



**Caractérisation géochimique et étude des sources de PM<sub>10</sub>  
dans les villes de Nice, Marseille, et Port de Bouc par  
l'approche PMF/contraintes (ME-2).**

**Rapport final**

**Avril 2017**



# Sommaire

<b>Partie I : Bilan.....</b>	<b>7</b>
<b>Partie II : Composition chimique des PM<sub>10</sub>.....</b>	<b>9</b>
<b>1. Bilan massique des PM .....</b>	<b>9</b>
a. Période 2014-2016 .....	9
b. Période froide 2014-2016 .....	10
c. Période chaude 2014-2016 .....	12
<b>2. Evolution temporelle des principaux marqueurs .....</b>	<b>14</b>
a. Evolution du rapport OC/EC .....	14
b. Concentrations des principaux marqueurs organiques .....	15
b.1. Le lévoglucosan, mannosan, galactosan et les méthoxyphenols .....	15
b.2. Les hopanes .....	16
b.3. Les HAP et les HAP sulfurés (thiophènes) .....	17
b.4. Le MSA (l'acide méthane sulfonique).....	19
b.5. Les polyols (somme de l'arabitol, sorbitol et mannitol) .....	20
b.6. Ions (Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> ) et métaux.....	21
b.6.1. Ions .....	21
b.6.2. Métaux .....	22
<b>Partie III : Détermination des Sources des PM<sub>10</sub> pour les 3 sites .....</b>	<b>24</b>
<b>1. Rappel de l'approche PMF/ME2.....</b>	<b>24</b>
<b>2. Site de Nice .....</b>	<b>25</b>
a. Variables d'entrée et contraintes appliquées .....	25
b. Paramètres de validation de la solution .....	26
c. Profils de sources obtenus .....	27
d. Contributions des sources majeures des PM <sub>10</sub> .....	32
<b>3. Site de Marseille (MRS) .....</b>	<b>34</b>
a. Variables d'entrée et contraintes appliquées .....	34
b. Paramètres de validation de la solution .....	35

c. Profils de sources obtenus .....	36
d. Contribution des sources majeurs des $PM_{10}$ .....	40
<b>4. Site de PdB.....</b>	<b>42</b>
a. Variables d'entrée et contraintes appliquées .....	42
b. Paramètres de validation de la solution .....	43
c. Profils de sources obtenus .....	44
d. Contribution des sources majeurs des $PM_{10}$ .....	49
<b>Conclusions : .....</b>	<b>51</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>53</b>
<b>Références .....</b>	<b>57</b>

## Rappel de l'objectif de cette étude :

- **Etude de la géochimie de l'aérosol collecté à Nice, Marseille et Port-de-Bouc**
- **Déconvolution des sources de PM<sub>10</sub> sur ces trois sites** ayant pour but **l'identification des sources** (réalistes géo-chimiquement), la **caractérisation des signatures chimiques** (profils de sources) et la **détermination de leurs contributions** aux PM

Ainsi, ce rapport présente et discute des parties suivantes :

- La **Partie I.** fait le bilan des prélèvements et des analyses prévues et réalisées lors de cette étude
- La **Partie II.** est dédiée à la composition chimique des PM<sub>10</sub>. Cette partie présente les caractéristiques géochimiques des PM<sub>10</sub> prélevées dans les villes de Nice, Marseille et Port-de-Bouc. L'évolution de la composition chimique des fractions majeures de l'aérosol et les concentrations des différentes familles de composés y sont présentées.
- La **Partie III.** présente les résultats obtenus lors de l'étude de sources. Cette partie présente la méthodologie mise en place afin d'obtenir les contributions des sources majoritaires des concentrations en PM<sub>10</sub> obtenues par l'approche PMF (Positive Matrice Factorisation) pour les trois sites. Les profils de sources obtenus ainsi que les contributions de ces sources sont ainsi présentés dans cette partie.



## Partie I : Bilan

Comme résumé dans le **tableau 1**, les prélèvements ont été effectués de juin 2014 à décembre 2016 pour les trois sites. Le nombre total de filtres prélevés est similaire pour les trois sites, avec 246, 252 et 245 filtres prélevés pour Nice, Marseille (MRS) et Port-de-Bouc (PdB), respectivement. Pour le site de Nice, 100 % des échantillons ont fait l'objet d'analyses de la fraction carbonée (Carbone Organique (OC) et Élémentaire (EC)), des ions majeurs et des sucres. 82 % des échantillons prélevés ont fait l'objet d'analyses sur la fraction métallique et 68 % sur la spéciation de la matière organique (OM).

**Tableau 1 : Bilan des prélèvements et analyses effectuées lors de cette étude.**

	Nice	Marseille	Port-de-Bouc
Période	04/06/14 au 30/12/2016	01/06/14 au 30/12/2016	01/06/14 au 28/12/2016
Nombre d'échantillons	246	252	245
OC /EC	246	252	245
Ions / sucres	246	252	241
Métaux	203	123*	241
Autres organiques	168	123*	230
Campagnes / Analyses	Terminée	Terminée	Terminée

\*Prélèvement haut volume

Pour le site de MRS, comme pour le site de Nice, 100 % des échantillons ont fait l'objet d'analyses de la fraction carbonée, des ions majeurs et des sucres et 80 % d'analyses sur la fraction métallique et la spéciation chimique. Ces dernières analyses n'ont été effectuées que sur les échantillons ayant été prélevés grâce à un préleveur haut débit ( $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ), le changement de préleveur ayant été effectué début 2015. Pour le site de PdB, 100 % des échantillons ont fait l'objet d'analyses de la fraction carbonée, 99 % d'analyses des ions majeurs, des sucres et des métaux et 93% d'analyses portant sur la spéciation de la matière organique.

Par rapport aux objectifs fixés par les différentes conventions établies entre AirPACA, l'IGE (ex-LGGE) et le LCME, les analyses ont porté sur un nombre plus important d'échantillons que préalablement fixé par les différentes parties. En effet, comme le montre le **tableau 2**, les différentes conventions prévoient l'analyse de

la fraction carbonée, des ions et sucres pour 650 échantillons. Au final, l'analyse de la fraction carbonée a été effectuée sur 743 échantillons et les analyses des ions et sucres ont été effectuées sur 739 échantillons. Pour la fraction métallique, 567 échantillons ont été analysés alors que les conventions prévoient l'analyse de 502 échantillons. Pour finir, l'analyse de la spéciation chimique de l'OM a été effectuée sur 521 échantillons, correspondant aux objectifs fixés (527 échantillons).

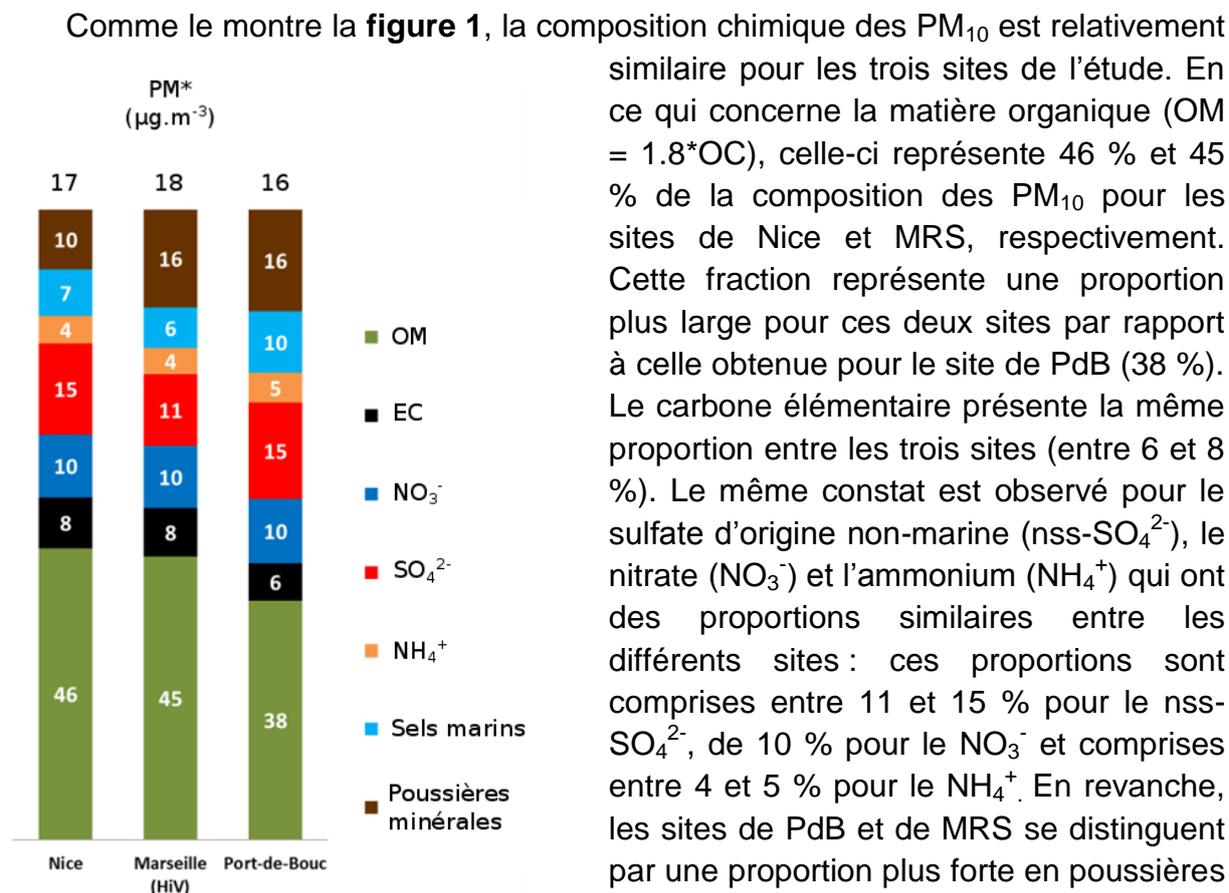
**Tableau 2 : analyses prévues par les différentes conventions et analyses réalisées.**

	Nice		Marseille		Port de bouc		Total		
	Prévus	Analysés	Prévus	Analysés	Prévus	Analysés	Prévus	Analysés	%
<b>EC/OC</b>	240	246	167	252	243	245	650	743	<b>114</b>
<b>Ions</b>	240	246	167	252	243	241	650	739	<b>114</b>
<b>Sucres</b>	240	246	167	252	243	241	650	739	<b>114</b>
<b>Métaux</b>	201	203	67	123	234	241	502	567	<b>113</b>
<b>Spéciation organique</b>	201	168	67	123	259	230	527	521	<b>99</b>

## Partie II : Composition chimique des PM<sub>10</sub>.

### 1. Bilan massique des PM

#### a. Période 2014-2016



**Figure 1 : Bilan massique des PM<sub>10</sub> pour toute la période d'étude. PM\* correspond à la concentration en PM<sub>10</sub> reconstituée à partir de l'analyse chimique (somme de OM, EC, ions, poussières et sels marins).**

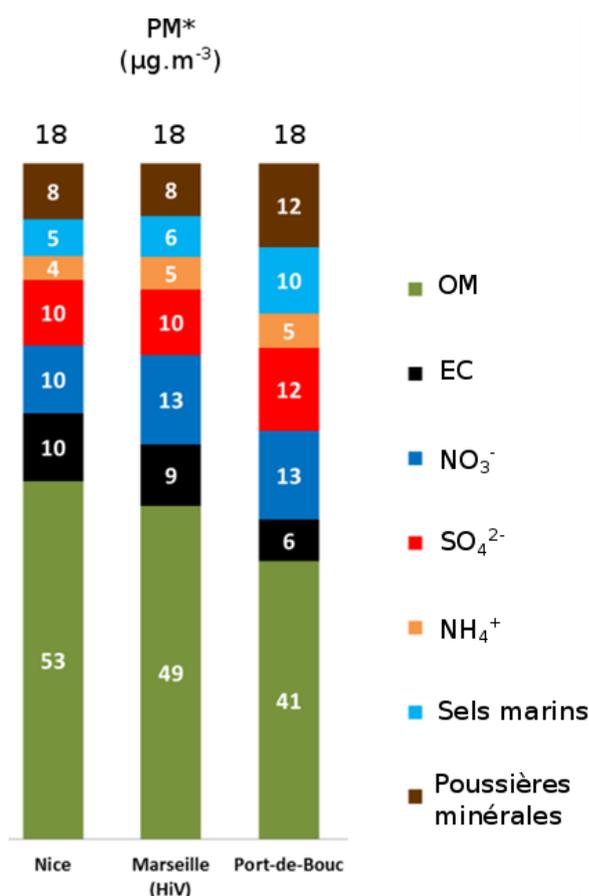
peuvent émettre de fortes concentrations en ces métaux et en ET. Ainsi, de par l'utilisation de cette formule, une importante portion de cette fraction peut provenir d'autres sources que celle d'origine crustale, notamment dans des environnements impactés par des zones industrielles. Les sites de PdB et de MRS font partie de ces environnements. En effet, de précédentes études ont montré l'impact non négligeable de la zone industrielle Fos/Berre sur ces deux sites (El Haddad I., 2011;

Salameh D., 2015 ; Sylvestre A., 2016), ce qui peut expliquer la part plus importante de la fraction minérale pour ces deux sites. Pour PdB, le même constat est observé pour la proportion en sel marin qui est supérieure à celle mesurée sur les autres sites (respectivement 10 % pour PdB et comprise entre 6 et 7 % pour les deux autres sites).

Une présentation de cette géochimie générale est proposée ci-dessous par périodes chaudes vs période froide, dans la mesure où les études précédentes sur la Région ont montré (comme sur beaucoup d'autres sites en France) que cette géochimie (et donc les sources qui y conduisent) est assez différente selon ce découpage.

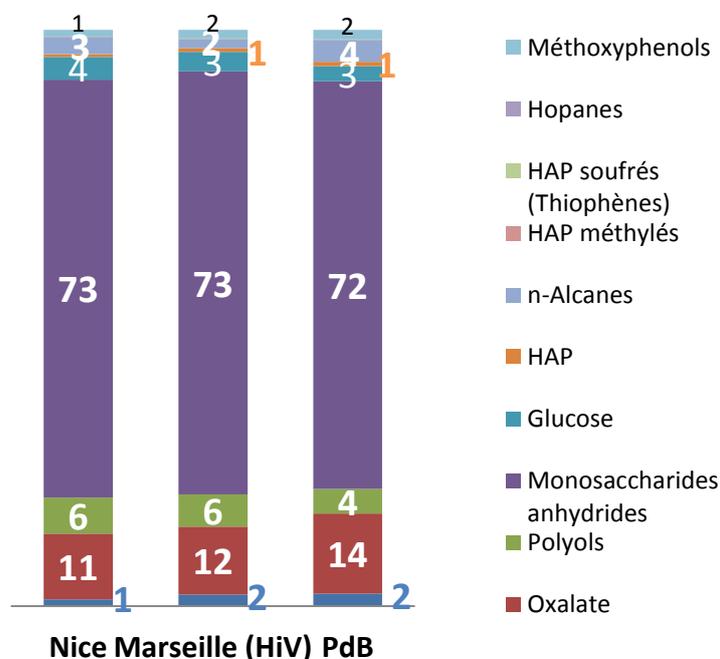
### b. Période froide 2014-2016

En ce qui concerne la période froide (octobre à mars), comme le montre la **figure 2**, le site de PdB se caractérise par des contributions relatives moyennes en OM et EC plus faibles (41 et 6 %, respectivement).



**Figure 2 : Bilan massique des PM<sub>10</sub> pour la période froide (octobre à mars). PM\*** correspond à la concentration en PM<sub>10</sub> reconstituée à partir de l'analyse chimique (somme de OM, EC, ions, poussières et sels marins).

Parmi la fraction de l'OM identifiée, les sucres représentent une part importante (entre 72 et 73 % de l'OM identifié soit entre 39 et 49 mg.g<sup>-1</sup> d'OM<sub>tot</sub>), et ceci pour les trois sites (**figure 3**). L'oxalate (composé d'origine secondaire) représente entre 11 et 14 % de l'OM identifiée avec respectivement 8, 6 et 10 mg.g<sup>-1</sup> d'OM<sub>tot</sub> pour le site de Nice, MRS et PdB. Le MSA (espèce secondaire d'origine marine) et les polyols (espèces probablement primaires issues d'émissions biogéniques des sols) représentent quant à eux, respectivement, entre 1 et 2 % (entre 1 et 1.5 mg.g<sup>-1</sup> d'OM<sub>tot</sub>) et entre 4 et 6 % de l'OM identifiée (entre 3 et 5 mg.g<sup>-1</sup> d'OM<sub>tot</sub>). Il est à noter que, même si les autres familles représentent moins de 2 % de l'OM identifiée (excepté les méthoxyphenols), la proportion en hopanes, en HAP et en HAP soufrés (thiophènes) est plus importante pour le site de PdB (respectivement 0.09, 0.5 et 0.01 mg.g<sup>-1</sup> d'OM<sub>tot</sub>) par rapport aux sites de Nice et de MRS (entre 0.03 et 0.07 mg.g<sup>-1</sup> d'OM<sub>tot</sub> pour les hopanes, 0.3 mg.g<sup>-1</sup> d'OM<sub>tot</sub> pour les HAP et 0.003 mg.g<sup>-1</sup> d'OM<sub>tot</sub> pour les HAP soufrés).



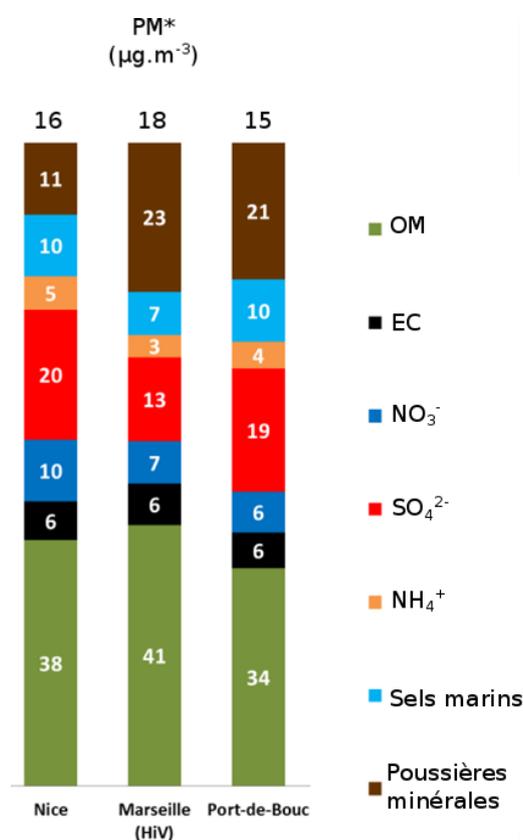
**Figure 3 : Spéciation de l'OM identifiée. L'OM identifiée correspond à 7 %, 5 % et 7 % de l'OM<sub>tot</sub> respectivement pour les sites de Nice, MRS et PdB.**

Pour finir, les proportions en ions, qui sont similaires entre les trois sites, sont comprises entre 10 et 13 % pour le NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (entre 1.9 et 2.4 µg.m<sup>-3</sup>), 10 et 12 % (entre 1.7 et 2.2 µg.m<sup>-3</sup>) pour le nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et 4 et 5 % pour le NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (entre 0.7 et 0.9 µg.m<sup>-3</sup>). Il est à noter que les proportions en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> sont plus importantes en période froide en accord avec la volatilité du nitrate plus faible à basses températures. Le site de PdB est caractérisé par des proportions plus importantes en sels marins (10 % contre 5 à

6 % pour les deux autres sites) et en poussières minérales (12 % contre 8 % pour les autres sites).

### c. Période chaude 2014-2016

Les profils chimiques sont très différents pour la période chaude (de avril à septembre). Il est à noter que les concentrations moyennes en  $PM_{10}$  reconstituées sont les plus élevées à Marseille (18  $\mu g \cdot m^{-3}$ ). En période chaude, les PM comportent toujours une forte proportion en OM (**figure 4**) qui représente 38 % pour Nice, 41 % pour MRS et 34 % pour PdB de la composition des  $PM_{10}$ .



**Figure 4 : Bilan massique des  $PM_{10}$  pour la période chaude (avril à septembre).  $PM^*$  correspond à la concentration en  $PM_{10}$  reconstituée à partir de l'analyse chimique (somme de OM, EC, ions, poussières et sels marins).**

Cependant, et contrairement à la période froide, l'OM identifiée est composée majoritairement d'oxalate (espèce secondaire) qui représente cette fois entre 45 et 52 % de l'OM identifiée (**figure 5**), soit entre 17 et 22  $mg \cdot g^{-1}$  d' $OM_{tot}$  (à comparer à moins de 10  $mg \cdot g^{-1}$  en période froide). Une importante proportion de MSA (espèce secondaire d'origine marine) et de polyols (émissions biogéniques des sols) est aussi

observée. En effet, le MSA et les polyols représentent respectivement entre 15 et 22 % (entre 5 et 10 mg.g<sup>-1</sup> d'OM<sub>tot</sub>, à comparer à environ 1 mg.g<sup>-1</sup>) et entre 11 et 12 % de l'OM identifiée (3 et 6 mg.g<sup>-1</sup> d'OM<sub>tot</sub> à comparer à 3-5 mg.g<sup>-1</sup>). Pour la période chaude, le site de PdB est caractérisé par une proportion en HAP et HAP soufrés plus importante avec respectivement 0.3 mg.g<sup>-1</sup> et 0.008 mg.g<sup>-1</sup> contre 0.1 et 0.002 mg.g<sup>-1</sup> pour les deux autres sites.

