkF + BjF).

Ainsi, les matrices des concentrations atmosphériques utilisées pour la PMF contiennent donc 12 HAP pour les sites d’AIRPARIF et Atmo Nord-Pas-de-Calais (PHE, ANT, FLT, PYR, CHR, BaA, BbF, BkF, BaP, DBahA, BghiP, IP) et 18 HAP pour ceux d’Air Rhône-Alpes (NAPH, 2-MNAPH, ACP, FLUO, PHE, ANT, FLT, PYR, 2-MFLT, CHR, BaA, BbF, BkF, BeP, BaP, DBahA, BghiP, IP). De plus, dans notre étude, les échantillons contenant des valeurs manquantes pour certains HAP ont été supprimés du jeu de données. Les valeurs inférieures à la limite de détection elles ont été remplacées par LQ/2 (limite de quantification/2). Enfin, la variable contenant la somme des HAP (appelée SOMME HAP) a été ajoutée aux matrices afin de permettre de boucler le bilan de masse et d’évaluer la contribution de chaque source (facteur) à la somme des HAP.

4.2.2 MATRICES D’INCERTITUDES

Les incertitudes de mesures pour les HAP ne sont pas disponibles dans la base de données initiale. Elles ont donc été estimées. Pour réaliser une estimation de ces incertitudes, la méthode utilisée est décrite dans le guide du LCSQA sur l’estimation des incertitudes sur les mesurages de B[a]P réalisés sur sites dans la fraction PM₁₀ (Macé et al., 2010) et décrite dans le fascicule de documentation AFNOR FD X43-070-7 (AFNOR, 2011). Pour cette étude, ce sont les incertitudes élargies qui ont été retenues et appliquées.

Ces incertitudes résultent de la multiplication de l’incertitude-type composée par un coefficient d’élargissement k généralement égal à 2. Les incertitudes élargies absolue et relative se calculent de la façon suivante :

$$U(C) = k \times \sqrt{u^2(C)}$$

$$U_{rel}(C) = \frac{U(C)}{C} \times 100$$

Avec :

$U(C)$ l’incertitude élargie absolue de la concentration massique journalière (C) d’un composé dans l’échantillon dans les conditions de température et pression du site (en ng.m⁻³) ;

k le facteur d’élargissement ;

$u(C)$ l’incertitude-type composée de la concentration massique journalière d’un composé dans l’échantillon dans les conditions de température et pression du site (en ng.m⁻³) ;

$U_{rel}(C)$ l’incertitude élargie relative de la concentration massique journalière d’un composé dans l’échantillon dans les conditions de température et pression du site (en %).

Les incertitudes élargies relatives utilisées pour cette étude sont rassemblées dans le Tableau 3. L’incertitude sur la concentration d’un composé est liée au prélèvement et à l’analyse. Les valeurs des incertitudes relatives appliquées sont issues d’études antérieures réalisées par le LCSQA et l’INERIS (Albinet et al., 2013; Macé et al., 2010) et sont également issues des valeurs indiquées dans la Spécification Technique 16645 sur la mesure du BaA, BbF, BkF, DBahA, IP et BghiP (soumise au vote formel des états membres du 08/08 au 08/11/2013).

Elles ont été évaluées par la méthode GUM (guide to the expression of uncertainty in measurement) (Macé et al., 2010) qui comprend l'incertitude liée au prélèvement et celle liée à l'analyse. La partie analytique représente 90 % du budget total de l'incertitude de mesure.

Tableau 3 : Tableau des incertitudes élargies relatives utilisées pour l'étude.

HAP	U _{rel} (%)
NAPH	80
ACE	80
FLUO	89
PHE	54
ANT	60
FLT	65
PYR	49
CHR	53
BaA	43
BbF	49
BkF	46
BjF	80
BeP	50
BaP	40
DBahA	68
BghiP	67
IP	67

Les incertitudes des matrices d'incertitudes sont donc obtenues de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 - \quad s_{ij} &= \frac{U_{relj}}{100} \times x_{ij} + \frac{LD_j}{3} && \text{si } x_{ij} > LD_j ; \\
 - \quad s_{ij} &= \frac{LD_j}{2} + \frac{LD_j}{3} && \text{si } x_{ij} < LD_j .
 \end{aligned}$$

En complément, des tests, pour évaluer l'influence et l'importance de ces données en entrée de modèle, ont été réalisés en prenant ces mêmes incertitudes divisées par 4. Ces tests n'ont pas montré de différences significatives sur les résultats obtenus dans ces conditions par rapport à l'utilisation des incertitudes élargies présentées dans le Tableau 3.

4.3 METHODOLOGIE APPLIQUEE POUR L'ANALYSE ET LA DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS AVEC LA PMF

La PMF a été réalisée plusieurs fois avec les matrices des différents sites retenus en faisant varier différents paramètres à chaque fois ainsi que la taille des matrices.

Il est possible de faire varier le poids statistiques des composés. Il existe 3 catégories différentes : « strong », « weak » et « bad ». Si l'on choisit la catégorie « weak » pour une espèce, cela triple l'incertitude fourni, et la catégorie « bad » exclue l'espèce sélectionnée de l'analyse (Annexe 2).

A priori, tous les composés sont considérés avec un poids statistique STRONG. Cependant, afin de retenir la meilleure approche, différentes combinaisons statistiques ont ensuite été appliquées pour certaines espèces spécifiques. Au final, la combinaison statistique retenue était la suivante :

AIRPARIF et Atmo Nord-Pas-de-Calais : DBahA = BAD, ANT = WEAK

Air Rhône-Alpes : NAPH, 2-MNAPH, ACP, 2-MFLT, DBahA = BAD, ANT = WEAK

Le DBahA a été placé en BAD (= exclusion des données d'entrée du modèle) car ses concentrations atmosphériques sont très faibles et souvent proches des limites de quantification notamment en période estivale. Des PMF ont été réalisées en faisant varier la catégorie de l'ANT pour voir les éventuelles variations étant donné que sa concentration est faible.

Les espèces exclusivement gazeuses telle que, le NPAH, 2-MNPAH, ACP, 2-MFLT ont été mises en BAD car la qualité des données disponibles est très faible. En effet, de nombreuses concentrations liées à ces composés sont données comme < LQ et de plus la mesure de ces espèces est très délicate et doit être faites dans de bonnes conditions pour être de qualité. Ces critères n'étant pas atteints pour ces espèces, il a été décidé de les écarter des données d'entrée du modèle en leur donnant un poids statistique BAD. Etant donné ses faibles concentrations dans l'atmosphère, le poids statistique affecté de l'ANT a été modulé entre STRONG, WEAK et BAD pour évaluer l'influence de ce composé sur les résultats obtenus. De la même manière, le poids statistique affecté au BaA a été modulé afin d'évaluer son importance car des sorties de modèle atypiques ont été obtenus avec ce composé en tant qu'espèce majoritaire.

Pour l'ensemble des runs réalisés, le nombre de runs de base (« base run ») retenu était de 20, le paramètre Seed, qui définit le point de départ dans le fichier pour chaque run, avait la valeur « random » et le nombre de facteurs variait de 3 à 5. Le base run choisit pour réaliser le « bootstrap », qui permet de déterminer la stabilité et l'incertitude de cette solution, était celui sélectionné par le logiciel par défaut et qui correspondait à la plus faible valeur du paramètre Q. Le paramètre Seed avait toujours la valeur « random », le nombre de bootstrap était de 100 et, la valeur du minimum de corrélation était de 0,6. Il s'agit du coefficient de corrélation de Pearson minimum utilisé pour attribuer un facteur du « bootstrap run » à un facteur du « base run ». La taille des blocs pour le « bootstrap » variait pour chaque site en fonction de la taille initiale de la matrice. Les détails liés à l'ensemble de ces paramètres sont présentés dans l'Annexe 2.

En sortie du modèle, on obtient une matrice représentant les profils d'émission des HAP pour les différents facteurs (matrice F) et une matrice indiquant la quantité de ces émissions présente dans les échantillons, autrement dit les évolutions temporelles des concentrations en HAP pour les différents facteurs (matrice G). Le logiciel écrit ses matrices dans un fichier et les affiche sous forme de graphiques sur son interface utilisateur pour permettre de visualiser directement les résultats obtenus.

L'identification des sources se fait grâce aux composés majoritaires caractérisant les différents facteurs obtenus. Le Tableau 4 présente les différentes sources potentielles de HAP et leurs différents HAP indicateurs utilisés dans cette étude. Un tableau plus détaillé est disponible en Annexe 3 liant les HAP indicateurs aux sources de HAP.

Tableau 4 : Lien entre les sources d'émissions et les HAP indicateurs de ces sources.

Sources	HAP indicateurs
Diesel	BbF, BkF, BaA, BaP
Essence	BghiP, IP
Pétrole imbrulé	PHE, ANT, HAP légers
Véhiculaire	BaA, BbF, BkF, BaP, BghiP, IP
Résidentiel/Tertiaire	CHR (FLT, PYR, BbF, BkF), ANT, BaA
Industriel	FLT, PYR

5. RESULTATS ET DISCUSSION

5.1 PROFILS CHIMIQUES DES HAP POUR LES DIFFERENTS SITES ETUDIES

En première approche, les profils chimiques moyens des HAP ont été établis pour l'ensemble des sites retenus. Deux types de comparaison peuvent être ainsi réalisés :

- Prise en compte de la série complète de données pour chaque site en la comparant aux profils saisonniers (saison chaude : juin, juillet, août et septembre ; saison froide : novembre, décembre, janvier et février).
- Comparaison des profils selon la typologie des sites (urbains, trafic et industriel).

Afin de pouvoir les comparer entre eux, il est nécessaire de prendre en compte les mêmes HAP avec une mesure dans les mêmes phases (particulaire ou gazeuse + particulaire). Des problèmes de comparaison se présentent car les sites d'AIRPARIF et d'Air Rhône-Alpes prennent en compte les HAP dans les deux phases (gazeuse + particulaire), alors que les sites d'Atmo Nord-Pas-de-Calais prennent seulement en compte les HAP en phase particulaire.

Pour la comparaison des profils selon la typologie des sites, une première comparaison a été réalisée pour les sites prenant en compte 11 HAP mesurés dans les deux phases (gazeuse + particulaire : PHE, ANT, FLT, PYR, CHR, BaA, BbF, BkF, BaP, BghiP et IP). Ces profils sont relatifs aux sites instrumentés dans les AASQA d'AIRPARIF et d'Air Rhône-Alpes.

Pour prendre en compte les sites d'Atmo Nord-Pas-de-Calais ne mesurant les HAP que sous la phase particulaire, une deuxième comparaison a été réalisée. En effet, il est possible de comparer les profils de l'ensemble des sites de mesures en se basant sur les composés qui sont exclusivement associés à la phase particulaire. Les HAP lourds, du BaA au IP, sont principalement présents en phase particulaire. Pour cette deuxième comparaison, 6 HAP ont été sélectionnés (BaA, BbF, BkF, BaP, BghiP et IP) pour la réalisation des profils chimiques pour les sites d'AIRPARIF, d'Air Rhône-Alpes et d'Atmo Nord-Pas-de-Calais.

5.1.1 COMPARAISON DES PROFILS CHIMIQUES HAP SELON LA SAISON

La Figure 4 présente quelques exemples de profils chimiques obtenus pour les différentes typologies de sites. Quel que soit le type de site considéré, les trois mêmes composés majoritaires sont le PHE, le FLT et le PYR. Aucune différence significative n'est observée entre les profils obtenus pour les sites de type urbain et trafic.

Seul le site de typologie industrielle présente un profil un peu différent avec des contributions plus importantes pour le FLT et une contribution moindre pour le PHE et BghiP. A l'inverse, il n'y a pas de différence significative entre les profils saisonniers et avec le profil annuel moyen. Pour les sites urbains et trafic, les contributions des HAP les plus lourds semblent plus importantes en saison froide qu'en saison chaude.

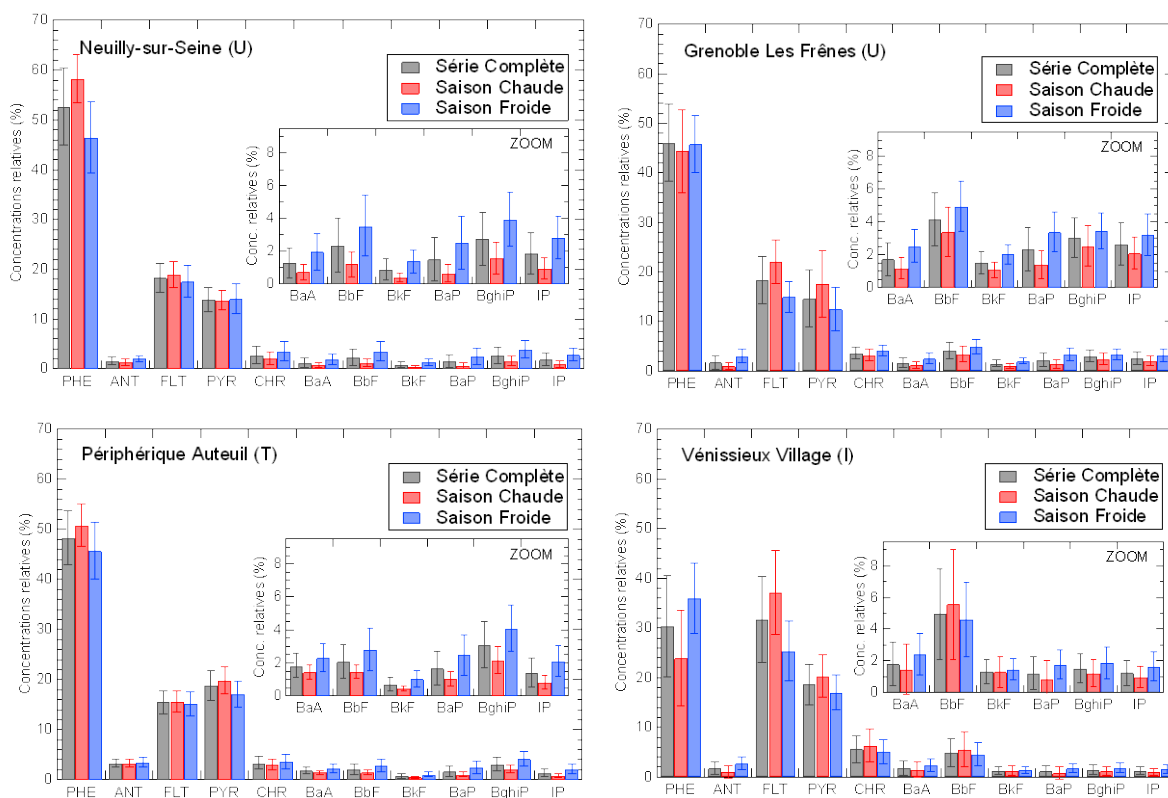


Figure 4 : Comparaison des profils chimiques moyens et saisonniers obtenus pour les sites de Neuilly-sur-Seine (U), de Grenoble Les Frères (U), du Périphérique Auteuil (T) et de Vénissieux Village (I).

NB : Zoom sur les HAP les plus lourds (de BaA à IP). Prise en compte de l'ensemble de la série de données et découpage pour la saison chaude et saison froide. Les histogrammes représentent les moyennes et les barres d'erreurs les écarts-types associés sur la série de mesures associée. U = urbain ; T = trafic ; I = industriel.

5.1.2 COMPARAISON DES PROFILS CHIMIQUES HAP SELON LA TYPOLOGIE DES SITES (PHASES GAZEUSE + PARTICULAIRE)

Comparaison des sites urbains entre eux

La Figure 5A présente pour les sites de type urbain la comparaison des profils chimiques des sites retenus pour l'étude pour les AASQA AIRPARIF et Air Rhône-Alpes.

Aucune différence significative entre les profils des différents sites urbains n'est observée.

Comparaison des sites trafics entre eux

La Figure 5B présente pour les sites de type trafic la comparaison des profils chimiques des sites retenus pour l'étude pour les AASQA AIRPARIF et Air Rhône-Alpes.

Les mêmes remarques que pour les sites urbains peuvent être faites, avec aucune différence significative entre les profils des différents sites trafics. Seules les différences de contributions en PHE, FLT et BbF semblent plus marquées entre ces deux sites mais elles restent dans l'intervalle de l'écart type associé rendant compte de la variabilité de la série de mesures.

Comparaison des sites industriels entre eux

Seul le site industriel de « Vénissieux-Village » (Air Rhône-Alpes) présentant une série de données suffisamment longue a été retenu pour cette étude. Néanmoins, le profil chimique de ce site a été comparé à deux autres sites de typologie industrielle de la même AASQA à savoir le site « Cheddes » et de « La Léchère Aval » situés respectivement dans la vallée de l'Arve et la vallée de la Tarentaise en Haute-Savoie et Savoie (Figure 5C).

A l'instar des sites urbain et trafic, aucune différence significative entre les profils des différents sites industriels n'est observée.

Comparaison des différentes typologies de site

La comparaison des profils selon la typologie des sites, pour les phases gazeuse et particulaire, montre que les sites urbains et trafics ont des profils très similaires (Figure 5 A et B). Les deux typologies présentent une majorité de PHE (>34 %), puis du FLT et du PYR. Seuls les sites industriels présentent un profil différent des 2 autres typologies avec une part plus importante de FLT et dans une moindre mesure de BbF. Ces différences restent toutefois faibles compte tenu de la variabilité intrinsèque des profils obtenus pour chaque site et série de données.

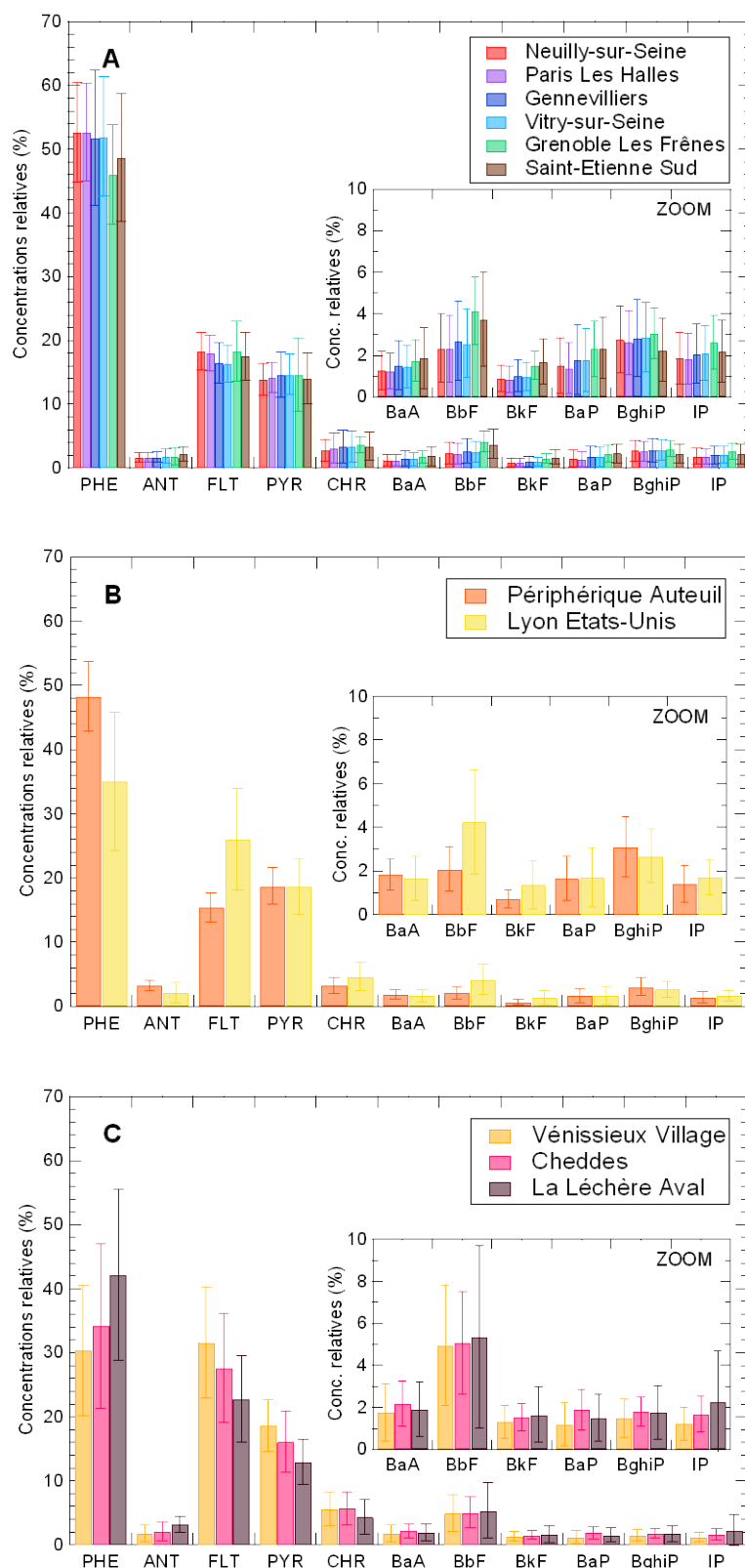


Figure 5 A, B et C : Profils chimiques par typologie obtenus pour les sites urbains (A), trafics (B) et industriels (C).

