Caractérisation des variabilités temporelle et spatiale de la pollution en Île-de-France : De la mesure de l'exposition individuelle à la définition des sources

Baptiste Languille

▶ **To cite this version:**

Baptiste Languille. Caractérisation des variabilités temporelle et spatiale de la pollution en Île-de-France : De la mesure de l'exposition individuelle à la définition des sources. Environnement et Société. Université Paris Saclay (COmUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLV071 . tel-02448242v2

HAL Id: tel-02448242

https://theses.hal.science/tel-02448242v2

Submitted on 22 Jan 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

université PARIS-SACLAY

UNIVERSITÉ DE VERSAILLES ST-QUENTIN-EN-YVELINES
université PARIS-SACLAY

NNT : 2019SACLV071

Caractérisation des variabilités temporelle et spatiale de la pollution en Île-de-France De la mesure de l'exposition individuelle à la définition des sources

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'UVSQ

École doctorale n°129 Sciences de l'environnement d'Île-de-France (SEIF)
Spécialité de doctorat : chimie atmosphérique

Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette, le lundi 2 décembre 2019, par

BAPTISTE LANGUILLE

Composition du Jury :

Philippe Bousquet Professeur des universités, UVSQ	Président
Benjamin Hanoune Chargé de recherche, PC2A	Rapporteur
Stéphane Sauvage Maître assistant, IMT Lille-Douai	Rapporteur
Sébastien Payan Professeur des universités, LATMOS	Examinateur
Valérie Gros Directeur de recherche, LSCE	Directrice de thèse
Cécile Honoré Docteur, Ville de Paris	Co-encadrante de thèse

Thèse de doctorat

UNIVERSITÉ DE VERSAILLES ST-QUENTIN-EN-YVELINES

université PARIS-SACLAY

LSCE

LABORATOIRE DES SCIENCES DU CLIMAT & DE L'ENVIRONNEMENT

THÈSE DE DOCTORAT

École doctorale 129 : Sciences de l'environnement d'Île-de-France

Caractérisation des variabilités temporelle et spatiale de la pollution en Île-de-France

De la mesure de l'exposition individuelle à la définition des sources

Baptiste LANGUILLE

Thèse présentée et soutenue le lundi 2 décembre 2019

Directrice de thèse : **Valérie GROS**

Co-encadrante de thèse : **Cécile HONORÉ**

Jury

Benjamin Hanoune	Chargé de recherche	Rapporteur
Stéphane Sauvage	Maître assistant	Rapporteur
Sébastien Payan	Professeur des universités	Examinateur
Philippe Bousquet	Professeur des universités	Président

À mon papy, Pierre Aubailly.

« La science consiste dans la connaissance universelle. [...] C'est d'une pluralité de cas particuliers que se dégage l'universel. »

Aristote, *Seconds analytiques.*

.

Remerciements

Les remerciements constituent une partie bien singulière dans le manuscrit de thèse, rédigée en dernier mais bien souvent lue en premier par les lecteurs de passage curieux.

Les remerciements représentent un aboutissement, un terme, c'est le dénouement d'un travail de plus de trois ans. Lorsque leur rédaction est achevée, la thèse est derrière soi. S'il m'est offert aujourd'hui d'écrire ces lignes si jouissives, c'est parce que Valérie Gros a cru en la candidature d'un futur diplômé, issu d'une école d'ingénieurs qui préparait davantage à dimensionner des égouts qu'à poursuivre en thèse, sans aucune formation solide en chimie atmosphérique, mais avec une vraie motivation pour son sujet et une réelle envie de conduire ce travail initiatique de recherche. J'ai l'audace de croire qu'elle ne s'est pas trompée et je la remercie de m'avoir fait confiance, de m'avoir accompagné au cours de cette aventure et enseigné ses méthodes qui m'ont finalement permis de me hisser au niveau que requiert le doctorat.

Je remercie beaucoup Cécile Honoré, qui a assuré son encadrement de manière assidue. J'ai apprécié ses remarques toujours constructives lors de nos réunions, qui m'ont permis de pousser toujours plus loin mes réflexions. Je la remercie également pour ses encouragements, prodigués généreusement : ils étaient particulièrement bienvenus.

J'adresse bien sûr des remerciements aux membres de mon jury. Merci à Philippe Bousquet, qui l'a présidé de manière organisée et bienveillante. Merci à Stéphane Sauvage et Benjamin Hanoune pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture scrupuleuse du manuscrit et à la rédaction minutieuse des rapports ; merci à eux et à Sébastien Payan pour leur participation lors des échanges, qui m'ont permis de poursuivre mon questionnement scientifique jusqu'au bout de la thèse.

Ensuite, je remercie toutes les personnes qui m'entouraient quotidiennement au laboratoire et qui participaient à rendre cet environnement de travail agréable. Je ne me hasarderai pas à prétendre dresser une liste exhaustive, mais j'ai une pensée pour tous les collègues que j'ai côtoyés, avec qui j'ai partagé un moment plaisant autour d'un café ou discuté d'autre chose que de chimie atmosphérique. Merci à ceux qui ont quitté le navire, Sébastien pour sa régularité d'horloger suisse lorsqu'il était question du café matinal, Julien pour son acharnement à percer le mystère des boîtes à moustaches sur R, Xavier même s'il m'a abandonné avant que je ne commence la

thèse. Merci aux autres, à François pour ses redoutables et extrêmement pertinentes remarques, à Jean-Eudes, jamais avare de son temps pour donner un coup de main, à Ludivine, pour nos conciliabules sur des voyages passés ou à venir, de Perros-Guirec à Punta Arenas, à Tiphaine (même si elle fait des trous dans les arbres), à Virgile (même si c'est un voleur), à Nicolas, à François, à Christophe, à Ahmad et à ceux que j'oublie. Un merci particulier à Sandy, une collègue d'exception : la Collègue. Merci aussi aux personnes qui faisaient leur possible pour rendre les démarches administratives au moins partiellement compréhensibles tout en gardant le sourire comme Cécile, Laurence, Catherine et Christine. Et pour leur bonne humeur à toute épreuve : merci à Françoise et Robert.

Et puis l'influence de la thèse s'étend forcément au-delà de la sphère professionnelle. C'est pourquoi je remercie ma famille et mes amis qui m'ont soutenu surtout lorsque cela était le plus nécessaire.

Durant ces trois années, j'ai eu la chance d'avoir été accompagné. Que ce fût pour surmonter les petits désagréments, faire face aux épreuves et bien sûr profiter des moments de joie, je n'ai jamais été seul. Je dois ce soutien indéfectible à Delphine, merci beaucoup.

Enfin, il est évident que si un contrat de thèse dure trois ans, l'ensemble des conditions qui m'ont permis de réaliser ce projet ont été rendues possibles tout au long des deux décennies qui l'ont précédé. Je remercie alors infiniment les personnes qui ont contribué à me construire. Merci de m'avoir appris la curiosité et incité à plancher sur le perfectionnement de mon ramadoire. Merci de m'avoir éduqué à chercher à comprendre toujours, de m'avoir élevé dans le goût de la découverte, de m'avoir guidé au fond du gourbis, de m'avoir enseigné à cheminer sans tazonner.

Table des matières

Remerciements **vii**

Table des matières **ix**

Avant-propos **xi**

Introduction générale **1**

I La pollution : définitions, état de l'art et spécificités de l'Île-de-France **5**

1 La pollution : définitions et enjeux scientifiques 8

2 De l'émission à la mesure : influences de la dynamique atmosphérique et des transformations physicochimiques 16

3 Le cas de l'Île-de-France : spécificités et état des connaissances 25

4 Synthèse du contexte, objectifs scientifiques et stratégie déployée 33

5 Références bibliographiques du chapitre 35

II Méthodes expérimentales et algorithmes de traitement **43**

1 Les mesures du SIRTA 46

2 Autres jeux de données que ceux acquis au SIRTA 73

3 La mesure par les petits capteurs 76

4 Algorithmes de traitement 78

5 Références bibliographiques du chapitre 85

III Une méthodologie pour la caractérisation de capteurs de polluants portables **93**

1 Introduction 97

2 Methods 99

3 Results 102

4 Discussion 112

5 Références bibliographiques du chapitre 117

IV Caractérisation de l'exposition individuelle à la pollution en Île-de-France par des capteurs portables **125**

1 Introduction 128

2 Méthodes 129

3 Résultats 135
4 Discussion 150
5 Limites et conclusion 151
6 Références bibliographiques du chapitre 153

V Le chauffage résidentiel au bois et la circulation routière : deux sources d'importance en Île-de-France 159

1 *Wood burning : an important source of Volatile Organic Compounds during wintertime in Île-de-France (Paris region)* 162
2 Caractérisation de l'influence du chauffage résidentiel au bois sur l'exposition individuelle 191
3 Conclusion du chapitre 200
4 Références bibliographiques du chapitre 201

Conclusion générale et perspectives 213

Références bibliographiques 219

Glossaire I

Liste des figures III

Liste des tableaux VII

A Annexes relatives au chapitre III IX

B Annexes relatives au chapitre IV XXIX

C Annexes relatives au chapitre V XXXIII

Avant-propos

Ce mémoire de thèse est l'aboutissement d'un travail de trois ans qui a commencé en novembre 2016 et s'est déroulé au laboratoire des sciences du climat et de l'environnement. Le financement de ce doctorat a été assuré pour moitié par l'agence nationale de la recherche, dans le cadre du projet Polluscope, et pour l'autre moitié par l'école doctorale Sciences de l'environnement d'Île-de-France (ED 129).

Ce travail est intitulé « caractérisation des variabilités temporelle et spatiale de la pollution en Île-de-France, de la mesure de l'exposition individuelle à la définition des sources ». Les études menées durant cette thèse ont fait l'objet de valorisations, prenant entre autres, la forme de deux articles. Ils constituent respectivement les chapitres III et V de cette thèse. Pour des raisons de cohérence et d'homogénéité, le contenu de ces publications a été intégré avec la mise en page propre à ce mémoire de thèse, mais l'anglais a été conservé comme langue de rédaction.

Ces deux articles, ont été acceptés pour publication dans la revue *Science of the total Environment* (STOTEN), ils sont sous presse à l'heure où nous écrivons ces lignes. Ils s'intitulent :

— *A methodology for the characterization of portable sensors for air quality measure with the goal of deployment in citizen science*, disponible en ligne le 22 novembre 2019.

— *Wood burning : an important source of Volatile Organic Compounds during wintertime in Île-de-France (Paris region)*, disponible en ligne le 21 novembre 2019.

Un troisième article dont nous sommes co-auteur a été publié, il est basé sur une campagne de comparaison internationale de onze instruments de mesures de composés organiques volatils (PTR-MS). Cette campagne est présentée au chapitre II, dans la partie 1.3.2. Cet article est intitulé :

— *Validity and limitations of simple reaction kinetics to calculate concentrations of organic compounds from ion counts in PTR-MS*, publié par la revue *Atmospheric Measurement Techniques* en 2019.

Introduction générale

L'explosion démographique associée à l'urbanisation de la terre conduit à la destruction de la nature au sens large et confronte toujours plus d'hommes à des niveaux élevés de pollution. Il en résulte une catastrophe sanitaire à l'échelle mondiale, incarnée par le chiffre morbide de sept millions de morts par an imputées aux différents polluants atmosphériques (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2014).

La pollution de l'air résulte d'un mélange complexe, en constante transformation, d'une multitude de composés gazeux et particulaires ; ces derniers sont à eux seuls responsables de 48 000 décès prématurés par an en France (SANTEPUBLIQUEFRANCE, 2016). La complexité de ces phénomènes vient de l'importante variété des polluants émis, soit directement par un grand nombre de sources, soit résultant de transformations, et alors qualifiés de polluants secondaires. Parmi les différentes familles de gaz, les composés organiques volatils (COV) présentent un intérêt particulier de par leur diversité. En effet, si certains sont inoffensifs aux concentrations auxquelles on les rencontre, d'autres sont délétères voire cancérigènes. De plus, plusieurs de ces composés sont très réactifs et connus pour être de forts précurseurs d'aérosols organiques secondaires (AOS) et d'ozone.

L'Île-de-France est la région la plus peuplée du pays ; bien que présentant de fortes disparités entre les zones rurales et le cœur de l'agglomération, la densité de population y est très élevée puisque qu'elle concentre 20 % des Français sur 2 % du territoire métropolitain. Airparif est l'association chargée de la surveillance réglementaire de la qualité de l'air dans cette région. Leurs travaux, basés sur des modèles et des mesures issues de leur réseau constitué d'environ soixante-dix stations de mesures fixes, soulignent chaque année le problème sanitaire persistant que pose la pollution en Île-de-France, où un million de personnes sont exposées à des niveaux de dioxyde d'azote dépassant les limites réglementaires. Les concentrations de particules fines ($PM_{2.5}$) dépassent également les objectifs de qualité (AIRPARIF, 2019a, 2018, 2017).

Il convient donc d'identifier les sources d'émissions des polluants ainsi que les transformations qui se déroulent une fois que ces composés se trouvent dans l'air ambiant. Cela permettrait de cerner les leviers d'action pour réduire directement ou indirectement les concentrations ambiantes. D'autre part, il est nécessaire de quantifier l'exposition des personnes à la pollution et de connaître les contributions des différents environnements à cette exposition en vue de comprendre comment la diminuer.

En Île-de-France, plusieurs études se sont efforcées d'identifier les sources de polluants et de les quantifier. De nombreux travaux se sont focalisés sur les particules. Ils ont montré l'influence de la pollution transportée ; plus de la moitié des particules fines rencontrées dans la région sont importées d'Europe continentale (BRESSI *et al.*, 2014). L'importance de la contribution du chauffage au bois en hiver (25 % du carbone suie et 35 % des aérosols organiques) a également été soulignée (PETIT *et al.*, 2014; SCIARE *et al.*, 2011). En ce qui concerne les COV, GAIMOZ *et al.* (2011) ont montré que la circulation routière représentait la première source des composés mesurés. Cependant, cette première étude d'attribution de sources pour les COV en Île-de-France n'était basée que sur une courte période de mesures de trois semaines au printemps. Pour aller plus loin, BAUDIC *et al.* (2016) ont effectué une étude basée sur une année de mesures de COV dans le centre de Paris dans une station représentative des niveaux urbains de fond. Sur l'ensemble de l'année, le trafic routier a également été reconnu comme le principal émetteur. En revanche, en période hivernale, près de la moitié des COV ont été imputés au chauffage résidentiel au bois. Toutefois, la représentativité des mesures durant les mois d'hiver est discutable à cause de la faible complétude des données relatives à cette période. D'autre part, des études récentes ont souligné la méconnaissance de la formation d'AOS en air ambiant (AIT-HELAL *et al.*, 2014), tandis que des études en laboratoire ont démontré le fort potentiel de formation de particules secondaires du chauffage au bois (BRUNS *et al.*, 2017, 2016). Cette source a déjà été identifiée comme le principal contributeur de particules au cours d'épisodes de pollution (FAVEZ et AMODEO, 2016). D'où la nécessité de mieux caractériser les émissions des sources, afin de parfaire la compréhension des transformations ultérieures.

L'exposition individuelle a été moins étudiée du fait de la difficulté que pose sa mesure, à cause de la mobilité des personnes et des différents environnements fréquentés au cours de la journée. Certains travaux, en s'appuyant sur la technologie émergente des capteurs portables, ont tout de même quantifié cette exposition, comme PANT *et al.* (2017), qui ont mis en évidence la proximité routière et les activités de cuisine en intérieur comme des environnements contribuant fortement à l'exposition aux particules et au carbone suie. Cependant, cette étude conduite à New Delhi, en Inde, n'est pas représentative des niveaux rencontrés dans des villes occidentales. Certaines études ont quantifié l'exposition individuelle en Europe, par exemple à Stockholm (MERRITT *et al.*, 2019) ou à Milan (BORGHI *et al.*, 2019), mais ces travaux se concentrent sur un environnement particulier, comme la circulation routière, ou ne sont qu'exploratoires et nécessitent une étude plus étoffée pour atteindre une représentativité satisfaisante. Ces travaux préliminaires ont conduit à identifier certains environnements comme contribuant de manière significative à l'exposition individuelle totale, comme la circulation routière (WILLIAMS et KNIBBS, 2016), les activités de cuisine (PANT *et al.*, 2017) et le chauffage au bois (GUSTAFSON *et al.*, 2007). Cependant, il n'y a pas eu d'étude quantifiant l'exposition individuelle de manière représentative de la population fran-

cilienne générale.

L'ensemble des limites évoquées ci-avant justifient l'intérêt de cette thèse. Ce travail de recherche consiste à caractériser, de manière temporelle et spatiale, la pollution en Île-de-France en précisant la quantification de l'exposition des individus et en affinant l'identification de la composition chimique et la détermination de la contribution des sources, en particulier du feu de bois et du trafic routier.

Dans un premier temps, dans le cadre du projet ANR-Polluscope (2016-2021), la démarche a consisté à développer une méthode de sélection et de qualification de capteurs de polluants portables, destinés à être déployés dans des campagnes de plusieurs semaines impliquant un grand nombre de volontaires. Pour cela, nous avons rédigé un cahier des charges recensant les critères de choix des capteurs. En se basant sur ces critères et sur une revue de bibliographie, une pré-sélection des capteurs répondant aux exigences de l'étude a été effectuée. Ensuite, un protocole de tests en air ambiant en comparaison d'instruments de référence, ainsi qu'en mesures mobiles, portés par des volontaires, ont permis de sélectionner les trois capteurs présentant la meilleure conformité au cahier des charges. Ces matériels mesurent le carbone suie (BC), les particules fines (PM) et de dioxyde d'azote (NO_2). Plusieurs exemplaires de ces trois capteurs retenus ont été qualifiés de manière objective et robuste, en air extérieur et en chambre contrôlée. Pour finir, une preuve du succès de la mesure de l'exposition a été apportée par le déploiement de ces capteurs dans une campagne de faisabilité, durant laquelle ils ont été portés par des volontaires. La méthodologie de sélection et de qualification de capteurs élaborée ici, permet leur utilisation dans des campagnes incluant des volontaires, pour aboutir à la mesure de l'exposition des individus.

Le but de ces campagnes est de parvenir à une quantification de l'exposition individuelle dans une variété de conditions environnementales et sur une large fenêtre temporelle. Le deuxième point de la démarche a consisté à mettre en place deux campagnes de mesures pour deux saisons contrastées. Une quinzaine de volontaires par campagne ont porté les trois capteurs toute la journée, une semaine durant. Leur exposition a été quantifiée, et les différences entre les expositions individuelles et entre les deux campagnes ont été analysées. De plus, les environnements fréquentés par les volontaires (domicile, voiture, cantine, rue, etc.) ont été identifiés à l'aide de l'emploi du temps qu'ils ont renseigné. L'exposition pour chaque environnement a donc été quantifiée, à la fois en valeur absolue et en pourcentage de la contribution par rapport à l'exposition totale.

L'exposition a été quantifiée pour différents environnements pour les trois polluants étudiés. Pour le BC, les transports représentent une contribution importante de l'exposition totale, malgré le temps relativement faible qui y est passé. Ce polluant est traditionnellement imputé, en zone urbaine, au feu de bois, en plus des combustions fossiles. De plus, les limites technologiques actuelles nous ont contraints à ne pas mesurer les COV par les capteurs portables, alors que c'étaient des polluants ciblés par

le cahier des charges. C'est pour ces raisons que la démarche de cette thèse comprend une autre étude, basée sur des mesures fixes hivernales (plus de trois mois) de COV à la station du SIRTA, incluse dans l'infrastructure de recherche ACTRIS et reconnue comme périurbaine. Cette campagne a pour objectif de caractériser les contributions du chauffage au bois et de la circulation routière aux concentrations ambiantes de COV. Des traceurs indépendants ont permis d'associer les composés à l'une ou l'autre source, et une quantification de leur contribution a été réalisée avec le modèle PMF (pour *positive matrix factorization*). Ensuite, une comparaison avec l'inventaire régional d'Airparif a été effectuée, de manière à évaluer sa pertinence et ses éventuels défauts. Des mesures ont été menées simultanément à deux autres stations franciliennes pour analyser et expliquer les gradients spatiaux en Île-de-France. Le chauffage au bois a été identifié comme une source importante de COV et de BC. Il a donc été décidé de mener une étude exploratoire pour quantifier l'impact du feu de bois sur l'exposition individuelle pour des personnes utilisant ce moyen de chauffage domestique.

Pour conclure, les résultats les plus importants de la thèse sont résumés, les limites associées sont discutées et des perspectives scientifiques sont suggérées. Enfin, une réflexion replaçant ce travail de recherche dans un contexte plus large est proposée. C'est l'occasion de mettre en valeur la manière dont les conclusions de ce mémoire pourraient être appréhendées par des décideurs pour élaborer des plans d'actions réduisant efficacement la pollution.

Chapitre I

La pollution : définitions, état de l'art et spécificités de l'Île-de-France

« La pollution est l'ombre du progrès. »

Sylvain Tesson, *Aphorismes sous la lune et autres pensées sauvages.*

.

Sommaire

1 La pollution : définitions et enjeux scientifiques 8
1.1 Définitions historiques et acceptions contemporaines 8
1.2 Définitions des polluants étudiés 9
1.3 La pollution de l'air : une menace sanitaire et environnementale 12
1.4 La surveillance réglementaire et les mesures scientifiques 13
1.5 Nécessité de mesurer l'exposition individuelle pour cerner les impacts sanitaires de la pollution 14
1.6 Importance de quantifier la contribution des sources pour échafauder une stratégie de réduction des émissions 15
2 De l'émission à la mesure : influences de la dynamique atmosphérique et des transformations physicochimiques 16
2.1 Aperçu des émissions primaires 16
2.2 Les processus de la dynamique atmosphérique 18
2.3 Les transformations chimiques 20
3 Le cas de l'Île-de-France : spécificités et état des connaissances 25
3.1 Une région aux disparités fortes rencontrant ponctuellement des niveaux de pollution élevés 26
3.2 L'exposition individuelle encore méconnue en Île-de-France . . 28
3.3 Les sources de polluants en Île-de-France 29
4 Synthèse du contexte, objectifs scientifiques et stratégie déployée . . 33
5 Références bibliographiques du chapitre 35

Présentation du chapitre

La pollution de l'air est une considération ancienne même si son suivi est récent à l'échelle de notre civilisation. Il s'agit d'un phénomène complexe qui implique une multitude de composés très différents.

Après avoir posé les définitions des polluants étudiés et explicité les enjeux liés à la menace sanitaire qu'ils incarnent, la première partie de ce chapitre présente les réseaux de surveillance réglementaire et les laboratoires de recherche travaillant sur le sujet, et montre la nécessité de quantifier à la fois l'exposition individuelle et les contributions des différentes sources.

La deuxième partie expose les connaissances concernant les émissions de polluants et leur évolution ces dernières années ; ensuite, les processus dynamiques et physico-chimiques auxquels les composés sont soumis sont détaillés.

La troisième partie de ce chapitre traite des spécificités de l'Île-de-France, en ce qui concerne les aspects démographiques, les institutions (réglementaires et scientifiques) étudiant la pollution atmosphérique et les précédents travaux ayant conduit des investigations sur l'exposition individuelle et la caractérisation des sources dans cette région.

Enfin, la dernière partie propose une synthèse du contexte, souligne des questions qui restent ouvertes et avance les objectifs scientifiques de ce travail de thèse ainsi que la stratégie déployée pour les atteindre.

1 La pollution : définitions et enjeux scientifiques

Cette première partie s'attache à expliciter le terme de pollution utilisé dans ce mémoire, à définir les polluants étudiés et à justifier l'intérêt scientifique que comporte leur étude.

1.1 Définitions historiques et acceptions contemporaines

Le terme de pollution est rarement défini dans les travaux scientifiques ; dans ce contexte, son acception est implicitement partagée par tous les lecteurs. Cependant, ce mot n'est pas univoque, il a recouvert différents sens dans l'histoire et il renvoie encore aujourd'hui à plusieurs réalités distinctes.

Les hommes ont de longue date identifié le phénomène en question en nommant la « lourde atmosphère de la ville » où « se vomissent mêlé à la poussière [les] vapeurs infectes ». On perçoit bien ici ce qui est évoqué par Sénèque [1] au I^{er} siècle, mais il faudra encore attendre longtemps avant que le terme de pollution n'apparaisse dans l'acception contemporaine de pollution atmosphérique.

En effet, même si le mot « pollution » est lui-même ancien puisqu'il est déjà employé au début du XIV^{e} siècle par Henri de Mondeville [2], son sens restera religieux ou médical jusqu'à la fin du XIX^{e} siècle, comme l'attestent les dictionnaires de Littré en 1874 ou celui de l'Académie française, jusqu'à sa 8^{e} et dernière édition complète en 1935. Il semblerait d'ailleurs, que le terme « pollution » ait été associé à l'eau avant l'air [3].

L'ensemble de ce travail de thèse repose évidemment sur l'acception du terme « pollution » qui est partagée par la communauté scientifique étudiant la chimie atmosphérique et la qualité de l'air. Bien que superficielle, cette première recherche sémantique n'est pas inutile car elle permet de mieux saisir les ambiguïtés qui persistent aujourd'hui, notamment dans des médias généraux, de vulgarisation et dans les textes réglementaires.

Plus récemment, le code de l'environnement a précisé la définition de la pollution comme étant « l'introduction par l'homme [...] de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives. » [4] Cette définition classerait donc les gaz à effet de serre d'origine anthropique parmi les polluants mais pas le dioxyde de soufre lorsqu'il est émis par un volcan.

1. *Lettres à Lucilius*, lettre CIV, Traduction par Joseph Baillard, Hachette, 1914
2. *Chirurgie*, traduction par E. Nicaise, publiée sous les auspices du Ministère de l'Instruction publique, 1893
3. Journal officiel, 20 novembre 1874, p. 7718
4. Code de l'environnement - Article L220-2

On comprend donc que la définition de la pollution reste sujette à questions. L'objet de cette introduction n'est pas de prendre parti ou de trancher le débat mais d'expliciter le sens que revêtira le terme de pollution dans la suite de ce mémoire.

Nous considérerons comme polluants, les gaz et particules ayant un impact potentiel, direct ou indirect, sur l'homme aux concentrations auxquelles ils sont mesurés.

1.2 Définitions des polluants étudiés

Les polluants étudiés dans ce travail de thèse peuvent être séparés en deux groupes distincts : les gaz et les particules.

1.2.1 Les polluants gazeux

Les polluants gazeux peuvent eux-mêmes être classés en différentes familles. Les composés organiques volatils ont un intérêt particulier du fait du rôle prépondérant qu'ils jouent dans la chimie atmosphérique en général. D'autres gaz sont étudiés pour leurs impacts sur la santé, l'environnement au sens large ou leur influence dans les réactions entre tous ces composés.

1.2.1.a Les composés organiques volatils

Les composés organiques volatils (COV) ont une importance particulière dans la chimie atmosphérique. Les COV sont définis par la directive européenne 1999/13/CE du Conseil de l'Union européenne du 11 mars 1999 [5] de la manière suivante :

— « composé organique : tout composé contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques ;

— composé organique volatil (COV) : tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières. »

En d'autres termes, un COV est premièrement caractérisé par une molécule carbonée dotée d'autres éléments. Un COV se définit également par sa faculté à se présenter sous forme gazeuse dans les conditions atmosphériques habituelles. Bien que coïncidant avec ces définitions, certaines espèces (comme le méthane et les monoxyde et dioxyde de carbone) ne sont pas traditionnellement classées parmi les COV. En effet, elles appartiennent à d'autres problématiques (souvent géographiquement plus vastes et ayant trait au forçage radiatif) et sont caractérisées par d'autres propriétés. Le terme composé organique volatil non méthanique (COVNM) est plus précis et exclut

5. Journal officiel n° L 085 du 29/03/1999 https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/HTML/?uri=CELEX:31999L0013

le méthane. Par abus de langage, l'emploi du sigle COV est utilisé dans la suite de ce mémoire.

L'existence de dizaines de milliers de COV a été prouvée, ce qui représente autant de mesures potentielles (GOLDSTEIN et GALBALLY, 2007). Ils sont classés en différentes sous-familles : les alcanes, les alcènes, les alcynes, les aromatiques, les aldéhydes, les cétones, les alcools, etc.

Dans cette étude, les deux grands groupes de COV les plus étudiés sont les hydrocarbures et les oxygénés.

— Les hydrocarbures sont des composés uniquement constitués des éléments carbone et hydrogène. Parmi eux, les alcanes sont des composés saturés ne comportant que des liaisons simples (comme le butane, figure I.1).

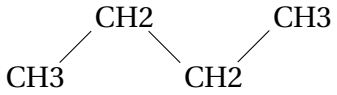


FIGURE I.1 – Formule du butane.

Les alcènes sont des hydrocarbures insaturés comportant au moins une double liaison, comme le propène ci-dessous.

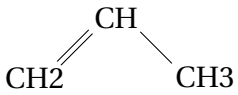


FIGURE I.2 – Formule du propène.

Les aromatiques sont des hydrocarbures comportant un cycle doté d'une alternance de liaisons simples et doubles. Le benzène (ci-dessous) est le plus simple des aromatiques.

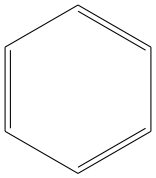
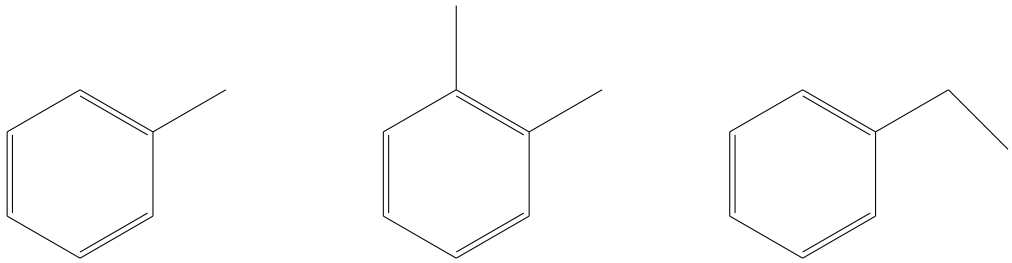


FIGURE I.3 – Formule du benzène.

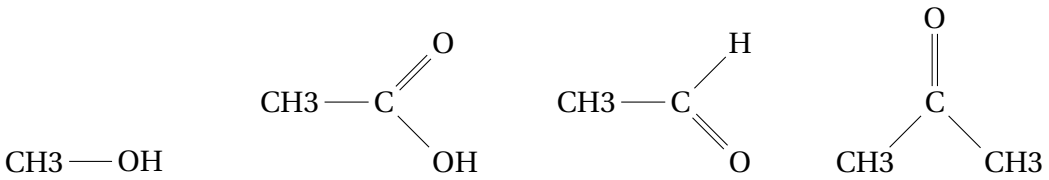
D'autres dérivés du benzène existent comme le toluène, le xylène et l'éthylbenzène (ci-dessous).

— Les oxygénés sont des COV qui, à la différence des hydrocarbures comportent au moins un atome d'oxygène. Plusieurs sous-familles existent parmi les composés oxygénés : les alcools (ex. : méthanol), les acides carboxyliques (ex. : acide acétique), les aldéhydes (ex. : acétaldéhyde) et les cétones (ex. acétone). Quelques formules sont données en exemple figure I.5.



(a) Toluène. (b) Xylène. (c) Éthylbenzène.

FIGURE I.4 – Quelques formules de COV dérivés du benzène.



(a) Méthanol. (b) Acide acétique. (c) Acétaldéhyde. (d) Acétone.

FIGURE I.5 – Quelques formules de COV oxygénés (COVO).

La diversité des espèces classées parmi les COV explique la diversité de leur caractéristiques. Certains sont cancérigènes, d'autres sont inoffensifs aux concentrations rencontrées, certains sont caractérisés par des durées de vie très longues, d'autres sont extrêmement réactifs. Ces derniers, particulièrement, sont précurseurs d'ozone et d'aérosols organiques secondaires, ce qui est détaillé dans la partie 2 de ce chapitre.

1.2.1.b Les autres gaz mesurés

D'autres gaz que les COV sont mesurés dans cette étude, pour leurs impacts sanitaires ou leur rôle dans la chimie atmosphérique : les oxydes d'azote (le monoxyde et le dioxyde d'azote, notés NO et NO_2 respectivement), l'ozone (O_3), le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de soufre (SO_2).

1.2.2 Les polluants particulaires

Des aérosols ou polluants particulaires ou simplement particules se trouvent sous forme solide (ou liquide) en suspension dans l'air. Il existe une grande diversité de tailles, de masses et de compositions chimiques au sein des particules ; et autant de façons de les mesurer. Il convient également de mentionner les composés organiques semi-volatils (COSV) qui se retrouvent à l'état de gaz ou de particules selon les conditions ambiantes (notamment de température).

Le comptage des particules est la mesure la plus simple, dont le résultat s'exprime en nombre de particules par unité de volume d'air (ex. : # .m^{-3}). Il est également possible de mesurer (directement ou indirectement) la masse des particules, alors exprimée en unité de masse par unité de volume d'air (ex. : µg.m^{-3}). Enfin, la mesure de la composition chimique des particules est réalisable à l'aide de certains instruments. Il

est alors possible de quantifier certains composés particuliers (comme le lévoglucosan) ou des sous-familles de particules (comme les aérosols organiques ou le carbone suie, noté BC pour *black carbon*).

Pour chaque type de mesure, il est courant de préciser la classe de taille des particules étudiées. Les plus usitées sont : PM_{10}, $PM_{2.5}$ et PM_1 renvoyant respectivement aux particules dont le diamètre est inférieur à 10 ; 2,5 et 1 µm. Les termes de particules fines et ultra fines (PUF) désignent traditionnellement les aérosols de diamètre inférieur à 2,5 µm et 100 nm respectivement (PAUNESCU *et al.*, 2017). Lorsque les particules de toute taille sont considérées, la mesure est notée PM_{tot} pour « totalité ».

1.3 La pollution de l'air : une menace sanitaire et environnementale

La pollution atmosphérique est aujourd'hui identifiée comme néfaste pour la santé. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) a imputé sept millions de morts à la pollution de l'air (intérieur et ambiant) en 2012 (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2014). Ce chiffre revoit à la hausse les précédentes estimations à la lumière des nouvelles connaissances épidémiologiques, notamment sur le cancer. À l'échelle mondiale, les pays pauvres sont les plus touchés, cependant la pollution constitue aussi un problème sanitaire en Europe et en France.

En effet, en Europe 400000 morts par an sont imputées à la pollution de l'air (EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY, 2017) et à l'échelle nationale, les $PM_{2.5}$ seraient responsables de 48000 décès par an (SANTEPUBLIQUEFRANCE, 2016). Les études épidémiologiques ont permis de reconnaître sans ambiguïté les impacts fortement délétères de la pollution dans son ensemble. La dangerosité de certains polluants en particulier a également été identifiée.

Les PM_{10} et particulièrement les $PM_{2.5}$ ont depuis relativement longtemps été identifiées comme un facteur d'augmentation de la mortalité par des obstructions pulmonaires et des maladies cardiaques (SCHWARTZ *et al.*, 1996). Le NO_2 et l'ozone ont également été associés à des maladies mortelles (CROUSE *et al.*, 2015). Enfin, JANSSEN *et al.* (2011) ont montré qu'une augmentation de l'exposition au BC serait plus néfaste pour la santé qu'une même augmentation pour les PM_{10} ou $PM_{2.5}$. D'autre part, plusieurs composés sont reconnus comme cancérigènes ou reprotoxiques, le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) classe le benzène parmi ces composés. C'est pourquoi le code de l'environnement impose un objectif de qualité de 2 $\mu g.m^{-3}$ en moyenne annuelle. D'autres composés comme l'acide acétique ne présentent pas de danger direct pour la santé humaine aux niveaux de concentrations couramment rencontrés dans l'air ambiant. Cependant, d'autres considérations que les impacts sanitaires peuvent motiver l'intérêt pour tel ou tel composé. C'est le cas de l'acide acétique qui joue un rôle important dans l'acidité des pluies (VET *et al.*, 2014). Bon nombre de composés ont un impact sur l'environnement au sens large. L'ozone par exemple,

cause des dégâts aux végétaux, que CASTELL et THIEC (2017) ont estimés à plus d'un milliard d'euros par an rien que pour l'agriculture française.

1.4 La surveillance réglementaire et les mesures scientifiques

Pour les raisons sanitaires mentionnées ci-avant, une surveillance réglementaire est imposée au niveau européen et français via le code de l'environnement, pour des composés regroupant toxicité et relativement fortes concentrations. Les polluants réglementés sont relativement peu nombreux : NO_2, NO_x, $PM_{2.5}$ et PM_{10}, plomb, SO_2, O_3, CO, benzène, arsenic, cadmium, nickel et benzo(a)pyrène.

Les concentrations ambiantes de ces polluants sont donc suivies et différents seuils ont été définis et fixés (article R221-1) :

— « Objectif de qualité : niveau à atteindre à long terme [...] afin d'assurer une protection efficace de la santé humaine et de l'environnement.

— Valeur limite : niveau à atteindre dans un délai donné et à ne pas dépasser [...] afin d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs sur la santé humaine ou sur l'environnement.

— Seuil d'information et de recommandation : niveau au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé humaine de groupes particulièrement sensibles.

— Seuil d'alerte : niveau au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé de l'ensemble de la population. »

Les valeurs de ces seuils sont consignées dans le tableau I.1.

Polluant ($\mu g.m^{-3}$)	Objectif de qualité	Valeur limite	Seuil d'information	Seuil d'alerte
NO_2	40^{*}	40^{*} (200^{**a})	200^{**}	400^{**b}
$PM_{2.5}$	10^{*}	25^{*}		
PM_{10}	30^{*}	40^{*} (50^{**c})	50^{**}	80^{**}
Plomb	$0{,}25^{*}$	$0{,}5^{*}$		
SO_2	50^{*}	125^{**d} (350^{**e})	300^{**}	500^{**b}
O_3	120^{f}		180^{**}	
CO		10000^{g}		
Benzène	2^{*}	5^{*}		

TABLEAU I.1 – Différentes valeurs des seuils fixés par la réglementation. * : en moyenne annuelle, ** : en moyenne horaire, ^{a} : à ne pas dépasser plus de 18 heures par an, ^{b} : à ne pas dépasser sur trois heures consécutives, ^{c} : à ne pas dépasser plus de 35 jours par an, ^{d} : à ne pas dépasser plus de trois jours par an, ^{e} : à ne pas dépasser plus de 24 heures par an, ^{f} : pour le maximum journalier de la moyenne sur 8 heures, pendant une année civile, ^{g} : maximum journalier de la moyenne sur 8 heures.

Malgré des améliorations ces dernières années et dizaines d'années, plusieurs polluants dépassent encore les différents seuils de ce tableau. Par exemple, en 2018, 85 %

des Franciliens étaient exposés à des concentrations de $PM_{2.5}$ supérieures à l'objectif de qualité (AIRPARIF, 2019a). Les concentrations d'ozone et de benzène excèdent également ponctuellement cet objectif. Pour le NO_2, c'est même la valeur limite qui est dépassée pour un million d'habitants en Île-de-France. On comprend donc bien que la pollution reste aujourd'hui un problème sanitaire de grande ampleur. Ce suivi des polluants réglementés est donc nécessaire pour estimer l'impact sur la santé sur les personnes. Cependant, il n'est pas suffisant.

En effet, d'autres polluants d'une importance capitale ne sont pas réglementés, comme le BC par exemple, malgré son intérêt à la fois sanitaire et environnemental. Le benzène est le seul COV dont la mesure est imposée par le code de l'environnement. La directive européenne 2008/50/CE du 21 mai 2008 impose également la mesure de précurseurs d'ozone [6]. Or il n'y a pas de contrainte sur le nombre de composés à mesurer, qui sont à choisir parmi une liste d'une vingtaine d'hydrocarbures (en plus du formaldéhyde). De plus, la réglementation impose un seul point de mesures sur tout le territoire français.

Cependant, la compréhension des processus qui régissent la pollution passe notamment par l'explication des interactions qui ont lieu dans l'atmosphère dont les COV, et notamment les oxygénés, sont des acteurs primordiaux du fait de leur diversité et leur réactivité. Cela souligne l'importance, en plus de la surveillance réglementaire, de laboratoires de recherche scientifique qui étendent le champ des mesures aux composés non réglementés. Ces derniers sont souvent associés en réseau ou infrastructure, comme ACTRIS, ce qui est détaillé dans le chapitre II.

1.5 Nécessité de mesurer l'exposition individuelle pour cerner les impacts sanitaires de la pollution

En plus du nombre restreint de polluants suivis par les organismes réglementaires, leurs mesures sont exclusivement assurées par des stations fixes en air ambiant. La recherche elle-même s'est longtemps bornée à conduire des mesures fixes en extérieur.

Or, parmi les sept millions de morts en 2012 imputées à la pollution atmosphérique (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2014), plus de la moitié sont causées par la pollution intérieure. De plus, dans les sociétés occidentales, l'écrasante majorité du temps (environ 90 %) est passée en intérieur, dans des bâtiments clos (KLEPEIS *et al.*, 2001). Et lors des déplacements, les personnes passent par des environnements très variés, dont certains sont connus ou suspectés d'être caractérisés par des concentrations en polluants élevées, comme les transports par exemple. Il convient donc de se demander si le dispositif de surveillance réglementaire permet ou non d'estimer précisément l'exposition individuelle par les seules mesures fixes en air ambiant.

6. Directive 2008/50/CE du 21 mai 2008 `https://eur-lex.europa.eu/legal-content/fr/ALL/?uri=CELEX%3A32008L0050`

Il existe différentes manières d'estimer l'exposition individuelle. Certaines équipes de recherche ont utilisé des modèles compilant des mesures fixes avec diverses autres données (météorologiques, topographiques, etc.) pour aboutir à une estimation de l'exposition individuelle (ex. GHUDE *et al.*, 2016; PILLA et BRODERICK, 2015). Mais depuis quelques années, un nouvel outil est utilisé pour estimer l'exposition individuelle : les petits capteurs de polluants. Depuis les premiers travaux qui ont fait émerger cette technologie comme une alternative crédible (SNYDER *et al.*, 2013) une multitude d'applications ont été menées (MORAWSKA *et al.*, 2018) et l'exposition individuelle a été mesurée avec succès dans plusieurs études, aussi bien pour des particules que pour des gaz (ex. BORGHI *et al.*, 2019; PANT *et al.*, 2017; DELGADO-SABORIT, 2012).

La technologie des petits capteurs offre donc des perspectives intéressantes pour quantifier l'exposition individuelle à la pollution. Toutefois, le principal défaut des petits capteurs est leur fiabilité (justesse, précision, dérive, etc.) qui est souvent discutable. De nombreux travaux de recherche ont étudié les performances de ces matériels (ex. CASTELL *et al.*, 2017; VELASCO *et al.*, 2016; VIANA *et al.*, 2015). Une autre initiative visant à évaluer les appareils est le *Microsensor challenge*[7], c'est un défi auquel tout fabricant peut participer en soumettant son capteur qui sera évalué avec les autres concurrents selon des critères objectifs et par catégorie.

Cependant, les petits capteurs ne seraient pas forcément adaptés à toutes les questions scientifiques, comme celles qui relèvent de la prévision des niveaux pour les jours à venir, ou la compréhension des variabilités temporelles des sources par exemple.

1.6 Importance de quantifier la contribution des sources pour échafauder une stratégie de réduction des émissions

Les petits capteurs pourraient donc constituer une approche efficace pour ce qui est de la quantification de l'exposition individuelle. En revanche, pour proposer des leviers d'action visant à réduire les concentrations ambiantes de polluant, il faut comprendre en détail les caractéristiques des sources.

Les modèles, comme CHIMERE, dont les simulations sont accessibles sur la plateforme Esmeralda, sont utilisés pour la prévision de la qualité de l'air en Île-de-France, et fonctionnent en traitant comme données d'entrée, des inventaires d'émissions.

Dresser un inventaire d'émissions est un exercice complexe nécessitant l'utilisation de plusieurs méthodes et la collecte de nombreuses données d'entrée, comme des comptages de circulation routière, des relevés de consommation énergétique par commune, des enquêtes visant à estimer le nombre de foyers se chauffant au bois, des données fournies par les industriels pour évaluer le volume de solvants produits. Les inventaires sont en constante amélioration et de nouvelles versions sont régulièrement publiées, permettant de mettre en évidence l'évolution historique des émissions

7. http://www.airlab.solutions/fr/projets/microsensor-challenge-edition-2019

sur plusieurs dizaines d'années.

Cependant, des écarts ont été identifiés entre l'inventaire francilien et les observations atmosphériques (ex. BAUDIC, 2016; GAIMOZ *et al.*, 2011). Ceci met en lumière le besoin d'ajuster, voire de corriger les inventaires, en fonction des nouvelles connaissances scientifiques.

2 De l'émission à la mesure : influences de la dynamique atmosphérique et des transformations physicochimiques

La pollution atmosphérique est un phénomène complexe impliquant un grand nombre de composés particulaires et gazeux et résultant de nombreux processus. Avant d'être mesurés, les polluants ont été émis par une source, à un endroit et un instant donnés. Mais les composés ne sont ni inertes ni immobiles. Des transformations photochimiques et physiques les affectent, en plus des dynamiques atmosphériques qui les transportent et jouent sur leur dilution ou leur accumulation.

2.1 Aperçu des émissions primaires

Il est important de connaître le contexte des émissions primaires nationales et leur évolution sur ces dernières années, afin de pouvoir les mettre en perspective avec les études basées sur des mesures ambiantes.

2.1.1 Composés organiques volatils

À l'échelle mondiale, les COV sont émis à environ 90 % par des sources naturelles liées aux océans et majoritairement aux milieux terrestres (GOLDSTEIN et GALBALLY, 2007). Sur le territoire français métropolitain, les émissions naturelles de COV restent prédominantes, avec un total de 1325 kt émis par les forêts contre 612 kt pour le total des émissions anthropiques (CITEPA, 2019).

L'évolution des émissions des COV en France métropolitaine est présentée sur la figure I.6. Depuis 1990, les émissions ont baissé de près de 80 %, ce qui est principalement expliqué par les secteurs des transports (- 94 %), résidentiel et tertiaire (- 61 %) ainsi que dans les infrastructures manufacturières (- 62 %) ; ces deux derniers secteurs restent les principaux contributeurs.

2.1.2 Autres gaz

À titre d'exemple, la figure I.7 présente l'évolution des émissions de certains gaz depuis 1990. Au contraire des COV, les émissions d'ammoniac (NH_3), figure I.7c, sont stables au cours du temps (- 7 % seulement depuis 1990) avec une source agricole écrasante (94 %). Les émissions de ce secteur étant principalement liées aux engrais

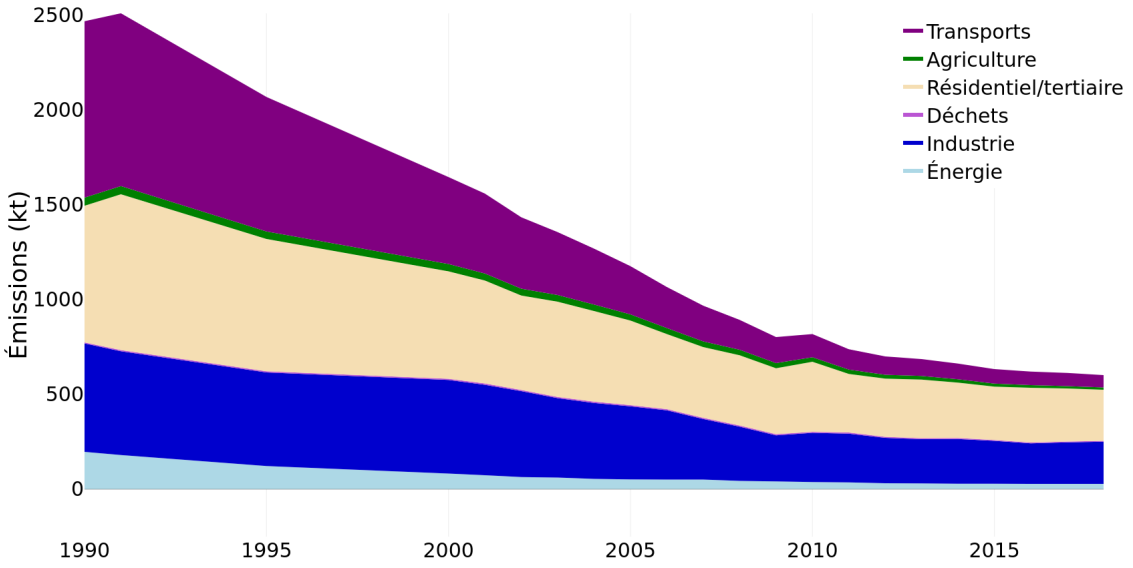
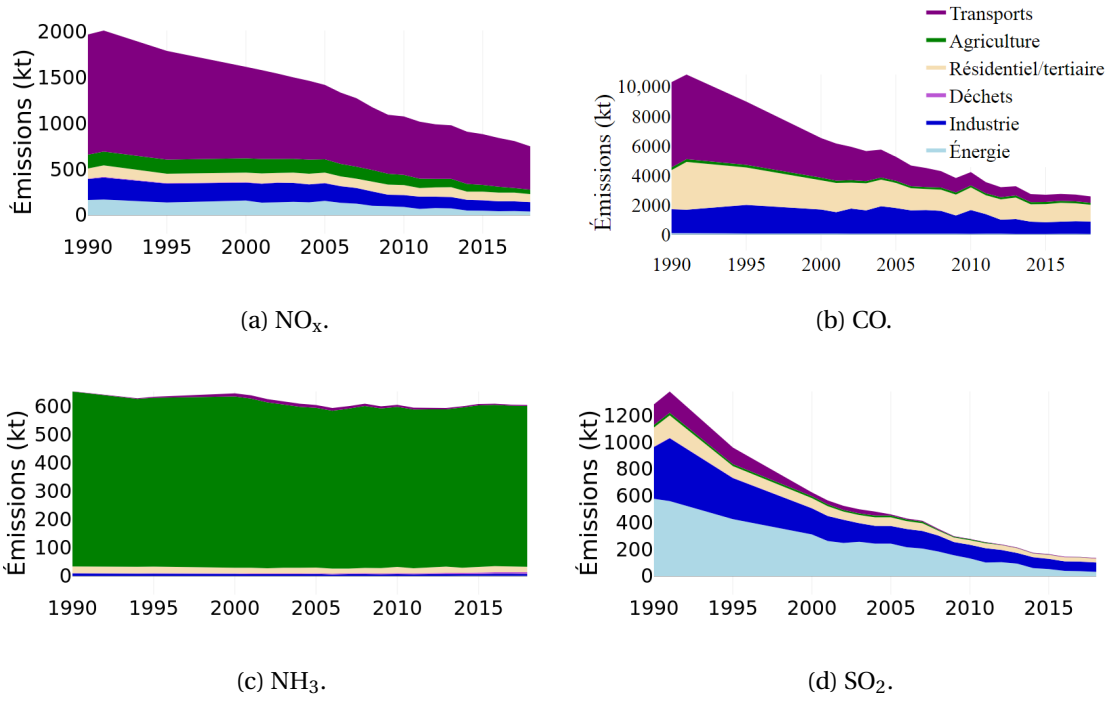


FIGURE I.6 – Évolution des émissions annuelles des COV en France métropolitaine depuis 1990. Source : CITEPA (2019).

et au déjections animales, aucune amélioration technique ne peut actuellement fournir une réduction conséquente, ce qui explique la stagnation. Les émissions des trois autres gaz (NO_x, CO et SO_2) présentent d'importantes réductions (62 %, 75 % et 90 % respectivement). Leurs sources principales sont les transports pour les NO_x, le résidentiel, tertiaire et l'industrie manufacturière pour le CO et l'industrie manufacturière et la transformation de l'énergie pour le SO_2. Les émissions de NO_x et de CO ont été réduites majoritairement par l'introduction d'améliorations technologiques dans les moteurs, comme le pot catalytique. De fait, le résidentiel/tertiaire est devenu le premier secteur d'émissions pour CO, principalement à cause du chauffage au bois. Quant au SO_2, chaque secteur a considérablement réduit ses émissions, notamment par des réductions du taux de soufre dans les combustibles et l'augmentation du nucléaire dans la production d'électricité.

2.1.3 Particules

L'évolution des émissions des particules est présentée par la figure I.8 ; les $PM_{2.5}$ (figure I.8a) et le BC (figure I.8b) ont montré des baisses significatives (- 64 % et - 66 % respectivement). La baisse des émissions des $PM_{2.5}$ est due en grande partie au secteur résidentiel et tertiaire (- 66 % en 28 ans) qui reste l'émetteur majoritaire, principalement à cause du feu de bois. Un renouvellement et une modernisation du parc des poêles, cheminées et chaudières est à l'origine de cette diminution des émissions. Notons que les PM_{10} sont davantage émises par des phénomènes d'abrasion que les $PM_{2.5}$. Pour les transports, la baisse des émissions de PM_{10} est moindre car les améliorations techniques des moteurs ne produisent pas de diminution de l'abrasion des



(a) NO_x.

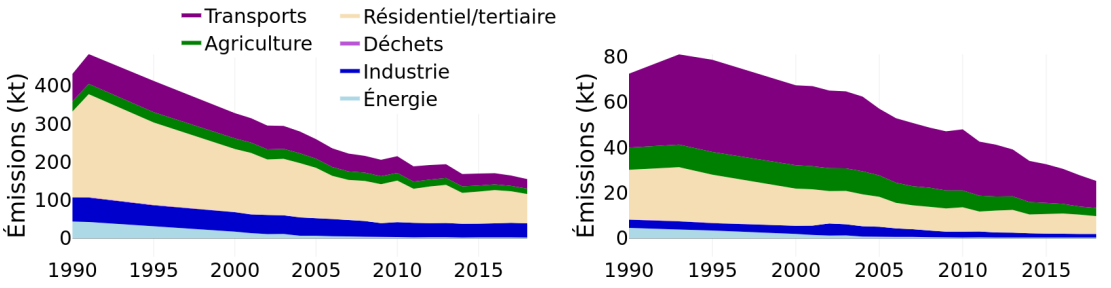
(b) CO.

(c) NH_3.

(d) SO_2.

FIGURE I.7 – Évolution des émissions annuelles de différents gaz en France métropolitaine depuis 1990. Source : CITEPA (2019).

freins, pneumatiques et des routes par exemple. La baisse des émissions de BC est due aux secteurs des transports (par des améliorations techniques des moteurs) et dans une moindre mesure au résidentiel et tertiaire (par la modernisation des appareils de chauffage).



(a) $PM_{2.5}$.

(b) BC.

FIGURE I.8 – Évolution des émissions annuelles de particules ($PM_{2.5}$ et BC) en France métropolitaine depuis 1990. Source : CITEPA (2019).

2.2 Les processus de la dynamique atmosphérique

L'atmosphère terrestre est composée de différentes couches (cf. figure I.9) dont les limites sont définies par le gradient thermique. Les échanges entre les couches sont relativement faibles et une fois émis dans l'air, les polluants sont soumis à la dynamique atmosphérique de la troposphère, la couche la plus basse de l'atmosphère, dont

l'épaisseur est d'une dizaine de kilomètres. La tropopause est la limite entre la troposphère et la stratosphère, elle est définie par l'inversion du gradient de température entre ces deux couches. En effet, en temps normal, dans la troposphère, la température décroit avec l'altitude, tandis que dans la stratosphère, qui capte l'énergie lumineuse par l'absorption ultraviolette de la couche d'ozone, le gradient de température est positif.

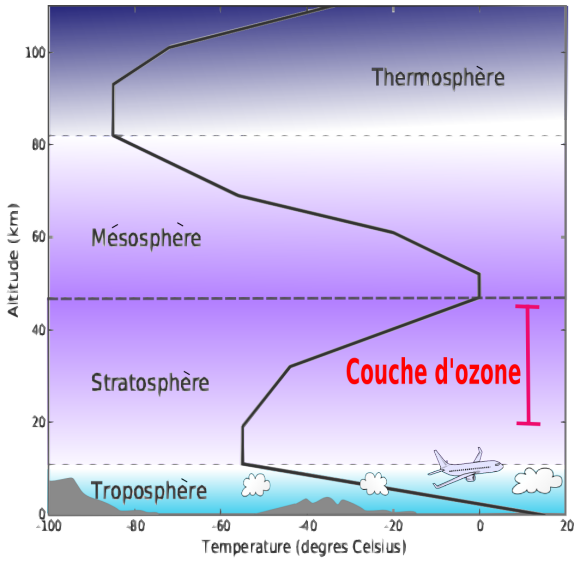


FIGURE I.9 – Couches de l'atmosphère. Source : asaphon.

La troposphère n'est pas homogène et ses caractéristiques évoluent au cours de la journée et en fonction des saisons (cf. figure I.10). La couche limite est caractérisée par les turbulences qui sont à l'origine de la diffusion verticale des polluants. Cette couche limite a une épaisseur maximale dans la journée lorsque le soleil réchauffe la terre et minimale la nuit. Plus la couche limite est épaisse (en journée et en été), plus les polluants y sont dilués ; plus la couche limite est fine (la nuit et en hiver), plus les polluants y sont concentrés. Cette dynamique explique les variabilités générales diurne et annuelle de certains polluants, avec des concentrations plus élevées en hiver et la nuit et plus faibles en été et durant la journée.

Il convient également de mentionner le phénomène d'inversion de température dans la couche limite. Dans cette configuration, qui apparaît surtout en hiver, le gradient de température, au lieu d'être continuellement négatif au sein de la troposphère, est positif sur les premières dizaines ou centaines de mètres au-dessus du sol. Une couche d'air plus chaud se retrouve ainsi au-dessus de l'air froid qui est près du sol et joue le rôle de couvercle, en empêchant les polluants de se dissiper verticalement. Ces conditions météorologiques sont alors favorables à l'accumulation et donc aux épisodes de pollution.

En plus des processus de dilution et d'accumulation dus à la dynamique de la troposphère, il faut compter sur les phénomènes météorologiques confrontés à la topo-

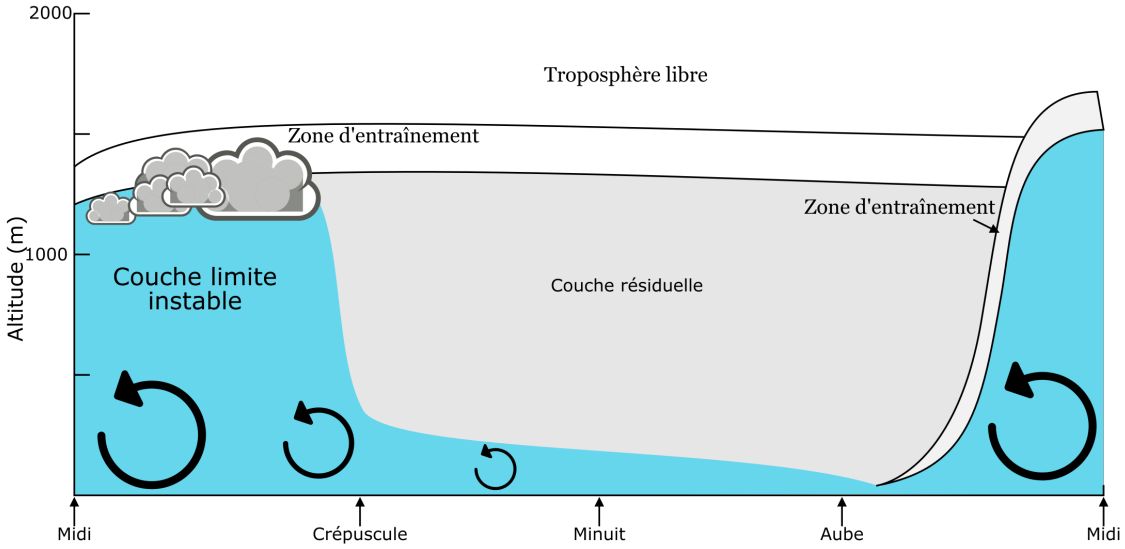


FIGURE I.10 – Dynamique de la troposphère. Source : adapté de STULL (2012).

graphie. En effet, le vent transporte les polluants particulaires et gazeux sur de grandes distances. Le relief, qu'il soit urbain, de plaine ou de montagne, a une influence sur l'effet du vent. Les polluants sont également soumis aux phénomènes de dépôt sec (par gravité) et humide (lorsqu'il pleut).

2.3 Les transformations chimiques

N'étant pas inertes, les polluants primaires (gaz et particule), réagissent une fois émis dans l'atmosphère. Les processus sont différents pour les gaz inorganiques, les COV et les particules. Les COV sont susceptibles de subir une oxydation (principalement via les radicaux hydroxyles). En présence d'oxydes d'azote, ils vont également participer à la formation d'ozone. Enfin, certains COV, avec ou sans particules présentes *a priori*, sont des précurseurs d'aérosols organiques secondaires (AOS).

2.3.1 Oxydation des COV

L'oxydation des COV s'effectue par l'intermédiaire de trois espèces principales : en premier lieu les radicaux hydroxyles, mais aussi l'ozone et dans une moindre mesure les radicaux nitrates.

2.3.1.a Les radicaux hydroxyles

Dans la troposphère, la production de radicaux hydroxyles (OH) est principalement régie par la photolyse de l'ozone (EHHALT et WAHNER, 2003; RAVISHANKARA, 2003). Cette réaction s'effectue par des rayonnements de longueur d'onde inférieure à 340 nm selon la réaction suivante :

$$O_3 + h\nu \longrightarrow O(^1D) + O_2 \quad \text{(I.1)}$$

Des atomes d'oxygène excités $O(^1D)$ sont produits et certains (environ 10 %), en présence de vapeur d'eau, forment les radicaux hydroxyles selon la réaction :

$$O(^1D) + H_2O \longrightarrow OH + OH \quad \text{(I.2)}$$

Cette réaction, illustrée par les équations I.1 et I.2, est à la fois la principale source de radicaux hydroxyles dans l'atmosphère mais également le premier puits d'ozone troposphérique (LELIEVELD et DENTENER, 2000). Le principal puits des radicaux OH est sa réaction avec CO (pour donner du CO_2).

Sous nos latitudes, les concentrations de radicaux OH varient de 10^7 molécules.cm^{-3} pour des conditions ensoleillées (EHHALT et WAHNER, 2003) à environ 10^6 molécules.cm^{-3} en moyenne annuelle (LELIEVELD *et al.*, 2004). La durée de vie très courte, de l'ordre d'une seconde, des radicaux OH et le fait que leur source dépende de la lumière expliquent les concentrations extrêmement faibles la nuit. Les radicaux OH sont les principaux oxydants des COV en journée, mais la nuit d'autres oxydants prédominent.

2.3.1.b Les radicaux nitrates

Les radicaux nitrates se forment par réaction du NO_2 avec l'ozone, selon la formule suivante (EHHALT et WAHNER, 2003) :

$$NO_2 + O_3 \longrightarrow NO_3 + O_2 \quad \text{(I.3)}$$

Cependant, en journée, ces radicaux sont rapidement photolysés pour donner du NO et du O_2 selon les réactions suivantes :

$$NO_3 + h\nu \longrightarrow NO_2 + O(^3P) \quad \text{(I.4)}$$

$$NO_2 + O(^3P) \longrightarrow NO + O_2 \quad \text{(I.5)}$$

De plus, ces radicaux réagissent également avec le NO pour former du NO_2 :

$$NO_3 + NO \longrightarrow NO_2 + NO_2 \quad \text{(I.6)}$$

Les radicaux nitrates atteignent des niveaux maximaux la nuit, lorsque les réactions

les dégradant sont fortement réduites.

2.3.1.c L'ozone

L'ozone est un polluant secondaire sans aucune source primaire significative et les apports de la stratosphère comptent pour environ 20 % de l'ozone troposphérique (MEGIE *et al.*, 1993). La grande majorité de l'ozone est donc formée au sein de la troposphère, principalement par les réactions suivantes (EHHALT et WAHNER, 2003). Premièrement, la photolyse du NO_2 :

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O(^3P) \tag{I.7}$$

L'atome d'oxygène formé se recombine rapidement avec du dioxygène pour former de l'ozone selon la formule :

$$O(^3P) + O_2 \longrightarrow O_3 \tag{I.8}$$

Enfin, l'ozone ainsi formé réagit avec le NO (SEINFELD et PANDIS, 2006) :

$$O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2 \tag{I.9}$$

Un équilibre chimique est donc régi par les équations I.7, I.8 et I.9 et s'exprime par la formule suivante (JENKIN et CLEMITSHAW, 2000) :

$$[O_3] = \frac{j[NO_2]}{k[NO]} \tag{I.10}$$

Avec j et k, les coefficients de réaction de la photolyse du NO_2 (équation I.7) et de la réaction du NO et de l'ozone (équation I.9) respectivement.

En présence de COV, cet équilibre est déplacé en fonction du rapport des concentrations de COV et de NO_x. La figure I.11 présente les courbes isoplèthes de production d'ozone en fonction des proportions du mélange de COV et de NO_x. Ce diagramme comporte trois régimes différents :

— Le régime limité en NO_x (*NO_x limited*) défini par un rapport COV sur NO_x élevé. Cette configuration est typique des zones rurales dans lesquelles il y a peu de NO_x en comparaison des COV. Dans ce milieu saturé en COV, la concentration d'ozone évolue quasi linéairement avec l'augmentation de NO_x, tandis que des variations de concentration de COV ont peu d'effet.

— Le régime limité en COV (*VOC limited*) ou saturé en NO_x se rencontre dans des zones urbaines denses. Dans ces milieux, c'est l'évolution de la concentration en COV qui dirige la production d'ozone, les variations de concentrations en NO_x ayant peu d'influence, et sont même inverses aux variations de concentrations d'ozone.

— Le régime standard est caractérisé par un mélange COV-NO_x intermédiaire (le rapport COV sur NO_x est de 8/1 dans la figure). La concentration en ozone augmente si les COV ou les NO_x augmentent et diminue si les COV ou les NO_x diminuent.

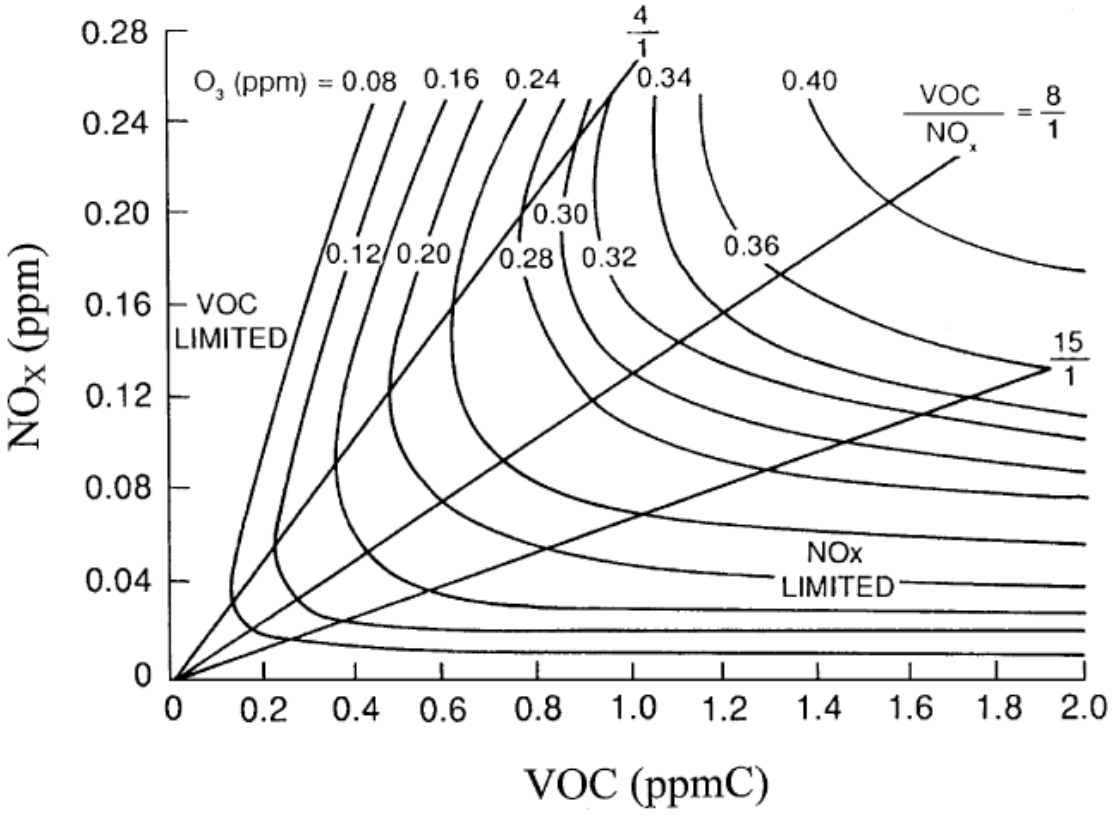


FIGURE I.11 – Diagramme de concentration d'ozone en fonction des proportions du mélange de COV et de NO_x. Source : JENKIN et CLEMITSHAW (2000), d'après DODGE (1977).

2.3.1.d Réactivité et durée de vie des COV

Une fois émis dans l'atmosphère, les COV sont oxydés principalement par les radicaux OH, mais aussi par l'ozone et les radicaux NO_3. Les différentes familles de COV ont des caractéristiques chimiques très différentes menant à une large gamme de réactivités. Par exemple, les alcènes sont plus réactifs que les hydrocarbures saturés, et les alcools sont plus réactifs que les cétones. Ces différences s'expliquent à l'échelle moléculaire. En effet, une liaison entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène (C-H) nécessite davantage d'énergie pour être rompue qu'une liaison simple entre deux

atomes de carbone (C-C), qui elle-même a une énergie de dissociation supérieure à la première liaison d'une double liaison entre deux atomes de carbone (C=C) (BLANKSBY et ELLISON, 2003). De manière plus concise, les liaisons peuvent être classées dans l'ordre décroissant d'énergie nécessaire pour défaire la première liaison : C-H > C-C > C=C > C≡C et C=O > O-H.

De fait, les composés sont définis par des temps de vie très différents, répertoriés pour une sélection de COV dans le tableau I.2.

Polluant	OH	O_3	NO_3
Méthanol	12 j		1 an
Propane	47 j	> 4,5 ans	> 13 ans
Propène	6,6 h	1,5 j	4,9 j
Acétone	53 j		11 ans
Isoprène	1,4 h	1,3 j	1,6 h
MVK	6,9 h	3,4 j	> 2,1 ans
Formaldéhyde	18 h		2,7 mois
Acétaldehyde	11 h	> 4,5 ans	17 j
Benzène	5,7 j		
Toluène	1,2 j		1,8 an
m-xylène	7,1 h		6,6 mois
Butanol	1,3 j		17 j
Phénol	5,3 h		9 min
Butandione	49 j		
Benzaldéhyde	11 h		18 j

TABLEAU I.2 – Temps de vie d'une sélection de COV. Données issues de ATKINSON et AREY (2003), ATKINSON (2000) et JENKIN et CLEMITSHAW (2000) pour [OH] = 1,6 à 2.10^6 molécules.cm^{-3} sur 12 heures, [O_3] = $7{,}5.10^6$ molécules.cm^{-3} = 30 ppb, [NO_3] = $2{,}5.10^6$ molécules.cm^{-3} = 10 ppt.

2.3.2 Formation d'aérosols organiques secondaires

En plus de s'oxyder en phase gazeuse, certains COV entament des réactions menant à la formation d'aérosols organiques secondaires (cf. figure I.12). La première phase de nucléation voit les molécules de COV s'assembler et entrer dans la phase particulaire. Ensuite, d'autres molécules s'ajoutent au noyau formé, c'est la phase de condensation. Lorsque plusieurs noyaux s'assemblent entre eux, c'est la phase de coagulation.

Ces processus ne sont encore que partiellement compris (AIT-HELAL *et al.*, 2014), ce qui génère des incertitudes dans les modèles. Par exemple, dans une étude menée au nord-est des États-Unis, GOUW *et al.* (2008) n'expliquent que 37 % de la formation d'AOS. Ils suggèrent que les 63 % restants sont dus à des composés non mesurés par GC-MS, notamment des COV oxygénés et des COV semi-volatils.