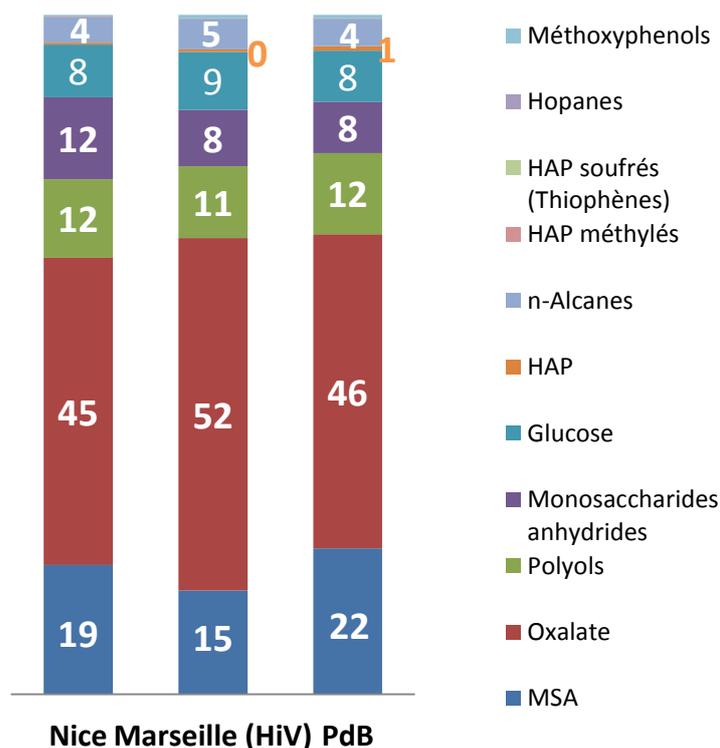


Figure 5 : Spéciation de l'OM identifiée. L'OM identifié correspond à 4 %, 3 % et 5 % de l'OM<sub>tot</sub> respectivement pour les sites de Nice, MRS et PdB.

La proportion en EC est similaire entre les trois sites, avec une valeur de 6 % de la composition des PM<sub>10</sub>. Si pour le NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et le NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, des proportions similaires respectives, comprises entre 6 et 10 % (entre 0.9 et 1.5 µg.m<sup>-3</sup>) et entre 3 et 5 % (entre 0.6 et 1.8 µg.m<sup>-3</sup>) sont observées pour les trois sites, une proportion plus faible en nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est mesurée pour le site de MRS. En effet, les sites de Nice et PdB présentent une proportion en nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> respective de 20 % et 19 % (entre 2.7 et 3.1 µg.m<sup>-3</sup>) contre 13 % (2.3 µg.m<sup>-3</sup>) pour MRS. On remarque que pour les trois sites, les proportions en sulfates sont plus importantes pendant la période chaude en accord avec des processus d'oxydations plus intenses pendant cette période.

Une proportion de sels marins similaire est observée entre les trois sites (comprise entre 7 et 10 %). De plus, les sites de MRS et PdB sont caractérisés par

une proportion en poussières minérales plus importante (respective de 23 % et 21 %) par rapport à Nice (11 %).

## 2. Evolution temporelle des principaux marqueurs

### a. Evolution du rapport OC/EC

Le rapport massique entre OC/EC est un indicateur très général de l'apport des processus secondaires vs les émissions primaires à la fraction carbonées des PM. Comme le montre la **figure 6**, ce ratio OC/EC n'évolue pas de manière importante en fonction des saisons et des années pour un même site. Le ratio obtenu pour les trois sites est relativement similaire et établi entre 3 et 5. Ces rapports sont du même ordre de grandeur que ceux déjà obtenus à Fos-sur-Mer, Port-St-Louis, Rognac et Marseille (Salameh D., 2015 ; Sylvestre A., 2017). Toutefois, le site de PdB se démarque des sites de MRS et Nice. Pour les sites de MRS et Nice, des rapports légèrement plus importants sont observés pour la période printanière et estivale en accord avec les processus d'oxydation atmosphérique plus intenses pendant ces périodes. Ce ratio s'établit en moyenne aux alentours de 3.5 pour cette période alors qu'il est proche de 3 pour la période automnale et hivernale. Le site de PdB, est quant à lui, caractérisé par un rapport OC/EC stable proche de 3.5 sur l'ensemble de l'année. Ce comportement suggère que le site de PdB se démarque des deux autres sites notamment en ce qui concerne la typologie des sources de l'aérosol carboné impactant ce site.

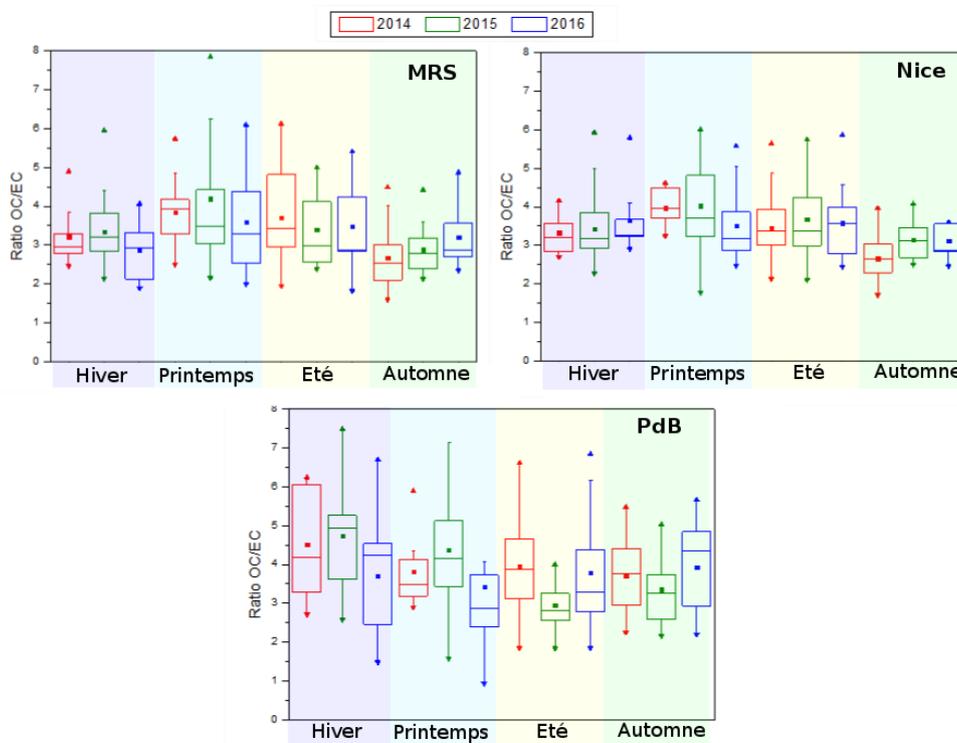


Figure 6 : Evolution du rapport OC/EC en fonction des années et des saisons pour les sites de Nice, Marseille (MRS) et Port-de-Bouc (PdB).

## b. Concentrations des principaux marqueurs organiques

### b.1. Le lévoglucosan, mannosan, galactosan et les méthoxyphenols

Comme le montre la **figure 7**, les concentrations de lévoglucosan (marqueur univoque de la combustion de biomasse) présentent une évolution temporelle marquée. Ce composé présente un comportement classique avec des concentrations importantes pendant la période froide où des valeurs maximales allant jusqu'à  $2.5 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour le site de Nice,  $1.2 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour le site de MRS et  $1.4 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour le site de PdB sont observées. Pour cette période froide, la moyenne des concentrations en lévoglucosan est de  $406 \text{ ng.m}^{-3}$  pour le site de Nice,  $318 \text{ ng.m}^{-3}$  pour le site de MRS et  $306 \text{ ng.m}^{-3}$  pour le site de PdB. Des résultats similaires sont obtenus pour les autres sucres anhydres avec des concentrations moyennes comprises, selon le site considéré, entre 35 et  $59 \text{ ng.m}^{-3}$  pour le mannosan et entre 15 et  $21 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour le galactosan en période froide.

Les méthoxyphenols, également marqueurs de la combustion de biomasse, présentent une évolution temporelle synchrone à celle du lévoglucosan avec des maximas rencontrés pendant la période froide allant jusqu'à  $50\text{-}60 \text{ ng.m}^{-3}$ . La moyenne obtenue en méthoxyphenols est similaire entre les sites avec une valeur de  $8 \text{ ng.m}^{-3}$  pour le site de Nice,  $7 \text{ ng.m}^{-3}$  pour le site de MRS et  $8 \text{ ng.m}^{-3}$  pour le site de PdB.

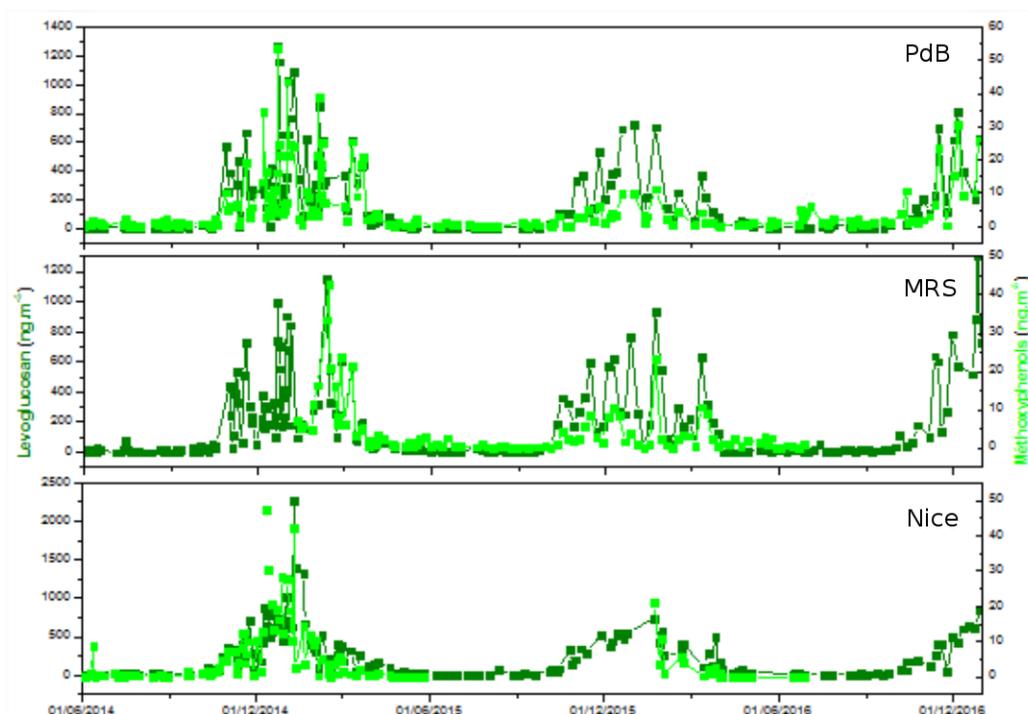


Figure 7: Evolution des concentrations en lévoglucosan et en méthoxyphenols pour les sites de Nice, Marseille (MRS) et Port-de-Bouc (PdB).

## b.2. Les hopanes

Les hopanes sont généralement considérés comme des marqueurs de la source véhiculaire. Toutefois, l'émission de ces composés par les combustions de quelques sources industrielles n'est pas à exclure et doit être considérée dans un contexte de sites influencés par ce type d'activité. Comme pour le lévoglucosan, les concentrations des hopanes mesurés présentent une évolution saisonnière marquée (**figure 8**). D'importantes concentrations moyennes sont observées pendant la période froide avec une moyenne de  $0.6 \text{ ng.m}^{-3}$  pour Nice,  $0.3 \text{ ng.m}^{-3}$  pour MRS et  $0.6 \text{ ng.m}^{-3}$  pour PdB contre  $0.3 \text{ ng.m}^{-3}$  pour Nice,  $0.2 \text{ ng.m}^{-3}$  pour MRS et  $0.1 \text{ ng.m}^{-3}$  pour la période chaude. Les sites de Nice et de PdB se distinguent par le comportement de ces espèces. Ainsi à Nice, d'importantes concentrations journalières sont observées de juin 2014 à décembre 2014, avec des maximas allant jusqu'à  $2.0 \text{ ng.m}^{-3}$ . A partir de janvier 2015, ces concentrations diminuent drastiquement pour ne pas dépasser  $0.5 \text{ ng.m}^{-3}$ . Le site de PdB présente quant à lui, d'importantes concentrations journalières en hopanes d'octobre 2015 à janvier 2016 avec des concentrations allant jusqu'à  $7.4 \text{ ng.m}^{-3}$  soit environ 8 fois supérieures aux maximas rencontrés sur les deux autres sites. Ce site présente aussi des concentrations journalières importantes en fin de campagne (de septembre à décembre 2016) avec des maximas allant jusqu'à  $4 \text{ ng.m}^{-3}$ . Ces fortes valeurs sont probablement liées à des événements particuliers survenant au cours de ces périodes sur ce site (événements industriels par exemple).

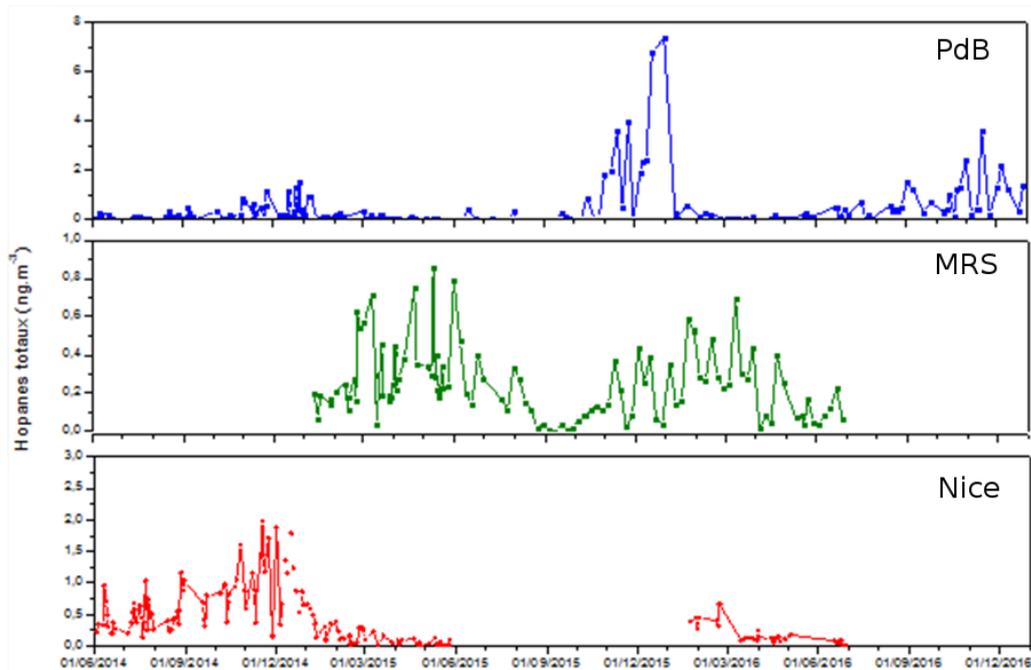


Figure 8: Evolution des concentrations en hopanes pour les sites de Nice, Marseille (MRS) et Port-de-Bouc (PdB).

### b.3. Les HAP et les HAP soufrés (thiophènes)

En ce qui concerne les HAP (marqueurs de toutes sources de combustions), comme pour les hopanes et le lévoglucosan, des concentrations plus importantes sont observées pendant la période froide (**figure 9**). Une part de cette augmentation est à attribuer à l'accroissement des sources de combustion en hiver, une autre aux déplacements des équilibres des espèces semi-volatiles vers la phase particulaire aux basses températures. Le site de PdB se distingue par des maxima et des concentrations moyennes plus importantes que celles rencontrées sur les 2 autres sites. En effet, ce site présente des maxima allant jusqu'à  $32 \text{ ng.m}^{-3}$  et une concentration moyenne en HAP de  $4 \text{ ng.m}^{-3}$  pour la période froide et de  $1.4 \text{ ng.m}^{-3}$  pour la période chaude. Le site de Nice présente quant à lui, une concentration moyenne de  $3.1 \text{ ng.m}^{-3}$  pour la période froide et  $0.7 \text{ ng.m}^{-3}$  pour la période chaude alors que le site de MRS présente une concentration moyenne de  $3.2 \text{ ng.m}^{-3}$  pour la période froide et  $0.9 \text{ ng.m}^{-3}$  pour la période chaude. Ces deux sites ont des maxima mesurés à 10 et  $12 \text{ ng.m}^{-3}$  soit 3 fois plus faibles que ceux rencontrés à PdB. En ce qui concerne le BaP (seul HAP réglementé), celui-ci présente pour les années 2015 et 2016 (années complètes de mesure) des concentrations moyennes comprises entre 0.1 et  $0.3 \text{ ng.m}^{-3}$ . Ces concentrations sont nettement inférieures à la limite fixée par la réglementation ( $1 \text{ ng.m}^{-3}$  en moyenne annuelle).

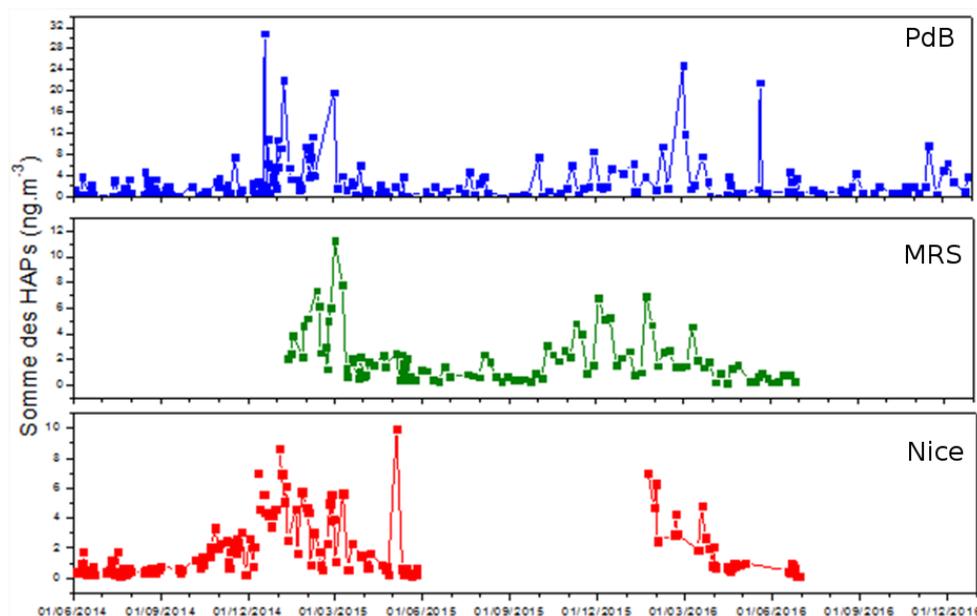
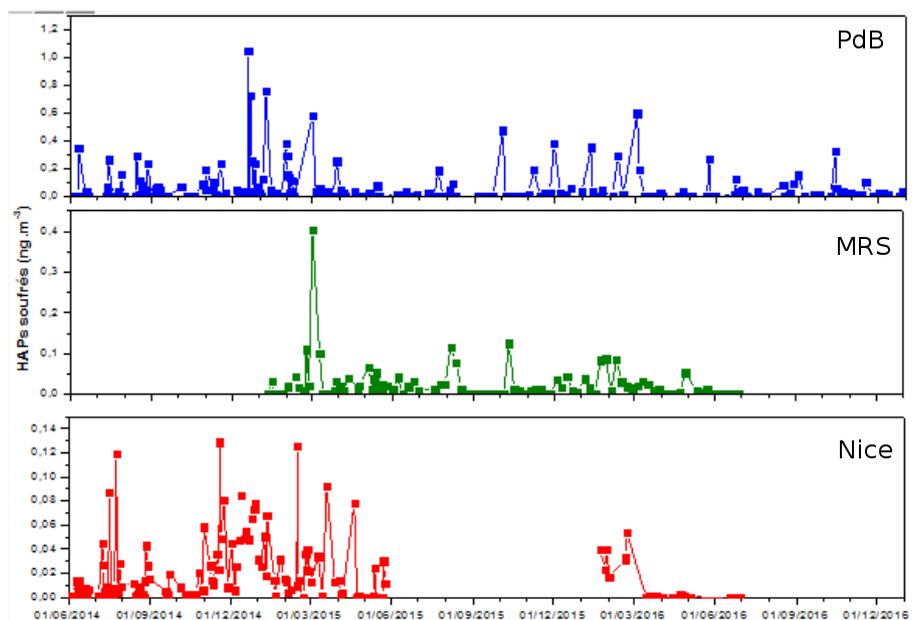


Figure 9: Evolution des concentrations en HAP pour les sites de Nice, Marseille (MRS) et Port-de-Bouc (PdB).

Des résultats similaires sont obtenus pour les HAP soufrés. Les HAP soufrés (ou thiophènes) sont émis par les sources de combustions utilisant des combustibles à haute teneur en soufre. Ainsi, les HAP soufrés sont généralement associés aux sources industrielles (Sylvestre A. 2016 ; Golly B., 2014). Comme montré par la **figure 10**, aucune variation saisonnière n'est observée pour cette famille de composés, pour les 3 sites étudiés.



**Figure 10: Evolution des concentrations en HAP soufrés pour les sites de Nice, Marseille (MRS) et Port-de-Bouc (PdB).**

Toutefois, comme pour les HAP « classiques », le site de PdB présente des concentrations nettement supérieures à celles mesurées sur les deux autres sites, avec des maxima allant jusqu'à 1.2 ng.m<sup>-3</sup> contre 0.2 et 0.5 pour le site de Nice et MRS. Le même constat est observé pour la moyenne sur la période de l'étude avec une valeur de 0.03 ng.m<sup>-3</sup> pour Nice et MRS et 0.09 ng.m<sup>-3</sup> pour PdB. De plus, le site de PdB est sujet à des épisodes ponctuels de fortes concentrations, contrairement aux deux autres sites. Les fortes concentrations pour le site de PdB sont certainement à mettre en lien avec la proximité de ce site avec des sources industrielles.