NB : Zoom sur les HAP les plus lourds (de BaA à IP). Prise en compte de l'ensemble de la série de données. Les histogrammes représentent les moyennes et les barres d'erreurs les écarts-types associés sur la série de mesures associée.

5.1.3 COMPARAISON DES PROFILS CHIMIQUES HAP PAR TYPOLOGIE (PHASE PARTICULAIRE)

Comparaison des sites urbains entre eux

La Figure 6A présente pour les sites de type urbain la comparaison des profils chimiques des sites retenus pour l'étude pour les 3 AASQA.

Aucune différence significative entre les profils des différents sites urbains n'est observée. Seuls les sites « Grenoble Les Frênes », « Saint-Etienne Sud » et « Marcq-en-Barœul » présentent des contributions légèrement plus importantes pour le BbF et le BkF, et une contribution légèrement plus faible pour le BghiP par rapport aux autres sites urbains.

Comparaison des sites trafics entre eux

Pour les sites trafics, en plus des 3 sites trafics des 3 AASQA, des données issues d'un autre site ont été ajoutées. Il s'agit de données issues d'une campagne de mesures réalisée dans un tunnel du périphérique parisien au mois de juillet 2013. Ce site est appelé « Tunnel Périphérique ». Les profils chimiques obtenus sont présentés sur la Figure 6B.

Les différences entre les profils des différents sites trafics sont assez faibles. Le site « Périphérique Auteuil » présente une contribution plus faible pour le BbF et une contribution plus importante pour le BghiP par rapport aux autres sites trafics. Le site « Tunnel Périphérique » présente la plus forte contribution en BaA et la plus faible contribution en IP par rapport aux autres sites trafics.

Comparaison des sites industriels entre eux

La Figure 6C présente le profil chimique du site industriel retenu ainsi que ceux des 2 autres sites d'Air Rhône-Alpes, « Cheddes » et « La Léchère Aval ».

Les profils chimiques des 3 sites industriels sont très similaires et marqués par une forte contribution en BbF (environ 40 %).

Comparaison des différentes typologies de site

Les profils HAP particuliers sont finalement très similaires pour les sites urbains et trafics. Les deux typologies présentent une majorité de BbF (> 18 %), puis de BghiP. Seul le profil obtenu sous le tunnel du périphérique à Paris est différent avec une contribution de BaA plus importante et de BkF moins importante. Les sites industriels présentent des profils différents des deux autres typologies avec une part beaucoup plus importante de BbF (environ 40 %) ainsi qu'une plus faible contribution du BghiP. Ces différences restent toutefois faibles compte tenu de la variabilité des profils obtenus pour chaque site et série de données.

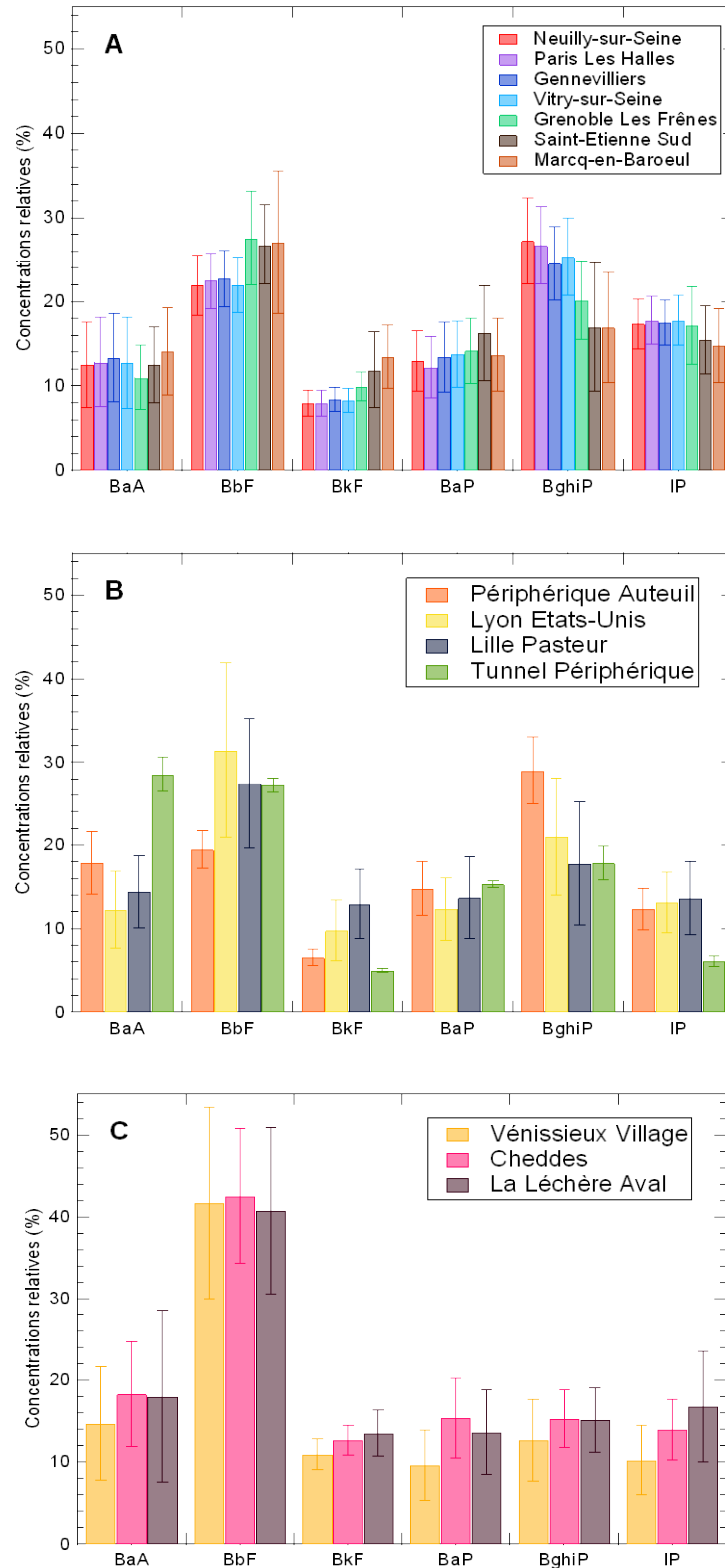


Figure 6 : A, B, et C : Profils chimiques par typologie pour la phase particulaire obtenus pour les sites urbains (A), trafics (B) et industriels (C).

NB : 6 HAP pris en compte : BaA, BbF, BkF, BaP, BghiP et IP. Les histogrammes représentent les moyennes et les barres d'erreurs les écarts-types associés sur la série de mesures associée.

5.1.4 RESUME

La comparaison des profils chimiques HAP prenant en compte les deux phases, gazeuse + particulaire, ou seulement particulaire, montre que finalement les différences entre les typologies de sites et selon la saison sont faibles. Seuls les profils des sites industriels se différencient des autres typologies avec des contributions plus importantes en FLT et BbF. De plus il est intéressant de noter que les profils chimiques entre les différentes villes sont très similaires alors qu'a priori, les sources et influentes et/ou leur part respectives sont différentes. Ainsi, cette pré-étude comparative des profils chimiques HAP montre qu'une étude de sources des HAP basée sur ce type d'approche ou sur une approche de type ratios de HAP caractéristiques est extrêmement complexe et qu'il serait très difficile de conclure quant à l'influence respective des différentes sources de HAP sur un site d'étude donné.

5.2 IDENTIFICATION DES SOURCES AVEC LE MODELE DE LA PMF

5.2.1 SOLUTIONS RETENUES ET LIMITES D'APPLICATION

L'approche par PMF a donc été appliquée aux HAP afin de pouvoir étudier leurs sources sur les sites de mesures disposant d'un nombre conséquent de données (Tableau 2). Les résultats des PMF présentées ici sont ceux issus de la combinaison statistique retenue (voir section 4.3) qui permet d'inclure le maximum de HAP dans les matrices et de bien interpréter les données d'entrée par le modèle. Les résultats obtenus pour 3, 4 et 5 facteurs pour les différents sites retenus ont été analysés.

Il est avant tout important de noter que les différentes PMF réalisées pour les données issues du site industriel de Vénissieux-Village n'ont pas réussi à converger. Le modèle ne trouve pas de minimum. L'évolution temporelle des concentrations en HAP mesurées sur ce site est dans un sens très contrastée, avec une variabilité rapide et large des concentrations, et d'un autre côté, assez constante en termes de variations saisonnières. En effet, c'est le seul site qui ne présente pas de variabilité saisonnière marquée avec des concentrations faibles en été et beaucoup plus importante en hiver. Ainsi, le signal obtenu en sortie de PMF ne présente pas de stabilité. Le site de Vénissieux Village doit être essentiellement influencé majoritairement par une source unique étant donnée sa situation géographique proche d'une usine. Le logiciel EPA PMF v.3.0 ne permet pas à l'utilisateur de demander un nombre de facteurs inférieur à 3 (nombre de sources influentes) à moins de modifier le code source. Ainsi, il n'est pas possible en l'état d'appliquer ce modèle PMF sur un site fortement influencé par 1 ou 2 sources prépondérantes.

De même pour les sites d'Atmo Nord-Pas-de-Calais, les sorties PMF obtenues se sont avérées très difficiles à interpréter à l'instar de leurs profils chimiques. Cette difficulté est en lien avec le fait que pour ces sites seules les données des HAP associés à la phase particulaire sont disponibles. Les résultats obtenus pour cette AASQA ne seront pas présentés mais ils montrent d'ores et déjà la nécessité de disposer de données des concentrations des HAP dans les deux phases, particulaire et gazeuse, afin de pouvoir les exploiter pour l'étude de leurs sources en utilisant l'approche PMF basée sur l'utilisation unique des données HAP.

Les différents tests réalisés avec un nombre de facteurs variables ont permis de montrer que pour les sites urbains la solution optimale correspond à 5 facteurs donc à 5 sources différentes. Pour les sites trafics la solution optimale est celle à 4 facteurs correspondant à 4 sources différentes.

Sur l'ensemble des sites, 6 sources ont été identifiées au total (Tableau 4). La source « Pétrole Imbrulé » qui représente le carburant imbrulé émis à l'échappement mais également l'évaporation provenant du sol (carburants, bitume...). Cette source se caractérise par le PHE, l'ANT et les HAP légers de façon générale. Il est intéressant de noter que ces HAP, et donc cette source, ne sont pas pris en compte dans l'inventaire du CITEPA qui se limite aux HAP du protocole d'Aarhus (BaP, BbF, BkF, IP, BghiP, FLT, DBahA, BaA, composés particuliers). La source véhiculaire est quant à elle répartie sous deux sources distinctes. La source « Véhiculaire » (au sens global) comprend les HAP lourds liés à la remise en suspension (particules, débris de pneus...) et une contribution de la combustion des moteurs. La source « Diesel + Essence » qui englobe les HAP liés aux émissions directes due à la combustion du diesel (BbF et BkF) et la combustion de l'essence (BghiP et IP). La source résidentielle/tertiaire est également répartie sur deux sources distinctes. La source « Résidentiel 1 » qui se caractérise par une majorité de CHR. La source « Résidentiel 2 » qui comprend en majorité de l'ANT et du BaA. Enfin, une dernière source a été identifiée sur 2 sites, il s'agit de la source « Industriel ». Elle présente une majorité de FLT et PYR. Parmi les résultats présentés, trois facteurs n'ont pas pu être identifiés. Il s'agit d'un facteur du site urbain « Saint-Etienne Sud » majoritaire en FLUO et BghiP représentant la source « Inconnu 1 » et de deux facteurs du site trafic « Périphérique Auteuil », l'un majoritaire en BaP et BaA représentant la source « Inconnu 2 » et l'autre majoritaire en CHR et BaA représentant la source « Inconnu 3 ».

Les résultats obtenus en lien avec les différentes sources identifiées sont détaillés ci-après.

5.2.2 SECTEUR VEHICULAIRE

Les HAP provenant du transport routier proviennent de différentes sources. Une des sources principales d'émissions de HAP véhiculaire est la combustion de carburants. Les émissions liées à l'usure de la surface de la route et à l'usure des pneus et des freins sont elles aussi non négligeables. De plus, en se déposant sur les routes, les émissions directes se mélangent aux particules provenant initialement d'autres sources anthropiques ou des poussières d'origines naturelles. L'action du vent et les mouvements d'air générés par le passage de véhicules peuvent aussi remettre en suspension les particules et donc les HAP. La diversité des matériaux utilisés pour les différents composants automobiles et les revêtements des routes selon les pays peut conduire à des profils de sources très différents. Trois sources différentes liées au trafic ont été déterminées.

La source « Pétrole Imbrulé »

Ce facteur, représentant de 29 à 62 % de la somme des HAP, a été identifié pour tous les sites urbains de façon majoritaire. La contribution la plus faible de cette source est observée pour le site de Grenoble – Les Frênes. Cette source est également présente majoritairement pour le site trafic « Périphérique Auteuil ». Elle est majoritaire en PHE, ANT et HAP légers (Figure 7).

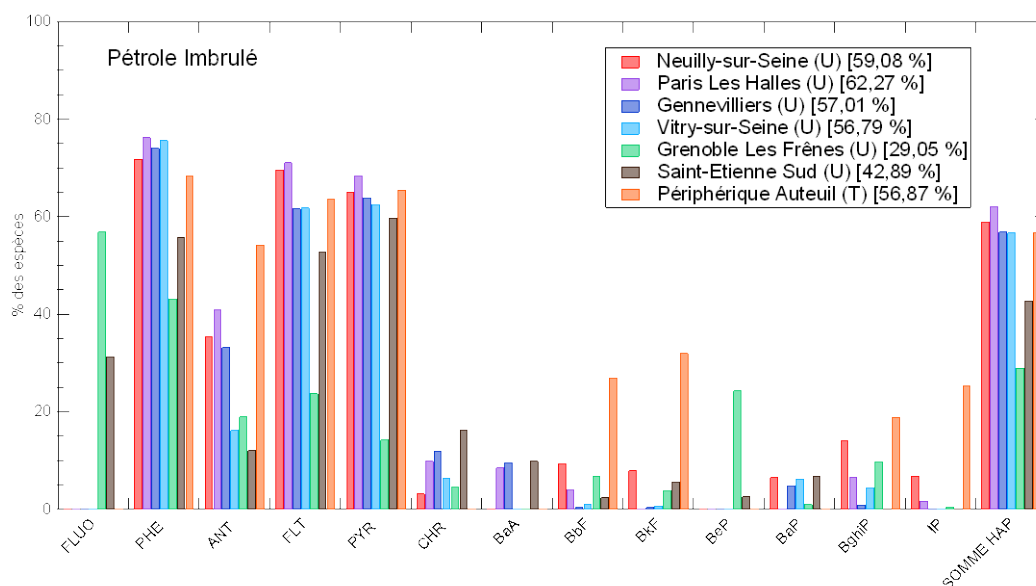


Figure 7 : Profils des facteurs obtenus par PMF pour les différents sites associés à la source « Pétrole Imbrulé ». U = urbain ; T = trafic.

Les variations saisonnières et annuelles de cette source sont similaires sur les différents sites et sont assez constantes sur les saisons et les années (Figure 8). Seul le site trafic « Périphérique Auteuil » présente une légère augmentation pendant la saison chaude.

Le profil obtenu ici est similaire à celui obtenu par Harrison et al. (2012) et affectée à la source « pétrole imbrulé » (Harrison et al., 2012). Néanmoins, les auteurs ont observées des variations des contributions saisonnières plus marquées avec une plus forte contribution pendant la saison chaude de cette source en lien avec l'évaporation plus importante en cette saison (évaporation du sol et à l'échappement).

Pour le site « Périphérique Auteuil », le profil obtenu présente aussi une forte contribution de BbF et BkF ainsi que de BghiP et IP qui sont des HAP indicateurs de la combustion du diesel et de l'essence. Ainsi pour le site Périphérique Auteuil, la source Pétrole imbrulé n'est pas séparée de la source « Véhiculaire » à la différence des autres sites. Enfin notons également que pour le site trafic de « Lyon Etats-Unis » ce facteur, correspondant à la source pétrole imbrulé, est très peu marqué. Il est toutefois présent mais en mélange avec la source « Diesel + Essence » (voir ci-après).

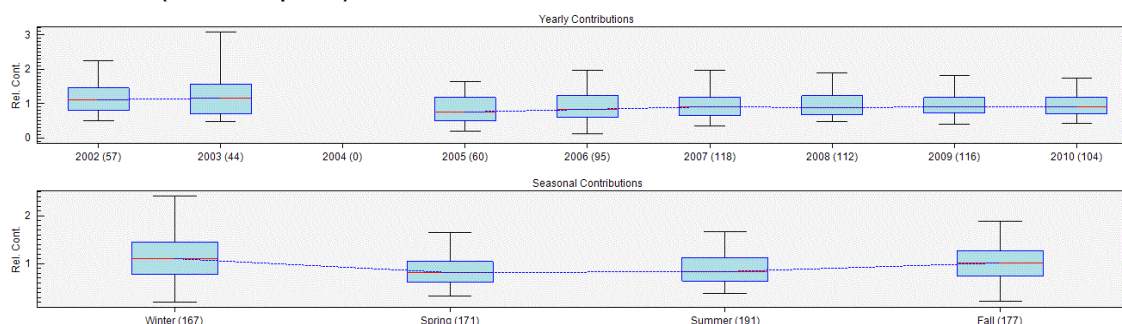


Figure 8 : Exemple de variations annuelles et saisonnières de la contribution relative à la somme des HAP du facteur associé à la source « Pétrole Imbrulé », pour le site de Neuilly-sur-Seine.

La source « Véhiculaire »

La source « Véhiculaire », au sens global (émissions du à la combustion de carburants mais également remise en suspension des particules, débris de pneus...), est présente pour tous les sites dans des proportions différentes. Elle englobe les HAP lourds du BaA à l'IP (Figure 9). Cette source n'a pas une contribution très importante (de 4 à 12 % suivants les sites) mis à part pour le site trafic de « Lyon Etats-Unis » (= 20 %).