Pour parvenir à combler la différence qui existe entre les sorties de modèle et les observations atmosphériques, certains travaux consistent à effectuer des expériences en laboratoire, dans des chambres où l'atmosphère est contrôlée. Par exemple, BRUNS

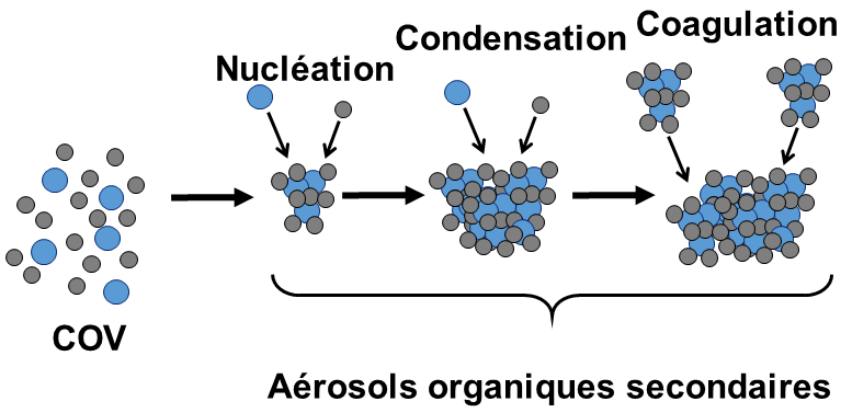


FIGURE I.12 – Schéma de formation d'AOS. Source : Julien Kammer, communication personnelle.

et al. (2016, 2017) ont conduit des investigations sur le feu de bois en mesurant une soixantaine de composés. Et tandis que les études précédentes expliquaient moins d'un tiers de la formation des AOS, BRUNS *et al.* (2016), en considérant des COV traditionnellement non mesurés, parviennent à l'explication de plus de 80 % des AOS. Parmi tous les COV participant à la formation d'aérosols secondaires, une sélection de 22 composés domine les processus. Et même si des variations importantes existent entre les différentes expériences, les quatre premiers contributeurs ressortent clairement et sont le phénol, le naphtalène, le benzène et le benzènediol.

Cela démontre que pour parvenir à améliorer la compréhension de la formation des AOS en air ambiant, il est nécessaire de mesurer une large gamme de composés et particulièrement ceux caractérisés par un fort potentiel de formation d'aérosols secondaires.

Toute cette partie montre le rôle prépondérant joué par les COV dans la chimie atmosphérique. Leur grande diversité, la réactivité de certains et leur capacité à former des AOS, en plus des problèmes sanitaires qu'ils posent, justifient l'intérêt qui est porté à ces composés dans ce travail de thèse.

3 Le cas de l'Île-de-France : spécificités et état des connaissances

L'Île-de-France présente plusieurs singularités en matière de démographie, d'émissions et de concentrations ambiantes en polluants. La surveillance réglementaire est bien implantée et de nombreux travaux scientifiques ont étudié cette région. Cela permet d'avoir des connaissances fines de certaines sources notamment, même si des incertitudes substantielles demeurent, en ce qui concerne l'exposition individuelle par exemple.

3.1 Une région aux disparités fortes rencontrant ponctuellement des niveaux de pollution élevés

Les densités localement élevées de population et d'activités sont inéluctablement associées à des émissions importantes, ce qui peut conduire ponctuellement à de sévères épisodes de pollution.

3.1.1 Généralités géographiques

L'île-de-France est la région la plus peuplée du pays, elle regroupe 20 % des Français sur 2 % du territoire. Ses douze millions d'habitants sont très inégalement répartis avec des densités allant d'environ 20000 hab.km^{-2} dans Paris intramuros à moins de 100 hab.km^{-2} pour certains villages éloignés du centre ; les utilisations du sol associées vont des zones urbaines denses aux forêts et zones agricoles [8].

3.1.2 La surveillance réglementaire et les investigations scientifiques

La fédération Atmo France regroupe les différentes associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA). Airparif est l'association agréée par le ministère de l'Environnement pour la mesure de la qualité de l'air en Île-de-France. La figure I.13 présente la répartition des soixante-dix stations qui constituent son réseau, elles sont majoritairement centrées sur la capitale.

La région comporte également plusieurs laboratoires de recherche étudiant la qualité de l'air, particulièrement au sein de l'institut Pierre-Simon Laplace (IPSL). Parmi ceux-ci, le laboratoire des sciences du climat et de l'environnement (LSCE) est impliqué dans les mesures de gaz réactifs et de particules effectuées au site instrumental de recherche par télédétection atmosphérique (SIRTA). Le laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques (LISA) effectue des mesures à Créteil et sur le site de l'université Paris 7. Ces deux laboratoires ainsi que le LATMOS, le LERMA, l'INERIS et le LMD sont associés pour former la plateforme OCAPI [9]. Elle s'appuie sur les installations existantes des laboratoires membres et son but est de renforcer les liens déjà existants avec les structures publiques en charge du suivi de la qualité de l'air.

Airparif, le SIRTA et le LISA effectuent des mesures à long terme ou ponctuelles de gaz et d'aérosols dans l'air ambiant. Les mesures de ces trois institutions qui ont été utilisées dans le cadre de cette thèse sont détaillées dans le chapitre II.

3.1.3 Bilan de la qualité de l'air

En plus des grandes disparités de densité de population au sein de la région, il existe d'importantes hétérogénéités d'émissions et de concentrations. La figure I.14

8. www.insee.fr
9. https://observations.ipsl.fr/composition-atmospherique-en-idf.html

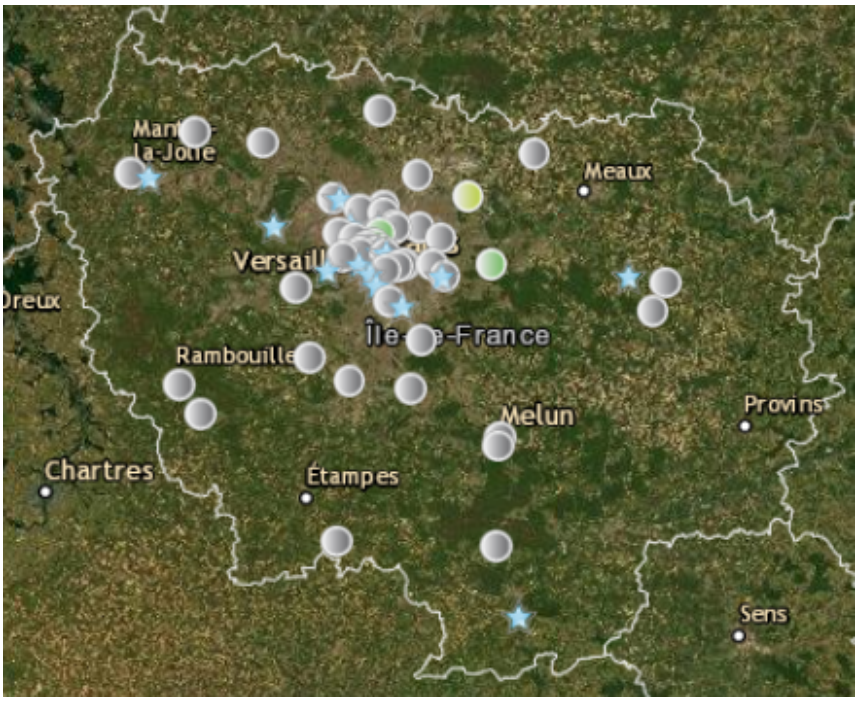


FIGURE I.13 – Carte des stations Airparif (capture d'écran du site internet de l'association).

présente une carte des concentrations annuelles de NO_2 pour l'ensemble de la région et pour les quatre départements centraux, issue de modélisations et de mesures. Un fort gradient est visible à l'échelle régionale, avec des niveaux de fond rural aux alentours de 5 $\mu g.m^{-3}$ et des concentrations dépassant la valeur limite de 40 $\mu g.m^{-3}$ pour le centre de l'agglomération. À l'échelle parisienne, de fortes différences existent aussi entre les concentrations très élevées à proximité des grands axes et des niveaux de fond urbain beaucoup plus faibles.

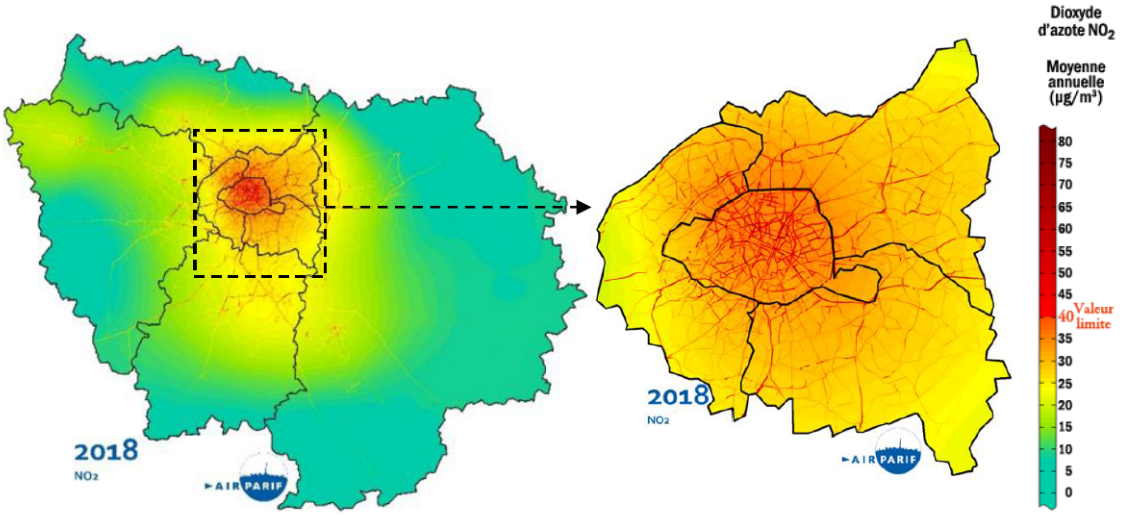


FIGURE I.14 – Carte des concentrations annuelles de NO_2 en Île-de-France, pour la région entière et les quatre départements centraux. Source : AIRPARIF (2019a).

Depuis une vingtaine d'années, à part pour l'ozone, une tendance de diminution des concentrations se dessine pour les polluants réglementés (AIRPARIF, 2019a) ainsi

que pour un certain nombre de COV pour certaines saisons (WAKED *et al.*, 2016).

Malgré ces diminutions de concentrations, les niveaux ambiants restent préoccupants. Le dernier rapport d'Airparif (AIRPARIF, 2019a) indique que le nombre de Franciliens exposés à des niveaux dépassant les valeurs limites demeure élevé, avec plus d'un million de personnes pour le NO_2 et 100000 habitants pour les PM_{10}. L'ozone et le benzène sont deux polluants qui ont souvent dépassé l'objectif de qualité en 2018 (25 à 28 jours pour l'ozone et pour deux stations à proximité du trafic pour le benzène). Le tableau I.3 récapitule la situation et les tendances pour les PM_{10}, les $PM_{2.5}$, le NO_2, l'ozone et le benzène.

Polluant	Objectif de qualité	Valeur limite	Tendance 2007/2018
PM_{10}	Dépassé	Dépassée	↘
$PM_{2.5}$	Dépassé	Respectée	↘
NO_2	Dépassé	Dépassée	↘
Ozone	Dépassé	-	→
Benzène	Dépassé	Respectée	↘

TABLEAU I.3 – Situation et tendances d'une sélection de polluants réglementés. Source des données : AIRPARIF (2019a).

3.2 L'exposition individuelle encore méconnue en Île-de-France

Le suivi réglementaire de la pollution montre des niveaux ponctuellement problématiques, notamment à proximité des axes routiers. D'autres environnements sont connus pour être caractérisés par de fortes concentrations, comme les quais des métros et RER [10] avec des concentrations en particules plus de dix fois supérieures à celles rencontrées en air extérieur (au niveau de la rue). Comme la surveillance réglementaire en air ambiant ne permet pas d'examiner les concentrations rencontrées dans chaque environnement traversé au cours de la journée, d'autres outils ont été utilisés dans différentes études pour quantifier l'exposition individuelle, notamment des capteurs portables de polluants. Cette technologie permet de mesurer la concentration en polluants au plus près des organes respiratoires des personnes et donc d'estimer leur exposition individuelle.

PAUNESCU *et al.* (2017) ont mené une étude sur des enfants en région parisienne. Ils ont montré que l'exposition au BC était maximale au cours des transports, alors que les activités de cuisine présentaient les plus fortes concentrations en particules ultrafines. D'autres travaux ont porté sur des environnements ou des catégories de personnes spécifiques. Il a par exemple été montré que des employés de bureau étaient exposés à des niveaux de PM supérieurs aux niveaux ambiants mais à des niveaux de NO_2

10. https://www.airparif.asso.fr/pollution/air-interieur-metro, consulté le 2 septembre 2019.

inférieurs aux concentrations extérieures (MOSQUERON *et al.*, 2002). Les chauffeurs de taxi sont eux exposés à des niveaux de NO_2 bien supérieurs aux niveaux ambiants (ZAGURY *et al.*, 2000). Un autre exemple concerne les apprentis en boulangerie et en patisserie, qui sont exposés à des niveaux très importants de particules (MOUNIER-GEYSSANT *et al.*, 2007).

Malgré l'intérêt que comportent ces études franciliennes, aucune ne présente une quantification qui serait représentative de l'exposition de la population tout au long de la journée.

Mesurer l'exposition individuelle pour différents polluants est primordial pour que les études épidémiologiques saisissent les impacts sanitaires de la pollution. À notre connaissance, à l'heure où nous écrivons ces lignes, aucune étude quantifiant l'exposition individuelle représentative des habitants d'Île-de-France n'a été publiée.

3.3 Les sources de polluants en Île-de-France

Contrairement à l'exposition individuelle, la caractérisation des sources de polluants a été beaucoup étudiée dans la région. Deux approches complémentaires existent : un travail de revue des sources permet de dresser un inventaire des émissions, tandis que mesurer les concentrations ambiantes permet, via l'utilisation de certains outils, de quantifier les influences respectives de chaque source.

3.3.1 L'inventaire des émissions franciliennes

Au printemps 2019, Airparif a publié un nouvel inventaire des émissions franciliennes relatif à l'année 2015 (AIRPARIF, 2019b), la figure I.15 résume les parts de chaque secteur dans les émissions annuelles de NO_x, des PM_{10}, des $PM_{2.5}$, des COV, du SO_2 et du NH_3. Certains secteurs ressortent comme étant majoritaires pour un polluant donné. C'est le cas des transports, responsables de 56 % des émissions des NO_x, du résidentiel, responsable de 49 % des $PM_{2.5}$, de la branche énergie, responsable de 67 % du SO_2 et de l'agriculture qui est responsable de 85 % du NH_3. Des tendances claires semblent se dessiner à l'échelle annuelle, et pour certains polluants comme les NO_x, les parts des différents secteurs varient peu au cours des saisons (les transports émettent entre 51 % et 63 % des oxydes d'azote). En revanche, les principaux secteurs émetteurs d'autres polluants montrent de fortes variations saisonnières.

La figure I.16 présente la distribution des émissions de COV par secteur, pour l'été et l'hiver respectivement. Il apparaît que le secteur majoritaire est différent en été (39 % d'émissions naturelles) et en hiver (52 % d'émissions du résidentiel).

De la même manière, la figure I.17 montre que même si le secteur résidentiel est l'émetteur de $PM_{2.5}$ majoritaire sur l'année (49 % des émissions en moyenne annuelle) et en hiver (68 % des émissions), il est un des plus faibles en été (4 %).

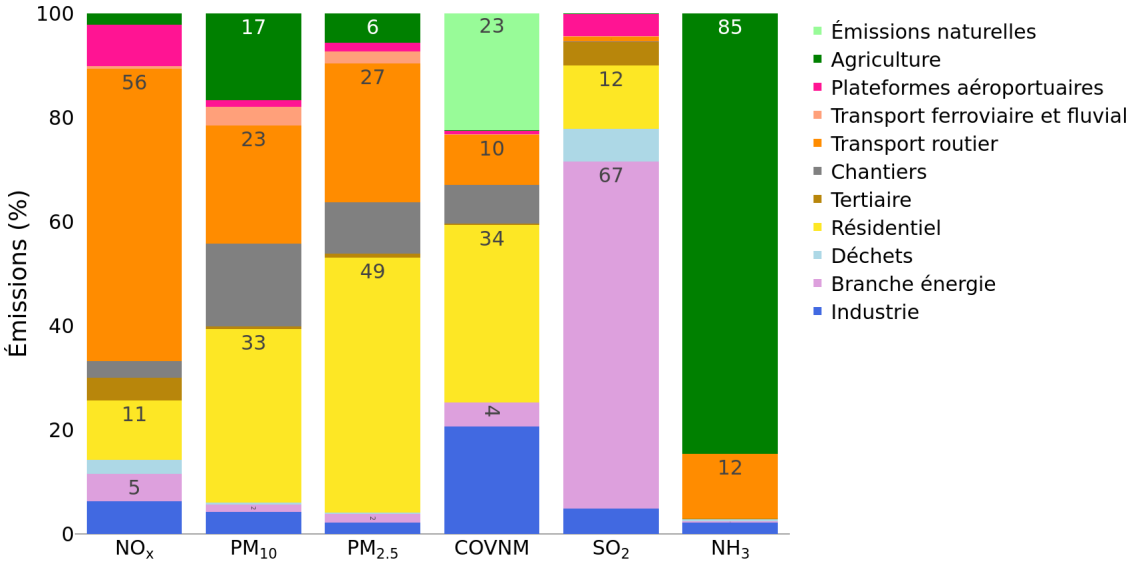
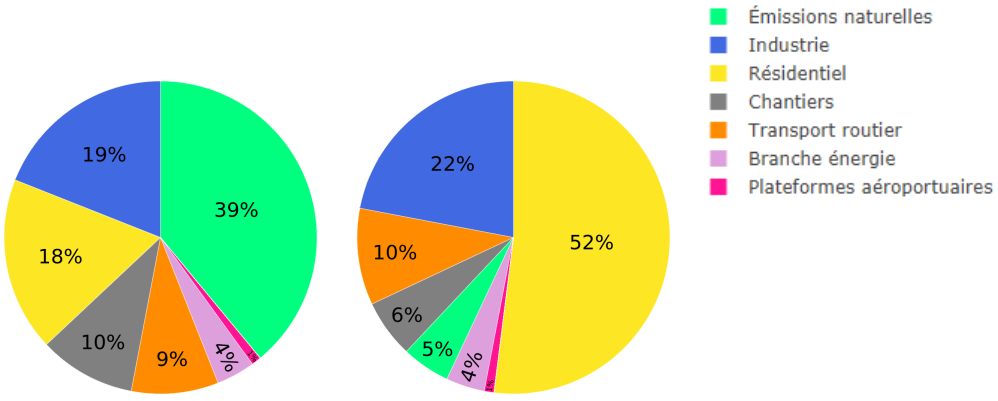


FIGURE I.15 – Répartition sectorielle des émissions de différents polluants (NO_x, PM_{10}, $PM_{2.5}$, COV, SO_2 et NH_3) en Île-de-France. Données : AIRPARIF (2019b).

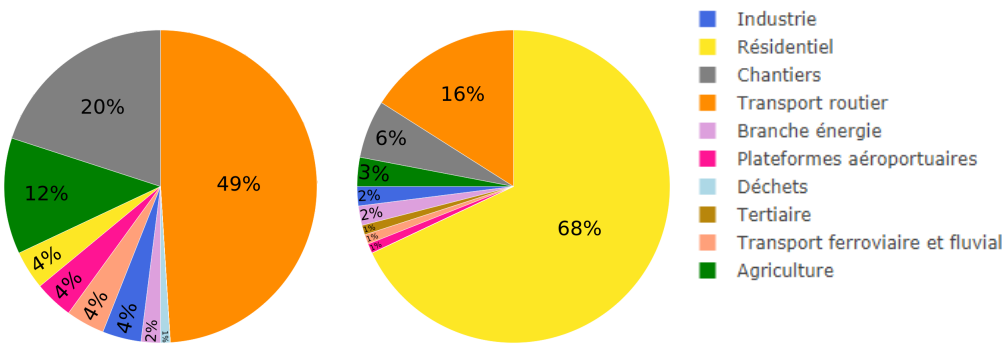


(a) COV été. (b) COV hiver.

FIGURE I.16 – Répartition sectorielle des émissions de COV en Île-de-France en été et en hiver. Données : AIRPARIF (2019b).

Ces variabilités s'expliquent par un niveau d'émissions relativement stable en valeur absolue pour le secteur des transports et à l'inverse par un profil saisonnier très marqué pour le secteur résidentiel. La variabilité de ce dernier secteur est due à l'usage du chauffage au bois, qui représente 86 % et 35 % des émissions du secteur pour les $PM_{2.5}$ et les COV respectivement.

Cette première approche, constituée par l'élaboration de l'inventaire régional, montre que les émissions de COV et de $PM_{2.5}$ sont dominées par les contributions de quelques sources : le chauffage au bois et l'industrie (en plus des émissions naturelles) pour les COV et le chauffage au bois ainsi que la circulation routière pour les $PM_{2.5}$. En ne considérant que les émissions anthropiques (les émissions naturelles étant par défi-



(a) $PM_{2.5}$ été. (b) $PM_{2.5}$ hiver.

FIGURE I.17 – Répartition sectorielle des émissions de $PM_{2.5}$ en Île-de-France en été et en hiver. Données : AIRPARIF (2019b).

nition beaucoup plus incontrôlables), on notera la contribution hivernale très forte que constitue le chauffage au bois pour une source aussi spécifique (correspondant à seulement 5 % de la consommation énergétique du secteur résidentiel).

3.3.2 Les études scientifiques basées sur des concentrations ambiantes

À partir des mesures de concentrations ambiantes, certaines méthodes statistiques, comme les modèles source-récepteur, tels que la PMF (pour *positive matrix factorization*, décrite dans le chapitre II), permettent de quantifier l'influence des différentes sources.

GAIMOZ *et al.* (2011) ont mené une des premières études d'attribution de sources de COV à Paris en utilisant la PMF. Cette étude menée au printemps a montré que la majorité des COV mesurés (39 %) étaient émis par la circulation routière. Une comparaison avec l'inventaire régional de l'époque a suggéré des différences notables, notamment que les émissions des solvants étaient surestimées et celles dues à la circulation routière sous-estimées. Cependant, cette étude était basée sur une seule campagne de mesures effectuée au printemps et relativement courte (moins de trois semaines), elle manque donc de représentativité.

Une autre étude de presque un an a été conduite à Paris, elle a également abouti à désigner la circulation routière comme principal émetteur annuel, responsable de 28 % des COV mesurés (BAUDIC *et al.*, 2016). Pour la période hivernale, la majorité des émissions ont été attribuées au chauffage au bois, avec près de la moitié des COV mesurés. Malheureusement, les données des mois d'hiver sont incomplètes. De plus, les COV suivis incluaient peu de COV oxygénés (contrairement à l'étude conduite par GAEGGELER *et al.* (2008) dans les Alpes), et pas les composés récemment identifiés en laboratoire par BRUNS *et al.* (2017, 2016) comme de forts précurseurs d'AOS. Ces études soulignent l'intérêt d'étudier les COV en période hivernale, notamment ceux ayant un fort potentiel de formation d'aérosols secondaires, et la nécessité de répondre aux ques-

tions qui restent ouvertes en ce qui concerne les sources du chauffage au bois et du trafic routier en particulier.

Les particules ont été davantage étudiées en Île-de-France en période hivernale. Dans ces conditions, tous les travaux ont conclu à une influence importante du chauffage au bois, avec des influences de 15 % à 24 % pour les $PM_{2.5}$ (BRESSI *et al.*, 2014; SCIARE *et al.*, 2011; FAVEZ *et al.*, 2009), de 20 % à 24 % pour le BC (CRIPPA *et al.*, 2013) et de 35 % des aérosols organiques (PETIT *et al.*, 2014). Toutefois, des investigations sont toujours nécessaires, notamment en ce qui concerne l'origine géographique des particules. Notamment pour la source chauffage au bois, pour laquelle des résultats contrastés ont été publiés. En effet, alors que BRESSI *et al.* (2014) montrent la prédominance de l'influence locale du chauffage au bois, CRIPPA *et al.* (2013) concluent à une part importante de polluants transportés, parmi ceux émis par le feu de bois. De manière générale, les résultats convergent sur l'importance de la portion importée de la pollution particulaire à l'échelle annuelle (BEEKMANN *et al.*, 2015; BRESSI *et al.*, 2014; FREUTEL *et al.*, 2013). Cependant, certains épisodes de pollution ont été caractérisés par des conditions stagnantes et une prédominance de sources locales, notamment le feu de bois (PETIT *et al.*, 2017; FAVEZ et AMODEO, 2016).

3.3.3 Le chauffage au bois et le trafic routier : des sources importantes aux variabilités saisonnières marquées mais encore méconnues

Plusieurs conclusions sont à tirer de l'étude de l'inventaire des émissions et de l'état de l'art des travaux d'attribution de sources en Île-de-France. Quelques sources gouvernent la plus grande part des émissions de COV, de NO_x et de particules à l'échelle annuelle : la circulation routière, le chauffage au bois et les sources naturelles. Cependant, les variations saisonnières sont substantielles. Par exemple les émissions naturelles de COV, deuxième source sur l'année complète, sont presque nulles en hiver. Un autre contraste saisissant concerne les $PM_{2.5}$; elle sont émises en grande majorité par les transports routiers en été (49 % des émissions) mais en hiver, les niveaux ambiants de PM sont ponctuellement majoritairement dus au feu de bois. Des conditions météorologiques particulières (situation anticyclonique, températures basses, etc.) favorisent de tels épisodes de pollution, comme cela est montré par FAVEZ et AMODEO (2016).

Malgré ces connaissances acquises sur l'importance du chauffage au bois et du trafic routier sur les niveaux de COV et de particules, des lacunes demeurent. Premièrement, même si la contribution considérable de certains COV à la formation d'AOS a été démontrée en laboratoire (BRUNS *et al.*, 2016), ces espèces n'ont pas été mesurées en air ambiant dans les travaux d'attribution de sources (BAUDIC *et al.*, 2016; GAIMOZ *et al.*, 2011). D'autre part, des désaccords ont été mis en évidence entre les inventaires et les études issues de mesures atmosphériques. En 2015, d'après l'inventaire (AIRPA-

RIF, 2019b), 18 % (le secteur résidentiel représente 52 %, dont 35 % sont à imputer au feu de bois) des émissions hivernales de COV sont dues au chauffage résidentiel au bois, alors que presque la moitié des COV ont été attribués à cette source par BAUDIC *et al.* (2016).

Cela invite à poursuivre des travaux d'évaluation des inventaires à partir de mesures en air ambiant incluant notamment des COV fortement précurseurs d'AOS, rarement mesurés en extérieur.

4 Synthèse du contexte, objectifs scientifiques et stratégie déployée

La pollution atmosphérique est un phénomène complexe, par la diversité des composés impliqués, que ce soient des gaz (COV, oxydes d'azote, ozone, monoxyde de carbone, etc.) ou des particules (différentes classes de taille et nature chimique). Les impacts délétères de ce mélange de polluants sur la santé humaine justifient la nécessité d'étudier les mécanismes associés. En effet, pour réduire les conséquences sanitaires désastreuses de la pollution, il faut comprendre les multiples processus qui la régissent et quantifier ses variabilités temporelle et spatiale. La zone d'étude, l'Île-de-France, est marquée par de fortes hétérogénéités de densité de population, d'activités et donc de niveaux de polluants.

Tout d'abord, les polluants sont émis par différentes sources, surtout anthropiques à l'échelle urbaine. Ces sources présentent de forts gradients spatiaux (par exemple, le NO_2 est beaucoup plus émis le long des axes routiers qu'en zone urbaine de fond) ainsi qu'une grande variabilité temporelle à différentes échelles (la source chauffage au bois est naturellement plus intense l'hiver et la circulation routière émet davantage en semaine et aux heures de pointe, le matin et le soir). Une fois émis, la dynamique atmosphérique a une influence très forte sur le transport, la dilution, la concentration et le lessivage des polluants. De plus, les polluants en général et les COV en particulier sont réactifs et se transforment dans l'atmosphère pour former d'autres gaz ou particules. Certains COV sont d'importants précurseurs d'AOS, et en présence de NO_x, de l'ozone est produit.

La protection des personnes contre la pollution passe par deux approches : la diminution de l'exposition individuelle et la réduction des émissions des sources.

L'exposition individuelle des personnes dépend des divers environnements fréquentés au cours de la journée (transports, travail, extérieur, logement, etc.) et est donc caractérisée par d'importantes variabilités spatio-temporelles. Cependant, la quantification de l'exposition individuelle en Île-de-France n'a été estimée qu'à partir de mesures fixes en air ambiant ou pour des activités et environnements très spécifiques. Quelques études exploratoires ont utilisé des petits capteurs de pollution, mais leur

fiabilité, qui est leur point faible majeur, n'a pas été complètement caractérisée. Il en résulte d'importantes incertitudes sur l'exposition individuelle des Franciliens tout au long de la journée.

Des inventaires d'émissions ont été mis au point et plusieurs travaux ont étudié les sources de polluants en Île-de-France. Le chauffage au bois et la circulation routière ont été identifiés comme d'importantes sources de polluants. Par exemple, la moitié des COV a été imputée au chauffage au bois en hiver (BAUDIC *et al.*, 2016). Cependant, certaines limites des précédentes études (manque de représentation hivernale, nombre restreint de composés étudiés, variabilité spatiale, etc.) doivent être dépassées et certaines incertitudes dans les inventaires doivent être levées.

Dans ce contexte, ce travail de thèse a pour ambition d'améliorer la caractérisation des variabilités temporelle et spatiale de la pollution en Île-de-France. Les objectifs scientifiques seront de (i) sélectionner et qualifier des capteurs portables permettant d'être déployés dans des campagnes de mesures de l'exposition individuelle incluant des volontaires. Le deuxième objectif consistera à (ii) caractériser l'exposition individuelle. Un autre but sera de (iii) caractériser les sources du chauffage au bois et de la circulation routière.

Le chapitre II présente la stratégie expérimentale mise au point pour répondre à ces objectifs scientifiques. Dans un premier temps, la sélection et la qualification de capteurs portables ont été conduites en effectuant une étude bibliographique ainsi que des tests de mesures fixes, mobiles et en chambre contrôlée (chapitre III). Une fois sélectionnés et qualifiés, ces capteurs portables ont été utilisés pour caractériser l'exposition temporelle au cours de deux campagnes de mesures impliquant une trentaine de volontaires au printemps et en automne. L'exposition a été quantifiée (pour le BC, le NO_2 et les PM) de manière globale tout au long de la journée et plus spécifiquement pour différents environnements (chapitre IV). Le BC est traditionnellement imputé à la circulation routière et au feu de bois en milieu urbain. Le chapitre V présente d'une part une étude approfondie de ces deux sources, basée sur des mesures fixes de COV et de BC pendant une campagne hivernale, et d'autre part une étude exploratoire de la quantification de l'exposition individuelle de personnes se chauffant au bois.

5 Références bibliographiques du chapitre

AIRPARIF. 2019a, «Bilan de la qualité de l'air 2018 - surveillance et information en Île-de-france», *Airparif*. 14, 27, 28

AIRPARIF. 2019b, «Bilan des émissions atmosphériques en Île-de-france, année de référence 2015», *Airparif*, p. 1–87. 29, 30, 31, 32

AIT-HELAL, W., A. BORBON, S. SAUVAGE, J. A. DE GOUW, A. COLOMB, V. GROS, F. FREUTEL, M. CRIPPA, C. AFIF, U. BALTENSPERGER, M. BEEKMANN, J.-F. DOUSSIN, R. DURAND-JOLIBOIS, I. FRONVAL, N. GRAND, T. LEONARDIS, M. LOPEZ, V. MICHOUD, K. MIET, S. PERRIER, A. S. H. PRÉVÔT, J. SCHNEIDER, G. SIOUR, P. ZAPF et N. LOCOGE. 2014, «Volatile and intermediate volatility organic compounds in suburban paris : variability, origin and importance for soa formation», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, nº 19, doi :10.5194/acp-14-10439-2014, p. 10 439–10 464. URL https://www.atmos-chem-phys.net/14/10439/2014/. 24

ATKINSON, R. 2000, «Atmospheric chemistry of VOCs and NOx.», *Atmospheric Environment*, vol. 34, doi :10.1016/S1352-2310(99)00460-4, p. 2063–2101. 24

ATKINSON, R. et J. AREY. 2003, «Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds : a review», *Atmospheric Environment*, vol. 37, nº 2, p. 197,219, ISSN 1352-2310. 24

BAUDIC, A. 2016, *Caractérisation expérimentale et statistique des sources de Composés Organiques Volatils (COV) en région Île-de-France*, thèse de doctorat. URL http://www.theses.fr/2016SACLS537, thèse de doctorat dirigée par Gros, Valérie et Bonsang, Bernard Météorologie, océanographie, physique de l'environnement Paris Saclay 2016. 16

BAUDIC, A., V. GROS, S. SAUVAGE, N. LOCOGE, O. SANCHEZ, R. SARDA-ESTÈVE, C. KALOGRIDIS, J.-E. PETIT, N. BONNAIRE, D. BAISNÉE, O. FAVEZ, A. ALBINET, J. SCIARE et B. BONSANG. 2016, «Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France)», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 16, nº 18, doi :10.5194/acp-16-11961-2016, p. 11 961–11 989. URL http://www.atmos-chem-phys.net/16/11961/2016/. 31, 32, 33, 34

BEEKMANN, M., A. S. H. PRÉVÔT, F. DREWNICK, J. SCIARE, S. N. PANDIS, H. A. C. DENIER VAN DER GON, M. CRIPPA, F. FREUTEL, L. POULAIN, V. GHERSI, E. RODRIGUEZ, S. BEIRLE, P. ZOTTER, S.-L. VON DER WEIDEN-REINMÜLLER, M. BRESSI, C. FOUNTOUKIS, H. PETETIN, S. SZIDAT, J. SCHNEIDER, A. ROSSO, I. EL HADDAD, A. MEGARITIS, Q. J. ZHANG, V. MICHOUD, J. G. SLOWIK, S. MOUKHTAR, P. KOLMONEN, A. STOHL, S. ECKHARDT, A. BORBON, V. GROS, N. MARCHAND, J. L.

JAFFREZO, A. SCHWARZENBOECK, A. COLOMB, A. WIEDENSOHLER, S. BORRMANN, M. LAWRENCE, A. BAKLANOV et U. BALTENSPERGER. 2015, «In situ, satellite measurement and model evidence on the dominant regional contribution to fine particulate matter levels in the Paris megacity», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 15, nº 16, doi :10.5194/acp-15-9577-2015, p. 9577–9591. URL https://www.atmos-chem-phys.net/15/9577/2015/. 32

BLANKSBY, S. J. et G. B. ELLISON. 2003, «Bond dissociation energies of organic molecules», *Accounts of Chemical Research*, vol. 36, nº 4, doi :10.1021/ar020230d, p. 255–263. URL https://doi.org/10.1021/ar020230d, pMID : 12693923. 24

BORGHI, F., A. CATTANEO, A. SPINAZZÈ, A. MANNO, S. ROVELLI, D. CAMPAGNOLO, M. VICENZI, J. MARIANI, V. BOLLATI et D. CAVALLO. 2019, «Evaluation of the inhaled dose across different microenvironments», dans *IOP Conference Series : Earth and Environmental Science*, vol. 296, IOP Publishing, p. 012007. 15

BRESSI, M., J. SCIARE, V. GHERSI, N. MIHALOPOULOS, J.-E. PETIT, J. B. NICOLAS, S. MOUKHTAR, A. ROSSO, A. FÉRON, N. BONNAIRE, E. POULAKIS et C. THEODOSI. 2014, «Sources and geographical origins of fine aerosols in Paris (France)», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, nº 16, doi :10.5194/acp-14-8813-2014, p. 8813–8839. URL https://www.atmos-chem-phys.net/14/8813/2014/. 32

BRUNS, E., I. EL HADDAD, J. G. SLOWIK, D. KILIC, F. KLEIN, U. BALTENSPERGER et A. PREVOT. 2016, «Identification of significant precursor gases of secondary organic aerosols from residential wood combustion», vol. 6, p. 27 881. 24, 25, 31, 32

BRUNS, E. A., J. G. SLOWIK, I. EL HADDAD, D. KILIC, F. KLEIN, J. DOMMEN, B. TEMIME-ROUSSEL, N. MARCHAND, U. BALTENSPERGER et A. S. H. PRÉVÔT. 2017, «Characterization of gas-phase organics using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry : fresh and aged residential wood combustion emissions», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 17, nº 1, doi :10.5194/acp-17-705-2017, p. 705–720. URL https://www.atmos-chem-phys.net/17/705/2017/. 25, 31

CASTELL, J.-F. et D. L. THIEC. 2017, «Impacts de l'ozone sur l'agriculture et les forêts et estimation des coûts économiques», *2268-3798*. 13

CASTELL, N., F. R. DAUGE, P. SCHNEIDER, M. VOGT, U. LERNER, B. FISHBAIN, D. BRODAY et A. BARTONOVA. 2017, «Can commercial low-cost sensor platforms contribute to air quality monitoring and exposure estimates?», *Environment International*, vol. 99, doi :https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.007, p. 293 – 302, ISSN 0160-4120. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412016309989. 15

CITEPA. 2019, «Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en france – format SECTEN», *CITEPA*, p. 1–450. 16, 17, 18

CRIPPA, M., P. F. DECARLO, J. G. SLOWIK, C. MOHR, M. F. HERINGA, R. CHIRICO, L. POULAIN, F. FREUTEL, J. SCIARE, J. COZIC, C. F. DI MARCO, M. ELSASSER, J. B. NICOLAS, N. MARCHAND, E. ABIDI, A. WIEDENSOHLER, F. DREWNICK, J. SCHNEIDER, S. BORRMANN, E. NEMITZ, R. ZIMMERMANN, J.-L. JAFFREZO, A. S. H. PRÉVÔT et U. BALTENSPERGER. 2013, «Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13, nº 2, doi :10.5194/acp-13-961-2013, p. 961–981. URL https://www.atmos-chem-phys.net/13/961/2013/. 32

CROUSE, D. L., P. A. PETERS, P. HYSTAD, J. R. BROOK, A. VAN DONKELAAR, R. V. MARTIN, P. J. VILLENEUVE, M. JERRETT, M. S. GOLDBERG, C. A. POPE III *et al.*. 2015, «Ambient $PM_{2.5}$, O_3, and NO_2 exposures and associations with mortality over 16 years of follow-up in the Canadian Census Health and Environment Cohort (canchec)», *Environmental health perspectives*, vol. 123, nº 11, p. 1180–1186. 12

DELGADO-SABORIT, J. M. 2012, «Use of real-time sensors to characterise human exposures to combustion related pollutants», *J. Environ. Monit.*, vol. 14, doi :10.1039/C2EM10996D, p. 1824–1837. URL http://dx.doi.org/10.1039/C2EM10996D. 15

DODGE, M. 1977, «Combined use of modeling techniques and smog chamber data to derive ozone-precursor relationships», dans *International conference on photochemical oxidant pollution and its control : Proceedings*, vol. 2, US Environmental Protection Agency, Environmental Sciences Research, p. 881–889. 23

EHHALT, D. et A. WAHNER. 2003, «Tropospheric chemistry and composition | oxidizing capacity», dans *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, édité par J. R. Holton, Academic Press, Oxford, ISBN 978-0-12-227090-1, p. 2415 – 2424, doi :https://doi.org/10.1016/B0-12-227090-8/00437-1. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0122270908004371. 20, 21, 22

EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. 2017, «Air quality in europe — 2017 report», *European Environment Agency*. 12

FAVEZ, O. et T. AMODEO. 2016, «Épisodes de pollution particulaire de début décembre 2016», *LCSQA*, p. 1–9. 32

FAVEZ, O., H. CACHIER, J. SCIARE, R. SARDA-ESTÈVE et L. MARTINON. 2009, «Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to $PM_{2.5}$ during the winter season in Paris, France», *Atmospheric Environment*, vol. 43, nº 22, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.04.035, p. 3640 – 3644, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231009003690. 32

FREUTEL, F., J. SCHNEIDER, F. DREWNICK, S.-L. VON DER WEIDEN-REINMÜLLER, M. CRIPPA, A. S. H. PRÉVÔT, U. BALTENSPERGER, L. POULAIN, A. WIEDENSOHLER, J. SCIARE, R. SARDA-ESTÈVE, J. F. BURKHART, S. ECKHARDT, A. STOHL, V. GROS, A. COLOMB, V. MICHOUD, J. F. DOUSSIN, A. BORBON, M. HAEFFELIN, Y. MORILLE, M. BEEKMANN et S. BORRMANN. 2013, «Aerosol particle measurements at three stationary sites in the megacity of Paris during summer 2009 : meteorology and air mass origin dominate aerosol particle composition and size distribution», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13, nº 2, doi :10.5194/acp-13-933-2013, p. 933–959. URL https://www.atmos-chem-phys.net/13/933/2013/. 32

GAEGGELER, K., A. S. PREVOT, J. DOMMEN, G. LEGREID, S. REIMANN et U. BALTENSPERGER. 2008, «Residential wood burning in an alpine valley as a source for oxygenated volatile organic compounds, hydrocarbons and organic acids», *Atmospheric Environment*, vol. 42, nº 35, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.038, p. 8278 – 8287, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231008006778. 31

GAIMOZ, C., S. SAUVAGE, V. GROS, F. HERRMANN, J. WILLIAMS, N. LOCOGE, O. PERRUSSEL, B. BONSANG, O. D'ARGOUGES, R. SARDA-ESTEVE et J. SCIARE. 2011, «Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. part ii : source apportionment using positive matrix factorisation», *Environmental chemistry*, vol. 8, p. 91–103. 16, 31, 32

GHUDE, S. D., D. M. CHATE, C. JENA, G. BEIG, R. KUMAR, M. C. BARTH, G. G. PFISTER, S. FADNAVIS et P. PITHANI. 2016, «Premature mortality in India due to $PM_{2.5}$ and ozone exposure», *Geophysical Research Letters*, vol. 43, nº 9, doi : 10.1002/2016GL068949, p. 4650–4658. URL https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/2016GL068949. 15

GOLDSTEIN, A. et I. GALBALLY. 2007, «Known and unexplored organic constituents in the earth atmosphere», *Environmental science and technology*, vol. 41, p. 1515–1521. 10, 16

GOUW, J. A. D., C. A. BROCK, E. L. ATLAS, T. S. BATES, F. C. FEHSENFELD, P. D. GOLDAN, J. S. HOLLOWAY, W. C. KUSTER, B. M. LERNER, B. M. MATTHEW, A. M. MIDDLEBROOK, T. B. ONASCH, R. E. PELTIER, P. K. QUINN, C. J. SENFF, A. STOHL, A. P. SULLIVAN, M. TRAINER, C. WARNEKE, R. J. WEBER et E. J. WILLIAMS. 2008, «Sources of particulate matter in the northeastern United States in summer : 1. Direct emissions and secondary formation of organic matter in urban plumes», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984–2012)*, vol. 113, nº D8, doi :10.1029/2007JD009243, ISSN 2156-2202. URL https://doi.org/10.1029/2007JD009243. 24

JANSSEN, N. A., G. HOEK, M. SIMIC-LAWSON, P. FISCHER, L. VAN BREE, H. TEN BRINK, M. KEUKEN, R. W. ATKINSON, H. R. ANDERSON, B. BRUNEKREEF et F. R. CASSEE. 2011, «Black carbon as an additional indicator of the adverse health effects of airborne particles compared with PM_{10} and $PM_{2.5}$», *Environmental Health Perspectives*, vol. 119, n° 12, p. 1691–1699, ISSN 00916765. URL http://www.jstor.org/stable/41329134. 12

JENKIN, M. E. et K. C. CLEMITSHAW. 2000, «Ozone and other secondary photochemical pollutants : chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer», *Atmospheric Environment*, vol. 34, n° 16, doi :https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00478-1, p. 2499 – 2527, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231099004781. 22, 23, 24

KLEPEIS, N. E., W. C. NELSON, W. R. OTT, J. P. ROBINSON, A. M. TSANG, P. SWITZER, J. V. BEHAR, S. C. HERN et W. H. ENGELMANN. 2001, «The national human activity pattern survey (NHAPS) : A resource for assessing exposure to environmental pollutants», *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, vol. 11, n° 3, doi :10.1038/sj.jea.7500165. URL http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/785282. 14

LELIEVELD, J., F. DENTENER, W. PETERS et M. KROL. 2004, «On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 4, n° 9/10, p. 2337–2344. 21

LELIEVELD, J. et F. J. DENTENER. 2000, «What controls tropospheric ozone ?», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 105, n° D3, doi :10.1029/1999JD901011, p. 3531–3551, ISSN 0148-0227. URL https://doi.org/10.1029/1999JD901011. 21

MEGIE, G., J. BONTE, P. CARLIER, J. CHAVAUDRA, P. DIZENGREMEL, A. FEUGIER, C. GRANIER, D. HAUGLUSTAINE, M. KANAKIDOU, G. LE BRAS *et al.*. 1993, «Rapport n 30», *Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère*. 22

MORAWSKA, L., P. K. THAI, X. LIU, A. ASUMADU-SAKYI, G. AYOKO, A. BARTONOVA, A. BEDINI, F. CHAI, B. CHRISTENSEN, M. DUNBABIN, J. GAO, G. S. HAGLER, R. JAYARATNE, P. KUMAR, A. K. LAU, P. K. LOUIE, M. MAZAHERI, Z. NING, N. MOTTA, B. MULLINS, M. M. RAHMAN, Z. RISTOVSKI, M. SHAFIEI, D. TJONDRONEGORO, D. WESTERDAHL et R. WILLIAMS. 2018, «Applications of low-cost sensing technologies for air quality monitoring and exposure assessment : How far have they gone ?», *Environment International*, vol. 116, doi :https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.04.018, p. 286 – 299, ISSN 0160-4120. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412018302460. 15

MOSQUERON, L., I. MOMAS et Y. LE MOULLEC. 2002, «Personal exposure of Paris office workers to nitrogen dioxide and fine particles», *Occupational and Environmental*

Medicine, vol. 59, n° 8, doi :10.1136/oem.59.8.550, p. 550–555, ISSN 1351-0711. URL https://oem.bmj.com/content/59/8/550. 29

MOUNIER-GEYSSANT, E., J.-F. BARTHÉLEMY, L. MOUCHOT, C. PARIS et D. ZMIROU-NAVIER. 2007, «Exposure of bakery and pastry apprentices to airborne flour dust using $PM_{2.5}$ and PM_{10} personal samplers», *BMC public health*, vol. 7, n° 1, p. 311. 29

PANT, P., G. HABIB, J. D. MARSHALL et R. E. PELTIER. 2017, «$PM_{2.5}$ exposure in highly polluted cities : A case study from New Delhi, India», *Environmental Research*, vol. 156, doi :https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.03.024, p. 167 – 174, ISSN 0013-9351. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935116313329. 15

PAUNESCU, A.-C., M. ATTOUI, S. BOUALLALA, J. SUNYER et I. MOMAS. 2017, «Personal measurement of exposure to black carbon and ultrafine particles in schoolchildren from PARIS cohort (Paris, France)», *Indoor Air*, vol. 27, n° 4, doi :10.1111/ina.12358, p. 766–779. URL https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ina.12358. 12, 28

PETIT, J.-E., T. AMODEO, F. MELEUX, B. BESSAGNET, L. MENUT, D. GRENIER, Y. PELLAN, A. OCKLER, B. ROCQ, V. GROS, J. SCIARE et O. FAVEZ. 2017, «Characterising an intense PM pollution episode in March 2015 in France from multi-site approach and near real time data : Climatology, variabilities, geographical origins and model evaluation», *Atmospheric Environment*, vol. 155, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.02.012, p. 68 – 84, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231017300821. 32

PETIT, J.-E., O. FAVEZ, J. SCIARE, F. CANONACO, P. CROTEAU, G. MOČNIK, J. JAYNE, D. WORSNOP et E. LEOZ-GARZIANDIA. 2014, «Submicron aerosol source apportionment of wintertime pollution in Paris, France by double positive matrix factorization (PMF^2) using an aerosol chemical speciation monitor (ACSM) and a multi-wavelength aethalometer», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, n° 24, doi :10.5194/acp-14-13773-2014, p. 13 773–13 787. URL https://www.atmos-chem-phys.net/14/13773/2014/. 32

PILLA, F. et B. BRODERICK. 2015, «A GIS model for personal exposure to PM_{10} for Dublin commuters», *Sustainable Cities and Society*, vol. 15, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.scs.2014.10.005, p. 1 – 10, ISSN 2210-6707. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210670714001139. 15

RAVISHANKARA, A. 2003, «Ozone | photochemistry of ozone», dans *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, édité par J. R. Holton, Academic Press, Oxford, ISBN 978-0-12-227090-1, p. 1642 – 1649, doi :https://doi.org/10.1016/B0-12-227090-8/

00292-X. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B012227090800292X. 20

SANTEPUBLIQUEFRANCE. 2016, «Impacts sanitaires de la pollution de l'air en France : nouvelles données et perspectives», *SantePubliqueFrance*. 12

SCHWARTZ, J., D. W. DOCKERY et L. M. NEAS. 1996, «Is daily mortality associated specifically with fine particles?», *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 46, nº 10, doi :10.1080/10473289.1996.10467528, p. 927–939. URL https://doi.org/10.1080/10473289.1996.10467528, pMID : 28065142. 12

SCIARE, J., O. D'ARGOUGES, R. SARDA-ESTEVE, C. GAIMOZ, C. DOLGOROUKY, N. BONNAIRE, O. FAVEZ, B. BONSANG et V. GROS. 2011, «Large contribution of water-insoluble secondary organic aerosols in the region of Paris (France) during wintertime», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 116, doi :10.1029/2011JD015756, p. D22 203. URL https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-00963327. 32

SEINFELD, J. H. et S. N. PANDIS. 2006, *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change*, John Wiley & Sons. 22

SNYDER, E. G., T. H. WATKINS, P. A. SOLOMON, E. D. THOMA, R. W. WILLIAMS, G. S. W. HAGLER, D. SHELOW, D. A. HINDIN, V. J. KILARU et P. W. PREUSS. 2013, «The Changing Paradigm of Air Pollution Monitoring», *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, vol. 47, nº 20, doi :{10.1021/es4022602}, p. 11 369–11 377, ISSN 0013-936X. 15

STULL, R. B. 2012, *An introduction to boundary layer meteorology*, vol. 13, Springer Science & Business Media. 20

VELASCO, A., R. FERRERO, F. GANDINO, B. MONTRUCCHIO et M. REBAUDENGO. 2016, «A mobile and low-cost system for environmental monitoring : A case study», *Sensors*, vol. 16, nº 5, doi :10.3390/s16050710, p. 710, ISSN 1424-8220. URL http://www.mdpi.com/1424-8220/16/5/710. 15

VET, R., R. S. ARTZ, S. CAROU, M. SHAW, C.-U. RO, W. AAS, A. BAKER, V. C. BOWERSOX, F. DENTENER, C. GALY-LACAUX, A. HOU, J. J. PIENAAR, R. GILLETT, M. C. FORTI, S. GROMOV, H. HARA, T. KHODZHER, N. M. MAHOWALD, S. NICKOVIC, P. RAO et N. W. REID. 2014, «A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and ph, and phosphorus», *Atmospheric Environment*, vol. 93, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.060, p. 3 – 100, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231013008133, a global assessment of precipitation

chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus. 12

VIANA, M., I. RIVAS, C. RECHE, A. FONSECA, N. PÉREZ, X. QUEROL, A. ALASTUEY, M. ÁLVAREZ PEDREROL et J. SUNYER. 2015, «Field comparison of portable and stationary instruments for outdoor urban air exposure assessments», *Atmospheric Environment*, vol. 123, Part A, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.076, p. 220 – 228, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231015304921. 15

WAKED, A., S. SAUVAGE, A. BORBON, J. GAUDUIN, C. PALLARES, M. VAGNOT, T. LEONARDIS et N. LOCOGE. 2016, «Multi-year levels and trends of non-methane hydrocarbon concentrations observed in ambient air in France», *Atmospheric Environment*, vol. 141, p. 263–275. 28

WORLD HEALTH ORGANIZATION. 2014, «7 million premature deaths annually linked to air pollution», URL http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/en/. 12, 14

ZAGURY, E., Y. LE MOULLEC et I. MOMAS. 2000, «Exposure of Paris taxi drivers to automobile air pollutants within their vehicles», *Occupational and Environmental Medicine*, vol. 57, nº 6, doi :10.1136/oem.57.6.406, p. 406–410, ISSN 1351-0711. URL https://oem.bmj.com/content/57/6/406. 29

Chapitre II

Méthodes expérimentales et algorithmes de traitement

Sommaire

1 Les mesures du SIRTA 46
1.1 Le site de mesures du SIRTA 46
1.2 Les mesures à long terme au SIRTA 48
1.3 La campagne de mesures intensive de l'hiver 2017-2018 55
1.4 Les autres mesures effectuées au SIRTA 72
2 Autres jeux de données que ceux acquis au SIRTA 73
2.1 Les stations Airparif 73
2.2 Le laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques . 74
2.3 Données météorologiques 76
3 La mesure par les petits capteurs 76
3.1 Les capteurs de particules 77
3.2 Les capteurs de gaz 77
3.3 Résumé des caractéristiques des trois capteurs utilisés 77
4 Algorithmes de traitement 78
4.1 Factorisation de matrices positives (PMF) 78
4.2 Algorithme *sensor evaluation toolbox* (SET) 82
4.3 Autres traitements sous R 84
5 Références bibliographiques du chapitre 85

Présentation du chapitre

Pour répondre aux objectifs scientifiques énoncés dans le précédent chapitre, une stratégie méthodologique a été développée. Elle est constituée à la fois de méthodes expérimentales et d'algorithmes de traitement. Ce chapitre présente l'ensemble des méthodes qui ont été utilisées pour produire la matière qui a nourri ce travail de thèse.

Les méthodes expérimentales recouvrent les mesures de polluants par divers instruments. Traditionnellement, des mesures statiques ont été utilisées pour quantifier les différents composés du mélange atmosphérique ; les instruments de mesures fixes qui ont été exploités durant la thèse sont décrits en détail ici. Ces mesures ont été effectuées au laboratoire des sciences du climat et de l'environnement (LSCE), mais aussi dans d'autres laboratoires (à Airparif et au laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques - LISA). Un autre paradigme de mesure des polluants émerge depuis quelques années, il est basé sur l'utilisation de petits capteurs potentiellement mobiles. Plusieurs modèles de ces matériels ont été utilisés ; leur principe de fonctionnement est présenté.

Le volume de données recueillies par tous ces instruments de mesures est conséquent. Des outils perfectionnés ont été nécessaires pour conduire le processus de traitement, des données brutes à l'interprétation et la valorisation des résultats. Différents algorithmes ont permis l'exploitation des mesures. L'évaluation des petits capteurs a été effectuée notamment par l'algorithme SET (pour *sensor evaluation toolkit*). La PMF (pour *positive matrix factorization*) est un traitement numérique auquel les données de polluants ont été soumises afin de quantifier les sources. Enfin, le langage de programmation R (et particulièrement les librairies Openair et Plotly) a servi à conduire toutes sortes d'investigations. Tous ces outils sont présentés en détail dans ce chapitre.

1 Les mesures du SIRTA

Le site instrumental de recherche par télédétection atmosphérique (SIRTA) [1] est un observatoire étudiant les nuages, les gaz et les particules. Des mesures sont réalisées dans le but d'obtenir un jeu de données de qualité à long terme, de plusieurs années voire plusieurs dizaines d'années. Cette thèse s'est appuyée sur les mesures à long terme du SIRTA (BC, NO_x, PM et ozone) auxquelles s'ajoute une campagne intensive de mesures de COV.

1.1 Le site de mesures du SIRTA

Le SIRTA est situé en Île-de-France, à 20 km au sud-ouest de Paris (cf. figure II.1). Cette station est considérée comme périurbaine (HAEFFELIN *et al.*, 2005), sa situation géographique particulière la place soit sous l'influence du panache parisien, soit dans des conditions de bruit de fond régional selon la direction du vent (AIT-HELAL *et al.*, 2014).

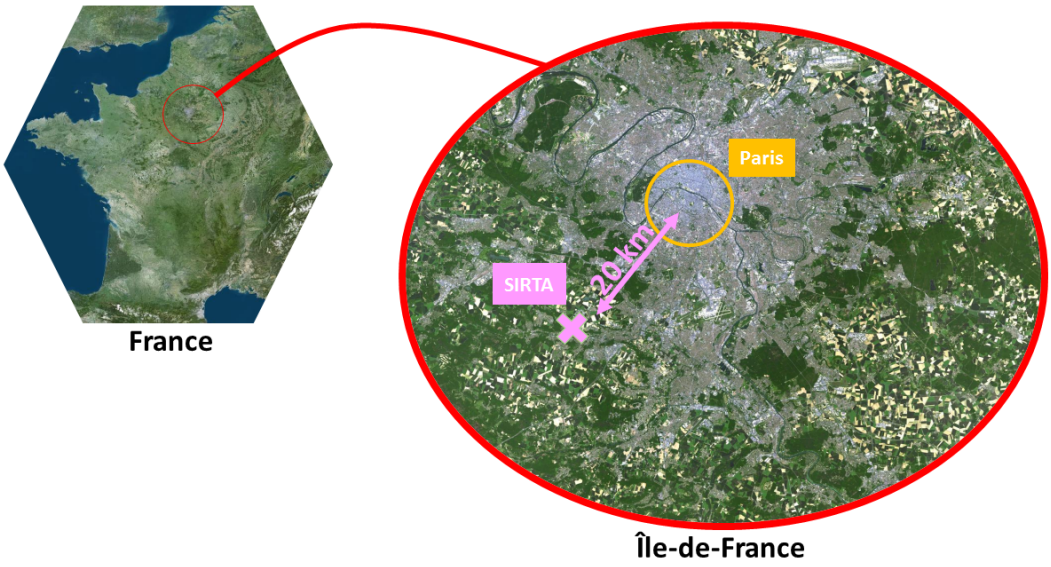


FIGURE II.1 – Le positionnement de la station du SIRTA en Île-de-France.

Le site principal du SIRTA est situé à l'École polytechnique (figure II.2a). Les mesures de gaz et de particules sont effectuées dans une autre station (la zone 5 du SIRTA) hébergée au LSCE (figure II.2b). Par abus de langage, et sauf désignation plus explicite, le terme SIRTA désignera la zone 5 du SIRTA dans la suite de ce mémoire.

Le SIRTA est impliqué dans différents réseaux de recherche nationaux et internationaux dont ACTRIS [2] (pour *aerosols, clouds, and trace gases research infrastructure network*). Il s'agit d'une infrastructure européenne sur les nuages, les aérosols et les

1. http://sirta.ipsl.fr/
2. http://www.actris.net

gaz. ACTRIS est constitué d'une trentaine de laboratoires partenaires conduisant des mesures à long terme. Des centres de calibrations composent également ce réseau, ils sont essentiels à la production de données respectant l'exigence de qualité imposée par ACTRIS, ce qui permet la comparaison des données entre tous ces laboratoires à travers l'Europe. Enfin, un centre de stockage et de traitement des données produites, situé à Oslo, en Norvège, assure la gestion de la base de données.

(a) Vue aérienne du SIRTA (b) La station SIRTA-LSCE

FIGURE II.2 – La station du SIRTA.

Les mesures à long terme effectuées au SIRTA depuis 2012 se composent de différentes mesures de gaz réactifs et de particules. Parmi les multiples jeux de données disponibles et répertoriés dans le tableau II.1, ceux qui ont été exploités dans ce travail de thèse sont identifiés en noir (les autres sont grisés). Les données issues d'une campagne ponctuelle, également conduite au SIRTA, sont présentées dans le tableau II.2.

	Mesure	Appareil, constructeur	Fréquence
Gaz	NO_2	T200UP, Teledyne	1 min
	NO	T200UP, Teledyne	1 min
	O_3	T400, Teledyne	1 min
Particules	BC	AE33, Magee Scientific	1 min
	$PM_{1,2.5,10}$	TEOM-FDMS, Thermo Scientific	15 min
	$PM_{1,2.5,4,10}$	Fidas, Palas	1 min
	EC, OC	Partisol, Thermo Scientific	24 h
	$PM_{0.01\text{-}1}$	SMPS, Grimm	5 min
	Orga., NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, CL^-	ACSM, Aerodyne	30 min
	Diffusion	Néphélomètre, Ecotech	5 min

TABLEAU II.1 – Données à long terme acquises au SIRTA. Les données non-exploitées dans ce travail de thèse sont grisées. « EC » et « OC » renvoient respectivement au carbone élémentaire et au carbone organique et « Orga. » à la matière organique.

	Mesure	Appareil	Fréquence
Gaz	COV	PTR-MS	15 min
Particules	Lévoglucosan	Chromatographe	24 h

TABLEAU II.2 – Données issues d'une campagne ponctuelle, acquises au SIRTA, exploitées dans le travail de thèse.

C'est au SIRTA qu'ont été acquises les données qui forment le cœur de ce travail, les parties suivantes détaillent les processus d'obtention de celles qui ont été utilisées, premièrement les mesures à long terme, puis les mesures mises en place pour la campagne intensive de l'hiver 2017-2018.

1.2 Les mesures à long terme au SIRTA

Parmi l'ensemble des mesures à long terme conduites au SIRTA, les mesures de BC, de NO_x, d'ozone et de PM sont décrites ici. Les principes de mesure sont détaillés ainsi que certaines opérations (étalonnages, blancs, etc.) et traitements de données.

1.2.1 Mesures de carbone suie au SIRTA

Après la présentation du principe de mesure du BC, les calculs aboutissant à la discrimination des deux sources principales de BC sont détaillés.

1.2.1.a Principe de mesure

Le carbone suie (BC) est mesuré en continu au SIRTA par un aethalomètre AE33 (Magee Scientific), la fréquence d'acquisition est d'une minute.

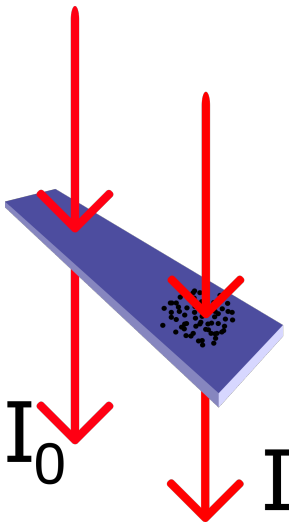


FIGURE II.3 – Principe de mesure du BC par l'AE33.

Cet instrument est basé sur une mesure optique à sept longueurs d'onde. L'atténuation de la lumière causée par le dépôt de particules sur le filtre est quantifiée de la manière illustrée sur la figure II.3 et selon la formule suivante :

$$\mathrm{ATN} = 100 \times ln(\frac{\mathrm{I}}{\mathrm{I_0}}) \tag{II.1}$$

Avec I_0 l'intensité du faisceau ayant traversé le filtre vierge, et I l'intensité du faisceau ayant traversé le filtre sur lequel les aérosols sont collectés.

1.2.1.b Compensation

Jusqu'à récemment, les mesures par aethalomètre nécessitaient une correction de l'effet de charge (*loading effect*) ; celle-ci était effectuée par l'algorithme proposé par WEINGARTNER *et al.* (2003). L'appareil utilisé ici, un AE33, est basé sur une double mesure à deux débits de prélèvement différents. Cela présente l'avantage d'obtenir une compensation en temps réel du *loading effect* comme décrit par DRINOVEC *et al.* (2015).

Comme détaillé par ZHANG (2019), le coefficient d'atténuation b_{atn} est obtenu en corrigeant l'atténuation ATN par la surface du filtre collectant les particules et la perte de débit de prélèvement entre l'amont et l'aval du filtre. Ensuite, le coefficient d'absorption est déduit du coefficient d'atténuation selon la formule suivante :

$$b_{abs} = \frac{b_{\mathrm{ATN}}}{\mathrm{C}} \tag{II.2}$$

Avec C le paramètre de correction de l'effet de diffusion multiple (*multiple scattering effect*).

La valeur de la concentration en carbone suie est obtenue comme suit :

$$\mathrm{BC} = \frac{b_{abs}}{\sigma} \tag{II.3}$$

Avec BC la concentration en carbone suie en ng.m^{-3} et σ ou MAC (pour *mass absorption cross section*) la section d'absorption massique en m^2.g^{-1}. Pour l'aethalomètre utilisé, les valeurs de σ sont consignées dans le tableau II.3.

Longueur d'onde (nm)	370	470	520	590	660	880	950
σ = MAC (m^2.g^{-1})	18,47	14,54	13,14	11,58	9,89	7,77	7,19

TABLEAU II.3 – Valeurs des sections d'absorption massique (ou MAC) pour chaque longueur d'onde de l'aethalomètre AE33.

1.2.1.c Validation des données

Un processus de validation a été mis au point par le laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air (LCSQA) et utilisé par PETIT *et al.* (2017). Nous avons appliqué la même procédure de validation au présent jeu de données.

Premièrement, les valeurs négatives sont invalidées. Ensuite, la dépendance spectrale entre ln(b_{abs}) et les 7 longueurs d'onde est vérifiée. Les mesures sont validées si la pente (l'exposant d'Angström , $-\alpha$) est comprise entre - 0,75 et - 3 ; et le coefficient de détermination supérieur ou égal à 0,9.

Ce processus a abouti à un taux de validation de 88 % au pas de temps une minute.

1.2.1.d Discrimination des portions trafic et feu de bois

Deux sources de BC peuvent être discriminées : les combustions fossiles et celles de biomasse.

KIRCHSTETTER *et al.* (2004) ont montré que la dépendance spectrale est plus faible pour les particules émises par les combustions fossiles que par la combustion de bois. En d'autres termes, les particules émises par le chauffage au bois sont caractérisées par une absorption dans l'UV supérieure aux particules produites par des combustions fossiles. Cela est dû à la nature chimique des aérosols émis par ces deux sources. La combustion de bois s'effectue à une température relativement faible et est incomplète, ce qui aboutit à une forte production de carbone organique. Au contraire, les combustions fossiles s'opèrent à des températures plus élevées, elles sont plus complètes et comportent une fraction plus faible de carbone organique.

La mesure de carbone suie s'effectue selon 7 longueurs d'onde, ce qui permet de quantifier la dépendance spectrale associée et finalement de discriminer la part imputée aux combustions fossiles et la part due à la combustion de biomasse. Deux sources principales sont associées à ces deux types de combustion : le trafic routier et le chauffage au bois. Par commodité et afin de respecter une cohérence avec l'article constituant le chapitre V, les portions du carbone suie imputées au feu de bois et au trafic sont nommées respectivement BC_{wb} (pour *wood burning*) et $BC_{traffic}$ (pour *road traffic*).

Le modèle permettant de séparer ces deux influences a été mis au point par SANDRADEWI *et al.* (2008) et a été par la suite utilisé dans de nombreuses études (ex. KALOGRIDIS *et al.*, 2018; BRIGGS et LONG, 2016; PETIT *et al.*, 2015, 2014; HERICH *et al.*, 2011; SCIARE *et al.*, 2011; FAVEZ *et al.*, 2009).

Le modèle proposé par SANDRADEWI *et al.* (2008) permet de séparer la part due au feu de bois de celle imputée au trafic en considérant deux longueurs d'onde parmi les sept : une longueur d'onde de l'ultraviolet (notée λ_{UV}) et l'autre dans l'infrarouge (notée λ_{IR}). Cette différenciation est basée sur les trois équations suivantes :

$$b_{abs}(\lambda) = b_{abs,traffic}(\lambda) + b_{abs,wb}(\lambda) \tag{II.4}$$

$$\frac{b_{abs,traffic}(\lambda_{UV})}{b_{abs,traffic}(\lambda_{IR})} = \left(\frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}\right)^{-\alpha_{traffic}} \tag{II.5}$$

$$\frac{b_{abs,wb}(\lambda_{UV})}{b_{abs,wb}(\lambda_{IR})} = \left(\frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}\right)^{-\alpha_{wb}} \tag{II.6}$$

Avec λ_{UV} et λ_{IR} les longueurs d'onde de l'ultraviolet et de l'infrarouge (respectivement à 470 et 950 nm), λ une longueur d'onde quelconque, $\alpha_{traffic}$ et α_{wb} les exposants d'Angström pour le trafic et pour le feu de bois, $b_{abs,traffic}$ et $b_{abs,wb}$ les coefficients d'absorption pour le trafic et le feu de bois, b_{abs} le coefficient d'absorption total.

La formule suivante est déduite de II.4 :

$$b_{abs,wb}(\lambda_{UV}) = b_{abs}(\lambda_{UV}) - b_{abs,traffic}(\lambda_{UV}) \tag{II.7}$$

En divisant par $b_{abs,traffic}(\lambda_{IR})$, qui vaut $b_{abs}(\lambda_{IR}) - b_{abs,wb}(\lambda_{IR})$ la formule suivante est obtenue :

$$\frac{b_{abs,wb}(\lambda_{UV})}{b_{abs}(\lambda_{IR}) - b_{abs,wb}(\lambda_{IR})} = \frac{b_{abs}(\lambda_{UV})}{b_{abs}(\lambda_{IR}) - b_{abs,wb}(\lambda_{IR})} - \frac{b_{abs,traffic}(\lambda_{UV})}{b_{abs,traffic}(\lambda_{IR})} \tag{II.8}$$

D'où :

$$b_{abs,wb}(\lambda_{UV}) = \left(b_{abs}(\lambda_{IR}) - b_{abs,wb}(\lambda_{IR})\right)\left(\frac{b_{abs}(\lambda_{UV})}{b_{abs}(\lambda_{IR}) - b_{abs,wb}(\lambda_{IR})} - \frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}^{-\alpha_{traffic}}\right) \tag{II.9}$$

$$\iff b_{abs,wb}(\lambda_{UV}) = b_{abs}(\lambda_{UV}) - \left(b_{abs}(\lambda_{IR}) - b_{abs,wb}(\lambda_{IR})\right)\frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}^{-\alpha_{traffic}} \tag{II.10}$$

$$\iff b_{abs,wb}(\lambda_{IR}) = b_{abs}(\lambda_{UV}) - b_{abs}(\lambda_{IR})\frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}^{-\alpha_{traffic}} + b_{abs,wb}(\lambda_{IR})\frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}^{-\alpha_{traffic}} \tag{II.11}$$

Et sachant que $b_{abs,wb}(\lambda_{IR}) = b_{abs,wb}(\lambda_{UV}) \times \frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}^{\alpha_{wb}}$:

$$b_{abs,wb}(\lambda_{UV}) = b_{abs}(\lambda_{UV}) - b_{abs}(\lambda_{IR})\frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}^{-\alpha_{traffic}} + b_{abs,wb}(\lambda_{UV})\frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}^{\alpha_{wb}}\frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}^{-\alpha_{traffic}} \tag{II.12}$$

$$\iff b_{abs,wb}(\lambda_{UV}) = b_{abs}(\lambda_{UV}) - b_{abs}(\lambda_{IR})\frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}^{-\alpha_{traffic}} + b_{abs,wb}(\lambda_{UV})\frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}^{\alpha_{wb}}\frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}^{-\alpha_{traffic}} \tag{II.13}$$

$$\iff b_{abs,wb}(\lambda_{UV})\left(1 - \frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}^{\alpha_{wb}}\frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}^{-\alpha_{traffic}}\right) = b_{abs}(\lambda_{UV}) - b_{abs}(\lambda_{IR})\frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}^{-\alpha_{traffic}} \tag{II.14}$$

$$\iff b_{abs,wb}(\lambda_{UV}) = \frac{b_{abs}(\lambda_{UV}) - b_{abs}(\lambda_{IR})\frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}^{-\alpha_{traffic}}}{1 - \frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}^{\alpha_{wb}}\frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}^{-\alpha_{traffic}}} \tag{II.15}$$

L'équation II.15 permet d'obtenir $b_{abs,wb}(\lambda_{UV})$; il est alors possible d'en déduire $b_{abs,wb}(\lambda_{IR})$ selon l'équation suivante :

$$b_{abs,wb}(\lambda_{\mathrm{IR}}) = \frac{b_{abs,wb}(\lambda_{\mathrm{UV}})}{\frac{\lambda_{\mathrm{UV}}}{\lambda_{\mathrm{IR}}}^{-\alpha_{wb}}} \tag{II.16}$$

Le pourcentage de carbone suie imputé au feu de bois vaut :

$$\%_{wb} = \frac{b_{abs,wb}(\lambda_{\mathrm{IR}})}{b_{abs}(\lambda_{\mathrm{IR}})} \tag{II.17}$$

Enfin, la portion de carbone suie associée au feu de bois est obtenue en appliquant ce pourcentage à la concentration totale de carbone suie (mesurée à la longueur d'onde 880 nm).

$$\mathrm{BC}_{wb} = \%_{wb} \times \mathrm{BC}_{\lambda=880\ nm} \tag{II.18}$$

La portion imputée au trafic est obtenue par la soustraction suivante :

$$\mathrm{BC}_{traffic} = \mathrm{BC}_{\lambda=880\ nm} - \mathrm{BC}_{wb} \tag{II.19}$$

Les incertitudes sur les valeurs finales ($\mathrm{BC}_{\mathrm{traffic}}$ et $\mathrm{BC}_{\mathrm{wb}}$) obtenues selon la méthode décrite ci-avant sont de l'ordre de 20 % (FAVEZ *et al.*, 2009).

