



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air

VARIATIONS SPATIO-TEMPORELLES DES ESPECES CHIMIQUES MAJEURES ET DE COMPOSES TRACES DES PM EN FRANCE METROPOLITAINE

Olivier FAVEZ & Alexandre ALBINET (INERIS)

Dalia SALAMEH & Jean-Luc JAFFREZO (IGE)

Laurent ALLEMAN (IMT LD)

Programme de travail 2017 du LCSQA

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Olivier FAVEZ	Caroline MARCHAND	Marc DURIF
Qualité	Ingénieur de l'Unité ASUR Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité ASUR Direction des Risques Chroniques	Responsable du Pôle CARA Direction des Risques Chroniques
Visa			



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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de l'IMT Lille Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches 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'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère chargé de l'Environnement. Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au ministère et aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

TABLE DES MATIERES

RESUME	6
REMERCIEMENTS	7
1. CONTEXTE DE L'ETUDE	8
2. SITES D'ETUDE ET METHODES DE MESURES.....	8
3. CARBONE ELEMENTAIRE ET CARBONE ORGANIQUE	11
4. MARQUEURS ORGANIQUES	12
5. ESPECES INORGANIQUES SECONDAIRES MAJEURES	15
6. ESPECES INORGANIQUES PRIMAIRES MAJEURES	18
7. TRACEURS METALLIQUES	20
8. CONCLUSIONS	23
9. REFERENCES	24

Les particules atmosphériques sont constituées d'une très grande variété d'espèces chimiques, dont la nature et les concentrations varient suivant les sources d'émission et l'intensité des mécanismes secondaires donnant lieu à la formation de nouvelles particules et/ou à leur transformation dans l'atmosphère. Ainsi, l'étude de la composition chimique des particules permet d'obtenir des indications sur les sources et les processus contribuant à l'évolution des concentrations observées en air ambiant.

Le présent rapport rend compte d'une analyse géochimique multisites des concentrations moyennes saisonnières des composés majeurs et de quelques espèces traces des PM en France métropolitaine. Il s'appuie sur les résultats obtenus au cours de ces dernières années pour 19 sites de typologies différentes (11 urbains, 2 trafics, 3 vallées alpines, et 3 ruraux), dans le cadre du programme CARA et/ou de projets coordonnés par l'IGE. Ce travail, conduit en parallèle d'une vaste étude de sources de PM via l'utilisation de modèle sources-récepteur de type *Positive Matrix Factorization* dans le cadre le projet SOURCES cofinancé par l'ADEME, apporte une vision globale des principales sources de PM et de leurs impacts en fonction des caractéristiques du site étudié.

Les principaux résultats obtenus sont repris ci-dessous :

- Des concentrations maximales en matière organique et en levoglucosan sont observées en période hivernale sur la quasi-totalité des sites étudiés, témoignant de la grande influence de la source de combustion de la biomasse liée au chauffage domestique (en tout premier lieux dans les vallées alpines, mais également sur l'ensemble des niveaux de fond urbain) ;
- Des concentrations maximales en nitrate d'ammonium sont observées au printemps, en particulier dans la partie nord de la France, en lien notamment avec les émissions agricoles de NH_3 et les conditions météorologiques favorisant la formation d'aérosols secondaires semi-volatils ;
- Des concentrations relativement élevées de sulfate sont observées en été sur la plupart des sites du sud de la France, reflétant l'importance de l'impact des émissions par combustion de fioul lourd et de l'intensité des processus photochimiques ;
- Des concentrations maximales en polyols sont observées en été et/ou en automne sur l'ensemble des sites étudiés, suggérant un impact non négligeable des émissions biogéniques primaires (e.g., spores fongiques) ;
- Des concentrations plus importantes en Cu, Sb et Ba (émis par l'usure de certaines pièces mécaniques des véhicules, pneus/freins) sont observées sur les deux sites trafics de Roubaix et Strasbourg, confirmant l'influence des émissions automobiles hors échappement au niveau local.

La détermination des espèces chimiques prises en compte pour la présente étude permet une description préliminaire des principales sources anthropiques de PM pouvant influencer les niveaux de concentrations en air ambiant. Néanmoins, selon les sites, une caractérisation chimique plus fine peut s'avérer nécessaire à une meilleure description d'autres sources primaires locales (e.g., activité industrielle spécifique) et/ou des phénomènes de formation des aérosols secondaires (tels que les aérosols organiques secondaires biogéniques ou anthropiques).

REMERCIEMENTS

Bien qu'il soit quasiment impossible de le recenser ici individuellement et de manière exhaustive, l'ensemble des personnels (AASQA, LCSQA/INERIS, LCSQA/IMT Lille-Douai, IGE) ayant contribué aux prélèvements et à l'analyse chimique des filtres exploités dans le cadre de ce rapport sont chaleureusement remerciés.

1. CONTEXTE DE L'ETUDE

Les particules fines (PM) constituent un enjeu majeur en matière de santé publique, entraînant le renforcement de la législation européenne sur les niveaux de concentrations de PM ainsi que l'élaboration d'objectifs nationaux ambitieux pour l'amélioration de la qualité de l'air (e.g., PNSE2). La réalisation de ces objectifs passe par la mise en œuvre des plans d'action et nécessite une bonne connaissance de l'origine des PM.

Les particules atmosphériques sont constituées d'une très grande variété de composés chimiques qui varient selon les sources d'émission et les processus physico-chimiques, ces derniers donnant lieu à la formation de nouvelles particules et/ou à leur transformation au cours du transport atmosphérique. Ainsi, l'étude de la composition chimique des particules permet d'obtenir des indications sur les sources et les processus contribuant à l'évolution des concentrations observées sur un site d'étude.

Le présent rapport traite de la variabilité saisonnière et spatiale des concentrations moyennes de certains composés particuliers spécifiques mesurées sur 19 sites de typologies différentes (11 urbains, 2 trafics, 3 en vallées alpines, et 3 ruraux). Il s'appuie sur le travail réalisé par Dalia Salameh dans le cadre de son post-doctorat pour le projet SOURCES, fruit d'une collaboration entre le LCSQA/INERIS et l'Institut des Géosciences de L'Environnement (IGE, unité mixte de recherche CNRS-Université de Grenoble) sur co-financement de l'ADEME. Cette étude a notamment permis de synthétiser un ensemble de résultats issus du programme CARA et de plusieurs projets gérés par l'IGE. A noter que les résultats du projet SOURCES ont déjà fait l'objet de deux rapports LCSQA, l'un recensant les principaux programmes de recherche pour l'étude des sources de PM en France (Favez, Amodeo & Jaffrezo, 2017), l'autre proposant et mettant en œuvre une méthodologie de traitement de données harmonisé par *Positive Matrix Factorization* (Favez, Salameh & Jaffrezo, 2017).

Les jeux de données utilisés ici ont été obtenus par analyse au laboratoire (en particulier, INERIS, IGE, IMT LD, et LSCE) de filtres prélevés par différentes Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) : Atmo Auvergne-Rhône-Alpes, Atmo Hauts-de-France, Air PACA, Atmo Nouvelle Aquitaine, Atmo Grand-Est, et Atmo Normandie, et par l'Andra sur le site de l'OPE (Observatoire Pérenne de l'Environnement, Meuse). Ces prélèvements et analyses chimiques ont été effectués au cours de la période 2011-2016.

2. SITES D'ETUDE ET METHODES DE MESURES

Les jeux de données utilisés proviennent des campagnes de mesure décrites dans le Tableau 1 ci-après. Une description des différents programmes ayant permis leur obtention est disponible dans un précédent rapport LCSQA (Favez, Amodeo & Jaffrezo, 2017).

Tableau 1 : Campagnes de mesure

Site	Typologie	Période	Nbre filtres	Fraction PM	Programme
Talence	Fond urbain	02/02/2012 au 07/04/2013	159	PM10	CARA
Lyon	Fond urbain	03/01/2012 au 31/12/2012	122	PM10	CARA
Poitiers	Fond urbain	16/11/2014 au 29/12/2015	133	PM10	CARA
Nice	Fond urbain	04/06/2014 au 29/06/2016	197	PM10	3 VILLES/CARA
Marseille	Fond urbain	01/06/2014 au 27/06/2016	203	PM10	3 VILLES/CARA
Port de Bouc	Fond urbain	01/06/2014 au 27/06/2016	191	PM10	3 VILLES
Aix en Pvce	Fond urbain	18/07/2013 au 13/07/2014	120	PM10	PART'AERA
Nogent /Oise	Fond urbain	02/01/2013 au 02/06/2014	158	PM10	CARA
Rouen	Fond urbain	02/01/2013 au 01/06/2014	168	PM10	CARA
Lens	Fond urbain	02/01/2013 au 01/06/2014	169	PM10	CARA
Grenoble	Fond urbain	02/01/2013 au 29/12/2014	242	PM10	CARA
Roubaix	Trafic	20/01/2013 au 26/05/2014	159	PM10	CARA
Strasbourg	Trafic	02/04/2013 au 08/04/2014	92	PM10	CARA
Passy	Vallées alpines	02/11/2013 au 31/10/2014	242	PM10	DECOMBIO
Marnaz	Vallées alpines	02/11/2013 au 31/10/2014	117	PM10	DECOMBIO
Chamonix	Vallées alpines	02/11/2013 au 31/10/2014	120	PM10	DECOMBIO
Revin	Fond rural	02/01/2013 au 01/06/2014	168	PM10	CARA
OPE ANDRA	Fond rural	10/01/2012 au 28/12/2015	191	PM10	ANDRA
Peyrusse	Fond rural	10/01/2011 au 26/12/2013	155	PM2.5	CAMERA
Revin	Fond rural	10/01/2011 au 26/12/2013	166	PM2.5	CAMERA
OPE ANDRA	Fond rural	02/01/2012 au 29/12/2015	220	PM2.5	ANDRA

Sur l'ensemble de ces sites, des prélèvements journaliers de PM₁₀ (24 h) ont été collectés par les AASQA (ou l'Andra) tous les 3 jours sur des filtres en fibre de quartz. Une caractérisation chimique détaillée a été conduite sur l'ensemble de ces filtres, avec une détermination des concentrations de la matière carbonée (carbone organique : OC, et carbone élémentaire : EC), des ions majeurs (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺), d'un grand nombre d'éléments traces métalliques (e.g. Al, Ca, Fe, K, As, Ba, Cd, Co, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, V, Zn), et de différents marqueurs organiques spécifiques de sources, tels que les monosaccharides anhydrides (levoglucosan, mannosan, galactosan pour la combustion de biomasse), les polyols (arabitol, sorbitol, mannitol pour les émissions biogéniques primaires dont les spores fongiques), ou l'acide méthylsulfonique (MSA pour les aérosol organiques d'origine marine).