#### b.4. Le MSA (l'acide méthane sulfonique)

Le MSA (traceur des émissions biogéniques marines secondaires) présente de plus fortes concentrations en période chaude (**figure 11**), en accord avec la variation saisonnière classiquement rencontrée pour ce composé. Comme montré par la **figure 11**, la variation temporelle du MSA est similaire entre les sites. La moyenne mesurée en période chaude est de  $50 \text{ ng.m}^{-3}$  pour le site de Nice,  $37 \text{ ng.m}^{-3}$  pour le site de MRS et  $49 \text{ ng.m}^{-3}$  pour le site de PdB. Certains évènements sont communs entre les différents sites, comme par exemple ceux du 25-26/08/2014, 14/05/2015, 23/06/2015, 11-12/07/2015, 26-29/06/2016 ou encore celui du 25/10/2016 (**figure 11**). De plus, les maximas rencontrés sont similaires entre ces sites (entre 140 et 200  $\text{ng.m}^{-3}$ ). Ces résultats témoignent d'un impact probablement régional des émissions biogéniques marines secondaires.

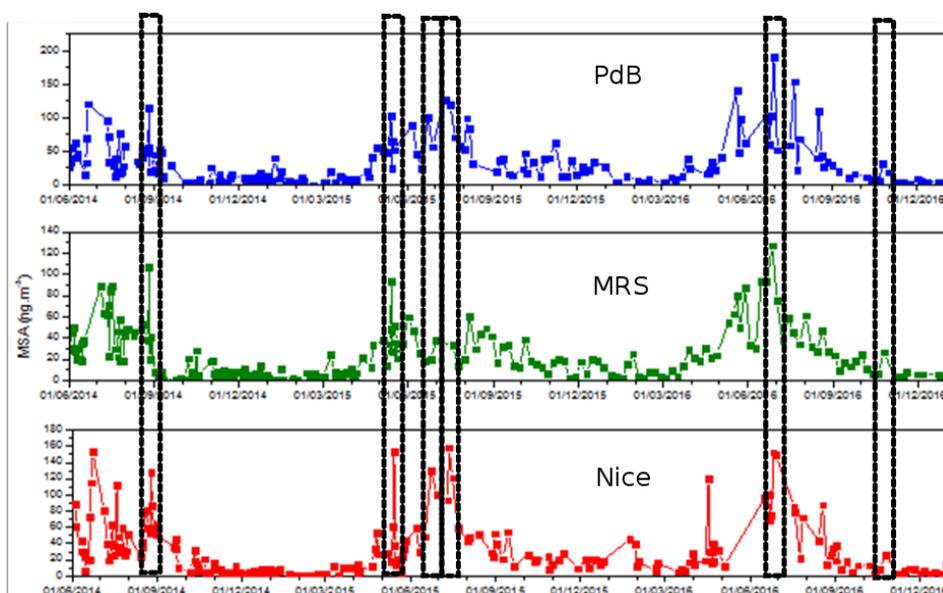
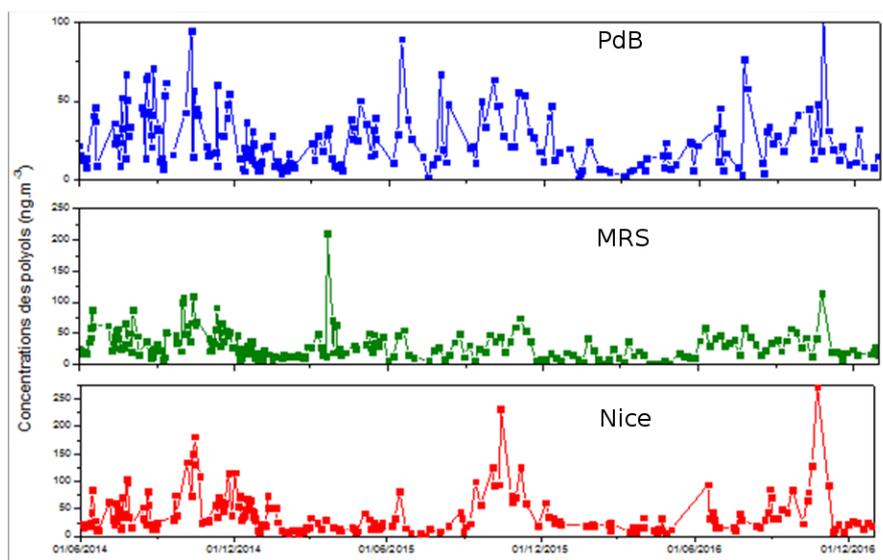


Figure 11: Evolution des concentrations en MSA pour les sites de Nice, Marseille (MRS) et Port-de-Bouc (PdB).

### b.5. Les polyols (somme de l'arabitol, sorbitol et mannitol)

Pour les polyols (marqueurs des émissions biogéniques des sols), Le site de MRS, présente des concentrations similaires en moyenne ( $31 \text{ ng.m}^{-3}$ ) sur les deux périodes (période chaude et période froide). Sur le site de PdB des concentrations sensiblement plus importantes sont observées en période chaude ( $27 \text{ ng.m}^{-3}$  contre  $21 \text{ ng.m}^{-3}$  en période froide, **figure 12**), alors qu'un comportement inverse est observé sur le site de Nice (concentration moyenne de  $48 \text{ ng.m}^{-3}$  en période froide contre  $27 \text{ ng.m}^{-3}$  en période chaude).



**Figure 12 : Evolution des concentrations en polyols pour les sites de Nice, Marseille (MRS) et Port-de-Bouc (PdB).**

Les concentrations plus importantes en hiver pour le site de Nice restent inexplicables ; la compréhension de ces émissions est encore sujette à beaucoup de questions dans la littérature scientifique, et nos études participent à la connaissance de la géochimie de ces « nouveaux traceurs ». On retiendra que certains jours de la période froide (octobre à mars) sont caractérisés par de très fortes concentrations en polyols (notamment pour les sites de Nice et MRS, tels que le 15/10/2014 ( $182 \text{ ng.m}^{-3}$ ), le 14/10/2015 ( $233 \text{ ng.m}^{-3}$ ) et le 25/10/2016 ( $273 \text{ ng.m}^{-3}$ ) pour le site de Nice ou encore le 21/03/2015 ( $216 \text{ ng.m}^{-3}$ ) pour le site de MRS). Ces espèces représentent alors une fraction importante de la matière organique.

## b.6. Ions ( $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ ) et métaux

### b.6.1. Ions

Les trois sites présentent des concentrations similaires entre elles pour les autres ions majeurs ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) (**figure 13**). Le  $\text{Na}^+$  et le  $\text{Ca}^{2+}$  ont les concentrations les plus importantes avec une moyenne annuelle allant, pour le  $\text{Na}^+$ , de  $504 \text{ ng.m}^{-3}$  sur le site de MRS à  $743 \text{ ng.m}^{-3}$  sur le site de PdB, et allant pour le  $\text{Ca}^{2+}$  de  $416 \text{ ng.m}^{-3}$  à PdB à  $558 \text{ ng.m}^{-3}$  à MRS. Le  $\text{K}^+$  et le  $\text{Mg}^{2+}$  présentent de plus faibles concentrations moyennes avec des valeurs allant de  $104$  à  $175 \text{ ng.m}^{-3}$  et de  $50$  à  $70 \text{ ng.m}^{-3}$  pour respectivement le  $\text{K}^+$  et le  $\text{Mg}^{2+}$ . Les sources de ces espèces sont variables, avec des associations fortes avec la source marine ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , et  $\text{K}^+$  dans une moindre mesure), la source crustale ( $\text{Ca}^{2+}$ , et  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  dans une moindre mesure), ou encore combustion de biomasse (principalement  $\text{K}^+$ ).

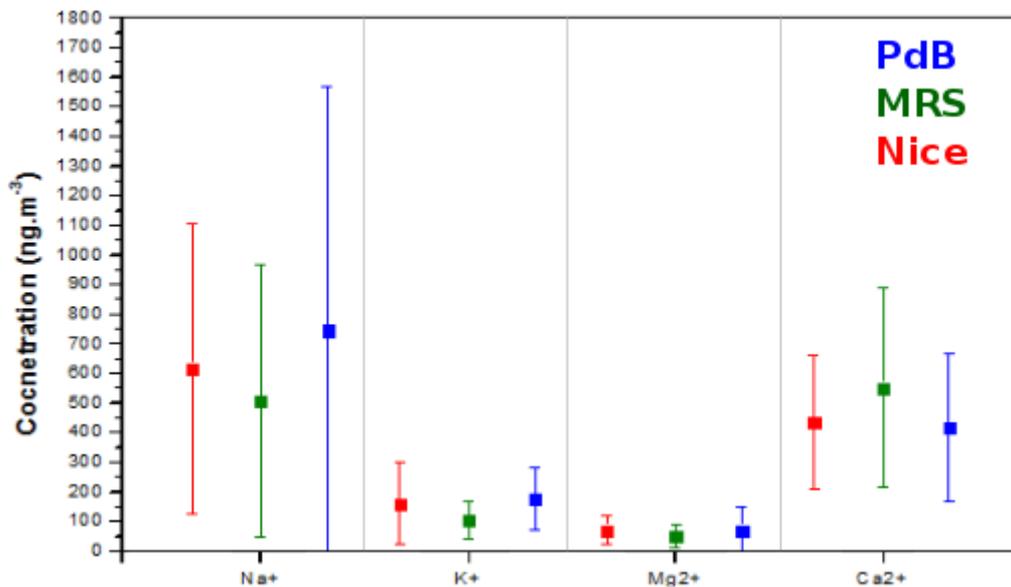


Figure 13: Moyenne et écart-type pour le  $\text{Na}^+$ , le  $\text{K}^+$ , le  $\text{Mg}^{2+}$  et le  $\text{Ca}^{2+}$  pour les sites de Nice, Marseille (MRS) et Port-de-Bouc (PdB).

Il est à noter que pour le site de Nice, si le  $\text{Ca}^{2+}$  ne présente pas de variation temporelle marquée, le  $\text{Na}^+$  et le  $\text{Mg}^{2+}$  présentent des plus fortes concentrations en période chaude alors que le  $\text{K}^+$  présente de plus fortes concentrations en période froide (en accord avec les sources proposées). Pour le site de MRS, seul le  $\text{K}^+$  présente une variation temporelle avec de plus fortes concentrations en période froide, alors que pour le site de PdB aucun de ces ions ne présente de variation temporelle saisonnière marquée. Toutefois, une forte variabilité est associée à ces

éléments, témoignant de plusieurs évènements survenant pendant la période de l'étude et se traduisant par d'importants écarts-type obtenus.

### b.6.2. Métaux

Comme le montre la **figure 14**, pour les trois sites, l'Al et le Fe présentent des concentrations nettement supérieures ( $>100 \text{ ng.m}^{-3}$ ) à celles des autres métaux, en raison de leur source crustale potentiellement importante. Les concentrations pour la plupart des métaux sont similaires entre les sites de Nice et de MRS. Elles sont par contre (à l'exception du Ba, du Cu, du Sb, du Sn, du Sr et du Ti) nettement supérieures sur le site de PdB par rapport aux deux autres.

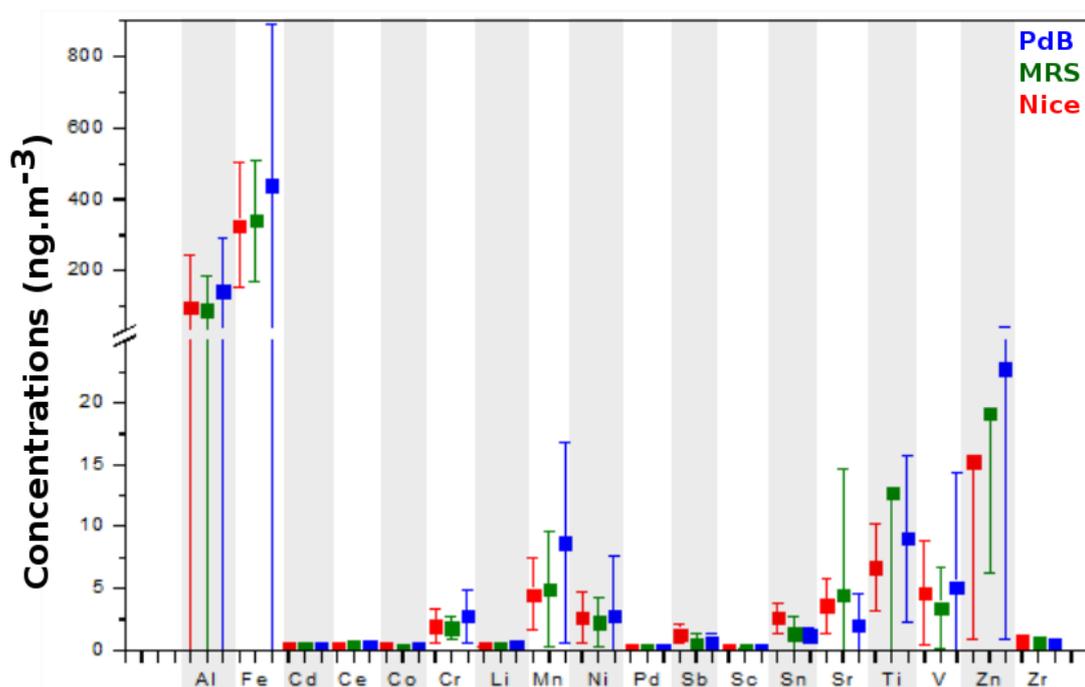


Figure 14: Moyenne et écart-type pour la plupart des métaux pour les sites de Nice, Marseille (MRS) et Port-de-Bouc (PdB).

Ce site de PdB présente notamment des concentrations 2 à 5 fois supérieures pour l'As, le Cs, le La, le Mo, le Pb, le Rb, le Se et le Tl (**figure 15**). Ces plus fortes concentrations pour le site de PdB en métaux sont probablement à mettre en relation, comme les HAP soufrés, à la proximité de ce site avec les sources industrielles, connues comme fortement émettrices de métaux.

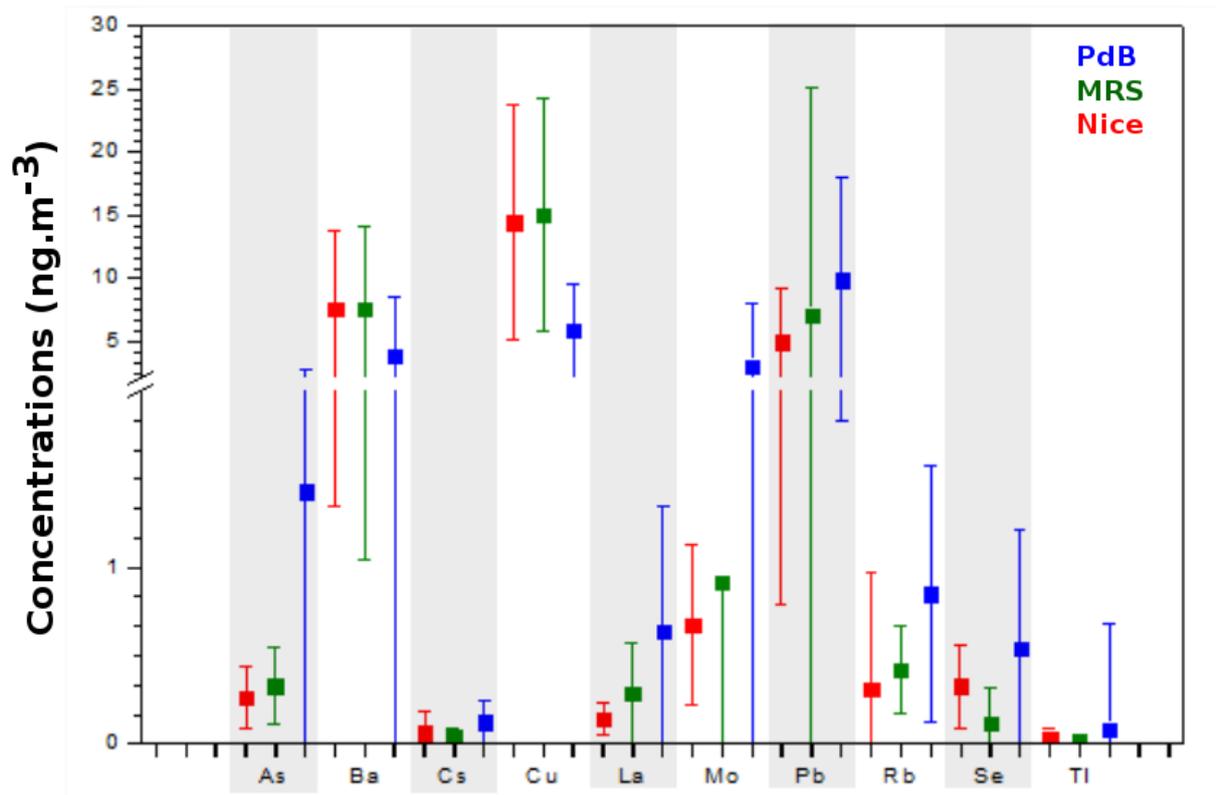


Figure 15: Moyenne et écart-type pour l'As, le Ba, le Cs, le Cu, le La, le Mo, le Pb, le Rb, le Se et le Ti pour les sites de Nice, Marseille (MRS) et Port-de-Bouc (PdB).

# Partie III : Détermination des Sources des PM<sub>10</sub> pour les 3 sites

## 1. Rappel de l'approche PMF/ME2

L'approche ME-2 est similaire, dans un premier temps, à l'approche PMF. La PMF est basée sur la décomposition en deux matrices distinctes de la matrice de données initiale : la contribution de chaque source de particules identifiée (par la suite représentée sous forme d'évolution temporelle) et l'empreinte chimique de ces sources (profil). Pour cela, la PMF nécessite 2 matrices d'entrées : (i) la matrice des concentrations des espèces mesurées et incluses dans le modèle et (ii) la matrice des incertitudes associées à ces concentrations.

Plusieurs étapes sont nécessaires pour conduire une telle étude. Dans un premier temps, il est important de sélectionner les espèces à inclure dans la PMF (ou variables d'entrées). Le choix de ces variables est basé sur la connaissance de l'environnement étudié, des traceurs de sources disponibles (**tableau A1**), mais aussi sur le rapport Signal/Bruit des données. Dans un second temps, les incertitudes de ces espèces ont été estimées par la méthode introduite par Gianini et al. (2012) prenant en compte les limites de détection (LD) (basées sur les blancs terrain), les coefficients de variation (CV) (variations de l'appareil d'analyse) et un facteur correctif. Le facteur correctif est de 0,03 (CV des PM) pour la plupart des espèces. Toutefois, il a été augmenté pour certaines espèces (jusqu'à 0,15) afin de diminuer les résidus obtenus pour ces espèces et donc d'affiner les résultats du PMF. Pour finir, les échantillons présentant des données définies comme erronées ont été exclus des données d'entrée.

Afin de sélectionner la meilleure solution, plusieurs paramètres statistiques doivent être vérifiés : (i) le nombre de facteurs en fonction des connaissances du site et de la pertinence des profils obtenus avec les sources présentes, (ii) les résidus (part non expliquée par le modèle) doivent être les plus faibles possible (iii) la dispersion et l'occurrence des données de sortie (stabilité de la solution). Outre les paramètres statistiques, la solution retenue prend également en compte, la pertinence des profils de source obtenus et leur identification.

Une fois ces différents paramètres vérifiés, l'ajout de contraintes, grâce à la fonction ME-2 (Multilinear Engine 2) du modèle PMF 5.0, sur certaines espèces chimiques dans les profils de source, permet d'affiner cette solution.

## 2. Site de Nice

### a. Variables d'entrée et contraintes appliquées

La PMF a été appliquée sur une matrice de 148 échantillons, pour lesquels l'ensemble des analyses chimiques a été effectué. Ces échantillons ont été prélevés sur une période allant de début juin 2014 à fin octobre 2016.

**Tableau 3 : Espèces chimiques incluses dans le modèle PMF pour le site de Nice**

Espèces incluses	
Fraction carbonée	OC EC
Ions	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>
Métaux	Fe, Cd, Cu, V, Ni
Marqueurs organiques	MSA, Polyols, Lévoglucosan, Acétosyringone, Acide syringique Hopanes totaux, HAP (somme du BeP, BkF et BghiP) n-Alcanes (C24 à C22)

Un total de 28 variables regroupant aussi bien la fraction carbonée, des ions, des métaux, et des marqueurs organiques a été inclus dans le traitement (**tableau 3**). Le **tableau 4** présente quant à lui, les différentes contraintes appliquées. Ces contraintes visent principalement à forcer la présence des marqueurs organiques des sources, tels que le lévoglucosan ou les hopanes par exemple, dans le facteur représentant leurs sources respectives (**tableau A1**).

**Tableau 4 : Contraintes appliquées dans le modèle PMF pour le site de Nice**

Espèces	Contraintes
Polyols	<b>Set to 0</b> : tous les profils / <b>Pull up</b> : Biogénique
Hopanes	<b>Set to 0</b> : Tous les profils sauf HFO / <b>Pull up</b> : Trafic direct / <b>Pull down</b> : Trafic indirect
HAP	<b>Pull up</b> : Trafic direct / <b>Pull down</b> : Trafic indirect
Levo	<b>Set to 0</b> : tous les profils sauf BB
MSA	<b>Set to 0</b> : tous les profils / <b>Pull up</b> : Marin secondaire / <b>Pull down</b> : HFO
Na <sup>+</sup>	<b>Pull up</b> : Marin secondaire
V / Ni	<b>Pull up</b> : HFO / <b>Pull down</b> : Marin secondaire

**Set to 0** : espèces éliminées du profil

**Pull up** : espèces forcées vers un maximum dans ce profil

**Pull down** : espèces forcées vers un minimum dans ce profil

## b. Paramètres de validation de la solution

La solution contenant 7 facteurs a été sélectionnée comme étant la plus représentative des sources présentes sur la zone de l'étude. Les solutions sont validées en fonction de plusieurs paramètres statistique :

- Le rapport  $Q/Q_{exp}$  où  $Q_{exp}$  est la « fonction objet » attendue et  $Q$  est la « fonction objet » calculée. L'évolution de ce rapport indique si le nombre de facteurs obtenu est correct. Il permet d'estimer si la solution obtenue explique bien les observations. En effet, si une forte diminution de ce rapport est observée avec l'ajout d'un facteur supplémentaire alors ce facteur additionnel explique une part significative de la fraction non-expliquée par les autres facteurs et il doit être considéré

- La valeur du bootstrap (BS) est le pourcentage des itérations des profils (nombre de fois où les profils sont observés) lorsque l'on permute la matrice d'entrée. La valeur du BS permet donc d'évaluer l'effet des erreurs aléatoires et partielles de l'ambiguïté rotationnelle sur les solutions obtenues (doit être proche de 100).