Une source d'incertitude vient du choix des exposants d'Angström ($\alpha_{traffic}$ et α_{wb}), initialement fixés à 1 et 2 dans le logiciel de l'AE33. Pour déterminer leur valeur dans le calcul, il convient d'observer leur répartition (présentée sur la figure II.4). Les 2$^{\mathrm{e}}$ et 98$^{\mathrm{e}}$ centiles valent respectivement 1,07 et 1,96. Ces valeurs ont été observées pour des configurations franchement influencées par le feu de bois et le trafic respectivement. Les exposants d'Angström retenus pour le calcul sont donc $\alpha_{wb} = 1,07$ et $\alpha_{traffic} = 1,96$.

Ces valeurs sont légèrement plus hautes que celles retenues dans les travaux de ZHANG *et al.* (2018). Cette différence peut être expliquée par le fait que le présent jeu de données est plus court (quelques mois contre plusieurs années pour l'étude de ZHANG *et al.* (2018)).

Le levoglucosan mesuré au SIRTA, connu pour être un traceur du feu de bois très spécifique, montre une forte corrélation avec le $\mathrm{BC}_{\mathrm{wb}}$ (r = 0,9). Le NO_2, un gaz principalement émis par le trafic routier présente une corrélation élevée avec le $\mathrm{BC}_{\mathrm{traffic}}$ (r = 0,85). Ces corrélations confortent les résultats du modèle de discrimination du BC en deux parts distinctes.

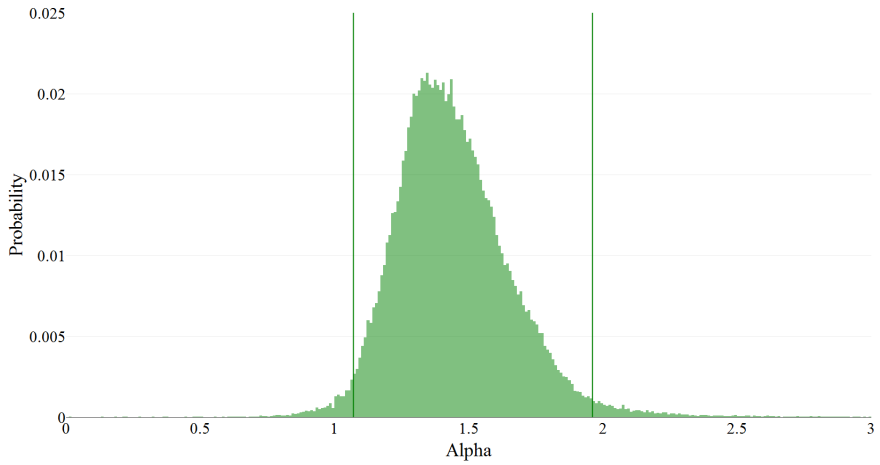


FIGURE II.4 – Distribution des exposants d'Angström et des 2^{e} et 98^{e} centiles.

1.2.2 Mesures d'oxydes d'azote et d'ozone au SIRTA

Les principes de mesures du NO, NO_2 et de l'ozone sont détaillés ainsi que les opérations d'étalonnage et de correction.

1.2.2.a Le principe de la mesure

À la station du SIRTA le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO_2) et l'ozone (O_3) sont mesurés au pas de temps d'une minute. Le cas échéant, une moyenne a été effectuée afin d'uniformiser les fréquences de mesures avec d'autres appareils.

L'ozone est mesuré par un T400 (Teledyne) dont le principe de mesure est basé sur l'absorption ultraviolette.

Le NO et le NO_2 sont mesurés par chimieluminescence par un T200UP (Teledyne). Le principe de mesure du NO consiste à l'oxyder avec de l'ozone produit en excès par un générateur. Cette réaction produit du NO_2 et du dioxygène selon la formule suivante.

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2^* + O_2 \tag{II.20}$$

Le NO_2 se trouve alors dans un état excité (noté par l'astérisque). Le retour à un état stable s'effectue par émission de photons (λ = 1200 nm) selon la réaction suivante :

$$NO_2^* \longrightarrow NO_2 + h\nu_{1200\ nm} \tag{II.21}$$

La mesure des radiations à la longueur d'onde 1200 nm permet donc la quantification du NO_2 produit par la réaction II.20 et ainsi de la concentration initiale en NO.

La mesure de NO_2 ambiant nécessite une étape préalable : sa réduction en NO.

Celle-ci est effectuée par irradiation ultraviolette par le convertisseur photolytique (*blue light converter*) qui agit spécifiquement sur le NO_2 selon la formule suivante :

$$2NO_2 + h\nu \longrightarrow 2NO + O_2 \tag{II.22}$$

Le NO est ensuite quantifié selon les formules II.20 et II.21. La concentration du NO_2 ambiant est déduite par soustraction de la mesure avec et sans le convertisseur photolytique.

1.2.2.b Corrections et étalonnages

Le rendement de conversion du convertisseur photolytique est régulièrement quantifié pour assurer la justesse de la mesure. Quant aux étalonnages de NO, trois ont été effectués durant la campagne intensive qui s'est déroulée de novembre 2017 à mars 2018, détaillée en partie 1.3 de ce chapitre. Ils reposent sur un point de mesure avec de l'air zéro et un autre point à 30 ppb de NO (obtenu par dilution du standard à 10 ppm).

Lors du temps de séjour de l'air dans la ligne de prélèvement, l'équilibre chimique est modifié, notamment à cause de la différence de luminosité avec l'extérieur. En effet, la photolyse du NO_2 est fortement ralentie alors que la réaction entre l'ozone et NO se poursuit. Cela conduit à une surestimation de NO_2 et à une sous-estimation de NO. L'infrastructure de recherche ACTRIS recommande donc d'apporter une correction en appliquant une formule prenant en compte la concentration ambiante en ozone et le temps de résidence dans la ligne de prélèvement. Malheureusement, les données traitées dans ce travail de thèse n'avaient pas encore été corrigées. Cependant, la ligne haut-débit assurant l'échantillonnage de l'air ambiant en une durée de l'ordre d'une seconde, le biais induit par la modification de l'équilibre chimique dans la ligne est peu important. Par exemple, pour l'année 2017, l'écart entre les valeurs corrigées et non corrigées est de 2 % pour le NO et inférieur à 1 % pour le NO_2.

Une autre correction recommandée par ACTRIS concerne les niveaux nocturnes de NO. En l'absence de lumière et pour des niveaux ambiants d'ozone suffisants (supérieurs à 25 ppb), les mesures de NO sont censées se répartir autour de zéro. La médiane des valeurs mesurées entre 20 h et 4 h doit donc être soustraite. Encore une fois, au moment où les données ont été traitées dans ce travail de thèse, cette correction n'avait pas encore été appliquée. Il peut en résulter une légère surestimation des valeurs de NO. Cependant, le SIRTA, en tant que site périurbain, est confronté à des valeurs très faibles en NO. Sur l'année 2017, la correction moyenne des niveaux nocturnes de NO est de - 0,018 ppb. De plus, une grande partie des traitements de données effectués ici sont basés sur la variabilité plutôt que sur les niveaux absolus, ce qui relativise la non prise en compte de ces corrections.

1.2.3 Mesures de particules ($PM_{1\text{-}2.5\text{-}10}$) au SIRTA

Pour ce travail de thèse, les données de particules exploitées ont été produites par deux instruments : le TEOM-FDMS et le Fidas.

1.2.3.a Mesures par le TEOM-FDMS

Au SIRTA, les particules de trois classes de taille (PM_1, $PM_{2.5}$ et PM_{10}) sont mesurées respectivement par trois TEOM-FDMS (pour *tapered element oscillating microbalance - filter dynamics measurement system*).

La mesure est réalisée par une microbalance et est donc directement massique contrairement aux mesures optiques. L'air échantillonné est d'abord séché, puis la mesure s'effectue en deux étapes. Premièrement, l'air total échantillonné, porté à une température de 30 °C, est envoyé vers le filtre de collection. La fréquence d'oscillation de l'élément conique (*tempered element*) dépend de la masse : plus il y a de particules déposées sur le filtre, moins la fréquence d'oscillation est élevée. La première mesure est donc relative à la masse totale des poussières, c'est la mesure de base.

Ensuite, un échantillonnage parallèle est refroidi à 4 °C et filtré, de manière à piéger les poussières, notamment volatiles. Cet échantillon est de nouveau dirigé vers l'élément oscillant. L'instrument enregistre alors une perte en masse due à l'évaporation des poussières volatiles. Cette mesure de la perte en masse permet de corriger la mesure de base.

Ces données sont disponibles au pas de temps de 15 minutes. Davantage de détails sont présentés par GROVER *et al.* (2005).

1.2.3.b Mesures par le Fidas

La relativement faible résolution temporelle des mesures par TEOM-FDMS (15 minutes) motive, dans certains cas, l'utilisation du Fidas dont la résolution temporelle est d'une minute.

Le principe de mesure est la diffusion de la lumière par les particules considérées individuellement, ce qui permet de déterminer leur taille. Cet instrument utilise un rayonnement incident blanc très puissant. Les concentrations des PM_1, $PM_{2.5}$ et PM_{10} sont déduites des 64 canaux de mesures, allant de 0,18 à 18 µm. La gamme de mesure s'étend jusqu'à 20000 particules.cm^{-3} ou 10000 µg.m^{-3}.

1.3 La campagne de mesures intensive de l'hiver 2017-2018

En complément des mesures fixes existantes, une campagne intensive a été conduite durant l'hiver 2017-2018. Elle a consisté à déployer un instrument mesurant en continu les COV. Cet instrument, un PTR-MS (pour réaction par transfert de proton couplée à

un spectromètre de masse) a fonctionné au SIRTA du 30 novembre 2017 au 12 mars 2018.

1.3.1 Présentation générale du PTR-MS

Le développement de cette technologie s'est déroulé dans les années 1990 à l'université d'Innsbruck en Autriche (LINDINGER *et al.*, 1998). La figure II.5 présente le schéma du principe de fonctionnement de l'appareil, qui est basé sur une ionisation douce (c'est-à-dire avec une fragmentation très réduite) par des ions hydronium (H_3O^+), eux-même produits par l'ionisation de molécules d'eau.

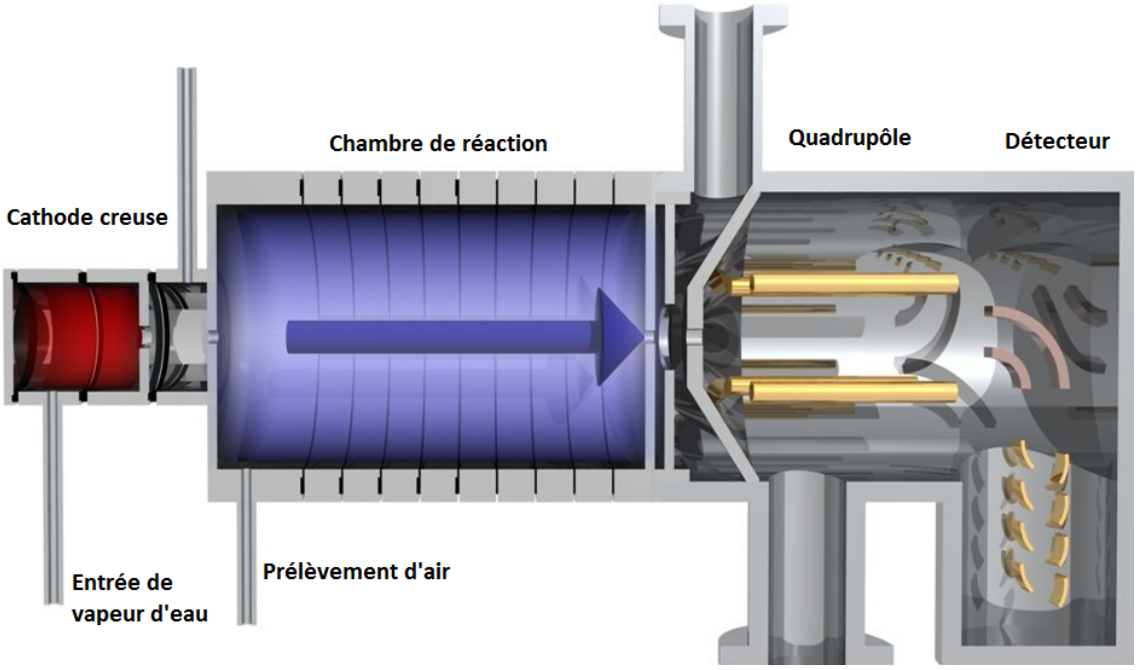


FIGURE II.5 – Schéma du principe de fonctionnement du PTR-MS. Source : Ionicon Analytik, modifié.

Quatre éléments principaux composent le PTR-MS :

1. La cathode creuse fragmente les molécules d'eau, ce qui va mener à la formation d'ions hydronium H_3O^+, ce sont les ions primaires. Il se forme également des amas d'ions (appelés *clusters* en anglais), du deuxième ordre $H_3O^+(H_2O)$, et du troisième ordre $H_3O^+(H_2O)_2$. La pureté des ions H_3O^+ est supérieure à 99,5 % (HANSEL *et al.*, 1995), des impuretés (comme les ions $O_2{}^+$ et NO^+) peuvent tout de même se former si de l'air parvient à remonter de la chambre de réaction à la cathode creuse.
2. La chambre de réaction est le lieu où se produit la réaction de protonation suivante pour les COV dont l'affinité protonique est supérieure à celle de l'eau :

$$H_3O^+ + R \longrightarrow RH^+ + H_2O \tag{II.23}$$

Avec R, le COV mesuré et RH^+, ce même COV protoné.

La concentration en molécules protonées répond donc à la formule suivante :

$$[RH^+] = [H_3O^+]_0 \times (1 - e^{-k[R]t}) \approx [H_3O^+]_0[R]kt \quad \text{(II.24)}$$

Avec $[H_3O^+]_0$ la concentration initiale en ions primaires, [R] la concentration du COV mesuré dans l'air ambiant, k la constante de réaction de la réaction de protonation de ce COV et t le temps de réaction, c'est-à-dire la durée passée par les ions primaires dans la chambre de réaction. Cette durée dépend de la mobilité des ions primaires μ, du champ électrique imposé à la chambre de réaction E, et de la longueur de cette chambre.

L'abondance des ions primaires et sa mesure par le détecteur sont sujettes à des fluctuations au cours du temps, c'est pourquoi le signal brut doit être normalisé par le signal mesuré des ions primaires.

3. Le quadrupôle filtre les COV en fonction du rapport masse sur charge m/z. Ainsi, une mesure peut être effectuée pour chaque valeur unitaire du rapport m/z. L'appareil peut alors quantifier un grand nombre de COV dont la masse est comprise entre 21 (l'ion primaire) et environ 150 pour le PTR-MS utilisé dans le cadre de cette thèse. En revanche, le quadrupôle ne permet de distinguer ni des isomères, ni deux composés différents ayant la même masse moléculaire (l'éthylbenzène et les xylènes par exemple).

4. Enfin, le détecteur est ici un SEM (pour *secondary electron multiplier*), il convertit un nombre d'ions en un signal électrique interprétable.

Depuis sa mise au point, le PTR-MS présente l'avantage d'assurer la mesure en continu de l'air ambiant sans pré-concentration ou autre traitement nécessaire, à une résolution temporelle relativement fine.

Dans les premières années d'utilisation de cette technique, les mesures étaient possibles jusqu'au niveau du ppb (HANSEL *et al.*, 1995) pour les principaux COV atmosphériques, la limite de détection se rapproche aujourd'hui du ppt.

La fine résolution temporelle, la relative simplicité de déploiement pour une campagne ponctuelle autant que pour un suivi à long terme, ainsi que la bonne précision de la mesure font du PTR-MS un outil adapté à des applications très diverses. ELLIS et MAYHEW (2013), BLAKE *et al.* (2009) et DE GOUW et WARNEKE (2007) dressent des revues de cette technologie et des domaines dans lesquels le PTR-MS a été utilisé, comme par exemple la biologie des plantes, les émissions du sol, des études sur les aliments, en médecine, et bien sûr des mesures atmosphériques de toutes sortes (COV naturels, anthropiques, issus de combustions, etc.)

1.3.2 Campagne de comparaison de PTR-MS

Le PTR-MS utilisé dans le cadre de ce travail de thèse est équipé d'un quadrupôle, il a été conçu par Ionicon Analytik (Innsbruck, Autriche) et date de 2010. Cet instrument a été soumis à une campagne de comparaison effectuée dans le cadre d'ACTRIS incluant onze PTR-MS de neuf laboratoires différents qui s'est déroulée à Cabauw aux Pays-Bas et a duré deux semaines en septembre 2017; elle s'intitule la PICAB (pour *PTR-MS intercomparison campaign at Cabauw*).

Les résultats de cette campagne étant présentés en détails par HOLZINGER *et al.* (2019), seules les conclusions les plus importantes pour notre étude sont données ici. Cet article s'attache à montrer la capacité (et les limites associées) d'une nouvelle méthode d'étalonnage. Celle-ci consiste à injecter cinq salves de dix injections d'un mélange de gaz standard avec différents gaz vecteurs (N_2 sec, air sec, air humide, N_2 humide et N_2 sec). La force de cette nouvelle méthode est sa rapidité d'exécution (une injection dure environ une seconde) ainsi que sa capacité à déduire la sensibilité et la transmission de chaque composé par un traitement automatisé en quelques minutes.

Premièrement, cette campagne de mesures a montré que notre instrument présente des sensibilités dans la moyenne, voire parmi les meilleures, alors que neuf des autres instruments étaient des PTR-ToF-MS, *a priori* plus sensibles. La figure II.6 montre que jusqu'à la masse 150, les sensibilités de notre instrument (noté QMS LSCE) sont dans la moyenne des dix instruments comparés. Pour le méthanol, notre instrument présente même la sensibilité la plus élevée.

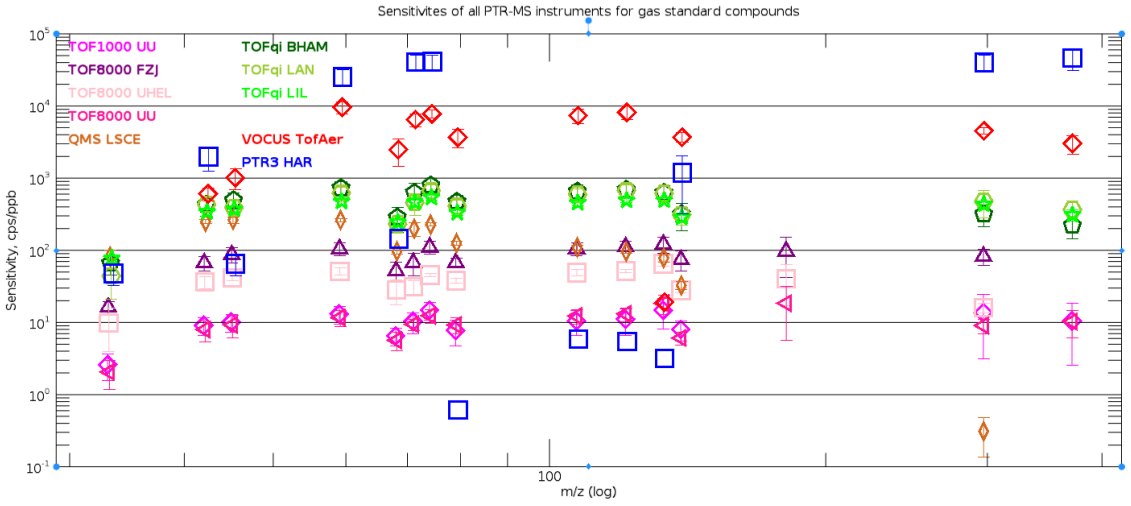


FIGURE II.6 – Sensibilités mesurées des PTR-MS ayant participé à la PICAB. Crédits : HOLZINGER *et al.* (2018).

En ce qui concerne l'évolution dans le temps de la transmission, la figure II.7 présentant les résultats de neuf instruments pour la masse 59 (acétone), montre l'excellente répétabilité de notre PTR-MS, ce qui n'est pas le cas de tous les instruments; le TOF 1000 UU (en haut à gauche) ou le TOFqi CEH (en bas à gauche) présentent des

fluctuations importantes.

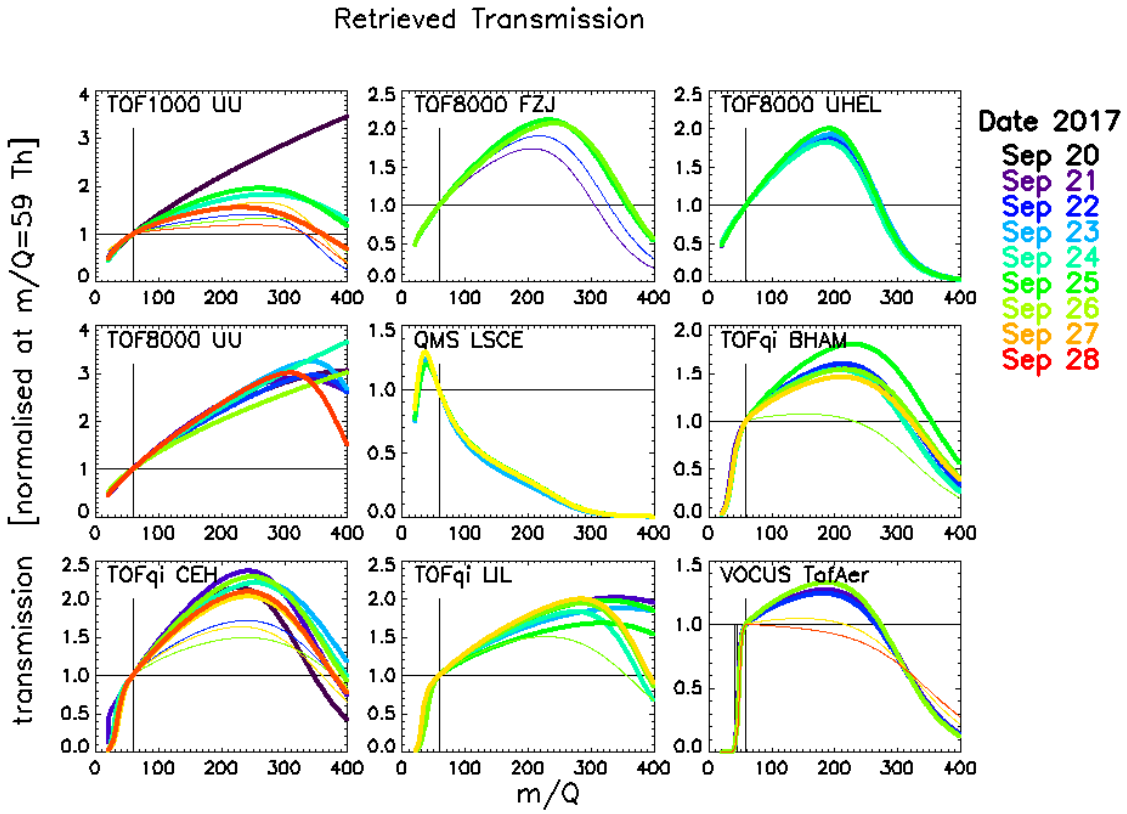


FIGURE II.7 – Transmissions des PTR-MS ayant participé à la PICAB pour l'acétone (m/z 59) (21, 22, 23, 25 et 26 septembre pour l'instrument « QMS LSCE »). Crédits : HOLZINGER *et al.* (2019).

En conclusion, notre instrument, bien que relativement âgé et équipé d'un quadrupôle, a donné de bons résultats. La sensibilité mesurée se situe dans la moyenne des autres appareils (pour des masses inférieures à 150), la transmission montre une grande stabilité dans le temps et l'artefact dû à l'humidité est faible et constant sur la durée de la campagne (données présentées en figure 8 de HOLZINGER *et al.* (2019)).

Comme cette campagne de comparaison a eu lieu quelques semaines avant le début de la campagne intensive au SIRTA, cela renforce la confiance dans les résultats de notre appareil.

1.3.3 Traitement des données et opérations lors de la campagne de mesures

Le principal jeu de données exploité dans le cadre de cette thèse a été acquis par le PTR-MS (visible sur la figure II.8) qui a été déployé au SIRTA durant l'hiver 2017 - 2018. Un balayage des masses (m/z 21 à 151) a été opéré du 30 novembre 2017 au 12 mars 2018. Cette partie présente les COV mesurés lors de la campagne, les différentes opérations (étalonnages, blancs, etc.) conduites sur l'appareil et les traitements des données (normalisation, calcul de la transmission, des limites de détection et des incertitudes).

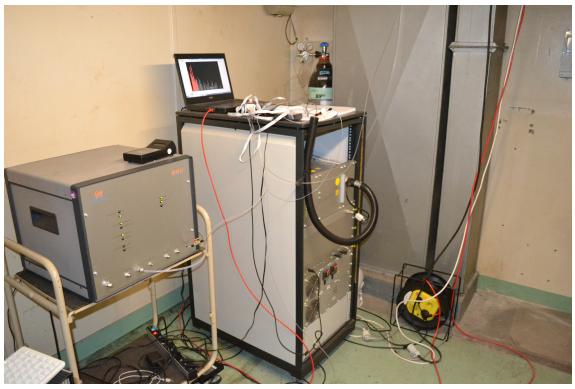


FIGURE II.8 – PTR-MS et GCU utilisés durant la campagne de l'hiver 2017 - 2018.

1.3.3.a Composés organiques volatils identifiés

Parmi la centaine de masses mesurées, toutes n'ont pas donné des résultats exploitables, seules 25 masses ont été identifiées et exploitées. Comme l'instrument utilisé était équipé d'un quadrupôle, la résolution en masse était l'unité. Plusieurs composés ayant la même masse ne pouvaient donc pas être distingués. Le nom associé à chaque masse a été choisi comme le composé le plus abondant dans certaines études précédentes. Mais il ne peut pas être exclu qu'un composé effectivement mesuré n'ait pas été pris en compte ici. Ainsi, le nom utilisé pour chaque masse doit être considéré comme le composé le plus probable ou le plus représentatif mais pas comme une identification absolument certaine. Cependant, la plupart des composés sont connus comme étant prépondérants pour une masse donnée (ex. méthanol, acétonitrile, benzène, toluène, etc.) La masse 43 a été identifiée comme le propène mais d'autres fragments sont présents à cette même masse, le nom « propene+ » a donc été utilisé. La masse 69 est couramment associée à l'isoprène (BAUDIC *et al.*, 2016), mais comme ce composé est majoritairement émis par des sources naturelles et que peu de COV naturels ont été vraisemblablement mesurés durant la campagne hivernale de la présente étude, la masse 69 a été associée principalement au furane. Le cycle diurne de ce composé (présenté dans la suite de ce mémoire) confirme la dominance de l'influence anthropique et donc l'association au furane plutôt qu'à l'isoprène. Pour les masses pour lesquelles il était difficile d'identifier un composé plutôt qu'un autre, le choix du nom utilisé s'est porté sur le composé le plus abondamment émis selon l'étude de BRUNS *et al.* (2017) (ex. furfural plutôt que dimethylfuran pour la masse 97). Les 25 masses exploitées sont présentées dans le tableau II.4.

1.3.3.b Conditions d'opération

Les mesures ont été effectuées dans des conditions d'opération du PTR-MS qui nécessitent d'être détaillées. La ligne de prélèvement, de diamètre $1/8^{e}$ de pouce et d'environ 8 mètres de longueur en polytétrafluoroéthylène (PTFE), prélevait de l'air sur le toit du bâtiment du SIRTA à un débit de 80 $mL.min^{-1}$. La ligne de prélèvement était à

Nom	m/z	Composés correspondants
Formaldéhyde	31	Formaldéhyde (estimation)
Méthanol	33	Méthanol
Acétonitrile	42	Acétonitrile
Propène+	43	Propène (= propylène), autres fragments
Acétaldéhyde	45	Acétaldéhyde
Propènal	57	Propènal (= acroléine), butanol
Acétone	59	Acétone, propanal
Acide acétique	61	Acide acétique, propanol, glycolaldéhyde
Furane	69	Furane, isoprène, cyclopentène
Butènal	71	Crotonaldéhyde (= butènal), méthyl vinyl cétone, methacroléine, pentène, méthylbutène
MEK	73	Butanone (= méthyl éthyl cétone), butanal, méthylpropanal, méthylglyoxal
Méthylacétate	75	Méthylacétate, hydroxyacétone
Benzène	79	Benzène
Hexènal + monoterp.	81	Hexènal, monoterpènes
Méthylfurane	83	Méthylfurane, hexènol, hexanal
Méthylbutènone	85	Éthyl vinyl cétone, méthylbutènone
Butandione	87	Butandione
Toluène	93	Toluène
Phénol	95	Phénol, Vinylfurane
Furfural	97	Furfural = furfuraldéhyde, diméthylfurane
Furandione	99	Furandione, hexanal
C8-arom.	107	Xylènes, éthylbenzène, benzaldéhyde
Benzènediol	111	Benzènediol, méthylfuraldéhyde
Chlorobenzène	113	Chlorobenzène
C9-arom.	121	Triméthylbenzène, éthylméthylbenzène, propylbenzène, méthylbenzaldéhyde, phényléthanone

TABLEAU II.4 – 25 COV considérés durant la campagne de mesures de l'hiver 2017 - 2018. L'identification des COV a été effectuée en regard des travaux de BLAKE *et al.* (2009) et de DE GOUW et WARNEKE (2007) pour les composés les plus communs ; d'autres études ont été utilisées pour certains composés plus spécifiques (BRUNS *et al.*, 2017; BAASANDORJ *et al.*, 2015; KIM *et al.*, 2009).

l'intérieur du bâtiment, qui était lui-même chauffé.

La mesure balayait toutes les masses de la 21 à la 151 avec un pas de temps de cinq secondes par masse. Le choix du balayage plutôt que d'une sélection de masses a été arrêté afin de suivre toutes les masses possibles potentiellement intéressantes pour l'étude. Le pas de temps de cinq secondes était un bon compromis entre résolution temporelle et bruit du signal. Un cycle complet de mesures de toutes les masses durait donc environ 11 minutes. Une moyenne à 15 minutes a été effectuée pour des raisons de simplification de traitement et d'uniformisation avec les autres appareils.

Les conditions d'opération appliquées à l'instrument sont synthétisées dans le tableau II.5.

L'énergie de collision résultante est calculée selon la formule II.25 :

Nom	Symbole (unité)	Valeur
Pression dans la chambre	P_{drift} (mbar)	2,2
Température dans la chambre	T_{drift} (°C)	60
Température du prélèvement	T_{inlet} (°C)	60
Tension dans la chambre	U_{drift} (V)	600
Débit	Flow Controller (mL/min)	6
Tension	U_{SO} (V)	80
Tension	U_S (V)	150
Tension	U_{QL} (V)	50
Tension	U_{NC} (V)	6
Intensité de la source	I_{source} (mA)	3
Longueur de la chambre	L (cm)	9,5

TABLEAU II.5 – Caractéristiques de mesures du PTR-MS.

$$\frac{E}{N} = \frac{\frac{U_{drift}}{L}}{\frac{N_A \times T_0 \times P_{drift}}{V_0 \times T_{drift} \times P_0}} \tag{II.25}$$

Avec $N_A = 6{,}02.10^{23}$ le nombre d'Avogadro, $V_0 = 22{,}4$ L le volume d'une mole de gaz à la température $T_0 = 273$ K et à la pression $P_0 = 1013$ mbar. Cette énergie de collision vaut E/N = 132 Td (1 Td = 10^{-17} $cm^2.V^{-1}$), ce qui est dans la gamme usuelle d'utilisation (entre 100 et 140 Td) et limite la fragmentation des molécules (BLAKE *et al.*, 2009).

1.3.3.c Normalisation du signal

Le signal brut obtenu (en CPS pour coups par seconde) dépend de l'abondance en ions primaires (comme le montre l'équation II.24). C'est pourquoi il faut normaliser le signal brut, ce qui est effectué avec la formule suivante :

$$NCPS_{COV} = 10^6 \times \frac{CPS_{COV}}{500 \times CPS_{m/z\ 21} + CPS_{m/z\ 37}} \tag{II.26}$$

Avec $NCPS_{COV}$ et CPS_{COV} les signaux respectivement normalisé et brut du COV mesuré, $CPS_{m/z\ 21}$ le signal brut de l'ion primaire pour l'atome d'oxygène ^{18}O et $CPS_{m/z\ 37}$ le signal brut de l'amas d'ions du deuxième ordre.

Le signal à la masse 21 ($H_3{}^{18}O^+$) est pris en compte à la place de la masse 19 ($H_3{}^{16}O^+$) afin que le détecteur ne soit pas soumis à un courant trop important. Pour compenser, un facteur de 500 correspondant au rapport isotopique $^{16}O/^{18}O$ est introduit.

Il est à noter que par convention, une facteur 10^6 est appliqué, ce qui permet de traiter des nombres d'ordre de grandeur raisonnable.

Dans la présente étude, les signaux des masses 21 et 37 ont été lissés avec les fonctions « filtfilt/butter » du paquet « signal » du langage de programmation R. Les paramètres utilisés étaient N = 2 et W = 0,05. Ce lissage a pour but de s'affranchir d'un bruit instrumental à fréquence élevée.

1.3.3.d Soustraction des blancs

Le blanc était réalisé par prélèvement d'une ligne en PTFE de diamètre 1/4 de pouce juxtaposée à la ligne de mesures. Le blanc était produit par le catalyseur de l'unité de calibration de gaz (GCU pour *gas calibration unit*) de Ionicon (visible sur la figure II.8).

Les blancs étaient programmés toutes les 13 heures pour une durée d'une heure, ainsi la période de mesures atmosphériques « perdue » se décalait chaque jour et il n'y avait pas de plage horaire systématiquement non mesurée.

La dernière mesure de l'heure de blanc a été retirée car systématiquement « polluée » (au moins partiellement) par la reprise de l'échantillonnage en mesures atmosphériques. Les premières minutes de blanc n'ont pas été retenues afin que les composés les plus « visqueux » soient totalement rincés ; seules les 35 dernières minutes de blanc ont été considérées, ce qui constitue deux ou trois points de blanc. Une interpolation est ensuite réalisée avec la fonction du langage R « smooth.spline » en utilisant un paramètre « spar » de 0,5.

La figure II.9 présente les points de blanc considérés pour une sélection de masse ainsi que l'interpolation correspondante. Dans l'ensemble, les valeurs de blanc varient peu au cours de la campagne. La moyenne des coefficients de variation des 25 COV est de 0,8 et seules 5 masses ont un écart-type supérieur à la moyenne (81, 79, 113, 83 et 95).

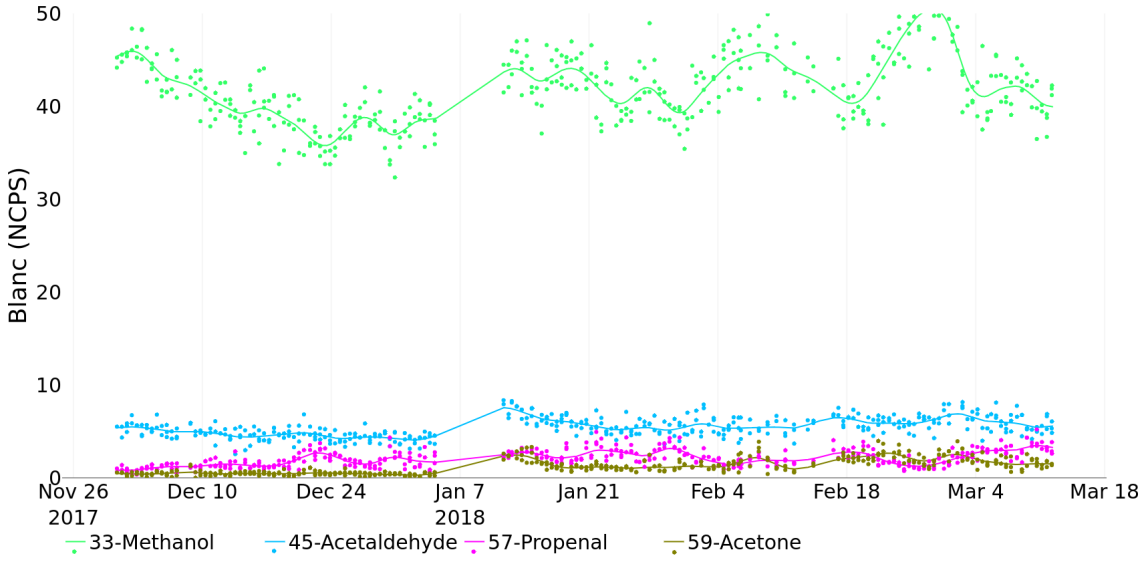


FIGURE II.9 – Points de blanc considérés et interpolation correspondante.

1.3.3.e Étalonnage

Un mélange de gaz standard de chez Ionicon a été utilisé pour étalonner 11 masses (voir le tableau II.6) du PTR-MS, les concentrations initiales sont d'environ 1 ppm.

m/z	COV	k (10^{-9}.cm^3.s^{-1})	Formule
33	Méthanol	2,33	CH_3OH
42	Acétonitrile	4,74	CH_3CN
45	Acétaldéhyde	3,36	CH_3COH
57	Propènal	3,35	CH_2CHCOH
59	Acétone	3	CH_3OCH_3
69	Isoprène	1,94	C_5H_8
71	Butènal	3,84	$CH_3CHCHCHO$
73	Butanone	3,48	$CH_3COCH_2CH_3$
79	Benzène	1,97	C_6H_6
93	Toluène	2,12	C_7H_8
107	Xylène	2,32	C_8H_{10}

TABLEAU II.6 – COV du mélange étalon. Les constantes de réaction k sont issues de ZHAO et ZHANG (2004).

Ce mélange étalon est dilué par la GCU (pour *gas calibration unit*) de chez Ionicon pour effectuer cinq paliers de concentrations à 1, 2, 4, 8 et 16 ppb durant chacun une heure. Un blanc d'une heure était réalisé afin de soustraire le bruit de fond instrumental. L'allure typique d'un étalonnage est présenté sur la figure II.10 où le méthanol, le benzène et le toluène sont tracés à titre d'exemple.

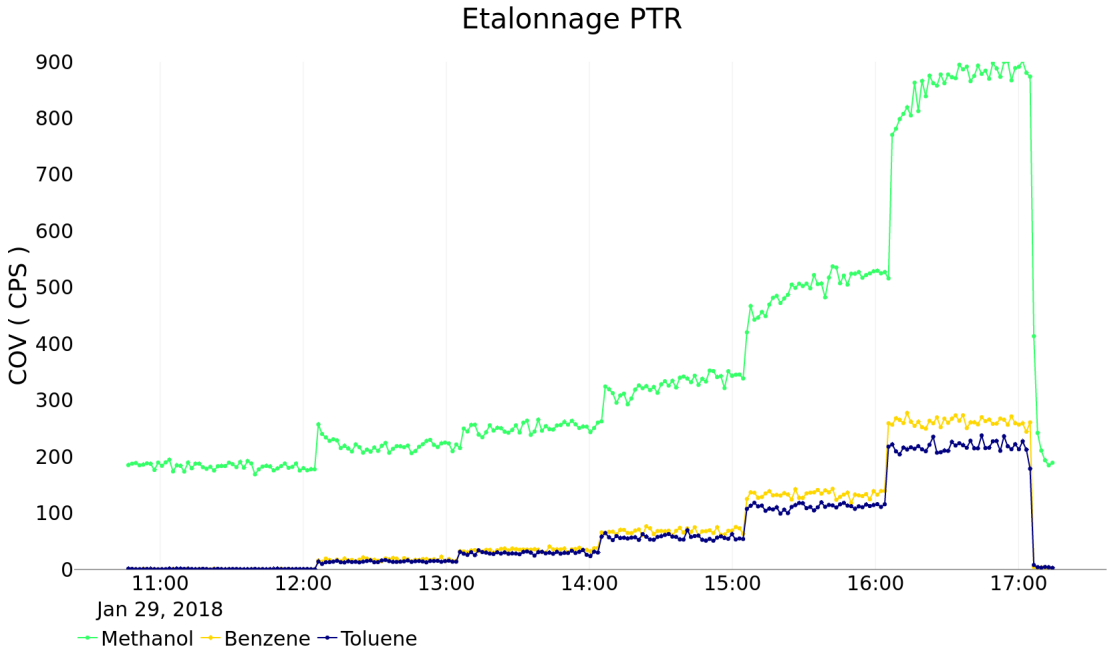


FIGURE II.10 – L'étalonnage en cinq paliers.

La moyenne de chaque palier permet de tracer la droite d'étalonnage (de type y = ax) pour chaque masse présente dans le mélange étalon. La figure II.11 présente les droites d'étalonnage pour le méthanol, le benzène et le toluène. La linéarité est très bonne avec des coefficients de régression supérieurs à 0,999. Le coefficient d'étalonnage $C_{étal}$ (le coefficient directeur de la droite d'étalonnage) permet de calculer les concentra-

tions en ppb à partir des données en NCPS (signal normalisé).

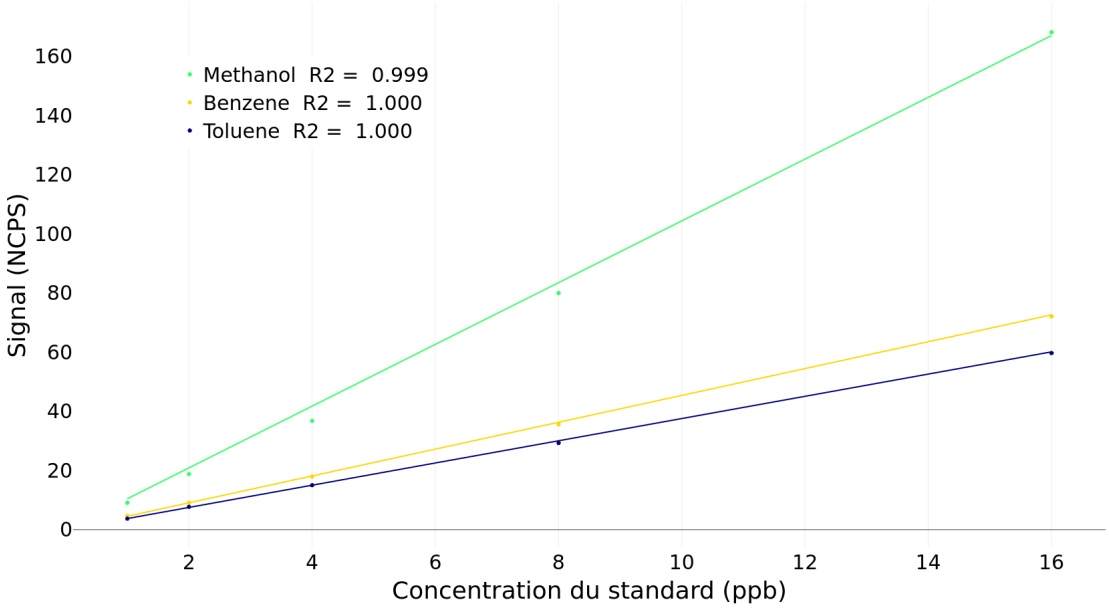


FIGURE II.11 – Droites d'étalonnage du PTR-MS (étalonnage du 13 février 2018).

Sept étalonnages ont été menés durant cette campagne, et au cours de ces trois mois et demi, la sensibilité de l'instrument a été amenée à varier. De plus, l'encrassement progressif de la source d'ions primaires a contraint à augmenter la tension aux bornes du détecteur (SEM) pour pallier la diminution de la sensibilité. Les coefficients d'étalonnage ont donc été interpolés par partie, de manière à ce que la tension du détecteur fût constante pour chaque partie, le résultat est visible sur la figure II.12. La tension aux bornes du détecteur a été augmentée à trois reprises ce qui explique les quatre parties. Les valeurs des coefficients d'étalonnage sont consignés dans le tableau II.7 pour les onze COV du mélange étalon.

Date	33	42	45	57	59	69	71	73	79	93	107
30/11/2017	9,76	13,26	11,99	9,48	11,03	3,67	9,70	8,43	4,01	3,42	2,86
08/12/2017	9,69	13,11	11,86	9,25	10,63	3,49	9,03	8,01	3,68	3,09	2,55
21/12/2017*	9,48	12,54	11,38	8,84	10,02	3,25	8,74	7,43	3,24	2,73	2,18
11/01/2018*	10,32	14,46	13,20	10,60	11,80	4,13	7,47	8,14	4,52	3,80	3,29
29/01/2018	9,89	13,43	12,17	9,56	9,99	3,60	6,56	7,45	3,74	3,16	2,58
13/02/2018*	10,44	14,37	13,12	10,35	11,45	4,07	6,34	8,44	4,54	3,76	3,21
05/03/2018	9,60	12,89	12,01	9,15	9,87	3,37	5,87	7,35	3,46	3,01	2,42

TABLEAU II.7 – Coefficients d'étalonnage pour les sept étalonnages conduits durant la campagne (les dates correspondant aux augmentations de la tension du détecteur sont marquées d'une étoile).

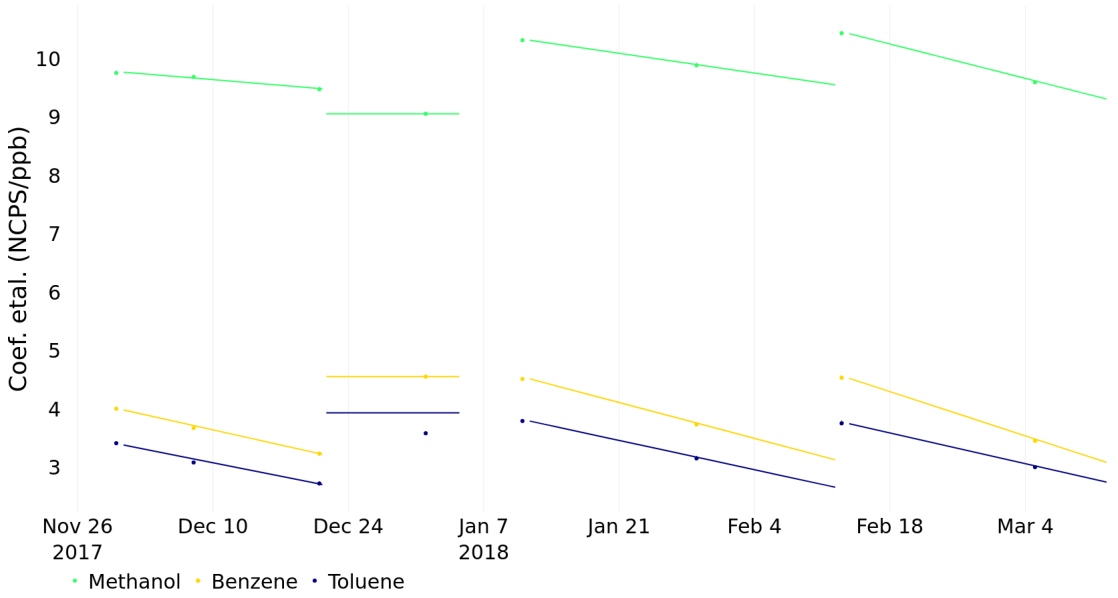


FIGURE II.12 – Interpolation des coefficients d'étalonnage au cours de la campagne.

1.3.3.f Courbe de transmission

La partie précédente décrit les calculs nécessaires à l'obtention des concentrations en ppb pour les onze masses étalonnées. Pour toutes les autres masses, une autre méthode permet d'obtenir les concentrations : l'utilisation de la courbe de transmission.

La transmission est la grandeur qui caractérise la capacité d'extraction d'un ion entre la chambre de réaction et le détecteur. La transmission dépend des paramètres du PTR-MS et de la masse de l'ion. TAIPALE *et al.* (2008) fournit la formule de la transmission suivante II.27 :

$$Tr(\mathrm{X}) = 10^9 \frac{\mathrm{P}_{drift}}{\mathrm{I}_{norm}\mathrm{P}_{norm}} \frac{\mathrm{N}_0}{k(\mathrm{X})\mathrm{L}} \frac{\mathrm{E}}{\mathrm{N}^2} \mathrm{S}_{norm}(\mathrm{X}) \tag{II.27}$$

Avec T(X) la transmission d'un composé X, P_{drift} la pression dans la chambre de réaction, I_{norm} l'intensité normalisée (10^6 CPS), P_{norm} la pression normalisée, N_0 la densité atmosphérique de molécules d'air ($2{,}69.10^{19}$ molécule.cm^{-3}), k(X) la constante de réaction de transfert protonique de l'ion X (voir le tableau II.6 avec les valeurs de ZHAO et ZHANG (2004)), L la longueur de la chambre de réaction, E le champ électrique dans la chambre, N la densité de molécules dans la chambre de réaction et S_{norm} la sensibilité normalisée soit le coefficient d'étalonnage du composé X.

Il ressort de cette formule que la transmission d'un composé dépend de trois groupes de paramètres :

— des paramètres du PTR-MS, qui sont fixés et ne sont pas modifiés durant toute la campagne,

— de la sensibilité du PTR-MS pour chaque composé, et

— de la constante de réaction de transfert protonique de l'ion X.

Pour les composés du mélange étalon (dont les constantes de réaction protonique sont renseignées par ZHAO et ZHANG (2004)), les coefficients d'étalonnage sont connus ; il est donc possible de calculer leur transmission. À partir de ces points une interpolation a été effectuée avec la fonction de R « smooth.spline » (sans paramétrisation). La masse 33 n'est pas prise en compte car sortant de la courbe d'interpolation et la transmission est fixée à 1 pour la masse 21, comme suggéré par TAIPALE *et al.* (2008). La courbe de transmission utilisée pour la campagne est présentée figure II.13.

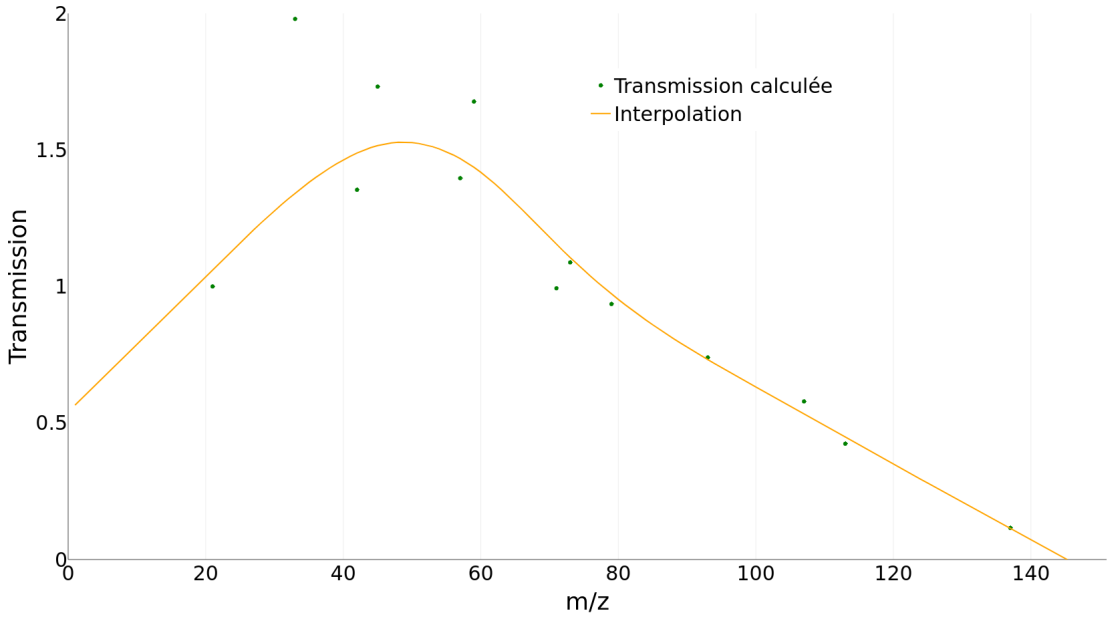


FIGURE II.13 – Courbe de transmission interpolée à partir des points calculés pour les COV du mélange étalon.

À partir des valeurs de la transmission, la concentration pour chaque masse peut être calculée en posant de manière arbitraire une constante de réaction protonique de 2.10^9 $cm^3.s^{-1}$, comme conseillé par la documentation de Ionicon.

A posteriori, il apparait qu'un ajustement des constantes de réaction pour les COV identifiés aurait été préférable à l'utilisation de la valeur par défaut (2.10^9 $cm^3.s^{-1}$). Cependant, dans notre étude, les masses mesurées avec le quadrupôle ne peuvent pas être liées de manière absolument certaine à un composé unique (cf. tableau II.4). Considérer la valeur recommandée par Ionicon présente alors l'avantage de faciliter la comparaison (pour des études ultérieures). D'autre part, la proportion de la concentration atmosphérique des COV étalonnés est majoritaire (comme détaillé dans le chapitre V). L'impact de l'utilisation de la valeur arbitraire pour les COV non étalonnés est donc moindre. De plus, les constantes de réaction pour les principaux COV non étalonnés sont relativement proches de la valeur arbitraire ($k_{\text{Acide acétique}} = 2{,}27$; $k_{\text{Butandione}} = 1{,}71$). Enfin, pour un même composé, des valeurs différentes existent dans la littérature, ce qui justifie la préconisation de la part d'Ionicon de considérer une valeur arbi-

traire dans un premier temps.

La figure II.14 présente les séries temporelles des concentrations de trois COV (méthanol, benzène et toluène) obtenues avec les deux méthodes (étalonnage et courbe de transmission). L'accord est bon entre les deux méthodes utilisées pour aboutir aux concentrations. L'écart quadratique moyen est inférieur à la moyenne de la concentration pour toutes les masses. Il va de 14 % pour le benzène à 91 % pour l'acétonitrile qui est significativement bruité.

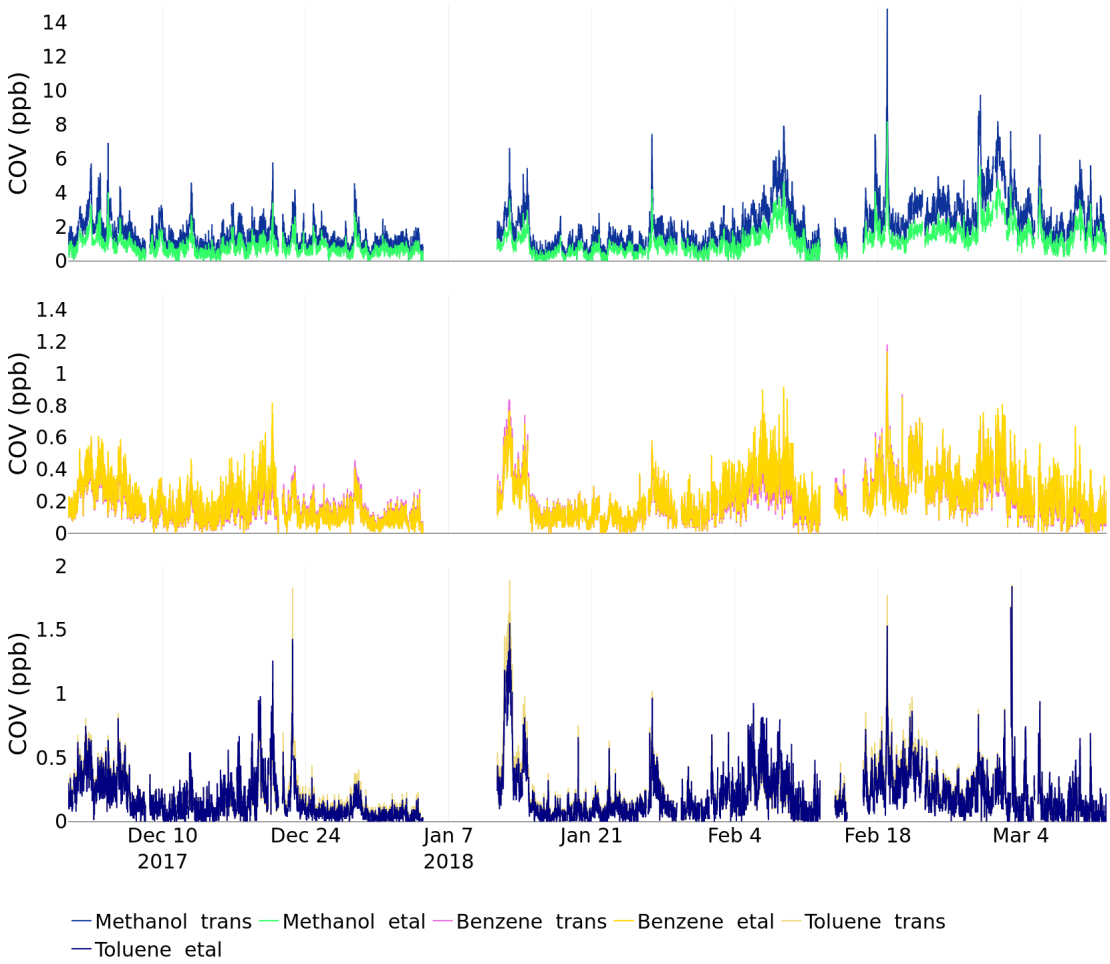


FIGURE II.14 – Comparaison entre les concentrations obtenues avec l'étalonnage et avec la courbe de transmission.

1.3.3.g Calcul des limites de détection

Les limites de détection ont été calculées pour toutes les masses selon la formule suivante II.28 utilisée par CURRIE (1999), TAIPALE *et al.* (2008) et par les recommandations du réseau ACTRIS :

$$\mathrm{LDD} = 3 \times \mathrm{E}cart\mathrm{T}ype_{\mathrm{B}lanc} \tag{II.28}$$

Avec LDD la limite de détection et Blanc l'intensité du signal sur une période de blanc en CPS. La période de blanc choisie pour ce calcul est du 23 au 25 décembre 2017, cette période à été retenu car les niveaux étaient bas et l'écart-type du blanc représente donc bien le bruit instrumental avec peu d'influence des niveaux atmosphériques.

Les limites de détection ainsi calculées (en CPS) sont ensuite converties en NCPS puis en ppb, soit avec l'étalonnage soit avec la courbe de transmission.

Le tableau II.8 présente la valeur de la limite de détection ainsi que le nombre de valeurs inférieures à la limite de détection pour chaque masse étalonnée. Parmi ces masses, celles présentant le plus grand nombre de valeurs inférieures à la limite de détection est la 107 (aromatiques C8) avec 80 %. Les autres masses étalonnées ont une limite de détection beaucoup plus basse avec plus de 60 % des mesures supérieures à cette limite.

m/z	33	42	45	57	59	69	71	73	79	93	107
LDD (ppb)	0,40	0,02	0,14	0,11	0,03	0,05	0,02	0,12	0,04	0,05	0,24
LDD ($\mu g.m^{-3}$)	0,58	0,03	0,28	0,29	0,08	0,16	0,07	0,39	0,14	0,20	1,15
Nbr < LDD (%)	13	5	15	0	0	34	38	36	5	19	80

TABLEAU II.8 – Nombre de mesures inférieures à la limite de détection, en pourcentage du nombre de valeurs. Avec LDD la limite de détection en $\mu g.m^{-3}$ et « Nbr < LDD (%) » en pourcentage du nombre total de valeurs.

De la même façon, les limites de détection pour les masses non-étalonnées ont été calculées ; elles sont consignées dans le tableau II.9. Pour la plupart des masses, peu de données se trouvent sous la limite de détection. Le plus grand pourcentage de données inférieures à la limite de détection est associé à la masse 111, avec 54 %.

m/z	31	43	61	75	81	83	85	87	95	97	99	111	113	121
LDD (ppb)	0,07	0,03	0,07	0,02	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03	0,06	0,04	0,06	0,03	0,12
LDD ($\mu g.m^{-3}$)	0,09	0,06	0,18	0,07	0,04	0,04	0,06	0,11	0,11	0,24	0,19	0,27	0,13	0,67
Nbr < LDD (%)	18	0	8	11	8	6	15	15	43	31	41	54	28	44

TABLEAU II.9 – Nombre de mesures inférieures à la limite de détection en pourcentage du nombre de valeurs. Avec LDD la limite de détection en $\mu g.m^{-3}$ et « Nbr < LDD (%) » en pourcentage du nombre total de valeurs.

Les données négatives représentent moins de 3 % des données étalonnées mais 12 % des données non-étalonnées. Ce chiffre relativement élevé est dû aux périodes de bruit de fond, avec des niveaux de COV très faibles. Comme la mesure des masses non-étalonnées est davantage bruitée, cela conduit à un certain nombre de valeurs inférieures à zéro.

Pour les traitements de données ultérieurs, les données négatives ont été remplacées par la moitié de la limite de détection. En revanche, les données inférieures à la limite de détection ont été conservées telles quelles. Ce choix a été arrêté de manière

à conserver l'information de la variabilité, ce qui est la base de certains traitements détaillés ci-après (comme la PMF).

1.3.3.h Les incertitudes pour les masses étalonnées

Pour les masses étalonnées le calcul de l'incertitude est basé sur les recommandations de l'infrastructure de recherche ACTRIS. Au moment des traitements de données, le livrable WP3/D3.20 (avril 2019) n'était pas disponible. Pour ce travail de thèse, le livrable WP4/D4.9 (septembre 2014) a été utilisé. La partie concernant le PTR-MS était encore embryonnaire; les recommandations générales sur les incertitudes ont donc été suivies, selon les formules II.29 :

$$\mathrm{I}ncertitude^2 = \mathrm{P}recision^2 + \mathrm{E}rr\mathrm{S}yst^2 \tag{II.29}$$

$$\mathrm{P}recision = \frac{1}{3} \times \mathrm{LDD} + \mathrm{C} \times \mathrm{CV}_{cible} \tag{II.30}$$

$$\mathrm{E}rr\mathrm{S}yst^2 = \mathrm{P}rec\mathrm{S}tandard^2 + \mathrm{P}rec\mathrm{D}ilution\mathrm{S}tandard^2 \tag{II.31}$$

Avec ErrSyst l'erreur systématique de la mesure, LDD la limite de détection, $\mathrm{CV}_{\mathrm{cible}}$ le coefficient de variation de la réponse de la cible. La cible est un mélange stable (un prélèvement atmosphérique) injecté régulièrement tout au long de la campagne. Le coefficient de variation de cette cible a été calculé sur dix mesures. PrecStandard est la précision du mélange standard utilisé pour les étalonnages et PrecDilutionStandard la précision sur la dilution effectuée sur le mélange standard, cette dilution a été assurée par la GCU.

Le tableau II.10 récapitule différentes informations relatives aux incertitudes pour les masses étalonnées. Pour toutes les masses, l'incertitude est largement due à la précision, l'erreur systématique (7 %) est relativement faible. Deux termes composent la précision : un tiers de la limite de détection et le coefficient de variation de la cible. Le plus souvent, c'est la limite de détection qui est le plus élevé de ces deux termes. L'acétonitrile et l'acétone sont les seuls composés pour lesquels la précision est franchement dominée par le coefficient de variation de la cible, cela signifie que la faible répétabilité est la première source d'incertitude pour ces composés. De manière générale, pour réduire l'incertitude, le levier le plus efficace serait donc de diminuer les limites de détection.

	33	42	45	57	59	69	71	73	79	93	107
Inc. méd. (ppb)	0,201	0,016	0,062	0,094	0,064	0,025	0,010	0,052	0,034	0,033	0,094
Inc. méd. (% conc.)	22	28	19	16	13	29	32	35	19	24	91
Préc. méd. (ppb)	0,190	0,016	0,057	0,084	0,054	0,024	0,010	0,051	0,032	0,031	0,093
Préc. méd. (% conc.)	21	27	18	15	11	28	31	34	17	22	91
Err. syst. méd. (ppb)	0,065	0,004	0,023	0,041	0,034	0,006	0,002	0,011	0,013	0,010	0,007
Err. syst. méd. (% conc.)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
1/3LDD (ppb)	0,405	0,016	0,144	0,115	0,032	0,054	0,022	0,122	0,040	0,048	0,243
1/3LDD (% conc)	15	9	15	7	2	21	22	27	7	12	79
CVcible (%)	6	18	3	8	9	7	9	7	10	11	12

TABLEAU II.10 – Différentes statistiques sur les incertitudes de chaque masse étalonnée. 33 = méthanol, 42 = acétonitrile , 45 = acétaldéhyde, 47 = éthanol, 45 = acroléine, 59 = acétone, 69 = isoprène, 71 = crotonaldéhyde, 73 = butanone, 79 = benzène, 93 = toluène, 107 = xylène. Inc. méd. : incertitude médiane, (ppb) en ppb ou (% conc.) en pourcentage de la concentration médiane ; Préc. méd : idem pour la précision ; Err. syst. : idem pour l'erreur systématique ; 1/3LDD : idem pour un tiers de la limite de détection ; CVcible : idem pour le coefficient de variation de la cible.

1.3.3.i Les incertitudes pour les masses non-étalonnées

Pour les masses non étalonnées, la méthode de détermination des incertitudes selon les guides ACTRIS ne peut pas être appliquée car l'erreur systématique sur l'étalonnage n'a pas de raison d'être et que l'incertitude sur la courbe de transmission doit être prise en considération.

La moyenne des pourcentages d'incertitude des masses étalonnées est de 31,5 %. D'autre part, pour les masses étalonnées, l'écart moyen entre la concentration déterminée par l'étalonnage et la concentration calculée par la courbe de transmission est de 53 %. La somme quadratique de ces deux valeurs vaut 61 %, ce qui peut être considéré comme une première estimation de l'incertitude moyenne sur les valeurs des concentrations obtenues par la courbe de transmission.

1.3.4 Bilan des performances du PTR-MS durant la campagne

Le PTR-MS utilisé ici et son déploiement durant la campagne de mesures constituent certainement le point central des matériels et méthodes utilisés durant ce travail de thèse ; ses principales caractéristiques et performances sont donc résumées.

- Campagne : 30 novembre 2017 - 12 mars 2018
- 76 % de données disponibles au pas de temps 15 minutes
- 25 COV ont été mesurés (11 étalonnés, 14 non étalonnés)
- Incertitudes :
  - COV étalonnés : 13 % - 35 % (et 91 % pour m/z 107)
  - COV non étalonnés : estimées à environ 60 %
- Comparaison internationale ACTRIS (jusqu'à la masse 150)
  - Bonne (voire excellente) sensibilité
  - Grande stabilité de la transmission dans le temps
  - Faible influence de l'humidité relative

1.4 Les autres mesures effectuées au SIRTA

Des mesures complémentaires analysées dans cette thèse ont été réalisées au SIRTA : le CO et le lévoglucosan.

1.4.1 Le monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone (CO) est mesuré en continu à la tour de Saclay, dans une station de mesures qui est associée au réseau français de suivi atmosphérique des gaz à effet de serre ainsi qu'à l'infrastructure de recherche ICOS (pour *integrated carbon*

observation system[3]). Les données de CO sont disponibles au pas de temps d'une minute. L'instrument utilisé est un Picarro modèle G2401 (basé sur la technique du *cavity ring down spectroscopy*). Il est calibré chaque mois selon les exigence du WMO (pour *world meteorological organization*). Un contrôle qualité est également réalisé deux fois par jour. Les données sont traitées en continu selon le protocole décrit par HAZAN *et al.* (2016).

1.4.2 Le lévoglucosan

Le lévoglucosan est mesuré selon la technique décrite par IINUMA *et al.* (2009) et utilisée par BRESSI *et al.* (2014). L'appareil utilisé est un chromatographe d'échange d'anion à haute performance (HPAEC, DIONEX, model ICS 3000) associé à une détection ampéromètrique pulsée (PAD), qui analyse les filtres collectés chaque jour.

2 Autres jeux de données que ceux acquis au SIRTA

D'autres jeux de données ont été analysés dans ce travail de thèse : des mesures de polluants (effectuées par Airparif et le LISA) et des données météorologiques. Ils sont détaillés dans cette partie.

2.1 Les stations Airparif

Le réseau d'Airparif, constitué d'environ 70 stations réparties sur le territoire francilien, suit à la fois des polluants réglementés et non réglementés. Dans ce travail de thèse, les mesures de COV, de BC et de NO_x ont été exploitées. Les stations considérées sont situées sur la carte de la figure II.15.

2.1.1 Mesures de composés organiques volatils

Une seule station Airparif effectue des mesures de COV, elles ont lieu sur le toit du siège d'Airparif, à proximité d'un axe urbain important, dans le centre de Paris. Les mesures ont été effectuées par un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (*on-line turbomatrix GC-MS* de chez PerkinElmer).

2.1.2 Mesures de carbone suie

Cinq stations équipées d'aethalomètres AE33 (Magee scientific) ont été utilisées pour les mesures de BC. Les données utilisées ici étaient déjà compensées et validées. En revanche, nous avons effectué le travail de distinction des portions « feu de bois » et « trafic » comme présenté dans la partie 1.2.1.d.

3. www.icos-ri.eu

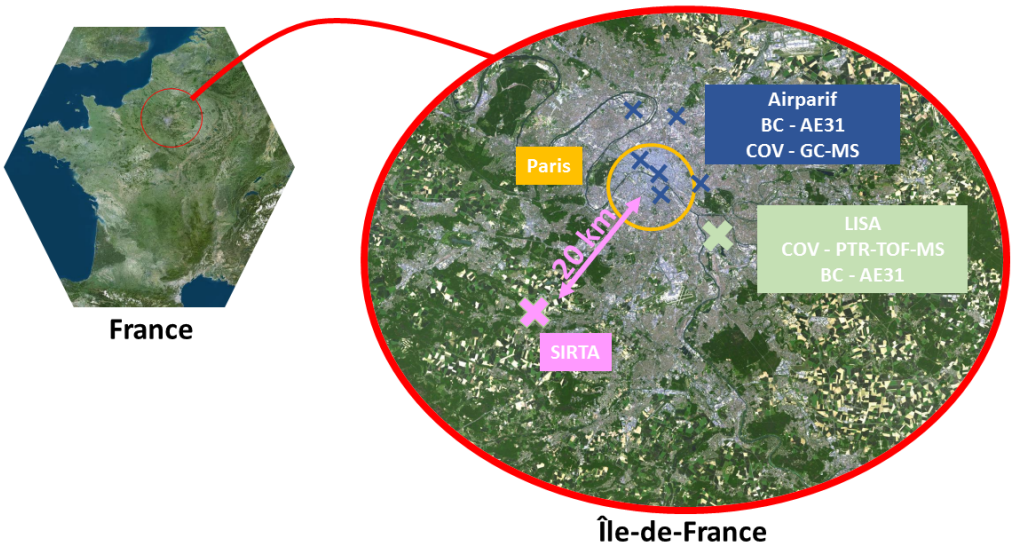


FIGURE II.15 – Position des stations d'Airparif et du LISA.