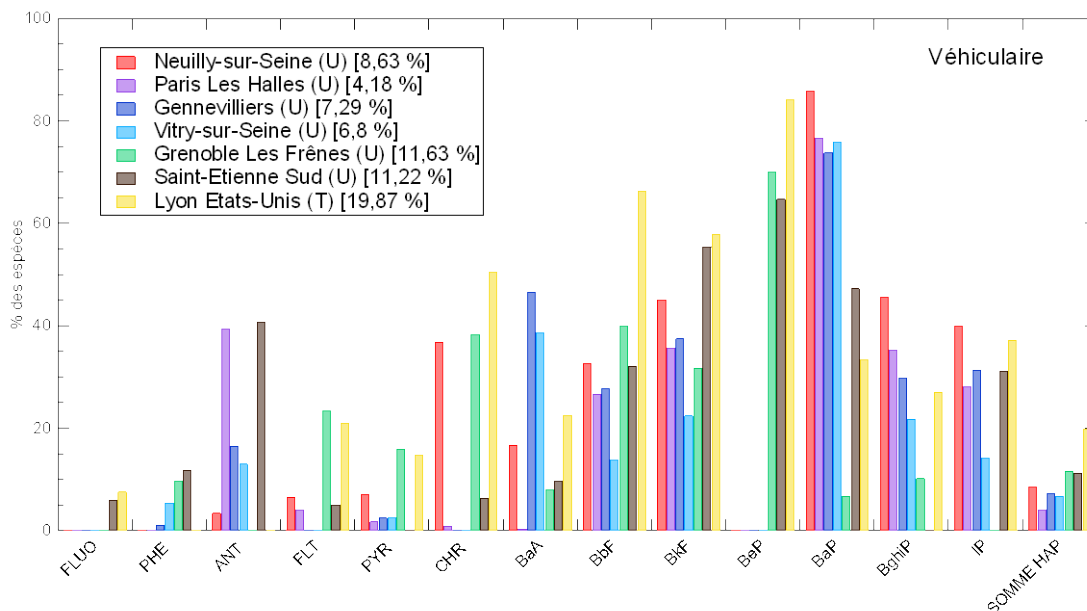


Figure 9 : Profils des facteurs obtenus par PMF pour les différents sites associés à la source « Véhiculaire ». U = urbain ; T = trafic.

Cette source composée majoritairement de HAP lourds a été identifiée par différents auteurs dans la littérature. Par exemple, Larsen et al. (2003) (Larsen and Baker, 2003) et Park et al. (2011) (Park et al., 2011) ont identifié une source véhiculaire présentant les mêmes HAP indicateurs.

Les contributions annuelles observées sont relativement constantes au cours des années pour l'ensemble des sites. Les contributions saisonnières sont plus faibles au printemps et en été qu'en hiver et en automne (Figure 10).

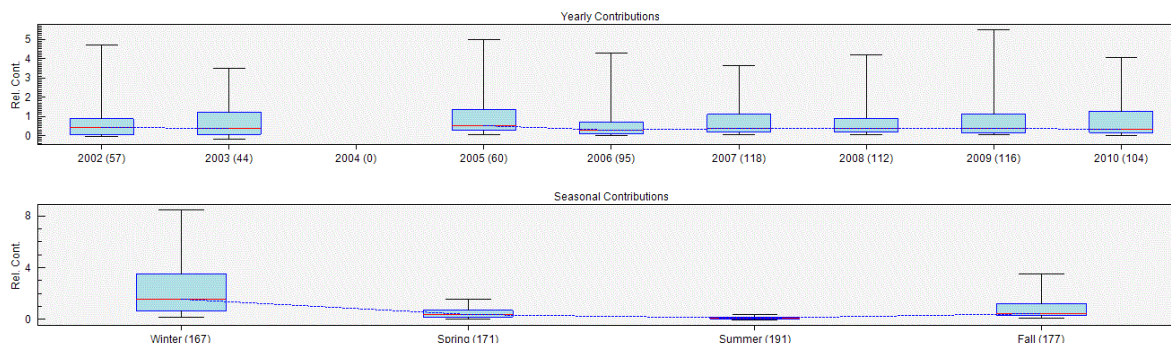


Figure 10 : Exemple de variations annuelles et saisonnières de la contribution relative à la somme des HAP du facteur associé à la source « Véhiculaire », pour le site de Neuilly-sur-Seine.

La source « Diesel + Essence »

La source « Diesel + Essence » est bien identifiée sur les différents profils obtenus. Deux groupes de HAP majoritaires se distinguent sur ces profils : un groupe avec du BbF et du BkF indicateurs de la source diesel et un groupe avec du BghiP et du IP indicateurs de la source essence (Figure 11). Pour cette source, les contributions relatives annuelles sont assez constantes. Des variations saisonnières sont observées avec des plus faibles contributions au printemps et en été (Figure 12).

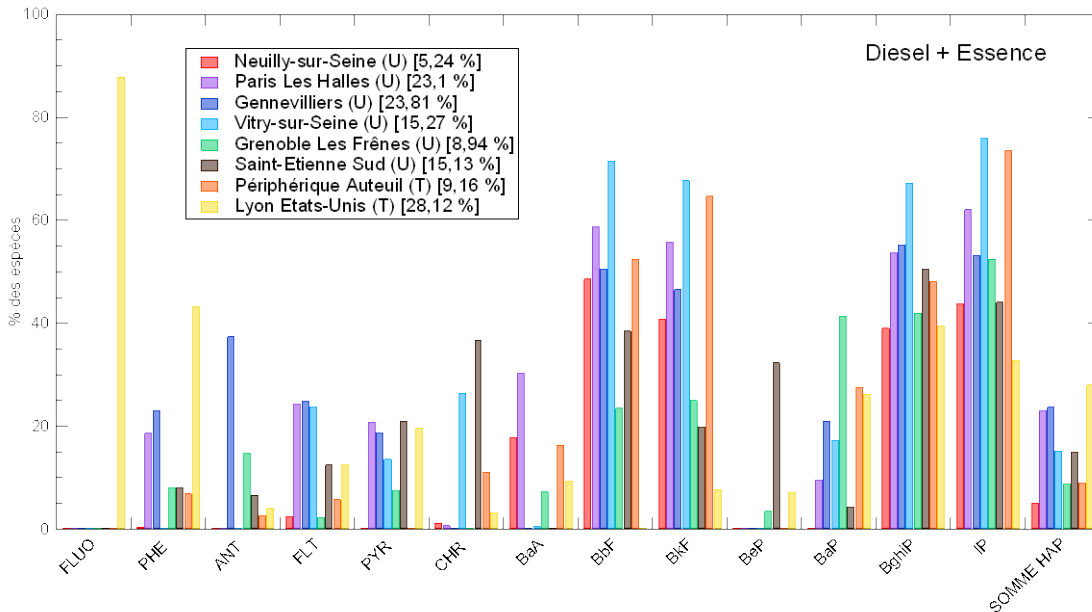


Figure 11 : Profils des facteurs obtenus par PMF pour les différents sites associés à la source « Diesel + Essence ». U = urbain ; T = trafic.

Khairy and Lohmann (2013) ont également identifié cette source mais ont réussi à obtenir deux facteurs distincts, correspondant aux sources diesel et essence, en utilisant un nombre de HAP mesurés beaucoup plus importants (n HAP = 44) (Khairy and Lohmann, 2013).

Comme indiqué précédemment, pour le site trafic de « Lyon Etats-Unis » le facteur obtenu présente également une forte contribution de FLUO (> 80 %) et de PHE (> 40 %). Ainsi, pour ce site, les deux sources « Diesel + Essence » et « Pétrole imbrulé » ne peuvent être séparées à la différence des sites urbains.

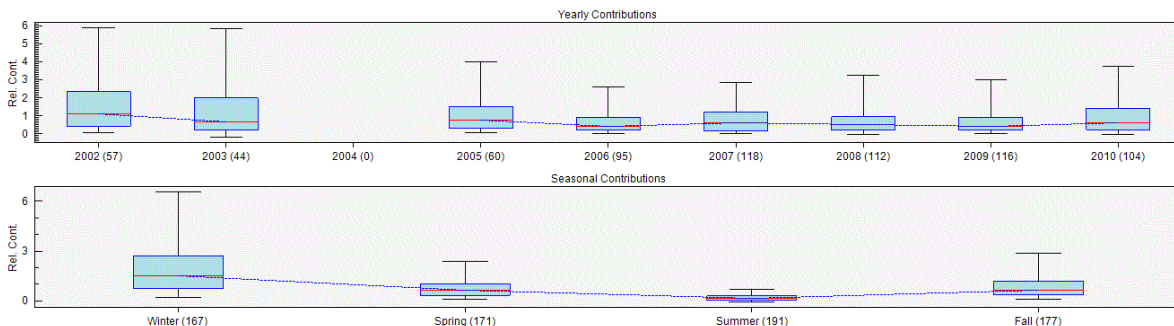


Figure 12 : Exemple de variations annuelles et saisonnières de la contribution relative à la somme des HAP du facteur associé à la source « Diesel + Essence », pour le site de Neuilly-sur-Seine.

5.2.3 SECTEUR RESIDENTIEL

Les HAP issus du secteur résidentiel/tertiaire peuvent provenir de différents types d'émission. Les émissions liées au chauffage sont prépondérantes (chauffage au gaz, au fioul, au bois). Selon le type d'appareil utilisé (poêle, foyer ouvert/fermé...) et la localisation géographique, le chauffage au bois est plutôt utilisé en appoint ou en base. A ces émissions liées au chauffage peuvent s'ajouter les émissions liées aux activités culinaires. Dans cette étude 2 sources liées au secteur résidentiel ont été déterminées sans pouvoir les attribuer à une source de façon plus précise.

La source « Résidentiel 1 »

La source « Résidentiel 1 » est identifiée par un facteur présentant une contribution majoritaire du CHR. Cette source a une faible contribution sur l'ensemble des sites étudiés (< 5 %) excepté sur celui de Neuilly-sur-Seine (19 %) et sur celui de Saint-Etienne Sud (11 %) (Figure 13). Pour ce dernier, le secteur résidentiel n'est pas sous-divisé en deux sources et c'est donc un mélange des sources « Résidentiel 1 et 2 » qui sont observées avec une contribution totale de 11 % à la somme des HAP. Il est important de noter que le site urbain de « Grenoble Les Frênes » ne présente pas de facteur pouvant être lié à cette source, alors qu'il se situe en milieu urbain fortement influencé par le secteur résidentiel. Enfin, notons que cette source n'a été identifiée sur aucun des sites de type trafic.

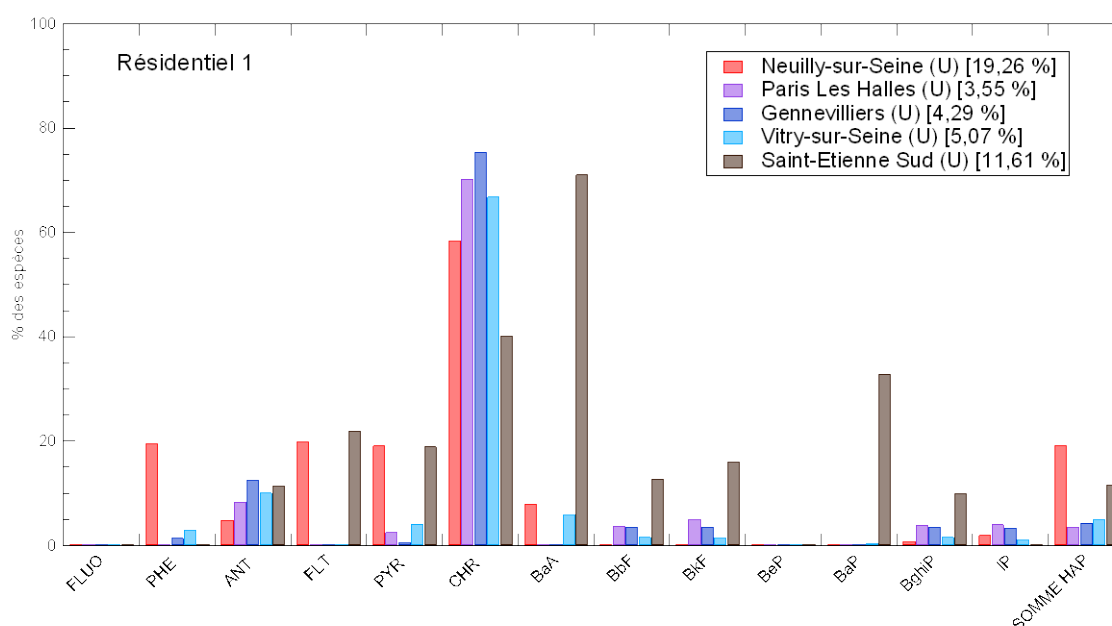


Figure 13 : Profils des facteurs obtenus par PMF pour les différents sites associés à la source « Résidentiel 1 ». U = urbain.

Les contributions annuelles pour cette source sont relativement constantes sauf en 2004 où une forte contribution est observée sur les sites d’AIRPARIF (Figure 14). Les variations saisonnières présentent une contribution bien plus faible pendant la saison chaude. L’apport du chauffage semble être prépondérant dans cette source.

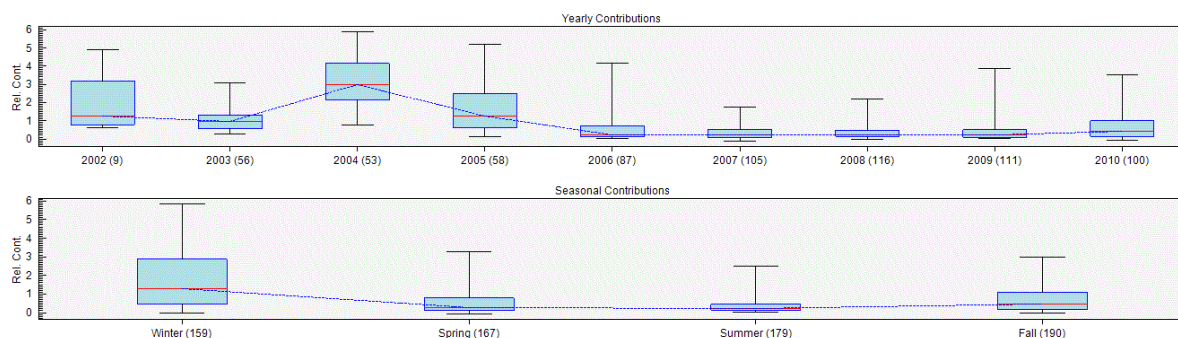


Figure 14 : Exemple de variations annuelles et saisonnières de la contribution relative à la somme des HAP du facteur associé à la source « Résidentiel 1 », pour le site de Vitry-sur-Seine.

La source « Résidentiel 2 »

La source « Résidentiel 2 » est caractérisée par deux HAP indicateurs qui sont l’ANT, le BaA (Figure 15). Les contributions de cette source pour les différents sites peuvent être faibles (7 à 16 %) mais aussi très importantes comme pour le site de « Grenoble Les Frênes ». A l’inverse de la source « Résidentiel 1 », cette source a été identifiée pour le site trafic de « Lyon Etats-Unis ». Par contre, elle ne semble pas présente sur le site de « Périphérique Auteuil ». Pour cette source, les contributions annuelles sont constantes depuis 2003 et les contributions saisonnières sont légèrement plus faibles en été (Figure 16).

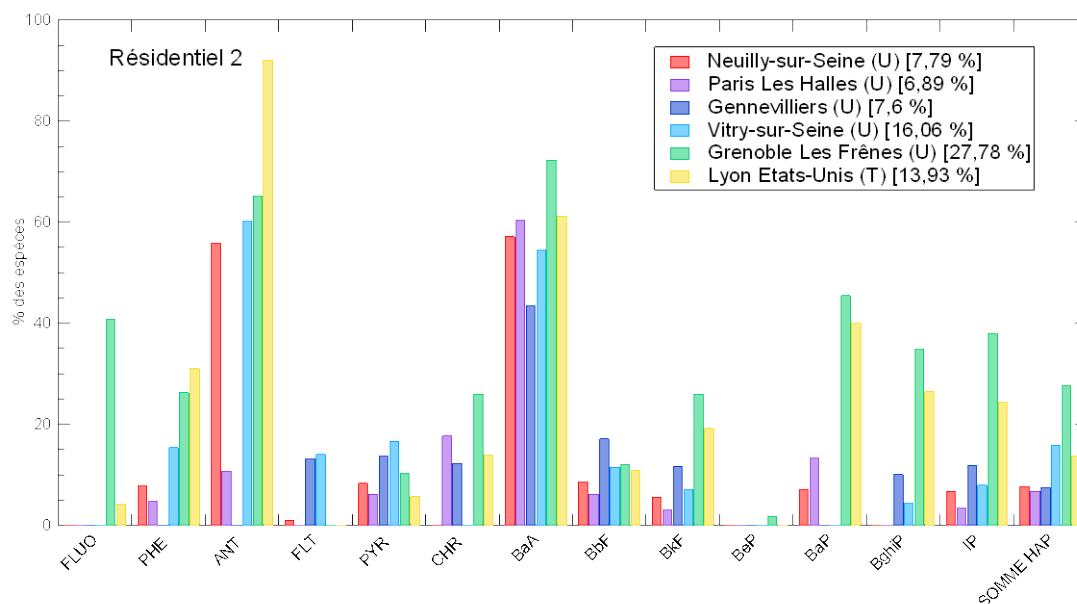


Figure 15 : Profils des facteurs obtenus par la PMF pour les différents sites associés à la source « Résidentiel 2 ». U = urbain ; T = trafic.

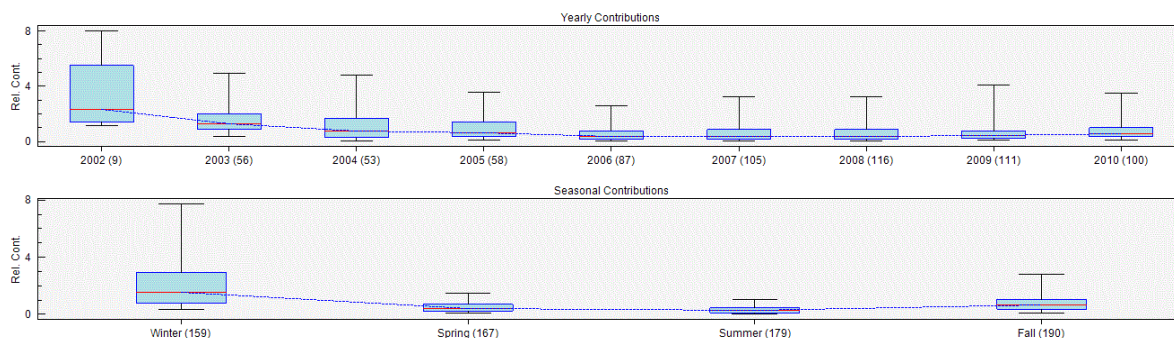


Figure 16 : Exemple de variations annuelles et saisonnières de la contribution relative à la somme des HAP du facteur associé à la source « Résidentiel 2 », pour le site de Vitry-sur-Seine.

5.2.4 SECTEUR INDUSTRIEL

Les HAP peuvent également provenir du secteur industriel même si celui-ci semble contribuer faiblement (5%) aux émissions globales de HAP en France (Figure 1). Cependant, en zone influencée directement par une industrie cette source peut être prépondérante comme on l'a vu dans le cas du site industriel de « Vénissieux Village ». La source industrielle se caractérise par une forte contribution de FLT et PYR (et aussi en BbF mais de façon plus modérée).

La source « Industriel »

Seuls les sites urbains de « Grenoble Les Frênes » et de « Lyon Etats-Unis », présentent un facteur similaire caractéristique de la source industrielle avec des fortes contributions en FLT, PYR et dans une moindre mesure en BbF (Figure 17). Ces HAP majoritaires sont en cohérence avec les profils chimiques présentés dans la section précédente (IV.1.b) pour les sites industriels et ils sont également cohérents avec les profils des émissions des HAP par secteur établis par le CITEPA (Annexe 1) (CITEPA, 2013). La source industrielle semble clairement identifiée. De plus, les contributions relatives annuelles et saisonnières sont constantes au cours du temps indiquant un apport constant de la source liée à ce facteur et allant dans le sens de la source industrielle (Figure 18).