Les analyses chimiques ont été conduites selon les protocoles analytiques synthétisés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Méthodes d'analyses chimiques

Espèces mesurées	Méthodes analytiques	Références
<u>Carbone organique et élémentaire</u> OC, EC	TOT (analyse thermo-optique en transmission), à l'aide du <i>Sunset lab analyzer</i> et selon le protocole EUSAAR2	NF EN 16909
<u>Espèces solubles majeures</u> SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , MSA, oxalate	IC (Chromatographie ionique)	NF EN 16913
<u>Métaux et metalloïdes</u> Al, As, Ba, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Pd, Pt, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn, Zr	ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) et ICP-AES (inductively coupled atomic emission spectrometry) après digestion acide au four micro-onde	(NF EN 14902 ; Alleman et al., 2010)
<u>Sucres</u> - levoglucosan, mannosan, galactosan - arabitol, mannitol, sorbitol	HPLC-PAD (high performance liquid chromatography coupled to a pulsed amperometric detection)	(Sciare et al., 2011; Waked et al., 2014)

3. CARBONE ELEMENTAIRE ET CARBONE ORGANIQUE

Les particules carbonées sont constituées de matière organique (OM), de carbone élémentaire (EC), et d'espèces minérales (tel que le carbonate de calcium). Le carbone minéral n'est généralement pas utilisé dans les études de sources, en raison notamment de la difficulté de mesurer les carbonates par chromatographie ionique (interférences analytiques liées au CO₂ de l'air) et de la faiblesse de leurs concentrations en milieu urbain. A l'inverse, OM et EC peuvent représenter (ensemble) plus de la moitié des PM₁₀ et constituent de précieux indicateurs de l'origine des particules atmosphériques.

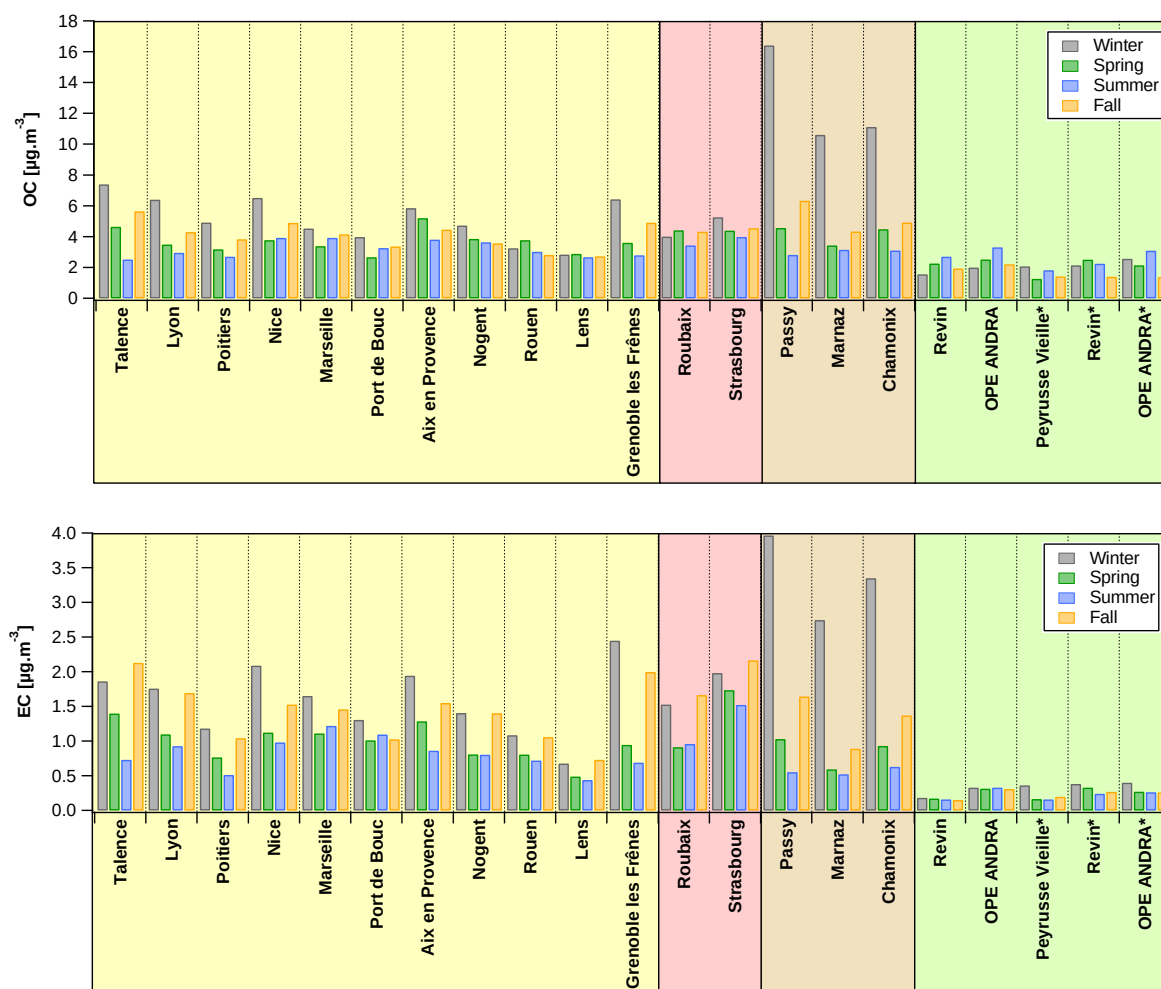


Figure 1 : Variabilités saisonnières et spatiales des concentrations moyennes en OC et en EC ($\mu\text{g.m}^{-3}$) déterminées sur 19 sites français de typologies différentes. Mesures PM₁₀, sauf pour les sites marqués par * (correspondent aux mesures de la fraction PM_{2.5}). La couleur du fond indique la typologie du site : jaune pour urbain, rose pour trafic, marron pour vallée alpine, et vert pour rural. Les saisons correspondent aux mois suivants : hiver (12/01/02), printemps (03/04/05), été (06/07/08), et automne (09/10/11).

○ Carbone élémentaire

EC est constitué quasi-exclusivement d'atomes de carbone et sa structure s'apparente à celle du graphite impur (i.e., très légèrement fonctionnalisé). Il est émis directement dans l'atmosphère par les processus de combustion. Comme illustré par la Figure 1, les concentrations moyennes en EC présentent des variations saisonnières très marquées avec des maxima en hiver et, dans une moindre mesure, en automne. Ces variations saisonnières sont à mettre en relation avec les conditions météorologiques et l'intensité des sources de combustion, en particulier le chauffage résidentiel. L'impact de cette source, dont le chauffage au bois, explique les très fortes concentrations moyennes pour les 3 sites de la vallée alpine (2,7-4,0 $\mu\text{g.m}^{-3}$), mais également sur la plupart des sites de fond urbain. A noter que les 2 sites de proximité automobile présentent des concentrations moyennes légèrement plus élevées en automne (e.g. 2,2 $\mu\text{g.m}^{-3}$ à Strasbourg), reflétant une influence accrue des émissions à l'échappement à cette période de l'année (Petit et al., 2015).

○ Carbone organique

La matière organique est émise directement dans l'atmosphère (émissions liées aux activités humaines ou naturelles) mais résulte également de mécanismes de transformations secondaires impliquant notamment des composés organiques volatils (COV). L'OM est constituée d'une multitude d'espèces chimiques, dont le nombre et les concentrations individuelles sont impossible à quantifier dans leur intégralité. La concentration de matière organique n'est généralement pas mesurée directement sur filtres. Elle est classiquement déterminée à partir de la mesure de la masse d'atomes de carbone (OC) qu'elle contient. Les concentrations moyennes en OC se caractérisent par des variations saisonnières généralement moins marquées que celles de l'EC (Figure 1), en raison de la plus grande diversité de ses origines. Néanmoins, une saisonnalité très marquée est observée sur les 3 sites en vallée alpine, avec des maxima observés en période hivernale (11-16 $\mu\text{g.m}^{-3}$), reflétant l'importante contribution de la source de combustion de la biomasse à cette saison. Des concentrations moyennes hivernales relativement élevées sont également observées pour les sites urbains de Talence (7,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$), Lyon (6,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$), Nice (6,5 $\mu\text{g.m}^{-3}$), Aix-en-Provence (5,9 $\mu\text{g.m}^{-3}$), et Grenoble les Frênes (6,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$). Les sites ruraux présentent généralement les concentrations en OC les plus faibles avec cependant des valeurs relativement élevées en période estivale à Revin (2,7 $\mu\text{g.m}^{-3}$) et l'OPE-ANDRA (3,3 et 3,1 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour la fraction PM_{10} et $\text{PM}_{2.5}$, respectivement), en lien notamment avec l'importance des mécanismes photochimiques et la formation d'aérosols organiques secondaires.