2.1.3 Mesures d'oxydes d'azote

Les mesures de NO_x ont été réalisées par deux instruments différents, tous les deux basés sur la technologie de chimiluminescence : un AC32 EN (Environment SA) et un Model 42i (Thermo Ficher Scientific). Trois stations étaient à proximité du trafic (Boulevard Haussmann, Autoroute A1 et Boulevard périphérique est) et deux étaient considérées comme urbaines de fond (Gennevilliers et Paris XIII^{e}).

2.2 Le laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques

Le LISA est situé à Créteil, à environ 10 km au sud-est du centre de Paris, dans une zone urbaine dense, à quelques centaines de mètres de l'autoroute A86 (figure II.15). Des mesures de BC, de NO_x et de COV ont été conduites au LISA du 2 février au 12 mars 2018.

2.2.1 Mesures de composés organiques volatils

Un PTR-MS (PTR-ToF-MS, KORE Inc. 2^{e} génération) a été utilisé pour la mesure des COV au LISA. Dix masses calibrées ont été extraites. Le prélèvement s'effectuait via une ligne en Teflon de 5 m de long à un débit de 3 L.min^{-1} et un collecteur en verre. Le PTR-MS était connecté au collecteur par une ligne d'un mètre en *silcosteel* chauffée à 60 °C. Le débit de l'instrument était de 300 mL.min^{-1}. La pression dans la chambre de réaction était fixée à 2,0 mbar et la température à 60 °C, ce qui induisait un rapport E/N d'environ 140 Td. Une procédure de blanc automatisée était effectuée toutes les heures pendant 10 minutes. De l'air zéro humidifié était généré par un catalyseur. Le PTR-MS a été calibré avant et après la campagne à différents niveaux d'humidité en

utilisant une GCU (Ionicon). Pour chaque masse, le signal moyenné sur 10 minutes était normalisé par les ions primaires H_3O^+ et le premier groupe d'ions $H_3O^+(H_2O)$, comme suggéré par DE GOUW et WARNEKE (2007).

Les concentrations étaient calculées selon la formule suivante :

$$[\mathrm{COV}] = \frac{i_{\mathrm{COV}net}}{i_{\mathrm{H_3O^+}} + \mathrm{X}_r\, i_{\mathrm{H_3O^+(H_2O)}}} \frac{1}{\mathrm{R}_{f,\mathrm{COV}}} \tag{II.32}$$

Avec [COV] la concentration en ppb d'un composé donné, $i_{\mathrm{COV}net}$ le signal net de ce composé, $i_{\mathrm{H_3O^+}}$ et $i_{\mathrm{H_3O^+(H_2O)}}$ les signaux de $i_{\mathrm{H_3O^+}}$ et $i_{\mathrm{H_3O^+(H_2O)}}$. Xr est le facteur introduit pour corriger l'effet de l'humidité sur la sensibilité de l'instrument (DE GOUW et WARNEKE, 2007). Il est déterminé expérimentalement en conduisant plusieurs étalonnages à différents niveaux d'humidité. $\mathrm{R}_{f,\mathrm{COV}}$ est la sensibilité déterminée durant l'étalonnage (en ncps.ppt^{-1}).

2.2.2 Mesures de carbone suie

Les mesures de BC ont été menées par un aethalomètre AE31 (Magee Scientific). Cet instrument est basé sur une mesure optique à sept longueurs d'onde. Cela permet de distinguer une portion associée au trafic et une autre au feu de bois selon le même processus que celui utilisé pour les mesures de BC au SIRTA (cf. partie 1.2.1.d).

En revanche, contrairement à l'AE33 utilisé au SIRTA et dans les stations Airparif, l'AE31 utilisé ici n'intègre pas la technologie de double mesure à deux débits de prélèvement différents. Nous avons donc effectué les différentes compensations nécessaires, résumées par la formule suivante, proposée par WEINGARTNER *et al.* (2003) :

$$\mathrm{BC} = \frac{1}{\sigma} \times \frac{b_{\mathrm{ATN}}}{\mathrm{C}} \times \frac{1}{\left(\frac{1}{f_\lambda} - 1\right) \frac{ln(\mathrm{ATN}) - ln(10)}{ln(50) - ln(10)} + 1} \tag{II.33}$$

La fluctuation du débit de prélèvement d'air est corrigée par la prise en compte de b_{ATN} au lieu de ATN. C'est le paramètre de diffusion multiple (*multiple scattering parameter*), il dépend de la nature du filtre de collecte des aérosols et de l'instrument, dans notre étude il est fixé à 2,14. Le paramètre f_λ vient corriger l'effet de charge (*loading effect*), il dépend de la longueur d'onde et de l'appareil. L'effet de charge est dû à une saturation du filtre collecteur, ce qui conduit à une sous-estimation de b_{abs} juste avant le changement de la tache de mesure (*spot*) et à une surestimation juste après le changement. La valeur de f a été ajustée manuellement de manière à ce que la médiane des rapports des b_{abs} avant et après chaque changement de tache de mesure soit égale à 1.

2.2.3 Mesures des oxydes d'azote

Les mesures de NO_x ont été réalisées par chimiluminescence (APNA-370 from HORIBA) avec un convertisseur analytique au molybdène.

2.3 Données météorologiques

En plus des données de polluants, différentes données météorologiques ont été exploitées, pour contextualiser les mesures ainsi que pour comprendre l'influence des phénomènes météorologiques sur les niveaux de pollution.

L'épaisseur de la couche de mélange atmosphérique a été mesurée par un ceilomètre Vaisala CL31 au SIRTA. Les données brutes ont été corrigées en utilisant la méthode décrite par KOTTHAUS *et al.* (2016) avant qu'un algorithme *CABAM automatic* (KOTTHAUS et GRIMMOND, 2018) fût utilisé pour déduire l'épaisseur de la couche de mélange, moyennée au pas de temps 15 minutes. Un contrôle qualité (Kotthaus et al., in prep) a assuré l'invalidation des valeurs aberrantes.

Des données météorologiques additionnelles (température, vitesse et direction du vent) ont été fournies par Météo-France pour trois stations. Des moyennes mensuelles ont été exploitées pour la station de Toussus-le-Noble (à 5 km du SIRTA) et des données horaires ont été récupérées pour les stations de Montsouris (dans le centre de Paris) et de Saint-Maur-des-Fossés (à 3 km de la station du LISA).

En plus de ces mesures, des rétro-trajectoires de masses d'air ont été étudiées. Ces données ont été calculées par le modèle HYSPLIT (pour *hybrid single particle lagrangian integrated trajectory model*), détaillé par STEIN *et al.* (2015) et ROLPH (2016). Les trajectoires avaient pour point d'arrivée la station du SIRTA (latitude : 48,709 ; longitude : 2,149) à 10 mètres au-dessus du niveau du sol, de manière à correspondre au mieux au point de prélèvement. Ces trajectoires ont été calculées sur une durée de 96 heures toutes les 3 heures durant la campagne intensive de l'hiver 2017 - 2018.

3 La mesure par les petits capteurs

Parallèlement aux mesures traditionnelles basées sur des instruments de référence fixes, l'utilisation de petits capteurs de polluants se développe. Ces matériels étant caractérisés par des performances souvent discutables, il est primordial de les caractériser rigoureusement, notamment en comparaison des instruments de référence (dont les principes de mesures et toutes les spécificités sont détaillées ci-avant).

Cette partie s'attache à décrire les principes de fonctionnement des modèles de capteurs les plus utilisés dans ce travail de thèse. Les capteurs de particules et de gaz sont traités séparément puisqu'ils reposent sur des techniques différentes. La sélection et la détermination des performances des capteurs ont été effectuées par des tests complets dans le cadre du projet Polluscope, tels que détaillés dans le chapitre III.

3.1 Les capteurs de particules

Deux capteurs de particules ont été particulièrement utilisés : le microAeth AE51 et le Canarin.

Le microAeth AE51 (AethLabs) mesure le carbone suie par absorption de la lumière, selon le même principe de base que l'aethalomètre de référence (AE33) utilisé au SIRTA. Les particules sont collectées sur un filtre en fibre de T60 Teflon et verre borosilicaté. L'augmentation de l'absorption de la lumière transmise à travers le filtre, due au dépôt des particules, est mesurée. Ce capteur utilise la longueur d'onde 880 nm pour la quantification du carbone suie. Le prélèvement d'air s'effectue par une pompe interne au débit réglable de 50 à 200 mL.min^{-1}, le pas de temps de la mesure est ajustable d'une seconde à cinq minutes. Les données sont stockées localement et récupérées par liaison filaire ; la capacité de stockage interne est de plusieurs jours. Dans la présente étude, le débit de prélèvement a été fixé à 150 mL.min^{-1} et le pas de temps de la mesure à une minute. Le filtre a été changé chaque jour pour suivre la recommandation du constructeur. Pour ces paramètres, AethLabs avance une précision attendue de ± 0,1 µg.m^{-3}. Dans la suite de ce mémoire, ce capteur est nommé « AE51 ».

Le Canarin est un capteur développé par Sorbonne Université, l'institut polytechnique de Macau et l'institut de technologie d'Asie. Ce capteur de particules mesure, par diffraction de la lumière, trois classes de taille : PM_{10}, $PM_{2.5}$ et PM_1. Ce capteur est toujours en développement à l'heure de la rédaction de ce mémoire. Actuellement, une précision de 50 % est annoncée par le constructeur. Les données sont stockées localement (jusqu'à plusieurs semaines de mesures) et récupérées par wifi.

3.2 Les capteurs de gaz

Le Cairclip est produit par Cairpol, c'est un capteur de NO_2 basé sur un capteur électrochimique (DUVALL *et al.*, 2016). Une pompe prélève l'air en continu et le pas de temps de la mesure est à fixer entre une minute, 15 minutes ou une heure. Le pas de temps a été fixé à la minute dans ce travail. La précision annoncée par le constructeur est de ± 15 %. Le stockage des données est local (jusqu'à plusieurs semaines de mesures) et leur accès s'effectue par câble.

3.3 Résumé des caractéristiques des trois capteurs utilisés

Les principales caractéristiques des trois capteurs (visibles sur la figure II.16) sont consignées dans le tableau II.11.

FIGURE II.16 – Trois capteurs utilisés : l'AE51, le Cairclip et le Canarin.

Capteur	Mesure	Pas de temps	Prix	Poids
AE51	BC	1 min	5 000 - 10 000 €	200 - 400 g
Cairclip	NO_2	1 min	500 - 1 000 €	0 - 100 g
Canarin	PM	1 min	500 - 1 000 €	600 - 800 g

TABLEAU II.11 – Principales caractéristiques des trois capteurs : AE51, Cairclip et Canarin.

4 Algorithmes de traitement

Cette partie s'attache à présenter les algorithmes de traitement utilisés au cours de cette thèse.

4.1 Factorisation de matrices positives (PMF)

La PMF a été utilisée sur les mesures de COV effectuées par PTR-MS au SIRTA.

4.1.1 Présentation générale et histoire

La factorisation de matrices positives (PMF pour *positive matrix factorisation*) est un traitement statistique permettant d'identifier des sources à partir d'un jeu de mesures atmosphériques. Cet outil a été développé à la fin des années 1990 par PAATERO et TAPPER (1994), et a connu depuis de nombreuses améliorations. Ce modèle a été utilisé dans diverses études portant sur des aérosols (MAENHAUT, 2018; PETIT *et al.*, 2015, 2014) ou des gaz (BARI et KINDZIERSKI, 2018; DEBEVEC *et al.*, 2017; BAUDIC *et al.*, 2016; GAIMOZ *et al.*, 2011; SAUVAGE *et al.*, 2009; LANZ *et al.*, 2008; BUZCU-GUVEN et FRASER, 2008).

4.1.2 Les formules mathématiques

La PMF est un algorithme qui traite deux fichiers d'entrée : une matrice de concentrations atmosphériques et la matrice des incertitudes associées. Trois entités ressortent de la compilation de ces données : le profil de chaque composé mesuré, la contribution de chaque profil en fonction du temps et l'erreur, soit la part qui n'est pas expliquée par le modèle.

Le couple des deux matrices, des profils et des contributions, est propre à chaque facteur et le nombre de facteurs est fixé par l'utilisateur. À l'issue de la compilation, l'utilisateur doit associer, si possible, une ou plusieurs sources à chacun des facteurs.

Les deux formules II.34 et II.35 traduisent, sous deux notations différentes, le même algorithme, celui de la PMF.

$$X = G.F + E \tag{II.34}$$

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^{p} g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \tag{II.35}$$

La matrice d'entrée (les mesures atmosphériques) notée X ou x_{ij} est décomposée en une matrice de profils pour chaque composé mesuré et chaque facteur, notée F ou f_{kj}, et une matrice de contribution relative de chaque facteur en fonction du temps, notée G ou g_{ik}. Aucun modèle cherchant à approcher le réel n'est parfait, c'est pourquoi la matrice d'erreur notée E ou e_{ij} est à considérer. Les indices i, j et k sont respectivement relatifs au temps, à l'espèce mesurée et au facteur.

Il convient de minimiser cette matrice d'erreur afin que le modèle explique la plus grande part possible des observations. En d'autres termes, le but est d'aboutir à la meilleure approximation de x_{ij} possible. Pour cela, il faut minimiser l'indicateur Q :

$$Q = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} \left(\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}}\right)^2 \tag{II.36}$$

Cet indicateur Q est normalisé par les incertitudes associées aux mesures atmosphériques notées σ_{ij}. Ce fichier d'entrée (la matrice d'incertitudes) est donc d'une importance capitale pour la suite des calculs de la PMF.

4.1.3 Les paramètres utilisés pour les compilations PMF

En plus des incertitudes, plusieurs paramètres doivent être fixés pour effectuer des compilations par la PMF, notamment le nombre de facteurs et le classement des composés.

4.1.3.a Détermination d'incertitudes homogènes pour la PMF

Il n'y a pas une façon unique de calculer les incertitudes et des formules très différentes sont utilisées dans diverses publications (REFF *et al.*, 2007). Comme cela est détaillé dans la partie 1.3.3.h, de cette thèse, les incertitudes ont été calculées selon les recommandations de l'infrastructure de recherche ACTRIS. Cette manière d'estimer les incertitudes a le mérite d'être relativement complète car elle inclut la limite de détection, la stabilité du système (la reproductibilité) ainsi que les erreurs systématiques

dues aux erreurs sur le mélange utilisé pour l'étalonnage et sur sa dilution. Cependant, il n'est pas possible de calculer de la même manière les incertitudes liées aux masses non étalonnées. Seulement une estimation a été proposée pour ces composés (voir partie 1.3.3.i).

C'est pourquoi, pour constituer la matrice d'entrée de la PMF relative aux incertitudes, il a été décidé de recalculer toutes les incertitudes afin qu'elles soient harmonisées pour les masses étalonnées et non étalonnées. La formule utilisée pour recalculer ces incertitudes, déjà utilisée par ITO *et al.* (2004) est la suivante :

$$Incertitude = 0,05 \times [\text{COV}] + \text{LDD} \tag{II.37}$$

Avec [COV] la concentration d'un composé donné et LDD sa limite de détection.

Les incertitudes obtenues par ce calcul sont présentées dans le tableau II.12 pour les 25 COV considérés.

COV	33	42	45	57	59	69	71	73	79
Inc. PMF	0,644	0,035	0,313	0,351	0,145	0,180	0,073	0,415	0,172
Inc. ACTRIS	0,287	0,030	0,121	0,218	0,166	0,076	0,032	0,167	0,119
PMF/ACTRIS	2,2	1,2	2,6	1,6	0,9	2,4	2,3	2,5	1,4
COV	93	107	31	43	61	75	81	83	85
Inc. PMF	0,226	1,180	0,109	0,101	0,223	0,079	0,045	0,050	0,071
Inc. ACTRIS	0,134	0,444	0,171	0,514	0,436	0,132	0,088	0,121	0,097
PMF/ACTRIS	1,7	2,7	0,6	0,2	0,5	0,6	0,5	0,4	0,7
COV	87	95	97	99	111	113	121		
Inc. PMF	0,127	0,114	0,257	0,206	0,281	0,143	0,706		
Inc. ACTRIS	0,173	0,026	0,190	0,094	0,079	0,076	0,361		
PMF/ACTRIS	0,7	4,4	1,4	2,2	3,6	1,9	2,0		

TABLEAU II.12 – Comparaison des incertitudes obtenues selon les recommandations ACTRIS (Inc. ACTRIS) et des incertitudes recalculées pour la PMF (Inc. PMF) ; ces valeurs sont les médianes, exprimées en $\mu g.m^{-3}$. « PMF/ACTRIS » est le rapport entre les deux incertitudes. Pour les masses étalonnées Inc. ACTRIS est calculée selon les formules détaillées dans la partie 1.3.3.h. Pour les masses non étalonnées, Inc. ACTRIS est estimée à 61 % de la concentration, comme mentionnée dans la partie 1.3.3.i.

Au vu des grandes différences qui existent dans les formules utilisées dans la littérature pour déterminer les incertitudes (REFF *et al.*, 2007), la première observation est le bon accord entre les deux méthodes de calcul utilisées ici ; leur rapport étant toujours inférieur à 5 (ou supérieur à 0,2). De manière générale, les incertitudes « PMF » sont supérieures aux incertitudes « ACTRIS », cela est directement dû aux formules utilisées pour les calculer. Les masses étalonnées présentent des incertitudes proches entre les deux méthodes, l'écart le plus important est associé à la masse 107 avec une incertitude « PMF » 2,7 fois supérieure. Cela est dû à des concentrations faibles en comparaison de la limite de détection relativement élevée pour ce composé (cf. tableau II.8). Les

mêmes raisons expliquent une incertitude « PMF » nettement plus importante (4,4 fois supérieure) pour la masse 95. Même si une vigilance particulière sera nécessaire pour analyser les résultats de certains COV, la cohérence générale entre les deux méthodes de calcul des incertitudes assoit la pertinence des simulations PMF.

4.1.3.b Le classement des composés

Un paramètre important pour le traitement de la PMF est le classement de chaque variable (donc de chaque composé mesuré ici) selon trois critères : « fort », « faible » ou « mauvais ». Le classement en « fort » conserve les incertitudes initialement renseignées, le classement en « faible » conduit à tripler l'incertitude prise en compte dans l'algorithme, et le classement en « mauvais » exclut le composé du jeu de données.

Il a été décidé de classer en « fort » les masses associées aux plus faibles incertitudes : le méthanol, l'acétaldéhyde, l'acétone, le benzène et le toluène. Seul l'acroléine (m/z 57) a été classé en « faible » parce que de nombreuses valeurs manquantes émaillaient son jeu de données. Tous les autres composés ont été classés comme « faible ».

4.1.3.c Le nombre de facteurs de la PMF

Le choix du nombre de facteurs est également un paramètre important dans la conduite de la PMF. Dans plusieurs études, le nombre de facteurs est déterminé en calculant le rapport entre Q et Q_{exp}. Sachant que :

$$Q = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}\left(\frac{X_{ij} - \sum_{k=1}^{p} g_{ik} f_{kj}}{U_{ij}}\right) \quad Q_{exp} = NbrObs_{fort} - p \times (m+n) \tag{II.38}$$

Avec $NbrObs_{fort}$ le nombre d'observations classées en « fort », m le nombre d'observations (le nombre de mesures effectuées), n le nombre de variables (le nombre de composés mesurés) et p le nombre de facteurs.

Dans la configuration appliquée dans cette thèse, avec un nombre conséquent de variables classées en « faible », le rapport $\frac{Q}{Q_{exp}}$ était parfois négatif et donc pas pertinent. Comme suggéré par LANZ *et al.* (2008), il a donc été choisi ici d'arrêter le nombre de facteurs en considérant la pertinence atmosphérique plutôt que par le calcul. Plusieurs compilations ont été effectuées pour aboutir au choix optimal.

Une solution à trois facteurs a été retenue. Avec quatre facteurs, un facteur composé presque exclusivement de benzène apparaissait sans présenter aucune pertinence atmosphérique. L'ajout d'un cinquième facteur conduit au dédoublement du facteur « feu de bois », ce qui n'est pas pertinent non plus. Les solutions comprenant davantage de facteurs conduisent à des résultats ininterprétables d'un point de vue atmosphérique.

4.2 Algorithme *sensor evaluation toolbox* (SET)

Dans le cadre de cette thèse, le SET a été utilisé sur les données des capteurs. Cet algorithme a été mis au point par FISHBAIN *et al.* (2017). Cet outil codé en langage R permet d'attribuer une note pour quantifier de manière objective la performance d'un capteur en comparaison d'un instrument de référence. Pour cela, huit paramètres sont considérés :

— L'erreur moyenne quadratique (RMSE) est calculée selon la formule suivante :

$$\mathrm{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - ref_i)^2}{n}} \tag{II.39}$$

Avec x_i les valeurs issues du capteur, ref_i les mesures de l'instrument de référence auquel le capteur est comparé et n le nombre de mesures.

La grandeur prise en compte par l'algorithme SET est :

$$\mathrm{RMSE}_{\mathrm{SET}} = 1 - \frac{\mathrm{RMSE}}{\mathrm{M}oyenne} \tag{II.40}$$

La division par la valeur moyenne des mesures du capteur permet d'aboutir à un paramètre valant 0 pour un RMSE égal à la moyenne, et atteignant 1 pour un RMSE négligeable devant la moyenne des mesures.

— Le coefficient de corrélation de Pearson r est calculé de la manière suivante :

$$r = \frac{\mathrm{COV}(\mathrm{X}, ref)}{\sigma_{\mathrm{X}}\sigma_{ref}} \tag{II.41}$$

$$\iff r = \frac{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \overline{\mathrm{X}})(ref_i - \overline{ref})}{\sigma_{\mathrm{X}}\sigma_{ref}} \tag{II.42}$$

Avec $\mathrm{COV}(\mathrm{X}, ref)$ la covariance entre les données du capteur (X) et de la référence (ref), σ_{X} et σ_{ref} les écarts-types des données du capteur et de la référence respectivement, $\overline{\mathrm{X}}$ et $\overline{ref}$ les moyennes du capteur et de la référence.

— Les coefficients de corrélation de Kendall (noté τ) et de Spearman (noté ρ) sont obtenus par les formules suivantes :

$$\tau = \frac{\mathrm{N}_{pairesconcordantes} - \mathrm{N}_{pairesdiscordantes}}{\frac{1}{2} \times n \times (n-1)} \tag{II.43}$$

$$\rho = 1 - \frac{6 \times \sum_{i=1}^{n} d_i^2}{n^3 - n} \tag{II.44}$$

Avec d l'écart de rang entre une valeur du capteur et la valeur correspondante de l'instrument de référence.

Les mesures du capteur et de l'appareil de référence correspondant à une même date (indice i) constituent des paires de mesures. Ces paires de mesures sont

notées (x_1, ref_1), (x_2, ref_2), (x_3, ref_3), etc. Les paires sont dites concordantes (leur nombre est noté $N_{pairesconcordantes}$) si ($x_1 > x_2$ et $ref_1 > ref_2$) ou ($x_1 < x_2$ et $ref_1 < ref_2$) ; et discordantes (leur nombre est noté $N_{pairesdiscordantes}$) sinon.

Ces deux coefficients (de Kendall et de Spearman) permettent de quantifier la corrélation non linéaire entre les capteurs et l'instrument de référence.

— La présence quantifie la complétude des données. Elle est calculée comme le rapport entre le nombre de données effectivement disponibles et le nombre de données théoriquement disponibles.

— L'analyse de source est un paramètre utile pour apprécier la corrélation entre les variations des concentrations mesurées par le capteur et les variations de la direction du vent. Comme dans la présente étude, les capteurs seront portés par des volontaires, le vent n'aura que peu d'influence sur les niveaux des polluants. C'est pourquoi il a été choisi de ne pas considérer ce paramètre.

— Le résultat de correspondance quantifie l'accord entre le capteur et l'instrument de référence d'une manière différente. Le jeu de données est divisé en un certain nombre de groupes de mesures contiguës. Le nombre maximal de groupes, noté D, est fixé à 10.

Les différentes étapes de calcul du résultat de correspondance sont énumérées ci-après :

1. Compteur <- 0

   La valeur du compteur est initialisée à 0.

2. Les étendues des valeurs du capteur (notées $\{x_i\}$) et de l'instrument de référence (notées $\{ref_i\}$) sont définies comme :

$$\text{É}tendue_{\text{X}} = [min(\{x_i\}) ; max(\{x_i\})] \tag{II.45}$$

$$\text{É}tendue_{ref} = [min(\{ref_i\}) ; max(\{ref_i\})] \tag{II.46}$$

3. Pour d allant de 1 à D (donc 10), l'étendue du capteur est divisée en d groupes égaux numérotés de 1 à d; de même, l'étendue de la référence est divisée en d groupes égaux numérotés de 1 à d. Pour chaque paire de mesures (x_1, ref_1), (x_2, ref_2), (x_3, ref_3), etc., le compteur est incrémenté si x_i et ref_i appartiennent tous les deux à un groupe portant le même indice d.

4. Le résultat de correspondance est calculé comme :

$$\text{C}orres = \frac{Compteur}{\text{D} \times \text{N}} \tag{II.47}$$

   Avec N le nombre de valeurs.

Le résultat de correspondance utilise un algorithme proche de ceux utilisés pour déterminer un indice de qualité de l'air par exemple. Cela est particulièrement utile lorsque le but recherché est davantage une estimation qu'une valeur précise. Ici, ce paramètre est compris entre 0 (mauvais accord entre le capteur et la référence) à 1 (qui est la meilleure valeur).

— L'énergie de basse fréquence (LFE pour *Lower Frequencies Energy*) a pour but de mesurer la capacité du capteur à saisir la variabilité du signal atmosphérique. Ce paramètre est basé sur la transformation de Fourier, sa valeur finale est comprise entre 0 (la pire performance) et 1 (la meilleure performance).

L'indice de performance (IPI pour *integrated performance index*) est calculé comme une moyenne des paramètres présentés ci-dessus. L'IPI va de 0 à 1, plus sa valeur est élevée, meilleure est la performance du capteur. Il convient de noter qu'il est possible de pondérer la moyenne de ces paramètres afin de mettre en avant telle ou telle information. Dans le cadre de cette étude une moyenne sans pondération a été utilisée, ce qui permet de comparer les résultats avec d'autres études utilisant la même formule de calcul.

4.3 Autres traitements sous R

La grande majorité des traitements de données a été effectuée en utilisant le langage de programmation R [4]. Une des forces de ce langage est l'utilisation de différentes librairies contenant de multiples fonctions prêtes à l'emploi. La librairie la plus utilisée a été Openair [5].

Cette librairie a été mise au point par CARSLAW et ROPKINS (2012), elle est libre d'accès et d'utilisation. Quelques exemples parmi les fonctions les plus utilisées :

— La fonction *timeVariation* permet de tracer des graphiques des variations d'un polluant à différentes échelles de temps (journée, semaine, mois, saison, etc.

— La fonction *polarPlot* identifie les associations entre le vent (vitesse et direction) et les concentrations d'un polluant. C'est un outil utile pour localiser une source ponctuelle.

— La fonction *trajPlot* produit des graphiques représentant les trajectoires des masses d'air, couplées ou non à des données de polluants. Cela permet de mener des investigations sur des influences géographiques à la fois plus précises qu'avec les informations du vent et plus éloignées de la station de mesures.

4. https://www.r-project.org/
5. http://www.openair-project.org/

5 Références bibliographiques du chapitre

AIT-HELAL, W., A. BORBON, S. SAUVAGE, J. A. DE GOUW, A. COLOMB, V. GROS, F. FREUTEL, M. CRIPPA, C. AFIF, U. BALTENSPERGER, M. BEEKMANN, J.-F. DOUSSIN, R. DURAND-JOLIBOIS, I. FRONVAL, N. GRAND, T. LEONARDIS, M. LOPEZ, V. MICHOUD, K. MIET, S. PERRIER, A. S. H. PRÉVÔT, J. SCHNEIDER, G. SIOUR, P. ZAPF et N. LOCOGE. 2014, «Volatile and intermediate volatility organic compounds in suburban paris : variability, origin and importance for soa formation», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, nº 19, doi :10.5194/acp-14-10439-2014, p. 10 439–10 464. URL https://www.atmos-chem-phys.net/14/10439/2014/. 46

BAASANDORJ, M., D. B. MILLET, L. HU, D. MITROO et B. J. WILLIAMS. 2015, «Measuring acetic and formic acid by proton-transfer-reaction mass spectrometry : sensitivity, humidity dependence, and quantifying interferences», *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 8, nº 3, doi :10.5194/amt-8-1303-2015, p. 1303–1321. URL https://www.atmos-meas-tech.net/8/1303/2015/. 61

BARI, M. A. et W. B. KINDZIERSKI. 2018, «Ambient volatile organic compounds (VOCs) in Calgary, Alberta : Sources and screening health risk assessment», *Science of The Total Environment*, vol. 631-632, doi :https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.023, p. 627 – 640, ISSN 0048-9697. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718307782. 78

BAUDIC, A., V. GROS, S. SAUVAGE, N. LOCOGE, O. SANCHEZ, R. SARDA-ESTÈVE, C. KALOGRIDIS, J.-E. PETIT, N. BONNAIRE, D. BAISNÉE, O. FAVEZ, A. ALBINET, J. SCIARE et B. BONSANG. 2016, «Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France)», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 16, nº 18, doi :10.5194/acp-16-11961-2016, p. 11 961–11 989. URL http://www.atmos-chem-phys.net/16/11961/2016/. 60, 78

BLAKE, R. S., P. S. MONKS et A. M. ELLIS. 2009, «Proton-transfer reaction mass spectrometry», *Chemical Reviews*, vol. 109, nº 3, doi :10.1021/cr800364q, p. 861–896. URL https://doi.org/10.1021/cr800364q, pMID : 19215144. 57, 61, 62

BRESSI, M., J. SCIARE, V. GHERSI, N. MIHALOPOULOS, J.-E. PETIT, J. B. NICOLAS, S. MOUKHTAR, A. ROSSO, A. FÉRON, N. BONNAIRE, E. POULAKIS et C. THEODOSI. 2014, «Sources and geographical origins of fine aerosols in Paris (France)», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, nº 16, doi :10.5194/acp-14-8813-2014, p. 8813–8839. URL https://www.atmos-chem-phys.net/14/8813/2014/. 73

BRIGGS, N. L. et C. M. LONG. 2016, «Critical review of black carbon and elemental carbon source apportionment in Europe and the United States», *Atmospheric Environment*, vol. 144, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.09.002, p. 409 – 427,

ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231016307026. 50

BRUNS, E. A., J. G. SLOWIK, I. EL HADDAD, D. KILIC, F. KLEIN, J. DOMMEN, B. TEMIME-ROUSSEL, N. MARCHAND, U. BALTENSPERGER et A. S. H. PRÉVÔT. 2017, «Characterization of gas-phase organics using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry : fresh and aged residential wood combustion emissions», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 17, nº 1, doi :10.5194/acp-17-705-2017, p. 705–720. URL https://www.atmos-chem-phys.net/17/705/2017/. 60, 61

BUZCU-GUVEN, B. et M. P. FRASER. 2008, «Comparison of VOC emissions inventory data with source apportionment results for Houston, TX», *Atmospheric Environment*, vol. 42, nº 20, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.02.025, p. 5032 – 5043, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231008001805. 78

CARSLAW, D. C. et K. ROPKINS. 2012, «Openair — An R package for air quality data analysis», *Environmental Modelling & Software*, vol. 27-28, doi :https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2011.09.008, p. 52 – 61, ISSN 1364-8152. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364815211002064. 84

CURRIE, L. A. 1999, «Detection and quantification limits : origins and historical overview adapted from the proceedings of the 1996 joint statistical meetings (american statistical association, 1997). original title : "Foundations and future of detection and quantification limits". contribution of the national institute of standards and technology; not subject to copyright.1», *Analytica Chimica Acta*, vol. 391, nº 2, doi :https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00105-1, p. 127 – 134, ISSN 0003-2670. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267099001051. 68

DEBEVEC, C., S. SAUVAGE, V. GROS, J. SCIARE, M. PIKRIDAS, I. STAVROULAS, T. SALAMEH, T. LEONARDIS, V. GAUDION, L. DEPELCHIN, I. FRONVAL, R. SARDA-ESTEVE, D. BAISNÉE, B. BONSANG, C. SAVVIDES, M. VREKOUSSIS et N. LOCOGE. 2017, «Origin and variability in volatile organic compounds observed at an Eastern Mediterranean background site (Cyprus)», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 17, nº 18, doi :10.5194/acp-17-11355-2017, p. 11 355–11 388. URL https://www.atmos-chem-phys.net/17/11355/2017/. 78

DRINOVEC, L., G. MOČNIK, P. ZOTTER, A. S. H. PRÉVÔT, C. RUCKSTUHL, E. COZ, M. RUPAKHETI, J. SCIARE, T. MÜLLER, A. WIEDENSOHLER et A. D. A. HANSEN. 2015, «The "dual-spot" aethalometer : an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation», *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 8, nº 5, doi :10.5194/amt-8-1965-2015, p. 1965–1979. URL https://www.atmos-meas-tech.net/8/1965/2015/. 49

DUVALL, R. M., R. W. LONG, M. R. BEAVER, K. G. KRONMILLER, M. L. WHEELER et J. J. SZYKMAN. 2016, «Performance Evaluation and Community Application of Low-Cost Sensors for Ozone and Nitrogen Dioxide», *SENSORS*, vol. 16, nº 10, doi :{10.3390/s16101698}, ISSN 1424-8220. 77

ELLIS, A. M. et C. A. MAYHEW. 2013, *Proton transfer reaction mass spectrometry : principles and applications*, John Wiley & Sons, ISBN 9781118682883,1118682882,9781118684122,1118684125,978-1-4051-7668-2. URL http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=dd7691738359ab1d833fc4e44ad75a06. 57

FAVEZ, O., H. CACHIER, J. SCIARE, R. SARDA-ESTÈVE et L. MARTINON. 2009, «Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to $PM_{2.5}$ during the winter season in Paris, France», *Atmospheric Environment*, vol. 43, nº 22, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.04.035, p. 3640 – 3644, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231009003690. 50, 52

FISHBAIN, B., U. LERNER, N. CASTELL, T. COLE-HUNTER, O. POPOOLA, D. M. BRODAY, T. M. IÑIGUEZ, M. NIEUWENHUIJSEN, M. JOVASEVIC-STOJANOVIC, D. TOPALOVIC, R. L. JONES, K. S. GALEA, Y. ETZION, F. KIZEL, Y. N. GOLUMBIC, A. BARAM-TSABARI, T. YACOBI, D. DRAHLER, J. A. ROBINSON, D. KOCMAN, M. HORVAT, V. SVECOVA, A. ARPACI et A. BARTONOVA. 2017, «An evaluation tool kit of air quality micro-sensing units», *Science of The Total Environment*, vol. 575, doi :https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.061, p. 639 – 648, ISSN 0048-9697. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969716319799. 82

GAIMOZ, C., S. SAUVAGE, V. GROS, F. HERRMANN, J. WILLIAMS, N. LOCOGE, O. PERRUSSEL, B. BONSANG, O. D'ARGOUGES, R. SARDA-ESTEVE et J. SCIARE. 2011, «Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. part ii : source apportionment using positive matrix factorisation», *Environmental chemistry*, vol. 8, p. 91–103. 78

DE GOUW, J. et C. WARNEKE. 2007, «Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry», *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 26, nº 2, p. 223–257. 57, 61, 75

GROVER, B. D., M. KLEINMAN, N. L. EATOUGH, D. J. EATOUGH, P. K. HOPKE, R. W. LONG, W. E. WILSON, M. B. MEYER et J. L. AMBS. 2005, «Measurement of total $PM_{2.5}$ mass (nonvolatile plus semivolatile) with the filter dynamic measurement system tapered element oscillating microbalance monitor», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 110, nº D7, doi :10.1029/2004JD004995. URL https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2004JD004995. 55

HAEFFELIN, M., L. BARTHÈS, O. BOCK, C. BOITEL, S. BONY, D. BOUNIOL, H. CHEPFER, M. CHIRIACO, J. CUESTA, J. DELANOË, P. DROBINSKI, J.-L. DUFRESNE, C. FLAMANT,

M. GRALL, A. HODZIC, F. HOURDIN, F. LAPOUGE, Y. LEMAÎTRE, A. MATHIEU, Y. MORILLE, C. NAUD, V. NOËL, W. O'HIROK, J. PELON, C. PIETRAS, A. PROTAT, B. ROMAND, G. SCIALOM et R. VAUTARD. 2005, «SIRTA, a ground-based atmospheric observatory for cloud and aerosol research», *Annales Geophysicae*, vol. 23, nº 2, doi :10.5194/angeo-23-253-2005, p. 253–275. URL https://www.ann-geophys.net/23/253/2005/. 46

HANSEL, A., A. JORDAN, R. HOLZINGER, P. PRAZELLER, W. VOGEL et W. LINDINGER. 1995, «Proton transfer reaction mass spectrometry : on-line trace gas analysis at the ppb level», *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol. 149-150, doi :https://doi.org/10.1016/0168-1176(95)04294-U, p. 609 – 619, ISSN 0168-1176. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016811769504294U, honour Biography David Smith. 56, 57

HAZAN, L., J. TARNIEWICZ, M. RAMONET, O. LAURENT et A. ABBARIS. 2016, «Automatic processing of atmospheric CO_2 and CH_4 mole fractions at the ICOS atmosphere thematic centre», *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 9, nº 9, doi :10.5194/amt-9-4719-2016, p. 4719–4736. URL https://www.atmos-meas-tech.net/9/4719/2016/. 73

HERICH, H., C. HUEGLIN et B. BUCHMANN. 2011, «A 2.5 year's source apportionment study of black carbon from wood burning and fossil fuel combustion at urban and rural sites in Switzerland», *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 4, nº 7, doi :10.5194/amt-4-1409-2011, p. 1409–1420. URL https://www.atmos-meas-tech.net/4/1409/2011/. 50

HOLZINGER, R., W. J. F. ACTON, W. J. BLOSS, M. BREITENLECHNER, L. R. CRILLEY, S. DUSANTER, M. GONIN, V. GROS, F. N. KEUTSCH, A. KIENDLER-SCHARR, L. J. KRAMER, J. E. KRECHMER, B. LANGUILLE, N. LOCOGE, F. LOPEZ-HILFIKER, D. MATERIĆ, S. MORENO, E. NEMITZ, L. L. J. QUÉLÉVER, R. SARDA ESTEVE, S. SAUVAGE, S. SCHALLHART, R. SOMMARIVA, R. TILLMANN, S. WEDEL, D. R. WORTON, K. XU et A. ZAYTSEV. 2019, «Validity and limitations of simple reaction kinetics to calculate concentrations of organic compounds from ion counts in ptr-ms», *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 12, nº 11, doi :10.5194/amt-12-6193-2019, p. 6193–6208. URL https://www.atmos-meas-tech.net/12/6193/2019/. 58, 59

HOLZINGER, R., R. TILLMANN, M. BREITENLECHNER, B. LANGUILLE, S. DUSANTER, J. KRECHMER, L. CRILLEY, E. NEMITZ, D. WORTON, A. APITULEY, F. LOPEZ-HILFIKER, S. SCHALLHART, J. ACTON, K. XU, L. QUÉLÉVER, A. ZAYTSEV et S. WEDEL. 2018, «PTR-MS inter-calibration study at Cabauw», dans *EGU General Assembly Conference Abstracts, EGU General Assembly Conference Abstracts*, vol. 20, p. 14875. 58

IINUMA, Y., G. ENGLING, H. PUXBAUM et H. HERRMANN. 2009, «A highly resolved anion-exchange chromatographic method for determination of saccharidic tracers for biomass combustion and primary bio-particles in atmospheric aerosol», *Atmospheric Environment*, vol. 43, nº 6, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.11.020, p. 1367 – 1371, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231008010893. 73

ITO, K., N. XUE et G. THURSTON. 2004, «Spatial variation of $PM_{2.5}$ chemical species and source-apportioned mass concentrations in New York City», *Atmospheric Environment*, vol. 38, nº 31, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.02.063, p. 5269 – 5282, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231004005655, particulate Matter : Atmospheric Sciences, Exposure and the Fourth Colloquium on PM and Human Health - Papers from the AAAR PM Meeting. 80

KALOGRIDIS, A.-C., S. VRATOLIS, E. LIAKAKOU, E. GERASOPOULOS, N. MIHALOPOULOS et K. ELEFTHERIADIS. 2018, «Assessment of wood burning versus fossil fuel contribution to wintertime black carbon and carbon monoxide concentrations in Athens, Greece», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 18, nº 14, doi :10.5194/acp-18-10219-2018, p. 10 219–10 236. URL https://www.atmos-chem-phys.net/18/10219/2018/. 50

KIM, S., T. KARL, D. HELMIG, R. DALY, R. RASMUSSEN et A. GUENTHER. 2009, «Measurement of atmospheric sesquiterpenes by proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS)», *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 2, nº 1, doi :10.5194/amt-2-99-2009, p. 99–112. URL https://www.atmos-meas-tech.net/2/99/2009/. 61

KIRCHSTETTER, T., T. NOVAKOV et P. V. HOBBS. 2004, «Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon», *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)*, vol. 109, doi :10.1029/2004JD004999, p. 21 208–. 50

KOTTHAUS, S. et C. S. B. GRIMMOND. 2018, «Atmospheric boundary-layer characteristics from ceilometer measurements. part 1 : A new method to track mixed layer height and classify clouds», *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, vol. 144, nº 714, doi :10.1002/qj.3299, p. 1525–1538. URL https://rmets.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qj.3299. 76

KOTTHAUS, S., E. O'CONNOR, C. MÜNKEL, C. CHARLTON-PEREZ, M. HAEFFELIN, A. M. GABEY et C. S. B. GRIMMOND. 2016, «Recommendations for processing atmospheric attenuated backscatter profiles from vaisala CL31 ceilometers», *Atmospheric Measu-*

rement Techniques, vol. 9, n° 8, doi :10.5194/amt-9-3769-2016, p. 3769–3791. URL https://www.atmos-meas-tech.net/9/3769/2016/. 76

LANZ, V. A., C. HUEGLIN, B. BUCHMANN, M. HILL, R. LOCHER, J. STAEHELIN et S. REIMANN. 2008, «Receptor modeling of C_2-C_7 hydrocarbon sources at an urban background site in Zurich, Switzerland : changes between 1993-1994 and 2005-2006», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 8, n° 9, doi :10.5194/acp-8-2313-2008, p. 2313–2332. URL https://www.atmos-chem-phys.net/8/2313/2008/. 78, 81

LINDINGER, W., A. HANSEL et A. JORDAN. 1998, «On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research», *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol. 173, n° 3, doi :https://doi.org/10.1016/S0168-1176(97)00281-4, p. 191 – 241, ISSN 0168-1176. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168117697002814. 56

MAENHAUT, W. 2018, «Source apportionment revisited for long-term measurements of fine aerosol trace elements at two locations in southern Norway», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 417, doi :https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.07.006, p. 133 – 138, ISSN 0168-583X. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X17307097, 15th International Conference on Particle Induced X-ray Emission. 78

PAATERO, P. et U. TAPPER. 1994, «Positive matrix factorization : A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values», dans *Environmetrics*, p. 111–126, doi :10.1002/env.3170050203. 78

PETIT, J.-E., T. AMODEO, F. MELEUX, B. BESSAGNET, L. MENUT, D. GRENIER, Y. PELLAN, A. OCKLER, B. ROCQ, V. GROS, J. SCIARE et O. FAVEZ. 2017, «Characterising an intense PM pollution episode in March 2015 in France from multi-site approach and near real time data : Climatology, variabilities, geographical origins and model evaluation», *Atmospheric Environment*, vol. 155, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.02.012, p. 68 – 84, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231017300821. 49

PETIT, J.-E., O. FAVEZ, J. SCIARE, F. CANONACO, P. CROTEAU, G. MOČNIK, J. JAYNE, D. WORSNOP et E. LEOZ-GARZIANDIA. 2014, «Submicron aerosol source apportionment of wintertime pollution in Paris, France by double positive matrix factorization (PMF^2) using an aerosol chemical speciation monitor (ACSM) and a multi-wavelength aethalometer», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, n° 24, doi :10.5194/acp-14-13773-2014, p. 13 773–13 787. URL https://www.atmos-chem-phys.net/14/13773/2014/. 50, 78

PETIT, J.-E., O. FAVEZ, J. SCIARE, V. CRENN, R. SARDA-ESTÈVE, N. BONNAIRE, G. MOČNIK, J.-C. DUPONT, M. HAEFFELIN et E. LEOZ-GARZIANDIA. 2015, «Two years of near real-time chemical composition of submicron aerosols in the region of Paris using an aerosol chemical speciation monitor (ACSM) and a multi-wavelength aethalometer», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 15, nº 6, doi :10.5194/acp-15-2985-2015, p. 2985–3005. URL https://www.atmos-chem-phys.net/15/2985/2015/. 50, 78

REFF, A., S. I. EBERLY et P. V. BHAVE. 2007, «Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization : review of existing methods.», *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 57 2, p. 146–54. 79, 80

ROLPH, G. 2016, «Real-time environmental applications and display system (READY)», *NOAA Air Resources Laboratory*. 76

SANDRADEWI, J., A. S. H. PRÉVÔT, S. SZIDAT, N. PERRON, M. R. ALFARRA, V. A. LANZ, E. WEINGARTNER et U. BALTENSPERGER. 2008, «Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter», *Environmental Science & Technology*, vol. 42, nº 9, doi :10.1021/es702253m, p. 3316–3323. URL https://doi.org/10.1021/es702253m, pMID : 18522112. 50

SAUVAGE, S., H. PLAISANCE, N. LOCOGE, A. WROBLEWSKI, P. CODDEVILLE et J. GALLOO. 2009, «Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas», *Atmospheric Environment*, vol. 43, nº 15, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.001, p. 2430 – 2441, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231009001204. 78

SCIARE, J., O. D'ARGOUGES, R. SARDA-ESTEVE, C. GAIMOZ, C. DOLGOROUKY, N. BONNAIRE, O. FAVEZ, B. BONSANG et V. GROS. 2011, «Large contribution of water-insoluble secondary organic aerosols in the region of Paris (France) during wintertime», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 116, doi :10.1029/2011JD015756, p. D22 203. URL https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-00963327. 50

STEIN, A., R. DRAXLER, G. ROLPH, B. STUNDER, M. COHEN et F. NGAN. 2015, «NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system», *Bull. Amer. Meteor. So*, vol. 96, p. 2059–2077. 76

TAIPALE, R., T. M. RUUSKANEN, J. RINNE, M. K. KAJOS, H. HAKOLA, T. POHJA et M. KULMALA. 2008, «Technical note : Quantitative long-term measurements of

VOC concentrations by PTR-MS measurement, calibration, and volume mixing ratio calculation methods», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 8, nº 22, doi :10.5194/acp-8-6681-2008, p. 6681–6698. URL https://www.atmos-chem-phys.net/8/6681/2008/. 66, 67, 68

WEINGARTNER, E., H. SAATHOFF, M. SCHNAITER, N. STREIT, B. BITNAR et U. BALTENSPERGER. 2003, «Absorption of light by soot particles : determination of the absorption coefficient by means of aethalometers», *Journal of Aerosol Science*, vol. 34, nº 10, doi :https://doi.org/10.1016/S0021-8502(03)00359-8, p. 1445 – 1463, ISSN 0021-8502. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850203003598, intercomparison of Soot Measurement Techniques. 49, 75

ZHANG, Y. 2019, *Estimation multi-annuelle des sources d'aérosols organiques et de leurs propriétés d'absorption de la lumière en région parisienne*, thèse de doctorat. URL http://www.theses.fr/2019SACLV013, thèse de doctorat dirigée par Gros, Valérie and Albinet, Alexandre and Favez, Olivier Chimie atmosphérique Paris Saclay 2019. 49

ZHANG, Y., O. FAVEZ, F. CANONACO, D. LIU, G. MOČNIK, T. AMODEO, J. SCIARE, A. PREVOT, V. GROS et A. ALBINET. 2018, «Evidence of major secondary organic aerosol contribution to lensing effect black carbon absorption enhancement», *npj Climate and Atmospheric Science*, vol. 1, doi :10.1038/s41612-018-0056-2. 52

ZHAO, J. et R. ZHANG. 2004, «Proton transfer reaction rate constants between hydronium ion (H_3O^+) and volatile organic compounds (VOCs)», *Atmospheric Environment*, vol. 38, doi :10.1016/j.atmosenv.2004.01.019, p. 2177–2185. 64, 66, 67

Chapitre III

Une méthodologie pour la caractérisation de capteurs de polluants portables

Sommaire

1 Introduction 97

2 Methods 99

2.1 Sensor selection protocol 99

2.2 Selected sensors assessment 101

3 Results 102

3.1 Static ambient air tests 103

3.2 Mobility/reproducibility test 106

3.3 Selected sensors 107

3.4 Reproducibility tests in static measurements 108

3.5 Chamber controlled test 110

3.6 Feasibility campaign 111

4 Discussion 112

4.1 Static comparison 113

4.2 Mobile measurements 114

4.3 Methodology discussion 115

4.4 Conclusion 115

5 Références bibliographiques du chapitre 117

Présentation du chapitre

Depuis plusieurs années, les petits capteurs sont utilisés en complément voire en remplacement des instruments fixes traditionnels. L'engouement pour ces nouveaux matériels s'explique par leurs nombreux avantages, et en premier lieu leurs dimensions réduites permettant une logistique infiniment simplifiée et leur bas coût qui rend possible l'achat d'un nombre important d'exemplaires et donc un déploiement à grande échelle.

Cependant, parmi la myriade de modèles disponibles dans le commerce, ces capteurs partagent souvent le même inconvénient, à savoir des performances au mieux mal connues et au pire mauvaises. D'où la nécessité d'évaluer finement les caractéristiques de ces matériels pour être à même de juger de la pertinence de leur utilisation pour tel ou tel objectif.

Dans le cadre du projet Polluscope, le but était d'équiper des volontaires avec des petits capteurs de pollution, pour quantifier leur exposition individuelle tout au long de la journée. La première étape a été de sélectionner les modèles répondant au cahier des charges du projet en fonction d'un certain nombre de paramètres quantitatifs. Pour cela, des mesures fixes ont été réalisées, en comparaison d'appareils de référence de la station du SIRTA (incluse dans l'infrastructure de recherche ACTRIS). Un outil statistique a été utilisé pour déterminer de manière objective différents paramètres de performance des capteurs. Des tests supplémentaires en mobilité ont été conduits. Ensuite, les capteurs retenus (mesurant le BC, le NO_2 et les PM) ont été plus minutieusement caractérisés (notamment leurs sensibilités en chambre contrôlée et leur reproductibilité en mesures fixes) avant leur déploiement dans une campagne de faisabilité.

Le présent chapitre est constitué de l'article intitulé *A methodology for the characterization of portable sensors for air quality measure with the goal of deployment in citizen science* qui a été accepté par la revue *Science of the total Environment* (STOTEN), le 26 septembre 2019. Le contenu de cet article a été intégré au présent manuscrit de thèse et est donc rédigé en anglais.

Abstract

The field of small air quality sensors is of growing interest within the scientific community, especially because this new technology is liable to improve air pollutant monitoring as well as be used for personal exposure quantification. Amongst the myriad existing devices, the performances are highly variable; this is why the sensors must be rigorously assessed before deployment, according to the intended use. This study is included in the Polluscope project; its purpose is to quantify personal exposure to air pollutants by using portable sensors. This paper designs and applies a methodology for the evaluation of portable air quality sensors to eight devices measuring PM, BC, NO_2 and O_3. The dedicated testing protocol includes static ambient air measurements compared with reference instruments, controlled chamber and mobility tests, as well as reproducibility evaluation. Three sensors (AE51, Cairclip and Canarin) were retained to be used for the field campaigns. The reliability of their performances were robustly quantified by using several metrics. These three devices (for a total of 36 units) were deployed to be worn by volunteers for a week. The results show the ability of sensors to discriminate between different environments (i.e., cooking, commuting or in an office). This work demonstrates, first, the ability of the three selected sensors to deliver data reliable enough to enable personal exposure estimations, and second, the robustness of this testing methodology.

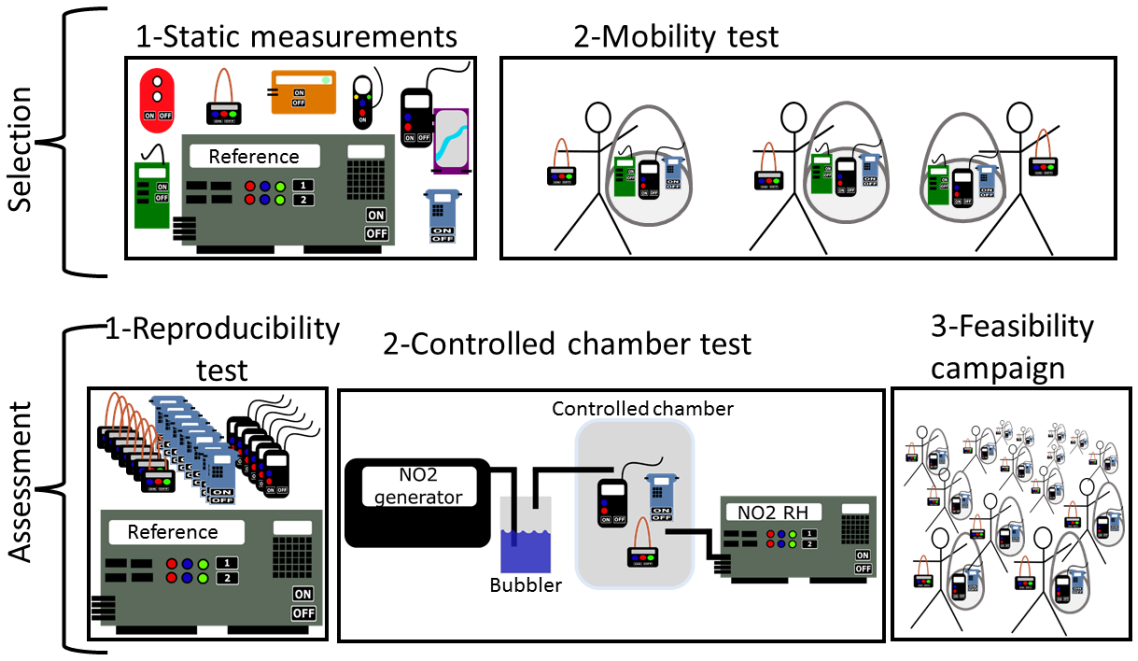


FIGURE III.1 – Graphical abstract.

1 Introduction

Atmospheric pollution is a well-identified threat to health (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2003; IARC, 2013; SANTEPUBLIQUEFRANCE, 2016; EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY, 2017) . WORLD HEALTH ORGANIZATION (2014) indicates that 94 % of world population is exposed to levels of air pollution that are hazardous. This highlights that monitoring pollution accurately is very important to understand better the phenomenon and to suggest solutions for its mitigation.

So far, monitoring networks do not enable the precise measurement of personal exposure to pollution, defined as the pollutant concentration inhaled by people over a period of time. The first reason is the interpolation between stations. Even with a great number of stations, interpolation is still required to quantify personal exposure, and that leads to errors. Second, the air sampling height (set by the legislation between 1.5 and 3 meters above ground level) is often above the average height of our respiratory system, which also induces a difference with the inhaled air. Furthermore, monitoring stations maps and daily reports are only based on outdoor measurements, but people spend most of their time indoors (KLEPEIS *et al.*, 2001), where high concentrations of air pollutants may exist (ADGATE *et al.*, 2004). This is why it is of primary importance to measure also indoor concentrations and to take into account the different environments where people live to quantify their personal exposure.

The solution to quantifying personal exposure could be portable air pollutant sensors. The field of small sensors is constantly improving (BORGHI *et al.*, 2017) thanks to the progress of available technologies. This type of sensor presents two main advantages over classical measurements. First, the sensor units are small and thus easily worn all day long by people, which could enable robust 24/7 personal exposure measurements (including indoor air measurements). Second, some of these sensor units are relatively low cost, which allows large numbers of units to be purchased and enables simultaneous monitoring of a large number of places.

Conversely, the main drawback of these devices is their questionable accuracy. In the field of small air quality sensors, several kinds of studies were published, such as sensor development (HU *et al.*, 2016; MEAD *et al.*, 2013; PENG *et al.*, 2013), sensor assessment (LIN *et al.*, 2015; BURKART *et al.*, 2010; SOUSAN *et al.*, 2016), exploratory measures of personal exposure (VELASCO *et al.*, 2016; VELASCO et TAN, 2016; HU *et al.*, 2014) and full-scale project involving large field campaigns (MEAD *et al.*, 2013; CASTELL *et al.*, 2015, 2017; SCHNEIDER *et al.*, 2017; HASENFRATZ *et al.*, 2015) .

Although previous projects were interesting, some limitations invite researchers to keep on improving the methods to quantify personal exposure. First, it is highlighted that most of the small sensors suffer from lower precision than reference instruments, which shows the importance of a robust assessment prior to launching field campaigns. The report by LEWIS *et al.* (2018) (not yet published during the experiments pre-

sented below) gave the state of the art of the low-cost air quality sensors. However, not all studies pushed the sensor characterization as far as it should be. Second, personal exposure is about measuring air quality as close as possible to the inhaled air, which is why it is of primary importance to give the sensor units directly to people. But some studies used sensor units on static measurements or attached to vehicles (VELASCO et TAN, 2016; CASTELL *et al.*, 2017; DEVILLE CAVELLIN *et al.*, 2016; DUVALL *et al.*, 2016; FISHBAIN *et al.*, 2017; GAO *et al.*, 2015; HOLSTIUS *et al.*, 2014), which is not as relevant as asking people to personally carry the sensor units. Finally, personal exposure is relevant in health impact studies for which it is interesting to have several measured pollutants. This last consideration points out single pollutant measurement studies as a limitation.

Île-de-France is the Paris region, it is the most densely populated in France but with great disparities between Paris centre and remote places. This region is also characterized as an important atmospheric pollutant emission area. More than one million inhabitants are exposed to nitrogen dioxide concentration exceeding the limit value (annual mean of 40 $\mu g.m^{-3}$) and 85 % of the population is exposed to $PM_{2.5}$ levels above the long-term objective [1] (annual mean of 10 $\mu g.m^{-3}$) (AIRPARIF, 2017, 2018, 2019).

The project Polluscope funded by the French National Research Agency addresses precisely the previously mentioned issues by asking volunteers to carry portable geolocalised sensor units all day long during one week in order to quantify personal exposure to several pollutants. This project is characterized by multidisciplinary objectives (large field campaigns with many volunteers, a cloud platform for data processing, a big data analysis, an epidemiological study, a deep data processing, etc.), but the first step was to conduct a robust sensor selection and assessment.

Polluscope is also defined by the diversity of the studied pollutants as this project will monitor PM (PM_{10}, $PM_{2.5}$ and PM_1), black carbon (BC) and nitrogen dioxide (NO_2). The choice of the monitored pollutants was made according to their impact on health as well as the exceedances experienced in Île-de-France for each pollutant. Indeed, Airparif, the French agency for air quality monitoring, states that some pollutants (PM_{10}, $PM_{2.5}$, NO_2, O_3, benzene) still exceed the limits. As these pollutants (as well as BC, which is not regulated) have a positive deleterious impact on health (SCHWARTZ *et al.*, 1996; WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2012, 2003; LIU et PENG, 2018; IARC, 2013; NIRANJAN et THAKUR, 2017; JANSSEN *et al.*, 2011) they are of great interest for the project.

Within Polluscope, the purposes of this paper consist of :

— Selecting the sensors in accordance with the project expectations (measurement performance, size, price, etc.) ; and

— Assessing the selected sensors to determine precisely their ability to be used in

1. Definitions of limit value and long-term objective are deeply detailed in Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe

the project.

2 Methods

2.1 Sensor selection protocol

2.1.1 Pre-selection

Among the main expected sensors specifications (listed in Table III.1), measurement ranges were set in accordance with the maximum measured hourly levels in Île-de-France by Airparif from 1990 to 2017 (O_3 : 170 ppb, NO_2 : 270 ppb and PM_{10} : 660 µg.m^{-3}). BC hourly mean values up to tens of micrograms per cubic meter were measured close to major traffic axes. As one of the objectives of this work is to monitor the exposure in different environments (inside, outside, in a car, etc.) throughout the day, a fine time resolution (below 5 min) was needed. Furthermore, some practical requirements were added due to the need to have sensors able to measure all day long, whatever the season, and which are easy to carry every day of the week. This is why a long enough battery life was necessary, as well as being light weight and having a large working temperature range. In addition to these fundamental specifications, the sensors had to present a detection limit, a precision and an accuracy in accordance with the project goals. Moreover, close attention had to be paid to other possible issues, such as interference from other pollutants, long-term drift, lack of data storage capacity, etc.

Expected specifications	
Measurement range	O_3 = [0;250] ppb NO_2 = [0;500] ppb BC = [0;50000] ng.m^{-3} PM_{10} and $PM_{2.5}$ = [0;1000] µg.m^{-3} VOC = depending on the sensor specificity ability
Time step	below 5 min
Battery life	12 hours as a minimum
Temperature range	[–10;40] °C
Weight (total to be worn)	below 2 kg
Detection limit, precision and accuracy	To be specified by the manufacturer

TABLEAU III.1 – Tested sensor specifications.

Tens of sensors measuring the pollutants of interest existed, but very few matched our expectations. First, the sensor units must be commercially available; nevertheless, beta versions of sensor units were considered in order to give a chance to almost commercialized units. Furthermore, the considered units had to be built for mobile measurements.

According to these specifications, a pre-selection was made, mostly based on a bibliographic survey. About fifty articles were studied; they are listed in Table S1 in the appendix.

At the end of the pre-selection stage, eight sensors fulfilling or mostly fulfilling the requirements were chosen to be tested. Unfortunately, some devices gave aberrant values, this is why no VOC results are presented in this work even if it was a pollutant of interest.

2.1.2 Testing strategy

The first step consisted of testing the sensors in static measurements, for up to 15 days, in ambient air, close to fixed reference instruments. These measurements took place at Site instrumental de recherche par télédétection atmospherique (SIRTA [2]) which is an atmospheric observatory belonging to the research insfrastructure ACTRIS [3]. For particulate matter, the reference instruments were Fidas (Palas), TEOM 1405F for PM_{10} (Thermo Scientific), TEOM 1400 for $PM_{2.5}$ and PM_1 (Thermo Electron) and Aethalometer AE33-7 for BC (Magee Scientific). For gas monitoring, the reference instruments were T200UP for nitric oxides and T400 for ozone (Teledyne). The time step was 1 minute for every instrument, except for TEOM, which was 15 minutes. The reference instruments' inlets were situated on the roof of the building (approximately 4 meters above ground level). Sensor units were fastened under a steel shelter (next to the reference instruments building) in order to be protected from rain; they sampled the air at around 2.5 meters above ground level. The units were powered all day long. This first step consisting of static measurements compared with reference instruments aimed to be a first assessment of sensor accuracy. For this kind of test, sensors are usually assessed compared with reference instruments by using root mean squared error (RMSE) and Pearson correlation R^2. However, these two indicators do not totally assess the capability of the sensor units to be used in field campaigns. First, RMSE is too sensitive to brief discrepancies between the reference instrument and the sensor. For instance, if two time series are very similar most of the time, but a sudden and significant difference occurs, the RMSE could be large. The Pearson correlation is a good indicator, but only for the linear domain. However, for extreme values, sensors could measure outside their linear domain. Therefore, other correlation coefficients dealing with non-linear domains are needed. This is why a tool developed by FISHBAIN *et al.* (2017) that quantitatively assesses the sensors was used. The algorithm is called SET for sensor evaluation toolbox, and as it is well described in the paper, only a brief explanation is given here. The SET adds six parameters to the two above-mentioned (RMSE and Pearson correlation) : the Kendall and Spearman correlation (assessing the non-linear correlation), the presence (quantifying the data loss), the source analysis (not used in

2. http://sirta.ipsl.fr
3. https://www.actris.eu/

the present work because not relevant in this context), the match score (a metric assessing the ranking order similarities) and the lower frequencies energy (LFE, estimating the sensor ability to properly capture the signal variability). Then, an integrated performance index (IPI) is calculated from the eight parameters; this index goes from 0 to 1 and the higher the IPI, the better is the sensor.

The second step consisted of mobility/reproducibility tests. These tests were done to assess the ability of the sensors to measure not only in static positions but also in motion. To assess the reproducibility of the measurements, a group of three persons were equipped, each with one unit of the selected sensors. The measurements lasted one working day and took place by following a route previously set, as done in scripted exposure studies (JARJOUR *et al.*, 2013). The itinerary was chosen to pass through different environments (public bus, tramway, metro, office and restaurant) in downtown and suburbs of Paris. The route also went close to Airparif monitoring stations (`www.airparif.fr`), so as to get some "reference points" throughout the day. This itinerary is plotted in Figure III.2.

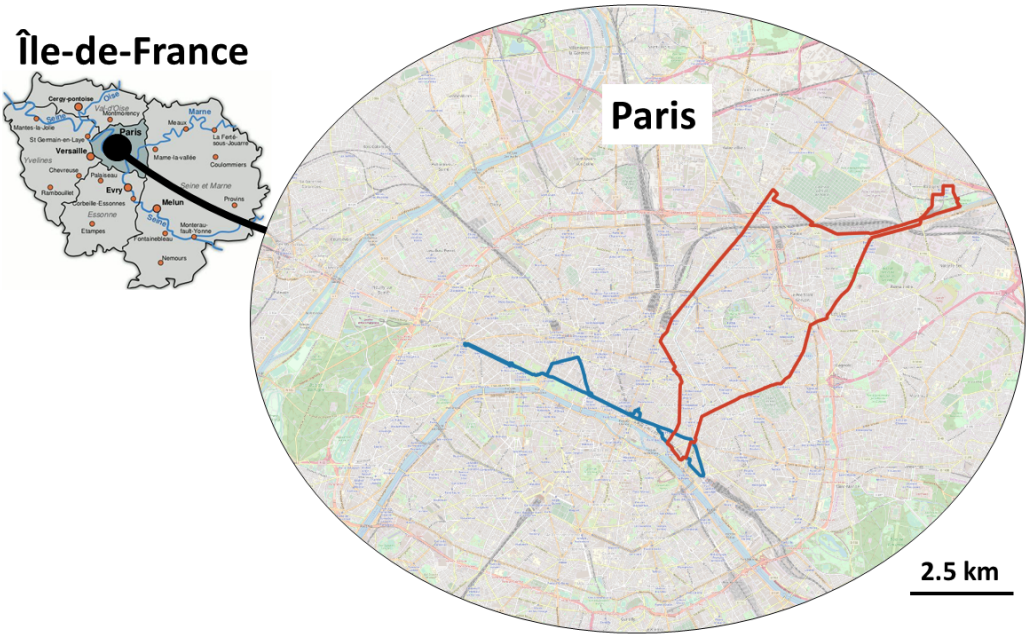


FIGURE III.2 – Routes for the mobility tests (plotted in red and blue). Sources : actualitix, and OpenStreetMap (modified).

2.2 Selected sensors assessment

Once the selection tests were over and the sensors were selected, it was of primary importance to conduct a robust assessment of these instruments to be used in the field campaigns. The different steps of this assessment are described below.

2.2.1 Reproducibility tests

Fifteen sensor units were purchased for the "real" campaigns, all of them had to measure in the same way, which is why reproducibility, accuracy and precision had to be properly checked. From June 26th to July 2nd 2018, all fifteen units of each selected sensor were tested simultaneously in static measurements co-located with reference instruments just like during the selection step.

2.2.2 Controlled chamber tests

The second step's goal was to assess the sensors' sensitivity to humidity, reactivity and interferences to pollutant level changes as well as the sensors' signal to noise ratio under constant conditions. These tests were conducted in a controlled chamber where the humidity is controlled (from approximately 40 % to 80 % relative humidity, the entire cycle lasted one hour, two cycles were conducted) as well as NO_2 concentration (from 0 to 200 ppb). These are the typical orders of magnitude the sensors will have to deal with due to environmental changes during the coming campaigns. NO_2 variation is of course useful to characterize sensors measuring NO_2, but this test was also relevant for other gas sensors, as some of these devices can suffer from NO_2 interference.

2.2.3 Feasibility campaign

Finally, a feasibility campaign was performed, which consisted of a rehearsal or a practice for the coming "real" campaigns. In other words, the selected sensor units were worn by collaborators all day long for a week, in the exact same conditions that would occur during the real campaigns. The goal here was to check for any issues of any kind (battery life, inlet sampling, data flow, data processing, etc.) This exercise also allowed us to validate the final campaign protocol.

2.2.4 Final sensor selection

The authors have decided to anonymize the non-selected sensors in order not to discredit devices that did not give good results during our experiments but which may have been improved since then. The final selected sensors are presented in detail in this work : the AE51, the Cairclip and the Canarin; below called, respectively, sensor A, sensor C and sensor F (technical details about measurement principle are shown in appendix A).

3 Results

Eight sensors were tested during the selection tests. The main specifications are listed in Table III.2.

3.1 Static ambient air tests

For static ambient air tests the results of six of them are presented (the sensors G and F showed aberrant values). An example of the time series is given for the sensors A, B and C in Figure III.3 and gives a preliminary assessment of the sensors' reliability. As shown in Figure III.3, the results from several days of continuous measurements of sensors versus reference instruments are heterogeneous among the different sensors and thus difficult to assess. The first time series exhibits a BC sensor (black line), which gave results very close to the reference instrument (grey line). For this sensor, the results were satisfying : the two lines are almost always overlapping. This first basic tool (studying the time series) identified sensor A as being in agreement with the project expectations.

Sensor	Price (€)	Weight (g)	Measured pollutant
A	5000–10000	200–400	BC
B	2000–5000	600–800	PM_{10}, NO_2, O_3, VOC
C	500–1000	0–100	NO_2
D	1000–2000	400–600	NO_2
E	2000–5000	600–800	PM_{10}, $PM_{2.5}$, PM_1
F	500–1000	600–800	PM_{10}, $PM_{2.5}$, PM_1
G	1000–2000	100–200	VOC
H	2000–5000	400–600	CO, NO, NO_2, O_3, PM_{10}

TABLEAU III.2 – Main expected specifications of the sensors.

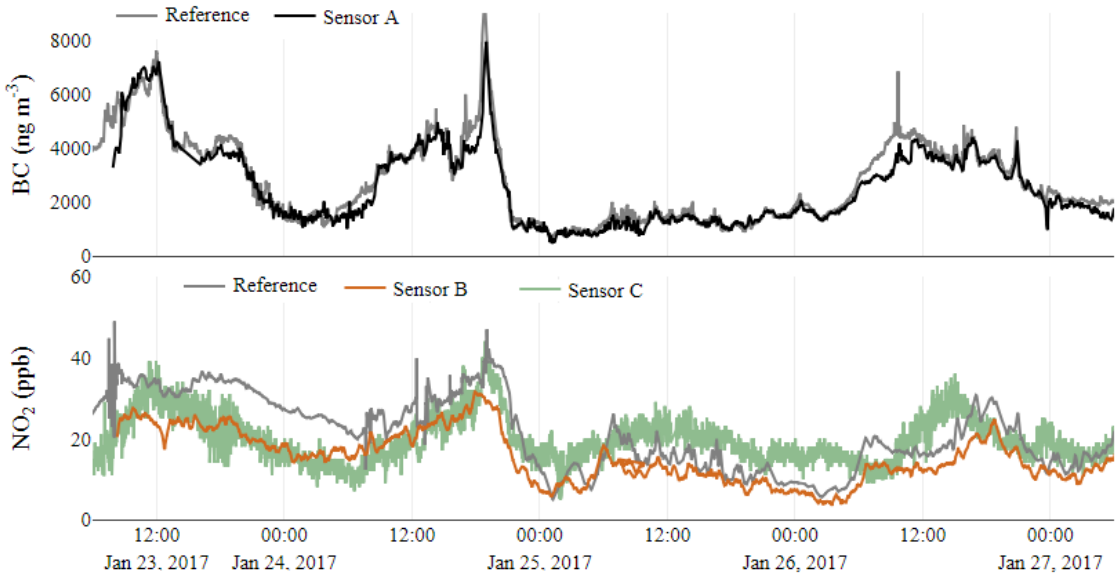


FIGURE III.3 – BC and NO_2 time series in static measurements.