- %dQ (DISP) permet d'estimer l'effet de l'ambiguïté rotationnelle mais contrairement au BS, il ne permet pas de mesurer l'effet des erreurs aléatoires dans les données. Un %dQ qui varie de moins de 1% montre peu d'effets des erreurs aléatoires

**Tableau 5 : Coefficients de corrélation pour les variables incluses dans la PMF pour le site de Nice**

Espèces	R <sup>2</sup>
OC	0,8
EC	0,9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,9
Na <sup>+</sup>	0,8
Ca <sup>2+</sup>	0,4
Ni	0,7
V	0,7
Fe	0,6
Cd	0,4
Cu	0,7
MSA	0,6
Levo	0,8
Hopanes	0,9
HAP	1,0
Acetosyringone	0,9
Acide syringique	0,9
C24	0,9
C25	0,9
C26	0,9
C27	1,0
C28	0,9
C29	0,9
C30	0,9
C31	0,9
C32	0,9
Polyols	1,0

Ainsi, cette solution présente les paramètres statistiques (**tableau 5**) les plus stables, en accord avec les recommandations du guide européen de l'utilisation des modèles récepteurs du JRC (Joint Research Center).

Elle présente un rapport  $Q/Q_{\text{exp}} = 3$  (proche de 1), une valeur minimale en bootstrap de 79 % (> 75 %) avant contrainte et le %dQ (DISP) est de 0 % (<1 %). De plus, la plupart des espèces présentent des coefficients de corrélation  $R^2$  entre concentrations mesurées et modélisées supérieurs à 0.7 à l'exception du  $\text{Ca}^{2+}$  ( $R^2=0.4$ ), du Fe ( $R^2=0.6$ ), du Cd ( $R^2=0.4$ ) et du MSA ( $R^2=0.6$ ).

### c. Profils de sources obtenus

La **figure 16** et le **tableau A2** présentent les profils chimiques des sources obtenues (représentant la fraction massique de chaque espèce apparaissant dans la source considérée) et la **figure 17** les évolutions temporelles des contributions de chaque source aux  $\text{PM}_{10}$  observées. Les 7 facteurs (mathématiques) obtenus ont été attribués à différentes sources (ou typologie de source) d'émission en fonction des connaissances géochimiques générales telles que (i) la contribution des espèces chimiques caractérisant chaque profil (présence ou non des marqueurs de sources), (ii) les ratios élémentaires plus ou moins caractéristiques, et (iii) l'évolution temporelle de ces profils, sont en accord avec ce qui est connu des sources dans la littérature. Ces attributions sont les suivantes :

- **Facteur 1** : Ce facteur est principalement composé de  $\text{NO}_3^-$  et de  $\text{SO}_4^{2-}$  (marqueurs liés à des processus de formation secondaire), de  $\text{Na}^+$  (marqueur des émissions marines) et de MSA (traceurs des émissions biogéniques marines). Il permet d'expliquer 60 % du  $\text{NO}_3^-$ , plus de 80% du  $\text{Na}^+$  et plus de 40% du MSA. Ce facteur a des valeurs maximales pendant la période chaude. Celui-ci a donc été attribué à un mélange entre des émissions « **marines (biogéniques) secondaires** » et des émissions anthropiques secondaires (nitrate et sulfate).

- **Facteur 2** : Ce facteur est composé par une forte proportion en  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , V, Ni, Fe et Cu. Ce profil est celui classiquement rencontré pour la source de « **combustion de Fioul lourd (HFO)** ». Il permet d'expliquer plus de 60 % de la concentration totale du V et du Ni. D'autre part, il permet d'expliquer plus de 50 % de la concentration totale du  $\text{SO}_4^{2-}$ , du  $\text{NH}_4^+$  et du MSA, témoignant d'un potentiel **mélange de ce facteur avec des sources secondaires et notamment celle de la source d'origine marine (biogénique) secondaire (facteur 1)**. Ce mélange conduit probablement à une surestimation de la source HFO, difficilement chiffrable.

- **Facteur 3** : Ce facteur est principalement composé d'OC, d'EC, de  $\text{Ca}^{2+}$ , de Fe, de Cu, de HAP. Ce facteur permet d'expliquer plus de 10 % de l'OC, plus de 20

% de l'EC, du  $\text{Ca}^{2+}$ , du Cd, du Cu et du Fe, plus de 30 % des HAP et environ 10 % des hopanes. L'OC, l'EC et les HAP sont fortement émis par la source véhiculaire. De plus, le  $\text{Ca}^{2+}$  et le Fe sont généralement émis par les processus d'abrasion des routes alors que le Cd et le Cu sont émis par l'abrasion des freins et pneus. Ce facteur est relativement stable sur toute la période de l'étude. Il est donc lié à la source véhiculaire. Toutefois, en raison des faibles proportions de composés organiques connus pour être émis par les motorisations (les hopanes et les n-alcanes), ce facteur a plutôt été attribué à la source « **véhiculaire indirecte** » (abrasion des routes et remise en suspension). Toutefois, les espèces telles que le  $\text{Ca}^{2+}$  et le Fe sont aussi des marqueurs de la source crustale (poussières minérales). Le modèle PMF peut avoir des difficultés à séparer la source crustale de la source « **véhiculaire indirecte** ». **Ainsi, ce facteur peut résulter d'un mélange entre la source crustale et la source « véhiculaire indirecte ».**

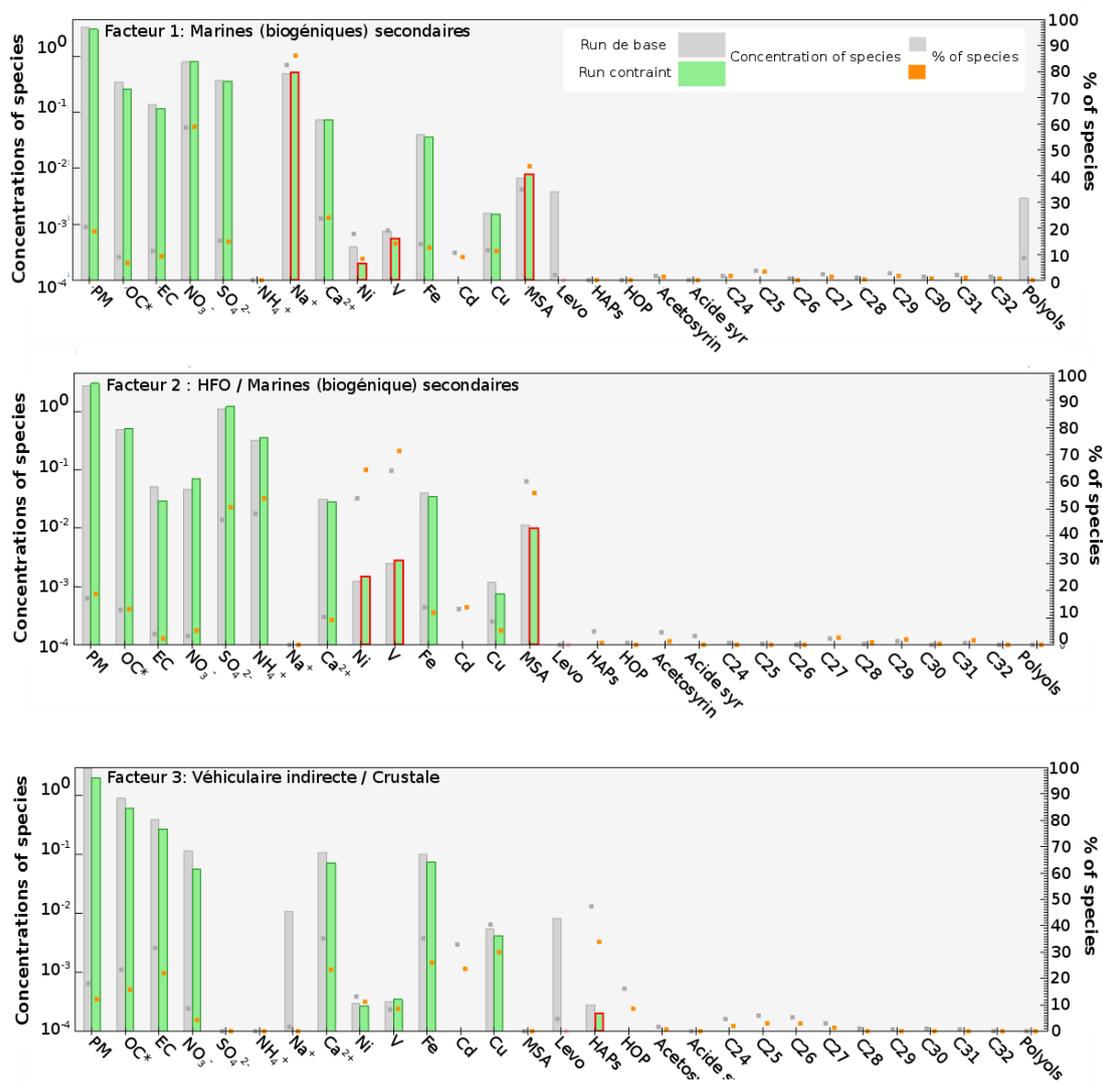
- **Facteur 4** : Comme pour le facteur 3, ce facteur est principalement composé d'OC, d'EC, de  $\text{Ca}^{2+}$ , de Fe, de Cu, de HAP. Il comprend cependant aussi de plus fortes proportions d'hopanes et de n-alcanes. Ce facteur permet d'expliquer plus de 10 % de l'OC, plus de 20 % de l'EC, et du Fe, plus de 15 % du  $\text{Ca}^{2+}$  et du Cd, 30% du Cu, plus de 10 % des HAP, plus de 90 % des hopanes et entre 60 et 90 % de n-alcanes. Ce facteur a donc été attribué à la source « **véhiculaire directe** » (issue des pots d'échappement). Contrairement au **facteur 3**, ce facteur présente des concentrations plus importantes en période froide en accord avec les concentrations en hopanes (marqueurs de la combustion d'huiles imbrulés).

- **Facteur 5** : Ce facteur est caractérisé par une forte proportion en OC, EC, lévoglucosan. Il permet d'expliquer environ 30 % des concentrations en lévoglucosan, et plus de 10% des concentrations en HAP. Ce facteur a des concentrations importantes pendant la période froide (octobre à mars). Ce facteur a donc été attribué à la source de « **combustion de biomasse (BB1)** » car tous ces composés sont des marqueurs de cette source et l'évolution temporelle de ce facteur est en accord avec les faibles températures. **Toutefois, une forte proportion en  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NH}_4^+$  (composés secondaires, qui peuvent être issus d'autres types d'émissions) est observée pour ce profil illustrant une part de mélange de source sur ce facteur. Ces ions représentent 37 % en masse de cette source ; ce mélange peut induire une surestimation de la réelle contribution de la fraction biomasse.** Cette surestimation potentielle n'est pas nécessairement de 37 %, car les émissions de biomasse induisent une part (difficilement chiffrable) de  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$

- **Facteur 6** : Comme pour le facteur 3, ce facteur 4 est caractérisé par une forte proportion en OC, EC, lévoglucosan mais aussi en acétosyringone, en acide syringique, en HAP et en n-alcanes. Il permet d'expliquer plus de 10 % de l'OC et de l'EC, plus de 40 % des HAP, plus de 70 % du lévoglucosan, plus de 80 % de l'acétosyringone et de l'acide syringique et entre 0.5 et 30 % de la concentration en

n-alcane. Ce facteur a de fortes contributions aux PM entre octobre et mars, mais avec une temporalité différente du précédent. Ce facteur a donc aussi été attribué à la source de « **combustion de biomasse (BB2)** ». Les connaissances actuelles ne permettent pas d'attribuer sans ambiguïté chacun de ces facteurs à des types d'émission spécifiques.

- **Facteur 7** : Ce facteur expliquait plus de 60 % des polyols avant l'application de contraintes dans le modèle. Il a donc été attribué à la source « **émissions biogéniques des sols** », qui résulte selon nos connaissances actuelles des émissions par la composante microbologique des sols.



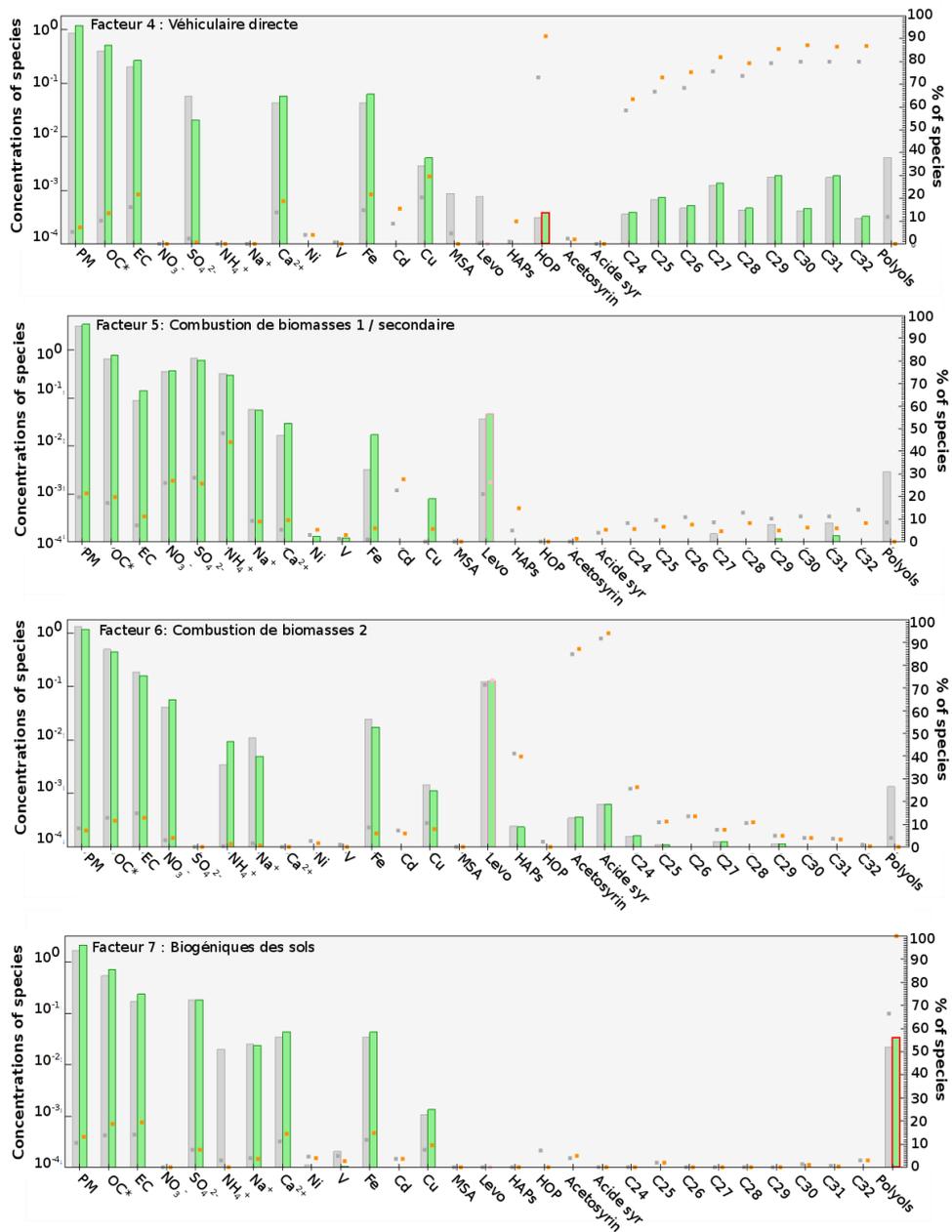
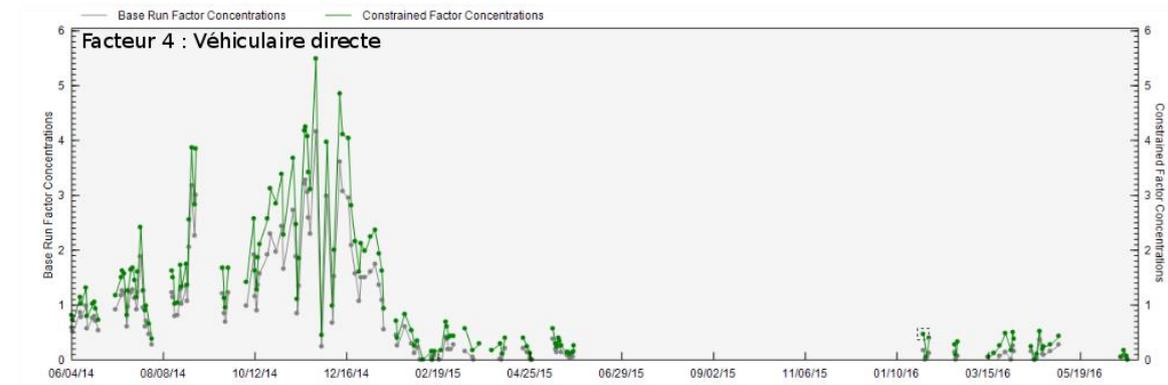
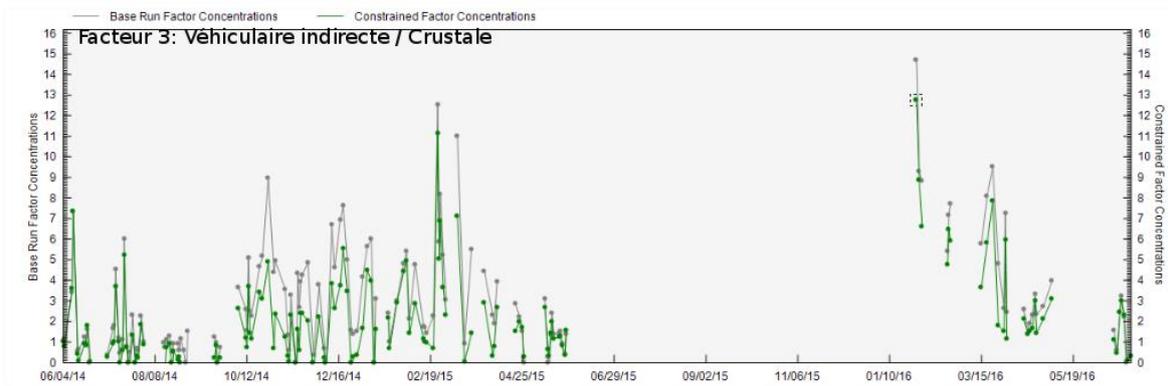
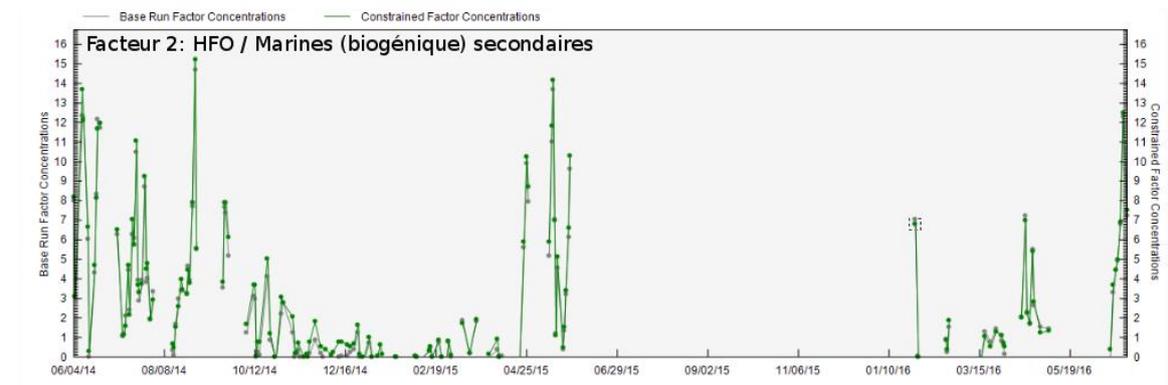
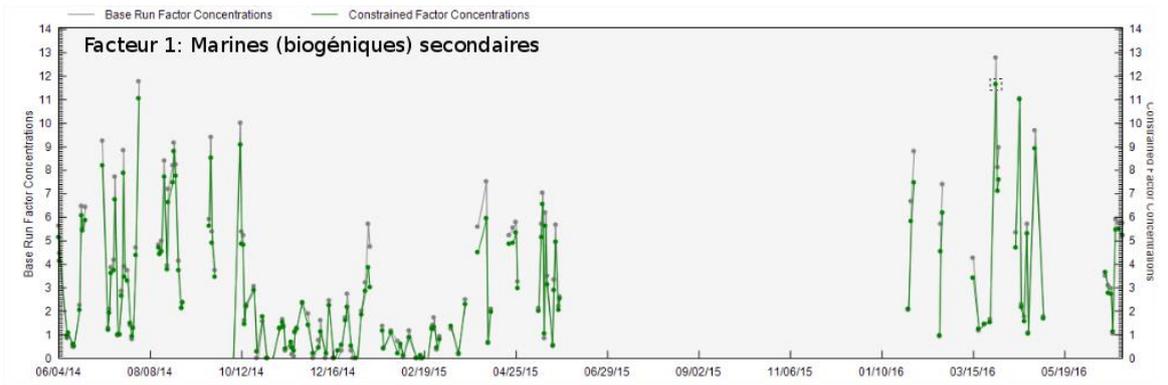


Figure 16 : Profils de sources obtenus pour la solution à 7 facteurs sélectionnée pour le site de Nice (les barres représentent la proportion (concentration) de chaque espèce chimique dans le facteur et les marqueurs représentent le pourcentage de la concentration totale de chaque espèce expliquée par le facteur).