4. MARQUEURS ORGANIQUES

Certains composés organiques sont considérés comme des marqueurs spécifiques de sources de PM, et leur spéciation chimique est nécessaire afin de mieux caractériser leurs sources d'émission. Dans ce contexte, les variabilités saisonnières des concentrations moyennes en levoglucosan, polyols, et MSA mesurées sur les différents sites sont discutées dans ce chapitre.

○ Levoglucosan

Les concentrations en levoglucosan, traceur univoque de la combustion de la biomasse, montrent des variations saisonnières classiques avec des maxima observés durant la période hivernale sur l'ensemble des sites de mesure (Figure 2). Sans surprise, les plus fortes concentrations hivernales sont observées sur les 3 sites en vallée alpine (1545-2944 ng.m⁻³), témoignant clairement de la forte influence de la source de combustion de la biomasse pour le chauffage résidentiel dans ce contexte. Les concentrations moyennes sur les sites urbains varient entre 317 ng.m⁻³ (Lens) et 1323 ng.m⁻³ (Talence). Sur les sites trafics, elles sont de 294 et 509 ng.m⁻³ pour Roubaix et Strasbourg, respectivement. De plus faibles concentrations sont observées sur les sites ruraux (158-198 ng.m⁻³), en lien avec la faible densité de population à proximité.

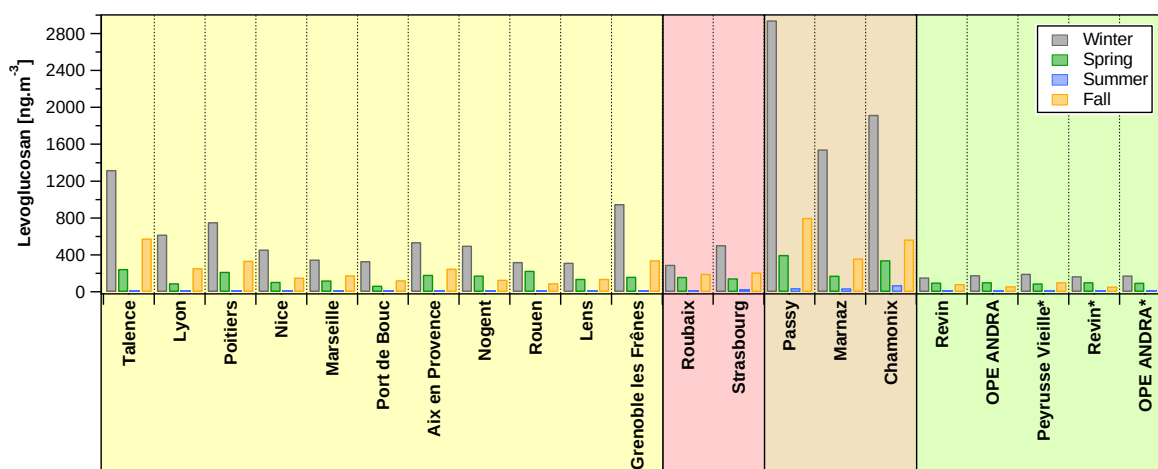


Figure 2 : Variabilités saisonnières et spatiales des concentrations moyennes en levoglucosan (ng.m⁻³) déterminées sur 19 sites français de typologies différentes. Mesures PM₁₀, sauf pour les sites marqués par * (correspondent aux mesures de la fraction PM_{2.5}). La couleur du fond indique la typologie du site : jaune pour urbain, rose pour trafic, marron pour vallée alpine, et vert pour rural. Les saisons correspondent aux mois suivants : hiver (12/01/02), printemps (03/04/05), été (06/07/08), et automne (09/10/11).

○ Polyols

Les polyols (somme de l'arabitol, sorbitol, et mannitol)¹ sont, dans l'état actuel des connaissances, considérés comme des traceurs des émissions biogéniques primaires liées aux spores fongiques et aux débris de plantes (Bauer et al., 2008a; Yttri et al., 2007). Comme illustré par la Figure 3, la concentration maximale en polyols est observée en été sur le site de l'OPE. Cette concentration estivale (117 ng.m⁻³ dans la fraction PM₁₀) reflète l'impact significatif des sources biogéniques primaires en fond rural. Sur les autres sites, les concentrations moyennes en polyols les plus élevées sont observées en été (e.g., 83 et 69 ng.m⁻³ pour Marnaz et Nogent, respectivement), ainsi qu'en automne (avec des maxima de 83 et 61 ng.m⁻³ pour les sites de Nice et Strasbourg, par exemples).

¹ Les polyols correspondent à la somme de l'arabitol et du mannitol sur les sites de Lens, Nogent, Rouen, Roubaix, et Revin

Ces résultats sont liés à une activité biologique accrue durant cette période de l'année en raison du rayonnement solaire intense et des températures plus élevées favorisant les émissions des spores fongiques, des grains de pollen, et des débris de plantes (Bauer et al., 2008b; Graham et al., 2003). Les niveaux élevés en automne peuvent également être dus à la décomposition de la végétation (Burshtein et al., 2011). Il est enfin à noter que les concentrations en polyols mesurées ici suggèrent un impact non négligeable des émissions biogéniques primaires, comme confirmé par les résultats d'analyses PMF réalisées sur ces mêmes sites de mesure et à l'aide des jeux de données discutés dans ce rapport (Favez, Salameh & Jaffrezou, 2017).

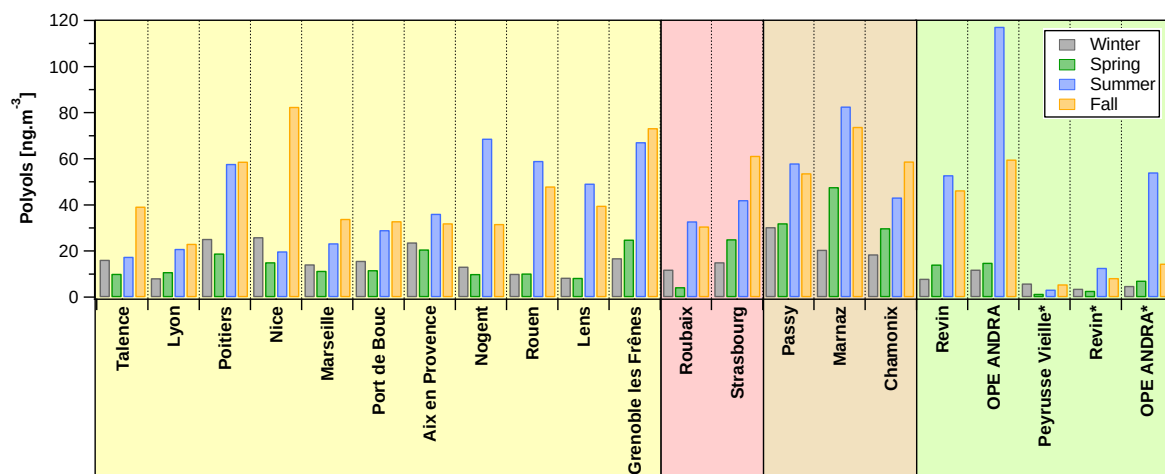


Figure 3 : Variabilités saisonnières et spatiales des concentrations moyennes en polyols (ng.m^{-3}) déterminées sur 19 sites français de typologies différentes. Mesures PM_{10} , sauf pour les sites marqués par * (correspondent aux mesures de la fraction $\text{PM}_{2.5}$). La couleur du fond indique la typologie du site : jaune pour urbain, rose pour trafic, marron pour vallée alpine, et vert pour rural. Les saisons correspondent aux mois suivants : hiver (12/01/02), printemps (03/04/05), été (06/07/08), et automne (09/10/11).

○ MSA (acide méthylsulfonique)

Le MSA, un traceur secondaire des émissions biogéniques de composés soufrés naturels, est issu de l'oxydation du diméthyl-sulfate (DMS) généralement émis par le phytoplancton marin (Zhang et al., 2014; Li et al., 1993).