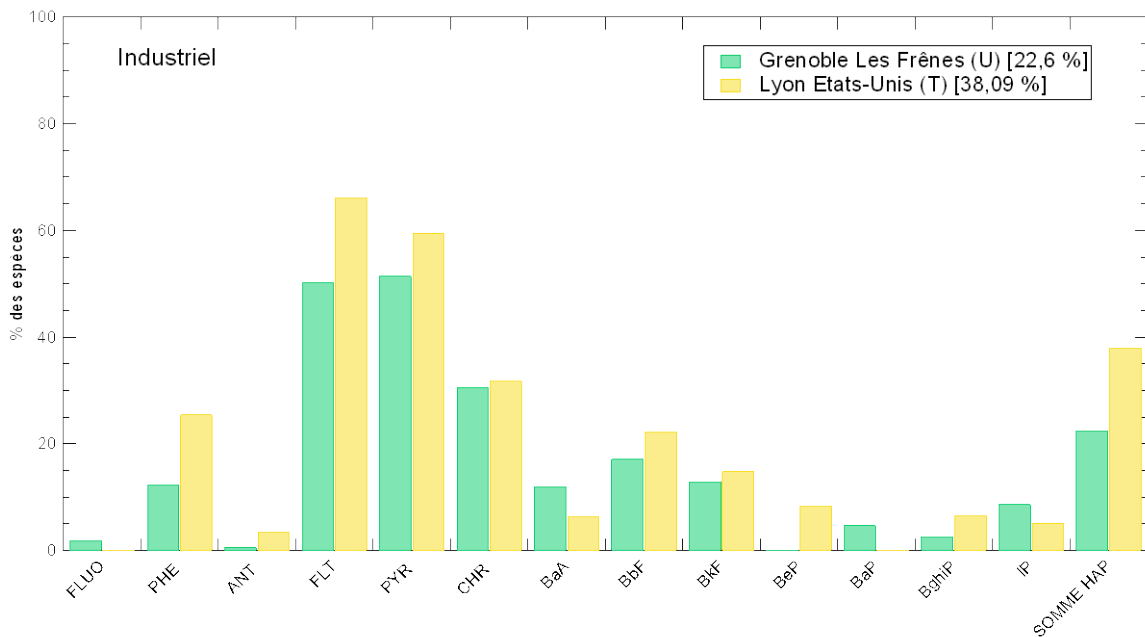


Figure 17 : Profils des facteurs obtenus par PMF pour les différents sites associés à la source « Industriel ». U = urbain ; T = trafic.

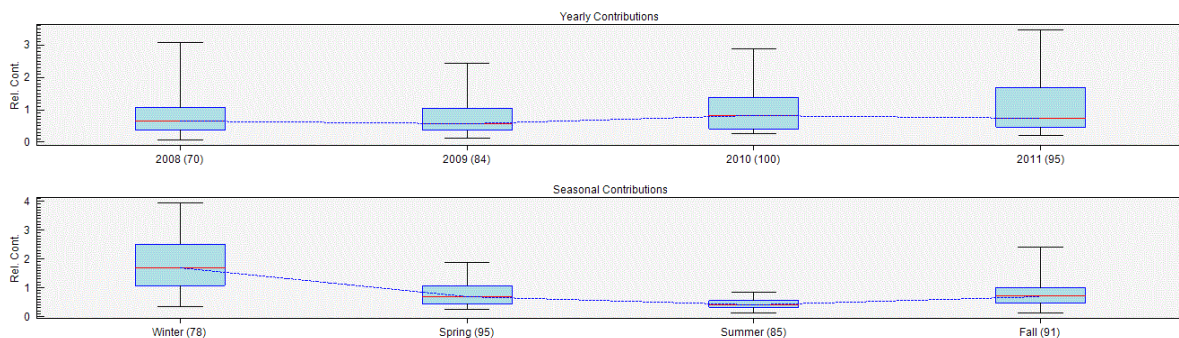


Figure 18 : Exemple de variations annuelles et saisonnières de la contribution relative à la somme des HAP du facteur associé à la source « Industriel », pour le site de Grenoble Les Frênes.

5.2.5 FACTEURS NON IDENTIFIES

Pour deux sites, certains facteurs obtenus n'ont pas pu être associés à une source en particulier. En effet, ces facteurs présentent des contributions faibles des différents HAP caractéristiques des sources potentielles en HAP retenues dans le Tableau 4. D'autres HAP sont prépondérants mais ils ne sont pas caractéristiques d'une source connue (Figure 19).

La source appelée « Inconnu 1 » présente un facteur majoritaire en FLUO (> 60 %) puis en ANT et en BghiP. Le facteur provient du site urbain de « Saint-Etienne Sud » et représente 19 % de la somme totale des HAP.

La source appelée « Inconnu 2 » montre un facteur majoritaire en BaP (> 60 %) et en BaA. Le facteur provient du site trafic de « Périphérique Auteuil » et présente une très faible contribution d'environ 5 %.

La source appelée « Inconnu 3 » indique un facteur majoritaire en CHR et BaA, provenant du site Périphérique Auteuil, qui aurait pu être attribuée à la source « Résidentiel 1 ». Or le facteur présente une trop forte contribution en ANT et BghiP pour être associé à cette source.

Il est également possible de remarquer que le facteur a une contribution supérieure à 30 %, alors que le site de prélèvement est situé à 2 mètres du périphérique parisien. Il semble peu probable qu'une source résidentielle/tertiaire est une telle influence dans ces conditions. Ce résultat met en avant les limites du modèle PMF pour les sites de type trafic et de façon générale lorsqu'il est appliqué sur des données issues de mesures réglementaires limitées à un nombre restreint de HAP et/ou au fait de n'utiliser que les HAP comme données d'entrée et donc de ne pas inclure composés spécifiques de sources (European Official Journal, 2005).

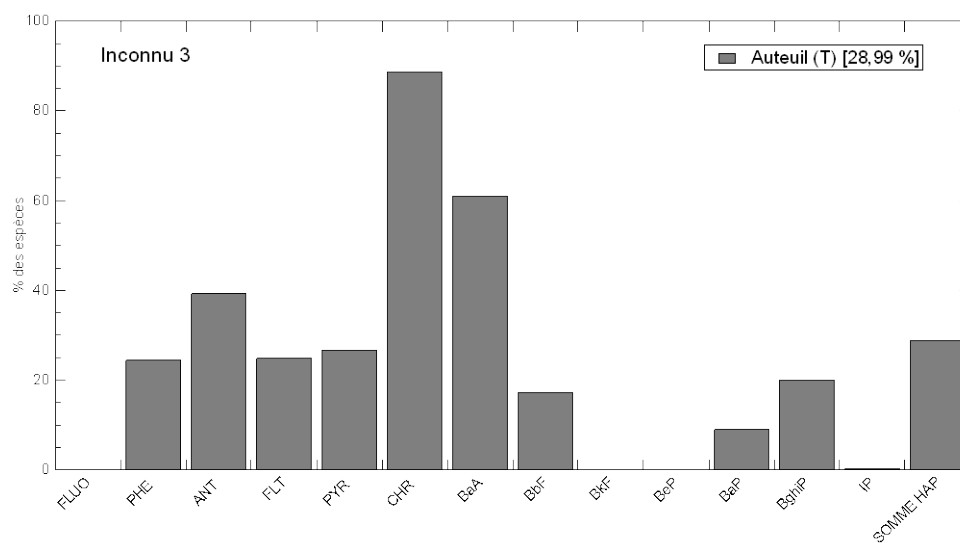
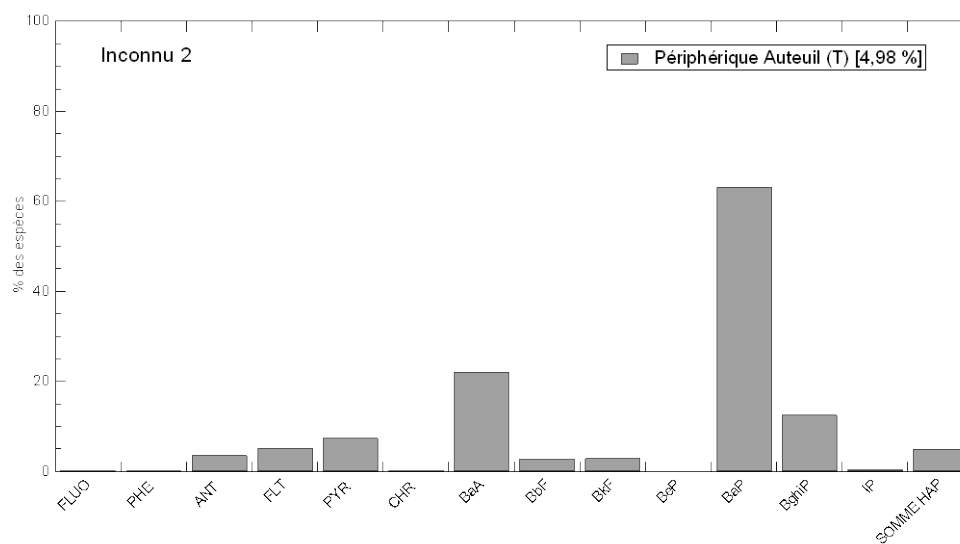
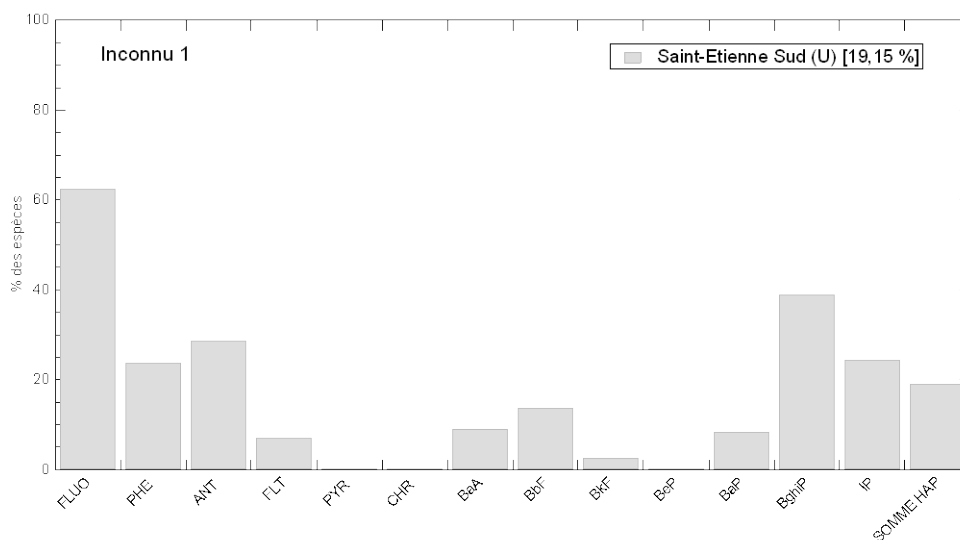


Figure 19 : Profils des facteurs obtenus par PMF pour les différents sites associés aux sources « Inconnu 1 », « Inconnu 2 » et « Inconnu 3 ». U = urbain ; T = trafic.

5.2.6 COMPARAISON DE LA CONTRIBUTION DES DIFFERENTES SOURCES DE HAP POUR LES DIFFERENTS SITES

La comparaison des contributions des différentes sources de HAP identifié par PMF pour l'ensemble des sites étudiés est présentée sur la Figure 20.

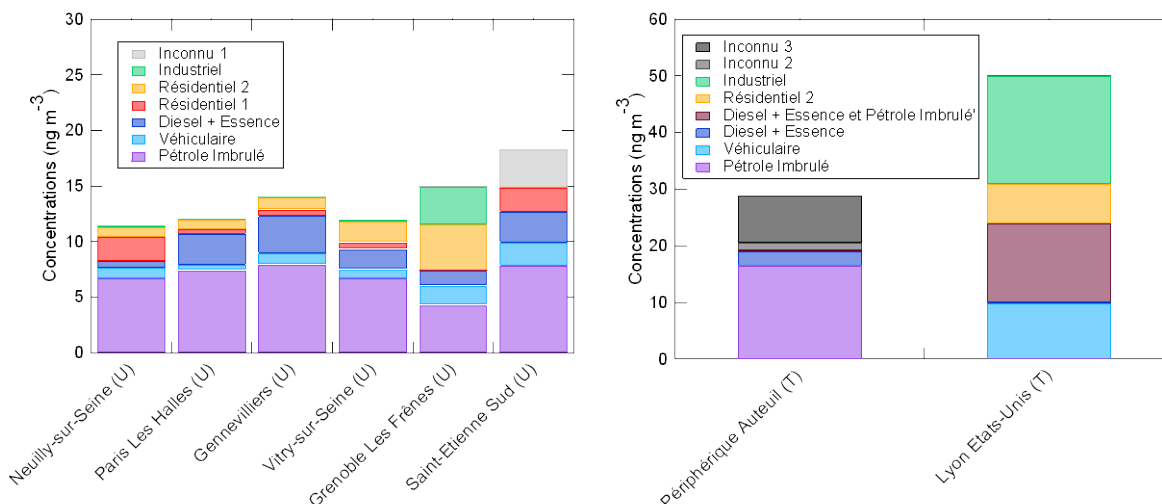


Figure 20 : Contributions à la somme des HAP des différentes sources identifiées pour chaque site. U = urbain ; T = trafic.

Pour tous les sites, il apparaît que la source « Pétrole imbrulé » est une source prépondérante de HAP (> 40 %). Ce résultat est toutefois plus contrasté pour le site trafic de « Lyon Etat-Unis » (mélange de 2 sources) et pour Grenoble Les Frênes (= 29 %). Cette source (ou assimilée) a été identifiée par de nombreux auteurs (Harrison et al., 2012; Khairy and Lohmann, 2013; Larsen and Baker, 2003; Ma et al., 2010; Sofowote et al., 2011) dans des proportions variables allant de plus de 50 % à 8 % de la somme totale des HAP (voir section I.2.e). Ces résultats sont toutefois cohérents avec les résultats obtenus par Harrison et al. (2012) qui a montré que le pétrole imbrulé est la source majoritaire de HAP au Royaume-Uni en milieu urbain (Harrison et al., 2012).

La source véhiculaire (autre que pétrole imbrulé, i.e. combustion + remise en suspension + débris pneus...) est la deuxième source de HAP pour l'ensemble des sites (20 - 30%) mis à part pour « Neuilly sur Seine » (12 %) et « Grenoble Les Frênes » (20 %). En effet, sur ces deux sites urbains, la source résidentielle a une contribution très importante (= 27 %) à la somme totale des HAP notamment pour le site de « Grenoble Les Frênes » avec une source résidentielle unique.

Il est intéressant de noter que contributions des différentes sources obtenues sont résolument différentes des estimations des émissions HAP en France faites par le CITEPA (Figure 1). Les différences peuvent s'expliquer par le fait que dans les estimations des émissions faites par le CITEPA, seuls les 8 HAP réglementées (BaP, BbF, BkF, IP, BghiP, FLT, DBahA, BaA, et seulement en phase particulaire) sont pris en compte (note : seul le FLT peut être partagé entre les deux phases, gazeuse/particulaire, les autres HAP du protocole d'Aarhus sont essentiellement en phase particulaire). (CITEPA, 2013).

A la différence, la contribution des sources de HAP réalisée dans cette étude PMF a été faite en prenant en compte les HAP légers et lourds et les deux phases, gazeuse et particulaire. Enfin, la source « pétrole imbrulé » n'apparaît pas dans les inventaires d'émission du CITEPA car elle essentiellement constituée de HAP légers et en phase gazeuse non pris en compte.

Les résultats obtenus pour le site de « Grenoble – Les Frênes » peuvent être mis en lien avec les résultats obtenus sur ce même site lors du programme de recherche FORMES (Fraction ORganique de l'aérosol urbain : Méthodologie d'Estimation des Sources) réalisé en 2009 (Jaffrezo et al., 2010). Lors de ce programme plusieurs modèles d'estimation des sources de l'aérosol (PM_{2.5}) ont été évalués. Pour Grenoble (sur ce même site, en hiver), l'évaluation des sources par modèle CMB a montré que la principale source de PM_{2.5} observée était la combustion de biomasse (41 % en moyenne). Les émissions véhiculaires représentaient 10 % en moyenne de la masse totale de l'aérosol (Favez et al., 2010; Jaffrezo et al., 2010; Piot, 2011). Dans cette étude spécifique sur les HAP, les résultats obtenus pour le site de Grenoble indiquent en source principale d'émissions de HAP les émissions véhiculaires (environ 50 % pour la somme des sources pétrole imbrulé, véhiculaire et diesel + essence) mais également une source résidentielle/tertiaire très importante contribuant à 30 % de la somme totale des HAP. Les résultats obtenus pour la combustion de biomasse et le secteur résidentiel semblent cohérents. Il est également important de noter que seul ce site de « Grenoble Les Frênes » met en évidence la source « Industriel » (environ 20 %) qui n'a pas été identifiée sur les autres sites de type urbain.

Enfin, il convient de remarquer que l'interprétation des résultats obtenus pour les sites de type trafic est la plus difficile à faire. En effet, ces deux sites sont les seuls à présenter des sources «mélangées» ou non identifiées (probablement mélangées) très importantes. Ainsi, le site de « Lyon Etats-Unis » est le seul à ne pas présenter de source liée au pétrole imbrulé de façon claire. De plus ce site, semble grandement influencé par une source industrielle (38 %). Pour le site de « Auteuil Périphérique » c'est près de 30 % de la somme totale des HAP qui n'a pas pût être affectée de façon claire à une source de HAP. Ainsi, ces résultats mettent en évidence les limites d'utilisation du modèle PMF pour des sites proches des sources d'émission (cas également du site industriel de « Vénissieux Village »). Plus largement, les limites inhérentes sont dues au faible nombre de HAP mesurés et à la qualité des données disponibles dans cette étude. Comme indiqué par Dvorská et al. (2012) et Belis et al. (2011), les HAP étudiés communément (16 HAP de l'US-EPA) ne semblent pas suffisants pour une étude approfondie des sources de HAP car ils ne sont pas spécifiques de sources. Un nombre plus importants de composés doit être mesuré afin d'optimiser les résultats. L'utilisation d'un nombre plus important de HAP spécifiques (marqueurs) semble essentielle tels que le rétène (combustion bois), le coronène (essence) et les HAP méthylés ou alkylés (pétrole imbrulé, diesel ou gaz ; dépendant des HAP considérés) (Harrison et al., 2012; Khairy and Lohmann, 2013).

5.2.7 COMPARAISON DE LA CONTRIBUTION DES DIFFERENTES SOURCES AU BAP POUR LES DIFFERENTS SITES

Il est également possible de réaliser la comparaison, selon les sites, des contributions au BaP des différentes sources des HAP identifiées (Figure 21).

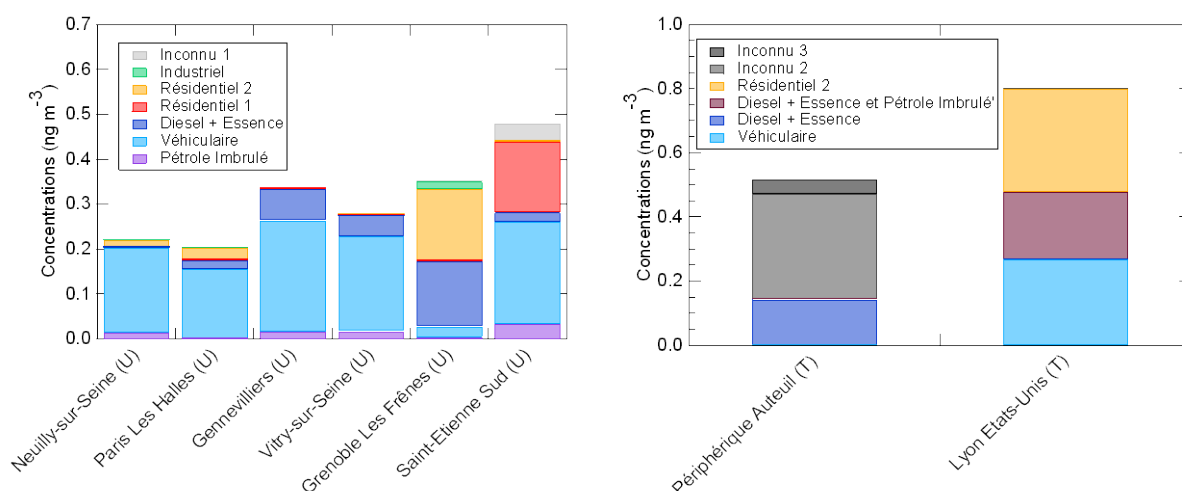


Figure 21 : Contributions au BaP des différentes sources de HAP pour chaque site.
U = urbain ; T = trafic.