However, the results were not always that unambiguous, and some sensors gave medium results like the nitrogen dioxide sensors presented in the second time series (Figure III.3). For these two devices, it is difficult to assess the performance of the sen-

sors by only using the time series. Furthermore, the difference with the reference instrument and the correlation are not the only characteristics to focus on, but also the medium term shifting, the lack of data, dynamics, etc. are important. This is why the SET tool (presented in the methods section) is relevant.

In Table III.1, the integrated performance index (IPI) and the other SET results are presented for the six sensors used in this work. The measurements time bases and the dates of the considered period of time are also given here. BC measurements were done only by sensor A. The satisfying performance of this sensor demonstrated with the time series is corroborated by the SET evaluation, with a very good IPI of 0.91, which is due to the high results for every single parameter. Ozone was only measured by sensor B. For this pollutant, the IPI is mediocre with a value of 0.46. This is explained by the non-negligible data loss : the presence is 0.75, which means that one value out of four is missing. Furthermore, the RMSE is high (15 ppb) compared with the mean value of 8 ppb, and even the match score (0.3) is poor. Three sensors measured NO_2. The best one was sensor B, with an IPI of 0.76 and a RMSE of 5 ppb. Sensor C gave poor results and even aberrant values highlighted by very low correlation coefficients (below 0.15). Sensor D has a fair correlation coefficient (higher than 0.5) but suffers from a large RMSE (37 ppb), poor match score (0.24) and quite significant data loss (presence of 67 %). Particulate matter was measured by three sensors : sensor B measured PM_{10} and the sensors E and F measured PM_{10}, $PM_{2.5}$ and PM_1. Sensor F gave the best results for all the PM sizes, with an IPI of 0.64, 0.80 and 0.78 for PM_{10}, $PM_{2.5}$ and PM_1, respectively. The others gave a much lower IPI. The major advantage of sensor F is the data availability, which does not suffer from data loss. Its match score is acceptable for the three PM sizes (always larger than 0.6) although this parameter is lower than 0.43 for the others. Even if its RMSE is large, sensor F gives a relevant approximation of the PM concentration.

Pollutant sensor	M	Match	RMSE	r	t	S	Pres	LFE	IPI	SensTB (min)	RefTB (min)	Start time (TU)	End time (TU)
BC A	1077	0.88	268	0.98	0.85	0.96	0.97	1.00	0.91	5	1	23/01/2017 07 :55	06/02/2017 15 :05
O_3 B	8	0.30	15	0.70	0.60	0.80	0.75	1.00	0.46	1	1	23/01/2017 07 :43	03/02/2017 08 :44
NO_2 B	11	0.46	5	0.94	0.72	0.89	0.78	1.00	0.76	1	1	23/01/2017 07 :43	03/02/2017 08 :44
NO_2 C	20	0.35	13	0.04	0.08	0.12	1.00	1.00	0.42	1	1	20/01/2017 14 :00	27/01/2017 10 :00
NO_2 D	47	0.24	37	0.54	0.54	0.73	0.67	1.00	0.56	1	1	23/01/2017 13 :56	01/02/2017 10 :09
PM_{10} B	104	0.43	112	0.18	0.20	0.26	0.81	0.99	0.40	1	15	23/01/2017 07 :45	03/02/2017 08 :45
PM_{10} E	535	0.37	1819	0.06	0.38	0.52	0.69	0.89	0.07	1	15	23/01/2017 08 :30	03/02/2017 16 :00
PM_{10} F	21	0.63	16	0.84	0.33	0.46	1.00	0.99	0.64	1.5	15	26/01/2017 12 :30	06/02/2017 15 :15
$PM_{2.5}$ E	136	0.43	185	0.45	0.52	0.72	0.69	0.99	0.49	1	15	23/01/2017 08 :30	03/02/2017 16 :00
$PM_{2.5}$ F	18	0.76	10	0.91	0.66	0.82	1.00	0.99	0.80	1.5	15	26/01/2017 12 :30	06/02/2017 15 :15
PM_1 E	43	0.43	33	0.76	0.62	0.82	0.69	1.00	0.65	1	15	23/01/2017 08 :30	03/02/2017 16 :00
PM_1 F	13	0.77	8	0.88	0.66	0.82	1.00	0.99	0.78	1.5	15	26/01/2017 12 :30	06/02/2017 15 :15

TABLEAU III.3 – SET results for every sensor, the units are "ppb" for gases, ng m–3 for BC and µg m–3 for PM. Pollutant sensor : measured pollutant and sensor's name; M : mean concentration; Match : match score; RMSE : root mean squared error; r : Pearson correlation coefficient; t : Kendall correlation coefficient; S : Spearman correlation coefficient; Pres : presence parameter; LFE : low frequencies energy parameter; IPI : SET integrated performance index; SensTB : sensor time base : RefTB : reference time base; Start time : measurement's beginning; End time : measurement's ending.

This first static ambient test led us to rule out sensor E, which gave aberrant values for PM_{10}, as well as sensor D because of its non-satisfactory results. Sensor B was kept despite the mediocre results for O_3 (IPI of 0.46) and PM_{10} (IPI of 0.40), thanks to its multi-pollutant measuring ability and because the producing firm should improve the sensor before the next testing step. Sensor C gave here poor results, but the authors were aware that good results had been obtained with this device, and it was suggested that these unsatisfactory results could be due to an out-of-date electrochemical sensing cell or an inappropriate storage, which would lower the sensor performance. This is why new units of this sensor were purchased for the following testing steps.

3.2 Mobility/reproducibility test

This test involved the following sensors : sensor B, sensor C and sensor F. The BC sensor A was not involved in this mobility tests because studies (EZANI *et al.*, 2018; LIN *et al.*, 2017) have already demonstrated its ability to perform mobile measurements. Figure III.4 and Figure III.5 (and Fig. S1 in Appendix) show, for the three units of each sensor, the entire time series for every sensor of each pollutant and the comparison with the Airparif stations when the route goes by these stations. Figure III.4 refers to the NO_2 sensors. The whole-day time series shows that sensors C present a better reproducibility between the units than sensors B. Secondly, the sensors C show a better dynamic response whereas sensors B present averaged values. Moreover, this figure demonstrates the sensitivity of the sensors C to monitor the environmental changes. Three specific environments are pointed out in the time series : “Opéra” is an Airparif monitoring station classified as traffic influenced, “Restaurant” refers to the lunch break, which took place in a cafeteria and “Bus” stands for bus travel. Sensor C was able to identify different levels associated with different environments : NO_2 was high (around 50 ppb) during the time spent close to the Opéra traffic location, low (about 10 ppb) in the restaurant (indoors) and presented strong variations during bus travel. Furthermore, these sensors quickly detected the environment changes. On the contrary, sensors B were very slow to monitor pollutant level variations, and were unable to properly discriminate environmental changes. Below the main time series, graphs allow us to estimate the accuracy of the sensors against Airparif stations, which can be considered as reference measurements. Except for the “Paris centre” station, the three sensors C were in the right range; the variations were also well monitored, especially for the “Célestins” and “Opéra” stations. The sensors B never showed clear variation, and a significant difference existed between the three units (up to tens of ppb for the “RN2” station). Figure III.5 shows the mobility test results for PM_{10} sensors B and F. The time series depict poor consistency between the units, especially for sensor B, for which a gap of up to 50 $\mu g.m^{-3}$ was observed. The comparison with the Airparif stations shows that sensors B gave poor results : for the stations “Paris centre” and “Bobigny”, the sen-

sor values were significantly different from the reference; for the “Opéra” station, results were fair (a shift of about 10 µg.m^{-3} appears); and for the “RN2” station, the difference between the three units was substantial (about 30 µg.m^{-3}). Results were better for the sensors F : the sensors were almost always in the range of the reference station, with an inter-sensor difference not larger than 20 µg.m^{-3}. Nevertheless, sensors F results were poor for the “Bobigny” station, for which the difference with the reference went up to 30 µg.m^{-3}.Three units of each sensor (B, C and F) were tested during this mobility steps. Sensors C and F presented the best results.

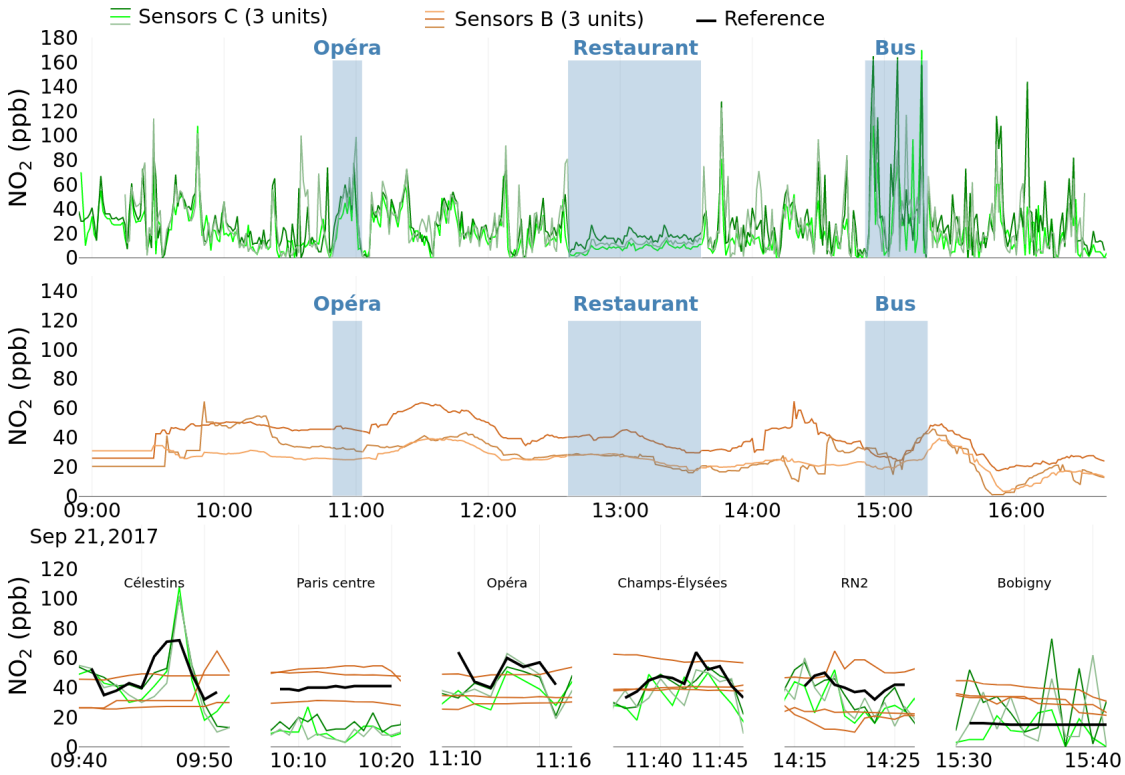


FIGURE III.4 – Mobility tests for NO_2 sensors. The three sensors C are plotted in shades of green, the three sensors B in shades of orange, the reference Airparif stations are plotted in black.

3.3 Selected sensors

The BC sensor A gave satisfying results and was therefore selected for the next step. The sensors C gave suitable results during the mobility tests, which confirms the hypothesis that a deteriorated unit was used during the static measurement tests. This sensor gave better results than sensor B for NO_2. The PM sensor F gave more accurate results than sensor B. For this reason and because of the poor results for NO_2 and O_3, sensor B was excluded.

The retained sensors were sensors A (BC), C (NO_2) and F (PM_{10}, $PM_{2.5}$ and PM_1). The next section deals with the assessment of their capabilities. Several units of each of the three sensors were purchased : 15 units for the sensors C and F, and 6 units for the sensor A (due to its high cost).

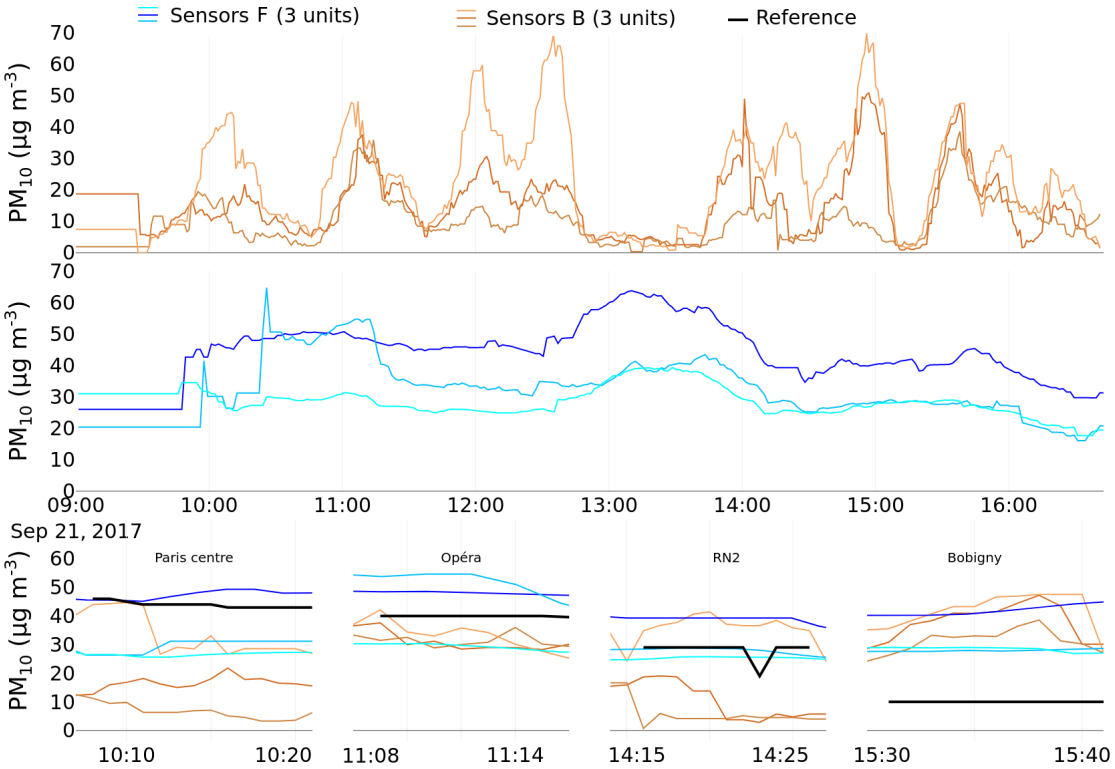


FIGURE III.5 – Mobility tests for PM_{10} sensors. The three sensors F are plotted in shades of blue, the three sensors B in shades of orange, the reference Airparif stations are plotted in black.

3.4 Reproducibility tests in static measurements

An overview of the results is presented in Figure III.6. From the top to the bottom, are presented the BC, NO_2 and $PM_{2.5}$ measurements. The reference instrument is plotted in black and the sensors in coloured lines. Generally, the sensors closely followed the reference instrument trend even if some discrepancies were observed. The BC sensors A were very accurate, despite some noisy periods. On the whole, the NO_2 sensors C overestimated the concentration, this is certainly due to the low NO_2 ambient concentration compared with the limit of detection (20 ppb according to the manufacturer's specifications). This behaviour was already observed by DUVALL *et al.* (2016). Even if these sensors were still able to monitor the global variability in these conditions, another measurement campaign was conducted. The objective was to submit the sensors to NO_2 ambient levels higher than the devices' detection limit. From August 28th to September 4th, fifteen NO_2 sensors C were used to measure conditions at the Airparif station close to a major road (Paris ring road). The results overview is presented in Appendix (Fig. S2), the rest of this work is based on the results from this experiment. Concerning the PM sensors F, they were both quite close to the reference and very reproducible to one another, except for one unit plotted in light green, which presented erratic values. For the $PM_{2.5}$, the mean RMSE is 6 µg.m^{-3}, which is fairly low compared with the measured concentration in mobility in Paris and its suburbs (often higher than 40 µg.m^{-3}).

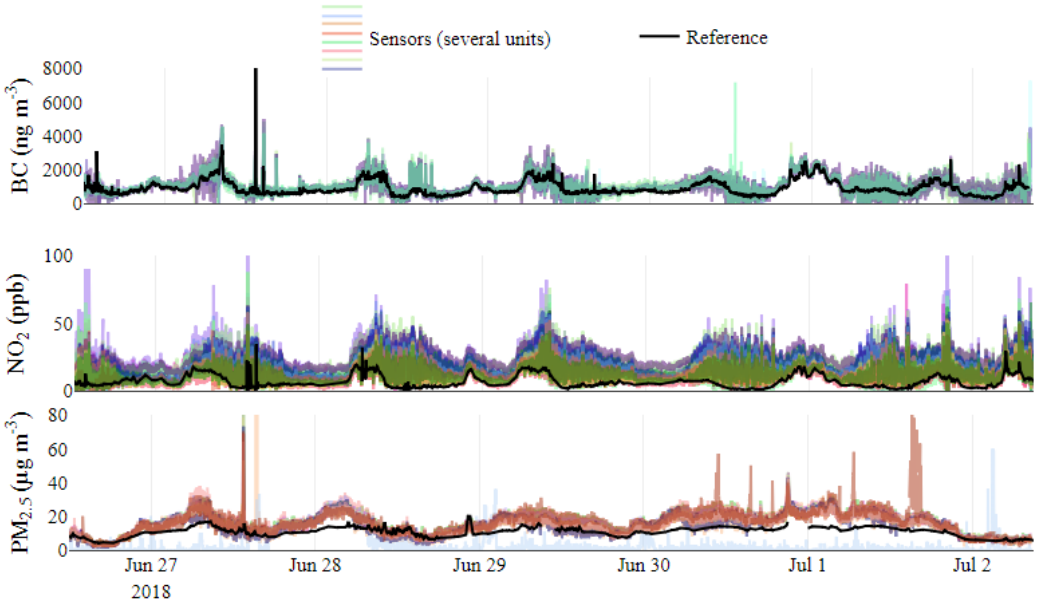


FIGURE III.6 – Reproducibility tests for sensors A, C and F with reference instruments.

The SET results for the BC sensors are presented in details in Table S2 in appendix. The IPI is high (around 0.8) for all the sensor units. These sensors did not suffer from data loss at all (the presence parameter is always almost 100 %). The reproducibility between the units can be quantified by the measuring range, defined as the average of the difference across the units between the maximum and the minimum for each measurement date. For these BC sensor units, the measurement range is 616 ng.m^{-3}, which is not negligible but below the mean concentration value.

The SET results for the fifteen NO_2 sensor units (Table S3 in appendix) are homogeneous, the IPI spans from 0.75 to 0.79. The mean measured concentration was above 40 ppb, which is higher than the limit of detection. This leads to good correlation coefficients (above 0.76 for the mean Pearson coefficient) and reasonable RMSE compared with the ambient levels (mean RMSE is 14 ppb). Moreover, data loss was very uncommon as shown by the presence parameter.

The PM SET results are presented in Tables S4, S5 and S6 in appendix for the three PM sizes. Regarding $PM_{2.5}$ sensor units, the IPI is above 0.68, except for the sensor unit F7, which was defective (plotted in light blue in Figure III.6). The presence is higher than 0.72 (except for F6 at 0.62) : the sensor units F data loss was low. The correlation coefficients were never below 0.6, which shows good agreement with the reference. The mean measuring ranges for the three classes of PM are 16 µg.m^{-3}, 19 µg.m^{-3} and 20 µg.m^{-3}for PM_1, $PM_{2.5}$ and PM_{10}, respectively. These measuring ranges are not negligible but the mean RMSE values are lower : 4 µg.m^{-3}, 6 µg.m^{-3} and 14 µg.m^{-3} for PM_1, $PM_{2.5}$ and PM_{10}, respectively. This means that a discrepancy existed between the units, but the general agreement with the true value is acceptable.

3.5 Chamber controlled test

Figure III.7 shows the results of this test. The top chart represents the controlled parameters monitored : humidity and NO_2 concentration. The three others are the sensors results.

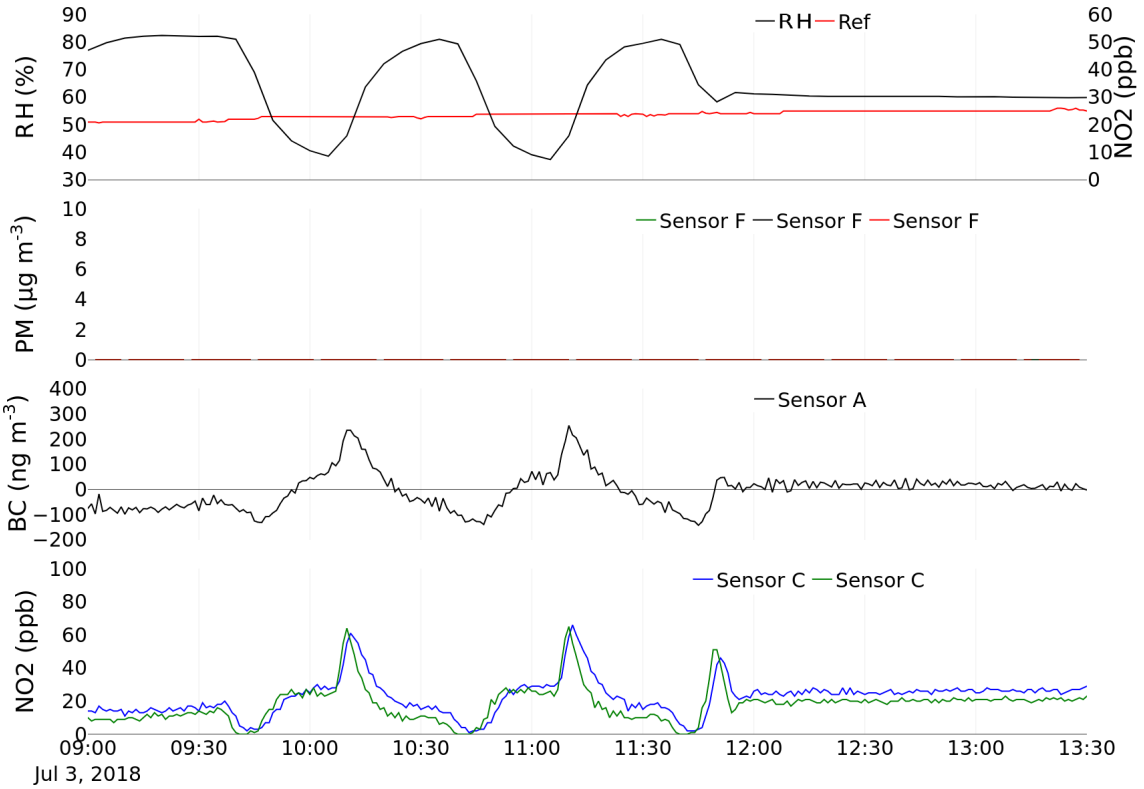


FIGURE III.7 – Chamber controlled tests for BC sensor A, PM sensor F and NO_2 sensor C.

The sensor F values were always zero : it was not affected at all by humidity changes (at least in the absence of PM). The BC sensor A was clearly affected by humidity variations as it showed BC concentration variations at the same time as humidity ones. When the humidity was decreasing, a positive artefact of up to 250 ng.m^{-3} was observed. Conversely, a negative artefact of 150 ng.m^{-3} was reached when the humidity decreased to 40 % RH. The mean value and the standard deviation of this sensor over the constant humidity period were respectively 15 ng.m^{-3} and 14 ng.m^{-3}, which is low compared with ambient levels. Two NO_2 sensor units C were measuring in the chamber. They presented a sensitivity to humidity changes with the same pattern as the BC sensor. The positive artefacts went up to 66 ppb and the negative artefact was constrained at zero (there is no negative value). We have also to note that the two sensor units gave results close to one another, with a RMSE of 7 ppb. Over constant humidity and a NO_2 concentration of 25 ppb, their mean values were 21 ppb and 26 ppb with a standard deviation around 1 ppb.

The second test conducted in the controlled chamber was the NO_2 variation (Fig. S3 in Appendix). This experiment consisted of a succession of one-hour steps of 0 ppb,

50 ppb, 100 ppb, 200 ppb, 0 ppb and a final longer 50 ppb stage over several hours. Inside the chamber, the relative humidity was set at 60 % and there is no particulate matter.

The ability of the sensors to monitor quick concentration changes was demonstrated here as the two sensor units reacted at the same time as the reference instrument. The sensor units were able to monitor increases (up to 200 ppb) and decreases down to 0 ppb. However, a gap can be observed between the sensor units and the reference, the associated RMSE is 11 ppb and 15 ppb. For the final longer step at 50 ppb, the RMSE stood at 9 ppb and 2 ppb.

To conclude for the controlled chamber tests, although sensor F presented no artefacts due to humidity changes (with a zero concentration of PM), the sensors A and C were sensitive to humidity. During the following campaigns, this will have to be taken into account, a correction or an invalidation protocol may be needed.

3.6 Feasibility campaign

The feasibility campaign was conducted with fifteen volunteers from Monday 18th to Friday 22nd June 2018. One sensor unit C and one sensor unit F were given to each volunteer and six sensor units A were shared between the participants. This campaign was conceived as a proof of the Polluscope concept, thus, only a limited analysis of the results was done.

Globally, the campaign was a success : all the sensor units were worn for the whole week. The data availability (the time resolution was one minute) is 66 % for sensors A and 69 % for sensors F, which can be considered as a satisfying result. The data loss was due to minor problems and routine maintenance (filter change, turning on and off, powering, etc.). However, the data availability for the sensors C only reaches 41 %. This was caused by storage memory erasure when the sensor ran out of power. The coming campaigns protocols will prevent this issue. Generally, the data availability was slightly lower than during the previous tests, this was due to the campaign environment and the fact that the sensor units were operated by volunteers without expert skills.

Figure III.8 shows the results of the three sensor units worn for the whole week by a volunteer. Four kinds of environments are pointed out : “indoor” for the time spent inside, “polluted indoor” for emitting activities conducted indoors (cafeteria, smoking or cooking, for instance), “commuting” journeys (whatever the travel mode) and “outdoor” for the time spent outside any building. The indoor environment is the more frequent environment, nevertheless, the spikes were usually observed during commuting or in polluted indoor environments. The major BC and NO_2 peaks occurred most frequently during commuting trips. Inversely, the highest particulate values were measured during “polluted indoor” episodes. An example of contrasted environments (commuting, indoors and tobacco smoke in indoor environment) measurements is

presented in Appendix, Fig. S4. During the campaign, artefacts due to quick environmental change (studied in the controlled chamber in Section 3.5) were observed; this is more detailed in Appendix, Fig. S5).

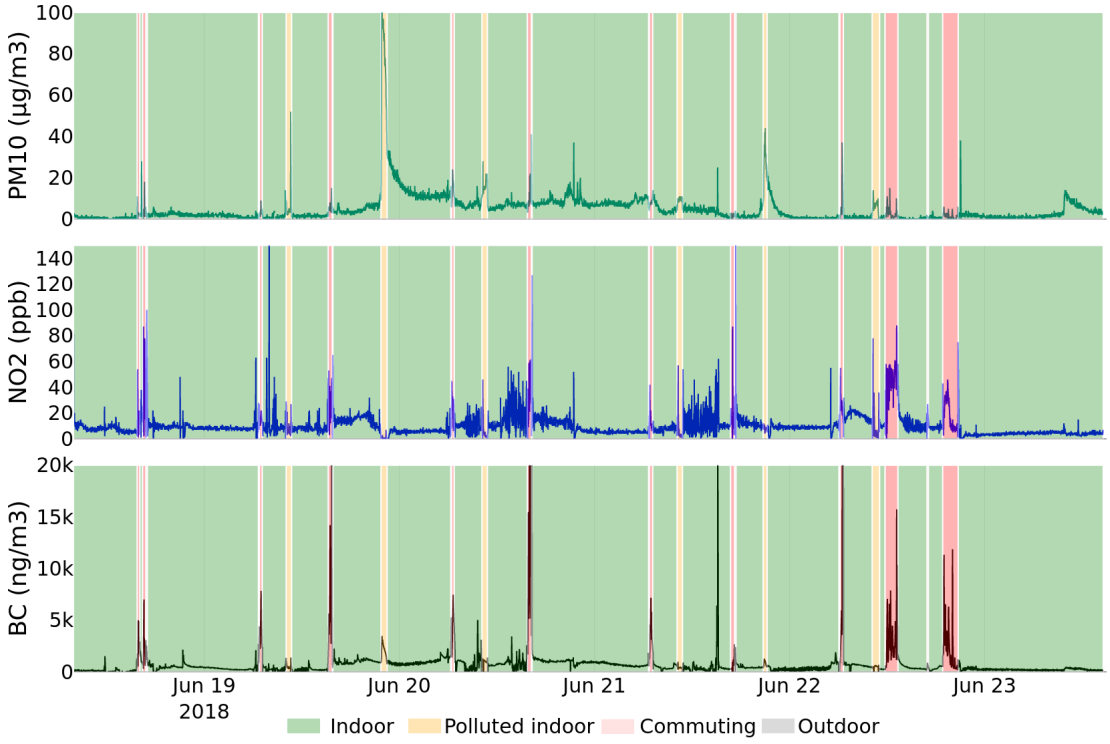


FIGURE III.8 – Mobility test results.

This feasibility campaign demonstrated the capability of the Polluscope protocol to conduct a campaign lasting a whole week with volunteers. The results from the sensors enable us to discriminate several emitting activities; a preliminary estimation of the personal exposure is thus available.

4 Discussion

The first stages of Polluscope (the selection and assessment of the sensors) have been conducted. The AE51 (BC), the Cairclip (NO_2) and the Canarin (PM_{10}, $PM_{2.5}$ and PM_1) have been selected and assessed. The feasibility campaign demonstrated that these three sensors are reliable enough to be used for full-scale campaigns involving volunteers from the general public. Their ability to discriminate different environments (commuting trips, polluted or clean indoor environment, etc.) has been proven.

For the static measurement assessments, we used the SET algorithm designed by FISHBAIN *et al.* (2017), available as an open source resource [4]. In their article, they presented results from 25 AQMesh NO_2 sensor units that had taken measurements for

4. `fishbain.net.technion.ac.il`

about three months in static positions. The mean related IPI is 0.58, this is very close to our mean Cairclip IPI (from the reproducibility test) of 0.54; even if the Cairclip is designed for mobile measurements whereas the AQMesh system is designed for static monitoring (i.e. expecting to have a better performance than a portable device). Knowing the successful deployment of the AQMesh sensor units, this result demonstrates the reliability of the Cairclip. FISHBAIN *et al.* (2017) also used the SET with PM sensors (DC1700 Dylos and GeoTech), the mean resulting IPI is 0.63. The $PM_{2.5}$ Canarin sensor used in our study gave significantly better results with a mean IPI of 0.73.

The SET algorithm was also used by BRODAY et THE CITI-SENSE PROJECT COLLABORATORS (2017). They presented unpublished results from about three months of ambient air measurements of six PM_{10} sensor units located in Ostrava, Czech Republic. The mean IPI is 0.72, which is very close to the result from our study (0.73).

Due to its recent release, SET algorithm results have not been published in other articles yet. To the best of our knowledge, our study is the first to apply the SET evaluation to the AE51 and the Cairclip sensors. However, these two devices have been largely used and several results have been published, some of the more relevant for our study are discussed below.

4.1 Static comparison

LIN *et al.* (2017) compared AE51 with reference instruments and found a good mean correlation of 0.77. VIANA *et al.* (2015) conducted a study involving six AE51 and a reference station in static measurements, the correlation coefficient was above 0.75. In our study, the mean correlation coefficient was 0.80. This higher agreement may be due to higher inlet flow (150 $mL.min^{-1}$ compared with 100 $mL.min^{-1}$ in the VIANA *et al.* (2015) study) or coarser time resolution (1 min in our study and 1 sec in the LIN *et al.* (2017) study).

Several other studies have pointed to the good results of this black carbon sensor in agreement with our results (CAI *et al.*, 2014; GILLESPIE *et al.*, 2017; VELASCO et TAN, 2016).

The recent low-cost sensors review by the World Metrological Organization (LEWIS *et al.*, 2018) described several performance evaluation programs as the work supported by the United States Environment Protection Agency (EPA) [5]; they described an air sensor toolbox where the main performances of tens of sensors were gathered and compared. For the Cairclip NO_2 sensor, the EPA and JIAO *et al.* (2016) state that a correlation coefficient between 0.42 and 0.76 was obtained with reference instruments. Our mean Pearson correlation was 0.76, which is in the high part of the EPA range. The additional information given by the SET algorithm in our study is the good match score of 0.64 and the absence of data loss (the presence parameter reaches almost 100 %).

5. https://www.epa.gov/air-sensor-toolbox

Another example is the study conducted by SPINELLE *et al.* (2015). They found a correlation of up to 0.75 for the Cairclip sensor units. This result is both in the EPA range and close to our result of 0.76.

Due to its new release, only a few research works including Canarin have been conducted. For instance, TSE *et al.* (2018b) presented a project based on static measurements from four Canarin units. Some tests were conducted in Bologna, Italia, and PM_{10} maps have been produced. These works were preliminary and the most accomplished article about Canarin sensor is certainly the one conducted by TSE *et al.* (2018a). They deployed nine Canarin units in a library inducted at the UNESCO world heritage list. The sensors were measuring 24/7 for months (from Summer 2017 to Spring 2018), which enabled to show that a clear diurnal pattern occurred with higher levels during night time. On a longer period of time it was the winter season which experienced more pollution. This protocol also permitted to quantify that 56 % of the time, the $PM_{2.5}$ air pollution level was low according to the EPA standards (below 12 $\mu g.m^{-3}$). The coming improvements announced in these three articles suggested a wider use of the Canarin in a near future. Overall, these works underlined the promising capabilities of this sensor. The present paper confirmed this first evaluation and went a step further (larger amount of units, mobile measurements, etc.) to prove the ability to use the Canarin to equip volunteers for the personal exposure quantification.

4.2 Mobile measurements

It is usually more difficult to robustly assess sensor accuracy in mobile measurements as the reference instruments are unlikely to be usable in motion. A metric that can be used is the agreement between several units of portable sensors (previously assessed – or not – in static measurements versus a reference instrument). This provides information on the reproducibility and thus on the reliability of the mobile device. Another possibility is to compare the sensor measurements with static stations considered as a reference if the mobility route goes close to this kind of monitoring site.

The EZANI *et al.* (2018) study was based on mobile measurements performed with two AE51 units. There were no reference instruments but the correlation between the two units was good : 0.92. LIN *et al.* (2017) performed mobile AE51 measurements. Comparison was possible thanks to 17 transient immobile periods (of less than one hour) nearby reference stations. The AE51 unit showed an interquartile range agreement with the reference instrument of 82 %. High-resolution mapping is possible with the AE51, as in the study of DEN BOSSCHE *et al.* (2015) where sensor units were mounted on bikes in Antwerp, Belgium. A 50-meter resolution was obtained with an uncertainty of 25 %. PANT *et al.* (2017) performed a study aiming at quantifying personal exposure to BC in New Delhi, India. The AE51 were given to volunteers and environ-

ments (commuting, cooking, etc.) were distinguished.

Few studies have been published on the Cairclip sensor being used in mobile measurements, especially compared with the abundant literature related to the AE51. The recent work by CHAMBERS *et al.* (2018) found no consistent relationship between NO_2 concentrations and health parameters. The authors state that the Cairclip was able to appropriately monitor personal exposure and a clear diurnal cycle was observed but no more validation data was provided. The study by REID (2015) is based on the qualification of Cairclip sensors. Mobile measurements were conducted with two Cairclip units in different environments : public transport, outdoor and indoor. The sensors monitored interesting variability, especially close to traffic.

Lastly, AGUIARI *et al.* (2018) introduced a possible use of the Canarin by attaching them to bikes.

4.3 Methodology discussion

Our work has revealed that the three selected sensors are appropriate for personal exposure assessment. Beyond that first result, the Polluscope selection and assessment methodology was also an outcome of this study.

It is now well known, even in the emerging field of small air quality sensors that a complete sensor assessment is of primary importance to obtain reliable data. Some studies were only based on laboratory experiments (MANIKONDA *et al.*, 2016; NG *et al.*, 2018) but in-the-field calibration was identified as necessary to properly assess the sensors' capabilities (CASTELL *et al.*, 2017; SCHNEIDER *et al.*, 2017) as the results can be substantially different from laboratory-controlled environments. For instance, during our tests, the Cairclip showed better results during the controlled chamber tests. The ambient air tests were very useful to reveal that the Cairclip had difficulties in measuring low ambient concentrations.

As seen in the section concerning the reproducibility tests, non-negligible differences were observed between units of the same sensor. This highlights the importance of testing several units at a time. In this study, we conducted tests with 6 AE51, 15 Cairclip and 15 Canarin. For some of the previously published studies, the small number of tested units was a limitation, for example, LIN *et al.* (2017) (two AE51 and only one for the mobility tests), EZANI *et al.* (2018) (two AE51), DUVALL *et al.* (2016) (two Cairclip).

4.4 Conclusion

No remote sensor is perfect, and the three selected ones are the result of compromises and each have strengths and weaknesses. The AE51 is accurate, its IPI (above 0.8) is higher than all other sensors. This BC sensor is also reliable and easy to use with very little data loss. But it is sensitive to humidity, which leads to some artefacts when quick environmental changes occur, and its high price is also a weakness because fewer units

can be purchased. The Cairclip is very light and thus easy to carry all day long, but the storage memory is erased if the sensor unit runs out of battery, thus it is consequently more demanding for the operator. Moreover, even if these sensors demonstrated their ability to perform reliable measurements in mobile measurement (see related section), the detection limit (20 ppb) is not appropriate for low NO_2 levels. The Canarin is able to send data via Wi-Fi and has a high storage capacity (several weeks of measurements), which is useful when the data sending is not possible. Its robustness in mobility is also an important advantage : the Canarin was the sensor that presented the highest data availability during the feasibility campaign (69 %). This sensor showed satisfying results for the $PM_{2.5}$ measurements (IPI of 0.7) but substantially lower for PM_{10} (IPI of 0.4). Finally, the weight of the sensor unit (it is quite heavy) is a drawback.

Even if the three selected sensors have some weaknesses, their ability to be used in mobile measurements has been demonstrated. For the coming campaigns, attention will be given to their drawbacks.

To conclude, the Polluscope project is one of the few studies that has conducted an in-depth sensor assessment including the most important following steps :

— Several kinds of tests were performed. Ambient air static measurement tests against reference instruments was the first assessment of the sensors in real atmosphere with natural meteorological parameters variability (temperature, humidity, wind speed and direction, etc.) The laboratory tests were of primary importance to quantify the sensors; responses to rapid atmospheric changes (i.e., humidity, pollutants levels). Mobile measurements were necessary as the project goal is to use the sensors for personal exposure, to be worn by volunteers.

— A large number of units of each sensor was tested to quantify the reproducibility and to eliminate problems arising from a single deficient unit.

— A robust multi-metric static measurement assessment with the SET algorithm was conducted in order to be as rigorous as possible in the assessment.

The next stage of the Polluscope project will be the full-scale campaigns involving fifteen volunteers each week during the six weeks per studied season. These campaigns will take place over two years and will involve 160 people. Even if the size of the project is already consistent, a valuable perspective would be to recruit more volunteers over a larger area in order to increase the representativeness of the study.

5 Références bibliographiques du chapitre

ADGATE, J. L., T. R. CHURCH, A. D. RYAN, G. RAMACHANDRAN, A. L. FREDRICKSON, T. H. STOCK, M. T. MORANDI et K. SEXTON. 2004, «Outdoor, indoor, and personal exposure to VOCs in children», *Environmental Health Perspectives*, vol. 112, nº 14, p. 1386–1392, ISSN 00916765. URL http://www.jstor.org/stable/3838078. 97

AGUIARI, D., G. DELNEVO, L. MONTI, V. GHINI, S. MIRRI, P. SALOMONI, G. PAU, M. IM, R. TSE, M. EKPANYAPONG et R. BATTISTINI. 2018, «Canarin ii : Designing a smart e-bike eco-system», p. 1–6, doi :10.1109/CCNC.2018.8319221. 115

AIRPARIF. 2017, «Bilan 2016 de la pollution de l'air en Île-de-france : une situation en amélioration mais encore insatisfaisante, communiqué de presse du 29 juin 2017», *Airparif*. 98

AIRPARIF. 2018, «Bilan de la qualité de l'air 2017 - surveillance et information en Île-de-france», *Airparif*. 98

AIRPARIF. 2019, «Bilan de la qualité de l'air 2018 - surveillance et information en Île-de-france», *Airparif*. 98

BORGHI, F., A. SPINAZZÈ, S. ROVELLI, D. CAMPAGNOLO, L. DEL BUONO, A. CATTANEO et D. M. CAVALLO. 2017, «Miniaturized monitors for assessment of exposure to air pollutants : A review», *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 14, nº 8. 97

DEN BOSSCHE, J. V., J. PETERS, J. VERWAEREN, D. BOTTELDOOREN, J. THEUNIS et B. D. BAETS. 2015, «Mobile monitoring for mapping spatial variation in urban air quality : Development and validation of a methodology based on an extensive dataset», *Atmospheric Environment*, vol. 105, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.01.017, p. 148 – 161, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231015000254. 114

BRODAY, D. M. et THE CITI-SENSE PROJECT COLLABORATORS. 2017, «Wireless distributed environmental sensor networks for air pollution measurement—the promise and the current reality», *Sensors*, vol. 17, nº 10. 113

BURKART, J., G. STEINER, G. REISCHL, H. MOSHAMMER, M. NEUBERGER et R. HITZENBERGER. 2010, «Characterizing the performance of two optical particle counters (Grimm OPC1.108 and OPC1.109) under urban aerosol conditions», *Journal of Aerosol Science*, vol. 41, nº 10, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.jaerosci.2010.07.007, p. 953 – 962, ISSN 0021-8502. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850210001679. 97

CAI, J., B. YAN, J. M. ROSS, D. ZHANG, P. L. KINNEY, M. S. PERZANOWSKI, K. JUNG, R. L. MILLER et S. N. CHILLRUD. 2014, «Validation of microaeth® as a black carbon monitor for fixed-site measurement and optimization for personal exposure characterization.», *Aerosol and air quality research*, vol. 14 1, p. 1–9. 113

CASTELL, N., F. R. DAUGE, P. SCHNEIDER, M. VOGT, U. LERNER, B. FISHBAIN, D. BRODAY et A. BARTONOVA. 2017, «Can commercial low-cost sensor platforms contribute to air quality monitoring and exposure estimates?», *Environment International*, vol. 99, doi :https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.007, p. 293 – 302, ISSN 0160-4120. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412016309989. 97, 98, 115

CASTELL, N., M. KOBERNUS, H.-Y. LIU, P. SCHNEIDER, W. LAHOZ, A. J. BERRE et J. NOLL. 2015, «Mobile technologies and services for environmental monitoring : The citi-sense-mob approach», *Urban Climate*, vol. 14, Part 3, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.uclim.2014.08.002, p. 370 – 382, ISSN 2212-0955. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212095514000601, new Sensing Technologies and Methods for Air Pollution Monitoring. 97

CHAMBERS, L., J. FINCH, K. EDWARDS, A. JEANJEAN, R. LEIGH et S. GONEM. 2018, «Effects of personal air pollution exposure on asthma symptoms, lung function and airway inflammation», *Clinical & Experimental Allergy*, vol. 48, nº 7, doi :10.1111/cea.13130, p. 798–805. URL https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/cea.13130. 115

DEVILLE CAVELLIN, L., S. WEICHENTHAL, R. TACK, M. S. RAGETTLI, A. SMARGIASSI et M. HATZOPOULOU. 2016, «Investigating the use of portable air pollution sensors to capture the spatial variability of traffic-related air pollution», *Environmental Science & Technology*, vol. 50, nº 1, doi :10.1021/acs.est.5b04235, p. 313–320. URL http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.5b04235, pMID : 26606504. 98

DUVALL, R. M., R. W. LONG, M. R. BEAVER, K. G. KRONMILLER, M. L. WHEELER et J. J. SZYKMAN. 2016, «Performance Evaluation and Community Application of Low-Cost Sensors for Ozone and Nitrogen Dioxide», *SENSORS*, vol. 16, nº 10, doi :{10.3390/s16101698}, ISSN 1424-8220. 98, 108, 115

EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. 2017, «Air quality in europe — 2017 report», *European Environment Agency*. 97

EZANI, E., N. MASEY, J. GILLESPIE, T. K. BEATTIE, Z. K. SHIPTON et I. J. BEVERLAND. 2018, «Measurement of diesel combustion-related air pollution downwind of an experimental unconventional natural gas operations site», *Atmospheric Environment*, vol. 189, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.06.032, p. 30 – 40,

ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231018304151. 106, 114, 115

FISHBAIN, B., U. LERNER, N. CASTELL, T. COLE-HUNTER, O. POPOOLA, D. M. BRODAY, T. M. IÑIGUEZ, M. NIEUWENHUIJSEN, M. JOVASEVIC-STOJANOVIC, D. TOPALOVIC, R. L. JONES, K. S. GALEA, Y. ETZION, F. KIZEL, Y. N. GOLUMBIC, A. BARAM-TSABARI, T. YACOBI, D. DRAHLER, J. A. ROBINSON, D. KOCMAN, M. HORVAT, V. SVECOVA, A. ARPACI et A. BARTONOVA. 2017, «An evaluation tool kit of air quality micro-sensing units», *Science of The Total Environment*, vol. 575, doi :https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.061, p. 639 – 648, ISSN 0048-9697. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969716319799. 98, 100, 112, 113

GAO, M., J. CAO et E. SETO. 2015, «A distributed network of low-cost continuous reading sensors to measure spatiotemporal variations of $PM_{2.5}$ in Xi'an, China», *Environmental Pollution*, vol. 199, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.01.013, p. 56 – 65, ISSN 0269-7491. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749115000160. 98

GILLESPIE, J., N. MASEY, M. R. HEAL, S. HAMILTON et I. J. BEVERLAND. 2017, «Estimation of spatial patterns of urban air pollution over a 4-week period from repeated 5-min measurements», *Atmospheric Environment*, vol. 150, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.11.035, p. 295 – 302, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231016309086. 113

HASENFRATZ, D., O. SAUKH, C. WALSER, C. HUEGLIN, M. FIERZ, T. ARN, J. BEUTEL et L. THIELE. 2015, «Deriving high-resolution urban air pollution maps using mobile sensor nodes», *Pervasive and Mobile Computing*, vol. 16, Part B, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.pmcj.2014.11.008, p. 268 – 285, ISSN 1574-1192. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1574119214001928, selected Papers from the Twelfth Annual {IEEE} International Conference on Pervasive Computing and Communications (PerCom 2014). 97

HOLSTIUS, D. M., A. PILLARISETTI, K. R. SMITH et E. SETO. 2014, «Field calibrations of a low-cost aerosol sensor at a regulatory monitoring site in California», *ATMOSPHERIC MEASUREMENT TECHNIQUES*, vol. 7, nº 4, doi :{10.5194/amt-7-1121-2014}, p. 1121–1131, ISSN 1867-1381. 98

HU, K., V. SIVARAMAN, B. G. LUXAN et A. RAHMAN. 2016, «Design and evaluation of a metropolitan air pollution sensing system», *IEEE Sensors Journal*, vol. 16, nº 5, p. 1448–1459. 97

HU, K., Y. WANG, A. RAHMAN et V. SIVARAMAN. 2014, «Personalising pollution exposure estimates using wearable activity sensors», dans *2014 IEEE Ninth International*

Conference on Intelligent Sensors, Sensor Networks and Information Processing (ISSNIP), p. 1–6, doi :10.1109/ISSNIP.2014.6827617. 97

IARC. 2013, «Air pollution and cancer», *IARC Scientific Publications*, ISSN 0300-5085. 97, 98

JANSSEN, N. A., G. HOEK, M. SIMIC-LAWSON, P. FISCHER, L. VAN BREE, H. TEN BRINK, M. KEUKEN, R. W. ATKINSON, H. R. ANDERSON, B. BRUNEKREEF et F. R. CASSEE. 2011, «Black carbon as an additional indicator of the adverse health effects of airborne particles compared with PM_{10} and $PM_{2.5}$», *Environmental Health Perspectives*, vol. 119, n° 12, p. 1691–1699, ISSN 00916765. URL http://www.jstor.org/stable/41329134. 98

JARJOUR, S., M. JERRETT, D. WESTERDAHL, A. DE NAZELLE, C. HANNING, L. DALY, J. LIPSITT et J. BALMES. 2013, «Cyclist route choice, traffic-related air pollution, and lung function : a scripted exposure study», *Environmental Health*, vol. 12, n° 1, doi :10.1186/1476-069X-12-14, p. 14, ISSN 1476-069X. URL https://doi.org/10.1186/1476-069X-12-14. 101

JIAO, W., G. HAGLER, R. WILLIAMS, R. SHARPE, R. BROWN, D. GARVER, R. JUDGE, M. CAUDILL, J. RICKARD, M. DAVIS, L. WEINSTOCK, S. ZIMMER-DAUPHINEE et K. BUCKLEY. 2016, «Community air sensor network (cairsense) project : evaluation of low-cost sensor performance in a suburban environment in the southeastern united states», *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 9, n° 11, doi :10.5194/amt-9-5281-2016, p. 5281–5292. URL http://www.atmos-meas-tech.net/9/5281/2016/. 113

KLEPEIS, N. E., W. C. NELSON, W. R. OTT, J. P. ROBINSON, A. M. TSANG, P. SWITZER, J. V. BEHAR, S. C. HERN et W. H. ENGELMANN. 2001, «The national human activity pattern survey (NHAPS) : A resource for assessing exposure to environmental pollutants», *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, vol. 11, n° 3, doi :10.1038/sj.jea.7500165. URL http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/785282. 97

LEWIS, A. C., E. VON SCHNEIDEMESSER et R. E. PELTIER. 2018, «Low-cost sensors for the measurement of atmospheric composition : overview of topic and future applications», *World Meteorological Organization*, vol. 1215. 97, 113

LIN, C., J. GILLESPIE, M. SCHUDER, W. DUBERSTEIN, I. BEVERLAND et M. HEAL. 2015, «Evaluation and calibration of aeroqual series 500 portable gas sensors for accurate measurement of ambient ozone and nitrogen dioxide», *Atmospheric Environment*, vol. 100, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.11.002, p. 111 – 116, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231014008607. 97

LIN, C., N. MASEY, H. WU, M. JACKSON, D. J. CARRUTHERS, S. REIS, R. M. DOHERTY, I. J. BEVERLAND et M. R. HEAL. 2017, «Practical field calibration of portable monitors for mobile measurements of multiple air pollutants», *Atmosphere*, vol. 8, nº 12. 106, 113, 114, 115

LIU, J. C. et R. D. PENG. 2018, «Health effect of mixtures of ozone, nitrogen dioxide, and fine particulates in 85 US counties», *Air Quality, Atmosphere & Health*, doi : 10.1007/s11869-017-0544-2, ISSN 1873-9326. URL https://doi.org/10.1007/s11869-017-0544-2. 98

MANIKONDA, A., N. ZÍKOVÁ, P. K. HOPKE et A. R. FERRO. 2016, «Laboratory assessment of low-cost PM monitors», *Journal of Aerosol Science*, vol. 102, doi :https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2016.08.010, p. 29 – 40, ISSN 0021-8502. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850216301021. 115

MEAD, M., O. POPOOLA, G. STEWART, P. LANDSHOFF, M. CALLEJA, M. HAYES, J. BALDOVI, M. MCLEOD, T. HODGSON, J. DICKS, A. LEWIS, J. COHEN, R. BARON, J. SAFFELL et R. JONES. 2013, «The use of electrochemical sensors for monitoring urban air quality in low-cost, high-density networks», *Atmospheric Environment*, vol. 70, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.060, p. 186 – 203, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231012011284. 97

NG, C.-L., F.-M. KAI, M.-H. TEE, N. TAN et H. F. HEMOND. 2018, «A prototype sensor for in situ sensing of fine particulate matter and volatile organic compounds», *Sensors*, vol. 18, nº 1. 115

NIRANJAN, R. et A. K. THAKUR. 2017, «The toxicological mechanisms of environmental soot (black carbon) and carbon black : Focus on oxidative stress and inflammatory pathways», *Frontiers in Immunology*, vol. 8, doi :10.3389/fimmu.2017.00763, p. 763, ISSN 1664-3224. URL https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fimmu.2017.00763. 98

PANT, P., G. HABIB, J. D. MARSHALL et R. E. PELTIER. 2017, «$PM_{2.5}$ exposure in highly polluted cities : A case study from New Delhi, India», *Environmental Research*, vol. 156, doi :https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.03.024, p. 167 – 174, ISSN 0013-9351. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935116313329. 114

PENG, I. H., Y. Y. CHU, C. Y. KONG et Y. S. SU. 2013, «Implementation of indoor VOC air pollution monitoring system with sensor network», doi :10.1109/CISIS.2013.115, p. 639–643. 97

REID, B. 2015, «A quantitative analysis of the cairclip O_3/NO_2 sensor», doi :https://doi.org/10.7939/R3CN6Z70T. URL https://era.library.ualberta.ca/items/e5929109-ba8e-47d0-9783-ec39b2e8f732. 115

SANTEPUBLIQUEFRANCE. 2016, «Impacts sanitaires de la pollution de l'air en France : nouvelles données et perspectives», *SantePubliqueFrance*. 97

SCHNEIDER, P., N. CASTELL, M. VOGT, F. R. DAUGE, W. A. LAHOZ et A. BARTONOVA. 2017, «Mapping urban air quality in near real-time using observations from low-cost sensors and model information», *Environment International*, vol. 106, doi :https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.05.005, p. 234 – 247, ISSN 0160-4120. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412016310741. 97, 115

SCHWARTZ, J., D. W. DOCKERY et L. M. NEAS. 1996, «Is daily mortality associated specifically with fine particles?», *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 46, nº 10, doi :10.1080/10473289.1996.10467528, p. 927–939. URL https://doi.org/10.1080/10473289.1996.10467528, pMID : 28065142. 98

SOUSAN, S., K. KOEHLER, G. THOMAS, J. H. PARK, M. HILLMAN, A. HALTERMAN et T. M. PETERS. 2016, «Inter-comparison of low-cost sensors for measuring the mass concentration of occupational aerosols», *AEROSOL SCIENCE AND TECHNOLOGY*, vol. 50, nº 5, doi :{10.1080/02786826.2016.1162901}, p. 462–473, ISSN 0278-6826. 97

SPINELLE, L., M. GERBOLES, M. G. VILLANI, M. ALEIXANDRE et F. BONAVITACOLA. 2015, «Field calibration of a cluster of low-cost available sensors for air quality monitoring. part a : Ozone and nitrogen dioxide», *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 215, doi :https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.03.031, p. 249 – 257, ISSN 0925-4005. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092540051500355X. 114

TSE, R., D. AGUIARI, K.-S. CHOU, S.-K. TANG, D. GIUSTO et G. PAU. 2018a, «Monitoring cultural heritage buildings via low-cost edge computing/sensing platforms : The biblioteca joanina de coimbra case study», dans *Proceedings of the 4th EAI International Conference on Smart Objects and Technologies for Social Good*, Goodtechs '18, ACM, New York, NY, USA, ISBN 978-1-4503-6581-9, p. 148–152, doi :10.1145/3284869.3284876. URL http://doi.acm.org/10.1145/3284869.3284876. 114

TSE, R., L. MONTI, C. PRANDI, D. AGUIARI, G. PAU et P. SALOMONI. 2018b, «On assessing the accuracy of air pollution models exploiting a strategic sensors deployment», dans *Proceedings of the 4th EAI International Conference on Smart Objects and Technologies for Social Good*, Goodtechs '18, ACM, New York, NY, USA, ISBN 978-1-4503-6581-9, p. 55–58, doi :10.1145/3284869.3284880. URL http://doi.acm.org/10.1145/3284869.3284880. 114

VELASCO, A., R. FERRERO, F. GANDINO, B. MONTRUCCHIO et M. REBAUDENGO. 2016, «A mobile and low-cost system for environmental monitoring : A case study», *Sensors*, vol. 16, nº 5, doi :10.3390/s16050710, p. 710, ISSN 1424-8220. URL http://www.mdpi.com/1424-8220/16/5/710. 97

VELASCO, E. et S. H. TAN. 2016, «Particles exposure while sitting at bus stops of hot and humid Singapore», *Atmospheric Environment*, vol. 142, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.07.054, p. 251 – 263, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231016305854. 97, 98, 113

VIANA, M., I. RIVAS, C. RECHE, A. FONSECA, N. PÉREZ, X. QUEROL, A. ALASTUEY, M. ÁLVAREZ PEDREROL et J. SUNYER. 2015, «Field comparison of portable and stationary instruments for outdoor urban air exposure assessments», *Atmospheric Environment*, vol. 123, Part A, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.076, p. 220 – 228, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231015304921. 113

WORLD HEALTH ORGANIZATION. 2003, «Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide», *World Health Organization, Regional Office for Europe*. URL https://books.google.fr/books?id=MwpDQwAACAAJ. 97, 98

WORLD HEALTH ORGANIZATION. 2012, «Health effects of black carbon», *WHO*. 98

WORLD HEALTH ORGANIZATION. 2014, «7 million premature deaths annually linked to air pollution», URL http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/en/. 97

Chapitre IV

Caractérisation de l'exposition individuelle à la pollution en Île-de-France par des capteurs portables

Sommaire

1 Introduction 128

2 Méthodes 129

2.1 Présentation des deux campagnes de mesures 129

2.2 Invalidation des données aberrantes 131

3 Résultats 135

3.1 Aperçu des résultats et comparaison entre les deux campagnes . 135

3.2 Comparaison avec d'autres études 138

3.3 Variabilité temporelle des polluants 139

3.4 Caractérisation des différents environnements 142

4 Discussion 150

5 Limites et conclusion 151

6 Références bibliographiques du chapitre 153

Présentation du chapitre

Dans le chapitre précédent nous avons vu que les trois capteurs sélectionnés et finement caractérisés, l'AE51, le Cairclip et le Canarin (mesurant respectivement le BC, le NO_2 et les PM) ont des performances permettant le succès de leur déploiement dans des campagnes de mesures à grande échelle impliquant des volontaires.

Après cette première phase méthodologique, il convient de répondre à l'objectif scientifique associé, c'est-à-dire la caractérisation de l'exposition individuelle à la pollution en Île-de-France, qui se compose de sa quantification (globale et selon différents environnements) mais également de la définition de ses variations temporelles, notamment par rapport aux niveaux ambiants. Ceux-ci correspondent aux concentrations en air extérieur, mesurées avec des instruments fixes, contrairement à l'exposition individuelle, quantifiée ici avec les capteurs portables. Alors que la majorité du temps est passé à l'intérieur des bâtiments, il s'agit de comprendre dans quelles mesures les variations temporelles des niveaux ambiants influencent l'exposition individuelle.

Différentes phases du projet Polluscope, que ce soit la sélection des capteurs ou l'obtention des autorisations de la commission nationale de l'informatique et des libertés (CNIL), ont pris du retard. Il était initialement prévu de conduire et d'exploiter plusieurs semaines de mesures impliquant une quinzaine de volontaires par semaine sur deux saisons. Ces premières campagnes n'ayant débuté qu'en juin 2019, le calendrier ne permettait plus de les analyser dans le cadre de cette thèse. Il a donc été décidé de mener des investigations à partir des deux campagnes de faisabilité, conduites en juin et en septembre 2018. Ce changement de programme nous a contraints à effectuer les premières campagnes présentées ci-après sans avoir recours aux outils mis au point ultérieurement. Par exemple, lors des campagnes débutées au printemps 2019, une tablette numérique a été confiée à chaque volontaire, en plus des capteurs, dans le but de tracer les environnements traversés durant la journée ; alors que pour les campagnes présentées ici, les environnements ont été renseignés manuellement par les participants. Ce nouvel instrument, ainsi que les algorithmes associés développés par le groupe « plateforme » du projet, offriront une richesse et une puissance d'analyse supplémentaire dont n'a pas pu profiter ce travail de thèse.

Ce chapitre présente donc les résultats obtenus à partir de deux campagnes de mesures impliquant plus de trente volontaires qui ont porté ces trois capteurs une semaine durant au cours de deux campagnes, menées respectivement au printemps et à l'automne 2018.

1 Introduction

Les études incluant des mesures par petits capteurs sont associées à des objectifs et des domaines très différents : la surveillance réglementaire (CASTELL *et al.*, 2017), l'utilisation de modèles de cartographie (SCHNEIDER *et al.*, 2017), la surveillance de sites industriels (EZANI *et al.*, 2018), la caractérisation d'environnements très spécifiques (VELASCO et TAN, 2016) et de certaines sources (KAMBOURES *et al.*, 2015), la mesure des impacts sanitaires (JERRETT *et al.*, 2017), et même l'étude de certaines problématiques climatiques (MARKOWICZ *et al.*, 2017). Certains projets pluridisciplinaires, comme Polluscope, poursuivent des objectifs dans plusieurs champs d'étude. Ce chapitre se focalise sur un des champs du projet Polluscope : la caractérisation de l'exposition individuelle à la pollution.

Le terme d'*exposition individuelle* ne fait pas consensus dans la communauté scientifique. Par exemple, OSTRO *et al.* (2015) ont déduit l'exposition à partir de modèles de chimie-transport. Mais il est également possible d'associer les capteurs de pollution à des mesures de fréquence et de débit respiratoires pour calculer l'exposition comme la quantité de polluants effectivement inhalée (HU *et al.*, 2014; MERRITT *et al.*, 2019). Dans l'ensemble de ce mémoire, l'exposition individuelle est considérée, pour un polluant donné, comme la concentration à laquelle un individu est exposé. Nous discernerons l'exposition globale, tout au long de la campagne et l'exposition relative à certains environnements particuliers. Dans ce travail de thèse, les expositions individuelles à trois polluants sont considérées : le BC, le NO_2 et les particules.

Plusieurs études se sont déjà penchées sur la quantification de l'exposition individuelle. Cependant, beaucoup souffraient d'une faible résolution temporelle, notamment celles utilisant des tubes passifs pour la quantification du NO_2 ou des mesures sur filtres pour les PM (JOHANNESSON *et al.*, 2007; KIM *et al.*, 2006; LAI *et al.*, 2004; CHAUHAN *et al.*, 2003). D'autres travaux étaient focalisés sur des objets d'étude très spécifiques comme l'exposition des enfants (PAUNESCU *et al.*, 2017; CHAUHAN *et al.*, 2003) ou l'exposition due au trafic (MERRITT *et al.*, 2019; DONS *et al.*, 2012). D'autre part, le nombre de volontaires portant les capteurs et la durée des campagnes étaient parfois faibles (trois volontaires pour des trajets de 2 h pour MERRITT *et al.* (2019), un seul volontaire pour des mesures successives de 24 h pour WILLIAMS et KNIBBS (2016)). Ces caractéristiques peuvent empêcher la caractérisation au cours de la journée des différents environnements considérés individuellement. Et même parmi les études dépassant les limites évoquées ci-dessus (MILÀ *et al.*, 2018; DONS *et al.*, 2011), rares sont celles qui ont mené des investigations sur plusieurs polluants de manière simultanée et encore moins en incluant des mesures et de gaz, et de particules. Enfin, à notre connaissance, aucune étude n'a cherché à caractériser l'exposition individuelle du grand public en Île-de-France.

Dans ce contexte, les objectifs de ce chapitre sont (i) la quantification de l'exposi-

tion individuelle pour le BC, le NO_2 et les PM en Île-de-France, (ii) la caractérisation de ses variabilités temporelles à différentes échelles de temps (de la minute à la saison) et (iii) la définition des différents environnements, ainsi que l'estimation de leur contribution et de celle des niveaux ambiants à l'exposition totale.

2 Méthodes

La stratégie expérimentale permettant de répondre à l'objectif de caractérisation de l'exposition individuelle à la pollution passe par le déploiement de capteurs portables. Les capteurs ainsi portés tout au long de la journée par les volontaires produisent des mesures représentatives de l'air qu'ils respirent.

2.1 Présentation des deux campagnes de mesures

Les résultats de ce chapitre sont basés sur deux campagnes de mesures au cours desquelles des volontaires ont porté les capteurs tout au long de la journée pendant une semaine. Les capteurs précédemment sélectionnés (voir chapitre III), à savoir l'AE51, le Cairclip et le Canarin, mesurant respectivement le BC, le NO_2 et les PM ont été utilisés ici.

Avant d'être déployés dans les campagnes, les performances des capteurs ont été caractérisées en mesures fixes, en comparaison avec des appareils de référence. Le protocole de ces tests est détaillé dans le chapitre III. Pour le BC et les PM, la caractérisation a été effectuée au SIRTA du 26 juin au 2 juillet 2018 pour la campagne de printemps et du 5 au 9 novembre 2018 pour la campagne d'automne. Les niveaux ambiants de NO_2 au SIRTA étant trop faibles par rapport à la limite de détection du Cairclip, une campagne supplémentaire a été conduite en proximité routière en septembre 2018. Comme le chapitre III expose de manière détaillée la plupart des résultats d'évaluation obtenus avec l'outil SET, seul un résumé est présenté ici. Les tableaux IV.1, IV.2 et IV.3 présentent les bilans des tests de caractérisation de capteurs pour les campagnes de printemps, d'automne et la campagne réalisée en septembre pour le NO_2 respectivement.

Pour l'AE51 et le Canarin, les corrélations moyennes avec les instruments de référence sont élevées (entre 0,75 et 0,85), répétables (écarts-types faibles) et semblables entre les deux campagnes. Le même constat peut être dressé pour les indices de performance intégrée (IPI, pour *integrated performance index*), avec tout de même une légère baisse pour le BC à l'automne. Cela est en partie dû à une RMSE plus élevée à l'automne. Les valeurs du Cairclip montrent une bonne corrélation et une RMSE relativement faible. Tous les capteurs ont donné des indices IPI élevés en comparaison avec la littérature (FISHBAIN *et al.*, 2017) et sont donc aptes à être déployés lors des campagnes en mobilité.

		IPI	RMSE/moy.	r
AE51	BC	0,81 (0,02)	0,33 (0,03)	0,77 (0,04)
Canarin	$PM_{2.5}$	0,73 (0,02)	0,39 (0,05)	0,84 (0,05)

TABLEAU IV.1 – Bilan des performances des capteurs (campagne de caractérisation printemps). Les valeurs (issues du SET) sont des moyennes sur tous les capteurs et l'écart-type est entre parenthèses. RMSE/moy. : RMSE divisée par la concentration moyenne mesurée par le capteur, r : coefficient de Pearson.

		IPI	RMSE/moy.	r
AE51	BC	0,74 (0,06)	0,54 (0,14)	0,75 (0,10)
Canarin	$PM_{2.5}$	0,75 (0,05)	0,61 (0,09)	0,85 (0,08)

TABLEAU IV.2 – Bilan des performances des capteurs (campagne de caractérisation automne). Les valeurs (issues du SET) sont des moyennes sur tous les capteurs et l'écart-type est entre parenthèses. RMSE/moy. : RMSE divisée par la concentration moyenne mesurée par le capteur, r : coefficient de Pearson.

		IPI	RMSE/moy.	r
Cairclip	NO_2	0,77 (0,01)	0,36 (0,04)	0,76 (0,02)

TABLEAU IV.3 – Bilan des performances du Cairclip (campagne de caractérisation de septembre). Les valeurs (issues du SET) sont des moyennes sur tous les capteurs et l'écart-type est entre parenthèses. RMSE/moy. : RMSE divisée par la concentration moyenne mesurée par le capteur, r : coefficient de Pearson.

Les deux campagnes ont impliqué 31 volontaires. Le tableau IV.4 présente les principales informations concernant les deux campagnes qui sont nommées « campagne de printemps » et « campagne d'automne » dans la suite de ce mémoire.

Campagne	Début - fin	Nombre de volontaires	Nombre de mesures
Printemps	18 - 22 juin 2018	16	302 506
Automne	19 - 26 nov. 2018	15	573 505

TABLEAU IV.4 – Premières informations sur les deux campagnes exploitées (pas de temps : 1 minute).

Chaque volontaire a été équipé avec un Cairclip et un Canarin. Les six AE51 ont été distribués parmi les volontaires. Les tableaux IV.5 et IV.6 recensent les attributions des capteurs (identifiés par un numéro de série) pour chaque volontaire. Les noms des volontaires ont naturellement été codés pour des raisons d'anonymisation. Il convient de noter que trois volontaires ont participé aux deux campagnes : AC, AD et AI. Pour la campagne de printemps, plusieurs Cairclip n'ont pas pu être exploités à cause d'une perte totale des données (qui se produit lorsque la batterie est déchargée). De plus, deux volontaires (AJ et AO) portaient un Canarin défaillant dont les mesures n'ont pas pu être récupérées. Les numéros de série correspondant aux capteurs défaillants n'apparaissent alors pas dans le tableau.

Volontaire	AE51	Cairclip	Canarin
AA		-	7
AB		-	15
AC*		-	10
AD*	1241	3975	6
AE		-	16
AF		-	5
AG	1248	-	9
AH	0114	3971	1
AI*		3954	3
AJ		3977	-
AK		3974	14
AL		3978	17
AM	1242	3983	4
AN		-	2
AO	1247	-	-
AP		-	12

TABLEAU IV.5 – Attribution des capteurs aux volontaires de la campagne de printemps. Les capteurs sont identifiés par leur numéro de série. * : volontaires ayant participé aux deux campagnes. - : capteur distribué mais dont les données n'ont pas pu être récupérées.

Volontaire	AE51	Cairclip	Canarin
AC*		3749	9
AD*	1241	3975	6
AI*		3983	5
AQ	1242	3978	7
AR		3755	14
AS	1244	3754	2
AT		3756	13
AU	1247	3750	8
AV	0114	3972	10
AW		3971	4
AX		3970	17
AY		3977	11
AZ	1248	3982	15
BA		3974	16
BB		3979	3

TABLEAU IV.6 – Attribution des capteurs aux volontaires de la campagne d'automne. Les capteurs sont identifiés par leur numéro de série. * : volontaires ayant participé aux deux campagnes.

2.2 Invalidation des données aberrantes

Avant d'exploiter les données issues des capteurs, une première étape de traitement est nécessaire. Les logiciels embarqués du Cairclip et du Canarin ne produisent pas de valeurs négatives, contrairement à l'AE51 dont les fichiers de sortie comportent un certain nombre de concentrations inférieures à zéro. Ces valeurs ont été invalidées,

d'une part pour des raisons d'uniformisation avec les deux autres capteurs et également car la même opération est conduite pour l'appareil de référence correspondant, l'AE33 (cf. chapitre II). En outre, les valeurs négatives de l'AE51 ne sont pas représentatives d'une quelconque variabilité atmosphérique, mais plutôt d'artefacts plus ou moins importants causés par des changements brusques de niveaux d'humidité.

En plus des valeurs négatives, il convient d'invalider les valeurs aberrantes positives. Il a été montré au chapitre III que les capteurs présentent des artefacts, notamment lors de changements d'environnements avec une brusque variation de certains paramètres comme l'humidité relative (mesurée par la Cairclip et le Canarin), la température (mesurée par les trois capteurs) ou la pression atmosphérique (mesurée uniquement par le Canarin). Une invalidation manuelle a donc été réalisée en regard de ces changements environnementaux, qui ont été identifiés par les emplois du temps que les volontaires ont renseignés mais également par l'analyse des variations des paramètres météorologiques enregistrés par les capteurs.

Trois cas de figure différents ont été rencontrés.

Le premier cas se caractérise par un seul point de mesure aberrant associé à des variations simultanées de paramètres environnementaux. Un exemple est présenté figure IV.1, les trois lignes de ce graphique sont relatives aux trois capteurs utilisés ; l'axe des ordonnées de gauche renvoie aux concentrations de polluants et l'axe de droite aux paramètres environnementaux. Entre midi et 13 heures, un pic de NO_2 très bref (un seul point de mesure) est atteint ; simultanément, de brusques variations à la fois d'humidité et de température ont lieu. Dans cette configuration, le pic de polluant (que ce soit du NO_2 comme dans cet exemple ou un autre polluant) est considéré comme aberrant et les points de mesures sont invalidés.