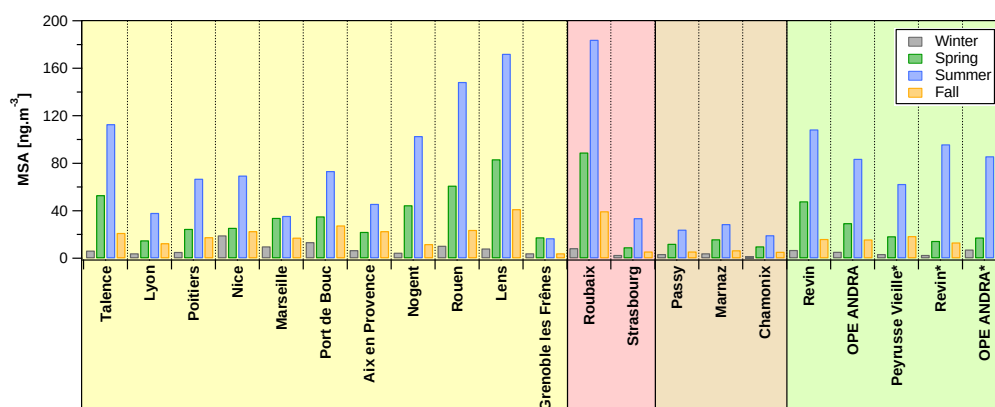


Figure 4 : Variabilités saisonnières et spatiales des concentrations moyennes en acide méthane sulfonique (MSA, ng.m^{-3}) déterminées sur 19 sites français de typologies différentes. Mesures PM_{10} , sauf pour les sites marqués par * (correspondent aux mesures de la fraction $\text{PM}_{2.5}$). La couleur du fond indique la typologie du site : jaune pour urbain, rose pour trafic, marron pour vallée alpine, et vert pour rural. Les saisons correspondent aux mois suivants : hiver (12/01/02), printemps (03/04/05), été (06/07/08), et automne (09/10/11).

Ce composé présente des évolutions saisonnières classiques (Figure 4) avec des maxima de concentrations observés pendant la saison estivale principalement dus à l'insolation intense et à la physiologie du phytoplancton favorisant ainsi sa formation. Les concentrations moyennes estivales les plus importantes sont observées à Roubaix (maximum de 184 ng.m^{-3}), sur les sites urbains de Lens, Rouen, Talence, Nogent, Poitiers, Nice, et Port de Bouc (moyennes entre 67 et 172 ng.m^{-3}), et sur les sites ruraux (moyennes entre 63 et 109 ng.m^{-3}). De plus faibles concentrations estivales sont mesurées sur les sites de vallée alpine ($20\text{-}29 \text{ ng.m}^{-3}$), subissant un impact très limité du transport de polluants à longue distance.

5. ESPECES INORGANIQUES SECONDAIRES MAJEURES

Au sein des particules fines, le nitrate et le sulfate sont majoritairement associés à l'ammonium, respectivement sous la forme de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), et de sulfate d'ammonium (NH_4HSO_4 ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Ils sont alors issus de mécanismes de formation secondaire impliquant l'oxydation de leurs précurseurs gazeux (NO_x et SO_2) et la combinaison des produits d'oxydation avec l'ammoniac (NH_3). Ces aérosols inorganiques secondaires peuvent représenter plus de la moitié des PM_{10} selon les régions et saisons étudiées.

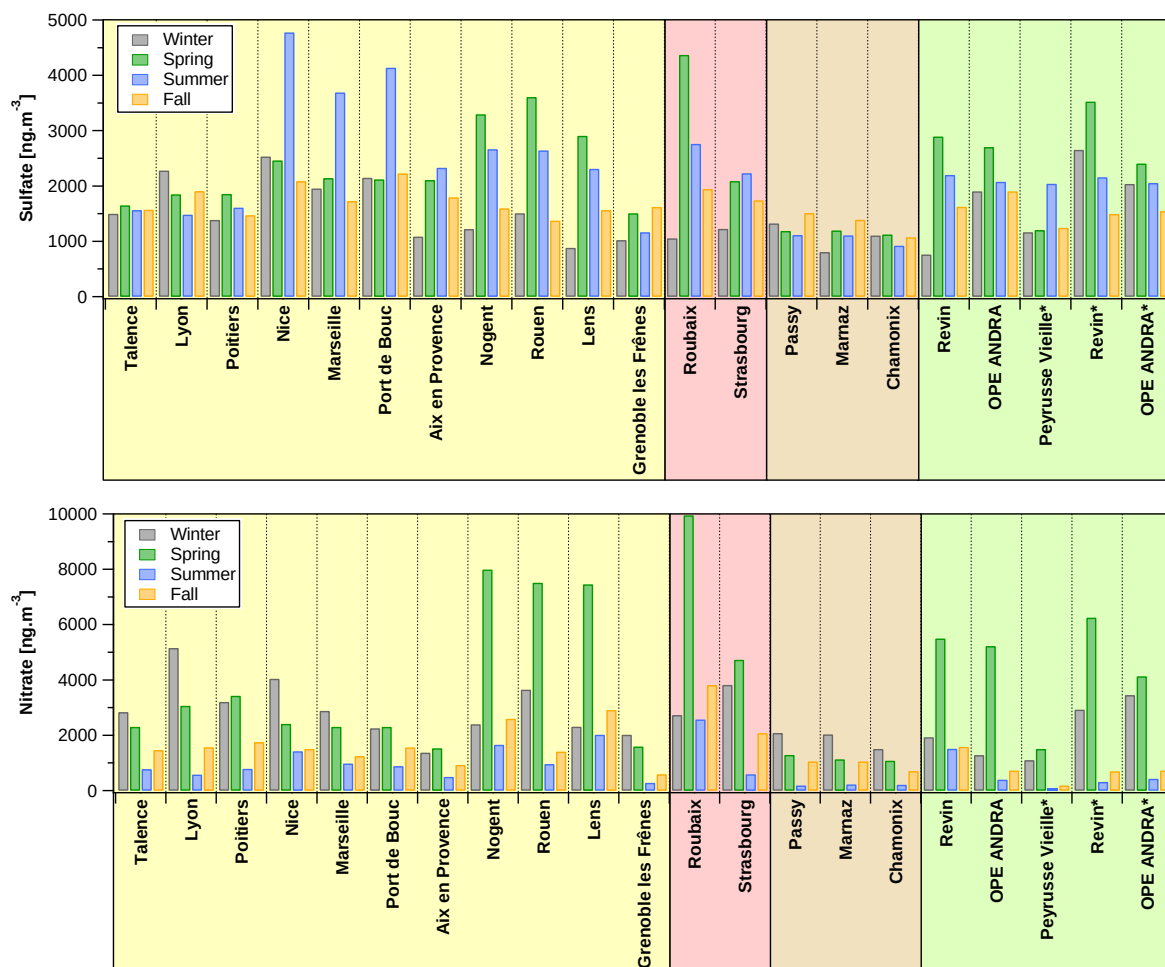
Les méthodes d'analyses classiquement utilisées ne permettent pas de mesurer directement les concentrations de nitrate d'ammonium et/ou de sulfate d'ammonium. Les concentrations de nitrate, sulfate et ammonium sont obtenues séparément.

Les variations spatio-temporelles de l'ammonium suivent à la fois celles du nitrate et celles du sulfate (Figure 5). De ce fait, seules les concentrations de ces deux dernières espèces sont commentées ci-après. A noter néanmoins que le nitrate et le sulfate peuvent également être présents en concentration non négligeable sous une autre forme qu'associés à l'ammonium, au sein du mode grossier des PM_{10} (e.g., entre 1 et $10 \mu\text{m}$). Dans ce cas, ils proviennent d'émissions primaires, comme par exemple la mise en suspension de particules minérales (tel que le gypse) et/ou de la condensation des produits d'oxydation des NO_x et du SO_2 sur des particules naturelles (e.g., aérosols terrigènes, sels de mer) par réactions acido-basiques.

○ Nitrate

Le nitrate d'ammonium constitue une espèce semi-volatile en équilibre entre la phase gazeuse et la phase particulaire, et sa répartition entre phases est fonction de la température et de l'hygrométrie ambiantes. Sa formation dépend également des niveaux de concentrations de ses précurseurs gazeux. L'ammoniac est très majoritairement issu des activités agricoles. Cependant, des études récentes mettent en évidence un impact significatif du trafic automobile sur les niveaux de NH_3 mesurés en zone urbaine (Elser et al., 2018). Le transport routier est également considéré comme le premier émetteur de NO_x à l'échelle nationale.

La concentration de nitrate particulaire est donc fonction des conditions météorologiques et des émissions de NO_x et de NH₃. En été, les températures relativement élevées (i.e., supérieures 15-20°C) limitent fortement la formation de nitrate d'ammonium. A l'inverse, en fin d'hiver - début de printemps, la survenue d'épisodes anticycloniques (froids et globalement ensoleillés), couplée aux épandages agricoles, favorise la condensation d'importantes quantités de nitrate d'ammonium dans les PM. Les concentrations de nitrate présentent ainsi des variabilités saisonnières bien marquées, avec de plus fortes valeurs observées au printemps (Figure 5), en particulier sur les sites urbains de la moitié nord de la France (10 µg.m⁻³ à Roubaix et 7-8 µg.m⁻³ à Nogent, Rouen, et Lens).