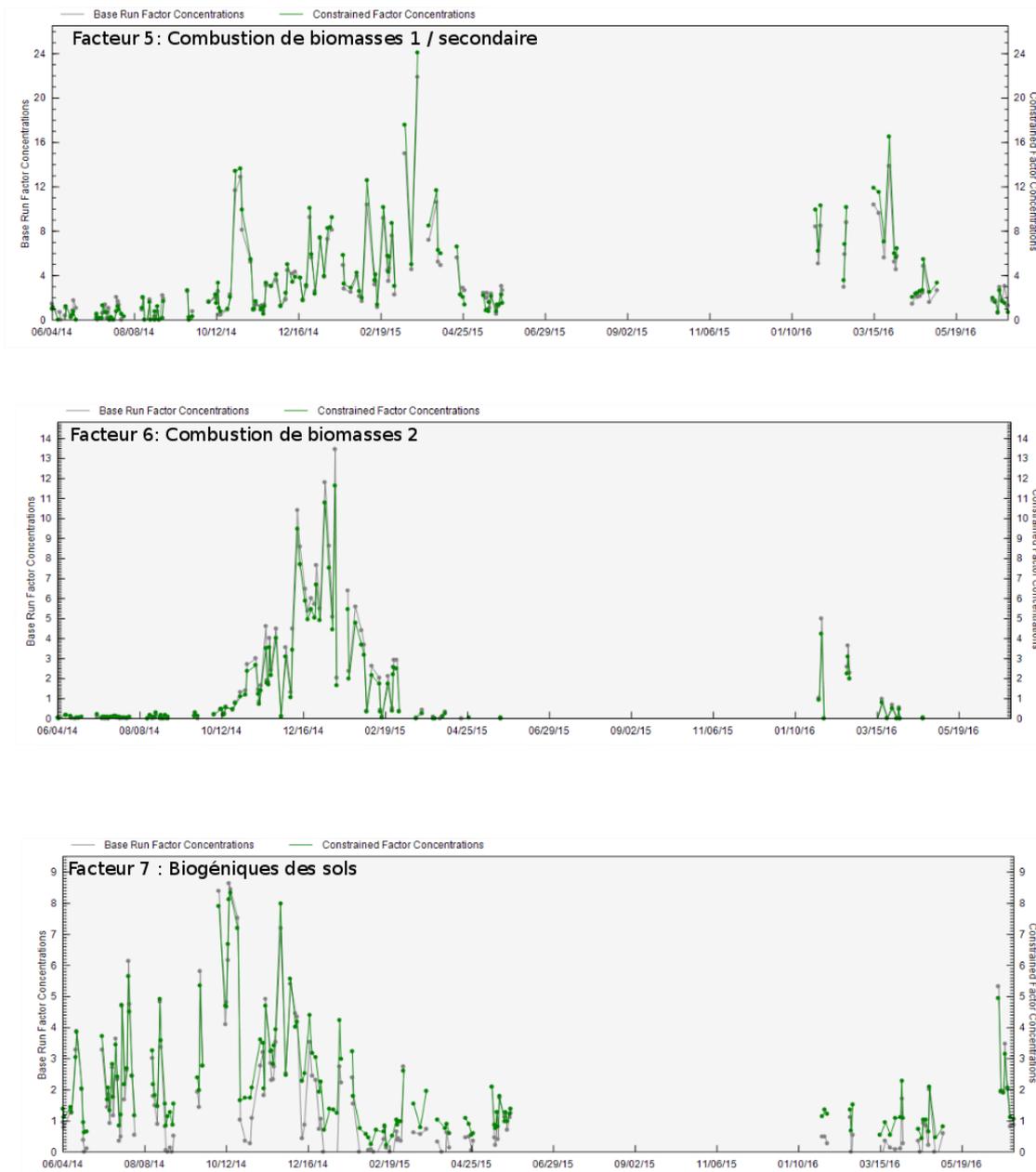
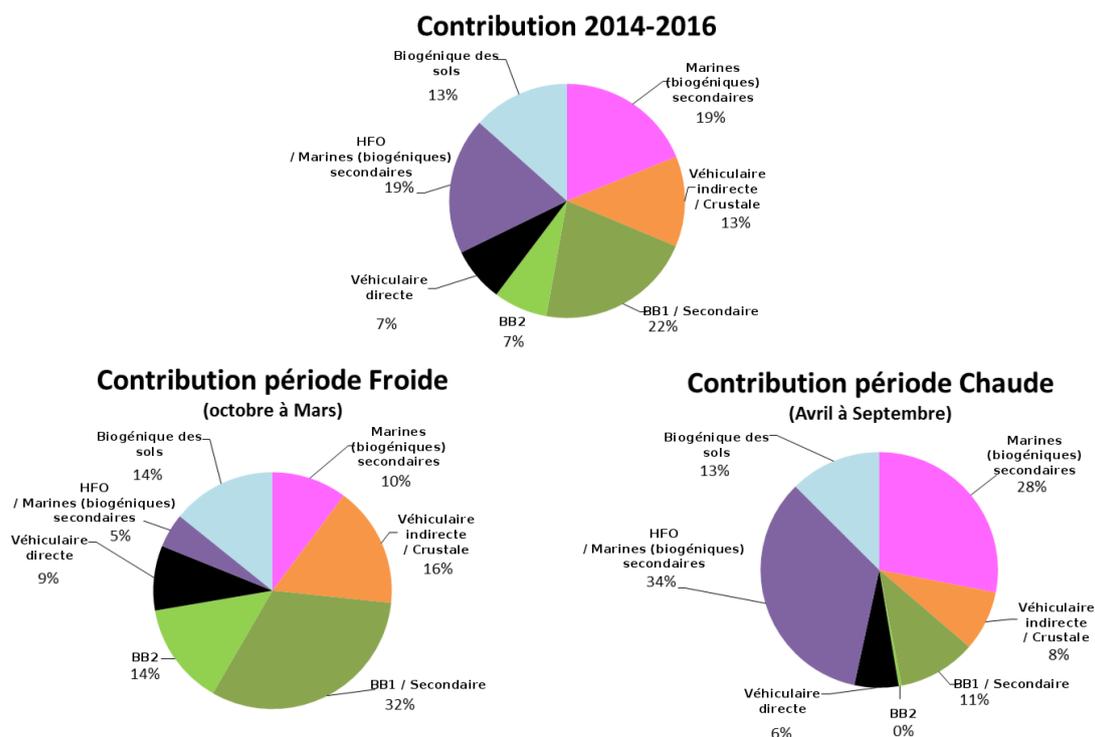


Figure 17 : Evolutions temporelles pour les profils obtenus pour le site de Nice.

#### d. Contributions des sources majeures des PM<sub>10</sub>

La **figure 18** présente la contribution des sources des PM<sub>10</sub> identifiées par l’approche PMF. La source « **marine (biogénique) secondaire** », représente en moyenne annuelle, 19 % de l’aérosol total. Cette source est plus importante en période chaude (28 %) qu’en période froide (10 %). La source « **véhiculaire** » représente 20 % des PM<sub>10</sub> en moyenne annuelle (13 % pour la source « véhiculaire indirect » et 7 % pour la source « véhiculaire direct »). La source « **véhiculaire indirect / crustale** », apparait plus importante en période froide (16 %) qu’en période chaude (8 %) alors que la source « **véhiculaire direct** » est relativement stable (9 %

en période froide et 6 % en période chaude). La source de « **combustion de biomasse (BB)** » (résultat des 2 facteurs 5 et 6 discutés précédemment et noté **BB1 et BB2 sur les figures**) est la source majoritaire durant la période froide (32 % et 14 %) qu'en période chaude (11 %). Elle représente en moyenne annuelle 29 %. Toutefois, comme discuté précédemment, la forte proportion en  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NH}_4^+$  (composés secondaires) dans un des profils de la combustion de biomasse peut induire à une surestimation de la contribution de cette source au détriment de la source secondaire. La source « **HFO / marine (biogénique) secondaire** » représente 19 % des  $\text{PM}_{10}$  sur la période de l'étude. Cette source présente une faible contribution en période froide (5 %) et une importante contribution en période chaude (34 %). Toutefois, comme discuté précédemment la forte proportion en  $\text{SO}_4^{2-}$  et MSA peut induire une surestimation de cette source au détriment de la source « secondaire » et « secondaire d'origine marine ». Pour finir la source « **biogénique des sols** » contribue à 13 % sur toute la période de l'étude, avec une contribution de 14 % pour la période froide et 13 % pour la période chaude. Ainsi, sur la période de l'étude (2014-2016), les sources **naturelles** qui regroupent les émissions primaires naturelles mais aussi les sources issues de processus d'évolution atmosphérique non-maitrisés, représentent au minimum 32 % des  $\text{PM}_{10}$  (24 % pour la période froide et 41 % pour la période chaude). Les sources **anthropiques** qui regroupent les émissions primaires majoritairement d'origine anthropique, représentent au maximum 68 % des  $\text{PM}_{10}$  (76 % pour la période froide et 59 % pour la période chaude).



**Figure 18 : Contribution des différentes sources pour la période de 2014 à 2016, pour la période froide et pour la période chaude pour le site de Nice.**

Toutefois la contribution des sources anthropiques semble être surestimée notamment due aux fortes concentrations en ions secondaire ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NH}_4^+$ ) attribuées à la source de combustion de biomasse et à la source HFO.

### 3. Site de Marseille (MRS)

#### a. Variables d'entrée et contraintes appliquées

La PMF a été appliquée sur une matrice contenant 102 échantillons. Ces échantillons ont été prélevés sur une période allant de début juin 2014 à fin octobre 2016. Un total de 28 variables, regroupant aussi bien la fraction carbonée, des ions, des métaux et des marqueurs organiques, ont été incluses dans le modèle PMF (**tableau 6**). Ces variables sont les mêmes que celles sélectionnées pour le site de Nice.

**Tableau 6 : Espèces incluses dans le modèle PMF pour le site de MRS**

Espèces incluses	
Fraction carbonée	OC EC
Ions	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$
Métaux	Fe, Cd, Cu, V, Ni MSA, Polyols,
Marqueurs organiques	Lévoglucosan, Acétosyringone, Acide syringique Hopanes totaux, HAP (somme du BeP, BkF et BghiP) n-Alcanes (C24 à C22)

Le **tableau 7** présente les contraintes appliquées pour la solution obtenue pour le site de MRS.

**Tableau 7 : Contraintes appliquées dans le modèle PMF pour le site de MRS**

Espèces	Contraintes
Polyols	<b>Set to 0</b> : tous les profils / <b>Pull up</b> : Biogénique / <b>Pull down</b> : secondaire
Hopanes	<b>Set to 0</b> : Tous les profils sauf HFO / <b>Pull up</b> : Trafic
Levo	<b>Set to 0</b> : tous les profils sauf BB
MSA	<b>Set to 0</b> : tous les profils / <b>Pull up</b> : Marin secondaire / <b>Pull down</b> : HFO, biogénique et secondaire
V /Ni	<b>Pull up</b> : HFO
	<b>Set to 0</b> : espèces éliminées du profil
	<b>Pull up</b> : espèces forcées vers un maximum dans ce profil
	<b>Pull down</b> : espèces forcées vers un minimum dans ce profil

## b. Paramètres de validation de la solution

Comme pour le site de Nice, la solution contenant 7 facteurs a été sélectionnée comme étant la plus représentative des sources présentes sur la zone de l'étude. Cette solution a les paramètres statistiques (**tableau 8**) les plus stables et sont en accord avec les recommandations du JRC (Joint Research Center).

**Tableau 8 : Coefficients de corrélation pour les variables incluses dans la PMF pour le site de MRS**

Espèces	R <sup>2</sup>
OC	0,8
EC	0,9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,7
Na <sup>+</sup>	0,9
Ca <sup>2+</sup>	0,5
Ni	0,7
V	0,8
Fe	0,6
Cd	0,4
Cu	0,7
MSA	0,3
Levo	0,9
Hopanes	0,6
HAP	0,9
Acetosyringone	0,6
Acide syringique	1,0
C24	0,6
C25	0,7
C26	0,6
C27	0,6
C28	0,7
C29	0,6
C30	0,8
C31	0,6
C32	0,8
Polyols	1,0

Cette solution a un rapport  $Q/Q_{exp} = 5$ , une valeur minimale en bootstrap de 81 % (> 75 %) et le %dQ (DISP) est de -0.03% (<1 %). De plus, la plupart des espèces présentent un coefficient de corrélation **R<sup>2</sup>** entre concentrations mesurées et modélisées supérieur à 0.7 à l'exception du NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (R<sup>2</sup>=0.6) Ca<sup>2+</sup> (R<sup>2</sup>=0.4), du Fe (R<sup>2</sup>=0.6), du Cd (R<sup>2</sup>=0.4), du MSA (R<sup>2</sup>=0.3) et des hopanes, de l'acetosyringone et des n-alcanes impairs (>0.6). Toutefois, pour toutes ces espèces, l'évolution temporelle et l'ordre de grandeur des concentrations sont bien respectés.

### c. Profils de sources obtenus

La **figure 19** et le **tableau A3** présentent les profils de sources obtenus et la **figure 20**, les contributions associées. Comme pour le site de Nice, 7 facteurs ont été obtenus. Parmi ces facteurs, 5 présentent des typologies similaires à ceux identifiés pour le site de Nice:

- **Facteur 1** : Le facteur est caractérisé par une forte proportion en  $\text{Na}^+$  et de MSA mais aussi d'ions secondaires tel que le  $\text{NO}_3^-$  et le  $\text{SO}_4^{2-}$ . Il permet d'expliquer plus de 70% du  $\text{Na}^+$ , 10 % du MSA et du  $\text{SO}_4^{2-}$  et plus de 20 % du  $\text{NO}_3^-$ . Ce facteur a donc été attribué à la source « **Marines (biogéniques) secondaires** ».

- **Facteur 2** : Ce facteur est composé par une forte proportion en OC, EC,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , V, Ni, Fe et Cu. Il permet d'expliquer plus de 10 % de l'OC, 20 % de l'EC, 10 % du  $\text{SO}_4^{2-}$  et plus de 60 % du V et du Ni, plus de 20 % du Fe et plus de 10 % des HAPs et des hopanes. Ce profil est celui classiquement rencontré pour la source de « **combustion de Fioul lourd (HFO)** ». Toutefois, ce profil est aussi fortement composé de MSA (et explique plus de 50 % du MSA), témoignant d'un potentiel **mélange de ce facteur avec la source « Marines (biogéniques) secondaires** ».

- **Facteur 3** : Ce facteur est composé d'OC, d'EC, de lévoglucosan et de HAP. Il permet d'expliquer plus de 70 % des concentrations en lévoglucosan, plus de 50% des concentrations en HAP et en acétosyringone. Ce facteur présente des concentrations importantes pendant la période froide (octobre à mars). Ce facteur a donc été attribué à la source de « **combustion de biomasse (BB1)** ». **Toutefois, comme pour le site de Nice, la forte proportion en ions secondaires ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NH}_4^+$ , 30 % de la masse) dans ce profil peut induire à une surestimation de la contribution de cette source.**

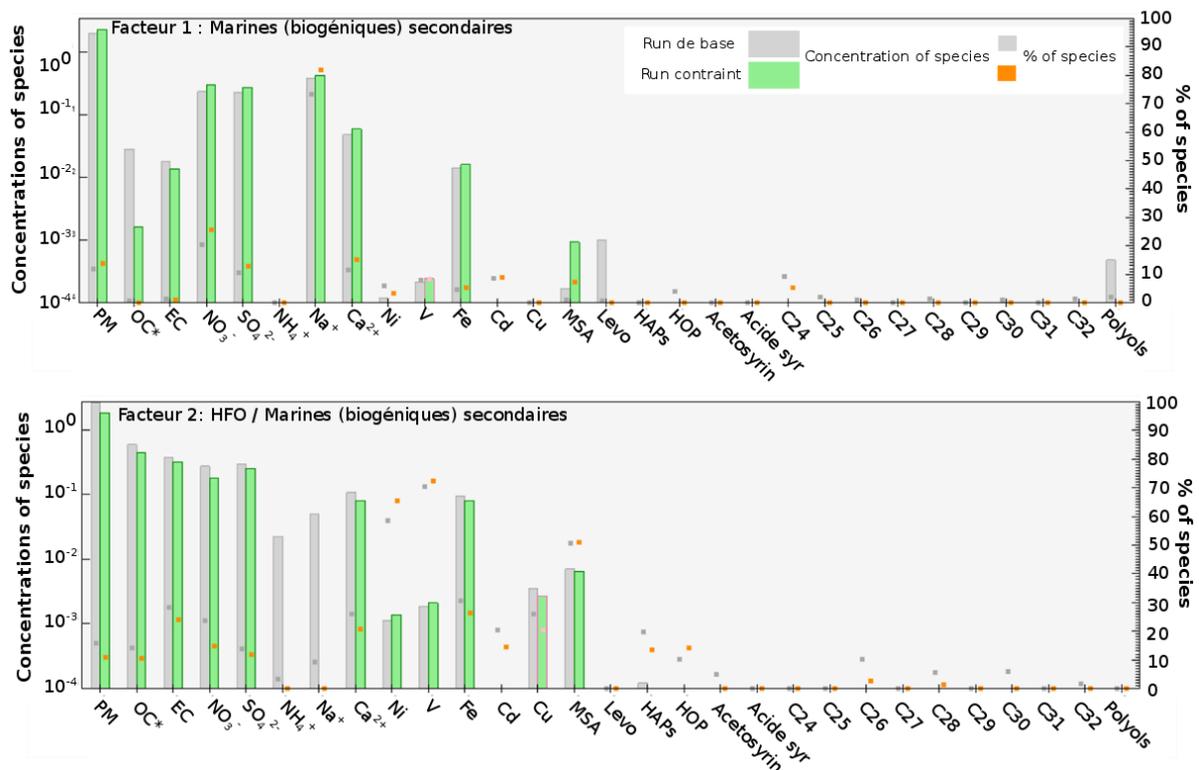
- **Facteur 4** : Comme pour le facteur 3 ce facteur est caractérisé par une forte proportion en lévoglucosan mais aussi en acide syringique et en HAP. Il permet d'expliquer environ 10 % de l'OC et de l'EC, 20 % des HAP, du lévoglucosan, plus de 40 % de l'acétosyringone et 90 % de l'acide syringique. Ce facteur a aussi une forte contribution entre octobre et mars. Ce facteur a donc été attribué à la source de « **combustion de biomasse (BB2)** ».

- **Facteur 5**: Le facteur est composé par une forte proportion en polyols. Il explique 70 % des polyols avant ajout de contraintes. Ce facteur a donc été attribué à la source « **biogénique des sols** ».

Enfin, les deux facteurs suivants distinguent le site de MRS de celui de Nice. Un seul facteur relatif aux émissions véhiculaires a été identifié. De plus, un facteur attribuable à la source secondaire inorganique, non identifié sur le site de Nice, a pu aussi être mis en évidence :

- Facteur 6** : Comme pour le facteur 5 obtenu pour le site de Nice, ce facteur est principalement composé d'OC, d'EC, de  $\text{Ca}^{2+}$ , de Fe, de Cu, de HAP, d'hopanes et de n-alcanes. Ce facteur permet d'expliquer plus de 20 % de l'OC, de l'EC, du Fe, plus de 30 % du  $\text{Ca}^{2+}$ , plus de 25 % du Cd et du Cu, plus de 10 % des HAP, plus de 85 % (après ajout de contraintes) des hopanes et entre 40 et 70 % de n-alcanes. Ce facteur a donc été attribué à la source « **véhiculaire directe** » (issue des pots d'échappement). Toutefois, il est à noter que la distribution du Ca, du V, du Ni et du Fe est similaire à celle obtenue pour les émissions « **véhiculaire indirect** » pour le site de Nice. Ainsi, ce facteur semble englober les **émissions directes mais aussi indirectes** liées à la source véhiculaire. Pour finir, comme pour le site de Nice, l'impact de la contribution de la source crustale dans ce facteur n'est pas à exclure en raison de la présence d'espèces telles que le  $\text{Ca}^{2+}$  ou le Fe dans ce facteur.

- Facteur 7** : Ce facteur est principalement composé de  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NH}_4^+$  (ions d'origine secondaire, 53 % de la masse). Il permet d'expliquer plus de 50 % du  $\text{SO}_4^{2-}$  et plus de 60 % du  $\text{NH}_4^+$ . Ce facteur a donc été attribué à la source « **secondaire inorganique** ».