Les émissions du secteur routier (source véhiculaire + source diesel + essence + source pétrole imbrulé dans une moindre mesure) ont donc une influence majeure sur les concentrations en BaP sur l'ensemble des sites notamment pour les sites de l'Île de France (> 90 %, excepté le site trafic de « Auteuil Périphérique » qui comporte une source non identifiée). Ce résultat est en contradiction avec ceux obtenus par Harrison et al. (2012) pour 18 sites urbains au Royaume-Uni pour lesquels les concentrations en BaP semblent liées aux émissions industrielles (Harrison et al., 2012). Conformément à l'évaluation de la répartition des émissions par secteurs des HAP réglementés en France faite par le CITEPA (CITEPA, 2013), les deux sources prépondérantes identifiées sont le transport routier et le secteur résidentiel/tertiaire (Figure A1, Annexe 1). Toutefois, il est important de noter la différence significative entre les sites urbains de la région Île de France et de la région Rhône-Alpes (Grenoble et Saint-Etienne). Pour cette dernière, les concentrations en BaP semblent être également liées de façon significative aux émissions dues au secteur résidentiel (40 - 50 %). Ce résultat peut être mis en relation avec les différences de tendances à long terme observées entre ces deux régions pour la contribution du BaP au mélange des 7 HAP de la Directive 2004/107/CE (baisse de -30 à -70 % en Rhône-Alpes en 9 ans et augmentation de 50 % en 10 ans en Île de France) (Albinet et al., 2012).

6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette étude était de mettre en œuvre la Positive Matrix Factorization (modèle source-récepteur) pour l'estimation des sources de HAP dans l'air ambiant. Les données sur lesquelles a été réalisée cette étude sont issues de la surveillance réglementaire des HAP en France (13 HAP ont été retenus pour cette étude). Trois jeux de données contenant plus de 5 années consécutives de mesures de HAP (phases gazeuse + particulaire ou phase particulaire seule) et provenant de 3 AASQA différentes ont été retenus pour l'application de cette méthodologie : AIRPARIF, Air Rhône-Alpes et Atmo Nord-Pas-de-Calais (11 sites : 3 trafics, 1 industriel et 7 urbains).

En premier lieu, une comparaison des profils chimiques HAP des différents sites a été réalisée. Les résultats obtenus montrent que les profils chimiques ne présentent

pas de différences significatives quel que soit le site considéré. De façon générale, les profils pour les phases gazeuse + particulaire présentent les 3 mêmes composés majoritaires qui sont le PHE, le FLT et le PYR. La seule différence observée dans ces profils provient des sites de types industriels. Une contribution moins importante de PHE et BghiP accompagnée d'une contribution plus marquée de FLT a été notée pour ces sites. La comparaison entre les profils saisonniers (saison chaude et saison froide) et le profil annuel moyen n'a pas fait ressortir de différences significatives entre eux. Toutefois, parmi les sites urbains et trafics, les contributions des HAP les plus lourds semblent logiquement être plus importantes pendant la saison froide que pendant la saison chaude. L'étude des profils pour la phase particulaire a été plus difficile à réaliser étant donné le nombre restreint de HAP pris en compte pour ces profils chimiques (6 seulement du BaA au IP). Seuls les sites de type industriels se différencient à nouveau des autres typologies en présentant une contribution moins importante de BghiP et plus importante en BbF. Pour les différents profils chimiques réalisés, les différences observées sont faibles. Cette pré-étude des profils a permis de montrer que la réalisation d'une étude des sources d'émission des HAP basée uniquement sur les profils chimiques (ou sur les ratios HAP) est complexe et qu'il serait très difficile de conclure. Ce résultat est cohérent avec ce qui a part ailleurs été montré par différents auteurs (Dvorská et al., 2011; Galarneau, 2008; Katsoyiannis et al., 2011; Tobiszewski and Namieśnik, 2012) et indiqué dans la partie bibliographique de ce rapport. Afin de pouvoir déterminer les sources de HAP le modèle source-récepteur PMF de type quantitatif a été ensuite évalué.

Ainsi, la PMF a été appliquée aux sites retenus en faisant varier différents paramètres dont le nombre de facteurs (sources) de 3 à 5. L'analyse des résultats obtenus indique des différences selon les typologies des sites considérés. Les PMF réalisées sur le seul site industriel de l'étude n'ont pas abouti. En effet, l'influence d'une source unique de type industriel sur ce site implique de grandes variations brutes de concentrations HAP mais qui de façon saisonnière sont stables (pas de différence marquée entre la saison chaude et froide). Ce manque de stabilité combinée à la faible variabilité saisonnière, ne permet pas au logiciel utilisé de converger. Le site industriel est certainement influencé majoritairement par une source unique. La PMF ne peut donc converger étant donné que le nombre minimal de facteurs (sources potentielles) est fixé à 3 par le logiciel utilisé ici.

Les résultats obtenus pour les PMF réalisées sur les sites d'Atmo Nord-Pas-de-Calais n'ont pas pu être exploités. En effet, pour ces sites, les données de concentrations en HAP n'étaient disponibles que pour la phase particulaire. Le manque d'informations sur les HAP légers rend l'analyse des facteurs obtenus plus difficile voire impossible.

Les PMF effectuées sur les sites d'AirPARIF et Air Rhône-Alpes ont permis une attribution de sources d'émission aux facteurs obtenus. Ainsi, 5 sources ont été retenues pour les sites de type urbains et 4 sources pour les sites de type trafics. Sur l'ensemble des sites, les 6 sources identifiées sont les suivantes : « pétrole imbrulé », « véhiculaire » (= émissions de combustion + remise en suspension + pneus...), « diesel + essence », « résidentiel 1 », « résidentiel 2 » et « industriel ».

L'analyse des facteurs obtenus pour les sites de type urbains montre de grandes similarités entre eux. La source « pétrole imbrulé » est une source majoritaire de HAP sur ces sites (> 40 %). Ce résultat est cohérent avec d'autres études réalisées au Royaume-Uni sur des sites urbains. La source véhiculaire et la source

résidentielle (20 – 30 %) constituent la deuxième source de HAP en milieu urbain (dépendant du site étudié).

Les résultats obtenus pour les sites de type trafics ont montré qu'il était beaucoup plus difficile d'obtenir une distinction nette des sources dans les conditions de l'étude (13 HAP retenus). En effet certains facteurs n'ont pas pu être associés à des sources d'émissions et d'autres montrent qu'ils sont clairement constitués par un mélange de sources. Plus largement, les limites inhérentes sont dues au faible nombre de HAP mesurés disponibles et à la qualité des données disponibles dans cette étude.

Les résultats ont aussi montré que les émissions du secteur routier ont une influence majeure sur les concentrations en BaP (seul HAP réglementé) sur l'ensemble des sites d'Ile de France (> 90 %, excepté sur le site trafic de « Auteuil Périphérique » qui comporte une source non identifiée). Une différence significative entre les sites urbains de la région Ile de France et de la région Rhône-Alpes a également été mise en avant avec des concentrations en BaP qui semblent être également liées aux émissions dues au secteur résidentiel (40 - 50 %) sur les sites de Grenoble et Saint-Etienne. Ce résultat est probablement à mettre en lien avec une étude précédente qui a montré des différences de tendances à long terme entre ces deux régions pour la contribution du BaP au mélange des HAP (voir rapport LCSQA 2012, Concentration atmosphériques des HAP au niveau national (France) : cartographie et tendances sur le long terme. Albinet et al., 2012).

De façon générale, les résultats obtenus dans cette étude sont plutôt encourageants et indiquent que l'application de la PMF sur les HAP seuls paraît envisageable pour distinguer les sources d'émission de HAP. De plus, l'analyse a d'identifier les paramètres essentiels à toute étude du même type, pour avoir un haut degré de confiance dans les interprétations et les résultats obtenus. L'outil indispensable à cette étude étant la base de données, il est nécessaire qu'elle soit de qualité avec un minimum de valeurs manquantes et de valeurs < LQ. Il est donc nécessaire que les laboratoires d'analyses chimiques respectent les LQ préconisées dans le guide national et si besoin, pour des composés spécifiques non réglementés caractéristiques de sources, qu'ils puissent atteindre des LQ les plus faibles possibles, c'est-à-dire, compatibles avec l'exploitation statistique des données qui en sera faite. L'étude réalisée ici portait sur 13 HAP. Il serait intéressant de bénéficier d'un nombre de HAP mesurés plus conséquent pour approfondir l'analyse de données. L'ajout dans la base de données de HAP plus caractéristiques de certaines sources tels que le coronène (véhiculaire essence), le rétène (bois) et les HAP méthylés ou alkylés (pétrole imbrulé, diesel ou gaz ; dépendant des HAP considérés) permettrait d'avoir un fort degré de confiance dans les résultats obtenus. Enfin, il est important de noter que pour pouvoir faire une analyse des données par PMF basée sur seulement les HAP, la mesure doit être absolument réalisée dans les deux phases : particulaire et gazeuse.

Par ailleurs, il est important de noter qu'une approche intégrant les HAP et d'autres composés tels que EC/OC (et/ou BC), PM, anions/cations, les métaux, le lévoglucosan, les hopanes/stéranes, les composés gazeux réglementés, les dérivés nitrés et oxygénés des HAP permettrait certainement d'obtenir une meilleure discrimination des sources de HAP et d'aérosol avec un fort degré de confiance.

Le modèle de PMF utilisé ici pourrait aussi être amélioré (modification du code source du logiciel) car il est limité à un nombre minimal de sources de 3 ce qui

impose certaines limites notamment en zone fortement influencé par 1 ou 2 sources. Il serait également possible de se tourner vers des bibliothèques gratuites, telles que celles disponibles sous le logiciel R, afin de réaliser des PMF. Enfin, l'approche UNMIX présentée dans la bibliographie pourrait aussi être testée.

Dans cette étude, la PMF a été utilisée avec des données issues uniquement de la surveillance réglementaire. Le nombre de HAP disponibles était plus important que celui requis par la surveillance réglementaire mais les composés quantifiés l'ont été au seul choix des différentes AASQA. Si une analyse plus approfondie devait être réalisée par exemple, sur des sites où les concentrations observées sont supérieures à la valeur cible, il conviendrait d'intégrer d'autres HAP voire d'autres composés.

En amont, il serait intéressant de poursuivre cette étude de mise en œuvre de la PMF sur les HAP seuls, en essayant d'obtenir tout d'abord une base de données de qualité et la plus complète possible (nombre de HAP mesurés étendu avec des HAP méthylés ou alkylés et d'autres HAP caractéristiques) avec des mesures sur 1 à 2 années sur un site pilote (phase gazeuse et particulaire). L'objectif serait de mettre en œuvre cette méthodologie pour avoir une étude sources plus fine et ensuite de confronter les résultats de la présente étude avec les nouveaux résultats en utilisant la PMF appliquée aux HAP. De plus, un autre modèle de type UNMIX pourrait être mis en œuvre et il serait également intéressant de travailler sur le code source du modèle PMF pour l'adapter à nos besoins.

7. REFERENCES

AFNOR: Guide pratique pour l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant - Partie 7: Estimation des incertitudes sur les mesurages de B[a]P réalisés sur site dans la fraction PM₁₀, , FD X43-070-7, 2011.

Akyüz, M. and Çabuk, H.: Gas–particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey, *Science of The Total Environment*, 408(22), 5550–5558, doi:10.1016/j.scitotenv.2010.07.063, 2010.

Albinet, A., Beauchamp, M., Harel, G. and Malherbe, L.: Surveillance des HAP - Concentrations atmosphériques des HAP au niveau national (France): cartographie et tendances sur le long terme, LCSQA. [online] Available from: <http://www.lcsqa.org/rapport/2011/ineris/concentrations-atmospheriques-hap-niveau-national-france-cartographie-tendances->, 2012.

Albinet, A., Tomaz, S. and Lestremau, F.: A really quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) extraction procedure for the analysis of particle-bound PAHs in ambient air and emission samples, *Sci. Total Environ.*, 450-451, 31–38, doi:10.1016/j.scitotenv.2013.01.068, 2013.

Anttila, P., Paatero, P., Tapper, U. and Järvinen, O.: Source identification of bulk wet deposition in Finland by positive matrix factorization, *Atmospheric Environment*, 29(14), 1705–1718, doi:10.1016/1352-2310(94)00367-T, 1995.

Belis, C. A., Cancelinha, J., Duane, M., Forcina, V., Pedroni, V., Passarella, R., Tanet, G., Douglas, K., Piazzalunga, A., Bolzacchini, E., Sangiorgi, G., Perrone, M.-G., Ferrero, L., Fermo, P. and Larsen, B. R.: Sources for PM air pollution in the Po Plain, Italy: I. Critical comparison of methods for estimating biomass burning contributions to benzo(a)pyrene, *Atmospheric Environment*, 45(39), 7266–7275, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.08.061, 2011.

Besombes, J.-L., Maitre, A., Patissier, O., Marchand, N., Chevron, N., Stoklov, M. and Masclet, P.: Particulate PAHs observed in the surrounding of a municipal incinerator, *Atmospheric Environment*, 35(35), 6093–6104, doi:10.1016/S1352-2310(01)00399-5, 2001.

Callén, M. S., de la Cruz, M. T., López, J. M. and Mastral, A. M.: PAH in airborne particulate matter: Carcinogenic character of PM₁₀ samples and assessment of the energy generation impact, *Fuel Processing Technology*, 92(2), 176–182, doi:10.1016/j.fuproc.2010.05.019, 2011.

Cao, Q., Wang, H. and Chen, G.: Source apportionment of PAHs using two mathematical models for mangrove sediments in Shantou coastal zone, China, *Estuaries and Coasts*, 34(5), 950–960, doi:10.1007/s12237-011-9397-3, 2011.

CITEPA: Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France. Séries sectorielles et analyses étendues, CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique), [online] Available from: http://www.citepa.org/images/III-1_Rapports_Inventaires/secten_avril2013_indB_sec.pdf, 2013.

Dvorská, A., Komprdová, K., Lammel, G., Klánová, J. and Plachá, H.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in background air in central Europe – Seasonal levels and limitations for source apportionment, *Atmospheric Environment*, 46, 147–154, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.10.007, 2012.

Dvorská, A., Lammel, G. and Klánová, J.: Use of diagnostic ratios for studying source apportionment and reactivity of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons over Central Europe, *Atmospheric Environment*, 45(2), 420–427, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.09.063, 2011.

European Official Journal: Directive 2004/107/CE of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air (26/01/2005), *Official Journal*, L23, 3-16., 2005.

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.

Galarneau, E.: Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment, *Atmospheric Environment*, 42(35), 8139–8149, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.07.025, 2008.

Grimmer, G., Jacob, J. and Naujack, K.-W.: Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils Part 3. Inventory by GCGC/MS. - PAH in environmental materials, *Fresenius' Zeitschrift Fuer Analytische Chemie*, 314(1), 29–36, 1983.

Hanedar, A., Alp, K., Kaynak, B., Baek, J., Avsar, E. and Odman, M. T.: Concentrations and sources of PAHs at three stations in Istanbul, Turkey, *Atmospheric Research*, 99(3–4), 391–399, doi:10.1016/j.atmosres.2010.11.017, 2011.

Harrison, R. M., Jang, E. and Alam, M. S.: Application of PMF to the source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons, *European Aerosol Conference (Granada, Spain)*, [online] Available from: <http://www.eac2012.com/EAC2012Book/files/606.pdf>, 2012.

Hopke, P. K.: A guide to positive matrix factorization, [online] Available from: <ftp://afswb.clarkson.edu/users/p/h/phopke/IAEA/PMF-Guidance.pdf>, 2000.

Hopke, P. K.: Recent developments in receptor modeling, *Journal of Chemometrics*, 17(5), 255–265, doi:10.1002/cem.796, 2003.

IARC: Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures., 92 [online] Available from: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol92/mono92.pdf>, 2010.

Jaffrezo, J.-L., Marchand, N., Robin, D., Personnaz, M.-B., Besombes, J.-L., George, C., Laj, P., Sciare, J., Villenave, E. and Aymoz, G.: FORMES: Fraction organique des aérosols – Méthodologie d'estimation des sources, [online] Available from: <http://gsite.univ-provence.fr/gsite/Local/lcp-ira/dir/img%20FORMES/Rapport%20final%20FORMES%20Science.pdf>, 2010.

Katsoyiannis, A., Sweetman, A. J. and Jones, K. C.: PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: a critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK, *Environ. Sci. Technol.*, 45(20), 8897–8906, doi:10.1021/es202277u, 2011.

Katsoyiannis, A., Terzi, E. and Cai, Q.-Y.: On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate?, *Chemosphere*, 69(8), 1337–1339, doi:10.1016/j.chemosphere.2007.05.084, 2007.

Kavouras, I. G., Koutrakis, P., Tsapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E. G., Von Baer, D. and Oyola, P.: Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods, *Environ. Sci. Technol.*, 35(11), 2288–2294, doi:10.1021/es001540z, 2001.

Khairy, M. A. and Lohmann, R.: Source apportionment and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Alexandria, Egypt, *Chemosphere*, 91(7), 895–903, doi:10.1016/j.chemosphere.2013.02.018, 2013.

De La Torre-Roche, R. J., Lee, W.-Y. and Campos-Diaz, S. I.: Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: Analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region, *Journal of hazardous materials*, 163(2-3), 946–958, 2009.

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, *Atmospheric Environment*, 50, 203–213, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.12.038, 2012.

Larsen, R. K. and Baker, J. E.: Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods, *Environ. Sci. Technol.*, 37(9), 1873–1881, doi:10.1021/es0206184, 2003.

Li, C. K. and Kamens, R. M.: The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(4), 523–532, doi:10.1016/0960-1686(93)90209-H, 1993.

Ma, W.-L., Li, Y.-F., Qi, H., Sun, D.-Z., Liu, L.-Y. and Wang, D.-G.: Seasonal variations of sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to a northeastern urban city, China, *Chemosphere*, 79(4), 441–447, doi:10.1016/j.chemosphere.2010.01.048, 2010.

Macé, T., Lalere, B., Labarraque, G., Raventos, C., Leoz-Garziandia, E., Alleman, L. and Mathé, F.: Rédaction de guides pratiques de calcul d'incertitudes et formation des AASQA - Estimation des incertitudes sur les mesures de BaP réalisés sur site dans la fraction PM₁₀ (Rapport 3/5), [online] Available from: http://www.lcsqa.org/system/files/guides_incertitude_partie3_lne_nov2010_v2.pdf, 2010.

Norris, G., Vedantham, R., Wade, K., Brown, S., Prouty, J. and Foley, C.: EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals & User Guide,, 2008.

Okuda, T., Okamoto, K., Tanaka, S., Shen, Z., Han, Y. and Huo, Z.: Measurement and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the aerosol in Xi'an, China, by using automated column chromatography and applying positive matrix factorization (PMF), *Science of The Total Environment*, 408(8), 1909–1914, doi:10.1016/j.scitotenv.2010.01.040, 2010.

Opuene, K., Agbozu, I. E. and Adegboro, O. O.: A critical appraisal of PAH indices as indicators of PAH source and composition in Elenwo Creek, southern Nigeria, *Environmentalist*, 29(1), 47–55, doi:10.1007/s10669-008-9181-5, 2009.

Park, S.-U., Kim, J.-G., Jeong, M.-J. and Song, B.-J.: Source identification of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial complex using diagnostic ratios and multivariate factor analysis, *Arch Environ Contam Toxicol*, 60(4), 576–589, doi:10.1007/s00244-010-9567-5, 2011.