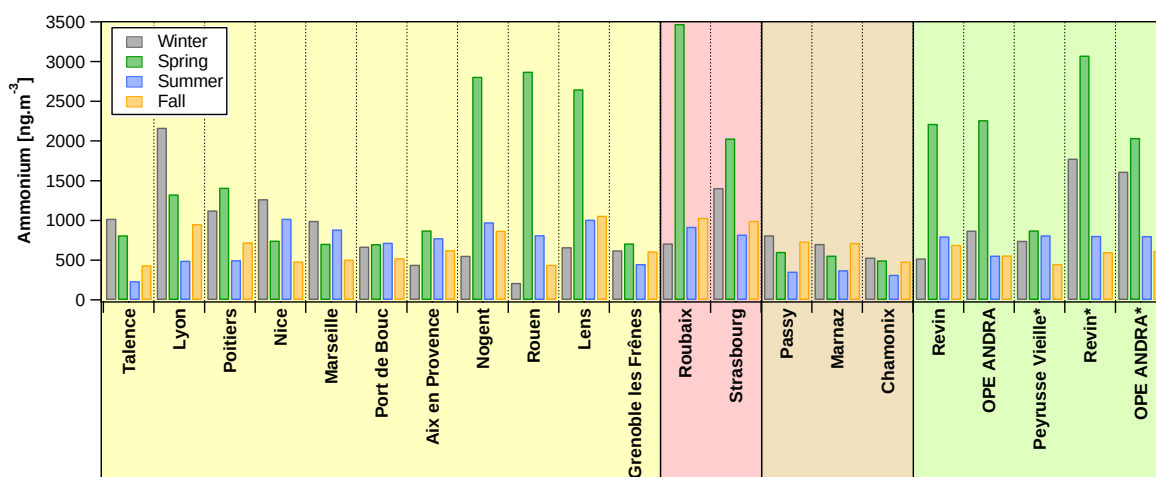


Figure 5 : Variabilités saisonnières et spatiales des concentrations moyennes en sulfate, nitrate et ammonium (ng.m^{-3}) déterminées sur 19 sites français de typologies différentes. Mesures PM_{10} , sauf pour les sites marqués par * (correspondent aux mesures de la fraction $\text{PM}_{2.5}$). La couleur du fond indique la typologie du site : jaune pour urbain, rose pour trafic, marron pour vallée alpine, et vert pour rural. Les saisons correspondent aux mois suivants : hiver (12/01/02), printemps (03/04/05), été (06/07/08), et automne (09/10/11).

Pour les sites ruraux, les valeurs les plus élevées sont mesurées à Revin et à l'OPE ($4\text{--}6 \mu\text{g.m}^{-3}$). Pour la moitié sud de la France, les moyennes hivernales sont équivalentes voire supérieures aux moyennes printanières (e.g., $4\text{--}5 \mu\text{g.m}^{-3}$ à Lyon et Nice, environ $3 \mu\text{g.m}^{-3}$ à Talence et Marseille), en raison des températures déjà relativement élevées au printemps. Les concentrations les plus faibles correspondent aux sites de vallée alpine ($1.5\text{--}2 \mu\text{g.m}^{-3}$ en hiver et printemps), probablement en lien avec la faiblesse des émissions de NH_3 et une topographie limitant fortement l'influence du transport des polluants à longue distance.

○ Sulfate

Les concentrations moyennes de sulfate présentent également des variations saisonnières bien marquées, avec des contributions plus importantes en été et au printemps (Figure 5). Les maxima sont observés en été sur les sites urbains de Nice, Marseille, et Port de Bouc ($3.7\text{--}4.8 \mu\text{g.m}^{-3}$), et au printemps sur Nogent, Rouen, et Lens ($2.9\text{--}3.6 \mu\text{g.m}^{-3}$). Pour les sites trafics, Roubaix montre la valeur la plus élevée au printemps avec $4.3 \mu\text{g.m}^{-3}$. Pour les sites ruraux, les concentrations les plus élevées sont mesurées au printemps (environ $3 \mu\text{g.m}^{-3}$) à Revin et OPE. Comme pour le nitrate, et pour les mêmes raisons, les niveaux les plus faibles correspondent aux sites de vallée alpine.

Les maxima de concentrations observés entre le printemps et l'été sont à relier au plus fort ensoleillement favorisant l'oxydation photochimique du SO_2 qui est ainsi transformé en acide sulfurique (H_2SO_4). Ce dernier peut ensuite passer en phase particulaire par phénomènes de condensation hétérogène (interactions entre espèces gazeuses et particules pré-existantes) ou de nucléation homogène (formation de particules uniquement à partir d'espèces gazeuses) (Korhonen et al., 1999). Le SO_2 est principalement émis par l'utilisation d'hydrocarbures et de combustibles fossiles contenant du soufre (e.g., fioul lourd, charbon) pour la production d'énergie (centrales thermiques), les transports maritimes et fluviaux ainsi que par certaines activités industrielles (e.g., pétrochimie). Le SO_2 peut aussi dériver du sulfure de diméthyle (DMS) émis par le phytoplancton.

Contrairement au nitrate d'ammonium, le sulfate d'ammonium n'est pas semi-volatile. Il est donc plus stable en phase particulaire, et peut être directement transporté sur de longues distances sans être soumis à des phénomènes de (re-)volatilisation.

6. ESPECES INORGANIQUES PRIMAIRES MAJEURES

○ Sodium et Chlorure

Les concentrations de sels de mer sont classiquement estimées à partir des mesures de Na^+ et Cl^- , avec Na^+ comme traceur spécifique stable pour cette source. Comme attendu et illustré par la Figure 6, ces espèces chimiques présentent les concentrations les plus élevées sur les sites proches du littoral côtier (e.g., Port de Bouc, Talence, Nice) et les concentrations les plus faibles en vallée alpine ainsi que sur les sites les plus à l'est dans les terres (Lyon, Strasbourg, Revin, OPE).

Les cycles saisonniers sont plus marqués pour Cl^- , car cette espèce est soumise à des processus photochimiques (plus intenses au printemps et en été) induisant son remplacement au sein des sels de mer par les produits d'oxydation acides d'espèces gazeuses (tels que NO_x , SO_2 , et COV).

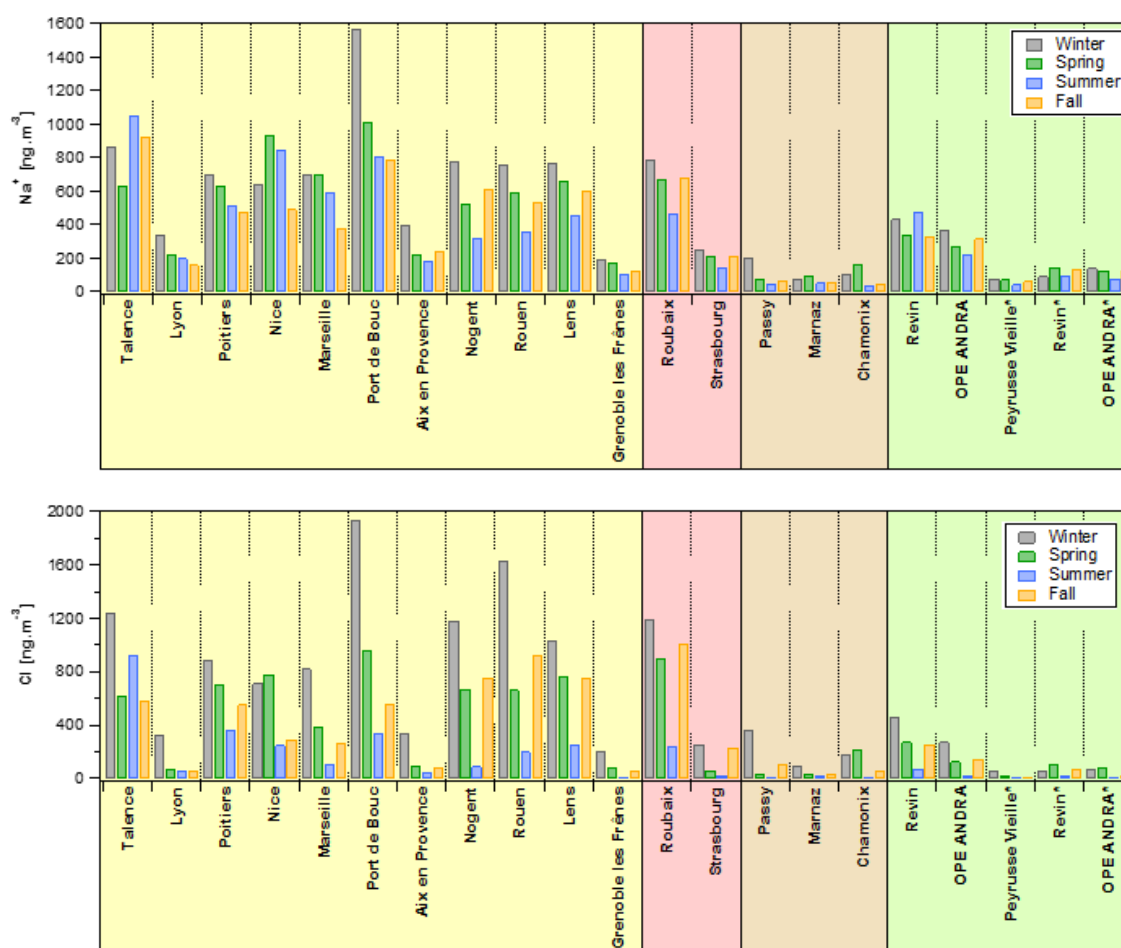


Figure 6 : Variabilités saisonnières et spatiales des concentrations moyennes en sodium et chlorure (ng.m^{-3}) déterminées sur 19 sites français de typologies différentes. Mesures PM_{10} , sauf pour les sites marqués par * (correspondent aux mesures de la fraction $\text{PM}_{2.5}$). La couleur du fond indique la typologie du site : jaune pour urbain, rose pour trafic, marron pour vallée alpine, et vert pour rural. Les saisons correspondent aux mois suivants : hiver (12/01/02), printemps (03/04/05), été (06/07/08), et automne (09/10/11).