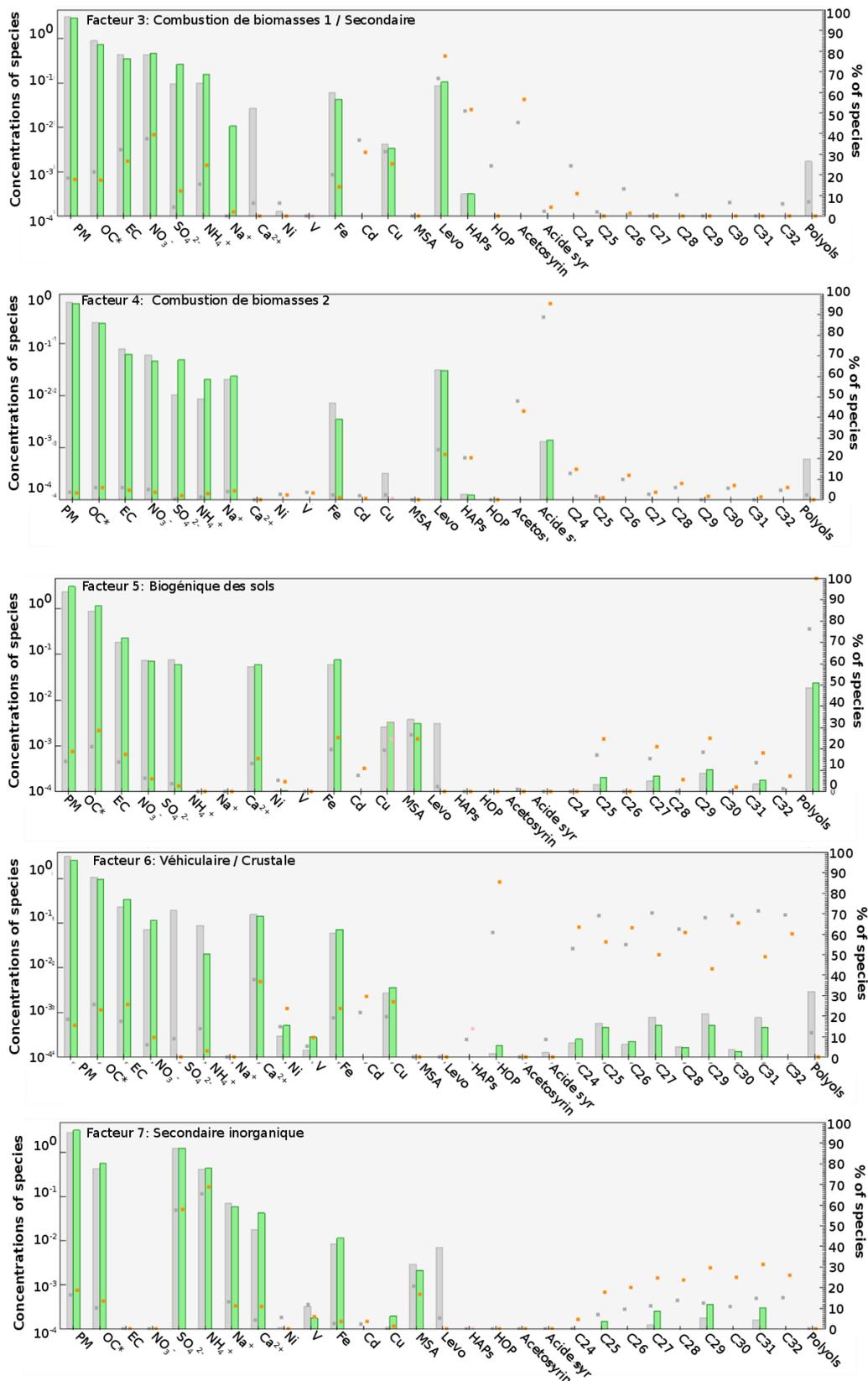
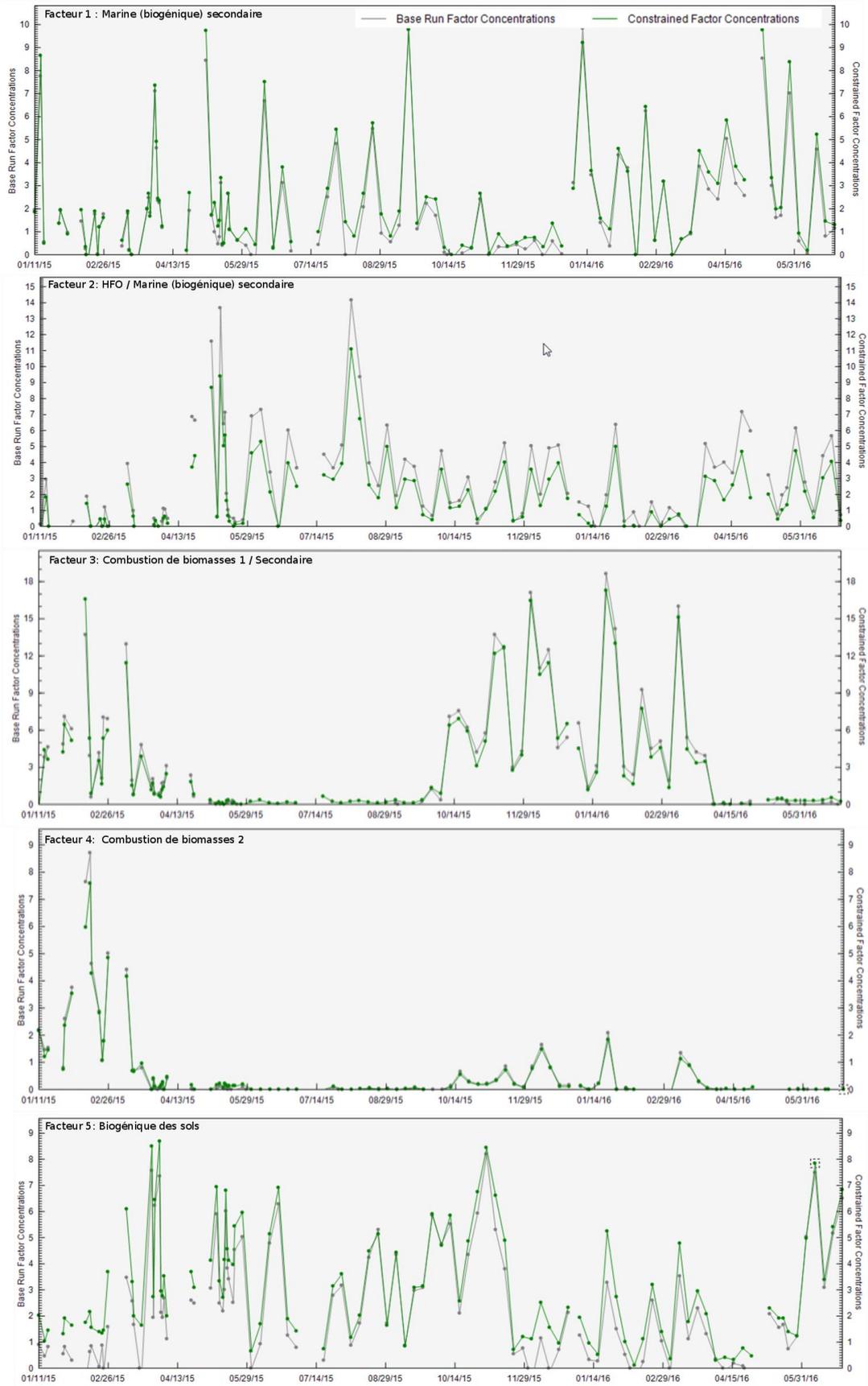


Figure 19 : Profils de sources obtenus pour la solution à 7 facteurs sélectionnée pour le site de MRS (les barres représentent la proportion (concentration) de chaque espèce chimique dans le facteur et les marqueurs représentent le pourcentages de la concentration totale de chaque espèce expliquée par le facteur).



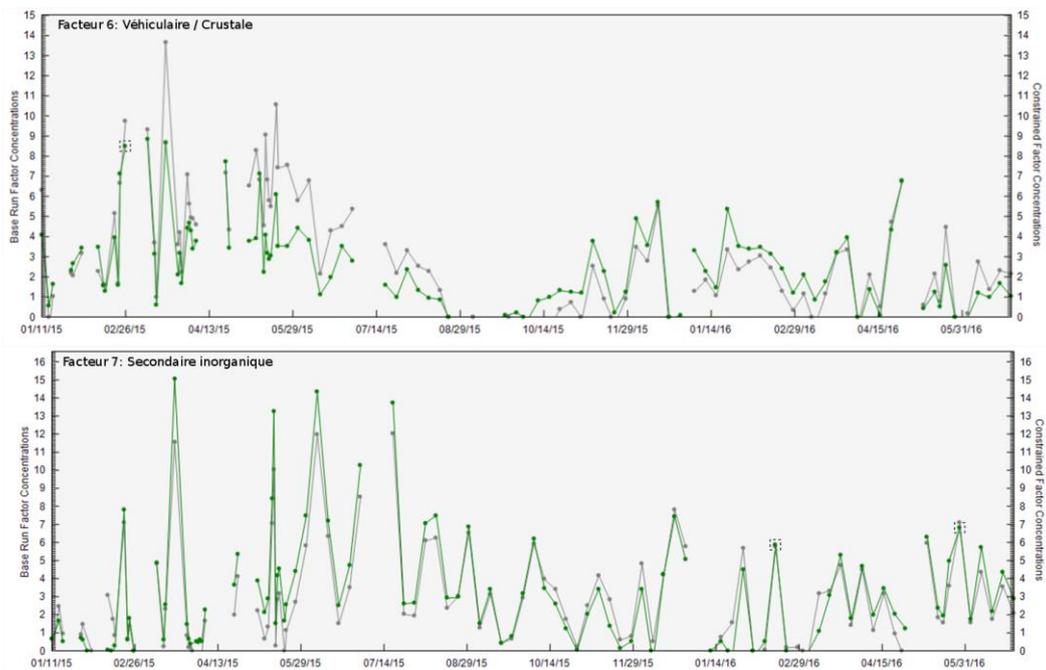
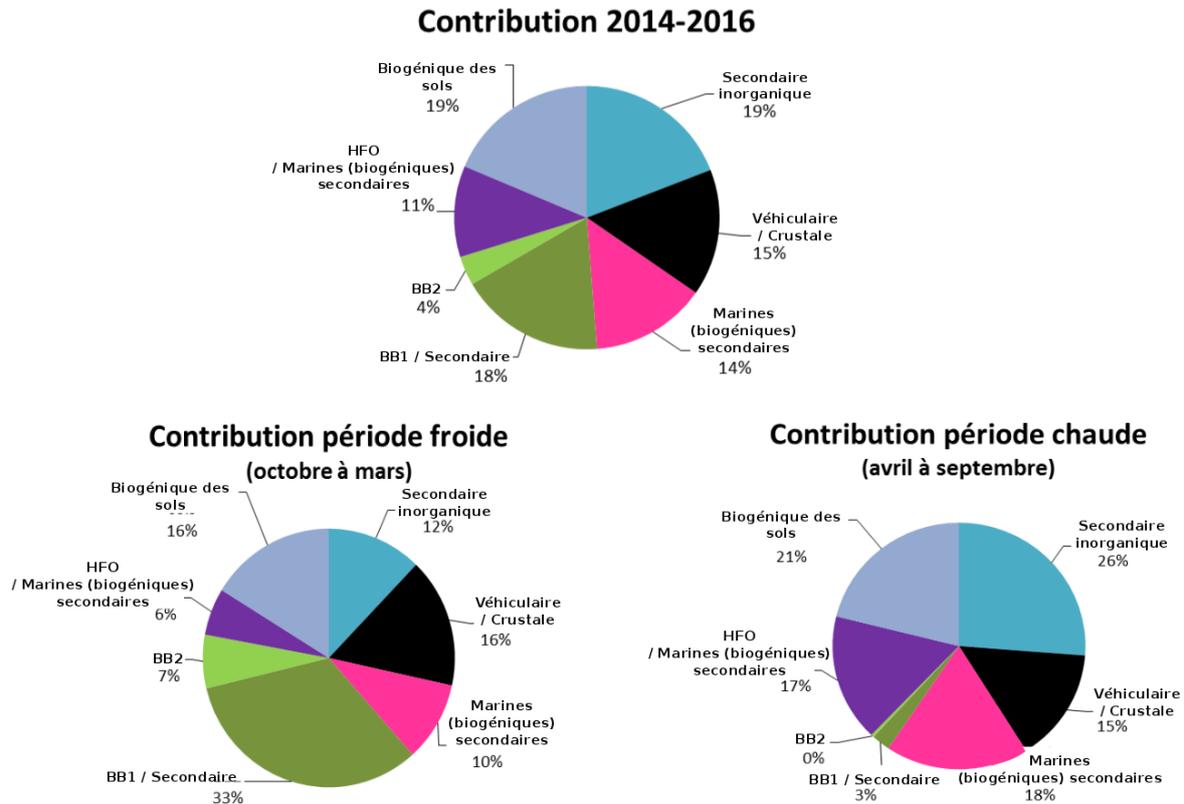


Figure 20 : Evolution temporelle pour les profils obtenus pour le site de MRS.

#### d. Contribution des sources majeurs des PM<sub>10</sub>

La **figure 21** présente les contributions des sources aux concentrations en PM<sub>10</sub> pour le site de MRS. Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus pour le site de Nice. La source « **marine (biogénique) secondaire** », représente, en moyenne annuelle, 14 % de l'aérosol total. Elle est plus importante en période chaude (18 %) qu'en période froide (10%). La source « **véhiculaire / Crustale** » représente 15 % des PM<sub>10</sub> en moyenne annuelle. Elle est stable sur l'année avec, en période froide, 16 % et en période chaude avec 15%. La source de « **combustion de biomasse (BB)** » est la source majoritaire durant la période froide représentant 33 % et 7 %. En période chaude, cette source ne représente plus que 3 %. En moyenne annuelle cette source représente 22 %. Toutefois, comme pour Nice, la forte proportion en ions secondaire et principalement en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans un des profils de la combustion de biomasse peut induire à une surestimation de la contribution de cette source au détriment de la source secondaire. La **source « HFO / marine (biogénique) secondaire »** représente 11 % des PM<sub>10</sub> sur la période de l'étude. Cette source présente une plus forte contribution pendant la période chaude (17 %) comparée à la période froide (6%). La source « **biogénique des sols** » représente 19 % en moyenne annuelle. Elle contribue à 16 % pendant la période froide et à 21 % pendant la période chaude. Pour finir, la source « **secondaire inorganique** » (sulfate d'ammonium) représente 19 % en moyenne sur la période de l'étude. Cette source est plus importante pendant la période chaude (26 %) comparé à la période froide

(12 %). Il est à noter que cette dernière n'a pas été mise en évidence sur le à Nice car pour ce site le  $\text{SO}_4^{2-}$  et le  $\text{NH}_4^+$  sont principalement attribué au profil HFO.



**Figure 21 : Contributions des différentes sources pour la période de 2014 à 2016, pour la période froide et pour la période chaude pour le site de MRS.**

Le même classement que précédemment a été effectué concernant les sources **naturelles** et Les sources **anthropiques**. Ainsi, sur la période de l'étude (2014-2016), les sources **naturelles** (Biogénique des sols, marine (biogénique) secondaire et secondaire inorganique) représentent 52 % des  $\text{PM}_{10}$  (38 % pour la période froide et 66 % pour la période chaude) et les sources **anthropiques** (Véhiculaire / crustale, combustion de biomasse, HFO / marine (biogénique) secondaire) représentent 48 % des  $\text{PM}_{10}$  (62 % pour la période froide et 34 % pour la période chaude). Toutefois, comme pour le site de Nice, la contribution des sources anthropiques semble surestimée notamment en raison des fortes concentrations en ions secondaire ( $\text{NO}_3^-$ ) attribuées à la source de combustion de biomasse. De plus, même si les sources secondaires sont attribuées à la source naturelle du fait de leur processus de formations, il est à noter que les précurseurs de cette source peuvent provenir de sources anthropiques (part non-quantifiable).

## 4. Site de PdB

### a. Variables d'entrée et contraintes appliquées

Le **tableau 9** liste les différentes variables introduites dans la PMF. Ces variables sont pratiquement les mêmes que pour les sites de Nice et MRS. Toutefois, les premiers essais de déconvolution des sources par PMF ont conduit à introduire quelques ajustements. Ainsi, la variable hopanes (notée HOP) définie comme la somme des concentrations de l'ensemble des composés de cette famille chimique a été remplacée par deux variables, représentant les concentrations des deux hopanes les plus concentrés, d'une part le composé hopane (H3) et d'autre part le composé homohopane (H4), Cette modification avait pour but d'améliorer la reconstitution des concentrations en hopanes notamment pour l'épisode survenant en fin 2015 (discuté **partie II.2.a.**). De plus, une variable supplémentaire représentant la concentration en HAP soufrés a été ajoutée car ces composés présentent de fortes concentrations pour le site de PdB (**partie II.2.a.**). Pour finir, les variables représentant les méthoxyphenols ont été supprimées car elles n'apportaient pas d'informations supplémentaires comparées à celles apportées par le lévoglucosan sur la source combustion de biomasse.

**Tableau 9 : Espèces incluses dans le modèle PMF pour le site de PdB**

Espèces incluses	
Fraction carbonée	OC EC
Ions	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>
Métaux	Fe, Cd, Cu, V, Ni
Marqueurs organiques	MSA, Polyols, Lévoglucosan
	Hopanes et homohopane
	HAP (somme du BeP, BkF et BghiP)
	n-Alcanes (C24 à C22) HAP soufrés

Le **tableau 10** liste quant à lui les contraintes appliquées pour le site de PdB.

**Tableau 10 : Contraintes appliquées dans le modèle PMF pour le site de PdB**

Espèces	Contraintes
Polyols	<b>Set to 0</b> : tous les profils / <b>Pull up</b> : Biogénique
Hopanes	<b>Set to 0</b> : Tous les profils sauf industriel / <b>Pull up</b> : Trafic
Levo	<b>Set to 0</b> : tous les profils / <b>Pull up</b> : BB
MSA	<b>Set to 0</b> : tous les profils / <b>Pull up</b> : Marin secondaire / <b>Pull down</b> : HFO, biogénique
HAP soufrés	<b>Set to 0</b> : tous les profils sauf HFO / <b>Pull up</b> : Industriel
V /Ni	<b>Pull up</b> : HFO

**Set to 0** : espèces éliminées du profil  
**Pull up** : espèces forcées vers un maximum dans ce profil  
**Pull down** : espèces forcées vers un minimum dans ce profil

## b. Paramètres de validation de la solution

Comme pour le site de Nice et MRS, la solution contenant 7 facteurs a été sélectionnée comme étant la plus représentative des sources présentes sur la zone de l'étude. Cette solution présente les paramètres statistiques (**tableau 11**) les plus stables et qui sont en accord avec les recommandations du JRC (Joint Research Center).

**Tableau 11 : Coefficients de corrélation pour les variables incluses dans la PMF pour le site de PdB**

Espèces	R <sup>2</sup>
OC*	0,9
EC	0,8
NO3	0,4
SO4	1,0
NH4	0,7
Na+	0,7
Ca2+	0,4
Ni	0,2
V	0,2
Fe	0,4
Cd	0,2
Cu	0,6
MSA	0,5
Levo	1,0
HAP	0,9
C24	0,9
C25	0,8
C26	0,9
C27	0,8
C28	0,9
C29	0,8
C30	0,9
C31	0,9
C32	0,9
Polyol	0,9
HAP soufrés	0,8
H3	0,7
H4	0,3

Cette solution présente un rapport  $Q/Q_{exp} = 4$ , une valeur minimale en bootstrap de 84 % (> 75 %) et un %dQ (DISP) est de 0 (<1 %). De plus, la plupart des espèces présentent un coefficient de corrélation  $R^2$  entre concentrations mesurées et modélisées supérieur à 0.7 à l'exception du  $NO_3^-$  ( $R^2=0.4$ ), du  $Ca^{2+}$  ( $R^2=0.4$ ), du Fe ( $R^2=0.4$ ), du V, du Ni et du Cd ( $R^2=0.2$ ), du Cu ( $R^2= 0.6$ ), du MSA ( $R^2=0.5$ ) et de l'homohopane ( $R^2 = 0.3$ ). Pour la plupart de ces espèces, la PMF reconstitue bien la globalité de la période de l'étude (l'évolution temporelle et l'ordre de grandeur des concentrations). Toutefois, certains épisodes extrêmes (notamment celui des hopanes) sont mal reconstitués, ce qui induit une diminution drastique du  $R^2$ . Ceci témoignerait de plusieurs sources ponctuelles (industrielles et autres) difficilement prise en compte par le modèle PMF. Néanmoins, les concentrations en PM et des fractions majeurs (OC, EC et ions) sont bien reconstituées ( $R^2 = 0.9$  pour

les PM et  $R^2 > 0.7$  pour l'OC, l'EC,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NH}_4^+$ ) permettant de conclure que ces sources ponctuelles semblent avoir une contribution minoritaires sur la concentration en PM total.

### c. Profils de sources obtenus

La **figure 22** et le **tableau A4** présentent les profils de sources obtenus et la **figure 23**, les contributions associées. Parmi les 7 facteurs obtenus, certains présentent des typologies similaires à ceux obtenus pour le site de Nice et MRS :

- **Facteur 1** : Le facteur est composé par une forte proportion en polyols. Ce facteur explique 80 % des polyols avant ajout de contraintes. Ce facteur a donc été attribué à la source « **biogénique des sols** ».

- **Facteur 2** : Le facteur est caractérisé par une forte proportion en  $\text{Na}^+$  et en MSA (après ajout de contraintes). On remarque aussi une forte proportion en ions secondaires tels que le  $\text{NO}_3^-$  et le  $\text{SO}_4^{2-}$ . Il permet d'expliquer plus de 88 % du  $\text{Na}^+$ , 7 % du MSA, 23 % du  $\text{SO}_4^{2-}$  et 36 % du  $\text{NO}_3^-$ . Ce facteur a donc été attribué à la source « **marine (biogénique) secondaire** ».

- **Facteur 3** : Ce facteur est composé par une forte proportion en OC, EC,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , V, Ni, Fe et Cu. Il permet d'expliquer plus de 10 % de l'OC, 20 % de l'EC, 7 % du  $\text{SO}_4^{2-}$  et plus de 90 % du V, plus de 80 % du Ni, plus de 20 % du Fe et Cu et plus de 10 % du Cd. Ce profil a été attribué à la source de « **combustion de Fioul lourd (HFO)** ». Toutefois, comme pour les deux autres sites, il est aussi fortement composé de MSA (et explique plus de 84 % du MSA), témoignant d'un potentiel **mélange de ce facteur avec la source « marine (biogénique) secondaire »**.