Pies, C., Hoffmann, B., Petrowsky, J., Yang, Y., Ternes, T. A. and Hofmann, T.: Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils, *Chemosphere*, 72(10), 1594–1601, doi:10.1016/j.chemosphere.2008.04.021, 2008.

Piot, C.: Polluants atmosphériques organiques particuliers en Rhône-Alpes: caractérisation chimiques et sources d'émissions, Université de Grenoble, 28 September. [online] Available from: <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00661284/>, 2011.

Pistikopoulos, P., Masclet, P. and Mouvier, G.: A receptor model adapted to reactive species: Polycyclic aromatic hydrocarbons; Evaluation of source contributions in an open urban site - I. Particle compounds, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24(5), 1189–1197, doi:10.1016/0960-1686(90)90083-Y, 1990.

Polissar, A. V., Hopke, P. K., Paatero, P., Malm, W. C. and Sisler, J. F.: Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources, *Journal of Geophysical Research*, 103(D15), 19045–19057, doi:10.1029/98JD01212, 1998.

Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., de Hoog, J., Deutsch, F., Roekens, E., Bleux, N., Berghmans, P. and Van Grieken, R.: Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities, *Atmospheric Environment*, 40(4), 771–785, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.10.011, 2006.

Ravindra, K., Sokhi, R. and Van Grieken, R.: Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation, *Atmospheric Environment*, 42(13), 2895–2921, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.12.010, 2008a.

Ravindra, K., Wauters, E. and Van Grieken, R.: Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses, *Sci. Total Environ.*, 396(2-3), 100–110, doi:10.1016/j.scitotenv.2008.02.018, 2008b.

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.

Schauer, J. J. and Cass, G. R.: Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers, *Environ. Sci. Technol.*, 34(9), 1821–1832, doi:10.1021/es981312t, 2000.

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, *Atmospheric Environment*, 30(22), 3837–3855, doi:10.1016/1352-2310(96)00085-4, 1996.

Singh, K. P., Malik, A., Kumar, R., Saxena, P. and Sinha, S.: Receptor modeling for source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere, *Environ Monit Assess*, 136(1-3), 183–196, doi:10.1007/s10661-007-9674-6, 2008.

Sofowote, U. M., Allan, L. M. and McCarry, B. E.: A comparative study of two factor analytic models applied to PAH data from inhalable air particulate collected in an urban-industrial environment, *J Environ Monit*, 12(2), 425–433, doi:10.1039/b909663a, 2010.

Sofowote, U. M., Hung, H., Rastogi, A. K., Westgate, J. N., Deluca, P. F., Su, Y. and McCarry, B. E.: Assessing the long-range transport of PAH to a sub-Arctic site using positive matrix factorization and potential source contribution function, *Atmospheric Environment*, 45(4), 967–976, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.11.005, 2011.

Tobiszewski, M. and Namieśnik, J.: PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources, *Environmental Pollution*, 162, 110–119, doi:10.1016/j.envpol.2011.10.025, 2012.

Vestenius, M., Leppänen, S., Anttila, P., Kyllönen, K., Hatakka, J., Hellén, H., Hyvärinen, A.-P. and Hakola, H.: Background concentrations and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in south-eastern Finland, *Atmospheric Environment*, 45(20), 3391–3399, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.03.050, 2011.

Wang, D., Tian, F., Yang, M., Liu, C. and Li, Y.-F.: Application of positive matrix factorization to identify potential sources of PAHs in soil of Dalian, China, *Environmental Pollution*, 157(5), 1559–1564, doi:10.1016/j.envpol.2009.01.003, 2009.

Xie, M., Piedrahita, R., Dutton, S. J., Milford, J. B., Hemann, J. G., Peel, J. L., Miller, S. L., Kim, S.-Y., Vedal, S., Sheppard, L. and Hannigan, M. P.: Positive matrix factorization of a 32-month series of daily PM_{2.5} speciation data with incorporation of temperature stratification, *Atmospheric Environment*, 65, 11–20, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.09.034, 2013.

Yan, B., Abrajano, T. A., Bopp, R. F., Chaky, D. A., Benedict, L. A. and Chillrud, S. N.: Molecular tracers of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbon inputs into Central Park Lake, New York City, *Environ. Sci. Technol.*, 39(18), 7012–7019, doi:10.1021/es0506105, 2005.

Yang, B., Zhou, L., Xue, N., Li, F., Li, Y., Vogt, R. D., Cong, X., Yan, Y. and Liu, B.: Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of Huanghuai Plain, China: Comparison of three receptor models, *Science of The Total Environment*, 443, 31–39, doi:10.1016/j.scitotenv.2012.10.094, 2013.

Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D. and Sylvestre, S.: PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, *Organic Geochemistry*, 33(4), 489–515, doi:10.1016/S0146-6380(02)00002-5, 2002.

Zhang, W., Zhang, S., Wan, C., Yue, D., Ye, Y. and Wang, X.: Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall, *Environmental Pollution*, 153(3), 594–601, doi:10.1016/j.envpol.2007.09.004, 2008.

8. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Répartition des émissions par secteur en France métropolitaine en 2011	1
Annexe 2	Description pratique du logiciel EPA PMF v.3.0	7
Annexe 3	Lien entre sources d'émissions et HAP indicateurs	2
Annexe 4	Profils chimiques HAP par sites	5
Annexe 5	Profils chimiques HAP phase particulaire par typologie	3

ANNEXE 1

Répartition des émissions par secteur en France métropolitaine
en 2011

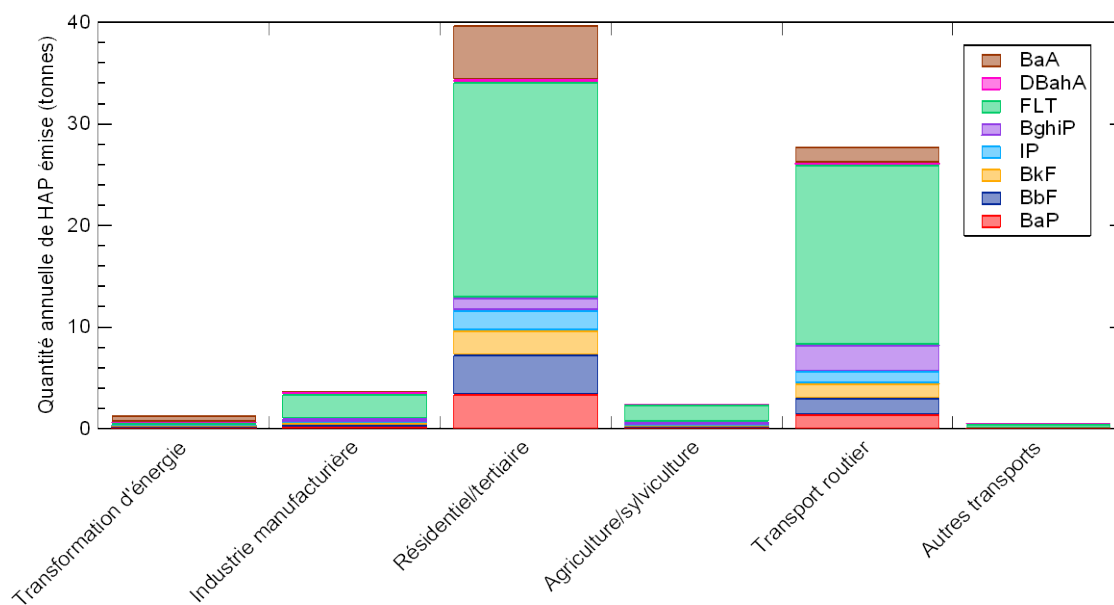


Figure A1 : Répartition des émissions par secteurs des HAP réglementés en France métropolitaine en 2011 en tonnes (CITEPA, 2013).

ANNEXE 2

Description pratique du logiciel EPA PMF v.3.0

L'interface utilisateur du logiciel se présente avec différentes rubriques réparties sous six onglets :

- Input/output files
- Analyze input data
- Model execution
- Base model results
- Bootstrap model results
- Fpeak model results

Dans l'onglet Input/output files, il est demandé de renseigner les fichiers d'entrée :

- Matrice des données (.xls)
- Matrice des incertitudes (.xls)

Il faut également préciser le dossier dans lequel le logiciel enregistrera les fichiers de sortie ainsi que le format souhaité (.txt, .csv, .xls). Il est possible de sauvegarder et/ou charger un fichier de configuration qui permet de retrouver les paramètres sélectionnés (Figure A2).

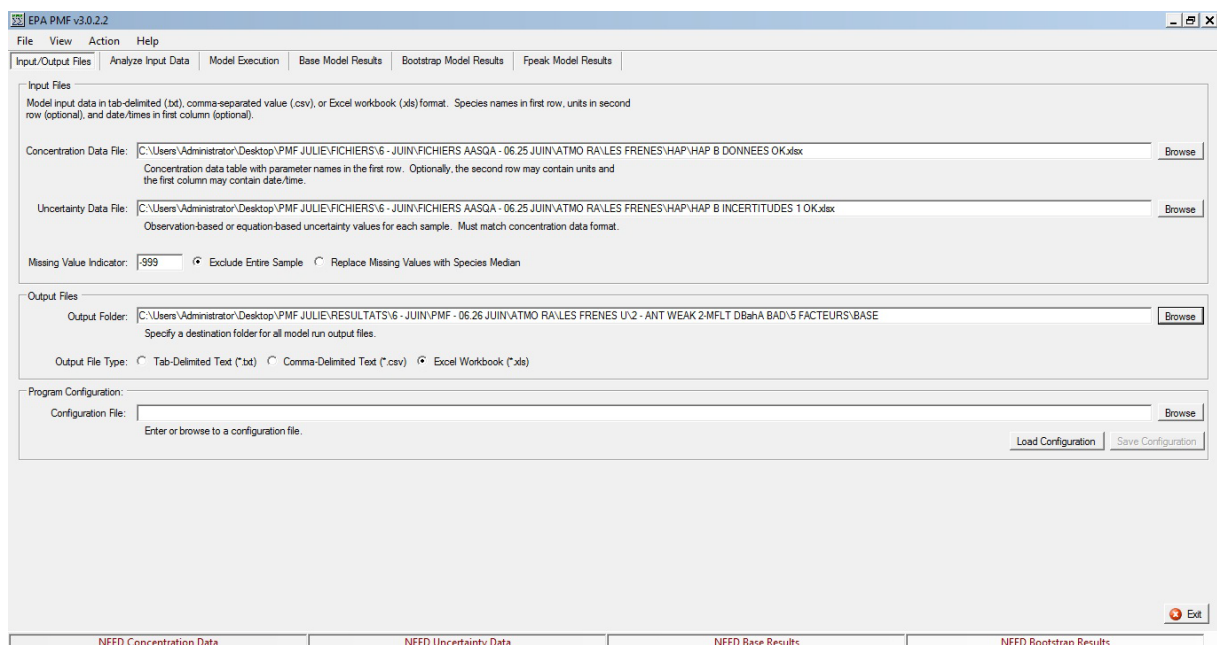


Figure A2 : Exemple d'écran « Input/Output Files ».

Dans le second onglet intitulé *Analyse input data* de nombreux outils sont disponibles pour analyser les concentrations et incertitudes des données avant de faire tourner le modèle. Le programme affiche différents outils statistiques qui sont calculés pour chaque espèce. Par exemple, le ratio signal/ bruit (S/N) qui indique si la variabilité dans les mesures est réelle ou si elle est incluse dans le bruit des mesures. Ce paramètre s'exprime de la façon suivante :

$$\left(\frac{S}{N}\right)_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - s_{ij})^2}{\sum_{i=1}^n s_{ij}^2}}$$

A l'aide de ces outils statistiques, il est possible de décider quelles espèces exclure ou de les pondérer. Pour cela le modèle propose trois catégories différentes qui sont : « strong », « weak », « bad ». Paatero et Hopke (2003) suggèrent de mettre une espèce en catégorie « bad » si $S/N < 0,2$, en catégorie « weak » si $2 > S/N > 0,2$. La valeur par défaut est « strong ». Si la catégorie « weak » est choisit pour une espèce, l'incertitude fournie est triplé, et la catégorie « bad » exclue l'espèce sélectionnée de l'analyse de données (Figure A3).

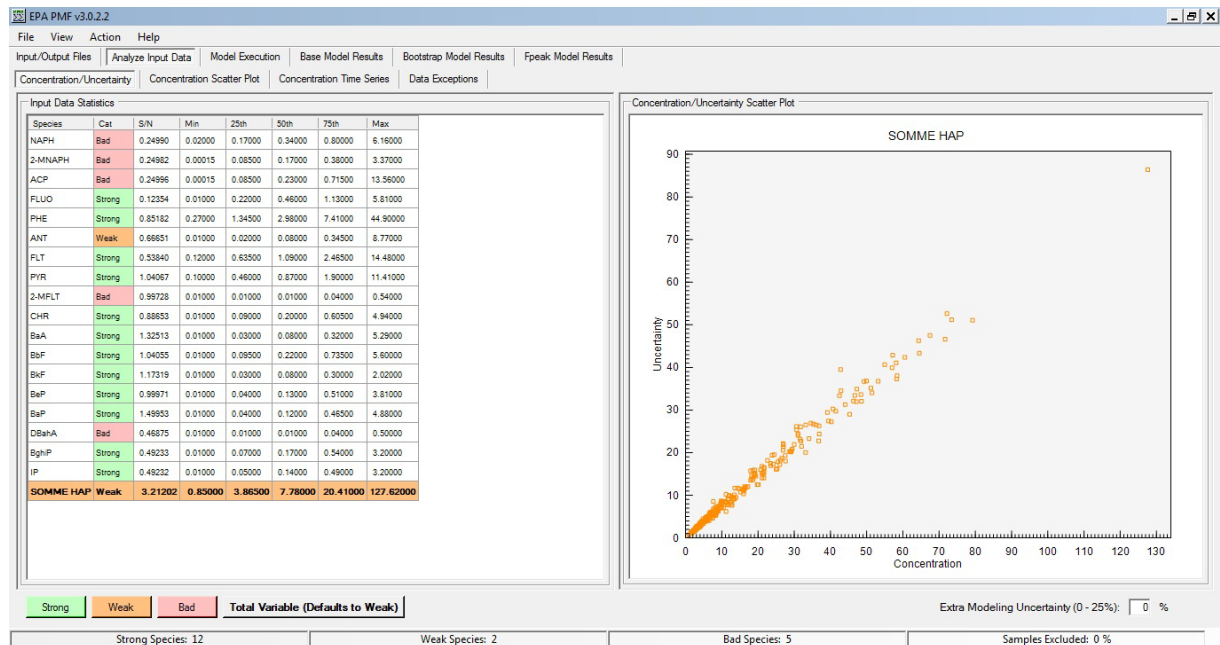


Figure A3 : Exemple d'écran « Concentration/Uncertainty ».

Il est également possible de spécifier une « variable totale ». Par exemple pour des données d'une famille chimique étudiée, la « variable totale » correspond la somme des espèces chimiques de cette famille. L'espèce sélectionnée en tant que « variable totale » prend alors la catégorie « weak ».

D'autres outils sont disponibles notamment des outils graphiques. Ainsi, il est possible de tracer une espèce en fonction d'une autre ce qui permet d'observer si elles sont corrélées. Une bonne corrélation indique une source ou un type de source similaire. Il y a également la possibilité de tracer les évolutions temporelles des différentes espèces pour éventuellement distinguer des évènements extrêmes et/ou isolé et les exclure de l'analyse (Figure A4).

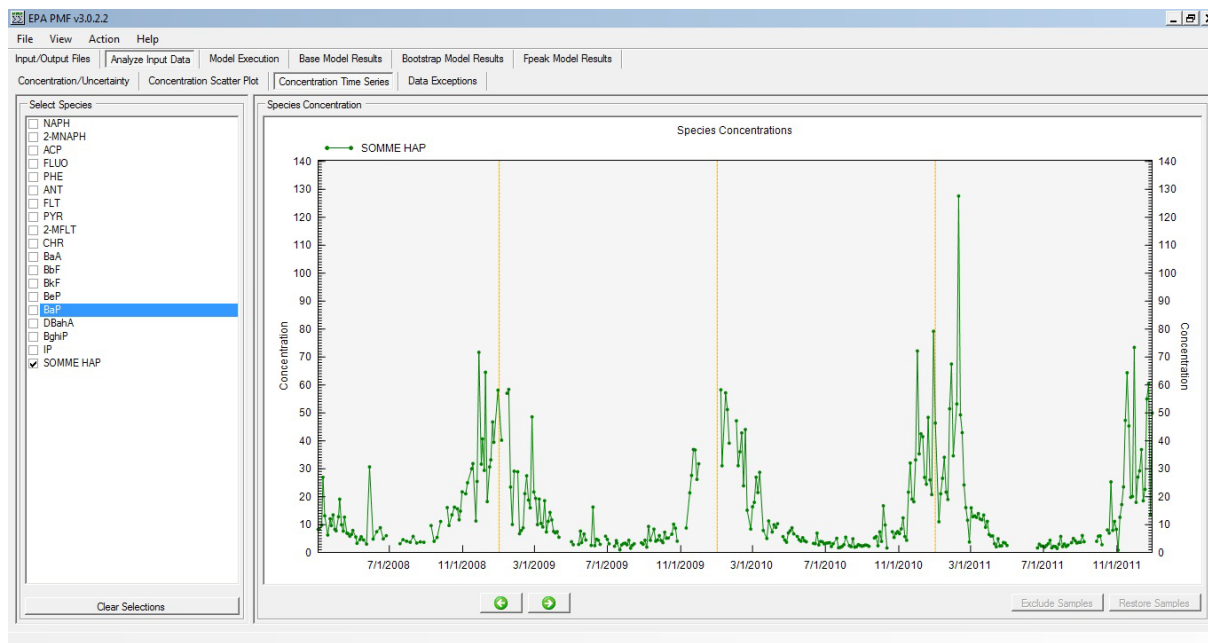


Figure A4 : Exemple d'écran « Concentration Time Series ».

L'onglet suivant est intitulé *Model execution*. Il permet de régler les derniers paramètres et de lancer différentes analyses : les « base runs », les « bootstrap runs » et les « Fpeak runs » (Figure A5).

Les « base runs » sont la base permettant de réaliser par la suite des bootstrap et des Fpeak. Avant de lancer un « base run » il faut spécifier :

- le nombre de runs compris entre 1 et 999,
- le nombre de facteurs compris entre 3 et 999,
- un préfixe utilisé pour nommer les fichiers créés,
- le paramètre « seed » qui définit le point de départ dans le fichier pour chaque run.

Il est alors possible de lancer le programme. Les résultats obtenus sont affichés dans l'onglet suivant et des fichiers Excel contenant les résultats sont créés.