Il est à noter que :

- 1) Na^+ et Cl^- peuvent également provenir d'autres sources d'émissions, telles que la combustion de biomasse ou, pour Na^+ , l'érosion des sols ;
- 2) la présence de Cl^- au sein des particules peut également provenir de la combinaison entre HCl et NH_3 pour former du chlorure d'ammonium (espèce secondaire semi-volatile, encore moins stable en phase particulaire que le nitrate d'ammonium).

Toutefois, les résultats présentés ici confirment l'origine essentiellement marine de ces espèces à l'échelle nationale.

○ Calcium

Les particules minérales peuvent être d'origines naturelles, provenant notamment de l'érosion éolienne, ou considérées comme d'origine anthropique si elles sont liées à la remobilisation par l'activité anthropique de poussières naturelles (travaux, activités agricoles, transports, ...). Ces poussières, dites crustales ou terrigènes, sont principalement formées d'aluminium, silicium, fer et calcium. La fraction soluble du calcium étant facilement mesurable par chromatographie ionique, il est le plus souvent utilisé pour estimer les concentrations de particules minérales (e.g., Putaud et al., 2004).

On note des concentrations en calcium globalement plus importantes sur les sites du quart sud-est de la France (e.g., de l'ordre de $0.5 \mu\text{g m}^{-3}$ en moyenne annuelle à Nice, Marseille et Port-de-Bouc, Figure 7). Cette observation peut être liée à une plus forte influence des épisodes de poussières sahariennes, en particulier au printemps et en été. Les conditions plus sèches à ces périodes de l'année favorisent les phénomènes de remise en suspension, qui peuvent donc également expliquer les cycles saisonniers (avec des maxima printaniers et/ou estivaux) observés sur la plupart des sites étudiés ici. Les embruns marins contribuent également à l'augmentation des niveaux de Ca^{2+} sur les sites en proximité du littoral. Enfin, les variations spatio-temporelles des concentrations de calcium sont également liées aux différences d'intensité des sources locales (e.g., proximité des terres arables calcaires, notamment pour OPE, ou importance des travaux de construction sur certains sites urbains).

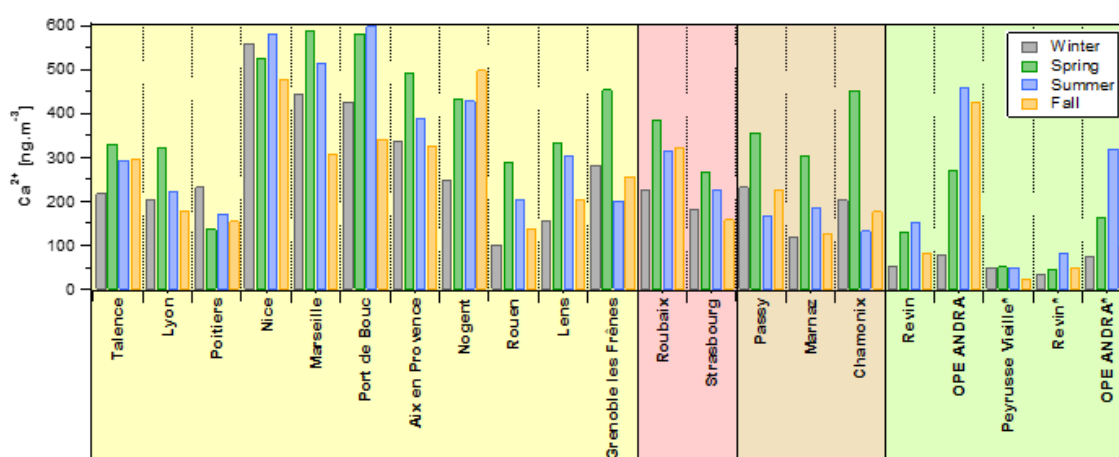


Figure 7 : Variabilités saisonnières et spatiales des concentrations moyennes en calcium (ng.m^{-3}) déterminées sur 19 sites français de typologies différentes. Mesures PM_{10} , sauf pour les sites marqués par * (correspondent aux mesures de la fraction $\text{PM}_{2.5}$). La couleur du fond indique la typologie du site : jaune pour urbain, rose pour trafic, marron pour vallée alpine, et vert pour rural. Les saisons correspondent aux mois suivants : hiver (12/01/02), printemps (03/04/05), été (06/07/08), et automne (09/10/11).

Parmi les autres espèces inorganiques solubles (non présentées ici), le potassium (K^+) est fréquemment associé aux émissions de combustion de biomasse alors que le magnésium (Mg^{2+}) peut notamment être utilisé comme indicateur des sels de mer (Putaud et al., 2004).

7. TRACEURS METALLIQUES

○ Titane

Le titane peut être émis par des sources naturelles (e.g., présent aux seins des poussières terrigènes) ou par les activités humaines (dont les émissions industrielles) (Querol et al., 2007; Alastuey et al., 2016). Les variations spatio-temporelles observées lors de cette étude (Figure 8) ne permettent pas de dégager de tendances globales pour les concentrations de Titane. On note juste des maxima généralement printaniers ou estivaux pouvant être liés aux phénomènes de remise en suspension. En revanche, cette espèce ne semble pas pouvoir être utilisée comme un bon indicateur de la présence de poussières sahariennes sur le territoire métropolitain.

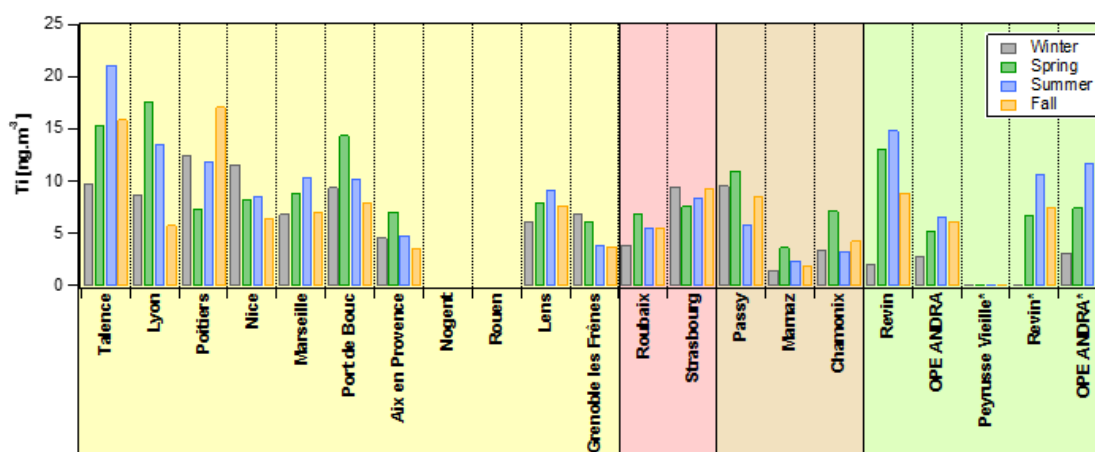


Figure 8 : Variabilités saisonnières et spatiales des concentrations moyennes en titane ($ng.m^{-3}$) déterminées sur 19 sites français de typologies différentes. Mesures PM_{10} , sauf pour les sites marqués par * (correspondent aux mesures de la fraction $PM_{2.5}$). La couleur du fond indique la typologie du site : jaune pour urbain, rose pour trafic, marron pour vallée alpine, et vert pour rural. Les saisons correspondent aux mois suivants : hiver (12/01/02), printemps (03/04/05), été (06/07/08), et automne (09/10/11).

○ Marqueurs de combustion de fioul lourd (Vanadium et Nickel)

Le vanadium (V) et le nickel (Ni) sont généralement considérés comme de bons indicateurs des émissions de la combustion de fioul lourd (Viana et al., 2009; Moreno et al., 2010). Comme illustré par la Figure 9, les concentrations (de l'ordre de quelques $ng.m^{-3}$ en moyenne annuelle) sont constitutives d'espèces traces. Ces faibles niveaux engendrent des difficultés analytiques, le vanadium n'ayant par exemple pas pu être quantifié à Roubaix et Rouen. Pour cette même espèce, les valeurs maximales sont observées à Nice, Marseille et Port de Bouc, en période estivale ($5.7-7.5 ng.m^{-3}$). Ces maxima correspondant à des sites côtiers sont jusqu'à 13 fois plus élevés que ceux observés sur les autres sites urbains, et jusqu'à 23 fois plus élevés que ceux des sites ruraux et de vallée alpines, confirmant une contribution significative des émissions par le transport maritime et/ou liées aux activités industrielles fréquemment implantées à proximité des ports (raffineries, industries pétrochimiques).

Les concentrations de Ni suivent globalement celles du V, avec néanmoins de forts niveaux observés à Rouen et Roubaix. Ce dernier site correspondant à une station de proximité automobile, une influence significative des émissions à l'échappement sur les niveaux de Ni est également possible.