- **Facteur 4** : Ce facteur est composé d'OC, d'EC, de lévoglucosan et de HAP et d'alcane légers. Il explique plus de 35 % de l'OC, 26 % de l'EC, 80 % des concentrations en lévoglucosan avant ajout de contraintes, plus de 30% des concentrations en HAP, entre 7 et 40 % des n-alcane légers. Ce facteur a des concentrations importantes pendant la période froide (octobre à mars). Ce facteur a donc été attribué à la source de « **combustion de biomasse** ». **Toutefois, comme pour le site de Nice et de MRS, la forte proportion en ions secondaire (22%) dans ce profil peut induire à une surestimation de la contribution de cette source.** Il est à noter qu'un seul facteur pour la combustion de biomasse est observé pour ce site contrairement aux deux autres sites (Nice et MRS). Néanmoins, ce facteur explique à lui seul, une proportion similaire de la concentration en lévoglucosan à celle expliquée par les deux facteurs obtenus pour le site de MRS et Nice. De plus, l'évolution temporelle de ce facteur couvre la totalité de la période froide, contrairement aux deux facteurs BB1 et BB2 du site de MRS et plus

particulièrement de celui de Nice. Ainsi, ce facteur semble être représentatif de la somme des deux facteurs (BB1 et BB2) obtenus pour le site de Nice et MRS.

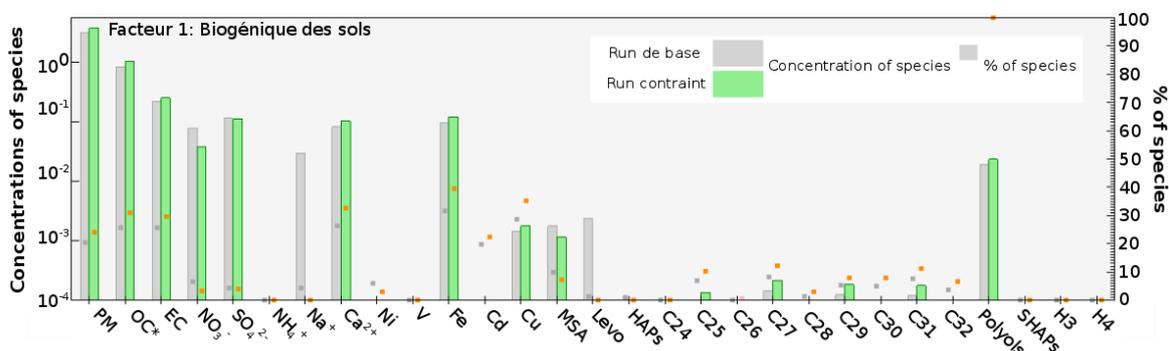
Comme pour le site de MRS, deux facteurs correspondant à la source « secondaire inorganique » et à la source « véhiculaire » ont été identifiés :

- **Facteur 5** : Comme pour le site de MRS, ce facteur est principalement composé de  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NH}_4^+$  (ions d'origine secondaire, 70 % de la composition de ce facteur). Il permet d'expliquer plus de 50 % du  $\text{SO}_4^{2-}$  et plus de 70 % du  $\text{NH}_4^+$ . Ce facteur a donc été attribué à la source « **secondaire inorganique** ».

- **Facteur 6** : Comme pour les deux autres sites, ce facteur est principalement composé d'OC, d'EC, de  $\text{Ca}^{2+}$ , de Fe, de Cu, d'hopanes et de n-alcanes. Ce facteur permet d'expliquer plus de 4 % de l'OC, de l'EC, environ 10 % du  $\text{Ca}^{2+}$  et du Cu, plus de 90 % des hopanes (après ajout de contraintes) et entre 50 et 90 % de n-alcanes. Ce facteur a donc été attribué à la source « **véhiculaire** ». Néanmoins, comme pour le site de Nice et MRS, la contribution de la source crustale dans ce facteur n'est pas à exclure de par la présence de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  et du Fe.

Pour finir, contrairement au deux autres sites, un facteur relatif aux émissions industrielles a été mis en évidence :

- **Facteur 7** : Ce facteur est principalement composé de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , Fe, Cu, HAP. Il permet d'expliquer plus de 30 % du Fe, plus de 20 % du Cd, plus de 60 % des HAP et plus de 80 % des HAP soufrés avant l'ajout de contraintes. Ce facteur a donc été attribué à une source industrielle. Ces marqueurs ont déjà été mis en évidence pour l'activité de sidérurgie (notamment la production de coke, d'aggloméré de fer et de fonte) et celle liée à la l'industrie du carbone dans la zone d'étude (Sylvestre A., 2016, Sylvestre et al., 2017, Golly 2015). De plus, ce profil est similaire à celui obtenu dans une étude antérieure (Sylvestre et al., 2017) pour cette activité pour les  $\text{PM}_{2.5}$  (**figure 24**). Ainsi, ce facteur a été attribué à « **l'activité de sidérurgie** ». La mise en lumière de ce facteur pour ce site est cohérente avec la proximité de celui-ci avec ce type de source.



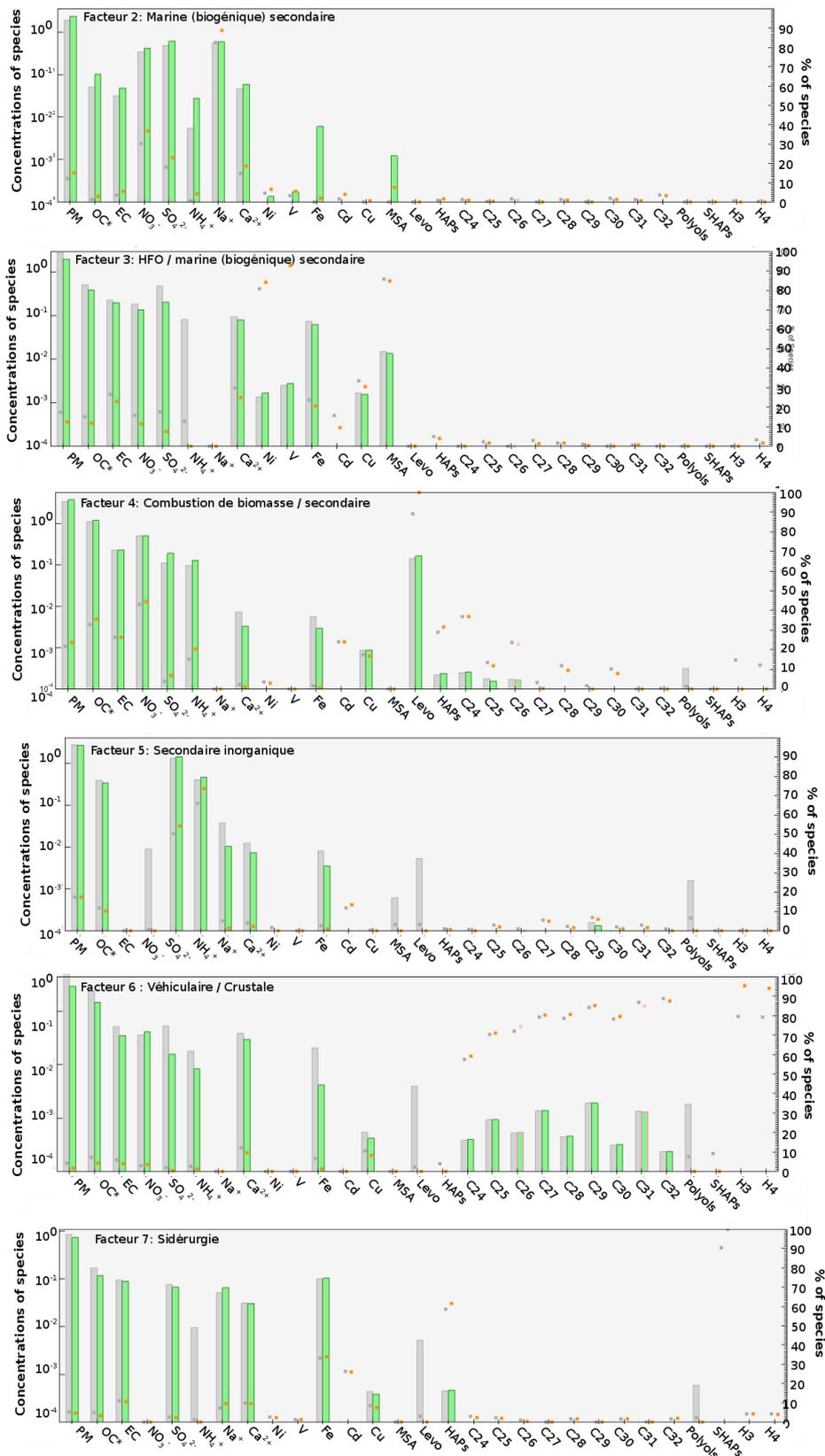
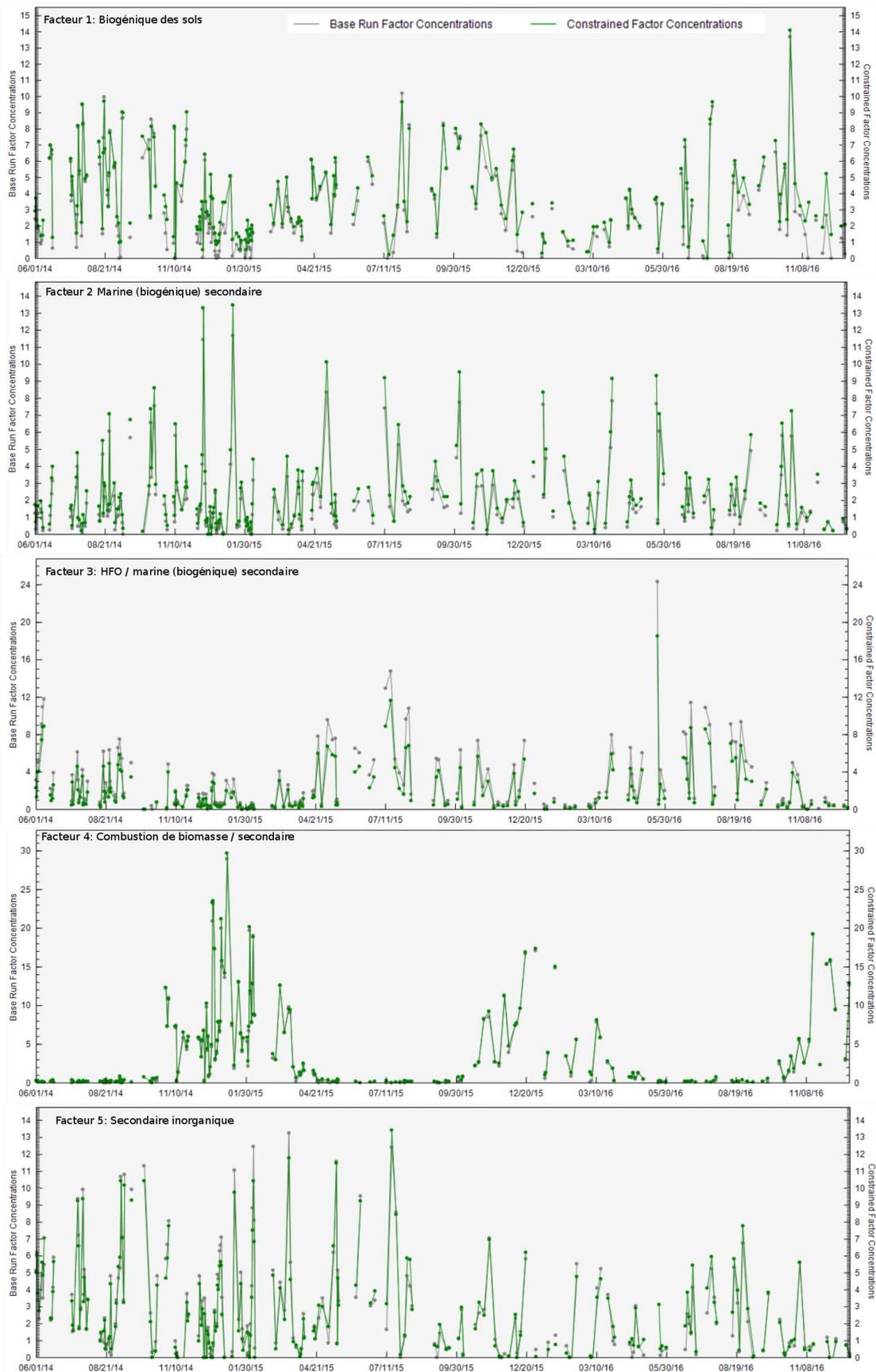


Figure 22 : Profils de sources obtenus pour la solution à 7 facteurs sélectionnée pour le site de PdB (les barres représentent la proportion (concentration) de chaque espèce chimique dans le facteur et les marqueurs représentent le pourcentages de la concentration total de chaque espèce expliqué par le facteur).



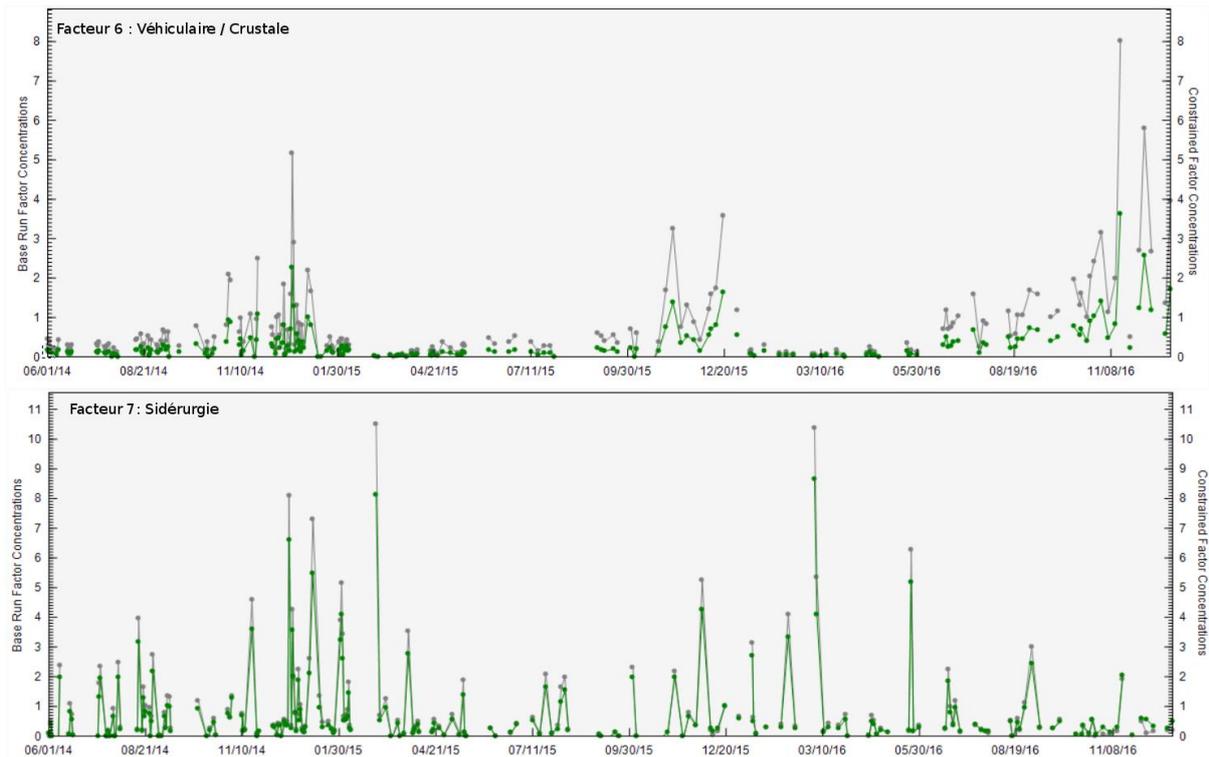


Figure 23 : Evolution temporelle pour les profils obtenus pour le site de PdB.

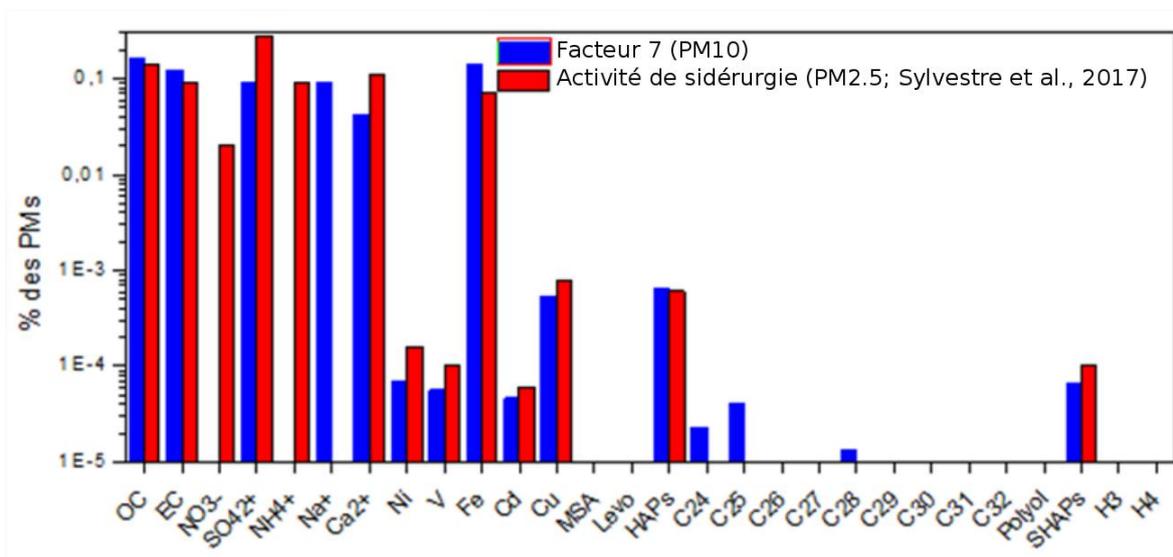


Figure 24 : Comparaison entre le facteur 7 issu de la PMF et celui de l'activité de sidérurgie obtenu dans la zone d'étude (Sylvestre et al., 2017)

#### d. Contribution des sources majeurs des PM<sub>10</sub>

Comme le montre la **figure 25**, la source industrielle représente 18 % pour la période de 2014 à 2016. L'activité de « **sidérurgie** » représente 5 % sur la période avec des contributions similaires entre la période froide (6 %) et la période chaude (4 %). La source « **HFO / marine (biogénique) secondaire** » contribue à 13 % en moyenne sur la période de l'étude. Cette source est plus importante en période chaude (22 %) que pendant la période froide (5%). La source « **secondaire inorganique** » (17 % durant toute la période de l'étude) à une plus forte contribution en période chaude (24 %) qu'en période froide (13 %). Le même constat est obtenu pour la source « **biogénique des sols** » et la source « **marine (biogénique) secondaire** » (respectivement 24 % et 15 % en moyenne sur la période de 2014 à 2016) avec une contribution respective de 19 % et 14 % en période froide contre 30 % et 17 % durant la période chaude. Comme pour les autres sites la source de « **combustion de biomasse (BB)** » est la source majoritaire pendant la période froide avec 40 %. Sa contribution diminue à 2 % durant la période chaude. Cette source représente 24 % sur la période de l'étude. Toutefois, comme les deux autres sites, une part non négligeable de cette contribution est attribuable aux ions secondaires, ce qui peut induire une surestimation de cette source. Pour finir, la source « **véhiculaire / crustale** » à une contribution plus faible que sur les deux autres sites. Elle ne représente que 3 % pendant la période froide et 1 % pendant la période chaude (2 % sur l'ensemble de la période de l'étude).

Le même classement que précédemment a été effectué concernant les sources **naturelles** et Les sources **anthropiques**. Ainsi, sur la période de l'étude (2014-2016), les sources **naturelles** (biogénique des sols, marin (biogénique) secondaire et secondaire inorganique) représente 57 % des PM<sub>10</sub> (46 % pour la période froide et 71 % pour la période chaude) et les sources **anthropiques** (sidérurgie, HFO / marine (biogénique) secondaire, véhiculaire / crustale, combustion de biomasse / secondaire) représente 43 % des PM<sub>10</sub> (54 % pour la période froide et 29 % pour la période chaude). Toutefois, comme pour le site de Nice et MRS, la contribution de la source anthropique semble surestimer notamment due aux fortes concentrations en ions secondaires (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) attribuées à la source de combustion de biomasse. De plus, comme pour le site de MRS, même si les sources secondaires sont attribuées à la source naturelle du fait de leur processus de formations, il est à noter que les précurseurs de cette source peuvent provenir de sources anthropiques (part non-quantifiable).

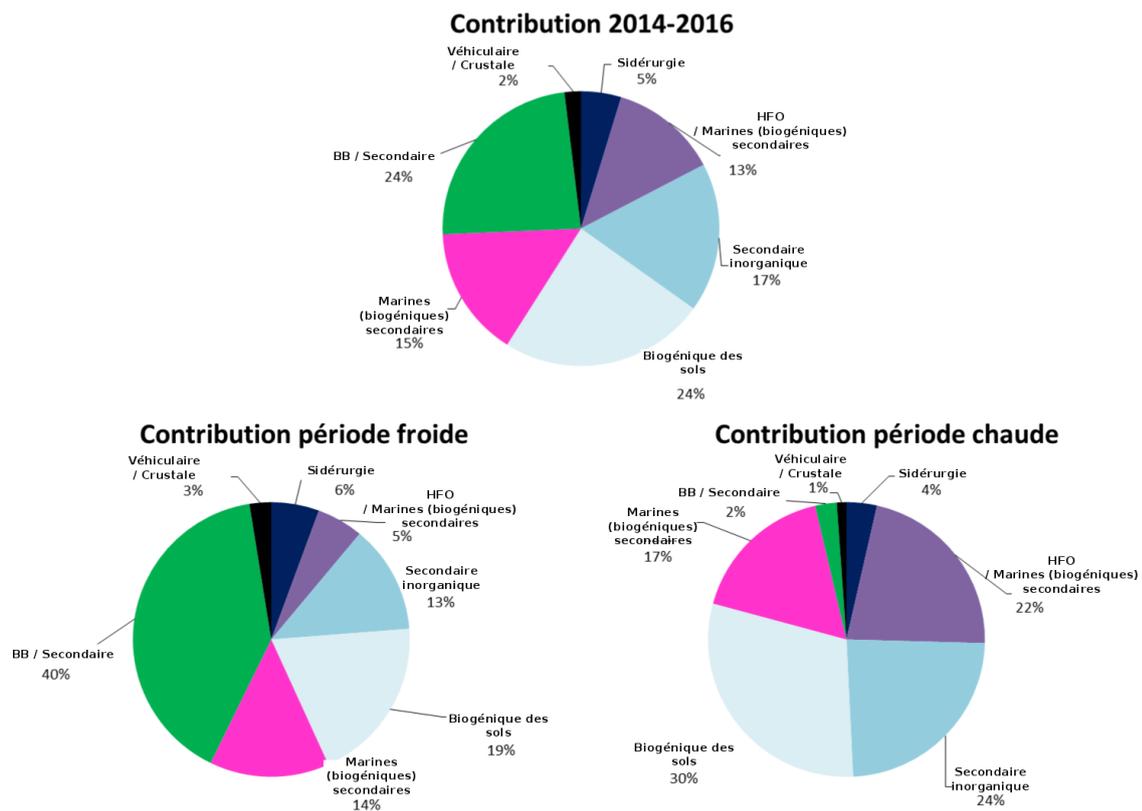


Figure 25 : Contribution des différentes sources pour la période de 2014 à 2016, pour la période froide et pour la période chaude pour le site de PdB.