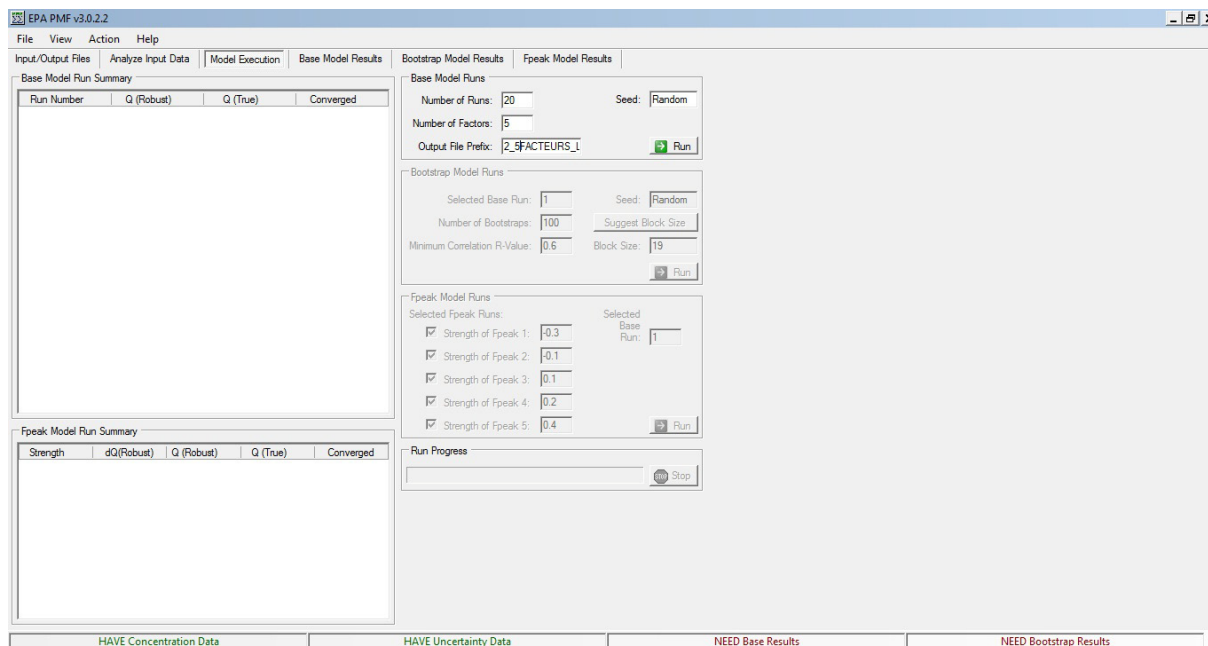


Figure A5 : Exemple d'écran « Model Execution » avant les « base runs ».

Une fois que l'utilisateur semble avoir trouvé un « base run » convenable, il est possible de réaliser un bootstrap afin de déterminer la stabilité et l'incertitude de cette solution (Figure A6).

Le programme sélectionne aléatoirement des blocs d'échantillons consécutifs dont la taille est choisie par l'utilisateur. Avec ces blocs, le programme crée un nouveau fichier de données des espèces sélectionnées et chaque facteur obtenu lors du bootstrap et comparé à ceux obtenus lors du « base run ». Pour lancer un « bootstrap run » il faut préciser :

- le « base run » choisit,
- le nombre d'itérations du bootstrap souhaité (il est recommandé d'en faire au moins 100),
- la valeur du minimum de corrélation utilisée pour comparer les facteurs du « bootstrap run » aux facteurs du « base run » (la valeur par défaut est 0,6),
- le paramètre « seed »,
- la taille des blocs (une valeur par défaut est calculée mais peut être changée).

Il est alors possible de lancer le programme. Les résultats obtenus sont affichés dans le cinquième onglet et des fichiers Excel contenant les nouveaux résultats sont créés.

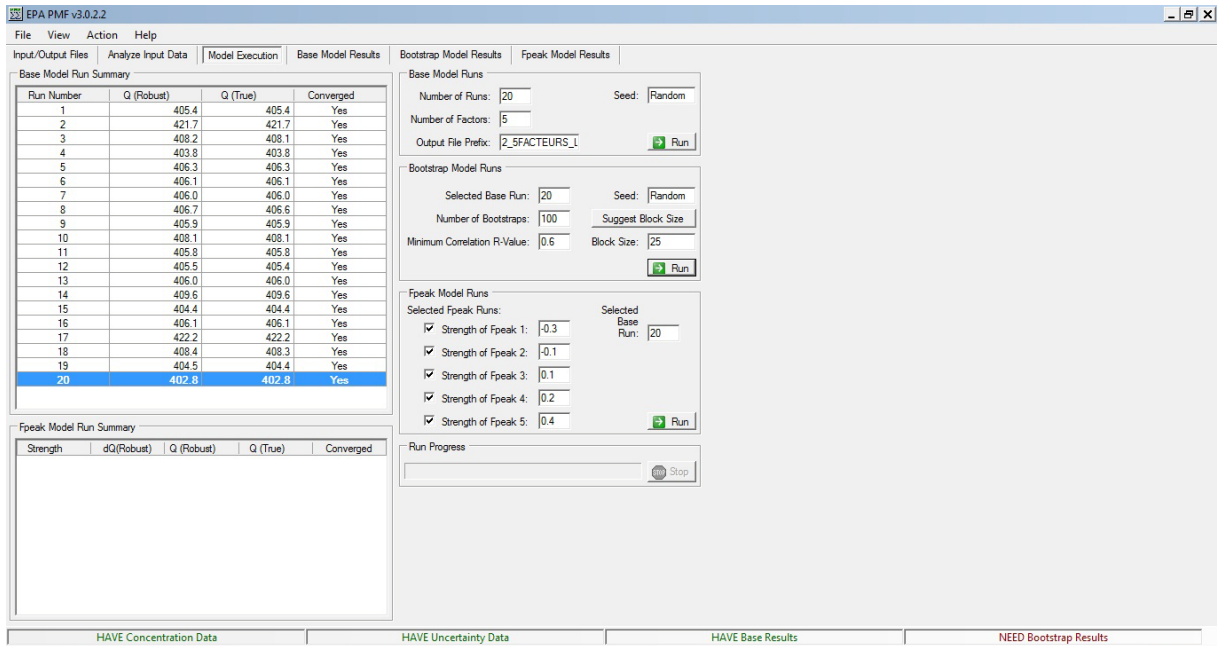


Figure A6 : Exemple d'écran « Model Execution ».

Une dernière analyse plus avancée est possible sur le programme mais elle n'a pas été utilisée lors de ce travail. Il s'agit des « Fpeak runs ». La contrainte de non-négativité des facteurs et des contributions ne permet pas toujours d'obtenir une solution unique. Ainsi, des paires de solutions existent pour les matrices F et G. Il s'agit d'une rotation (transformation linéaire) qui est possible sur les deux matrices :

$$GF = G^*F^* = GTT^{-1}F$$

Avec T une matrice p x p et $TT^{-1} = I$ la matrice identité.

Le couple de matrices G* et F* donne une solution aussi exacte que le couple original G et F.

Les trois derniers onglets concernent les résultats issus des trois analyses.

L'onglet *Base model results* affiche les différents résultats obtenus lors des « base runs ». De nombreuses figures sont tracées comme les concentrations issues du modèle en fonction des concentrations initiales pour chaque espèce, les évolutions temporelles initiales et calculées par le programme de chaque espèce, les profils des facteurs et les contributions temporelles des facteurs, les contributions annuelles, saisonnières et semaine/weekend des facteurs. Il y a également la possibilité de tracer un facteur en fonction d'un autre ce qui permet de voir s'ils sont corrélés, et enfin des représentations en camembert permettent de connaître la distribution des facteurs dans les différentes espèces (Figure A7).

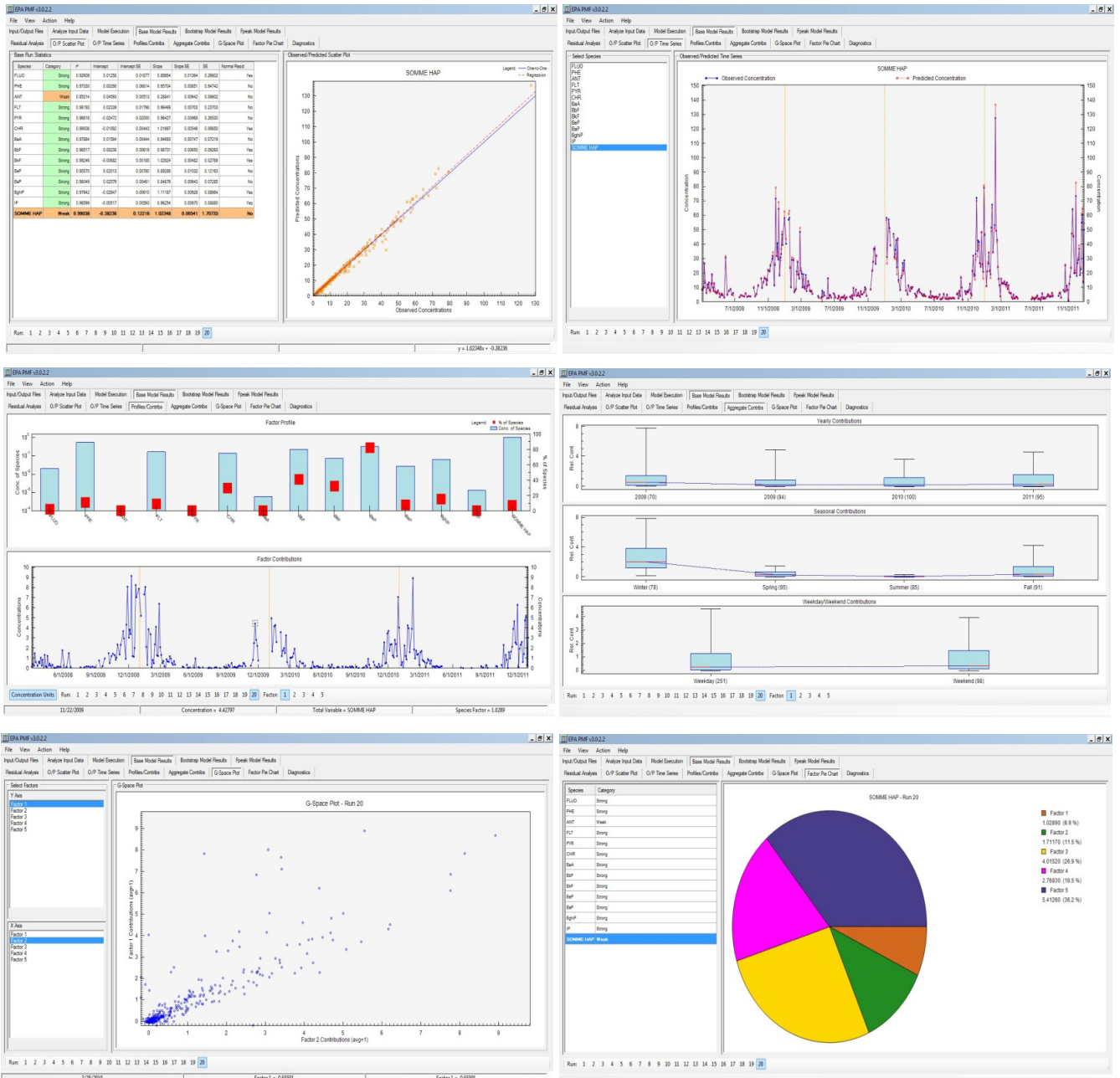


Figure A7 : Exemples d'écrans « O/P Scatter Plot » (A), « O/P Time Series » (B), « Profiles/Contrib » (C), « Aggregate Contris » (D), « G-Space Plot » (E), « Factor Pie Chart ».

L'onglet *Bootstrap model results* affiche les différents résultats obtenus lors des « bootstrap runs ». Dans cet onglet, des box-plots sont affichées représentant la variabilité en % et en concentration des espèces à l'issu des bootstraps réalisés (Figure A8).

ANNEXE 3

Lien entre sources d'émissions et HAP indicateurs

Auteurs	Lieu et date	Modèle	Principales sources et éléments associés
Masclat et al., 1984	-	-	<ul style="list-style-type: none"> - Chauffage domestique : FLT, PYR, BaA, CHR - Véhicule à essence : BaP, IP, COR - Véhicule diesel : PHE, FLT, PYR - Usine engrais : PHE, FLT, BaA - Raffinerie pétrole : FLUO, PHE, ANT, BaA - Centrale électrique à charbon : FLUO, PHE, FLT - Usine d'incinération des déchets : PHE, PYR, CHR, BeP - Fonderie : FLT, BaA, BbF, BaP
Park et al., 2011	Corée du Sud (zone industrielle) 01/2002-02/2003	ACP	<p>SAISON CHAUDE :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Essence : IP, DBahA, BghiP - Diesel : BbF, BaP, BaA, BkF - Charbon & incinération : PHE, FLT, PYR - Gaz naturel : BaA, CHR - Pétrochimie & acier : HAP légers, ACP, ACE, BaP <p>SAISON FROIDE :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Véhiculaire : IP, DBahA, BghiP, BbF, BkF, BaP - Charbon & incinération : FLUO, PHE, FLT, PYR - Gaz naturel : ANT, FLT, PYR, BaA, CHR, BbF, BkF, BaP - Pétrochimie & acier : ACE, FLUO, ACP, FLT, PYR, BaA
Larsen et Baker, 2003	Baltimore, Maryland, Etats-Unis (zone urbaine) 03/1997-12/1998	ACP	<ul style="list-style-type: none"> - Essence : IP - Diesel : BkF, IP - Véhiculaire : CHR, IP, BaA, BbF, BkF, BeP, BaP, BghiP - Charbon : PYR, FLT, PHE, ANT - Huile : NAPH, 2-MNAPH - Bois : PHE, ANT
Park et al., 2011	Corée du Sud (zone industrielle) 01/2002-02/2003	PMF	<ul style="list-style-type: none"> - Essence : BghiP, IP - Diesel : BaA, BbF, BkF, BaP, FLT, PYR - Charbon & incinération : PHE, FLT, PYR, DBahA, BaP, BghiP - Gaz naturel : BaA, CHR - pétrochimie & acier : ACE, ACP, FLUO
Larsen et Baker, 2003	Baltimore, Maryland, Etats-Unis (zone urbaine) 03/1997-12/1998	PMF	<ul style="list-style-type: none"> - Essence : BghiP, IP - Diesel : BghiP, IP, BkF - Véhiculaire : BghiP, IP - Charbon : PHE, FLT, PYR, BbF, CHR - Huile : NAPH, 2-MNAPH, ACE, FLUO, BaA, BkF, BeP, IP - Bois : PHE, ANT
Sofowote et al., 2010	Hamilton, Ontario, Canada (zone urbaine-industrielle) 20/07/1995-20/08/1995	PMF	<ul style="list-style-type: none"> - Diesel : BghiP, IP - Véhiculaire : PHE, FLT, PYR - Fours à coke : BghiP, IP, BaP, B[b+k]F
Harrison et al., 2012	Royaume-Uni 18 sites urbains dont 5 urbains-industriels 2002-2006	PMF	<ul style="list-style-type: none"> - Pétrole imbrulé : PHE, HAP légers - Industrie : HAP lourds - Bois : ACE, HAP lourds
Khairy et Lohmann, 2013	Alexandrie, Egypte 17 sites de types diverses (urbains, trafics et résidentiels) 07-08/2010 et 12-01/2011	PMF	<ul style="list-style-type: none"> - Gaz naturel : CHR, BaA - Pétrole imbrulé : HAP légers (2-3 cycles) - Diesel : PHE, FLT, PYR, BbF, BkF, BeP, BaP, IP - Essence : FLT, PYR, BghiP

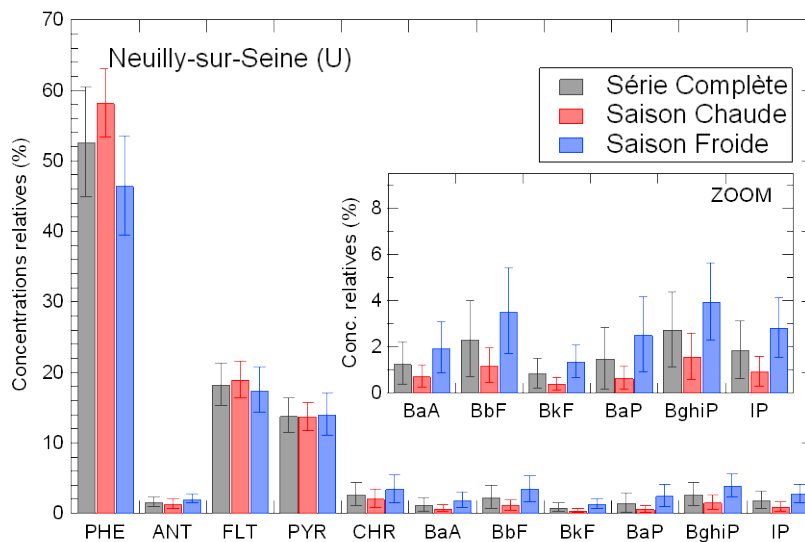
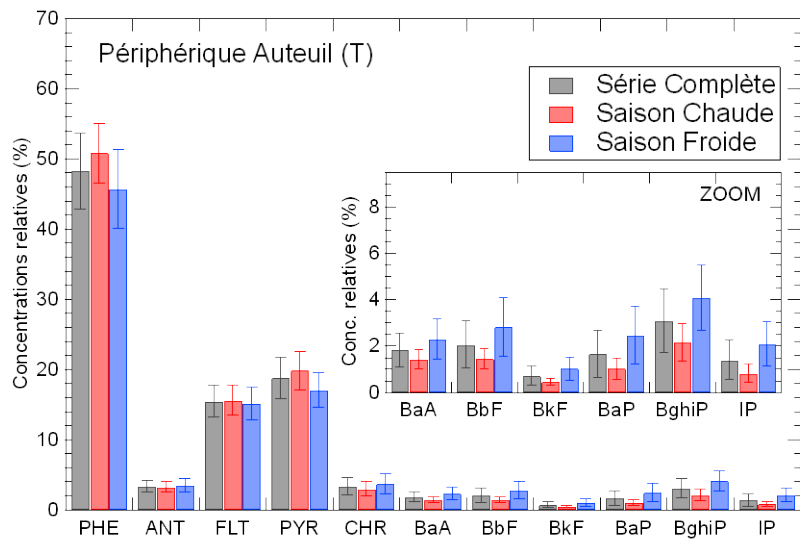
RÉFÉRENCES