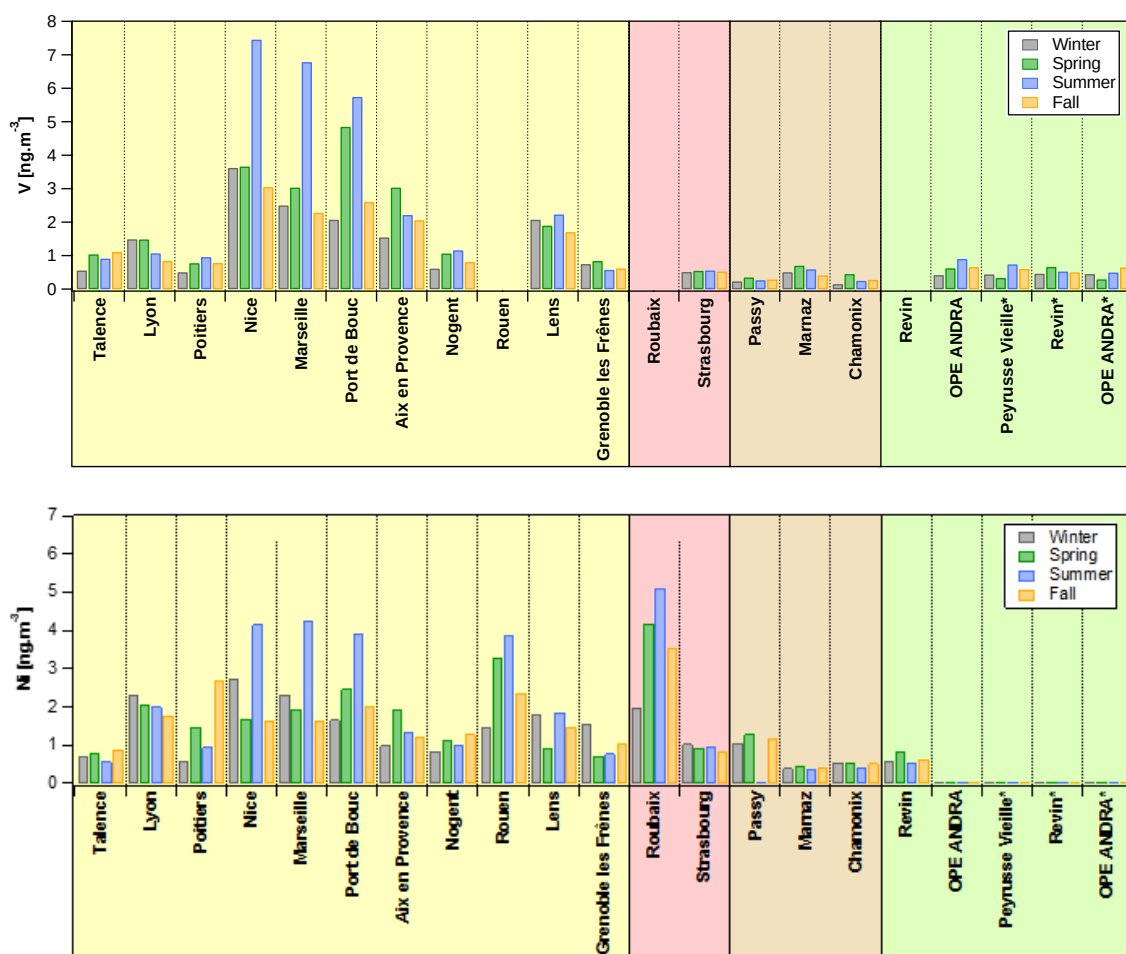


Figure 9 : Variabilités saisonnières et spatiales des concentrations moyennes en vanadium et nickel (ng.m^{-3}) déterminées sur 19 sites français de typologies différentes. Mesures PM_{10} , sauf pour les sites marqués par * (correspondent aux mesures de la fraction $\text{PM}_{2.5}$). La couleur du fond indique la typologie du site : jaune pour urbain, rose pour trafic, marron pour vallée alpine, et vert pour rural. Les saisons correspondent aux mois suivants : hiver (12/01/02), printemps (03/04/05), été (06/07/08), et automne (09/10/11).

○ Marqueurs des émissions véhiculaires hors-échappement

La Figure 10 présente les variations spatio-temporelles obtenues pour le cuivre (Cu), l'antimoine (Sb) et le baryum (Ba). Ces trois espèces peuvent être émises par l'usure de certains pièces mécaniques des véhicules, et en particulier des freins (Sternbeck et al., 2002; Amato et al., 2009; Amato et al., 2016). Pour chacune de ces trois espèces, les maxima de concentrations sont obtenus sur les deux sites de proximité automobile, confirmant une origine primaire liée aux émissions véhiculaires hors échappement. Pour exemple, des concentrations moyennes annuelles de l'ordre de 40 et 25 ng.m^{-3} sont observées respectivement sur les stations trafic de Roubaix et Strasbourg pour le Cu, contre 10-20 ng.m^{-3} sur les sites de fond urbain et moins de 10 ng.m^{-3} en vallée alpine et sur les sites ruraux.

Les maxima saisonniers sont globalement observés en hiver et/ou en automne, rejoignant les observations réalisées pour l'EC, principalement émis par le trafic automobile (section 3).

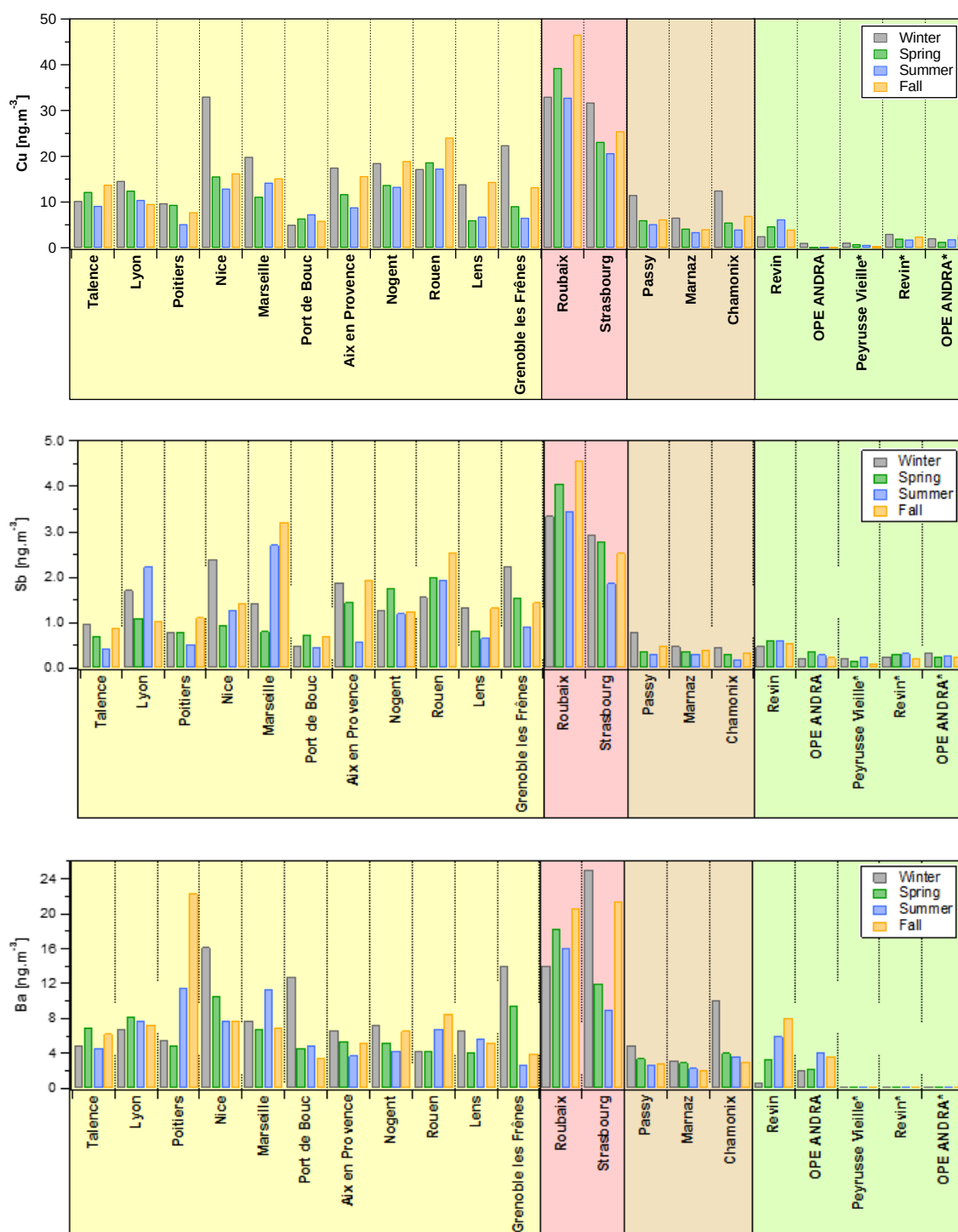


Figure 10 : Variabilités saisonnières et spatiales des concentrations moyennes en cuivre, antimoine et baryum (ng.m^{-3}) déterminées sur 19 sites français de typologies différentes. Mesures PM_{10} , sauf pour les sites marqués par * (correspondent aux mesures de la fraction $\text{PM}_{2.5}$). La couleur du fond indique la typologie du site : jaune pour urbain, rose pour trafic, marron pour vallée alpine, et vert pour rural. Les saisons correspondent aux mois suivants : hiver (12/01/02), printemps (03/04/05), été (06/07/08), et automne (09/10/11).

Il est à noter que le Zinc (non présenté ici) peut également être utilisé comme traceur de l'abrasion des pneus (Amato et al., 2009 & 2016).