## Conclusions :

La **Partie II** de ce rapport, consacrée à l'étude de la composition chimique des  $PM_{10}$  sur les trois sites d'étude a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Pour les trois sites, la matière organique (OM) constitue la fraction majoritaire de la masse des  $PM_{10}$ . Cette fraction compose entre 38 et 46 % de la masse totale des PM en moyenne sur la période de 2014 à 2016. Cette fraction est plus importante en période froide et représente entre 41 et 53 % de la masse des PM
- Sur la période froide, 73 % de l'OM identifiée est composée de sucres alors que sur la période chaude, l'OM identifiée est essentiellement composé d'oxalate (entre 45 et 52 %) et de MSA (entre 15 et 12 %).
- Les concentrations en hopanes, HAP et HAP soufrés sont plus importantes pour le site de Port-de-Bouc que pour les deux autres sites.
- Le site de Port-de-Bouc présente des concentrations en métaux plus important que les deux autres sites, notamment en ce qui concerne l'As, le Cs, le La, le Mo, le Pb, le Rb, le Se et le Ti.

La **Partie III** est dédiée à l'estimation des contributions des sources de  $PM_{10}$  sur les trois sites par une approche PMF avec contraintes a permis d'identifier 7 facteurs. Pour les sites de Marseille et Nice, deux facteurs de combustion de biomasse ont été identifiés contribuant pour plus de 40 % de la masse des PM pendant la période froide. Pour le site de Port-de-Bouc, un seul profil de combustion de biomasse a été identifié contribuant pour 40 % de la masse des PM en hiver. Toutefois, pour ces trois sites, une part conséquente de la contribution de la source de combustion de biomasse est attribuable au nitrate (espèce secondaire). Ainsi, l'approche utilisée conduit probablement à une surestimation de la contribution de cette source. Pour les trois sites, la PMF a mis en évidence que les sources naturelles (biogénique des sols, marine (biogénique) secondaire et secondaire inorganique) étaient importantes pendant la période chaude contribuant entre 41 et 71 %. La source industrielle représente entre 11 et 19 % de la masse des PM. Si pour le site de Nice et Marseille, seul le profil HFO a été identifié, pour le site de Port-de-Bouc, un profil correspondant aux émissions de l'activité de sidérurgie a été isolé mais contribuant seulement à 5 %. Pour le site de Nice, une part conséquente de la contribution de la source HFO est attribuable au sulfate (espèce secondaire). Ainsi, la contribution de cette source peut être surestimée pour ce site. Enfin, seulement pour le site de Nice, deux profils

ont été mis en évidence pour la source véhiculaire représentant les émissions indirectes et directes. Elles représentent 20 % de la masse des PM. Pour le site de Marseille cette source représente 15 % alors que pour le site de Port-de-Bouc sa contribution est plus faible et ne représente que 3 % de la masse des PM. Néanmoins, comme discuté précédemment, la contribution de cette source peut englober aussi la contribution de la source crustale notamment à cause de la difficulté du modèle PMF à séparer, sur ces sites, ces deux sources qui disposent des mêmes marqueurs (notamment le  $\text{Ca}^{2+}$  et le Fe).

## Annexes

**Tableau A1 : Marqueurs exclusifs de sources**

Composés	Sources
<b>Lévoglucosan</b>	Combustion de biomasse
<b>Méthoxyphenols</b>	Combustion de biomasse
<b>Polyols</b>	Biogénique des sols
<b>MSA</b>	Marine secondaire / biogénique
<b>HAP</b>	Combustions
<b>HAP soufrés (Thiophènes)</b>	Combustions de fuels à haute teneur en soufre
<b>Hopanes</b>	Véhiculaire / industries
<b>V / Ni</b>	Industries / combustion de fuels lourds
<b>Cu / Cd / Fe / Ca<sup>2+</sup></b>	Industries / abrasion des freins, pneu et routes
<b>Fe</b>	Sidérurgie
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	Secondaire : oxydation du SO <sub>2</sub>
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	Secondaire : oxydation des NO <sub>x</sub>

**Tableau A2 : Profils de source pour le site de Nice (% des PM)**

Facteurs	Marine (biogénique) secondaire	Véhiculaire indirect / Crustale	Combustion de biomasses 1 / secondaire	Combustion de biomasses 2	Véhiculaire direct	Biogénique des sols	HFO / Marine (biogénique) secondaire
<b>OC*</b>	8,51E+00	<b>3,05E+01</b>	<b>2,23E+01</b>	<b>3,79E+01</b>	<b>4,32E+01</b>	<b>3,35E+01</b>	<b>1,70E+01</b>
<b>EC</b>	3,83E+00	<b>1,37E+01</b>	<b>4,07E+00</b>	<b>1,36E+01</b>	<b>2,23E+01</b>	1,11E+01	9,77E-01
<b>NO3-</b>	<b>2,62E+01</b>	2,88E+00	<b>1,06E+01</b>	4,71E+00	0,00E+00		2,37E+00
<b>SO42-</b>	<b>1,17E+01</b>	0,00E+00	<b>1,78E+01</b>	6,24E-05	1,70E+00	8,41E+00	<b>4,01E+01</b>
<b>NH4+</b>	0,00E+00	0,00E+00	<b>8,47E+00</b>	7,78E-01	0,00E+00	0,00E+00	<b>1,18E+01</b>
<b>Na+</b>	<b>1,73E+01</b>	0,00E+00	1,59E+00	4,19E-01	0,00E+00	1,10E+00	0,00E+00
<b>Ca2+</b>	2,44E+00	<b>3,61E+00</b>	8,52E-01	0,00E+00	<b>4,76E+00</b>	2,05E+00	<b>9,48E-01</b>
<b>Ni</b>	6,45E-03	1,33E-02	3,74E-03	3,20E-03	7,77E-03	4,43E-03	<b>4,96E-02</b>
<b>V</b>	1,85E-02	1,74E-02	3,48E-03	0,00E+00	0,00E+00	4,84E-03	<b>9,39E-02</b>
<b>Fe</b>	1,19E+00	<b>3,77E+00</b>	4,91E-01	1,46E+00	<b>5,17E+00</b>	1,99E+00	<b>1,15E+00</b>
<b>Cd</b>	2,84E-04	1,13E-03	7,59E-04	4,87E-04	<b>1,22E-03</b>	1,58E-04	4,32E-04
<b>Cu</b>	5,07E-02	<b>2,07E-01</b>	2,27E-02	9,42E-02	<b>3,36E-01</b>	6,13E-02	<b>2,50E-02</b>
<b>MSA</b>	<b>2,59E-01</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	<b>3,34E-01</b>
<b>Levo</b>	0,00E+00	0,00E+00	<b>1,35E+00</b>	<b>1,08E+01</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
<b>HAP</b>	0,00E+00	<b>1,01E-02</b>	2,54E-03	<b>1,98E-02</b>	4,96E-03	0,00E+00	1,71E-04
<b>Hopanes</b>	0,00E+00	<b>1,86E-03</b>	0,00E+00	0,00E+00	3,17E-02	0,00E+00	0,00E+00
<b>Acetosyringone</b>	2,03E-04	1,46E-04	1,84E-04	<b>3,08E-02</b>	7,64E-04	1,01E-03	1,99E-04
<b>Acide Syringique</b>	0,00E+00	0,00E+00	1,07E-03	<b>5,34E-02</b>	0,00E+00	0,00E+00	4,81E-05
<b>C24</b>	3,37E-04	6,91E-04	1,05E-03	1,37E-02	<b>3,24E-02</b>	0,00E+00	0,00E+00
<b>C25</b>	1,08E-03	1,59E-03	1,97E-03	9,39E-03	<b>6,03E-02</b>	1,00E-03	7,45E-05
<b>C26</b>	5,74E-05	1,03E-03	1,54E-03	7,90E-03	<b>4,29E-02</b>	0,00E+00	0,00E+00
<b>C27</b>	8,49E-04	1,23E-03	2,24E-03	1,06E-02	<b>1,12E-01</b>	0,00E+00	1,43E-03
<b>C28</b>	7,59E-05	0,00E+00	1,41E-03	5,39E-03	<b>3,84E-02</b>	0,00E+00	1,99E-04
<b>C29</b>	1,42E-03	0,00E+00	3,34E-03	9,67E-03	<b>1,58E-01</b>	0,00E+00	1,64E-03
<b>C30</b>	1,31E-04	2,32E-05	9,71E-04	1,74E-03	<b>3,78E-02</b>	2,61E-04	8,33E-05
<b>C31</b>	7,36E-04	0,00E+00	3,84E-03	6,57E-03	<b>1,56E-01</b>	6,21E-04	1,34E-03
<b>C32</b>	9,75E-05	0,00E+00	9,26E-04	1,92E-04	<b>2,71E-02</b>	5,48E-04	0,00E+00
<b>Polyol</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	<b>1,58E+00</b>	0,00E+00

*Les espèces en gras permettent d'identifier les facteurs (cf. texte)*

**Tableau A3 : Profils de source pour le site de MRS (% des PM)**

Facteurs	Secondaire inorganique	Véhiculaire / Crustale	Marine (biogénique) secondaire	Combustion de biomasses 1 / secondaire	Combustion de biomasses 2	HFO / Marine (biogénique) secondaire	Biogénique des sols
<b>OC*</b>	1,79E+01	<b>3,71E+01</b>	7,09E-02	<b>2,46E+01</b>	<b>4,12E+01</b>	<b>2,45E+01</b>	<b>3,83E+01</b>
<b>EC</b>	0,00E+00	<b>1,33E+01</b>	5,92E-01	<b>1,20E+01</b>	<b>1,06E+01</b>	<b>1,75E+01</b>	7,53E+00
<b>NO3-</b>	0,00E+00	4,54E+00	<b>1,33E+01</b>	<b>1,60E+01</b>	7,84E+00	9,76E+00	2,29E+00
<b>SO42-</b>	<b>3,93E+01</b>	0,00E+00	<b>1,18E+01</b>	<b>8,85E+00</b>	8,21E+00	<b>1,40E+01</b>	1,95E+00
<b>NH4+</b>	<b>1,40E+01</b>	8,07E-01	0,00E+00	<b>5,37E+00</b>	3,44E+00	0,00E+00	0,00E+00
<b>Na+</b>	1,89E+00	0,00E+00	<b>1,84E+01</b>	3,61E-01	3,99E+00	0,00E+00	0,00E+00
<b>Ca2+</b>	1,35E+00	<b>5,64E+00</b>	2,55E+00	0,00E+00	0,00E+00	<b>4,49E+00</b>	1,97E+00
<b>Ni</b>	0,00E+00	1,99E-02	3,03E-03	0,00E+00	8,26E-03	<b>7,66E-02</b>	3,35E-03
<b>V</b>	5,58E-03	1,10E-02	1,05E-02	0,00E+00	1,65E-02	<b>1,17E-01</b>	0,00E+00
<b>Fe</b>	3,65E-01	<b>2,82E+00</b>	6,94E-01	1,46E+00	5,89E-01	<b>4,42E+00</b>	2,49E+00
<b>Cd</b>	1,17E-04	1,12E-03	3,69E-04	1,02E-03	1,38E-04	7,73E-04	3,45E-04
<b>Cu</b>	6,20E-03	<b>1,41E-01</b>	0,00E+00	1,14E-01	1,53E-02	<b>1,51E-01</b>	1,07E-01
<b>MSA</b>	6,81E-02	0,00E+00	<b>4,02E-02</b>	0,00E+00	0,00E+00	<b>3,57E-01</b>	1,01E-01
<b>Levo</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	<b>3,60E+00</b>	<b>5,15E+00</b>	0,00E+00	0,00E+00
<b>HAP</b>	0,00E+00	<b>3,38E-03</b>	0,00E+00	<b>1,08E-02</b>	<b>2,12E-02</b>	4,60E-03	0,00E+00
<b>Hopanes</b>	0,00E+00	<b>7,16E-03</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,69E-03	0,00E+00
<b>Acetosyringone</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,85E-03	<b>1,08E-02</b>	0,00E+00	0,00E+00
<b>Acide Syringique</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,20E-03	<b>2,35E-01</b>	0,00E+00	0,00E+00
<b>C24</b>	5,89E-04	<b>9,87E-03</b>	9,02E-04	1,49E-03	1,01E-02	0,00E+00	0,00E+00
<b>C25</b>	4,64E-03	<b>1,79E-02</b>	0,00E+00	0,00E+00	1,40E-03	0,00E+00	6,50E-03
<b>C26</b>	2,27E-03	<b>8,80E-03</b>	0,00E+00	1,86E-04	7,25E-03	5,43E-04	0,00E+00
<b>C27</b>	8,02E-03	<b>1,99E-02</b>	0,00E+00	0,00E+00	6,51E-03	0,00E+00	7,01E-03
<b>C28</b>	2,04E-03	<b>6,40E-03</b>	0,00E+00	0,00E+00	3,64E-03	2,15E-04	5,06E-04
<b>C29</b>	1,13E-02	<b>2,03E-02</b>	0,00E+00	0,00E+00	3,80E-03	0,00E+00	9,75E-03
<b>C30</b>	1,64E-03	<b>5,25E-03</b>	0,00E+00	0,00E+00	2,42E-03	1,95E-05	1,30E-04
<b>C31</b>	9,55E-03	<b>1,84E-02</b>	0,00E+00	0,00E+00	2,17E-03	0,00E+00	5,70E-03
<b>C32</b>	1,20E-03	<b>3,42E-03</b>	0,00E+00	0,00E+00	1,51E-03	0,00E+00	3,51E-04
<b>Polyol</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	<b>7,87E-01</b>

*Les espèces en gras permettent d'identifier les facteurs (cf. texte)*

**Tableau A4 : Profils de source pour le site de PdB (% des PM)**

Facteurs	Sidéurgie	Secondaire inorganique	Biogénique des sols	Marine (biogénique) secondaire	Combustion de biomasse / secondaire	HFO / Marine (biogénique) secondaire	Véhiculaire / Crustale
<b>OC*</b>	<b>1,61E+01</b>	1,26E+01	<b>2,73E+01</b>	4,36E+00	<b>3,20E+01</b>	<b>2,00E+01</b>	<b>4,92E+01</b>
<b>EC</b>	<b>1,23E+01</b>	0,00E+00	6,70E+00	2,01E+00	<b>6,07E+00</b>	<b>1,00E+01</b>	<b>1,17E+01</b>
<b>NO3+</b>	0,00E+00	0,00E+00	9,97E-01	<b>1,75E+01</b>	<b>1,37E+01</b>	6,79E+00	1,40E+01
<b>SO42-</b>	<b>9,24E+00</b>	<b>5,28E+01</b>	2,94E+00	<b>2,56E+01</b>	<b>5,04E+00</b>	<b>1,04E+01</b>	5,25E+00
<b>NH4+</b>	0,00E+00	<b>1,69E+01</b>	0,00E+00	1,15E+00	<b>3,46E+00</b>	0,00E+00	2,79E+00
<b>Na+</b>	8,91E+00	3,82E-01	0,00E+00	<b>2,49E+01</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
<b>Ca2+</b>	<b>4,23E+00</b>	2,75E-01	2,72E+00	2,49E+00	8,94E-02	<b>4,02E+00</b>	<b>1,00E+01</b>
<b>Ni</b>	6,76E-03	0,00E+00	1,71E-03	5,64E-03	1,58E-03	<b>8,46E-02</b>	0,00E+00
<b>V</b>	5,57E-03	0,00E+00	0,00E+00	7,23E-03	0,00E+00	<b>1,41E-01</b>	0,00E+00
<b>Fe</b>	<b>1,42E+01</b>	1,31E-01	3,21E+00	2,51E-01	7,83E-02	<b>3,20E+00</b>	<b>1,40E+00</b>
<b>Cd</b>	4,60E-03	6,43E-04	7,68E-04	2,28E-04	8,32E-04	6,29E-04	0,00E+00
<b>Cu</b>	<b>5,35E-02</b>	0,00E+00	4,73E-02	1,41E-03	2,31E-02	<b>7,81E-02</b>	<b>1,41E-01</b>
<b>MSA</b>	0,00E+00	0,00E+00	3,04E-02	<b>5,14E-02</b>	0,00E+00	6,82E-01	0,00E+00
<b>Levo</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	<b>4,43E+00</b>	0,00E+00	0,00E+00
<b>HAP</b>	<b>6,42E-02</b>	2,35E-04	4,27E-05	5,51E-04	<b>6,46E-03</b>	1,53E-03	0,00E+00
<b>C24</b>	2,27E-03	0,00E+00	8,64E-06	3,26E-04	<b>6,80E-03</b>	0,00E+00	<b>1,36E-01</b>
<b>C25</b>	4,06E-03	1,10E-03	3,58E-03	2,33E-04	<b>4,22E-03</b>	1,12E-03	<b>3,15E-01</b>
<b>C26</b>	4,45E-04	0,00E+00	1,87E-04	3,19E-04	<b>4,47E-03</b>	7,60E-05	<b>1,82E-01</b>
<b>C27</b>	0,00E+00	3,29E-03	5,67E-03	0,00E+00	<b>2,33E-04</b>	1,42E-03	<b>4,64E-01</b>
<b>C28</b>	1,33E-03	3,46E-04	4,61E-04	2,80E-04	<b>1,48E-03</b>	5,56E-04	<b>1,53E-01</b>
<b>C29</b>	0,00E+00	4,95E-03	4,87E-03	0,00E+00	0,00E+00	5,73E-04	<b>6,43E-01</b>
<b>C30</b>	9,24E-04	1,48E-04	8,43E-04	2,71E-04	8,57E-04	0,00E+00	<b>1,07E-01</b>
<b>C31</b>	0,00E+00	1,04E-03	4,67E-03	5,39E-04	0,00E+00	7,60E-04	<b>4,41E-01</b>
<b>C32</b>	7,36E-04	0,00E+00	4,89E-04	3,80E-04	0,00E+00	0,00E+00	<b>7,88E-02</b>
<b>Polyol</b>	0,00E+00	0,00E+00	<b>6,24E-01</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
<b>HAP soufrés</b>	<b>6,65E-03</b>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
<b>H3</b>	2,40E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	<b>1,27E-02</b>
<b>H4</b>	2,43E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,01E-05	<b>1,39E-02</b>

*Les espèces en gras permettent d'identifier les facteurs (cf. texte)*

## Références

Alastuey, A., Querol, X., Aas, W., Lucarelli, F., Perez, N., Moreno, T., Cavalli, F., Areskoug, H., Balan, V., Catrambone, M., Ceburnis, D., Cerro, J. C., Conil, S., Gevorgyan, L., Hueglin, C., Imre, K., Jafrezo, J.-L., Leeson, S. R., Mihalopoulos, N., Mitosinkova, M., Pey, J., Putaud, J.-P., Riffault, V., Ripoll, A., Sciare, J., Sellegri, K., Spinder, G. and Yttri, K. E.: **Geochemistry of PM10 over Europe during the EMEP intensive measurement periods in summer 2012 and winter 2013**, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 1–37, 2016.

El Haddad, I.: **Fraction primaire et secondaire de l'aérosol organique : méthodologie et application à un environnement urbain méditerranéen, Marseille**, thèse soutenue en janvier 2011, Aix-Marseille 1.

Salameh, D. : **Impacts atmosphériques des activités portuaires et industrielles sur les particules fines (PM2.5) à Marseille**, thèse soutenue en juillet 2015, Aix-Marseille université.

Golly, B., Piot, C., Jaffrezo., J. L., Brulfert, G., Berlioux, G. et Besombes., J. L. : **Répartition et quantification des sources de HAP en vallées alpines par des composés organiques soufrés : impact industriel ?** Pollution Atmosphérique, N° 224, janvier-mars 2015.

Golly, B. : **Etude des sources et de la dynamique atmosphérique de polluants organiques particuliers en vallées alpines : apport de nouveaux traceurs organiques aux modèles récepteurs**, thèse soutenue en octobre 2014, Université de Grenoble.

Claudio, A. B., Larsen, B. R., Amato, F., El Haddad, I. Favez, O., Harrison, R. M., Hopke, P. K., Nava, S., Paatero, P., Prévôt, A., Quass, U., Vecchi, R., Viana, M. : **European guide on Air pollution source apportionment with receptor model**, Joint Research Centre, 2014.

Sylvestre, A.: **Caractérisation de l'aérosol industriel et quantification de sa contribution au PM2.5 atmosphérique**, thèse soutenue en juillet 2016, Aix-Marseille université.

Sylvestre, A., Mizzi, A., Mathiot, S., Masson, F., Jaffrezo, J. L., Dron, J., Mesbah, B., Wortham, H., Marchand, N. : **Comprehensive chemical characterization of industrial PM2.5 from steel industry activities**, Atmospheric Environment, 152, p180-190, 2017.