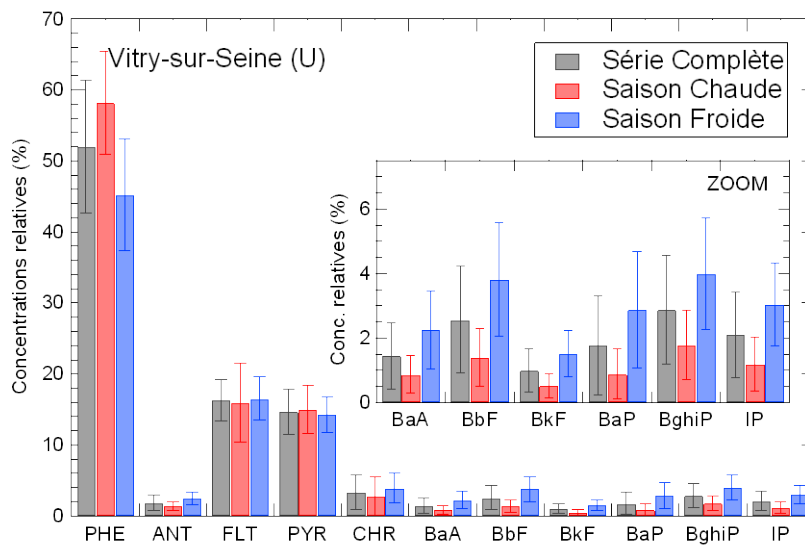
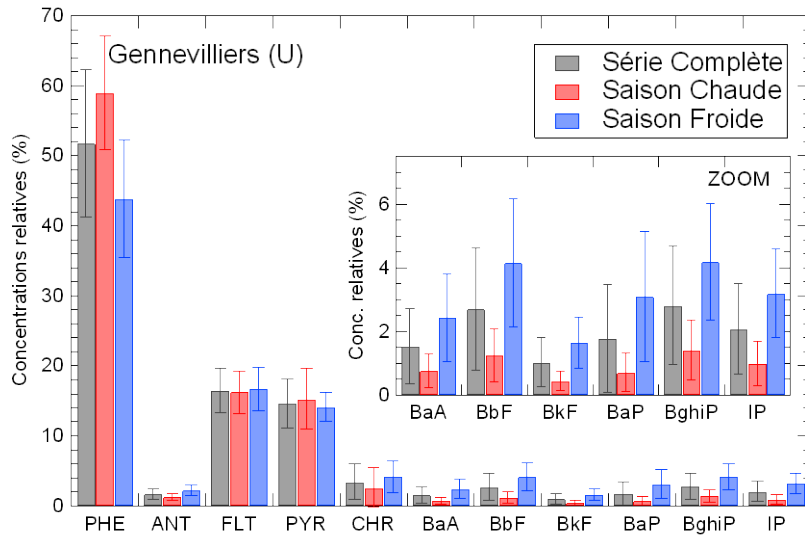
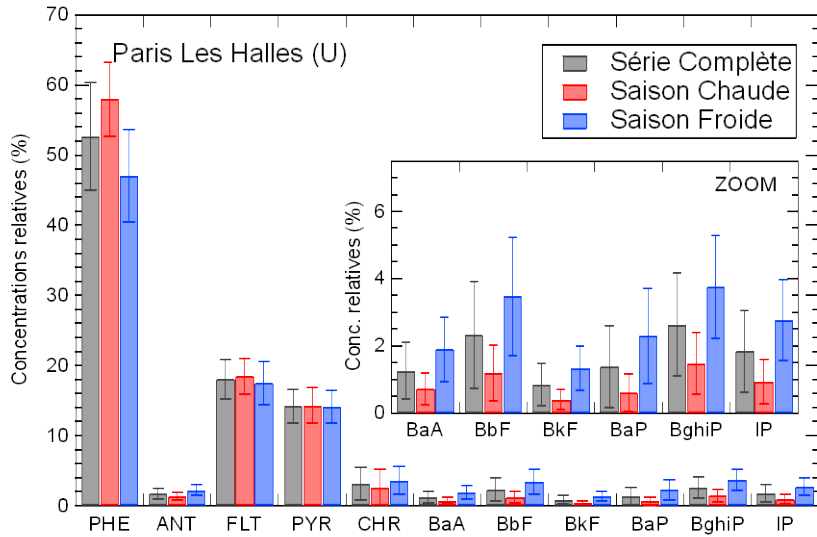
- Harrison, R. M., Jang, E. and Alam, M. S.: Application of PMF to the source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons, European Aerosol Conference (Granada, Spain), [online] Available from: <http://www.eac2012.com/EAC2012Book/files/606.pdf>, 2012.
- Khairy, M. A. and Lohmann, R.: Source apportionment and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Alexandria, Egypt, *Chemosphere*, 91(7), 895–903, doi:10.1016/j.chemosphere.2013.02.018, 2013.
- Larsen, R. K. and Baker, J. E.: Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods, *Environ. Sci. Technol.*, 37(9), 1873–1881, doi:10.1021/es0206184, 2003.
- Masclat, P., Nikolaou, K. and Mouvier, G.: Identification des sources d'hydrocarbures aromatiques polycycliques particuliers dans l'atmosphère urbaine, in *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, edited by B. Versino and G. Angeletti, pp. 616–625, Springer Netherlands. [online] Available from: http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-009-6505-8_64 (Accessed 5 August 2013), 1984.
- Park, S.-U., Kim, J.-G., Jeong, M.-J. and Song, B.-J.: Source identification of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial complex using diagnostic ratios and multivariate factor analysis, *Arch Environ Contam Toxicol*, 60(4), 576–589, doi:10.1007/s00244-010-9567-5, 2011.
- Sofowote, U. M., Allan, L. M. and McCarry, B. E.: A comparative study of two factor analytic models applied to PAH data from inhalable air particulate collected in an urban-industrial environment, *J Environ Monit*, 12(2), 425–433, doi:10.1039/b909663a, 2010.

ANNEXE 4

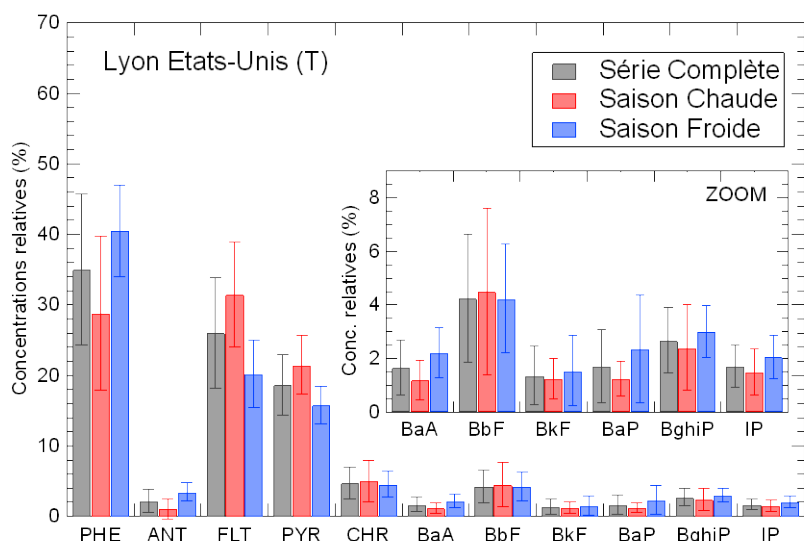
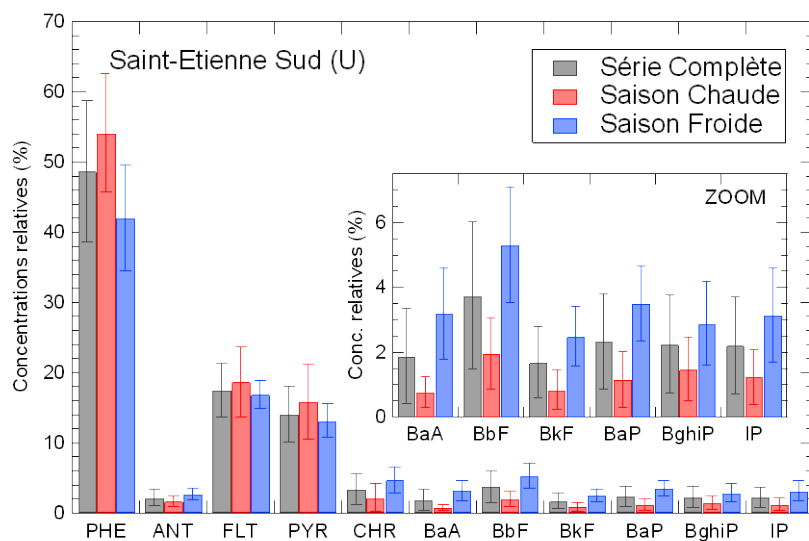
Profils chimiques HAP par sites

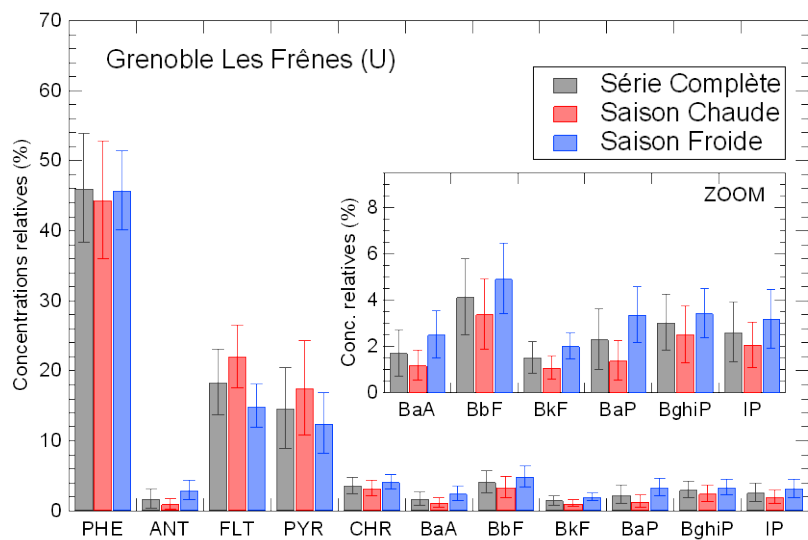
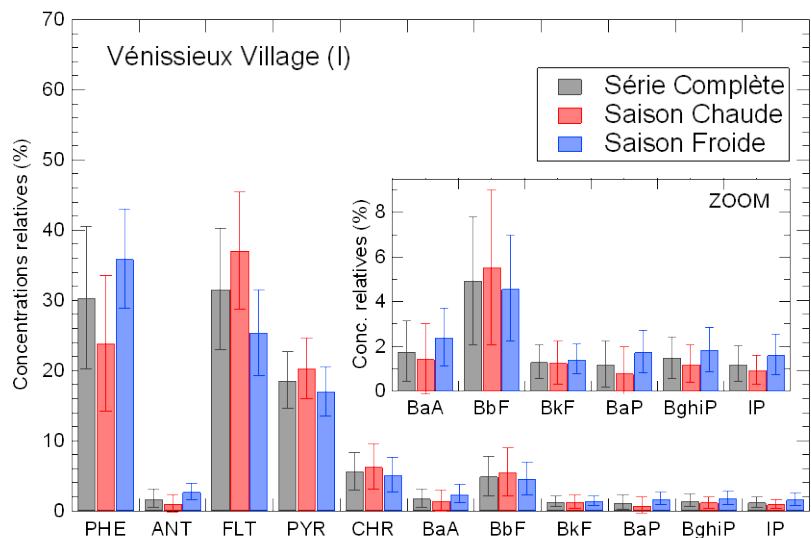
AIRPARIF



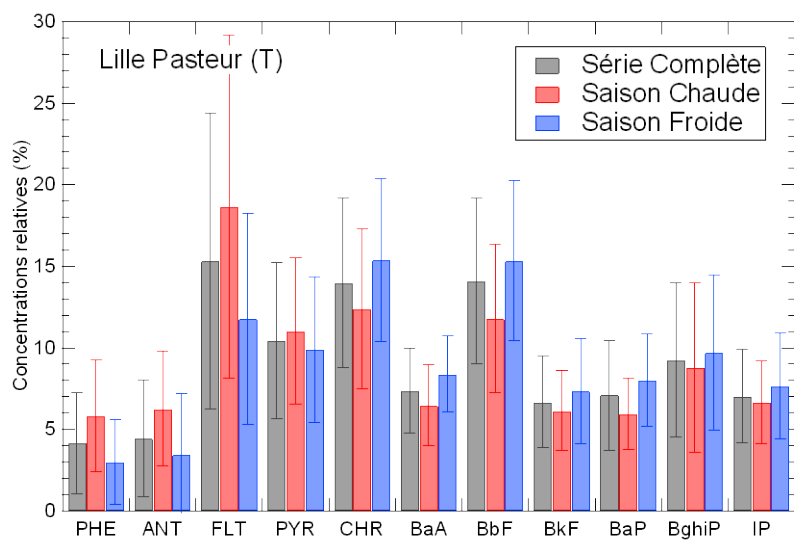
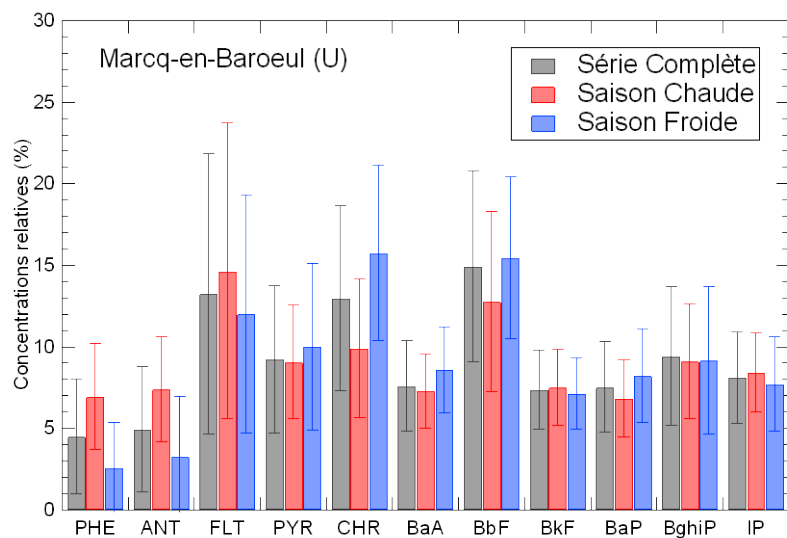


Air Rhône-Alpes





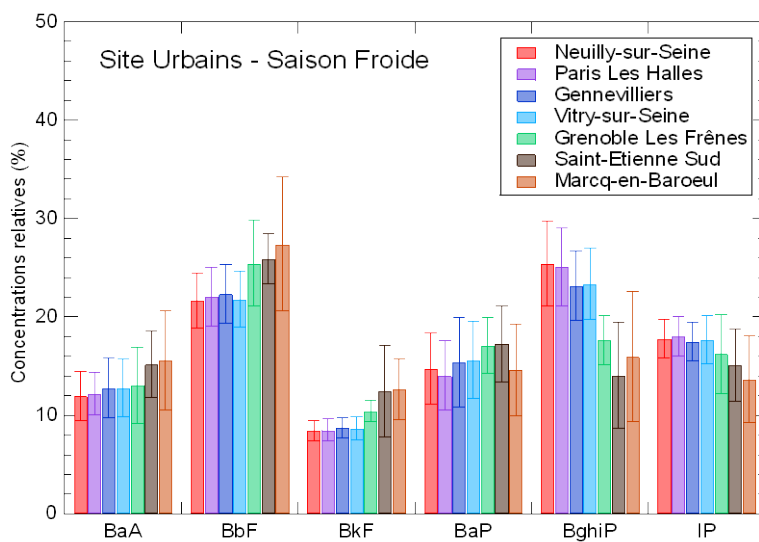
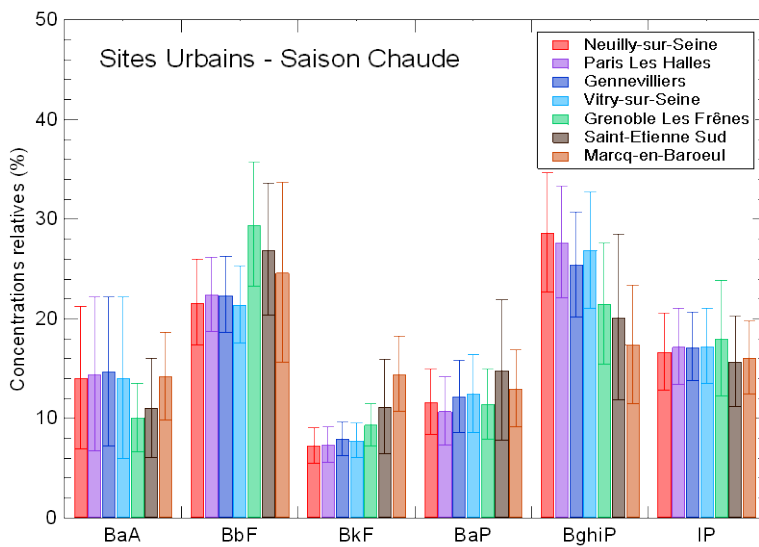
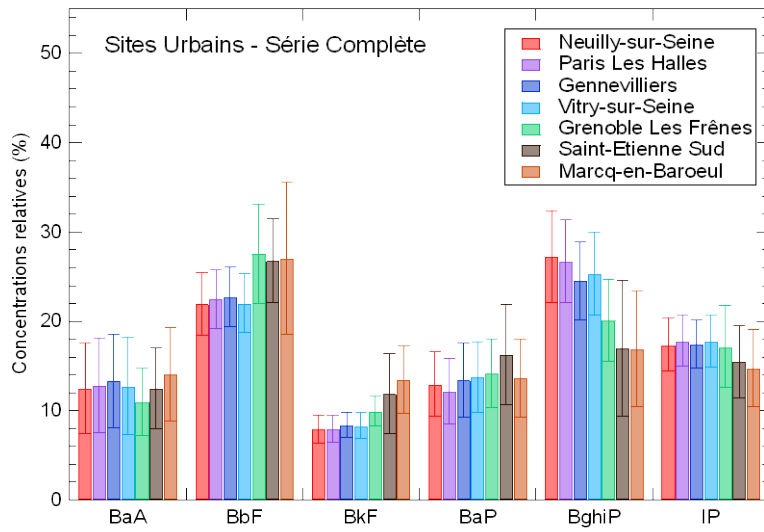
Atmo Nord-Pas-de-Calais



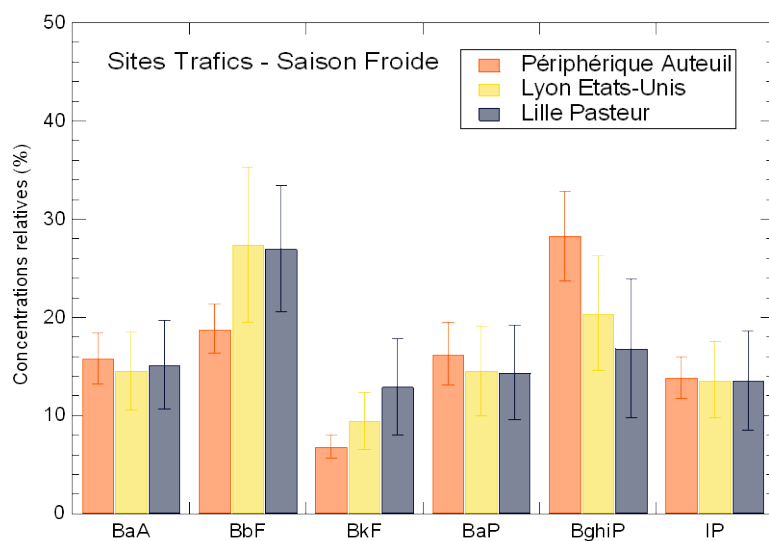
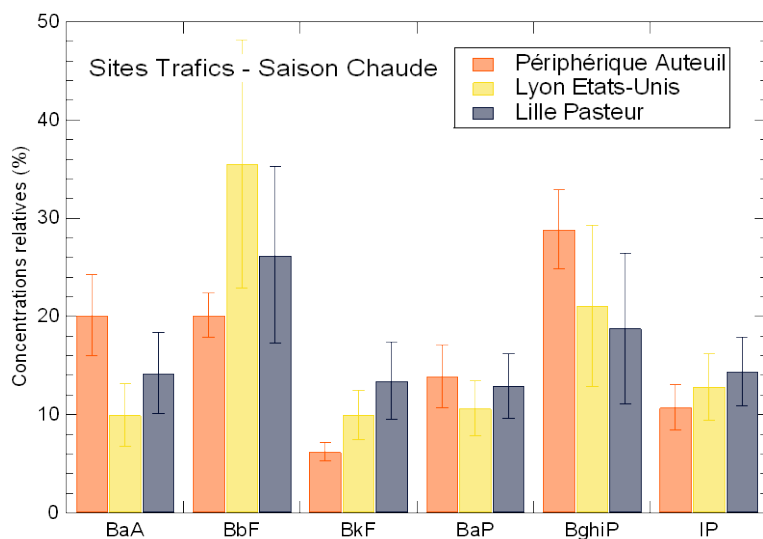
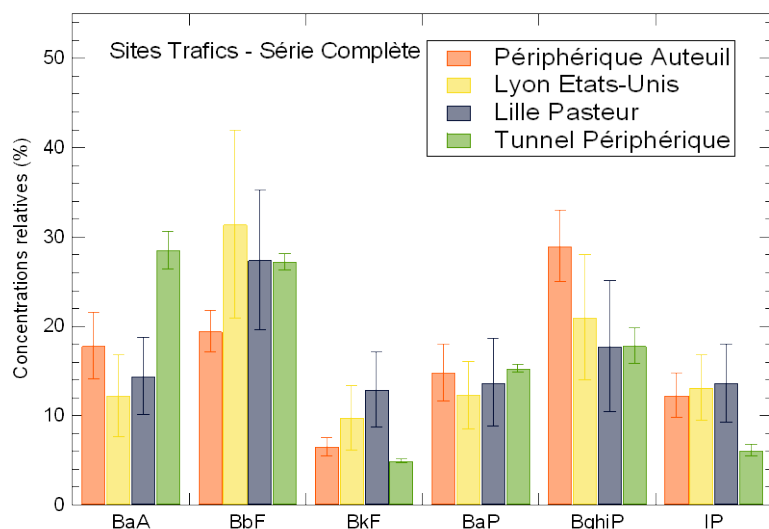
ANNEXE 5

Profils chimiques phase particulaire par typologie

Urbains



Trafics



Industriels