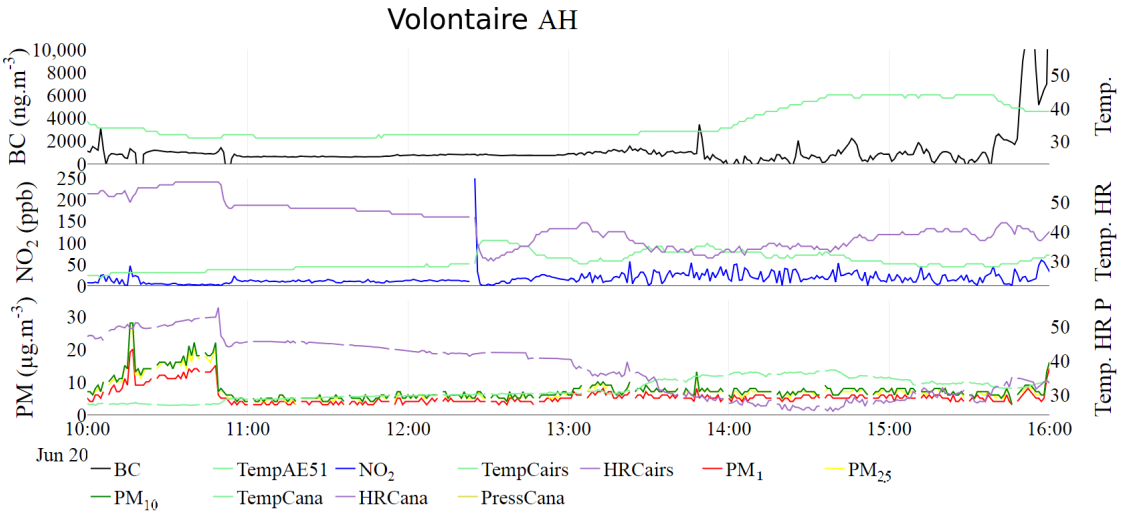


FIGURE IV.1 – Exemple d'invalidation pour le cas 1. Temp., HR et P, renvoient respectivement à la température en °C, à l'humidité relative en % et à la pression en Pa.

Le deuxième cas est défini par un seul point de mesure aberrant, sans explication

possible par un quelconque paramètre environnemental. La figure IV.2 présente cette situation dans laquelle les valeurs de PM montrent deux points de mesures très élevées aux alentours de 13 h 30 min. Ni le BC ni le NO_2 ne présentent de valeurs importantes et les paramètres météorologiques sont stables à ce moment-là. Dans ce deuxième cas, un artefact est supposé et les valeurs sont invalidées.

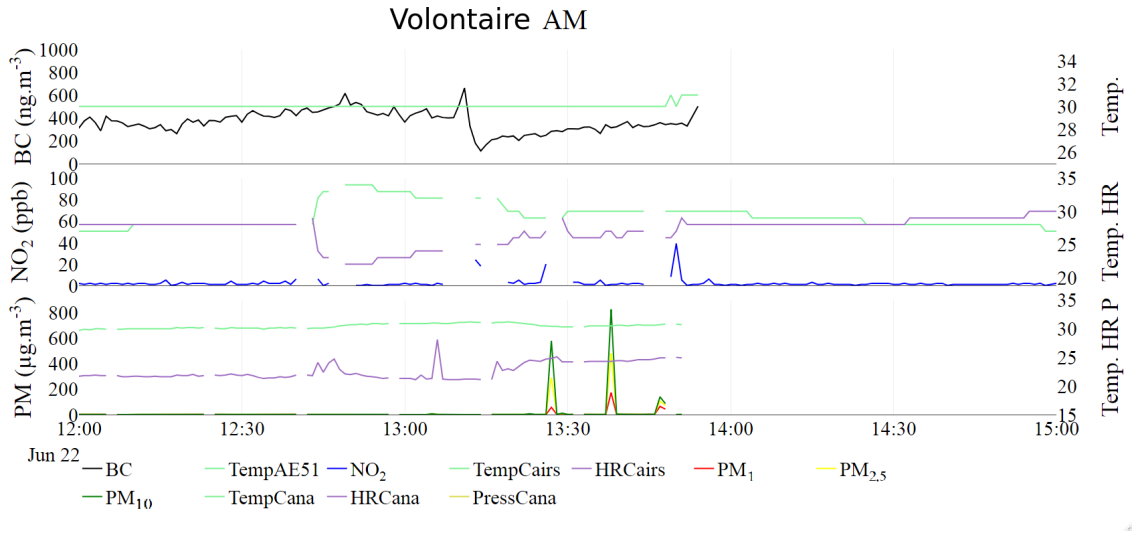


FIGURE IV.2 – Exemple d'invalidation pour le cas 2. Temp., HR et P, renvoient respectivement à la température en °C, à l'humidité relative en % et à la pression en Pa.

Le troisième cas est caractérisé par un ou quelques points élevés, sans explications possibles par des paramètres environnementaux, mais avec des valeurs importantes et simultanées pour un autre polluant. Ce cas de figure est visible sur la figure IV.3, où quelques points de mesures de PM peuvent paraître aberrants. Or, comme le NO_2 montre une variation simultanée, il s'agit plus certainement d'une réalité atmosphérique. Dans ce cas-là, les données n'ont donc pas été invalidées.

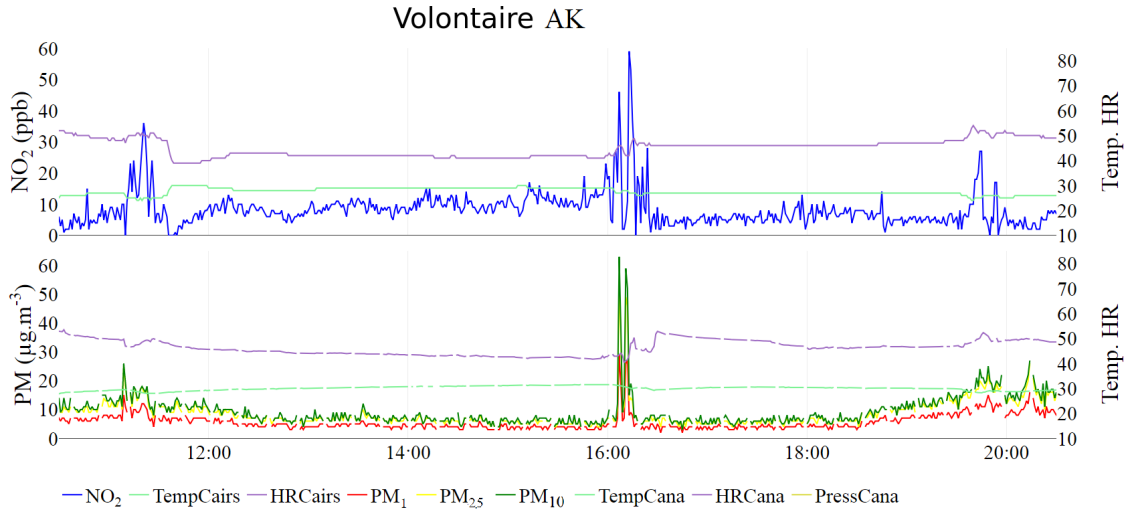


FIGURE IV.3 – Exemple de données suspectes pour le cas 3. Temp., HR et P, renvoient respectivement à la température en °C, à l'humidité relative en % et à la pression en Pa.

Les tableaux IV.7 et IV.8 dressent un bilan de la disponibilité des données valides pour les campagnes de printemps et d'automne respectivement. La première colonne renseigne le nombre de données théoriquement disponibles ; ce qui équivaut à la durée de la campagne multipliée par la fréquence de mesure multipliée par le nombre de volontaires portant chaque capteur, ou encore au nombre de minutes dans la campagne (comme le pas de temps des capteurs a été fixé à une minute) multiplié par le nombre de capteurs utilisés. Les deux colonnes suivantes donnent le nombre et le pourcentage de données effectivement disponibles. Il s'agit du nombre de points de mesures présents dans les fichiers bruts issus des capteurs. L'AE51 présente la plus grande disponibilité de données avec 77 % et 82 % pour chacune des deux campagnes. Le Canarin montre également une complétude de données satisfaisante. Au contraire, le Cairclip présente une perte de données importante pour la campagne de printemps (39 % de données disponibles). Cela est dû à la perte irrémédiable des données lorsque la batterie de ces capteurs est complètement déchargée, un problème qui n'avait pas été anticipé dans la campagne de printemps mais qui a été corrigé avec succès lors de la campagne d'automne (82 % de données disponibles).

Comme mentionné précédemment, seul l'AE51 présente des valeurs négatives dans les données brutes. Même si le nombre de valeurs négatives peut sembler important (1129 valeurs pour la campagne de printemps) cela ne représente qu'un faible pourcentage des données initialement disponibles (4 % au maximum pour la campagne de printemps).

Enfin, les deux dernières colonnes des tableaux renseignent le nombre et le pourcentage de données invalidées manuellement. Le nombre de données invalidées est relativement élevé au vu du caractère manuel de l'opération ; cependant, le pourcentage que cela représente est faible, voire négligeable (inférieur à 2 %).

	Disp._{th} (#)	Disp. (#)	Disp. (%)	Neg. (#)	Neg. (%)	Inv. (#)	Inv. (%)
BC	37446	29015	77	1129	4	87	< 1
NO_2	99856	38491	39	0	0	569	1
PM_1	99856	68128	68	0	0	425	1
$PM_{2.5}$	99856	68143	68	0	0	425	1
PM_{10}	99856	68126	68	0	0	425	1

TABLEAU IV.7 – Bilan des données de la campagne de printemps. Disp._{th} et Disp. : données théoriquement disponibles (fréquence de mesure multipliée par la durée de la campagne multipliée par le nombre de volontaires) et données effectivement disponibles, Neg. : données négatives et Inv. : données invalidées manuellement.

Comme évoqué en présentation de ce chapitre, les outils développés par les informaticiens du projet Polluscope n'étaient pas encore fonctionnels au moment du traitement de données détaillé ci-dessus. Toutefois, la stratégie d'invalidation manuelle appliquée ici pourra servir de base pour la conception de l'algorithme automatique. La comparaison des jeux de données valides obtenus respectivement dans ce travail de

	$Disp._{th}$ (#)	Disp. (#)	Disp. (%)	Neg. (#)	Neg. (%)	Inv. (#)	Inv. (%)
BC	61206	50114	82	149	< 1	109	< 1
NO_2	153015	125495	82	0	0	113	< 1
PM_1	153015	122662	80	0	0	1588	1
$PM_{2.5}$	153015	122661	80	0	0	1588	1
PM_{10}	153015	122654	80	0	0	1587	1

TABLEAU IV.8 – Bilan des données de la campagne d'automne. $Disp._{th}$ et Disp. : données théoriquement disponibles (fréquence de mesure multipliée par la durée de la campagne multipliée par le nombre de volontaires) et données effectivement disponibles, Neg. : données négatives et Inv. : données invalidées manuellement.

thèse et par traitement automatisé de la plateforme Polluscope permettra d'approuver l'algorithme.

3 Résultats

Après une présentation générale des résultats, les expositions mesurées sont discutées, notamment en comparaison de résultats obtenus dans d'autres études. Ensuite, la variabilité temporelle des expositions ainsi que la corrélation avec les niveaux ambiants sont analysées. Enfin, une étude détaillée des différents environnements est menée.

3.1 Aperçu des résultats et comparaison entre les deux campagnes

Une première visualisation des résultats est donnée par les séries temporelles dont un exemple est présenté figure IV.4 pour le volontaire « AH ». Ce volontaire était équipé de trois capteurs mais d'autres portaient seulement deux ou même un seul appareil (cf. tableaux IV.5 et IV.6). Ce premier graphique permet d'apprécier la dynamique des mesures tout au long de la semaine de campagne, avec des pics de concentrations mesurés de manière simultanée ou non pour plusieurs polluants, ainsi que des périodes caractérisées par des valeurs basses (souvent la nuit). On remarque également les variations extrêmement semblables pour les trois classes de PM. Ce capteur effectue une seule mesure pour déterminer les concentrations des trois classes de taille. La covariation excessivement proche des trois classes de taille pourrait suggérer que l'algorithme de calcul des concentrations ne rend pas totalement compte des spécificités de chaque classe de taille. Dans la suite de ce chapitre, pour certaines analyses, seuls les résultats des $PM_{2.5}$ seront présentés pour des raisons de lisibilité. Le choix de cette classe de taille a été motivé par l'intérêt grandissant qui est porté à ce composé par les études épidémiologiques ainsi que par sa récente intégration dans les réglementations européenne et française ; de plus, la mesure des $PM_{2.5}$ par le Canarin est plus fiable que celle des PM_{10} (cf. chapitre III).

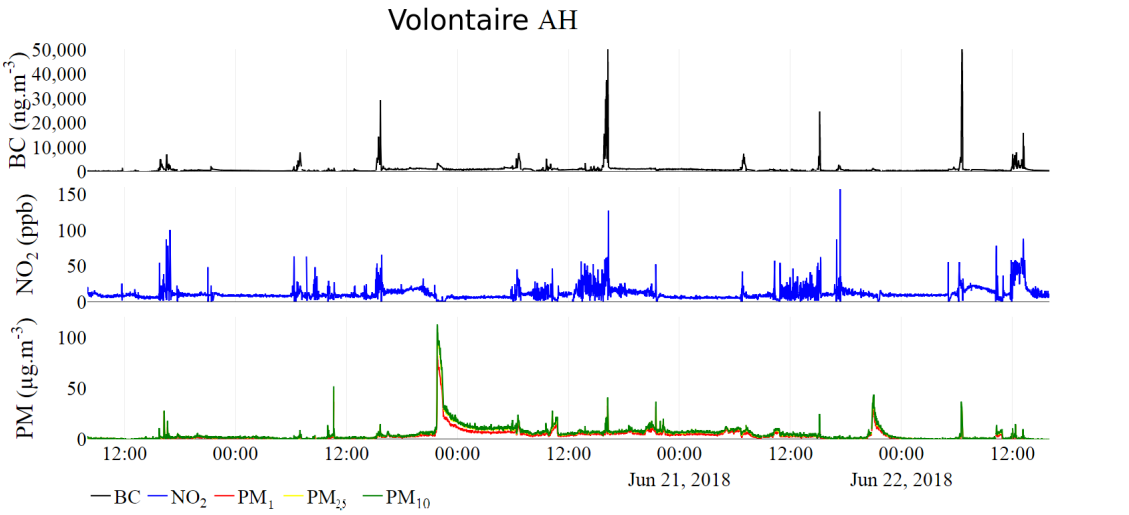


FIGURE IV.4 – Exemple de série temporelle.

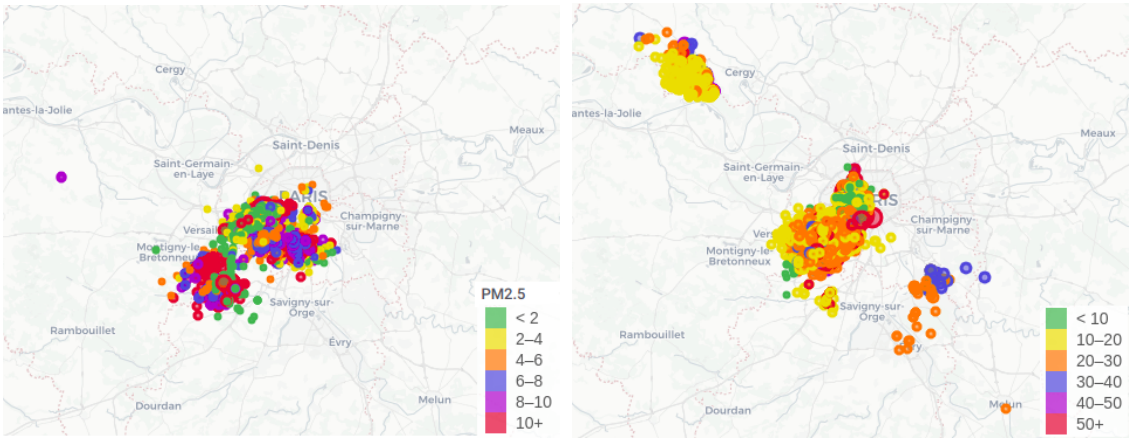
Afin d'estimer la pertinence de la comparaison des concentrations mesurées lors des deux campagnes, il est important de situer géographiquement les déplacements effectués par les volontaires, ce qui est possible avec les traces GPS enregistrées par le Canarin. La figure IV.5 présente l'ensemble des positions de tous les volontaires enregistrées pendant les campagnes de printemps (figure IV.5a) et d'automne (figure IV.5b).

Une condition *sine qua non* pour le recrutement de volontaires dans le projet Polluscope est que les personnes doivent rester en Île-de-France durant la semaine de campagne. Il apparait que l'emprise géographique des trajets des volontaires s'étale du centre de Paris jusqu'au nord-est de l'Essonne, dans la vallée de Chevreuse, aux environs d'Orsay. Même si les volontaires n'étaient pas (pour la grande majorité) les mêmes pour les deux campagnes et que certains endroits comme les environs de Cergy et d'Évry n'ont été fréquentés que dans la campagne d'automne, la zone principale dans laquelle les participants ont évolué était semblable (le territoire entre Paris et Orsay). Il convient de noter que les déplacements sont concentrés à Paris et à ses abords ; les zones plus rurales de la région ne sont pas représentées. Durant la deuxième campagne, un ou plusieurs volontaires se sont déplacés dans des zones non explorées au cours de la campagne de printemps ; ces zones se situent respectivement à l'ouest de Cergy et au nord d'Évry.

Cette première analyse géographique permet de conclure que les mesures de ces deux campagnes ont été effectuées, pour la majorité d'entre elles, dans la zone densément urbanisée située entre Paris et Orsay. Les similitudes entre les deux campagnes permettent de les comparer, en gardant à l'esprit que la campagne d'automne est également caractérisée par des mesures effectuées à des endroits plus éloignés de la capitale.

Un code couleur a été appliqué en fonction des concentrations en $PM_{2.5}$. Les cartes ainsi tracées ne présentent pas de gradient particulier, comme celui qui régit la distri-

bution spatiale de plusieurs polluants davantage concentrés dans le centre de Paris et de moins en moins en s'en éloignant (cf. chapitre I). Cela suggère une influence prédominante de sources très locales.



(a) Campagne de printemps.

(b) Campagne d'automne.

FIGURE IV.5 – Carte des positions (un point par minute et par capteur) des volontaires tout au long des campagnes. Un code couleur indique les valeurs des concentrations en $PM_{2.5}$ en $\mu g.m^{-3}$.

Le tableau IV.10 répertorie les moyennes et les écarts-types des polluants mesurés durant les campagnes de printemps et d'automne. À part pour le NO_2, pour lequel les niveaux étaient semblables, les concentrations mesurées étaient clairement supérieures en automne (+ 63 % pour le BC et 3 fois supérieures environ pour les PM). La figure IV.6 montre bien que la distribution est similaire pour le NO_2 entre les deux campagnes. En revanche, pour le BC, la distribution montre que plus de 75 % des valeurs du printemps sont inférieures à la médiane de la campagne d'automne. Cet écart est encore plus accentué pour les $PM_{2.5}$.

Le tableau IV.9 recensant les concentrations moyennes mesurées dans une station urbaine de fond durant les deux campagnes montre que les niveaux ambiants étaient eux aussi bien supérieurs (plus de deux fois) en automne par rapport au printemps. Cette constatation suggère que, même si la variabilité de l'exposition individuelle semble être contrainte par des sources très locales (cf. discussion liée à la carte IV.5), son niveau moyen pourrait, lui, être influencé par les concentrations ambiantes.

	Printemps	Automne
BC ($ng.m^{-3}$)	913	2274
NO_2 ($\mu g.m^{-3}$)	8,9	18,5
$PM_{2.5}$ (ppb)	9,2	23,9

TABLEAU IV.9 – Moyenne des concentrations mesurées dans une station urbaine de fond durant les deux campagnes (station « Paris XIII^{e} » pour le BC et le NO_2 et « Paris centre » pour les $PM_{2.5}$).

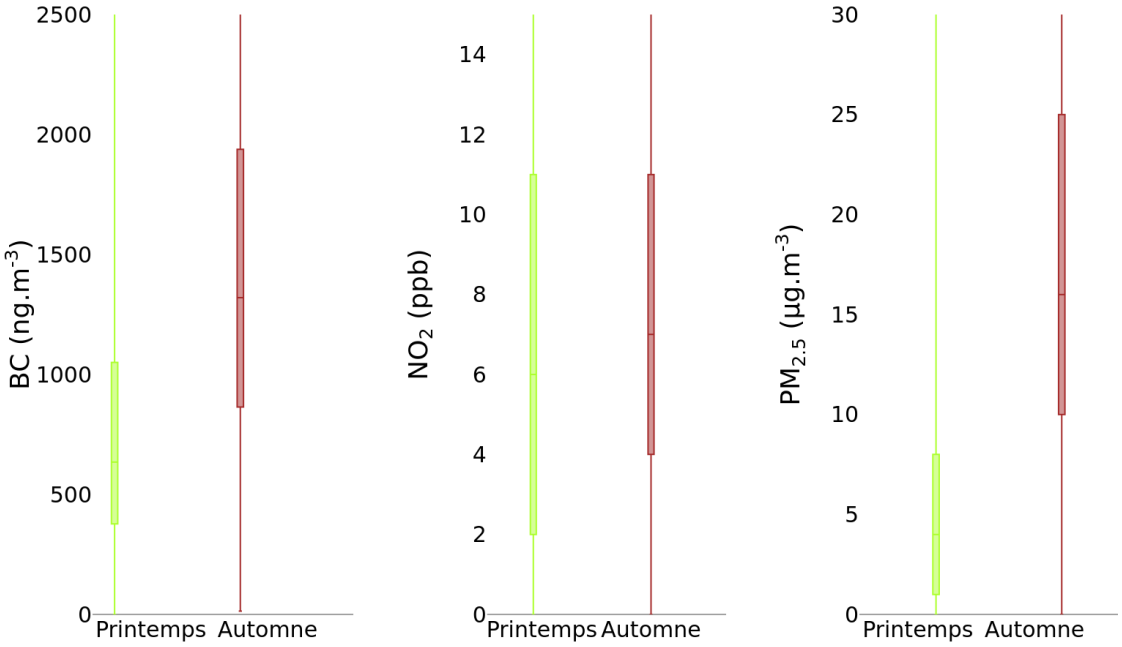


FIGURE IV.6 – Distribution des données pour les campagnes de printemps et d'automne.

3.2 Comparaison avec d'autres études

Ces deux campagnes ont été situées l'une par rapport à l'autre, mais il est également important de les comparer avec d'autres études afin de les replacer parmi les niveaux globaux mesurés dans d'autres contextes.

La littérature concernant la mesure de l'exposition individuelle par les capteurs portables est abondante, en particulier pour les particules et le BC pour lesquels beaucoup de travaux chinois existent. D'autre part, beaucoup de ces études sont conduites dans une perspective épidémiologique plus que purement atmosphérique. Un autre point notable concerne la mesure du NO_2 qui est, la plupart du temps, assurée par des capteurs passifs (sans prélèvement d'air) intégrant une concentration sur plusieurs heures ou plusieurs dizaines d'heures ; cela n'offre pas les mêmes perspectives d'analyse que les capteurs actifs à la résolution temporelle beaucoup plus fine. Une sélection des études les plus pertinentes a été effectuée et est discutée ci-après.

Comme le montre le tableau IV.10 les résultats sont très variables d'une étude à l'autre. Il est important de noter que parmi ces études, toutes les mesures de BC ont été réalisées avec un AE51, en revanche, le Cairclip n'a été utilisé que pour une étude (BORGHI *et al.*, 2019), et le Canarin n'a pas été utilisé.

Des valeurs très élevées d'exposition au BC ont été mesurées à Delhi, particulièrement en hiver (PANT *et al.*, 2017), avec un facteur jusqu'à plus de 20 avec notre étude. Les niveaux ambiants extrêmement élevés de plusieurs polluants à Delhi expliquent une telle différence entre les deux études (GHUDE *et al.*, 2016) malgré un protocole de mesures semblable. L'étude menée à Stockholm par MERRITT *et al.* (2019) a pour but

de caractériser l'exposition individuelle à proximité du trafic routier pour le BC. Malgré cette focalisation sur cet environnement, connu pour être marqué par de fortes concentrations, la moyenne des concentrations mesurées est de 2070 ng.m^{-3}, ce qui est du même ordre de grandeur que nos résultats, issus de mesures tout au long de la journée (et pas seulement à proximité du trafic routier). À Brisbane, la troisième ville australienne par sa population, WILLIAMS et KNIBBS (2016) ont mesuré une exposition individuelle au BC relativement faible, tout comme DELGADO-SABORIT (2012) à Birmingham, qui avance une exposition moyenne en BC très proche de nos résultats (1300 ng.m^{-3}).

Pour ce qui est de l'exposition aux PM, de fortes différences existent entre des villes très polluées comme Delhi et Pékin avec des expositions moyennes dépassant la centaine de µg.m^{-3} (PANT *et al.*, 2017; DU *et al.*, 2010), et des villes occidentales, comme Birmingham, Milan ou Göteborg, pour lesquelles les expositions mesurées sont comparables à notre étude (HARRISON *et al.*, 2002; BORGHI *et al.*, 2017; JOHANNESSON *et al.*, 2007).

Pour ce qui est du NO_2, DELGADO-SABORIT (2012) conclut à une exposition de 23 ppb. Cela est cohérent avec nos résultats étant donné que la limite de détection annoncée par le constructeur pour le Cairclip est de 20 ppb. Des résultats semblables ont été publiés à plusieurs reprises (LAI *et al.*, 2004; CHAUHAN *et al.*, 2003; HARRISON *et al.*, 2002) et BORGHI *et al.* (2019) ont mesuré une exposition plus élevée à Milan.

Pour conclure sur la situation des valeurs de notre étude par rapport à la littérature, il apparait que nos résultats montrent une exposition bien inférieure à celle mesurée dans des environnements connus pour être très pollués (comme les métropoles indiennes et chinoises). Les expositions mesurées dans ce travail de thèse pour les trois polluants considérés sont plus proches de celles reportées par des études conduites dans des villes occidentales.

3.3 Variabilité temporelle des polluants

Une des difficultés rencontrées pour comprendre et quantifier l'exposition individuelle est de saisir sa grande variabilité temporelle. L'étude des variations temporelles des niveaux d'exposition au cours de la journée est capitale, cela permet d'identifier les périodes durant lesquelles l'exposition est la plus importante, et donc d'échafauder des stratégies pour la réduire. De plus, l'étude des variabilités temporelles de l'exposition, par le biais de l'investigation de sa corrélation avec les concentrations ambiantes (c'est-à-dire mesurées en air extérieur par des instruments fixes) permet d'estimer l'influence de ces dernières sur l'exposition individuelle. Par conséquent, étudier la covariation entre les niveaux ambiants et l'exposition permet de discuter la pertinence de l'utilisation des données ambiantes pour estimer l'exposition individuelle comme cela est fait dans certaines études.

	Étude	BC	NO_2	PM_1	$PM_{2.5}$	PM_{10}
Cette thèse	[*]Printemps	1033 (1972)	9 (10)	5 (10)	7 (16)	8 (17)
	[*]Automne	1679 (1519)	9 (12)	15 (18)	22 (32)	24 (36)
Autres études	[a]Delhi hiver	22600 (14900)			484 (230)	
	[a]Delhi été	3710 (4290)			53,9 (136)	
	[b]Stockholm	2070 (1620)				
	[c]Brisbane	600				
	[d]Birmingham	1300 (2200)	23 (50)			
	[e]Oxford		15			
	[f]Southhampton		5			
	[g]Birmingham		17			55
	[h]Milan		22 - 37		15 - 42	
	[i]Pékin				102,5	
	[j]Göteborg			5		

TABLEAU IV.10 – Niveaux d'exposition moyens (écarts-types) mesurés dans différentes études (BC en $ng.m^{-3}$, NO_2 en ppb et PM en $\mu g.m^{-3}$). [*] : présente étude, [a] : PANT *et al.* (2017), [b] : MERRITT *et al.* (2019), [c] : WILLIAMS et KNIBBS (2016), [d] : DELGADO-SABORIT (2012), [e] : LAI *et al.* (2004), [f] : CHAUHAN *et al.* (2003), [g] : HARRISON *et al.* (2002), [h] : BORGHI *et al.* (2019), [i] : DU *et al.* (2010), [j] : JOHANNESSON *et al.* (2007).

Comme le montre l'exemple présenté en figure IV.4, l'exposition individuelle se caractérise par d'importantes et brusques variations au cours du temps. De fait, les cycles diurnes (moyennés sur la semaine de campagne) de chaque volontaire ne présentent pas une allure claire et répétable entre les individus (cf. figure B.2 et B.3 en annexe). En revanche, le cycle diurne moyen pour tous les volontaires des deux campagnes est parlant (figures IV.7).

Le cycle diurne du BC présente deux principaux pics, un premier assez court à 8 h et un second à 18 h qui se prolonge tard en soirée. Les particules (l'exemple des $PM_{2.5}$ dont les résultats sont très proches des deux autres classes de taille est donné ici) montrent des valeurs maximales en soirée (de 20 h à 1 h du matin environ). Le NO_2 se caractérise par des valeurs élevées en journée (de 8 h à 21 h environ) avec un pic à 18 h et des valeurs stables et faibles la nuit.

Il est difficile de dire si ces cycles diurnes s'expliquent davantage par les variations des niveaux ambiants de polluants ou par l'emploi du temps des volontaires (et donc par les différents environnements fréquentés). Comme les cycles diurnes des polluants mesurés dans une station urbaine de fond (présentés en annexe B.1) ne coïncident pas avec ceux de l'exposition individuelle, la première hypothèse serait de considérer que ce sont les activités des volontaires tout au long de la journée qui gouvernent l'exposition individuelle davantage que les niveaux de pollution ambiants. Les pics matinaux et vespéraux du BC et du NO_2 pourraient être imputés aux transports, et les niveaux élevés de particules en soirée aux activités de cuisine ou à une pollution intérieure domestique importante.

Intuitivement, il est évident que, de manière générale, l'exposition individuelle dé-

pend à la fois des niveaux ambiants et des activités. La question est donc d'estimer les proportions respectivement dues aux niveaux ambiants et aux environnements dans l'exposition totale.

L'étude des corrélations entre les mesures des capteurs d'un côté et les concentrations issues de stations urbaines de fond de l'autre donne de premières informations.

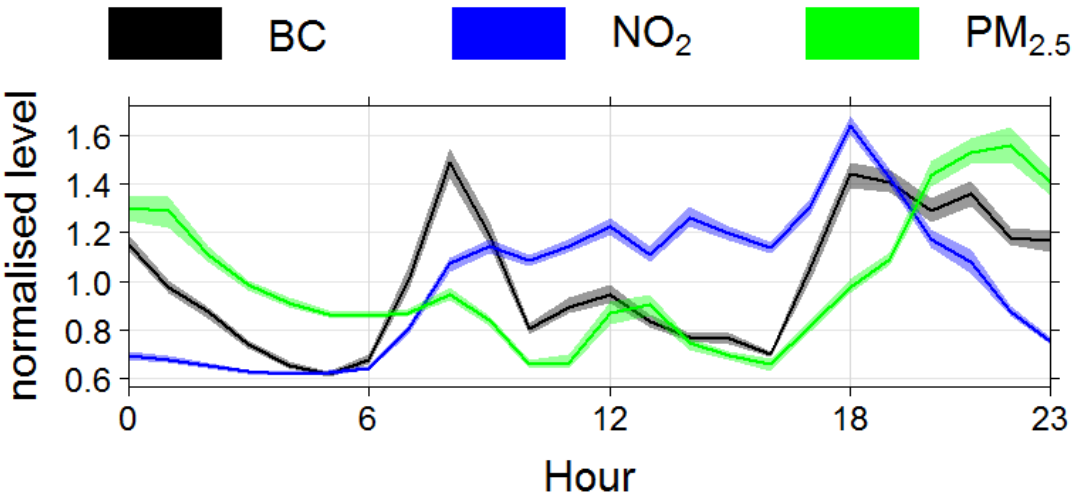


FIGURE IV.7 – Cycle diurne normalisé (la moyenne est ramenée à 1) des polluants pour tous les volontaires des deux campagnes (heure locale).

La figure IV.8 présente les nuages de points (avec les droites de régression, leur équation et le coefficient de régression) entre l'exposition moyenne et les niveaux de fond urbain (en moyenne horaire) pour le BC (panneaux IV.8a et IV.8b), le NO_2 (panneaux IV.8c et IV.8d) et les $PM_{2.5}$ (panneaux IV.8e et IV.8f) pour les campagnes de printemps et d'automne respectivement. Pour le BC et les PM, les corrélations (R^2) entre l'exposition individuelle et les niveaux de fond sont supérieures pour la campagne d'automne ; elles s'étendent de 0,10 pour les $PM_{2.5}$ au printemps jusqu'à 0,60 pour le BC en automne. Pour le NO_2, la corrélation est faible au printemps (0,18) mais encore davantage en automne (0,02).

À partir de corrélations jugées suffisamment élevées, plusieurs études concluent que les niveaux ambiants ont un impact prépondérant sur l'exposition individuelle et que des mesures ambiantes constituent une bonne approche pour estimer l'exposition individuelle (PANT *et al.*, 2017; HSU *et al.*, 2012; DU *et al.*, 2010; JOHANNESSON *et al.*, 2007; KIM *et al.*, 2006).

KIM *et al.* (2006) ont montré que parmi les 24 participants de leur étude, la médiane des corrélations (R^2) entre l'exposition individuelle et les niveaux ambiants de fond valait 0,48 pour les $PM_{2.5}$ et 0,33 pour le NO_2. Pour le BC, PANT *et al.* (2017) ont observé une corrélation (BC_{expo}-$PM_{2.5\ ambiant}$) qu'ils qualifiaient de forte en hiver ($R^2 = 0{,}52$) et de faible en été ($R^2 = 0{,}01$). En reprenant les mêmes grandeurs, nous obtenons des corrélations semblables pour l'automne ($R^2_{BC_{expo}\text{-}PM_{2.5\ ambiant}} = 0{,}48$) et le prin-

temps ($R^2_{BC_{expo}\text{-}PM_{2.5\,ambiant}} < 0{,}01$). À Göteborg, en Suède, JOHANNESSON *et al.* (2007) ont abouti à des corrélations légèrement inférieures en considérant la fumée noire (notée BS pour *black smoke*) comme substitut au BC ($R^2_{BS_{expo}\text{-}BS_{ambiant}} = 0{,}42$). Les corrélations de notre étude sont légèrement supérieures en automne ($R^2_{BC_{expo}\text{-}BC_{ambiant}} = 0{,}60$) et légèrement inférieures au printemps ($R^2_{BC_{expo}\text{-}BC_{ambiant}} = 0{,}30$).

En utilisant la même grille d'analyse que les études citées ci-dessus, nous aboutirions à la conclusion que pour le BC et les PM, les niveaux ambiants influencent fortement l'exposition individuelle en automne et de manière beaucoup moins nette au printemps. Pour le NO_2, les niveaux ambiants auraient peu d'influence sur l'exposition individuelle.

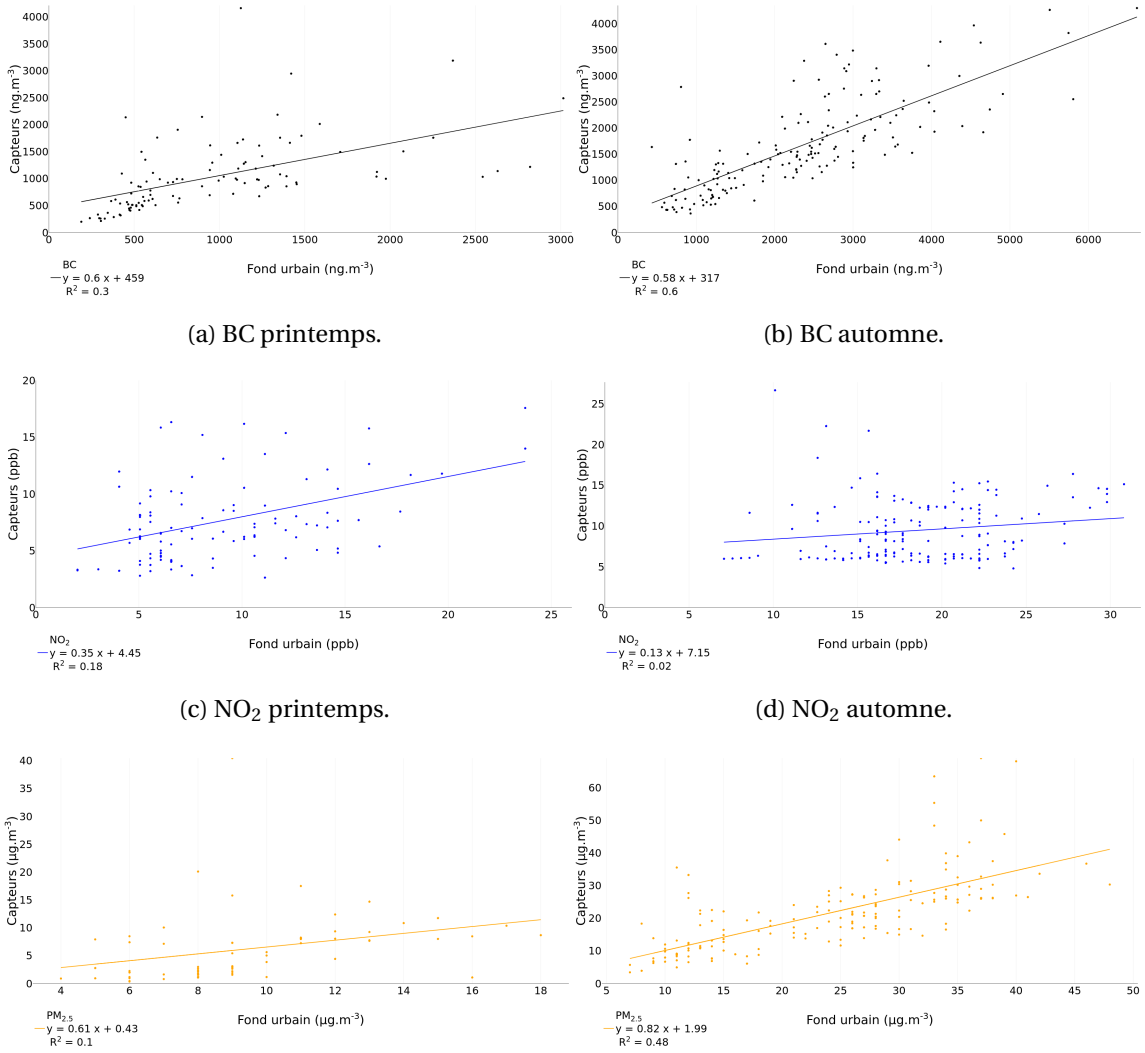
Cependant, une corrélation relativement importante comme ici en automne ($R^2 = 0{,}60$) atteste uniquement d'une covariation élevée et pas forcément d'un lien de causalité. En d'autres termes, un individu qui s'exposerait à des environnements pollués aux périodes de la journée durant lesquelles les concentrations ambiantes sont les plus fortes, aurait une corrélation élevée entre exposition individuelle et niveaux ambiants, sans pour autant que les deux soient associés par un lien causal.

Toutefois, seules les variations de l'exposition au BC en automne sont majoritairement expliquées ($R^2 > 0{,}5$) par la variation des niveaux ambiants, avec une corrélation de 0,6. Les corrélations relativement faibles pour les autres polluants questionnent sur la pertinence de l'utilisation des données ambiantes pour estimer l'exposition individuelle.

Il convient donc d'être prudent sur les conclusions tirées et d'examiner plus finement l'impact des différents environnements, ce qui est discuté dans la partie 3.4.

3.4 Caractérisation des différents environnements

En plus de porter les capteurs, certains volontaires (trois pour la campagne de printemps et sept pour la campagne d'automne) ont renseigné leur emploi du temps, ce qui a permis d'étudier l'exposition de manière spécifique pour différentes activités. Malheureusement, aucune consigne stricte n'avait été arrêtée; les volontaires consignaient donc les dates et heures de leurs activités sous différents formats et avec différents niveaux de précision selon les personnes. Pour traiter ces informations de manière homogène, les différentes activités reportées dans les emplois du temps ont été classées dans quatre catégories : « transports » (voiture, motocyclette, bus, RER, etc.), « extérieur » (pour des activités menées en extérieur mais ne correspondant pas à la catégorie « transports »), « intérieur » (par défaut pour des activités menées à l'intérieur de bâtiments) et « intérieur pollué » (pour certaines activités présentant de manière évidente des niveaux de polluants très élevés, notamment lors d'activités de cuisine et pour des épisodes de fumée de tabac).



(a) BC printemps.

(b) BC automne.

(c) NO_2 printemps.

(d) NO_2 automne.

(e) $PM_{2.5}$ printemps.

(f) $PM_{2.5}$ automne.

FIGURE IV.8 – Exposition individuelle en fonction des concentrations ambiantes. Les stations de fond utilisées sont les stations urbaines Airparif « P13 » pour le BC et le NO_2 et la station « PA04C » pour les $PM_{2.5}$.

3.4.1 Aperçu qualitatif

La figure IV.9 présente les séries temporelles des trois capteurs portés par le volontaire « AD » durant la campagne de printemps. Même si chacun des quatre environnements est représenté, les volontaires en général et « AD » en particulier passent le plus clair de leur temps en intérieur, où les niveaux semblent globalement bas et stables. Au contraire, durant les « transports », des pics de polluants (surtout le BC et le NO_2) sont souvent mesurés, comme lors de l'épisode en « intérieur pollué » (en début de série temporelle) durant lequel des valeurs élevées de PM ont été rencontrées. En « extérieur », les valeurs des polluants sont très variables.

Cette première visualisation des différents environnements superposés à la série temporelle permet de montrer que l'impact des activités sur l'exposition individuelle à la pollution est très fort. Cependant, cette observation reste uniquement qualitative.

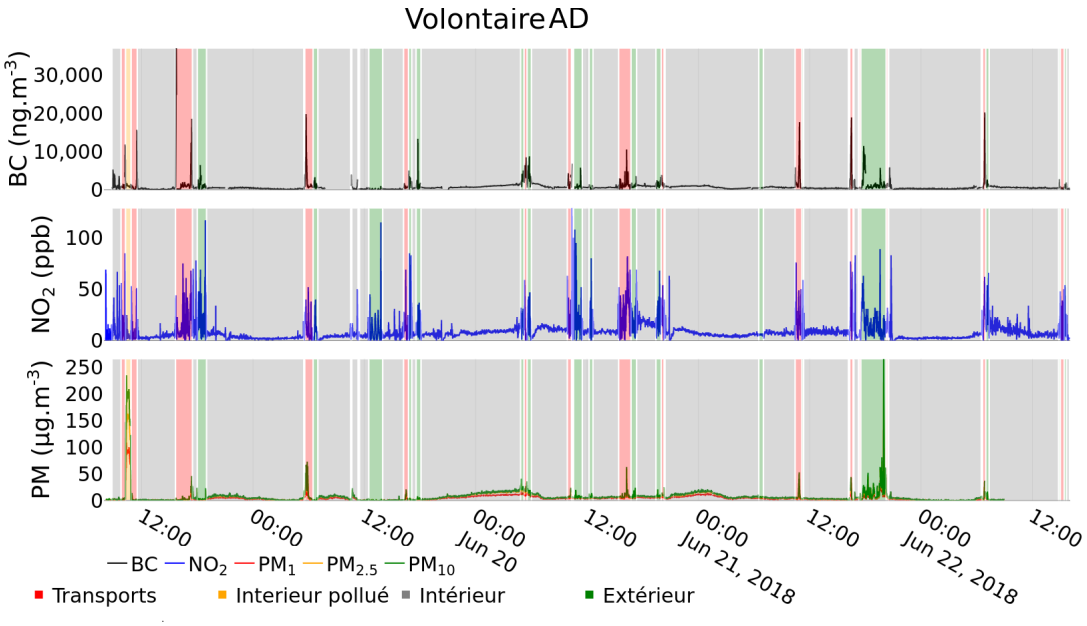


FIGURE IV.9 – Série temporelle avec identification des environnements pour les trois capteurs.

3.4.2 Traitement systématique et quantitatif

Pour compléter l'étude qualitative présentée ci-avant, un traitement systématique (pour tous les volontaires ayant renseigné leur emploi du temps) et quantitatif a été effectué. La contribution de chaque environnement à l'exposition totale (et pour chaque polluant) a été calculée de la manière suivante :

$$PartExpo^{Polluant\ j}_{Environnement\ i} = \frac{ExpoMoy^{Polluant\ j}_{Environnement\ i}}{ExpoMoy^{Polluant\ j}_{tot}} \times \%Temps_{Environnement\ i} \quad \text{(IV.1)}$$

Avec, pour un polluant j, $PartExpo^{Polluant\ j}_{Environnement\ i}$ en %, $ExpoMoy^{Polluant\ j}_{Environnement\ i}$ et $ExpoMoy^{Polluant\ j}_{tot}$ respectivement la concentration moyenne pour l'environnement i et la concentration moyenne sur toute la durée de la campagne exprimées dans l'unité du polluant j et $\%Temps_{Environnement\ i}$ le pourcentage de temps passé dans l'environnement i au cours de la campagne.

Les figures IV.10 et IV.11 présentent les parts des différents environnements dans l'exposition totale pour tous les volontaires ayant renseigné leur emploi du temps, pour la campagne de printemps et d'automne respectivement. La première barre de chaque graphique représente le pourcentage de temps passé dans chaque environnement.

Notons que les volontaires n'ont pas forcément renseigné leur emploi du temps de façon complète. Ainsi, un faible pourcentage du temps n'est associé à aucun environnement, il est noté « non identifié » sur les figures. Pendant ce temps « non identifié », les capteurs ont fonctionné et enregistré l'exposition individuelle, qui ne pourra donc

pas être associée à un quelconque environnement ; cela explique que les histogrammes n'atteignent pas systématiquement 100 %.

Pour un environnement donné, comparer le pourcentage de temps passé avec la part de cet environnement (dans l'exposition totale) renseigne sur le niveau de l'exposition dans cet environnement par rapport à l'exposition totale. En d'autres termes, le rapport de la part d'un environnement sur le pourcentage de temps passé est égal au rapport de l'exposition dans cet environnement sur l'exposition totale. Il s'agit de la formule IV.1, exprimée différemment :

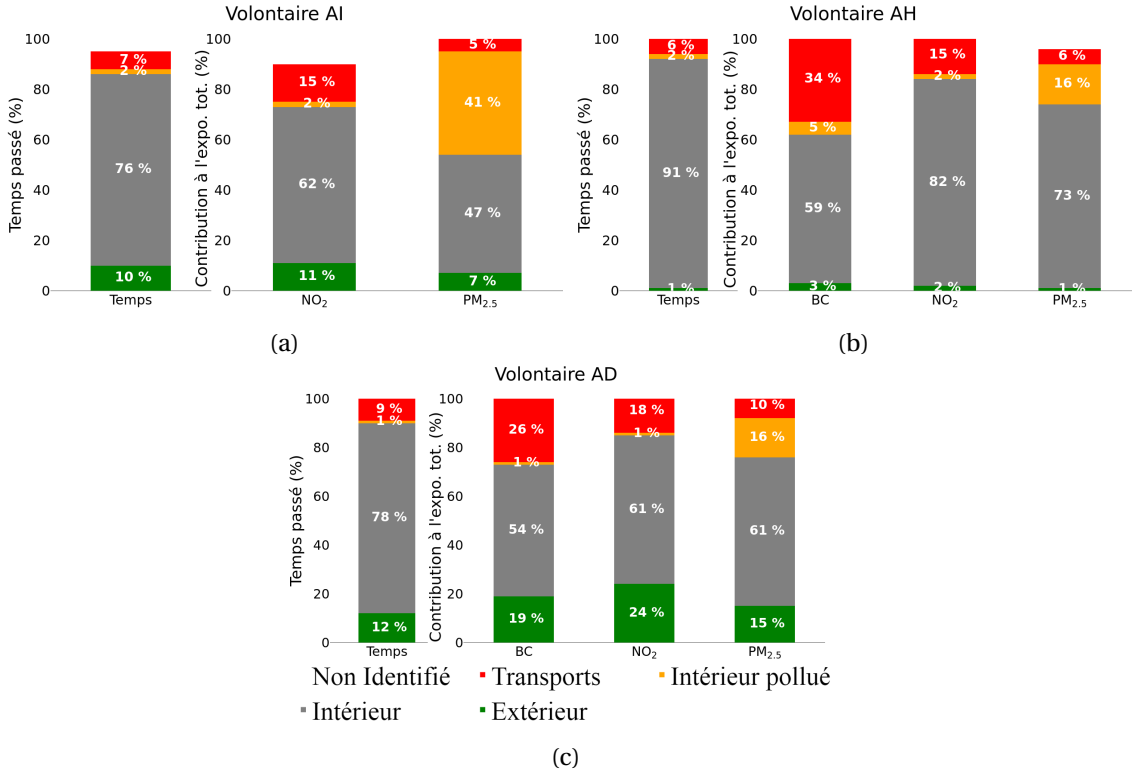
$$\frac{\mathrm{P}art\mathrm{E}xpo^{Polluant\ j}_{\mathrm{E}nvironnement\ i}}{\%\mathrm{T}emps_{\mathrm{E}nvironnement\ i}} = \frac{\mathrm{E}xpo\mathrm{M}oy^{Polluant j}_{\mathrm{E}nvironnement\ i}}{\mathrm{E}xpo\mathrm{M}oy^{Polluant\ j}_{tot}} \tag{IV.2}$$

L'environnement « intérieur pollué » représente un faible pourcentage de temps (8 % au maximum pour les volontaires « AQ » et « AZ », en vignette IV.11d et IV.11b), cependant, les fortes concentrations rencontrées dans cet environnement le conduisent à représenter une part démesurément importante dans l'exposition totale. Cela est particulièrement vrai pour les $PM_{2.5}$, par exemple pour le volontaire « AI », cet environnement représente 2 % du temps mais 40 % de l'exposition aux $PM_{2.5}$ (figure IV.10a).

L'environnement « transports » contribue fortement à l'exposition au BC et au NO_2. La part dans l'exposition totale de cet environnement pour ces deux polluants est systématiquement supérieure au pourcentage de temps associé. Un exemple symptomatique est celui du volontaire « AH » qui a passé moins de 6 % du temps dans les « transports » mais cet environnement représente plus de 30 % de son exposition au BC et 15 % au NO_2.

Les volontaires ont passé le plus clair de leur temps en « intérieur » (de 76 % à 91 %), ce qui est en accord avec l'étude de Klepeis *et al.* (2001) montrant que 87 % du temps est passé dans des bâtiments clos. Nos résultats montrent qu'en « intérieur », l'exposition est la plupart du temps moins élevée que pour les autres environnements. En revanche, de courts épisodes de pollution intérieure participent de manière non négligeable à l'exposition totale (comme discuté ci-avant).

Peu de temps est passé en « extérieur » (5 % sur l'ensemble des deux campagnes), l'exposition dans cet environnement est légèrement supérieure à l'exposition moyenne pour le BC et le NO_2. En revanche, les concentrations de $PM_{2.5}$ mesurées en « extérieur » sont proches de la moyenne, par conséquent, le pourcentage de temps passé en « extérieur » est proche de la part de cet environnement dans l'exposition totale (pour les $PM_{2.5}$).



(a) (b) (c)

FIGURE IV.10 – Temps passé dans les différents environnements et contribution de ces environnements à l'exposition totale pour chaque volontaire de la campagne de printemps.

3.4.3 Bilan de l'impact des environnements sur l'exposition totale

La figure IV.12 répertorie les contributions dans l'exposition totale de chaque environnement pour la campagne de printemps (figure IV.12a) et pour la campagne d'automne (figure IV.12b). En d'autres termes, ces deux figures présentent les contributions des différents environnements à l'exposition totale, moyennées sur les volontaires de chaque campagne.

		BC ($ng.m^{-3}$)	NO_2 (ppb)	$PM_{2.5}$ ($\mu g.m^{-3}$)
Printemps	Transports	3722 (1886)	24 (6)	6 (1)
	Intérieur pollué	1555 (803)	11 (3)	115 (80)
	Intérieur	574 (13)	9 (2)	5 (1)
	Extérieur	1986 (960)	19 (6)	6 (3)
Automne	Transports	4590 (932)	21 (7)	35 (6)
	Intérieur pollué	3607 (1275)	11 (6)	113 (98)
	Intérieur	1331 (115)	8 (3)	17 (2)
	Extérieur	3178 (379)	22 (7)	41 (6)

TABLEAU IV.11 – Expositions moyennes (écarts-types) par environnement pour chaque campagne (pour les volontaires ayant rempli leur emploi du temps).

Durant la campagne de printemps, les volontaires ont passé 83,4 % (« intérieur » = 81,7 % et « intérieur pollué » = 1,7 %) de leur temps en intérieur contre 87,2 % en automne. Ils ont, en revanche, passé légèrement plus de temps dans les « transports »

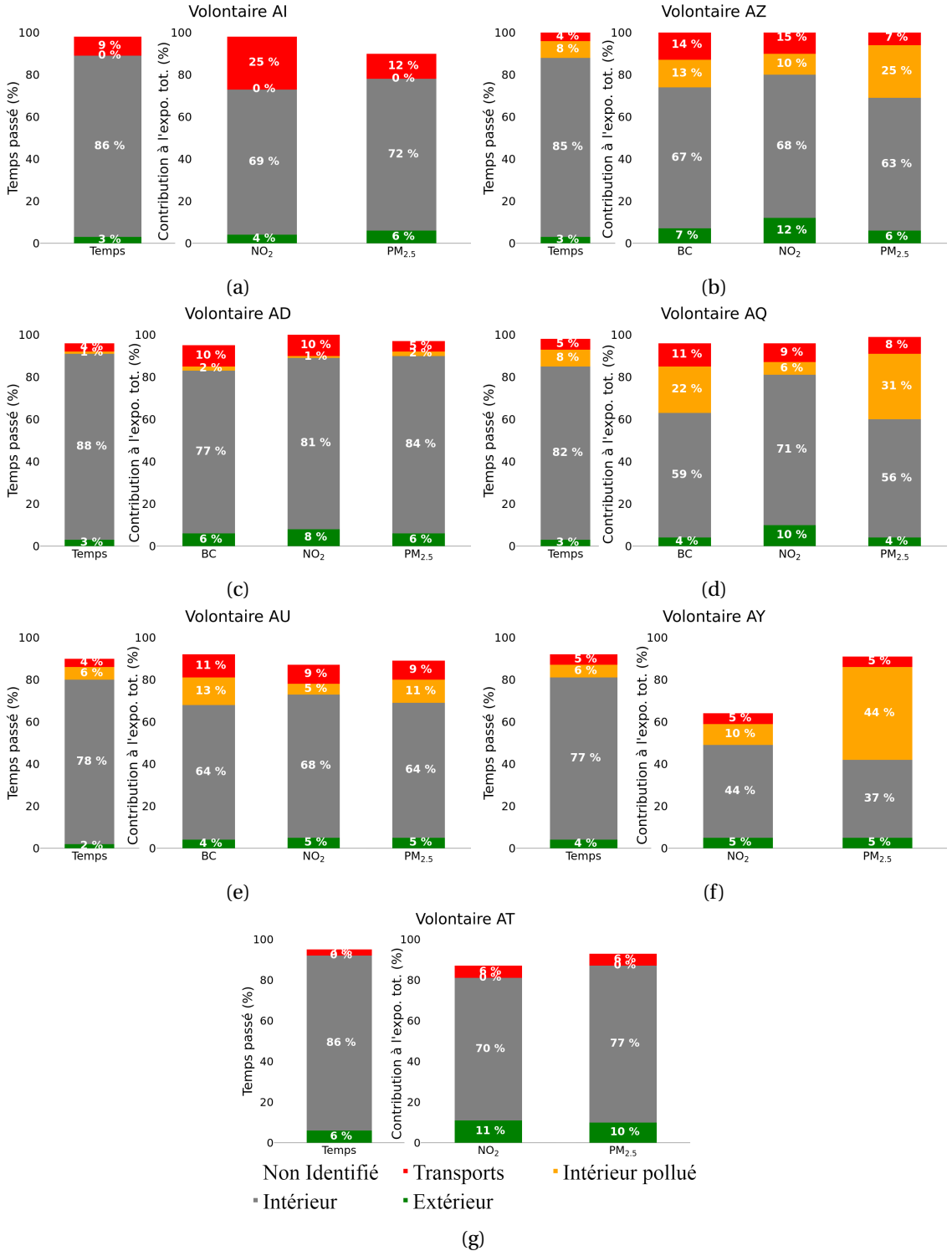
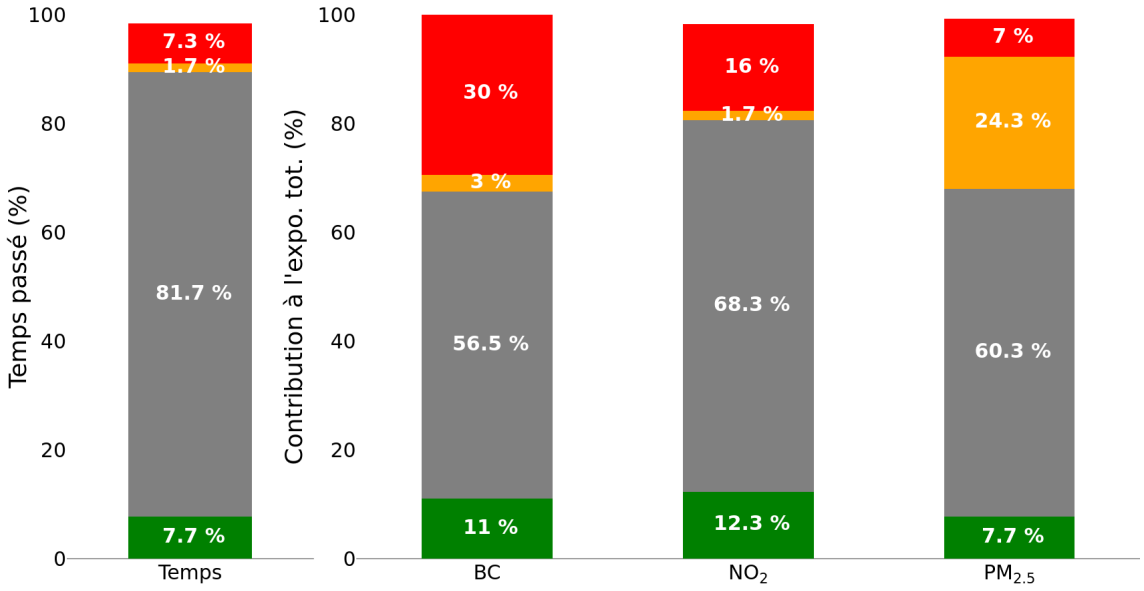


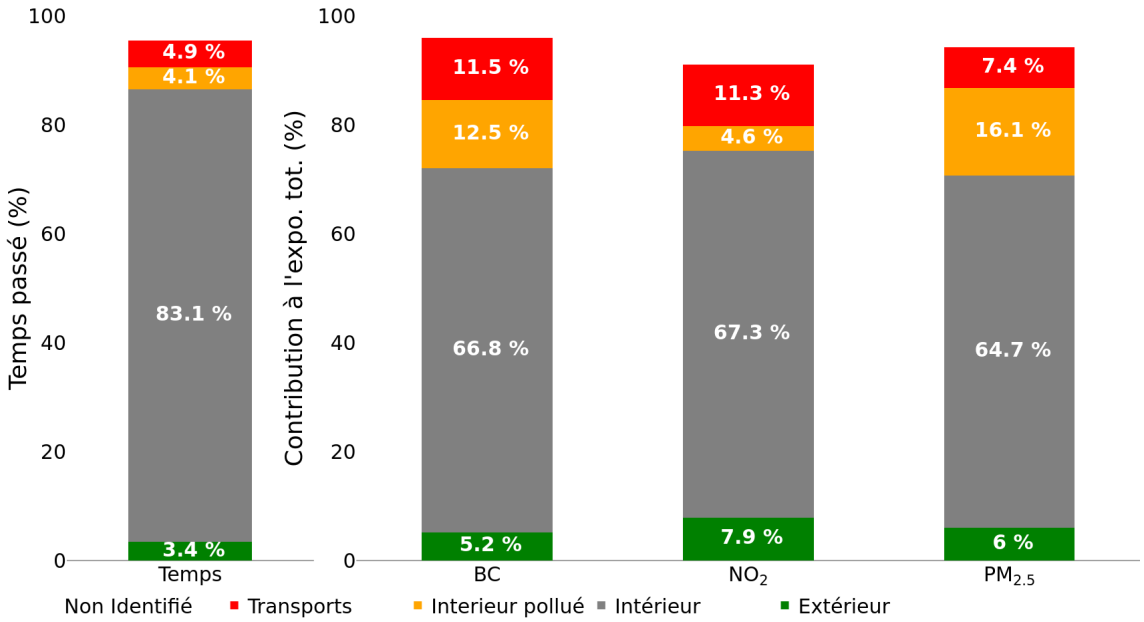
FIGURE IV.11 – Temps passé dans les différents environnements et contribution de ces environnements à l'exposition totale pour chaque volontaire de la campagne d'automne.

(7,3 % contre 4,9 %) et en « extérieur » (7,7 % contre 3,4 %). Mais les différences les plus notables entre les deux campagnes concernent les expositions. Il est intéressant de commenter ces parts dans l'exposition totale en regard des expositions moyennes répertoriées pour chaque environnement dans le tableau IV.11.

De manière générale, il est intéressant de noter que le coefficient de variation (moyen-



(a) Campagne de printemps.



(b) Campagne d'automne

FIGURE IV.12 – Temps passé dans les différents environnements et contribution de ces environnements à l'exposition totale (moyenne sur tous les volontaires) pour les campagnes de printemps et d'automne respectivement.

ne divisée par écart-type), est très faible pour l'« intérieur » et très fort pour l'« intérieur pollué ». Cela montre l'homogénéité des niveaux d'exposition mesurés en « intérieur » (propre), qui pourrait être expliquée par des conditions intérieures (sources, efficacité de la ventilation, etc.) analogues entre les volontaires. Au contraire, l'hétérogénéité de l'environnement « intérieur pollué » est révélateur des diverses sources classées sous ce libellé, comme la combustion de tabac, les activités de cuisine certainement variées, ainsi que les tâches ménagères multiples, et certainement d'autres sources non iden-

tifiées.

L'exposition au BC est due à 30 % aux « transports » au printemps contre seulement 11,5 % en automne, or la différence de temps passé dans cet environnement n'explique que très partiellement cet écart. De plus, l'exposition moyenne associée aux « transports » en automne est supérieure à celle du printemps (4590 contre 3722 ng.m^{-3}). Cette baisse entre les deux campagnes est expliquée par davantage de temps passé à l'« intérieur » en automne et surtout par des niveaux associés plus élevés (1331 contre 574 ng.m^{-3}) ainsi qu'en « intérieur pollué » (3607 contre 1555 ng.m^{-3}). La même raison explique que la part de l'exposition en « extérieur » ne soit pas très importante en automne, malgré une exposition moyenne de 3178 ng.m^{-3} (contre 1986 ng.m^{-3} au printemps). En revanche, il est intéressant de noter que les expositions moyennes en « extérieur » (1986 et 3178 ng.m^{-3} au printemps et en automne respectivement) ne sont pas plus proches des niveaux ambiants mesurés dans une station urbaine de fond (913 ng.m^{-3} au printemps et 2274 ng.m^{-3} en automne) que ne l'étaient les valeurs d'exposition totale. Cela suggère que l'exposition « extérieure » est elle aussi influencée par des sources très locales, de proximité et qu'elle ne pourrait pas être correctement estimée par des niveaux ambiants d'une station urbaine de fond.

En ce qui concerne les PM, les contributions des différents environnements à l'exposition totale sont assez proches entre les deux campagnes. Il convient tout de même de noter que la contribution de l'environnement « intérieur pollué » est supérieure au printemps qu'en automne, alors que l'exposition moyenne pour cet environnement est très similaire pour les deux campagnes et que le temps passé dans cet environnement est supérieur en automne. Comme pour le BC, cette différence s'explique par une exposition totale plus élevée en automne (chaque environnement excepté « intérieur pollué » est caractérisé par une exposition plus élevée en automne).

La partie 3.1 exposait les similitudes des niveaux d'exposition totale au NO_2 entre les deux campagnes ; le tableau IV.11 montre que ces proximités s'étendent aux différents environnements. Cela conduit naturellement à des parts similaires dans l'exposition (figure IV.10). Cependant, comme cela a été mentionné précédemment, la limite de détection élevée du Cairclip est une restriction non négligeable ; la nette différence des niveaux ambiants mesurés par une station urbaine de fond (8,9 ppb au printemps contre 18,5 ppb en automne) n'a pas été perçue par le capteur, qui renvoie des expositions moyennes en « extérieur » semblables pour les deux campagnes (19 et 22 ppb).

Malgré les différences notées précédemment, les deux campagnes présentent de franches similitudes qui permettent de dresser des tendances générales. C'est dans les « transports » que l'exposition au BC et au NO_2 est la plus forte, en conséquence, malgré la durée relativement brève passée dans cet environnement, sa part dans l'exposition totale au BC est importante. Comme la grande majorité du temps est passé en « intérieur », cet environnement représente toujours la part la plus importante de l'exposition. Cet environnement est ambivalent puisqu'il comporte une fraction « propre »

pour laquelle les expositions sont systématiquement les plus faibles, mais également des périodes polluées présentant des valeurs extrêmement élevées de PM et dans une moindre mesure de BC qui conduisent à une contribution non négligeable de cet environnement à l'exposition totale (pour les PM et le BC). Ces sources sporadiquement responsables de concentrations très fortes en intérieur sont principalement liées à des activités de cuisine et à la combustion de tabac. Elles sont donc bien identifiées et ponctuelles, ce qui permet d'envisager des mesures simples pour les réduire (fumer en extérieur ou aérer en cuisinant par exemple). Enfin, l'environnement « extérieur » est caractérisé par des concentrations de PM moins élevées que dans l'environnement « intérieur pollué » mais supérieures à celles des « transports ».

4 Discussion

Il a été montré dans la partie 3.1 que les niveaux d'exposition mesurés pouvaient être très différents d'une étude à l'autre. En revanche, des similitudes existent en ce qui concerne les environnements et activités contribuant le plus à l'exposition totale. Les « transports », les activités de cuisine et la proximité avec de la fumée de tabac ressortent souvent comme constituant une part importante de l'exposition totale (PANT *et al.*, 2017; PAUNESCU *et al.*, 2017; DELGADO-SABORIT, 2012; LAI *et al.*, 2004).

Même pour Dehli, en Inde, la part des différents environnements dans l'exposition totale est comparable aux résultats de la présente étude. PANT *et al.* (2017) ont présenté une part imputée aux « transports » comprise entre 10 et 25 % pour le BC alors que le temps passé dans cet environnement est compris entre 6 et 14 %. Des valeurs comparables des parts de l'environnement « transports » pour le BC ont été publiées par DONS *et al.* (2012, 2011) (6 % du temps et 21-26 % de l'exposition) et WILLIAMS et KNIBBS (2016) (10 % du temps et 32 % de l'exposition).

Les deux campagnes menées en juin et en novembre ont permis une comparaison saisonnière ; les niveaux automnaux ont été nettement supérieurs pour le BC et les PM. Cette même tendance a été mise en évidence par (PANT *et al.*, 2017).

L'impact des niveaux ambiants sur l'exposition individuelle est faible au printemps, alors même que davantage de temps est passé en « extérieur ». Comme cela avait été observé par PANT *et al.* (2017), en automne, les corrélations entre exposition individuelle et niveaux ambiants sont plus élevées, même s'il reste difficile de conclure à une franche influence des niveaux ambiants sur l'exposition individuelle et *a fortiori* de quantifier cette influence potentielle.

5 Limites et conclusion

Il est important de considérer les limites de cette étude afin d'en tirer les bonnes conclusions et de suggérer des perspectives *ad hoc*.

Premièrement, le nombre de personnes ayant renseigné leur emploi du temps est relativement restreint (dix au total), surtout au printemps (trois). Améliorer la représentativité de l'exposition individuelle au printemps permettrait de confirmer les parts des environnements dans l'exposition totale (notamment pour l'« intérieur pollué »).

En ce qui concerne le NO_2, les conclusions sont moins saillantes que pour le BC et les PM. Cela s'explique par la haute limite de détection du capteur associé, le Cairclip. Cette limite technologique a mené à une incapacité de percevoir une différence de niveaux entre le printemps et l'automne comme c'était le cas pour les autres polluants. Il serait donc intéressant de mesurer s'il existe ou non une différence saisonnière significative pour le NO_2 avec un matériel plus sensible.

Un autre point à ne pas éluder porte sur la cohorte de volontaires. Le nombre de participants (31) et surtout le mode de recrutement doivent être discutés à l'aune de la représentativité du groupe de volontaires. Par exemple, aucun ne semblait travailler en extérieur et la grande majorité habitait dans une zone densément urbanisée (cf. partie 3.1). Il est également très probable que les biais de recrutement aient conduit à une représentation faussée de certaines catégories socio-professionelles de la population. L'exposition mesurée dans cette étude est donc certainement représentative de certaines catégories de personnes, typiquement de citadins travaillant dans un bureau. En revanche l'extrapolation ne serait pas pertinente pour d'autres profils, comme pour des ouvriers travaillant en zone rurale extérieure par exemple. Cela suggère donc des perspectives de travail pour aboutir à une extrapolation possible à l'ensemble de la population du territoire francilien.

Malgré ses limites, cette étude présente de nombreux points forts et résultats conséquents. Ce travail se démarque notamment par un matériau d'analyse riche, issu de deux campagnes de mesures incluant plus de trente volontaires portant trois capteurs sur deux saisons contrastées. L'exposition individuelle au BC, au NO_2 et aux PM a été caractérisée.

L'exposition est supérieure à l'automne qu'au printemps pour tous les environnements (pour le BC et les PM) et les niveaux moyens d'exposition sont ceux typiquement rencontrés dans des agglomérations occidentales. Les niveaux ambiants étaient également plus élevés en automne. Durant cette campagne, les corrélations entre exposition et concentrations ambiantes étaient relativement élevées ce qui pourraient suggérer une influence des niveaux ambiants sur l'exposition. Au contraire, ce ne semble pas être le cas au printemps au vu des faibles corrélations observées. Ce dernier point souligne la prudence dont il faut faire preuve en utilisant des données ambiantes comme approche pour l'exposition individuelle.

En utilisant les emplois du temps renseignés par les volontaires, différents environnements ont été définis. Le poids démesuré de certains environnements par rapport au temps passé a été mis en évidence (« transports » et « intérieur pollué »). C'est sur ces activités qu'il faut agir pour réduire efficacement l'exposition individuelle.

Enfin, ce travail a permis d'esquisser une première empreinte chimique des environnements (ex. les « transports » sont caractérisés par des niveaux élevés de BC et de NO_2 et l'« intérieur pollué » par de fortes concentrations de PM). En précisant les définitions chimiques des environnements, en quantifiant les proportions relatives des différents polluants et en ajoutant des mesures de COV par exemple, il pourrait être envisagé de parvenir à identifier les environnements *a posteriori*, à partir des mesures effectuées, sans avoir à recourir à l'emploi du temps consigné par les volontaires.

L'ensemble de ce chapitre repose sur l'exploitation des deux campagnes de faisabilité qui sont par définition préliminaires à l'échelle du projet Polluscope. Comme mentionné en présentation du chapitre, des campagnes de plus grande ampleur, ont débuté en juin 2019 et se poursuivront pendant plusieurs mois. Le protocole associé a été actualisé et le recrutement de personnes du grand public pose de nouvelles difficultés. Cependant, ces campagnes bénéficient également d'améliorations substantielles, les deux principales étant l'ajout d'une tablette numérique permettant aux volontaires de remplir leur emploi du temps en direct et le développement d'une plateforme en ligne assurant la synchronisation temporelle des capteurs et différents traitements sur les données en plus de produire des cartes à partir des traces GPS.