8. CONCLUSIONS

Cette étude présente une analyse géochimique multisites des concentrations moyennes saisonnières des composés majeurs et de quelques espèces traces des PM en France métropolitaine. Ce travail, conduit en parallèle d'une large étude de type *Positive Matrix Factorization* (Favez, Salameh & Jaffrezo, 2017), apporte une vision globale des principales sources de PM et de leurs impacts en fonction des caractéristiques du site étudié. Les principales conclusions de cette étude sont résumées ci-après :

- Des concentrations maximales en OC et en levoglucosan sont observées en période hivernale sur la quasi-totalité des sites étudiés, témoignant de la grande influence de la source de combustion de la biomasse liée au chauffage domestique (en tout premier lieu dans les vallées alpines, mais également sur l'ensemble des niveaux de fond urbain) ;
- Des concentrations maximales en nitrate (d'ammonium) sont observées au printemps, en particulier dans la partie nord de la France, en lien avec les émissions agricoles de NH_3 et les conditions météorologiques favorisant la formation d'aérosols secondaires semi-volatils ;
- Des concentrations relativement élevées de sulfate (d'ammonium) sont observées en été sur la plupart des sites du sud de la France, reflétant l'importance l'impact des émissions par combustion de fioul lourd et de l'intensité des processus photochimiques ;
- Des concentrations maximales en polyols sont observées en été et/ou automne sur l'ensemble des sites étudiés, suggérant un impact non négligeable des émissions biogéniques primaires ;
- Des concentrations plus importantes en Cu, Sb et Ba (émis par l'usure de certaines pièces mécaniques des véhicules) sont observées sur les 2 sites trafics de Roubaix et Strasbourg.

La détermination des espèces chimiques prises en compte pour la présente étude permet une description préliminaire des principales sources anthropiques de PM pouvant influencer les niveaux de concentrations en air ambiant. Néanmoins, selon les sites, une caractérisation chimique plus fine peut s'avérer nécessaire à une meilleure description d'autres sources primaires locales (e.g., activité industrielle spécifique) et/ou des phénomènes de formation des aérosols secondaires (tels que les aérosols organiques secondaires biogéniques ou anthropiques). Pour ce faire, l'analyse de différents composés organiques représente un enjeu majeur des travaux de recherche actuellement menés au sein de la communauté scientifique internationale. L'utilisation de mesures automatiques à haute fréquence temporelle (e.g., mesure des métaux en temps réel) peut également permettre une meilleure discrimination des sources présentant des profils chimiques similaires mais différentes temporalités des émissions.

9. REFERENCES

- Alastuey, A., Querol, X., Aas, W., Lucarelli, F., Perez, N., Moreno, T., Cavalli, F., Areskou, H., Balan, V., Catrambone, et al. : Geochemistry of PM₁₀ over Europe during the EMEP intensive measurement periods in summer 2012 and winter 2013, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 16, 6107-6129, 2016.
- Alleman, L. Y., Lamaison, L., Perdrix, E., Robache, A. and Galloo, J.-C.: PM10 metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone, *Atmos. Res.*, 96(4), 612–625, 2010.
- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, a., Querol, X., Alastuey, a., Pey, J., Perez, N. and Hopke, P. K.: Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2, *Atmos. Environ.*, 43(17), 2770–2780, 2009.
- Amato, F., Favez, O., Pandolfi, M., Alastuey, A., Querol, X., Moukhtar, S., Bruge, B., Verlhac, S., Orza, J. A. G., Bonnaire, N., Le Priol, T., Petit, J.-F. and Sciare J.: Traffic influenced particle resuspension in Paris : Emission factors and source contributions, *Atmos. Environ.*, 129, 114-124, 2016.
- Bauer, H., Claeys, M., Vermeylen, R., Schueller, E., Weinke, G., Berger, A. and Puxbaum, H.: Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores, *Atmos. Environ.*, 42(3), 588–593, 2008a.
- Bauer, H., Schueller, E., Weinke, G., Berger, A., Hitzemberger, R., Marr, I. L. and Puxbaum, H.: Significant contributions of fungal spores to the organic carbon and to the aerosol mass balance of the urban atmospheric aerosol, *Atmos. Environ.*, 42(22), 5542–5549, 2008b.
- Burshtein, N., Lang-Yona, N. and Rudich, Y.: Ergosterol, arabitol and mannitol as tracers for biogenic aerosols in the eastern Mediterranean, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(2), 829–839, 2011.
- Elser, M., El-Haddad, I., Maasikmets, M., Bozzetti, C. Wolf, R., Ciarelli, G., Slowik, J. Richter, R., Teinmaa, E., Hüglin, C., Baltensperger, U. and Prévôt, A. S. H.: High contributions of vehicular emissions to ammonia in three European cities derived from mobile measurements, *Atmos. Environ.*, 175, 210-220, 2018.
- Favez, O., Salameh, D., Jaffrezo, J.-L. : Traitement harmonisé de jeux de données multi-sites pour l'étude des sources de PM par Positive Matrix Factorization, Rapport LCSQA, disponible depuis le 20 décembre 2017 sur le site LCSQA : <https://www.lcsqa.org/rapport/2016/ineris/traitement-harmonise-jeux-donnees-multi-sites-etude-sources-pm-positive-matrix-f>
- Favez, O., Amodeo, T., Jaffrezo, J.-L. : Programmes de recherche expérimentaux pour l'étude de sources de PM en air ambiant, Rapport LCSQA, disponible depuis le 20 décembre 2017 sur le site LCSQA : <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2016/ineris/programmes-recherche-experimentaux-etude-sources-pm-air-ambiant>
- Graham, B., Guyon, P., Taylor, P. E., Artaxo, P., Maenhaut, W., Glovsky, M. M., Flagan, R. C. and Andreae, M. O.: Organic compounds present in the natural Amazonian aerosol: Characterization by gas chromatography–mass spectrometry, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 108(D24), 4766, 2003.
- Korhonen, P., Kulmala, M., Laaksonen, A., Viisanen, Y., McGraw, R. and Seinfeld, J. H.: Ternary nucleation of H₂SO₄, NH₃, and H₂O in the atmosphere, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 104(D21), 26349–26353, 1999.

Li, S. M., Talbot, R. W., Barrie, L. A., Harriss, R. C., Davidson, C. I. and Jaffrezo, J.-L.: Seasonal and geographic variations of methanesulfonic acid in the Arctic troposphere. *Atmos. Environ.*, 27A, 3011-3024, 1993.

Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A. M., Minguillón, M., Pandolfi, M., González-Castanedo, Y., Monfort, E. and Gibbons, W.: Variations in vanadium, nickel and lanthanoid element concentrations in urban air, *Sci. Total Environ.*, 408(20), 4569–4579, 2010.

NF EN 14902 : Air ambiant – Méthode normalisée pour la mesure du plomb, du cadmium, de l'arsenic et du nickel dans la fraction MP10 de la matière particulaire en suspension.

NF EN 16909 : Air ambiant - Mesurage du carbone élémentaire (EC) et du carbone organique (OC) prélevés sur filtres, 2017.

NF EN 16913 : Air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} dans la fraction $\text{PM}_{2.5}$ telle que déposée sur des filtres, 2017.

Petit, J.-E., Favez, O., Sciare, J., Crenn, V., Sarda-Estève, R., Bonnaire, N., Mocnik, G., Dupont J.-C., Haeffelin, M., and Leoz-Garziandia, E: Two years of near real-time chemical composition of submicron in the region of Paris using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) and a multi-wavelength Aethalometer, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 2985-3005, 2015.

Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin C., Laj P. et al. : A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmos. Environ.*, 38, 2579-2595, 2004.

Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Artíñano, B., et al.: Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain, *Atmos. Environ.*, 41(34), 7219–7231, 2007.

Sciare, J., d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., Gaimoz, C., Dolgorouky, C., Bonnaire, N., Favez, O., Bonsang, B. and Gros, V.: Large contribution of water-insoluble secondary organic aerosols in the region of Paris (France) during wintertime, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 116(D22), 2011.

Sternbeck, J., Sjödin, Å. and Andréasson, K.: Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies, *Atmos. Environ.*, 36(30), 4735–4744, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00561-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00561-7), 2002.

Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Moreno, T., Dos Santos, S. G., Herce, M. D. and Fernandez-Patier, R.: Chemical tracers of particulate emissions from commercial shipping, *Env. Sci Technol*, 43(19), 7472–7477, 2009.

Waked, A., Favez, O., Alleman, L. Y., Piot, C., Petit, J. E., Delaunay, T., Verlinden, E., Golly, B., Besombes, J. L., Jaffrezo, J. L. and Leoz-Garziandia, E.: Source apportionment of PM_{10} in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(7), 3325–3346, 2014

Yttri, K. E., Aas, W., Bjerke, A., Cape, J. N., Cavalli, F., Ceburnis, D., Dye, C., Emblico, L., Facchini, M. C., Forster, C., Hanssen, J. E., Hansson, H. C., Jennings, S. G., Maenhaut, W., Putaud, J. P. and Tørseth, K.: Elemental and organic carbon in PM₁₀: a one year measurement campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP, *Atmos. Chem. Phys.*, 7(22), 5711–5725, 2007.

Zhang, Y., Wang, Y., Gray, B. A., Gu, D., Mauldin, L., Cantrell, C. and Bandy, A.: Surface and free tropospheric sources of methanesulfonic acid over the tropical Pacific Ocean, *Geophys. Res. Lett.*, 41(14), 5239–5245, 2014.



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 64 04 - www.lcsqa.org