L'exploitation des deux campagnes présentée dans ce chapitre constitue donc une analyse préliminaire. Cette étude exploratoire est complétée dans le chapitre V par des investigations conduites sur une troisième campagne qui a été menée durant l'hiver 2019 avec des volontaires utilisant le feu de bois comme chauffage domestique.

6 Références bibliographiques du chapitre

BORGHI, F., A. CATTANEO, A. SPINAZZÈ, A. MANNO, S. ROVELLI, D. CAMPAGNOLO, M. VICENZI, J. MARIANI, V. BOLLATI et D. CAVALLO. 2019, «Evaluation of the inhaled dose across different microenvironments», dans *IOP Conference Series : Earth and Environmental Science*, vol. 296, IOP Publishing, p. 012007. 138, 139, 140

BORGHI, F., A. SPINAZZÈ, S. ROVELLI, D. CAMPAGNOLO, L. DEL BUONO, A. CATTANEO et D. M. CAVALLO. 2017, «Miniaturized monitors for assessment of exposure to air pollutants : A review», *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 14, nº 8. 139

CASTELL, N., F. R. DAUGE, P. SCHNEIDER, M. VOGT, U. LERNER, B. FISHBAIN, D. BRODAY et A. BARTONOVA. 2017, «Can commercial low-cost sensor platforms contribute to air quality monitoring and exposure estimates?», *Environment International*, vol. 99, doi :https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.007, p. 293 – 302, ISSN 0160-4120. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412016309989. 128

CHAUHAN, A., H. M INSKIP, C. LINAKER, S. SMITH, J. SCHREIBER, S. L JOHNSTON et S. T HOLGATE. 2003, «Personal exposure to nitrogen dioxide (NO_2) and the severity of virus-induced asthma in children», *Lancet*, vol. 361, doi :10.1542/peds.114.2.S1.537-a, p. 1939–44. 128, 139, 140

DELGADO-SABORIT, J. M. 2012, «Use of real-time sensors to characterise human exposures to combustion related pollutants», *J. Environ. Monit.*, vol. 14, doi :10.1039/C2EM10996D, p. 1824–1837. URL http://dx.doi.org/10.1039/C2EM10996D. 139, 140, 150

DONS, E., L. I. PANIS, M. V. POPPEL, J. THEUNIS et G. WETS. 2012, «Personal exposure to black carbon in transport microenvironments», *Atmospheric Environment*, vol. 55, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.03.020, p. 392 – 398, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231012002610. 128, 150

DONS, E., L. I. PANIS, M. V. POPPEL, J. THEUNIS, H. WILLEMS, R. TORFS et G. WETS. 2011, «Impact of time–activity patterns on personal exposure to black carbon», *Atmospheric Environment*, vol. 45, nº 21, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.03.064, p. 3594 – 3602, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231011003359. 128, 150

DU, X., Q. KONG, W. GE, S. ZHANG et L. FU. 2010, «Characterization of personal exposure concentration of fine particles for adults and children exposed to

high ambient concentrations in Beijing, China», *Journal of Environmental Sciences*, vol. 22, nº 11, doi :https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60316-8, p. 1757 – 1764, ISSN 1001-0742. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074209603168. 139, 140, 141

EZANI, E., N. MASEY, J. GILLESPIE, T. K. BEATTIE, Z. K. SHIPTON et I. J. BEVERLAND. 2018, «Measurement of diesel combustion-related air pollution downwind of an experimental unconventional natural gas operations site», *Atmospheric Environment*, vol. 189, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.06.032, p. 30 – 40, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231018304151. 128

FISHBAIN, B., U. LERNER, N. CASTELL, T. COLE-HUNTER, O. POPOOLA, D. M. BRODAY, T. M. IÑIGUEZ, M. NIEUWENHUIJSEN, M. JOVASEVIC-STOJANOVIC, D. TOPALOVIC, R. L. JONES, K. S. GALEA, Y. ETZION, F. KIZEL, Y. N. GOLUMBIC, A. BARAM-TSABARI, T. YACOBI, D. DRAHLER, J. A. ROBINSON, D. KOCMAN, M. HORVAT, V. SVECOVA, A. ARPACI et A. BARTONOVA. 2017, «An evaluation tool kit of air quality micro-sensing units», *Science of The Total Environment*, vol. 575, doi :https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.061, p. 639 – 648, ISSN 0048-9697. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969716319799. 129

GHUDE, S. D., D. M. CHATE, C. JENA, G. BEIG, R. KUMAR, M. C. BARTH, G. G. PFISTER, S. FADNAVIS et P. PITHANI. 2016, «Premature mortality in India due to $PM_{2.5}$ and ozone exposure», *Geophysical Research Letters*, vol. 43, nº 9, doi : 10.1002/2016GL068949, p. 4650–4658. URL https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/2016GL068949. 138

HARRISON, R., C. THORNTON, R. LAWRENCE, D. MARK, R. KINNERSLEY et J. G. AYRES. 2002, «Personal exposure monitoring of particulate matter, nitrogen dioxide, and carbon monoxide, including susceptible groups», *Occup Environ Med*, vol. 59, nº 10, p. 671–679. 139, 140

HSU, S.-I., K. ITO, M. KENDALL et M. LIPPMANN. 2012, «Factors affecting personal exposure to thoracic and fine particles and their components», *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, vol. 22, nº 5, p. 439. 141

HU, K., Y. WANG, A. RAHMAN et V. SIVARAMAN. 2014, «Personalising pollution exposure estimates using wearable activity sensors», dans *2014 IEEE Ninth International Conference on Intelligent Sensors, Sensor Networks and Information Processing (ISSNIP)*, p. 1–6, doi :10.1109/ISSNIP.2014.6827617. 128

JERRETT, M., D. DONAIRE-GONZALEZ, O. POPOOLA, R. JONES, R. C. COHEN, E. ALMANZA, A. NAZELLE, I. MEAD, G. CARRASCO-TURIGAS, T. COLE-HUNTER,

M. TRIGUERO-MAS, E. SETO et M. NIEUWENHUIJSEN. 2017, «Validating novel air pollution sensors to improve exposure estimates for epidemiological analyses and citizen science», vol. 158, p. 286–294. 128

JOHANNESSON, S., P. GUSTAFSON, P. MOLNÁR, L. BARREGARD et G. SÄLLSTEN. 2007, «Exposure to fine particles ($PM_{2.5}$ and PM_{10}) and black smoke in the general population : Personal, indoor, and outdoor levels», *Journal of exposure science & environmental epidemiology*, vol. 17, doi :10.1038/sj.jes.7500562, p. 613–24. 128, 139, 140, 141, 142

KAMBOURES, M. A., P. L. RIEGER, S. ZHANG, S. B. SARDAR, M.-C. O. CHANG, S.-M. HUANG, I. DZHEMA, M. FUENTES, M. T. BENJAMIN, A. HEBERT et A. AYALA. 2015, «Evaluation of a method for measuring vehicular PM with a composite filter and a real-time BC instrument», *Atmospheric Environment*, vol. 123, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.061, p. 63 – 71, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231015304799. 128

KIM, D., A. SASS-KORTSAK, J. T PURDHAM, R. E DALES et J. R BROOK. 2006, «Associations between personal exposures and fixed-site ambient measurements of fine particulate matter, nitrogen dioxide, and carbon monoxide in Toronto, Canada», *Journal of exposure science & environmental epidemiology*, vol. 16, doi :10.1038/sj.jea.7500446, p. 172–83. 128, 141

KLEPEIS, N. E., W. C. NELSON, W. R. OTT, J. P. ROBINSON, A. M. TSANG, P. SWITZER, J. V. BEHAR, S. C. HERN et W. H. ENGELMANN. 2001, «The national human activity pattern survey (NHAPS) : A resource for assessing exposure to environmental pollutants», *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, vol. 11, nº 3, doi :10.1038/sj.jea.7500165. URL http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/785282. 145

LAI, H., M. KENDALL, H. FERRIER, I. LINDUP, S. ALM, O. HÄNNINEN, M. JANTUNEN, P. MATHYS, R. COLVILE, M. ASHMORE, P. CULLINAN et M. NIEUWENHUIJSEN. 2004, «Personal exposures and microenvironment concentrations of $PM_{2.5}$, VOC, NO_2 and CO in Oxford, UK», *Atmospheric Environment*, vol. 38, nº 37, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.07.013, p. 6399 – 6410, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231004006995. 128, 139, 140, 150

MARKOWICZ, K., C. RITTER, J. LISOK, P. MAKUCH, I. STACHLEWSKA, D. CAPPELLETTI, M. MAZZOLA et M. CHILINSKI. 2017, «Vertical variability of aerosol single-scattering albedo and equivalent black carbon concentration based on in-situ and remote sensing techniques during the iarea campaigns in Ny-Ålesund», *Atmospheric Environment*, vol. 164, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.06.014, p. 431 – 447,

ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231017303953. 128

MERRITT, A.-S., A. GEORGELLIS, N. ANDERSSON, G. B. BEDADA, T. BELLANDER et C. JOHANSSON. 2019, «Personal exposure to black carbon in Stockholm, using different intra-urban transport modes», *Science of The Total Environment*, vol. 674, doi :https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.100, p. 279 – 287, ISSN 0048-9697. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719316201. 128, 138, 140

MILÀ, C., M. SALMON, M. SANCHEZ, A. AMBRÓS, S. BHOGADI, V. SREEKANTH, M. NIEUWENHUIJSEN, S. KINRA, J. D. MARSHALL et C. TONNE. 2018, «When, where, and what? characterizing personal $PM_{2.5}$ exposure in periurban India by integrating GPS, wearable camera, and ambient and personal monitoring data», *Environmental Science & Technology*, vol. 52, nº 22, doi :10.1021/acs.est.8b03075, p. 13 481–13 490. URL https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03075. 128

OSTRO, B., J. HU, D. GOLDBERG, P. REYNOLDS, A. G. HERTZ, L. BERNSTEIN et M. J. KLEEMAN. 2015, «Associations of mortality with long-term exposures to fine and ultrafine particles, species and sources : Results from the california teachers study cohort», dans *Environmental health perspectives*, p. 549–556. 128

PANT, P., G. HABIB, J. D. MARSHALL et R. E. PELTIER. 2017, «$PM_{2.5}$ exposure in highly polluted cities : A case study from New Delhi, India», *Environmental Research*, vol. 156, doi :https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.03.024, p. 167 – 174, ISSN 0013-9351. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935116313329. 138, 139, 140, 141, 150

PAUNESCU, A.-C., M. ATTOUI, S. BOUALLALA, J. SUNYER et I. MOMAS. 2017, «Personal measurement of exposure to black carbon and ultrafine particles in schoolchildren from PARIS cohort (Paris, France)», *Indoor Air*, vol. 27, nº 4, doi :10.1111/ina.12358, p. 766–779. URL https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ina.12358. 128, 150

SCHNEIDER, P., N. CASTELL, M. VOGT, F. R. DAUGE, W. A. LAHOZ et A. BARTONOVA. 2017, «Mapping urban air quality in near real-time using observations from low-cost sensors and model information», *Environment International*, vol. 106, doi :https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.05.005, p. 234 – 247, ISSN 0160-4120. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412016310741. 128

VELASCO, E. et S. H. TAN. 2016, «Particles exposure while sitting at bus stops of hot and humid Singapore», *Atmospheric Environment*, vol. 142, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.07.054, p. 251 – 263, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231016305854. 128

WILLIAMS, R. D. et L. D. KNIBBS. 2016, «Daily personal exposure to black carbon : A pilot study», *Atmospheric Environment*, vol. 132, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.03.023, p. 296 – 299, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231016301935. 128, 139, 140, 150

Chapitre V

Le chauffage résidentiel au bois et la circulation routière : deux sources d'importance en Île-de-France

Sommaire

1 ***Wood burning : an important source of Volatile Organic Compounds during wintertime in Île-de-France (Paris region)*** **162**

1.1 Introduction 163

1.2 Methods 165

1.3 Results 172

1.4 Discussion and conclusion 184

2 **Caractérisation de l'influence du chauffage résidentiel au bois sur l'exposition individuelle** **191**

2.1 Justification de l'intérêt scientifique de cette étude 191

2.2 Méthodes 192

2.3 Résultats 192

2.4 Limites, discussion et conclusion de la partie 197

3 **Conclusion du chapitre** **200**

4 **Références bibliographiques du chapitre** **201**

Présentation du chapitre

Le chapitre précédent a caractérisé l'exposition individuelle. Il a notamment montré que certains environnements ont, en comparaison du temps qui y est passé, une part démesurée dans l'exposition individuelle. C'est le cas des transports, qui ont été associés aux plus forts niveaux de BC. Le carbone suie est issu de combustions incomplètes ; traditionnellement, ce polluant est associé, en milieu urbain ou périurbain à deux sources : le feu de bois et le trafic routier. Or l'influence du feu de bois n'a pas été identifiée au cours des campagnes du chapitre précédent, d'une part parce que la saison ne s'y prêtait pas (une des deux campagnes a eu lieu en juin, et l'autre en novembre avec des températures encore douces) et d'autre part parce que cette source n'est pas aussi ponctuelle et locale que le trafic routier mais plutôt diffuse. La technologie et le protocole d'utilisation des capteurs n'ont donc pas permis l'identification de l'influence du chauffage au bois.

Le chapitre IV suggère une influence notable de l'air ambiant (extérieur) sur l'exposition individuelle au BC, ce qui motive des investigations basées sur des mesures fixes en air ambiant. D'autre part, même si les COV étaient des polluants d'intérêt pour le projet Polluscope, ils n'ont pas été mesurés à cause des contraintes technologiques qui limitent toujours les performances des capteurs qui les mesurent. Cependant, plusieurs études ont identifié comme source principale de COV, la circulation routière à l'échelle annuelle, et le feu de bois en hiver (cf. chapitre I).

Ce présent chapitre propose une étude approfondie de ces deux sources ; la première partie, la plus conséquente, vise à les caractériser par l'utilisation de mesures ambiantes de composés organiques volatils et de carbone suie. Cette étude se base sur une campagne de mesures de plus de trois mois réalisée au SIRTA en hiver. Les influences respectives des deux sources sont distinguées, leurs contributions sont quantifiées à l'aide de la PMF, une comparaison avec l'inventaire des émissions est conduite et une comparaison avec d'autres sites en Île-de-France est menée. Ce travail fait l'objet d'une valorisation avec la publication en cours d'un article dans la revue *Science of the total environment* (STOTEN). Le manuscrit en anglais qui a été soumis et accepté sous réserve de modifications mineures est présenté ici.

La deuxième partie de ce chapitre est basée sur une campagne de mesures utilisant les mêmes capteurs portables que ceux du chapitre IV, c'est-à-dire l'AE51, le Cairclip et le Canarin mesurant respectivement le BC, le NO_2 et les PM. Les six volontaires impliqués utilisent le feu de bois comme chauffage résidentiel. Le but de cette deuxième étude est de quantifier l'impact de l'utilisation domestique du chauffage au bois sur l'exposition individuelle.

Note introductive

Cette partie est composée de l'article intitulé *Wood burning : an important source of Volatile Organic Compounds during wintertime in Île-de-France (Paris region)*, il a été soumis à la revue *Science of the total environment - STOTEN* et est accepté sous réserves de corrections mineures à l'heure où nous écrivons ces lignes.

Le titre de cet article ainsi que son fil conducteur sont dirigés vers l'étude du chauffage résidentiel au bois comme source de polluants. La focalisation sur cette source s'explique par l'intérêt qu'elle suscite dans le monde scientifique et au sein des pouvoirs publics (et qui est détaillé dans l'introduction de l'article) ainsi que par la stratégie expérimentale mise en place : des mesures hivernales. La majorité des COV (en nombre d'espèces et en quantité) a été attribuée au feu de bois, ce qui justifie le tropisme de cette étude. Cependant, les autres sources de COV sont considérées et le trafic routier est particulièrement étudié ; un certain nombre d'espèces y sont associées et la contribution globale des émissions de COV de la circulation routière est quantifiée.

Le manuscrit de l'article présenté ci-dessous constitue donc une étude approfondie des deux sources de COV et de BC (chauffage au bois et circulation routière), même si l'accent est porté sur le feu de bois.

Les principales mesures sur lesquelles se basent les analyses présentées dans cette partie ont été conduites dans le cadre du projet « Étude de la pollution particulaire en Île-de-France » (EPPI).

1 *Wood burning : an important source of Volatile Organic Compounds during wintertime in Île-de-France (Paris region)*

Abstract

Wood burning is widely used for domestic heating and has been identified as a ubiquitous pollution source in urban areas, especially during cold months. The present study is based on a three and a half winter months field campaign in the Paris region measuring Volatile Organic Compounds (VOCs) by Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) in addition to Black Carbon (BC). Several VOCs were identified as strongly wood burning-influenced (e.g., acetic acid, furfural), or traffic-influenced (e.g., toluene, C8-aromatics). Methylbutenone, benzenediol and butandione were identified for the first time as wood burning-related in ambient air.

A Positive Matrix Factorization (PMF) analysis highlighted that wood burning is the most important source of VOCs during the winter season. (47 %). Traffic was found to account for about 22 % of the measured VOCs during the same period, whereas solvent

use plus background accounted altogether for the remaining fraction. The comparison with the regional emission inventory showed good consistency for benzene and xylenes but revisions of the inventory should be considered for several VOCs such as acetic acid, C9-aromatics and methanol.

Finally, complementary measurements acquired simultaneously at other sites in Île-de-France (the Paris region) enabled evaluation of spatial variabilities. The influence of traffic emissions on investigated pollutants displayed a clear negative gradient from roadside to suburban stations, whereas wood burning pollution was found to be fairly homogeneous over the region.

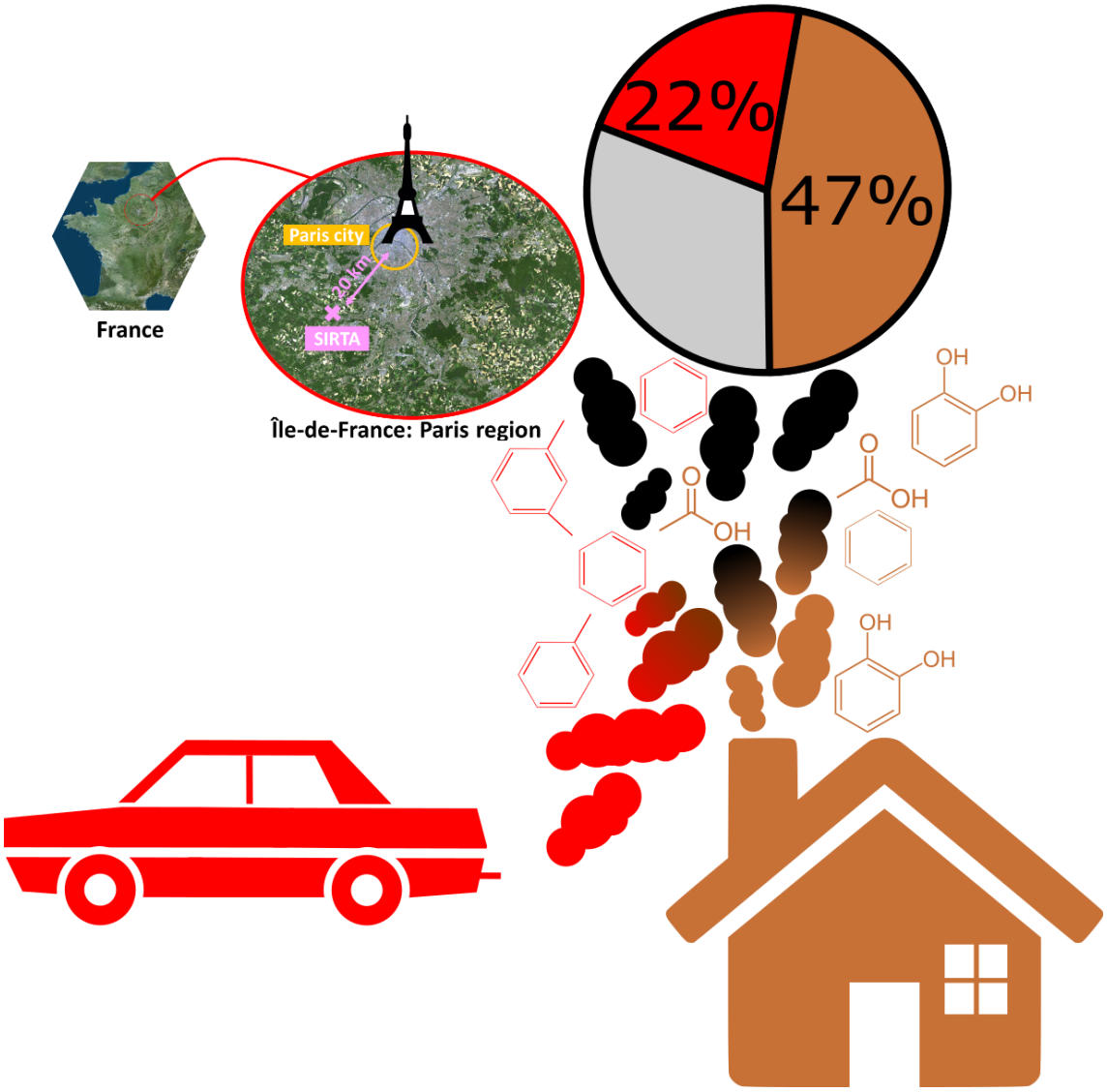


FIGURE V.1 – Graphical abstract.

1.1 Introduction

Wood burning presents several advantages for domestic heating. It is renewable, possibly produced locally, and considered as CO_2 neutral (EVTYUGINA *et al.*, 2014). Ho-

wever, biomass burning is also known to be a major source of atmospheric pollutants, which has motivated scientific studies for years (BARREFORS et PETERSSON, 1995b,a). Wood burning has been demonstrated to have deleterious health effects (SCHWARTZ *et al.*, 1996) related to the emission of particulate matter (PM) (FOURTZIOU *et al.*, 2017) and carcinogenic gaseous compounds such as benzene (SCHAUER *et al.*, 2001; BRUNS *et al.*, 2017). For the Île-de-France (the Paris region), an emission inventory attributed 56 % of total emissions of PM below 1 µm in diameter (PM_1) and 12 % of the total Volatile Organic Compounds (VOCs) emissions to wood burning for residential heating (AIRPARIF, 2019).

Previous studies focused on the impact of wood burning on air quality in Île-de-France, which unanimously highlighted the significance of this source. For instance, FAVEZ *et al.* (2009) demonstrated that wood burning carbonaceous aerosols represent on average 20 % of the total $PM_{2.5}$ in Paris city during the winter season. Similar wintertime contributions to $PM_{2.5}$ (22-24 %) were obtained by BRESSI *et al.* (2014) at different locations across Île-de-France. Moreover, wood burning was identified as responsible for about 30 % of the total carbonaceous matter, 35 % of Organic Aerosols (OA), 60 % of the combustion carbonaceous aerosols, and more than 20 % of total black carbon during winter at the SIRTA measurement site, located in the southern part of Île-de-France (SCIARE *et al.*, 2011; CRIPPA *et al.*, 2013; PETIT *et al.*, 2014). Still, geographical origins are still an open question. The Paris region is known to be highly influenced by long-range transport of secondary pollutants (FREUTEL *et al.*, 2013; BEEKMANN *et al.*, 2015; FAVEZ et AMODEO, 2016), but primary emissions can be considered as an important PM contributors during wintertime pollution episodes. OA was shown to be the main chemical species within the submicron aerosols for Île-de-France, with a large fraction being secondary organic aerosol (SOA) (FAVEZ *et al.*, 2007; PETIT *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2018). However, knowledge on SOA formation processes and origins is still incomplete (AIT-HELAL *et al.*, 2014). Recently, BRUNS *et al.* (2016) underlined that wood burning has a strong potential to contribute to SOA formation through the emission of reactive VOCs. Based on simulation chamber experiments, they identified three main gaseous precursors (namely phenol, naphthalene and benzene) alone to be responsible for up to 80 % of the observed SOA concentration associated to wood burning. However, as other laboratory experiments using one wood burning appliance to identify and quantify emissions, the study suffered from a lack of reproducibility between burns, which can be due to burning appliance efficiency and type (stove or fireplace), tree species, wood quality and humidity. Furthermore, real-world chemical interactions with other compounds emitted by various sources can only be investigated in ambient air.

KHALIL et RASMUSSEN (2003) distinguished two ambient air tracers for biomass burning : chloromethane and the elemental carbon over organic carbon ratio. GAEGGELER *et al.* (2008) identified 17 VOCs as clearly associated with wood burning in an Al-

pine village. BAUDIC *et al.* (2016) conducted a source apportionment study in Paris city centre, examining one year (2010) of VOC measurements acquired at an urban background station. In winter, almost half of the measured VOCs were imputed to wood burning (BAUDIC *et al.*, 2016) ; however, without taking into account the VOCs newly identified by BRUNS *et al.* (2016) as strong SOA precursors.

In this context, the first goal of the present work was to identify, in ambient air, VOCs known as related to wood burning emissions and potentially important SOA contributors. This was achieved during a 3.5-month wintertime field campaign at a suburban site (SIRTA) representative of regional background conditions in the Paris area. Further, the objective was to quantify the respective wood burning and traffic contributions to VOC concentrations measured at this site by taking advantage of co-located measurements of other pollutants such as black carbon (BC), levoglucosan, nitrogen oxides (NO_x) and carbon monoxide (CO). The obtained source apportionment enabled a comparison with the regional emission inventory. Finally, complementary datasets obtained at other sites in Paris (suburbs and city centre) were used to investigated the BC, NO_x and VOCs spatial variations over the region.

1.2 Methods

1.2.1 SIRTA station

1.2.1.a General description

The SIRTA (Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique [1]) is located 20 km southwest of Paris and is part of the European Aerosol, Clouds and Trace gases Research InfraStructure (ACTRIS [2]). This location is considered representative of suburban background conditions in Île-de-France (HAEFFELIN *et al.*, 2005; SCIARE *et al.*, 2011).

This work uses observations gathered at the 5th zone of SIRTA, located at 5 km in the west of the SIRTA main site (latitude : 48.713 N, longitude : 2.208 E, the location map of all studied measurements is presented in Appendix A, Figure 1). The intensive campaign was conducted from 30 November 2017 to 12 March 2018. During this winter period temperatures were quite mild on average, but with large variations. According to the measurements at the Météo-France station of Toussus-le-Noble (5 km in the north-west of the station), with a mean air temperature of 7.1 °C January was warm compared to the long-term average (1981-2010) of 3.7 °C. In contrast, February was colder than usual, with a mean temperature of 1.2 °C compared to a long-term average temperature of 4.2 °C. These various conditions are favourable for the observation of both background, low-polluted periods and heavy wood burning influenced phases.

1. `sirta.ipsl.fr`, accessed on 10 April 2019
2. `www.actris.eu`, accessed on 10 April 2019

1.2.1.b VOC measurements by PTR-MS

As Proton Transfer Mass Spectrometer (PTR-MS) measurements at SIRTA constitutes the main dataset used in this study, the related acquisition and data treatment procedures are extensively detailed here; other VOC measurements at other stations are presented more briefly in Sections 2.2 and 2.3. The PTR-MS technique was developed in the 1990's by LINDINGER *et al.* (1998). Numerous studies used this measurement technique afterwards; examples from diverse fields and details on the principle are given by de DE GOUW et WARNEKE (2007) and BLAKE *et al.* (2009).

A PTR-MS equipped with a quadrupole detector was used at SIRTA. A polytetrafluoroethylene (PTFE) line (inner diameter 0.030 in) kept at room temperature sampled ambient air from the rooftop (around 10 m above ground level). Masses from m/z 21 to 151 were scanned with a dwell time of 5 sec per mass, which led to a cycle of about 11 min. For consistency with other datasets, PTR-MS data were averaged to 15-min resolution (using the Openair package from R described on Section 2.7). The pressure (PDrift), temperature (TDrift), and voltage (VDrift) of the reaction chamber were set respectively to 2.2 mbar, 60 °C and 600 V. This setup led to an E/N ratio of about 132 Td (1 Td = 10^{-17}.cm^2.V^{-1}).

A Gas Calibration Unit (GCU) from Ionicon Analytik was used for regular field blank measurements (during 1 hour, every 13 hours) and seven calibrations during the campaign. Calibrations were performed with a VOC mixture from Ionicon. Eleven protonated masses were considered : 33-methanol, 42-acetonitrile, 45-acetaldehyde, 57-propenal, 59-acetone, 69-isoprene, 71-crotonaldehyde, 73-butanone, 79-benzene, 93-toluene and 107-xylenes. The calibration was done following five concentration steps (1, 2, 4, 8 and 16 ppb) of one hour each. The transmission curve was used for the other masses quantification, according to the method suggested by TAIPALE *et al.* (2008) and the reaction rate constants given by ZHAO et ZHANG (2004). A target gas mixture (bottle of stable atmospheric sample) was measured once a week to assess the measurement stability with time. Uncertainties were calculated according to the ACTRIS guidelines (ACTRIS, 2014) for the calibrated masses. The mean uncertainties ranged from 13 % of the mean concentration for the m/z 59 to 35 % for the m/z 73 and 91 % for the m/z 107. For the "transmission masses", the uncertainty was estimated to be approximately 40 %. All detailed calculations are presented in Appendix B.

The PTR-MS used here participated successfully in an international intercomparison exercise shortly before the presented, with results provided by HOLZINGER *et al.* (2019).

In ambient air, 25 masses were considered, corresponding to the VOCs identified as a single VOC or a group of VOCs (Table V.1), characterized by the highest signal-to-noise ratio. As a quadrupole was used, the measurement is related to a unitary mass and it cannot be ruled out that a compound effectively measured was not taken into ac-

count. Hence the "used name" should be considered as the most likely or major compound, and not as a certain identification. Still, most of the compounds are known to be the majority at a given mass (methanol, acetonitrile, benzene, toluene, etc.) The mass 43 was identified as related to propene, but as several other fragments are also measured at the same mass, the label "propene+" was chosen. m/z 69 is often associated to isoprene but this compound is mainly emitted by biogenic sources, which can be considered negligible in the Paris area during winter (BAUDIC *et al.*, 2016). This assumption was affirmed by the diurnal cycle observed for this m/z, which is not associated with a typical biogenic pattern (Appendix J). In the context of the present study, m/z 69 could be considered to be mostly related to furan. For masses where no evidence for the association with a specific preferential compound was found, the used name was assigned according to the most abundantly emitted compound in the BRUNS *et al.* (2017) study (e.g., furfural instead of dimethylfuran for the m/z 97).

1.2.1.c Other measurements at SIRTA

An Aethalometer (AE33 model, Magee Scientific) has been monitoring BC continuously at SIRTA at 1-min resolution. The 7-wavelength measurements not only allowed to estimate total black carbon concentrations but also to roughly apportion the contribution of the two major BC sources : fossil fuel and biomass burning (DRINOVEC *et al.*, 2015). This source apportionment model was developed by SANDRADEWI *et al.* (2008) and was successfully used in numerous studies afterwards (FAVEZ *et al.*, 2009; SCIARE *et al.*, 2011; PETIT *et al.*, 2014, 2015; KALOGRIDIS *et al.*, 2018) . Based on these studies, the two BC fractions were used here as tracers for traffic ($BC_{traffic}$) and wood burning (BC_{wb}) emissions, respectively.

Validation of AE33 data, as well as the optimization of the BC model are detailed in Appendix C. Levoglucosan, a well-known tracer of biomass combustion (PUXBAUM *et al.*, 2007), was measured on a daily basis during the campaign. Its correlation with BC_{wb} reached 0.90. NO_2 measurements (commonly strongly associated with traffic) were also conducted at SIRTA; the correlation with $BC_{traffic}$ is 0.85. These excellent correlations strengthen the validity of the BC source apportionment.

Nitrogen monoxide (NO) and nitrogen dioxide (NO_2) were measured at SIRTA by chemiluminescence using a T200UP (Teledyne) equipped with a blue light photolytic converter. Ozone (O_3) was measured using a T400 (Teledyne), based on ultraviolet absorption. The initial measurements at 1-minute resolution were averaged to 15 minutes to match the other measurements' time step. Most of data processing and figures were done using the R language R CORE TEAM (2018) and particularly the Openair package, designed by CARSLAW et ROPKINS (2012).

Levoglucosan was measured following the technique reported by IINUMA *et al.* (2009), using a DIONEX ICS 3000 system equipped with an Electrochemical detector and gold

Used names	m/z	Related compounds
Formaldehyde	31	Proxy-formaldehyde
Methanol	33	Methanol
Acetonitrile	42	Acetonitrile
Propene+	43	Propene = propylene, several fragments
Acetaldehyde	45	Acetaldehyde
Propenal	57	Propenal = acrolein, butanol
Acetone	59	Acetone, propanal
Acetic acid	61	Acetic acid, propanol, glycolaldehyde
Furan	69	Furan, isoprene, cyclopentene
Butenal	71	Crotonaldehyde = butenal, methyl vinyl ketone, methacrolein, pentene, methylbutene
MEK	73	Butanone = methyl ethyl ketone, butanal, methylpropanal, methylglyoxal
Methylacetate	75	Methylacetate, hydroxyacetone
Benzene	79	Benzene
Hexenal + monoterp.	81	Hexenal, monoterpenes
Methylfuran	83	Methylfuran, hexenol, hexanal
Methylbutenone	85	Ethyl vinyl ketone, methylbutenone
Butandione	87	Butandione
Toluene	93	Toluene
Phenol	95	Phenol, Vinylfuran
Furfural	97	Furfural = furfuraldehyde, dimethylfuran
Furandione	99	Furandione
C8-arom.	107	Xylenes, ethylbenzene, benzaldehyde
Benzenediol	111	Benzenediol, methylfuraldehyde
Chlorobenzene	113	Chlorobenzene
C9-arom.	121	Trimethylbenzene, ethylmethylbenzene, propylbenzene, methylbenzaldehyde, phenylethanone

TABLEAU V.1 – 25 considered VOCs during the field campaign at SIRTA. The identification of the masses was done with the review articles by Blake et al. (2009) and de Gouw and Warneke (2007) for the most commonly measured VOCs, and with other studies for more specific compounds (Kim et al., 2009 ; Baasandorj et al., 2015 ; Bruns et al., 2017).

electrode. The separation was performed using a Dionex CarboPac MA1 4-mm diameter column. Eluent type, concentrations, and gradients were similar to those reported by IINUMA *et al.* (2009). Punches of 10.51 cm2 of QMA filter samples were placed into rinsed plastic vials containing 10 ml of mQ water and were extracted by sonication for 45 min. Extracted liquid samples were immediately filtered (0.20 µm pore size diameter Teflon filter) and analysed for their content (including levoglucosan). Linear calibration (with r^2 better than 0.99) was obtained with standard concentrations ranging 10 ppb to 1 ppm allowing the quantification of levoglucosan at pbb levels. This same technique was used in previous studies, such as BRESSI *et al.* (2014).

Finally, 1-min average CO measurements were obtained from continuous monitoring (at 3 seconds), performed at the Saclay tower with a PICARRO instrument (based on a Cavity Ring Down Spectroscopy technique, model G2401). The Saclay tower

(latitude : 48.723 N, longitude : 2.142 E) belongs to the French National atmospheric monitoring network for greenhouse gases and is also part of the ICOS (Integrated Carbon Observation System) European Network and research infrastructure [3]. It is a 100 m high tower equipped with three sampling heights that are measured sequentially every 20 min. Data are processed in near-real time by ICOS following the protocol described in HAZAN *et al.* (2016).

1.2.2 LISA laboratory

Data obtained at the LISA laboratory from 2 February to 12 March 2018 was also used in the present study. This laboratory is located in the city of Créteil, 10 km southeast of Paris city centre in a dense urban area, and a few hundred meters away from a major highway. Instruments for BC, NO_x and VOC measurements are part of the PEGASUS (PortablE Gaz and Aerosol Sampling UnitS) mobile platform [4].

VOC measurements were conducted with a PTR-ToF-MS (KORE Inc. 2nd generation). Twenty protonated masses were extracted from the instrument among which ten were calibrated and led to quantification. Ambient air was sampled through a 5 m long Teflon line with a flow rate of 3 L.min^{-1} and through a glass manifold. The PTR-ToF-MS was connected to the manifold with a 1 m long silcosteel line heated to 60 °C with a sampling flow rate of 300 mL.min^{-1}. The instrument was operated at a reactor pressure of 2.0 mbar and a temperature of 60 °C leading to an E/N ratio of 140 Td. An automated zero procedure was performed every hour for 10 min. Humid zero air was generated by passing ambient air through a catalytic converter. The PTR-ToF-MS was calibrated before and after the campaign at various relative humidity levels using a Gas Calibration Unit (IONICON). Signals of every mass were accumulated over 10 min and normalized by the signals of H_3O^+ and the first water cluster $H_3O^+(H_2O)$ as proposed by DE GOUW et WARNEKE (2007). A factor was also introduced to account for the effect of humidity on the PTR-ToF-MS sensitivity. It was determined experimentally performing calibrations at various relative humidity.

NO_x measurements were performed using an ozone chemiluminescence monitor (APNA-370 from HORIBA) with a heated Molybdenum catalytic converter.

BC measurements were conducted with an Aethalometer (AE31 from Magee Scientific) sampling at 2 L.min^{-1} from a high-volume total suspended particulate inlet. This Aethalometer uses 7-wavelengths allowing the distinction of fossil fuel or wood burning origin of BC. The same methodology as used at SIRTA was applied for the data correction, validation and apportionment of traffic and wood burning fractions of BC (Appendix C).

3. `www.icos-ri.eu`, accessed on 10 April 2019
4. `www.pegasus.cnrs.fr`, accessed on 4 July 2019

1.2.3 Airparif stations

Airparif is the organization approved by the French Ministry of Environment to monitor air quality in Île-de-France [5]. For the present work, continuous VOC, BC and NO_x measurements were made available. The VOC measurement site is located on the roof of the main Airparif building, close to busy roads, in the Paris city centre. The measurements have been performed with an On-line Turbomatrix Gas-Chromatography Mass Spectrometry from PerkinElmer (BAUDIC *et al.*, 2016). Co-located BC and NO_x measurements are notably conducted at two urban background (Gennevilliers and Paris XIII^e) and three traffic (Boulevard Haussmann, Highway A1 and Ring road east) sites. BC measurements were achieved using the AE33 instrument, and data were processed as presented in Section 2.1.3. For traffic sites, absolute values of BC_{wb} concentrations were disregarded as they were expected to be associated with high uncertainties in these locations heavily impacted by vehicular exhaust emissions. NO_x measurements were performed using two different instruments, both based on chemiluminescent technology : an AC32 EN from Environment SA and a Model 42i from Thermo Fisher Scientific, both equipped with a Molybdenum catalytic converter.

1.2.4 Meteorological data

Air masses back-trajectories were calculated with the Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (HYSPLIT) (STEIN *et al.*, 2015; ROLPH, 2016). The trajectories' end was set at SIRTA (latitude : 48.709, longitude : 2.149) at 10 m above ground level in order to match the sampling conditions. These trajectories were calculated for 96 hours at 3-hour intervals.

Mixed layer height (MLH) data were derived from attenuated backscatter profile observations collected with a Vaisala CL31 ceilometer at SIRTA. Raw data were corrected following the methods outlined by KOTTHAUS *et al.* (2016) before the automatic CABAM algorithm (KOTTHAUS et GRIMMOND, 2018) was applied to determine MLH, block-averaged to 15 min intervals. Subsequent quality control (Kotthaus et al., in prep) ensured unreasonable results were excluded from analysis.

Additional meteorological data (temperature, wind speed and wind direction) were provided by Météo-France for three stations. Monthly mean data were used for the Toussus-le-Noble station (located 5 km away from SIRTA), and hourly mean data for the Montsouris station (located in a public garden in Paris centre) and for the Saint-Maur station (3 km away from LISA).

For consistency, all data have been averaged upon a 15-min time-base.

5. `www.airparif.asso.fr`, accessed on 10 April 2019

1.2.5 Emission inventory

The emission inventory from Airparif was examined in this study. The latest version used here is representative of the emissions in 2015 (AIRPARIF, 2019). This inventory differentiates the ten following pollutant source categories, called SNAP (for Selected Nomenclature for Air Pollution) according to the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP, 2016) : 1-Combustion in energy and transformation industries, 2-Non-industrial combustion plants, 3-Combustion in manufacturing industry, 4-Production processes, 5-Extraction and distribution of fossil fuels and geothermal energy, 6-Solvent and other product use, 7-Road transport, 8-Other mobile sources and machinery, 9-Waste treatment and disposal and 10-Agriculture. An eleventh group gathering other sources (especially natural emissions) and sinks was taken into account in the Airparif inventory.

This inventory was based on emission profiles for each source given by the Interprofessional Technical Centre for Studies on Air Pollution (CITEPA [6]) and the Institute for Energy Economics and the Rational Use of Energy (IER [7]). The profiles were established based on numerous research studies. For the version of the inventory used here, 145 emission profiles concerning 521 VOCs were considered. More details are given in the methodological guidelines (AIRPARIF, 2019).

All SNAP are composed of sub-groups. For comparison purposes, four bins were used in the present study. They are relevant for the following sources : wood burning (SNAP 020201 and SNAP 020202 for the combustion plants, SNAP 020204 for the stationary engines and SNAP 020205 for other equipment such as stoves, fireplaces, cooking, etc.), traffic (SNAP 07 for road transport including cars, duty vehicles, motorcycles, etc.) and solvent use, both industrial and domestic (SNAP 06 including different solvent and painting applications). The fourth bin gathered all the other emissions sources. In order to make the comparison pertinent, the wintertime period of the inventory was considered (i.e. January, February, and March).

1.2.6 Positive matrix factorization (PMF)

Positive Matrix Factorization (PMF) was used for the source apportionment of VOCs measured at SIRTA as described in Appendix D. PMF is a statistical receptor model for source apportionment developed by PAATERO et TAPPER (1994). It is now widely used in the field of atmospheric chemistry, for both particulate matter (PETIT *et al.*, 2014, 2015; MAENHAUT, 2018) and for gas-phase compounds (LANZ *et al.*, 2008; BUZCU-GUVEN et FRASER, 2008; SAUVAGE *et al.*, 2009; GAIMOZ *et al.*, 2011; BAUDIC *et al.*, 2016; DEBEVEC *et al.*, 2017; BARI et KINDZIERSKI, 2018) .

The principle is to decompose the input data (measurement time series, named X)

6. www.citepa.org/en/activities/emission-inventories, accessed on 10 April 2019
7. www.ier.uni-stuttgart.de, accessed on 10 April 2019

into two matrices : factor profile (the chemical composition of each factor, named F) and the temporal contribution at each time step (matrix G). The model is based on the following formula :

$$x_{ij} = \sum_{p=1}^{k} g_{ip}.f_{pj} + e_{ij}$$

Where x_{ij} is the concentration of compound j at time step i, g_{ip} is the contribution of the factor p at the time step i, f_{pj} is the contribution of the factor p to the compound j, k is the number of factors and e_{ij} are the residuals corresponding to the part not explained by the model.

The 25 VOCs presented in Table V.1 were considered for the analysis conducted using the EPA PMF 5.0. The uncertainties used for the PMF model were harmonized for calibrated and non-calibrated VOCs, according to ITO *et al.* (2004), i.e. 5 % of the concentration plus the detection limit. The PMF analysis led to a 3-factor solution, as described in Appendix D.

1.3 Results

1.3.1 Overview of the results obtained at SIRTA

Figure V.2 summarizes the results obtained from VOCs and BC measurements at SIRTA. The predominant VOCs were methanol, acetone, propenal, acetic acid as well as aromatics (benzene, toluene, C8-arom. and C9-arom.), together representing 75 % of the total VOC measured mass (values are presented in Appendix E, Table E1). This is consistent with previous studies performed in Paris where methanol and acetone were the most abundant species (GROS *et al.*, 2011; BAUDIC *et al.*, 2016), mainly emitted by natural sources and solvent use.

Comparisons with other studies located at SIRTA (AIT-HELAL *et al.*, 2014), in Paris city centre (BAUDIC *et al.*, 2016) and in European places (SECO *et al.* (2013) for Barcelona, Spain and VALACH *et al.* (2014) for London, UK) were conducted (values are available in Appendix F, Figure F1 and Table F1). The mean concentrations measured here are systematically lower than the ones obtained by AIT-HELAL *et al.* (2014), although the two sampling sites are very close to each other. The difference is mainly due to the different considered period as the AIT-HELAL *et al.* (2014) study was from mid-January to mid-February 2010 and these two months were associated with colder temperature than the present study (2 °C and 3.5 °C below normal values for January and February, respectively).

As expected, when taking into account the site locations, all the VOC concentrations acquired for this study at SIRTA were lower than the loadings commonly measured at dense urban places. The measurements done by BAUDIC *et al.* (2016) in Paris city

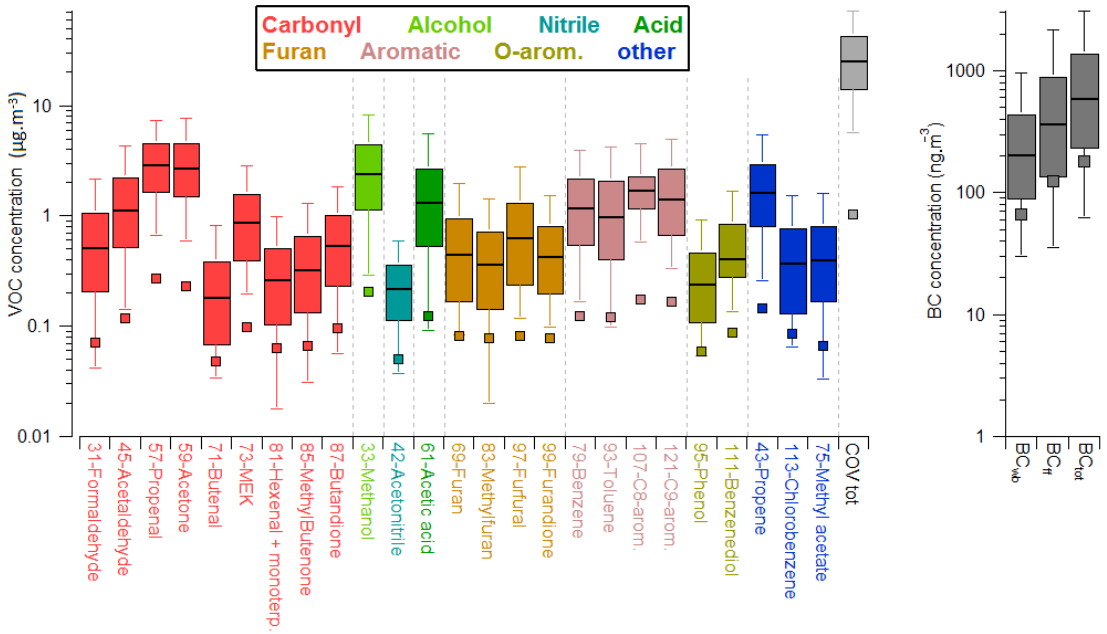


FIGURE V.2 – Distribution of BC (ng.m^{-3}) and VOC (µg.m^{-3}) measurements during the campaign. Boxes represent 25th and 75th percentiles, the black line is the median. Whiskers represent 5th and 95th percentiles. The squares represent the mean value during the "background" period from 15 to 25 January 2018.

centre during wintertime showed much higher concentrations for all the VOCs. This is particularly true for aromatics; benzene concentration was twice as high, and toluene and C8-arom. were more than four times more abundant than in this study. Values reported by VALACH *et al.* (2014) for London were dramatically higher than at SIRTA. On the contrary, SIRTA showed levels very close to the observations reported by SECO *et al.* (2013) at Montseny (rural area).

Time series of a selection of VOCs are presented in Appendix G (Fig), showing substantial contrasts between background levels and polluted episode. While most pollution episodes were characterized by a strong traffic influence (high $BC_{traffic}$ concentration), several were associated with an important wood burning impact. At times, BC_{wb} was even higher than $BC_{traffic}$, which is rarely seen at SIRTA (PETIT *et al.*, 2014, 2015). As detailed in Appendix H (Figure H1), these differences between low and high-polluted periods were mainly driven by meteorological parameters (air mass origin, wind, temperature and mixed layer height).

This contextualisation confirms the suburban typology of SIRTA (representative of regional background with occasional polluted episodes). Note that the spatial variabilities of pollutant concentrations are further discussed in Section 3.4 of the present paper.

1.3.2 Qualitative investigation of wood burning and traffic influences at SIRTA

Wood burning and traffic influences on VOC loadings were qualitatively investigated according to two different methods. The first one is derived from a methodology designed by GAEGGELER *et al.* (2008) which is based on correlations between VOC and specific tracers as well as on relevant ratios described below. The second method used to discriminate wood burning from traffic compares the average diurnal cycle of each VOC to typical, previously established reference patterns.

1.3.2.a VOC classification as wood burning or traffic influenced

GAEGGELER *et al.* (2008) performed a study based on VOC measurements acquired in Roveredo, an Alpine village in southern Switzerland. To associate VOCs either to wood burning or traffic, they designed a methodology composed of four parameters : the correlation coefficient between the mean diurnal cycles of VOC and CO, the latter being a known combustion tracer ; the correlation coefficient between the mean diurnal cycles of VOC and NO_x, which is mostly emitted by traffic ; the night (N) over morning (M) concentration ratio (N/M), which is expected to be high for wood burning-related pollutants (mostly emitted in the evening) and low for traffic-related pollutants (because of the important emissions during the morning rush hours) ; and the weekday over Sunday concentration ratio (W/S) for the morning hours (based on the hypothesis of particularly significant wood burning activities and a very weak traffic flow on Sunday morning).

In our study, representative hours during morning and night were selected to coincide with dominant human activities in the area, i.e. peak hours for traffic and wood burning pollution : night hours were chosen from 23 :00 to 02 :00 local time, and morning hours from 08 :00 to 11 :00 local time. All the correlations calculated are the Pearson correlation coefficient. The ratio between the CO correlation (r_{CO}) and the NO_x correlation (r_{NO_x}) was considered instead of r_{NO_x} and r_{CO} separately, in order to reinforce the distinction. Also, $r_{BC_{wb}}$ and $r_{BC_{traffic}}$ were added to the methodology.

As outlined below, the weekdays over Sunday ratio (W/S) did not give satisfying results and was therefore not taken into account for the classification. Hence, the following parameters were for the VOC classification : r_{CO}/r_{NO_x}, N/M, $r_{BC_{wb}}$, and $r_{BC_{traffic}}$.

Wood burning	$r_{CO}/r_{NO_x} > 2$	$N/M > 1$	$r_{BC_{wb}} > 0.80$	$r_{BC_{traffic}} < 0.45$
Traffic	$r_{CO}/r_{NO_x} < 0.5$	$N/M < 0.9$	$r_{BC_{wb}} < 0.45$	$r_{BC_{traffic}} > 0.80$

TABLEAU V.2 – Parameters thresholds for VOC classification. r_{NO_x} : correlation coefficient with the diurnal cycle of NO_x ; r_{CO} : correlation coefficient with the diurnal cycle of CO ; N/M : night over morning concentration ratio ; W/S : weekday over Sunday concentration ratio ; $r_{BC_{wb}}$: correlation coefficient with BC_{wb} ; $r_{BC_{traffic}}$: correlation coefficient with $BC_{traffic}$.

The thresholds chosen for these four criteria (Table V.2), gave the most distinct separation between the two sources. Each VOC was classified as wood burning or traffic-

related if all respective criteria were fulfilled. The VOCs classified as either wood burning or traffic-related are listed in Tables V.3 and V.4, respectively. It is worth noting that this classification does not take into account potential multi-source origins of these compounds but rather assigns each compound to its dominating source.

The method classified 14 VOCs to originate predominantly from wood burning. The most correlated compounds with BC_{wb} were furan, furfural and methanol (with r of 0.96, 0.96 and 0.94), all presenting poor correlations with $BC_{traffic}$ (max 0.13) and with NO_x (max 0.23). Methanol was further characterized by one of the lowest weekdays over Sunday ratio (0.89). Furan had the highest correlation with CO (r = 0.79). Furfural had the highest night over morning ratio (1.78) and was highly correlated with CO (r = 0.77). The attribution of these three VOCs to wood burning sources is hence particularly robust.

Three VOCs were associated with traffic : toluene, C8-arom. and C9-arom. They showed a high correlation with $BC_{traffic}$ (more than 0.82), a low correlation with CO (less than 0.28), as well as a low night over morning ratio (less than 0.84). It should be noted that the correlation with BC_{wb} was low for C8-arom. (0.22) but not negligible for toluene and C9-aromatics (0.40 and 0.42), which may suggest a small contribution of the wood burning source.

VOC	m/z	r_{NO_x}	r_{CO}	r_{CO}/r_{NO_x}	N/M	W/S	$r_{BC_{wb}}$	$r_{BC_{traffic}}$
Methanol	33	0.21	0.73	3.48	1.18	0.89	0.94	0.13
Acetonitrile	42	0.03	0.69	23.00	1.17	1.01	0.86	-0.07
Propene+	43	0.28	0.59	2.11	1.16	1.21	0.84	0.24
Propenal	57	0.21	0.59	2.77	1.06	0.90	0.83	0.24
Acetic acid	61	0.05	0.73	14.60	1.77	1.67	0.91	-0.07
Furan	69	0.23	0.79	3.43	1.28	0.88	0.96	0.11
Methylacetate	75	0.09	0.70	7.78	1.55	0.87	0.92	0.00
Methylfuran	83	0.34	0.68	2.00	1.16	0.89	0.89	0.25
Methylbutenone	85	0.22	0.70	3.18	1.36	1.05	0.92	0.14
Butandione	87	0.21	0.72	3.43	1.31	1.04	0.93	0.10
Furfural	97	0.14	0.77	5.50	1.78	0.91	0.96	0.03
Furandione	99	0.04	0.66	16.50	1.52	1.18	0.85	-0.08
Benzenediol	111	0.18	0.75	4.17	1.42	0.95	0.90	0.06
Chlorobenzene	113	0.14	0.61	5.64	1.27	1.10	0.84	0.10

TABLEAU V.3 – 14 VOCs classified as wood burning related. VOC : compound associated with the mass; m/z : protonated mass; r_{NO_x} : correlation coefficient with the diurnal cycle of NO_x; r_{CO} : correlation coefficient with the diurnal cycle of CO; r_{CO}/r_{NO_x} is the correlation ratio; N/M : night over morning concentration ratio; W/S : weekday over Sunday concentration ratio; $r_{BC_{wb}}$: correlation coefficient with BC_{wb} ; $r_{BC_{traffic}}$: correlation coefficient with $BC_{traffic}$.

Some general features of the used parameters were found that indicate qualitative VOC classification into wood burning or traffic-related. Wood burning VOCs had a correlation with NO_x lower than 0.34 while it was higher than 0.75 for traffic-related VOCs. Correlations with CO were higher than 0.59 for wood burning VOCs and lower than

VOC	m/z	r_{NO_x}	r_{CO}	r_{CO}/r_{NO_x}	N/M	W/S	$r_{BC_{wb}}$	$r_{BC_{traffic}}$
Toluene	93	0.81	0.27	0.33	0.81	0.91	0.40	0.88
C8-arom.	107	0.80	0.07	0.09	0.75	1.16	0.22	0.88
C9-arom.	121	0.75	0.28	0.37	0.84	1.06	0.42	0.82

TABLEAU V.4 – 3 VOCs classified as traffic-related. VOC : compound associated with the mass ; m/z : protonated mass ; r_{NO_x} : correlation coefficient with the diurnal cycle of NO_x ; r_{CO} : correlation coefficient with the diurnal cycle of CO ; r_{CO}/r_{NO_x} is the correlation ratio ; N/M : night over morning concentration ratio ; W/S : weekday over Sunday concentration ratio ; $r_{BC_{wb}}$: correlation coefficient with BC_{wb} ; $r_{BC_{traffic}}$: correlation coefficient with $BC_{traffic}$.

0.28 for traffic VOCs. Correlations with BC_{wb} were higher than 0.83 for wood burning VOCs and lower than 0.42 for traffic VOCs ; r with $BC_{traffic}$ were lower than 0.25 for wood burning VOCs and higher than 0.82 for traffic VOCs. The night over morning ratio was also a discriminant parameter with all the wood burning VOCs higher than 1.06 and the traffic VOCs lower than 0.84. The weekdays over Sunday ratio was the least relevant parameter, as values for wood burning (0.87 - 1.67) and traffic VOCs (0.91 - 1.16) were very similar. This is likely explained by either (or both) a non-negligible traffic activity or moderate wood burning activity on Sunday mornings.

Eight VOCs were classified neither as wood burning nor traffic-related : formaldehyde, acetaldehyde, acetone, butenal, MEK, benzene, hexenal + monoterp. and phenol. This suggests either a double influence (both traffic and wood burning contributions) or a dominating third source.

1.3.2.b Diurnal cycles

Wood burning and traffic activities in the area have distinct diurnal patterns. Figure V.3 (panel A) shows the diurnal cycle of the accumulated traffic jam length over the Île-de-France region for the studied period. This metric is interpreted as a traffic intensity marker, with two peaks illustrating the rush hours during morning (centred at 7 :00 UTC) and evening (centred at 17 :00 UTC), respectively.

The accumulated traffic jam length shows repeated peaks for each working day. The morning and evening peaks had a similar intensity from Monday to Friday and a different pattern during weekends, with a unique, smaller peak in the afternoon. However, the time series of the traffic tracer $BC_{traffic}$ show different variations, with no clear or repeating diurnal cycle (a two-week sample is presented in Appendix I, Figure I1). This is due to additional processes driving the observed concentration such as wind and rain.

Despite this high day-to-day variability, the diurnal cycle of $BC_{traffic}$ averaged over the whole campaign reveals a clear pattern (Figure V.3, panel B). The two daily peaks of the average cycle of $BC_{traffic}$ match those seen for the accumulated traffic jam length ($\approx$ 07 :00 and $\approx$ 17 :00 UTC). The diurnal pattern of BC_{wb} has only one extended peak during evening, occurring later than the traffic peak (centred on 19 :00 UTC) and lasting

longer (from 17 :00 to 22 :00 UTC).

The VOC diurnal cycles are also typical (Figure V.3, panel C). The toluene cycle is characterized by two peaks following the typical traffic pattern, while the methanol diurnal cycle is defined by only one peak later in the evening, as seen for the wood burning signal. Benzene showed two peaks but the evening one is higher and occurs later. This suggests that toluene is strongly traffic-influenced, methanol is strongly wood burning-influenced and benzene is associated with both sources.

The diurnal cycle analysis provides a qualitative reference regarding of the dominant source of each VOC, according to comparison to the wood burning pattern (only one wide late evening peak) or the traffic pattern (two peaks a day). Figure V.3 (panels D and E) presents the VOC diurnal cycles, either characterized by the wood burning or traffic pattern. Sixteen VOCs were defined by a wood burning pattern : formaldehyde, methanol, acetonitrile, propene+, acetaldehyde, acetic acid, furan, butenal, methylacetate, methylfuran, methylbutenone, butandione, furfural, furandione, benzenediol and chlorobenzene. They are plotted individually in Appendix J, Figure J1. Among them, there are all the VOCs classified as wood burning-related by the four-parameter method (Section 3.2.1) except for propenal. Three additional VOCs (formaldehyde, acetaldehyde and butenal) followed this wood burning pattern, although they were not associated with this source by the statistical parameters method.

Three VOCs were characterized by the traffic pattern : toluene, C8-arom. and C9-arom. (plotted individually in Appendix J, Figure J2), confirming the results discussed in Section 3.2.1.

Based on the diurnal cycle, six VOCs were not classified as being dominated by either wood burning or traffic emissions : propenal, acetone, MEK, benzene, hexenal + monoterp. and phenol. Their individual diurnal cycles are plotted in Appendix J, Figure J3. The diurnal patterns of acetone and MEK concentrations are very similar, with high levels during daytime. This probably refers to a third source being important for these two compounds (cf. Section 3.3). The Hexenal + monoterp. mass was characterized by a peak in the morning (centred at 9 :00 UTC), but with a less pronounced diurnal cycle. Phenol showed a peak in the evening, wider than the wood burning peak. Several sources most likely contribute to this pattern. The diurnal cycle of propenal was defined by a peak in the evening that could be related either to wood burning or traffic and a small peak in the morning, maybe due to traffic. A non-negligible third source cannot be ruled out (cf. Section 3.3).

The four-parameters classification and the temporal variation study allowed to determine VOCs highly associated with wood burning (e.g. acetic acid, furfural) or traffic (e.g. toluene, C8-arom.) ; and other compounds with influences from both sources (benzene) or with lower or no association with these sources (acetone, MEK).

1.3.3 VOC source apportionment at SIRTA using PMF

In addition to the qualitative analysis of wood burning and traffic sources (Section 3.2), PMF was computed to quantify the importance of these two sources as well as to investigate other possible sources.

1.3.3.a Factor identification

BC fractions were used as independent tracers in order to evaluate the identification of the obtained PMF factor. The traffic-related and wood burning-related factors display typical diurnal cycles (Figure V.4), confirmed by high correlations between the wood burning factor and BC_{wb} (r = 0.76) and between the traffic factor and $BC_{traffic}$ (r = 0.70), respectively. The third factor exhibits a diurnal cycle very close to the one found in a previous study in Paris BAUDIC *et al.* (2016), attributed to solvent use. The chemical compositions present similarities, with an important contribution of acetone. The diurnal cycle of this third factor is flatter than the other ones, indicating a portion of background is included in this factor. However, adding a fourth factor did not lead to the separation of the solvent use from the background (see related discussion in Appendix C). Here, the third factor was then considered as solvent use plus background, even though a small amount of secondary compounds from chemical reactions cannot be ruled out. The present study being focused on wood burning and traffic, this third factor was not further investigated.

1.3.3.b Wood burning and traffic composition and contributions

According to the PMF results (Figure V.5), the wood burning source is dominant for 17 VOCs : furfural, acetic acid, methylbutenone, methylacetate, butandione, methylfuran, furan, propene+, furandione, benzenediol, benzene, formaldehyde, methanol, chlorobenzene, phenol, butenal and hexenal + monoterp. All these VOCs were identified as wood burning influenced using the diurnal pattern study (except benzene and phenol) and most of them with the 4-parameters tool. In total, 12 VOCs were strongly associated with wood burning by all three methods (4-parameters tool, diurnal pattern study and PMF) : methanol, propene+, acetic acid, furan, methylacetate, methylfuran, methylbutenone, butandione, furfural, furandione, benzenediol and chlorobenzene.

Traffic was found to be the main source for three compounds : toluene, C8-arom. and C9-arom. They were already identified as traffic related by the 4-parameters tool as well as by the diurnal pattern analysis. The PMF results showed that traffic is also responsible for a non-negligible part of hexenal + monoterp., furan (which can also be isoprene), methylfuran and benzene.

It is noteworthy that wood burning seemed to be responsible for a quite important fraction of a majority of VOCs. Except for toluene, C8-arom. and C9-arom. (traffic markers) and acetone (which was strongly associated with solvent use plus background),

the wood burning contribution to each VOC exceeded 28 %. The traffic source dominates fewer compounds, i.e. toluene and C8- and C9-arom. The solvent use plus background source was primarily composed of acetone (most likely linked with solvent use) and few other compounds, such as acetonitrile, propenal and MEK.

1.3.3.c Sources contributions and comparison with other studies

Wood burning was responsible for 47 % of the measured VOCs, traffic 22 % and solvent use plus background 31 % (Figure V.6).

BAUDIC *et al.* (2016) previously conducted a PMF analysis on VOC measurements in Paris, with a strikingly similar contribution from wood burning of 47 %. Although both studies are geographically and temporally separated, as well as based on different compounds, their consistency seems to underline the stability of the wood burning importance over the range of almost a decade. Also solvent use factors are generally similar between the two studies contributing to around a third of the measured VOCs. However, traffic was twice as important in the present work (22 % of the measured VOCs compared to 11 %), which might be partly due to the discrepancy in VOCs considered. The significance of the traffic source may be overestimated in the present study if parts of the background were misclassified.

1.3.3.d Comparison between PMF outputs and the local emission inventory

Emission inventories are widely used as input data for chemical transport models, and hence for air quality forecasting and the assessment of public policies. However, uncertainties of these inventories are still high and some discrepancies with ambient measurements have been noticed recently (GAIMOZ *et al.*, 2011; BAUDIC *et al.*, 2016). It is therefore of great importance to compare emission inventories with ambient measurements, notably allowing to check for their consistency. Two kinds of comparison between the PMF results and the local inventory (developed by Airparif) were conducted, as described hereafter.

First, a global comparison taking into account both all the VOCs available in the inventory and all the VOCs considered in the PMF. The predominant VOCs in the PMF were characterized by long lifetimes (e.g. methanol and acetone with lifetimes of about 12 and 58 days, respectively, for an OH concentration of 10^6 molecules.cm^{-3}). This global comparison is therefore not expected to be substantially biased by any discrepancy between PMF factors and source fingerprints. Significant discrepancies exist between the inventory and the PMF results (Figure V.6). The wood burning contribution seems to be particularly underestimated in the inventory. It reaches only 22 % of the emissions while almost half of the measured VOCs are attributed to wood burning both in the BAUDIC *et al.* (2016) and in the present study. The inventory attributes 10 % of the emissions to traffic, this is closer to the BAUDIC *et al.* (2016) results (11 %) than from our

study (22 %). The solvent use-related emissions were estimated to represent a contribution of 41 %, which is slightly more than the results from the PMF studies. The inventory may slightly overestimate the solvent use emissions as suggested by previous studies (GAIMOZ *et al.*, 2011). According to the inventory, contributions from sources other than the three considered here are significant (27 %). The main sources gathered in this bin are industrial processes (except the solvent use in industry) and construction work, sources which were not identified in the present study. Light hydrocarbons were not measured. As for instance ethane and propane strongly drive the natural gas source, it was not identified here. Without considering the other sources in the inventory, the relative contributions of wood burning, traffic and solvent use would be 30 %, 14 % and 56 % respectively, i.e. wood burning would still be underestimated. This discrepancy could be explained by the fraction of non-measured VOCs in the three emission sectors considered here. Indeed, in the inventory, the contributions of VOCs considered in the PMF represent 13 % for wood burning, 34 % for traffic and 9 % for solvent use. Therefore, the VOCs considered in the PMF are only partially representative of the VOCs considered in the inventory but nevertheless the proportions for wood burning and solvent use are almost equivalent. We note that our results (47 % of the VOCs imputed to wood burning) are in agreement with BAUDIC *et al.* (2016), the latter including a larger part of the VOCs considered by the emission inventory. Hence, results confirm the wood burning source may be underestimated by the inventory.

The second kind of comparison with the inventory was conducted compound by compound, including eleven compounds : formaldehyde, methanol, acetaldehyde, propenal, acetone, acetic acid, butenal, benzene, toluene, xylenes (C8-arom. for the PMF dataset), and C9-aromatics. This selection represents 12 % of the total emissions in the inventory for winter (namely 2048 tons compared to 17802 tons). It is therefore not representative of the whole inventory (for instance, light hydrocarbons are not considered here) but a comparison based on these eleven VOCs is still relevant to suggest first explanations concerning this underestimation of wood burning contributions by the inventory. The most reactive VOCs in this selection are trimethylbenzenes (part of the C9-aromatics). Their constant rates with OH span from 3.2 to $5.7.10^{-11}$ $cm^{-3}.molecule^{-1}.s^{-1}$ (ATKINSON, 1990, 2000), leading to a lifetime of 2.5 hours at the shortest. For such highly reactive VOC, a bias can exist between the inventory (considering emissions) and the PMF study (based on observations). Figure V.5 presents the source contribution (wood burning, traffic, solvent use and other sources) for these VOCs. Xylenes present excellent similarities for the three sources. Very close results appeared for benzene, both for wood burning and traffic influence. Satisfactory consistency was found for formaldehyde and acetaldehyde, especially for the wood burning apportionment. Acetone is also found to be mainly of solvent use origin by both methods. However, discrepancies were also encountered. Methanol emissions are almost exclusively attributed to solvent use in the inventory, despite a significant wood bur-

ning influence identified here. Considering the long lifetime of this VOC (more than 10 days), this difference cannot be induced by chemical reactions between emission and measurement. Propenal and butenal emissions were considered to be mostly from traffic while this study showed other influences (wood burning and solvent use). On the contrary, the inventory considered toluene to be emitted by wood burning and solvent use for a non-negligible part whereas the PMF concluded traffic emissions contribute 92 % to this pollutant. This strong association between toluene and traffic was underlined in previous studies, especially in a tunnel experiment where the traffic source was extensively studied (AMMOURA *et al.*, 2014; BAUDIC *et al.*, 2016). To conclude, results presented here indicate that some entries in the Airparif emission inventory should be adjusted. According to the inventory, acetic acid and C9-arom. are emitted by only one source each, namely beer brewing and locomotives, respectively. This clearly contradicts the major influences of wood burning and traffic identified here. The atmospheric lifetime of acetic acid is about 2-4 days, which is long enough to exclude the chemistry as an explanation for the discrepancy between the inventory and the PMF results. As mentioned before, C9 arom. are characterized by a short lifetime. However, its strong association with traffic confirms that corrections should be implemented in the inventory concerning this compound.

To conclude the comparison between the PMF results and the Airparif inventory, good consistency was found for some compounds while significant discrepancies were identified for others. Particularly, the wood burning source in the inventory seemed to be globally under-estimated. Uncertainties related to this source in the inventory are difficult to assess. They are mostly linked to the amount and spatial distribution of wood burning activities, the emission factors of burning appliances and their burning efficiency. The discrepancy between our PMF results and the inventory concerning wood burning can be partly explained by inaccurate source attribution for a certain VOC in the inventory (e.g. acetic acid, methanol). Some VOCs emitted by wood burning are important SOA precursors (e.g. phenol, benzenediol) but they are not considered in the inventory. These shortcomings lead to uncertainties in chemical models. As wood burning is a major VOC emitter during winter, an updated inventory would improve model results, likely enabling refined forecasting of winter pollution episodes in the Paris region.

1.3.4 Spatial variabilities

Measurements conducted at several locations (Appendix A, Figure A1) allowed for the investigation of spatial variations across the Île-de-France region.

1.3.4.a NO_x and BC site-to-site comparison

SIRTA was characterized by low NO over NO_2 ratio (0.27 ppb.ppb^{-1}), compared to traffic stations (between 1.4 and 3.4 ppb.ppb^{-1}) and even to urban stations (0.50 and 0.43 ppb.ppb^{-1}). This station typology is confirmed again by BC, $BC_{traffic}$, NO and NO_2 levels, which are much higher at the traffic stations compared to SIRTA (results are presented in details in Appendix K, Figure K1).

Considering BC_{wb}, the differences between the site locations were smaller but with the same ranking order : the largest concentrations were measured at the urban Airparif stations, Gennevilliers and Paris XIII^e. The median of BC_{wb} was 321 ng.m^{-3} for the Paris XIII^e station while the LISA and SIRTA stations had the lowest values (medians of 115 and 143 ng.m^{-3}, respectively). Furthermore, correlations between the stations (Appendix L, Figure L1) highlight pollutants vary rather simultaneously and concentrations over the region were more homogeneous for wood burning sources, as correlation coefficients of BC_{wb} (0.73 on average) clearly exceeded those of $BC_{traffic}$ (0.39 on average).

1.3.4.b VOC site-to-site comparison

Figure V.7 shows the distributions of VOCs monitored at all three sites. For all VOCs, concentrations at LISA were higher than at SIRTA, with most pronounced increments for methanol, acetaldehyde and acetone. Concentrations of C9-arom. were lower at the dense urban Airparif site compared to at SIRTA, which is likely explained by measurement uncertainty induced by the poor selectivity of the measurement technique applied at SIRTA (Section 2.1.2). For the SIRTA observations, the group of C9-arom. includes several additional compounds such as methylbenzaldehyde and phenylethanone. m/z 69-isoprene observations, agree extremely well between the three sites. The diurnal cycle of isoprene (selective measurement) from Airparif (not shown) suggests a fraction of anthropogenic emission for this compound. It is therefore possible that a balanced mix of isoprene and furan was monitored by PTR-MS at m/z 69. Benzene concentrations at the three stations were also very similar, which is presumably explained by its long lifetime of several days. Toluene and C8-arom. (defined by shorter lifetimes) have similar levels at the LISA and Airparif stations, but clearly lower concentrations at SIRTA.

While overall concentrations enable general characterization of the stations' typology, correlations between observations at the three sites provides information about the relative variability encountered in the different environments. The correlations between VOCs are summarised in a correlation matrix (Appendix M, Figure M1). For toluene, the correlations including observations at SIRTA were low (0.39 with Airparif and 0.48 with LISA), while the correlation was stronger between Airparif and LISA (0.62). For benzene, correlations were generally higher ($r_{Airparif\text{-}SIRTA}$ = 0.67, $r_{Airparif\text{-}LISA}$

= 0.70 and $r_{LISA\text{-}SIRTA}$ = 0.57). For other VOCs related to wood burning such as methanol and acetaldehyde, correlations between the SIRTA and LISA observations were strong (0.74 and 0.67). The lifetime of the compound impacts the correlation of its concentration observed simultaneously at two contrasting locations. However, this effect alone would not explain the discrepancies found here as acetaldehyde is characterized by a shorter lifetime than toluene and yet the correlation (between SIRTA and LISA) was stronger for acetaldehyde than for toluene.

The benzene over toluene ratio is widely used as an indicator of traffic or wood burning influences. At LISA, it reached 0.73 ppb.ppb^{-1} and at Airparif, the benzene over toluene ratio was on average 0.59 ppb.ppb^{-1}. This is a typical value for a dense urban place strongly influenced by traffic. GAEGGELER *et al.* (2008) found a value between 0.51 and 0.54 ppb.ppb^{-1} for Zürich city centre. At SIRTA, this ratio was as high as 1.84 ppb.ppb^{-1}. Which is much more than the benzene over toluene ratio measured by GAEGGELER *et al.* (2008) in the Roveredo village, where both wood burning and traffic sources were important. The ratio at SIRTA is closer to those reported for wood stove emissions (SÄLLSTEN *et al.*, 2006; HEDBERG *et al.*, 2002) (1.7 and between 1.4 and 5 ppb.ppb^{-1} respectively). This enables to conclude that wood burning has, in relation to the other studied sources, a stronger impact at SIRTA while traffic has a stronger impact at the Airparif and LISA stations. Similar levels and higher correlations were found between the stations for wood burning-related compounds (see discussion on methanol and acetaldehyde), whereas levels of traffic-associated pollutants clearly differ between locations and correlations are poorer.

1.3.4.c Association with wind and temperature

For a selection of compounds, the influence of wind speed and direction on concentrations was assessed at the SIRTA, LISA and Airparif stations (Figure V.8). Two different patterns arose : a wood burning-related pattern (on the first row) represented by the PMF output, methanol and BC_{wb} and a traffic-related pattern (on the second row) represented by the PMF output, C8-arom. and toluene. Similar results were obtained for other compounds associated either with wood burning or traffic (Appendix N).

The traffic pattern showed strongest concentrations for a slow wind speed (below 2 m.s^{-1}) with no particular wind direction. Even if results were less clear at LISA, the traffic pattern is consistent between compounds. This highlighted that the highest levels of traffic-related pollution were most likely induced by stagnant meteorological conditions, when the dispersion is weak. Traffic pollutants are therefore mainly of local origin.

Concerning the wood burning pattern, highest concentrations were associated with easterly winds at a speed ranging between 4 and 8 m.s^{-1}. However, it is important to note that the lowest temperatures were also associated with these wind directions (Fi-

gure V.8), suggesting a prevalent influence of meteorological conditions (rather than air mass origins) onto wood burning pollutant concentrations, which could be partly due to more intense residential heating emissions.

1.4 Discussion and conclusion

The main goals of this study were to investigate (i) the qualitative identification of wood burning and traffic influences on VOC ambient concentrations, (ii) the quantification of the source contribution, notably allowing the comparison with the emission inventory and (iii) the characterisation of the spatial variability of the considered pollutants over the Paris region.

The first result of this study was the identification of VOCs associated with wood burning and traffic sources. Three methods enabled this identification : a 4-parameters classification, a diurnal cycle study and PMF apportionment. The combination of the three methods identified 12 VOCs were strongly associated with wood burning emissions (methanol, propene+, acetic acid, furan, methylacetate, methylfuran, methylbutenone, butandione, furfural, furandione, benzenediol and chlorobenzene), while three VOCs were clearly related to traffic (toluene, C8-arom. and C9-arom.) In addition, two VOCs were predominantly linked to solvent use (acetone and MEK).

Of the 17 wood burning-related VOCs identified by GAEGGELER *et al.* (2008) six compounds were also closely related to this source by the present study (propene+, methylacetate, methanol, furandione, acetic acid and propanol), while others (acetaldehyde, acetone and propanal, butanal and MEK, propenal, MVK and methacrolein) also had significant contributions from other sources. For instance, acetaldehyde was also imputed to solvent use in our study, in agreement with BAUDIC *et al.* (2016). The GAEGGELER *et al.* (2008) study was conducted in a small Alpine valley with a weak influence of sources other than wood burning and traffic, which could explain the discrepancy. The difference in signature for propenal, butanal and MEK could also be explained by an important influence of solvent use in the Paris region. COGGON *et al.* (2016) found methylfuran and furfural as wood burning tracers, and temper the classification of acetonitrile as a relevant wood burning tracer, as it was often considered before HOLZINGER *et al.* (1999). This is consistent conclusions drawn here : methylfuran and furfural were closely related to wood burning while solvent use was imputed to be the major acetonitrile emitter. Further, results agree with BRUNS *et al.* (2016) identifying furan, methylbutenone, butandione and benzenediol as predominantly emitted by wood burning activities. Surprisingly, we did not measure any clear signal for naphthalene despite of its previous use as tracer (BRUNS *et al.*, 2016; BAUDIC *et al.*, 2016). This may be due to losses along the line for larger masses in present experiment. Phenol, with significant emissions registered by BRUNS *et al.* (2017), was not measured clearly here, which could be explained by the short lifetime of this VOC (around 7 hours

for [OH] = $1.6.10^6$ molecules.cm^{-3}). Chlorobenzene was here strongly associated with wood burning although this was not commonly concluded elsewhere, only NÁDUDVARI *et al.* (2018) related this compound with coal combustion. For the first time (to the best of our knowledge), methylbutenone, benzenediol and butandione were identified as wood burning related in ambient air. Benzene is an important VOC, often monitored mostly because of its impact on health. It is emitted by several sources. According to the PMF results presented, it is explained mostly by wood burning (56 %) but with an important traffic contribution (28 %). This is in agreement with HELLÉN *et al.* (2008) and PANOPOULOU *et al.* (2018) who identified both traffic and wood burning as main benzene emitters.

Regarding the traffic associated VOCs, GAEGGELER *et al.* (2008) identified xylenes and trimethylbenzene. We had a similar result with the m/z 107 and 121, identified as C8-arom. and C9-arom. However, GAEGGELER *et al.* (2008) did not associate toluene with traffic while the PMF results showed a traffic origin of 92 %. Toluene was already identified as a major traffic emitted VOC in tunnel studies, in particular in a tunnel near Paris (AMMOURA *et al.*, 2014; BAUDIC *et al.*, 2016). Like in the present study, acetone has before been reported to be largely due to solvent use (GAIMOZ *et al.*, 2011; BAUDIC *et al.*, 2016).

Among the three methods used in order to associate VOCs to whether traffic or wood burning source origin, the 4-parameters method was found to have some advantages : it is an efficient tool with quantitative parameters easily conducted systematically. The main drawback is that it is less efficient for VOCs influenced by other sources than traffic and wood burning. Studying the diurnal cycles is valuable to point out VOCs emitted by two sources or more, however it is a subjective and qualitative procedure. The PMF computations linked the preponderant VOCs to each source. This is a quantitative tool, but requiring complex and time-demanding settings to achieve robust results.

The PMF quantitative source apportionment assigned 47 % of the measured VOCs to wood burning and 22 % to traffic. These results are close to those by BAUDIC *et al.* (2016), especially for the wood burning source. Knowing that different VOCs were considered in the two studies, this consistency demonstrates that in these conditions (in winter in Île-de-France), wood burning is the predominant VOC source, representing about half of the total concentrations (both if the major considered compounds are light hydrocarbons or oxygenated VOCs). PMF was also used for a comparison to the regional emissions inventory. Significant discrepancies were found for wood burning (22 % of the total VOCs in the inventory versus 47 % in our study) and for traffic (10 % of the total VOCs in the inventory versus 22 % in our study). These differences may be explained by an erroneous attribution for some VOCs by the inventory. Even if good consistency was found for some compounds such as benzene and xylenes, results suggest improvements could be implemented for several other VOCs (especially acetic

acid, C9-arom. and methanol).

As traffic pollution was highly variable over the region (with highest concentrations monitored in dense urban places) and strongest levels were measured during stagnant meteorological conditions with a low wind speed, it was concluded that traffic sources are of predominantly local origin, confirming previous studies (PANOPOULOU *et al.*, 2018). Wood burning-related pollutants were found to be more homogeneous over the region and mainly driven by meteorological conditions (wind and air temperature).

The present study contains some limitations. The wood burning identification was mostly based on temporal variabilities (using several methods) ; and even if independent tracers (BC_{wb} and levoglucosan) were used to strengthen the identification, it cannot absolutely be ruled out that other VOC heating sources (gas, heating oil, coal, etc.) with a similar temporal variation are partly misclassified as wood burning. This may result in a small over-estimation of the wood burning impact on pollution. Further investigations considering specific gas tracers could quantify this potential over-estimation. In addition, the quadrupole used as detector in this study did not allow differentiating compounds having the same unitary mass. A PTR-ToF-MS instrument would enable both a better mass resolution and the quantification of heavier masses with a shorter time step. This would be useful to further investigate in ambient air the VOCs identified by BRUNS *et al.* (2016, 2017).

Several perspectives can be highlighted to follow from this study. First, the solvent use factor needs to be analysed in more detail, both to separate the background contribution and to understand better this important source (31 % of the measured VOCs). Secondly, SOA formation partly remains an open question. Some VOCs previously characterized as main SOA precursors (BRUNS *et al.*, 2016), such as phenol, benzene, benzenediol and methylfuran were measured in ambient air. However, heavier compounds such as polycyclic aromatic hydrocarbons need to be further examined in ambient air (NALIN *et al.*, 2016). Further studies, notably including aerosol mass spectrometry, could improve the understanding of wood burning and traffic impact on SOA formation.

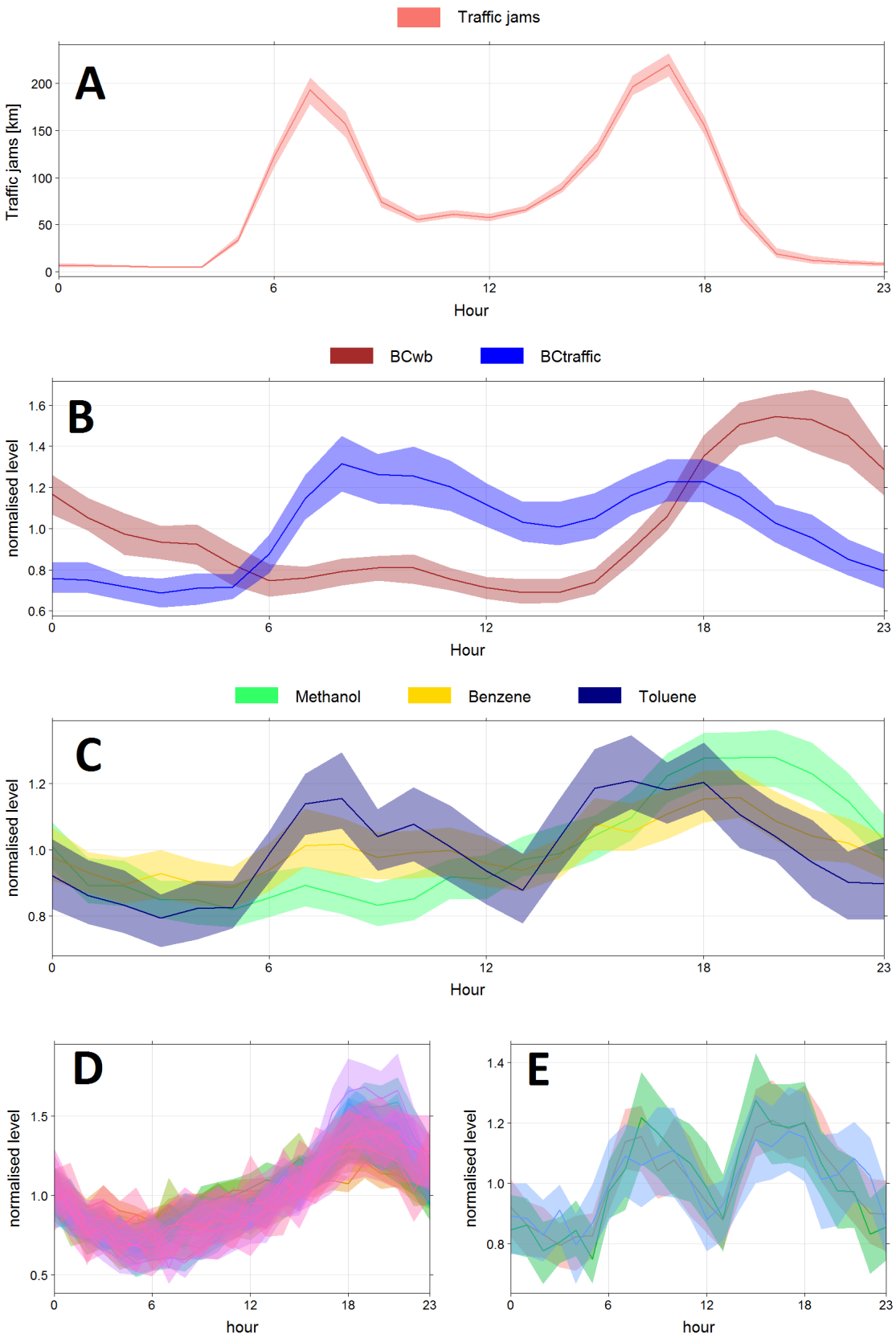


FIGURE V.3 – Diurnal cycles for the whole studied period (31 November 2017 to 12 March 2018) at SIRTA. The shaded area represents two standard deviations, hours are in UTC. Panel A : cumulated traffic jams length across Île-de-France. Panel B : BC_{wb} and $BC_{traffic}$. Panel C : toluene, benzene and methanol. Panel D : VOC associated with a wood burning pattern (formaldehyde, methanol, acetonitrile, propene+, acetaldehyde, acetic acid, furan, butenal, methylacetate, methylfuran, methylbutenone, butandione, furfural, furandione, benzenediol and chlorobenzene). Panel E : VOC associated with a traffic pattern (toluene, C8-arom. and C9-arom).

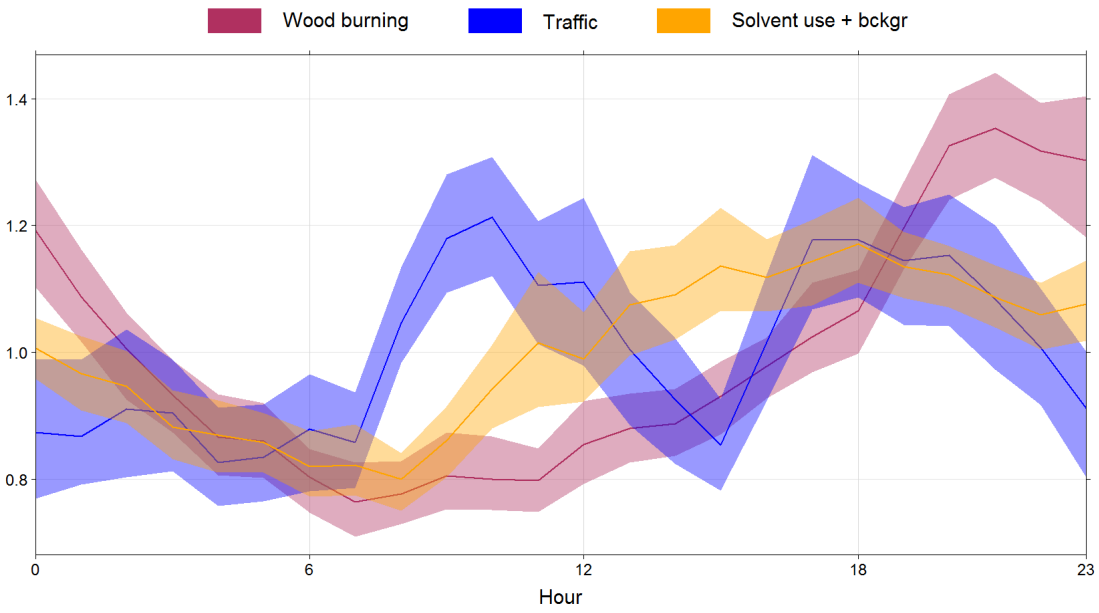


FIGURE V.4 – Diurnal cycle of the 3 PMF factors, identified as wood burning, traffic and solvent use + background (bckgr.)

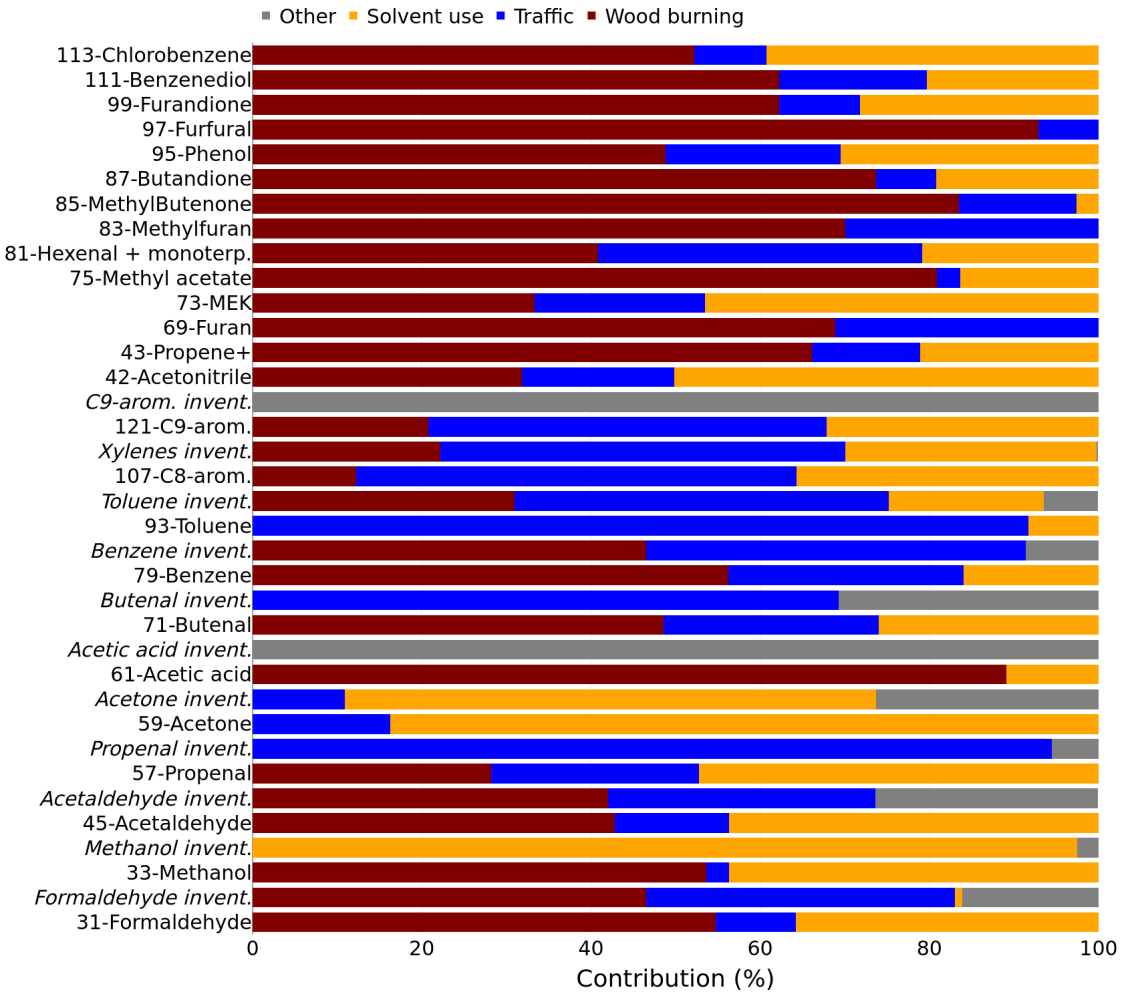


FIGURE V.5 – Factors contribution to each VOC (from the PMF results, VOCs names begin with the mass number), and sources contribution from the Airparif emission inventory to VOC also present in the database for PMF analysis (related labels are in italic and end with "invent." for the inventory). The bottom of the figure corresponds to compounds included both in the PMF analysis and in the inventory and the top to compounds only included in the PMF analysis.)

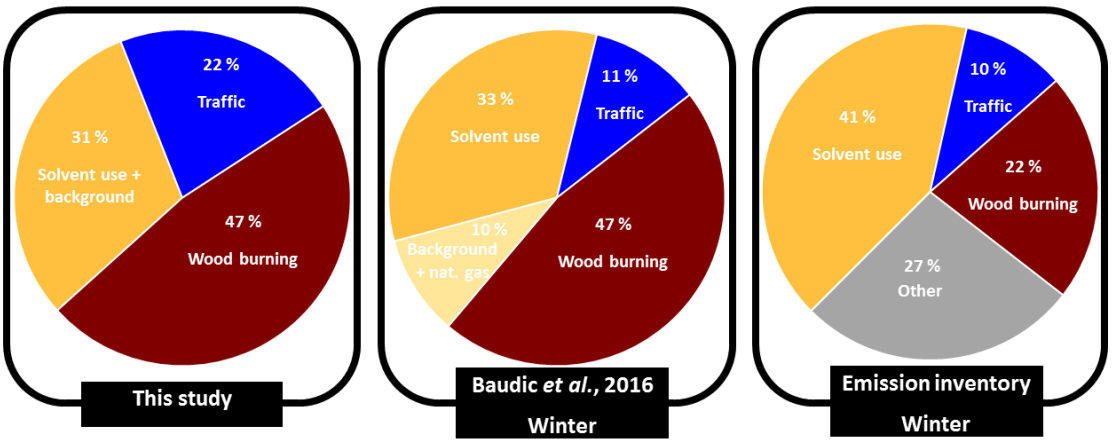


FIGURE V.6 – Sources contributions to the measured VOCs : comparison between the BAUDIC *et al.* (2016) study, the emissions inventory from Airparif and this work.

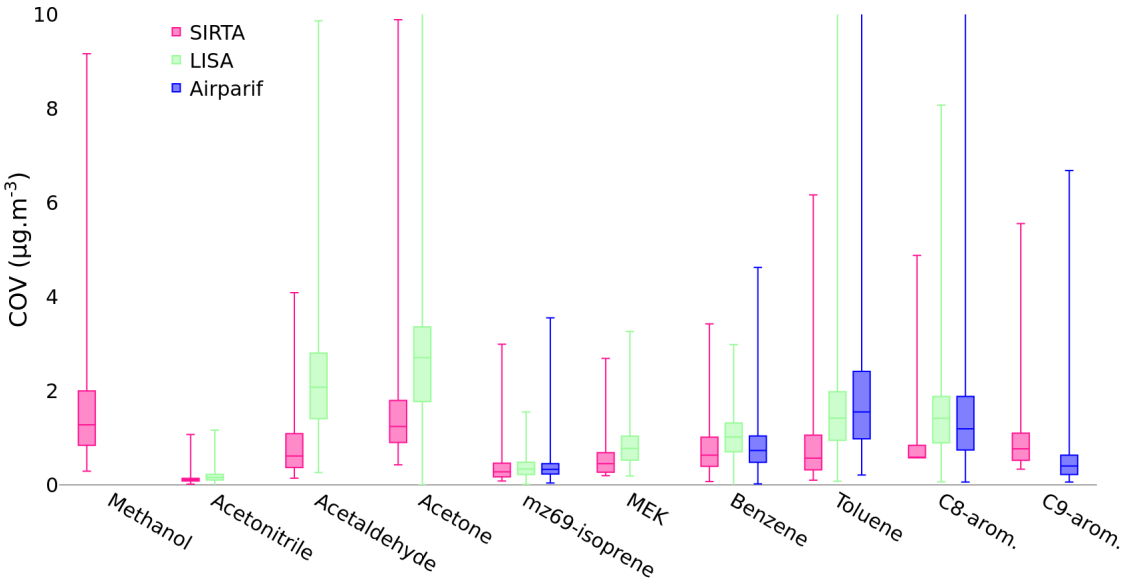


FIGURE V.7 – Box plot for VOCs measurements from the three VOCs stations : SIRTA, LISA and Airparif. The measured compounds called "mz69-isoprene" refer to isoprene for Airparif and to the PTR-MS mass 69 for the SIRTA and LISA stations. For Airparif, "C8-arom." refer to isoprene for Airparif and to the PTR-MS mass 69 for the SIRTA and LISA stations. For Airparif, "C8-arom." refers to the sum of m-p-xylenes, o-xylene and ethylbenzene; and "C9-arom." refers to the sum of 1,3,5trimethylbenzene, 1,2,3trimethylbenzene and 1,2,4trimethylbenzene. The box represents the upper and lower quartiles and the whiskers reach extreme values. The picture was reframed for a better readability. Due to blank problems, considered methanol values from LISA are restricted to the period 2 – 12 February 2018. The whole dataset was considered for SIRTA, the related period (Nov. 2017 – March 2018) was extracted from the long-term Airparif measurements and data from LISA is available for the shorter period (February – March 2018 as detailed in Section 2.2).

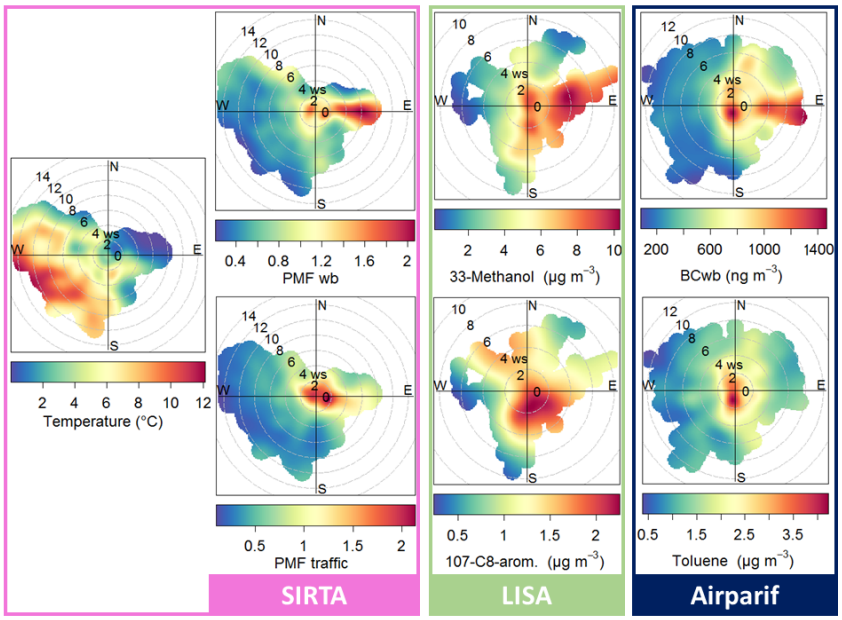


FIGURE V.8 – Polar plot of the temperature and a selection of compound and PMF factor concentrations as a function of wind (speed and direction) at SIRTA, LISA (Creteil) and Paris city centre (Airparif head office for toluene and Haussmann station for BC_{wb}).

2 Caractérisation de l'influence du chauffage résidentiel au bois sur l'exposition individuelle

Dans la partie précédente, nous avons vu que le chauffage au bois est la source majoritaire des COV mesurés en hiver en Île-de-France. Cependant, ces investigations étaient basées sur des mesures extérieures de polluants, et l'impact de l'utilisation personnelle du chauffage au bois sur l'exposition individuelle reste à étudier.

2.1 Justification de l'intérêt scientifique de cette étude

L'impact sanitaire de l'utilisation personnelle du feu de bois a déjà été étudié. En Chine, cela pose de graves problèmes de santé publique, notamment à cause des hydrocarbures aromatiques polycycliques (DU *et al.*, 2018) mais des effets néfastes existent également en Europe (BØLLING *et al.*, 2009) même si les niveaux sont plus faibles. En Suède, il a été montré que les concentrations en intérieur de benzène et de 1,3-butadiène étaient plus élevées chez les personnes se chauffant au bois (GUSTAFSON *et al.*, 2007).

Comme exposé au chapitre IV, l'utilisation de capteurs portables représente une solution efficace pour quantifier l'exposition individuelle. Jusqu'à présent, beaucoup d'études mettant en œuvre de tels capteurs ont étudié la source trafic (ex. MERRITT *et al.*, 2019; DONS *et al.*, 2012) ou les activités de cuisine (PANT *et al.*, 2017), mais très peu ont porté sur le feu de bois. WILLIAMS et KNIBBS (2016) ont tout de même effectué des mesures de BC et ont observé un fort impact du feu de bois. L'exposition individuelle mesurée dans cette étude est deux fois supérieure pour un individu utilisant le feu de bois (par rapport à une personne utilisant un autre moyen de chauffage). Cependant, cette étude est exploratoire puisqu'elle se base sur des mesures effectuées par un seul individu, qui de plus travaille à son domicile, ce qui n'est pas représentatif de la population et augmente le poids de l'usage du chauffage au bois.

Des questions restent donc ouvertes sur l'impact de l'utilisation personnelle du chauffage au bois sur l'exposition individuelle en Europe occidentale. La deuxième partie de ce chapitre propose une étude exploratoire visant à quantifier l'exposition individuelle au BC, au NO_2 et aux PM pour des personnes utilisant le feu de bois comme chauffage. Pour ce faire, six individus se chauffant au bois ont porté des capteurs (l'AE51, le Cairclip et le Canarin) pendant environ une semaine chacun. Ils ont également renseigné leur emploi du temps, ce qui a permis de conduire des investigations sur les différents environnements traversés. Cette campagne est nommée « expo. cheminée » dans la suite de ce mémoire.

2.2 Méthodes

Les méthodes décrites ici sont en plusieurs points semblables à celles du chapitre IV, seuls les aspects principaux sont donc détaillés dans cette partie.

2.2.1 Présentation de la campagne de mesures

Pour diverses raisons, les campagnes du projet Polluscope ont pris du retard, et au début de l'année 2019, aucune quantification de l'exposition individuelle n'avait été menée en période hivernale. Dans le but d'être à même d'étudier l'influence du chauffage au bois sur l'exposition individuelle au sein de cette thèse, nous avons décidé d'organiser une campagne en parallèle du projet.

Cette campagne de mesures présentée ici a impliqué six volontaires recrutés parmi des collègues et collaborateurs résidant et travaillant en Île-de-France et se chauffant au bois, ils se sont succédés du 15 janvier au 17 mars 2019 (cf. tableau V.5). Chaque participant a porté les trois capteurs (AE51, Cairclip et Canarin) pendant une durée de six à neuf jours. Les capteurs utilisés ont été les mêmes pour chaque volontaire à l'exception du Canarin 5, utilisé uniquement par le volontaire BD, qui est tombé en panne et a été remplacé ensuite. Le type d'appareil de chauffage a une importance notable dans les émissions (NALIN *et al.*, 2016; EVTYUGINA *et al.*, 2014), c'est pourquoi il est important de noter que tous les volontaires étaient équipés de poêle, excepté le volontaire BG qui utilisait une cheminée avec un foyer ouvert.

Volontaire	AE51	Cairclip	Canarin	Début - fin	Nombre de jours
BD	0114	3983	5	15 janvier - 24 janvier	8,8
BE	0114	3983	3	28 janvier - 3 février	5,9
BF	0114	3983	3	4 février - 11 février	7,1
BG	0114	3983	3	12 février - 19 février	7,1
BH	0114	3983	3	20 février - 4 mars	8,4
BI	0114	3983	3	10 mars - 17 mars	7,0

TABLEAU V.5 – Bilan des capteurs portés par les volontaires et des périodes associées.

Les données ont été invalidées de la manière décrite et utilisée dans le chapitre IV, le tableau V.6 répertorie les principales statistiques sur la disponibilité des données de la campagne. Il y a eu très peu de perte de données et encore moins de données à invalider ; le jeu de données disponible est donc conséquent.

2.3 Résultats

Les résultats se composent d'un premier aperçu général des mesures de la campagne, suivi d'investigations des différents environnements (dont la proximité au feu de bois) et enfin, l'influence des niveaux ambiants sur l'exposition individuelle est questionnée.

	$Disp._{th}$ (#)	Disp. (#)	Disp. (%)	Neg. (#)	Neg. (%)	Inv. (#)	Inv. (%)
BC	63884	61293	96	4581	7	1303	2
NO_2	63884	57605	90	0	0	86	< 1
PM_1	63884	51892	81	0	0	0	0
$PM_{2.5}$	63884	51893	81	0	0	0	0
PM_{10}	63884	51892	81	0	0	0	0

TABLEAU V.6 – Bilan des données de la campagne feu de bois. $Disp._{th}$ et Disp. : données théoriquement disponibles (fréquence de mesure multipliée par la durée de la campagne) et données effectivement disponibles, Neg. : données négatives et Inv. : données invalidées manuellement.

2.3.1 Aperçu de la campagne

Du fait du recrutement spécifique pour les volontaires de cette campagne « expo. cheminée », l'aire géographique couverte par les participants est sensiblement différente de celles relatives aux campagnes de printemps et d'automne. La carte V.9 montre que les trajets sont majoritairement effectués dans la vallée de Chevreuse, et presque exclusivement en dehors de Paris. Ce schéma de déplacement est donc clairement différent de ceux des deux campagnes printemps et automne.

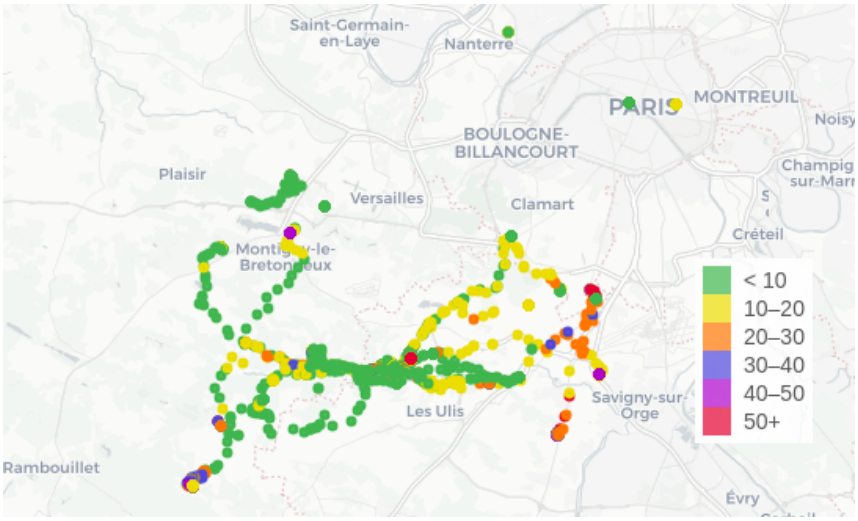


FIGURE V.9 – Carte des positions (un point par minute et par capteur) des volontaires tout au long de la campagne. Un code couleur indique les valeurs de $PM_{2.5}$ (en $\mu g.m^{-3}$).

Le tableau V.7 présente les expositions moyennes mesurées durant la campagne. Ces valeurs sont proches mais inférieures à celles de la campagne de printemps et franchement plus faibles que celles de la campagne d'automne (cf. tableau IV.10). Ce résultat n'était pas attendu ; en extrapolant la dépendance saisonnière observée dans le chapitre IV et en anticipant l'exposition individuelle en lien avec la proximité du chauffage au bois, des valeurs supérieures étaient escomptées. Ces concentrations faibles sont probablement expliquées par le fait que le groupe de volontaires a des habitudes de déplacement nettement différentes et davantage rurales (cf. figure V.9) que les volontaires des campagnes précédentes. En revanche, les écarts-types pour le BC et les

PM sont les plus élevés des trois campagnes (et les plus faibles pour le NO_2). Cela suggère une fréquence élevée de concentrations ponctuellement très importantes (pour le BC et les PM).

	BC	NO_2	PM_1	$PM_{2.5}$	PM_{10}
Exposition moyenne	958 (1586)	6 (7)	8 (19)	13 (30)	14 (34)

TABLEAU V.7 – Niveaux d'exposition moyens (écarts-types) (BC en $ng.m^{-3}$, NO_2 en ppb et PM en $\mu g.m^{-3}$).

2.3.2 Les différents environnements

Les volontaires ont renseigné leur emploi du temps, excepté le participant « BF ». Le participant « BH » a fourni des informations très partielles, avec un emploi du temps renseigné sur 20 % de la période et le volontaire « BG » n'a utilisé sa cheminée qu'une seule fois durant la semaine de mesures. Une analyse complète des environnements est donc possible pour trois volontaires : BD, BE et BI. Cette partie analysant les environnements est basée sur les mesures de ces trois participants.

Une nouvel environnement est naturellement ajouté pour l'analyse de cette campagne, et est noté « feu de bois » pour désigner un environnement « intérieur » lors de l'utilisation de chauffage au bois dans le logement. Cet environnement est défini de manière analogue à l'« intérieur pollué », qui est souvent dû à la cuisine ou à la fumée de tabac. La différence principale est que l'environnement « feu de bois » est toujours identifié dans l'emploi du temps des volontaires alors que l'« intérieur pollué » est parfois identifié *a posteriori* en observant de fortes concentrations en « intérieur ».

Un aperçu est présenté en figure V.10. Les différents environnements traversés par le volontaire ont une influence bien visible sur l'exposition. Avant midi, une pollution en « intérieur » est associée à des concentrations de NO_2 élevées. Vers 17 heures, le volontaire a pris les transports, ce qui a conduit à augmenter l'exposition au NO_2, et dans une moindre mesure au BC. Peu avant 18 heures, le feu de bois a été allumé, l'augmentation des concentrations est alors très nette pour le BC et les PM, alors qu'il n'y a pas d'influence significative pour le NO_2. Notons que les bornes délimitant temporellement l'environnement « feu de bois » constituent un point important qui est discuté dans la partie 2.4.

La figure V.11 présente les contributions de chaque environnement à l'exposition totale pour ces trois volontaires. On retrouve des conclusions communes au chapitre précédent. Notamment pour les environnements « transports » et « intérieur pollué » qui sont systématiquement surreprésentés par rapport au temps qui y est passé (pour le BC et le NO_2, et pour les PM, respectivement). Inversement, même si une majorité du temps est passé en « intérieur », la portion « propre » de cet environnement est toujours sous-représentée dans les expositions de chaque polluant.

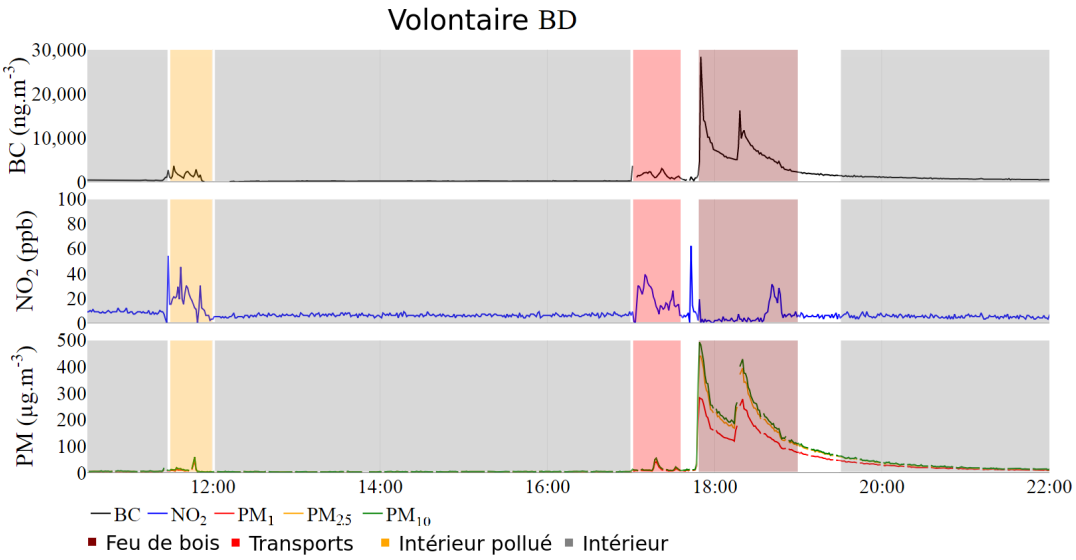


FIGURE V.10 – Aperçu d'une série temporelle pour le volontaire BD.

L'analyse de l'environnement « feu de bois » montre qu'avec un temps passé comparable à celui des « transports » (6 % - 14 %), sa contribution à l'exposition totale est très importante pour le BC (jusqu'à 28 %) et pour les PM (jusqu'à 58 %) et assez faible pour le NO_2.

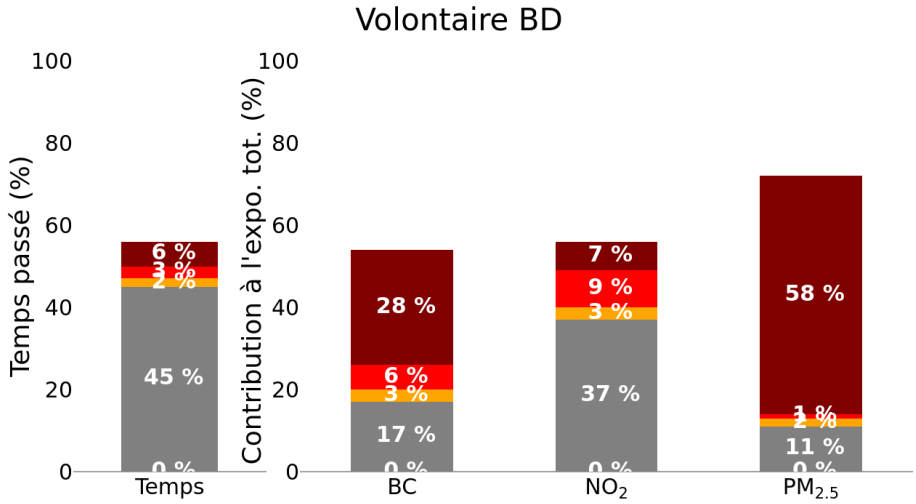
Les niveaux absolus des expositions mesurées dans chaque environnement sont consignés dans le tableau V.8. L'ordre des environnements les uns par rapport aux autres demeure globalement le même que pour les deux campagnes précédentes. Les « transports » montrent les plus fortes concentrations de BC et les niveaux les plus élevés de PM ont été mesurés en « intérieur pollué », tandis que les niveaux de NO_2 sont assez faibles.

Les niveaux globalement plus bas de cette campagne (cf. discussion relative au tableau V.5) se retrouvent dans les niveaux mesurés dans chaque environnement. En d'autres termes, même si l'ordre d'importance relative des contributions des environnements est le même que pour les autres campagnes, les niveaux mesurés sont inférieurs (pour chaque environnement considéré individuellement).

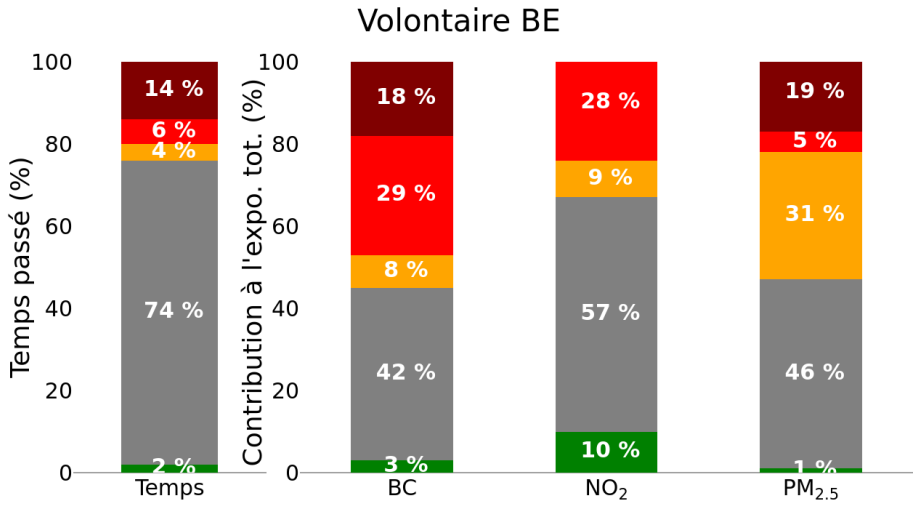
L'environnement « feu de bois » est le deuxième plus concentré en BC et en $PM_{2.5}$ tandis que les niveaux de NO_2 sont similaires pour tous les environnements (11 ppb - 16 ppb), sauf en « intérieur » où ils sont plus faibles (5 ppb).

	BC	NO2	PM25
Transports	2327	15	6
Intérieur pollué	1556	11	73
Intérieur	401	5	5
Extérieur	1056	14	16
Feu de bois	2125	16	25

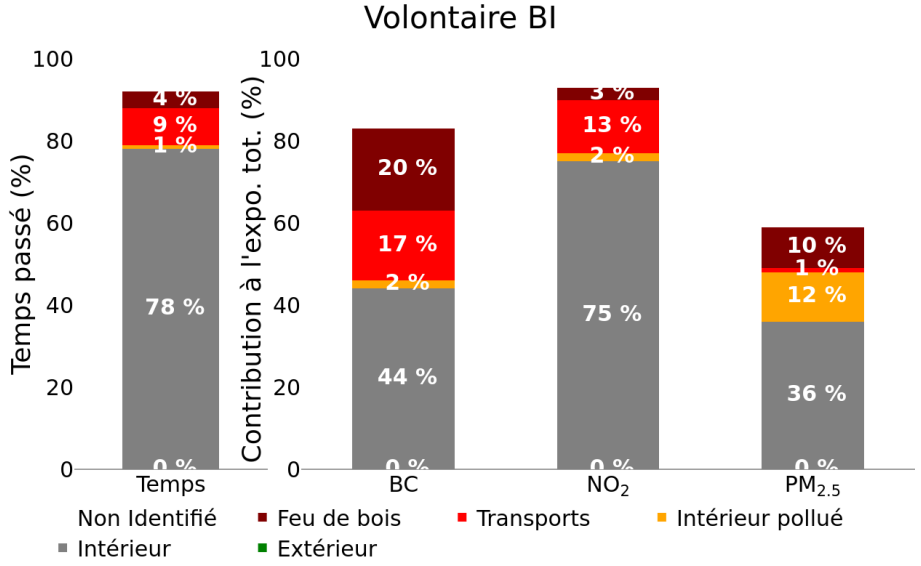
TABLEAU V.8 – Expositions moyennes par environnement pour les volontaires BD, BE et BI (BC en $ng.m^{-3}$, NO_2 en ppb et PM en $\mu g.m^{-3}$).



(a)



(b)



(c)

FIGURE V.11 – Temps passé dans les différents environnements et contribution de ces environnements à l'exposition totale.

2.3.3 Influence des niveaux ambiants

Comme dans le chapitre IV, l'influence des niveaux ambiants sur l'exposition individuelle aux trois polluants étudiés a été estimée. La figure V.12 présente les nuages de points des mesures des capteurs en fonction des niveaux de fond urbain mesurés par des stations fixes.

Les corrélations (R^2) sont faibles (0,12 pour le BC, 0,04 pour le NO_2 et 0,05 pour les PM). Ces coefficients de corrélation ont été calculés entre les données de l'ensemble des volontaires successifs d'une part et les concentrations de fond d'autre part, pour toute la période au pas de temps horaire (15 janvier - 17 mars). Pour les campagnes d'automne et de printemps, tous les volontaires portaient les capteurs simultanément (contrairement à la campagne « expo. cheminée »), les corrélations présentées ont été calculées entre la moyenne des capteurs d'une part et les concentrations de fond d'autre part pour la semaine de campagne (au pas de temps horaire). Pour comparer les corrélations de cette campagne « expo. cheminée » avec les campagnes de printemps et d'automne nous utilisons les corrélations calculées entre les niveaux de fond et les mesures de chaque volontaire considéré individuellement.

Durant la campagne « expo. cheminée » les médianes des corrélations (R^2) pour les six volontaires atteignaient 0,07 (0,01 - 0,32) pour le BC, 0,02 (0,00 - 0,62) pour les $PM_{2.5}$ et 0,03 (0 - 0,18) pour le NO_2.

Les corrélations étaient bien plus élevées durant la campagne d'automne, avec des médianes de 0,39 (0,26 - 0,43) pour le BC, 0,20 (0 - 0,57) pour les $PM_{2.5}$ et semblables pour le NO_2 0,03 (0,01 - 0,10).

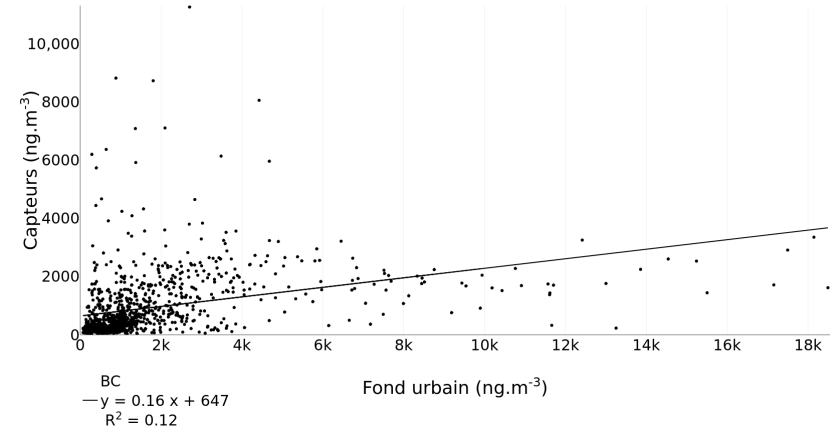
Ces très faibles corrélations pour la campagne « expo. cheminée » suggèrent que les niveaux ambiants ont peu d'influence sur l'exposition individuelle. Cela peut s'expliquer par la part importante que représente le chauffage au bois dans l'exposition individuelle, particulièrement pour le BC et les PM (cf. discussion relative à la figure V.11). Dans ce cas, les variations de l'exposition individuelle ne suivent pas celles des niveaux ambiants puisque c'est le chauffage au bois qui va être responsable d'une grande part de l'exposition.

2.4 Limites, discussion et conclusion de la partie

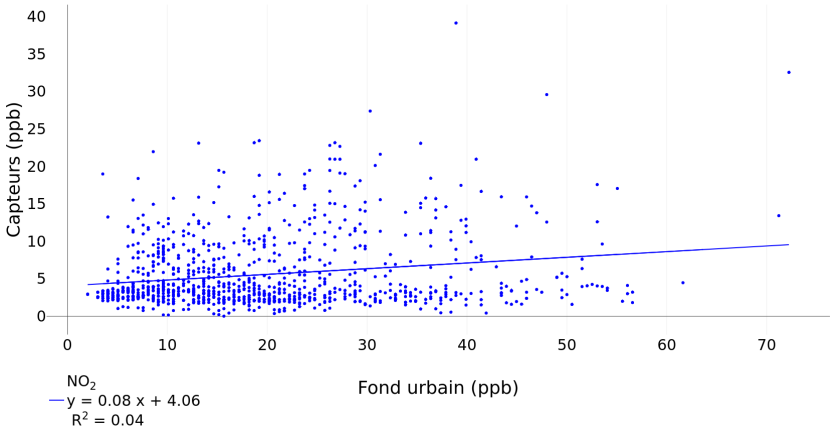
Les résultats présentés ici constituent une étude préliminaire qui comporte certaines limites.

Premièrement, la représentativité de la campagne « expo. cheminée » est faible avec six participants et seulement trois individus ayant correctement renseigné leur emploi du temps. Il serait intéressant d'effectuer une campagne similaire en étoffant le nombre de volontaires et en conduisant des mesures simultanées de manière à estimer la reproductibilité des résultats.

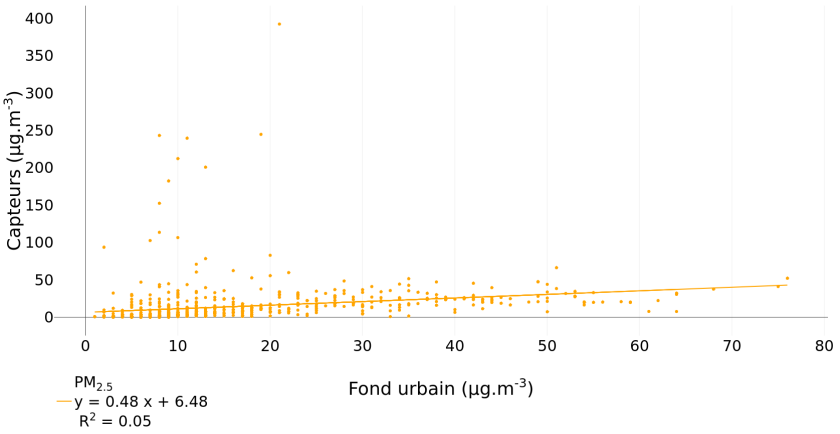
Un autre point d'amélioration serait de clarifier l'identification de l'environnement



(a)



(b)



(c)

FIGURE V.12 – Exposition individuelle en fonction des concentrations ambiantes. Les stations de fond utilisées sont les stations urbaines Airparif « P13 » pour le BC et le NO_2 et la station « PA04C » pour les $PM_{2.5}$ au pas de temps horaire.

« feu de bois ». Les emplois du temps renseignés par les volontaires ont permis de distinguer le début de l'environnement, c'est-à-dire le moment où le feu a été allumé. En revanche, déterminer la fin de l'environnement est moins évident car le feu ne s'éteint

pas de manière abrupte et les concentrations ambiantes associées ne diminuent que progressivement et souvent assez lentement. Comme le montre la figure V.13 pour le volontaire BH, l'allumage du feu à 18 heures a un impact immédiat sur l'augmentation des concentrations de BC et de PM (et pas d'influence sur le NO_2), par la suite, les concentrations diminuent progressivement dans la soirée et la question se pose de savoir jusqu'à quelle heure il faut considérer qu'il s'agit de l'environnement « feu de bois ». Dans cette étude, il a été décidé de borner temporellement l'environnement lorsque les niveaux sont jugés stables. Il est évident que cette manière de procéder comporte une part de subjectivité et que ce travail gagnerait à être défini avec des critères objectifs. Une étude avec un nombre plus important de volontaires et des informations plus fournies sur les emplois du temps permettrait d'avoir davantage de recul sur la façon dont évoluent les concentrations après l'allumage du feu (et lorsque du bois est ajouté pour l'alimenter de nouveau) et donc de statuer sur des bornes temporelles à appliquer à l'environnement.

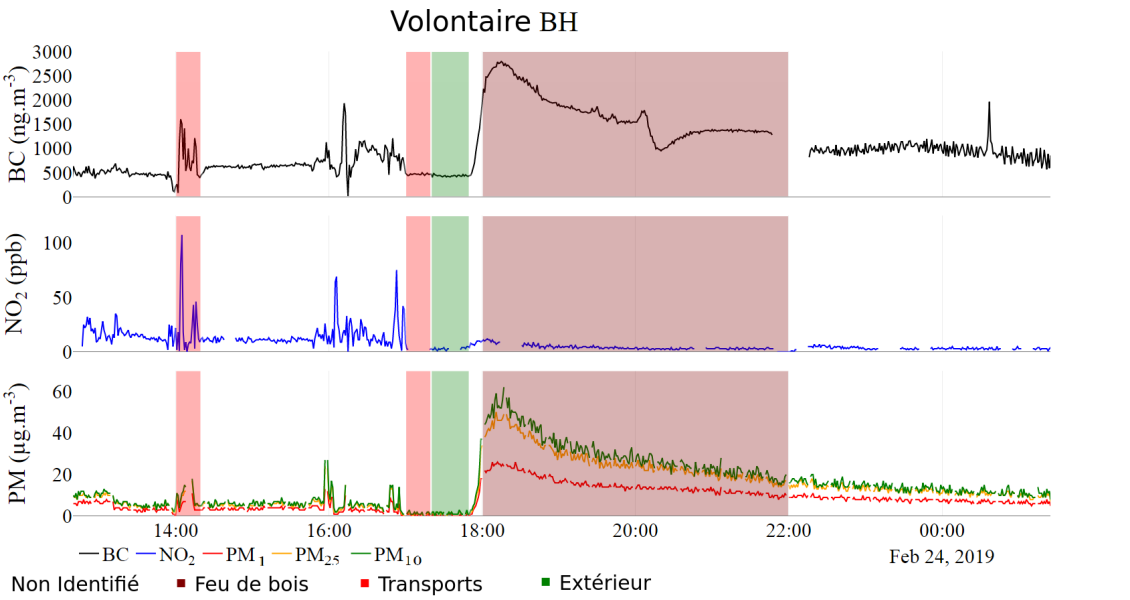


FIGURE V.13 – Aperçu d'un épisode marqué par le feu de bois pour le volontaire BH.

Malgré ces limites, liées au caractère exploratoire de ce travail, les conclusions de cette étude préliminaire mettent plusieurs points importants en lumière. L'utilisation du chauffage résidentiel au bois conduit à des niveaux élevés de BC et de PM, bien que ces niveaux soient inférieurs à ceux mesurés dans les « transports » pour le BC et dans d'autres environnements « intérieurs pollués » pour les PM (cf. tableau V.8). Par contre, comme le temps passé à proximité du feu de bois est le plus souvent supérieur au temps passé dans les « transports », la part du chauffage résidentiel dans l'exposition totale peut être très importante.

3 Conclusion du chapitre

Ce chapitre propose une étude détaillée sur la pollution associée au feu de bois et à la circulation routière.

La première partie a montré que le trafic routier et le feu de bois présentent des influences fortes sur les niveaux ambiants de COV et de BC. L'étude des variations temporelles a permis de classer les COV mesurés comme principalement liés au feu de bois, au trafic routier ou à d'autres sources. Certains COV ont été identifiés comme principalement associés au feu de bois pour la première fois en air ambiant (méthylbutènone, benzènediol et butandione), ce qui est un résultat important au vu du fort potentiel de formation d'AOS qu'ils représentent. Une analyse quantitative a montré que presque la moitié des COV mesurés sont émis par le feu de bois (en hiver) contre 22 % par la circulation routière. Au contraire, le BC est principalement émis par le trafic routier (70 % environ). Cette quantification de la contribution de chaque source aux émissions de COV a permis d'évaluer l'inventaire régional. Même si de bons accords ont été trouvés pour certains COV (comme le benzène et les xylènes), l'inventaire semble sous-estimer la source feu de bois, notamment à cause de mauvaises attributions pour des COV comme l'acide acétique, le méthanol ou les aromatiques C8.

La seconde étude du chapitre, plus modeste, consistait à caractériser l'influence de l'utilisation du chauffage résidentiel au bois dans l'exposition individuelle. Il a été montré qu'elle était forte pour le BC et les PM. Cet impact important est dû, d'une part à des concentrations élevées à proximité du feu de bois et d'autre part à un temps passé dans cet environnement relativement long. Ainsi, la part du chauffage au bois dans l'exposition totale semble être supérieure à celle des « transports » pour le BC et les PM et inférieure pour le NO_2.

Le chauffage au bois et la circulation routière ont donc été identifiés comme deux sources de polluants montrant une influence importante tant sur les niveaux ambiants que sur l'exposition individuelle. Plusieurs perspectives apparaissent alors. Notamment en ce qui concerne la chimie atmosphérique et particulièrement la formation d'AOS. Ces processus sont encore seulement partiellement compris et donc mal modélisés. Le caractère innovant de la mesure inédite en air ambiant de certains COV associés au feu de bois et à fort potentiel de formation d'AOS constitue un pas de plus dans la compréhension de ces phénomènes. Le poids important de la circulation routière et du chauffage au bois dans l'exposition individuelle pose la question de l'impact sanitaire de ces sources. Ces résultats motivent l'élaboration d'études assurant un suivi plus détaillé de la composition chimique et font émerger l'intérêt de futures études épidémiologiques.

4 Références bibliographiques du chapitre

AIRPARIF. 2019, «Bilan des émissions atmosphériques en Île-de-france, année de référence 2015», *Airparif*, p. 1–87. 164, 171

AIT-HELAL, W., A. BORBON, S. SAUVAGE, J. A. DE GOUW, A. COLOMB, V. GROS, F. FREUTEL, M. CRIPPA, C. AFIF, U. BALTENSPERGER, M. BEEKMANN, J.-F. DOUSSIN, R. DURAND-JOLIBOIS, I. FRONVAL, N. GRAND, T. LEONARDIS, M. LOPEZ, V. MICHOUD, K. MIET, S. PERRIER, A. S. H. PRÉVÔT, J. SCHNEIDER, G. SIOUR, P. ZAPF et N. LOCOGE. 2014, «Volatile and intermediate volatility organic compounds in suburban paris : variability, origin and importance for soa formation», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, nº 19, doi :10.5194/acp-14-10439-2014, p. 10 439–10 464. URL https://www.atmos-chem-phys.net/14/10439/2014/. 164, 172

AMMOURA, L., I. XUEREF-REMY, V. GROS, A. BAUDIC, B. BONSANG, J.-E. PETIT, O. PERRUSSEL, N. BONNAIRE, J. SCIARE et F. CHEVALLIER. 2014, «Atmospheric measurements of ratios between CO_2 and co-emitted species from traffic : a tunnel study in the Paris megacity», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, nº 23, doi :10.5194/acp-14-12871-2014, p. 12 871–12 882. URL https://www.atmos-chem-phys.net/14/12871/2014/. 181, 185

ATKINSON, R. 1990, «Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds : A review», *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, vol. 24, doi :10.1016/0960-1686(90)90438-S, p. 1–41. 180

ATKINSON, R. 2000, «Atmospheric chemistry of VOCs and NOx.», *Atmospheric Environment*, vol. 34, doi :10.1016/S1352-2310(99)00460-4, p. 2063–2101. 180

BARI, M. A. et W. B. KINDZIERSKI. 2018, «Ambient volatile organic compounds (VOCs) in Calgary, Alberta : Sources and screening health risk assessment», *Science of The Total Environment*, vol. 631-632, doi :https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.023, p. 627 – 640, ISSN 0048-9697. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718307782. 171

BARREFORS, G. et G. PETERSSON. 1995a, «Assessment by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry of volatile hydrocarbons from biomass burning», *Journal of Chromatography A*, vol. 710, nº 1, doi : https://doi.org/10.1016/0021-9673(95)00002-5, p. 71 – 77, ISSN 0021-9673. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021967395000025, chromatography and Electrophoresis in Environmental Analysis : Air Pollution. 164

BARREFORS, G. et G. PETERSSON. 1995b, «Volatile hydrocarbons from domestic wood burning», *Chemosphere*, vol. 30, nº 8, doi :https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)

00048-D, p. 1551 – 1556, ISSN 0045-6535. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004565359500048D. 164

BAUDIC, A., V. GROS, S. SAUVAGE, N. LOCOGE, O. SANCHEZ, R. SARDA-ESTÈVE, C. KALOGRIDIS, J.-E. PETIT, N. BONNAIRE, D. BAISNÉE, O. FAVEZ, A. ALBINET, J. SCIARE et B. BONSANG. 2016, «Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France)», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 16, nº 18, doi :10.5194/acp-16-11961-2016, p. 11 961–11 989. URL http://www.atmos-chem-phys.net/16/11961/2016/. 165, 167, 170, 171, 172, 178, 179, 180, 181, 184, 185, 189, V

BEEKMANN, M., A. S. H. PRÉVÔT, F. DREWNICK, J. SCIARE, S. N. PANDIS, H. A. C. DENIER VAN DER GON, M. CRIPPA, F. FREUTEL, L. POULAIN, V. GHERSI, E. RODRIGUEZ, S. BEIRLE, P. ZOTTER, S.-L. VON DER WEIDEN-REINMÜLLER, M. BRESSI, C. FOUNTOUKIS, H. PETETIN, S. SZIDAT, J. SCHNEIDER, A. ROSSO, I. EL HADDAD, A. MEGARITIS, Q. J. ZHANG, V. MICHOUD, J. G. SLOWIK, S. MOUKHTAR, P. KOLMONEN, A. STOHL, S. ECKHARDT, A. BORBON, V. GROS, N. MARCHAND, J. L. JAFFREZO, A. SCHWARZENBOECK, A. COLOMB, A. WIEDENSOHLER, S. BORRMANN, M. LAWRENCE, A. BAKLANOV et U. BALTENSPERGER. 2015, «In situ, satellite measurement and model evidence on the dominant regional contribution to fine particulate matter levels in the Paris megacity», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 15, nº 16, doi :10.5194/acp-15-9577-2015, p. 9577–9591. URL https://www.atmos-chem-phys.net/15/9577/2015/. 164

BLAKE, R. S., P. S. MONKS et A. M. ELLIS. 2009, «Proton-transfer reaction mass spectrometry», *Chemical Reviews*, vol. 109, nº 3, doi :10.1021/cr800364q, p. 861–896. URL https://doi.org/10.1021/cr800364q, pMID : 19215144. 166

BØLLING, A. K., J. PAGELS, K. E. YTTRI, L. BARREGARD, G. SALLSTEN, P. E. SCHWARZE et C. BOMAN. 2009, «Health effects of residential wood smoke particles : the importance of combustion conditions and physicochemical particle properties», *Particle and Fibre Toxicology*, vol. 6, nº 1, doi :10.1186/1743-8977-6-29, p. 29, ISSN 1743-8977. URL https://doi.org/10.1186/1743-8977-6-29. 191

BRESSI, M., J. SCIARE, V. GHERSI, N. MIHALOPOULOS, J.-E. PETIT, J. B. NICOLAS, S. MOUKHTAR, A. ROSSO, A. FÉRON, N. BONNAIRE, E. POULAKIS et C. THEODOSI. 2014, «Sources and geographical origins of fine aerosols in Paris (France)», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, nº 16, doi :10.5194/acp-14-8813-2014, p. 8813–8839. URL https://www.atmos-chem-phys.net/14/8813/2014/. 164, 168

BRUNS, E., I. EL HADDAD, J. G. SLOWIK, D. KILIC, F. KLEIN, U. BALTENSPERGER et A. PREVOT. 2016, «Identification of significant precursor gases of secondary organic aerosols from residential wood combustion», vol. 6, p. 27 881. 164, 165, 184, 186

BRUNS, E. A., J. G. SLOWIK, I. EL HADDAD, D. KILIC, F. KLEIN, J. DOMMEN, B. TEMIME-ROUSSEL, N. MARCHAND, U. BALTENSPERGER et A. S. H. PRÉVÔT. 2017, «Characterization of gas-phase organics using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry : fresh and aged residential wood combustion emissions», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 17, nº 1, doi :10.5194/acp-17-705-2017, p. 705–720. URL https://www.atmos-chem-phys.net/17/705/2017/. 164, 167, 184, 186

BUZCU-GUVEN, B. et M. P. FRASER. 2008, «Comparison of VOC emissions inventory data with source apportionment results for Houston, TX», *Atmospheric Environment*, vol. 42, nº 20, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.02.025, p. 5032 – 5043, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231008001805. 171

CARSLAW, D. C. et K. ROPKINS. 2012, «Openair — An R package for air quality data analysis», *Environmental Modelling & Software*, vol. 27-28, doi :https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2011.09.008, p. 52 – 61, ISSN 1364-8152. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364815211002064. 167

COGGON, M. M., P. VERES, B. YUAN, A. KOSS, C. WARNEKE, J. GILMAN, B. LERNER, J. PEISCHL, K. AIKIN, C. STOCKWELL, L. HATCH, T. RYERSON, J. ROBERTS, R. YOKELSON et J. GOUW. 2016, «Emissions of nitrogen-containing organic compounds from the burning of herbaceous and arboraceous biomass : Fuel composition dependence and the variability of commonly used nitrile tracers», *Geographical Research Letters*, vol. 43, doi :10.1002/2016GL070562, p. 9903–9912. 184

CRIPPA, M., P. F. DECARLO, J. G. SLOWIK, C. MOHR, M. F. HERINGA, R. CHIRICO, L. POULAIN, F. FREUTEL, J. SCIARE, J. COZIC, C. F. DI MARCO, M. ELSASSER, J. B. NICOLAS, N. MARCHAND, E. ABIDI, A. WIEDENSOHLER, F. DREWNICK, J. SCHNEIDER, S. BORRMANN, E. NEMITZ, R. ZIMMERMANN, J.-L. JAFFREZO, A. S. H. PRÉVÔT et U. BALTENSPERGER. 2013, «Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13, nº 2, doi :10.5194/acp-13-961-2013, p. 961–981. URL https://www.atmos-chem-phys.net/13/961/2013/. 164

DEBEVEC, C., S. SAUVAGE, V. GROS, J. SCIARE, M. PIKRIDAS, I. STAVROULAS, T. SALAMEH, T. LEONARDIS, V. GAUDION, L. DEPELCHIN, I. FRONVAL, R. SARDA-ESTEVE, D. BAISNÉE, B. BONSANG, C. SAVVIDES, M. VREKOUSSIS et N. LOCOGE. 2017, «Origin and variability in volatile organic compounds observed at an Eastern Mediterranean background site (Cyprus)», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 17, nº 18, doi :10.5194/acp-17-11355-2017, p. 11 355–11 388. URL https://www.atmos-chem-phys.net/17/11355/2017/. 171

DONS, E., L. I. PANIS, M. V. POPPEL, J. THEUNIS et G. WETS. 2012, «Personal exposure to black carbon in transport microenvironments», *Atmospheric Environment*, vol. 55, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.03.020, p. 392 – 398, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231012002610. 191

DRINOVEC, L., G. MOČNIK, P. ZOTTER, A. S. H. PRÉVÔT, C. RUCKSTUHL, E. COZ, M. RUPAKHETI, J. SCIARE, T. MÜLLER, A. WIEDENSOHLER et A. D. A. HANSEN. 2015, «The "dual-spot" aethalometer : an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation», *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 8, nº 5, doi :10.5194/amt-8-1965-2015, p. 1965–1979. URL https://www.atmos-meas-tech.net/8/1965/2015/. 167

DU, W., Y. CHEN, X. ZHU, Q. ZHONG, S. ZHUO, W. LIU, Y. HUANG, G. SHEN et S. TAO. 2018, «Wintertime air pollution and health risk assessment of inhalation exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in rural China», *Atmospheric Environment*, vol. 191, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.07.054, p. 1 – 8, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231018305077. 191

EVTYUGINA, M., C. ALVES, A. CALVO, T. NUNES, L. TARELHO, M. DUARTE, S. O. PROZIL, D. V. EVTUGUIN et C. PIO. 2014, «VOC emissions from residential combustion of southern and mid-european woods», *Atmospheric Environment*, vol. 83, nº Supplement C, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.050, p. 90 – 98, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231013008030. 163, 192

FAVEZ, O. et T. AMODEO. 2016, «Épisodes de pollution particulaire de début décembre 2016», *LCSQA*, p. 1–9. 164

FAVEZ, O., H. CACHIER, J. SCIARE et Y. L. MOULLEC. 2007, «Characterization and contribution to $PM_{2.5}$ of semi-volatile aerosols in Paris (France)», *Atmospheric Environment*, vol. 41, nº 36, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.031, p. 7969 – 7976, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231007008126. 164

FAVEZ, O., H. CACHIER, J. SCIARE, R. SARDA-ESTÈVE et L. MARTINON. 2009, «Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to $PM_{2.5}$ during the winter season in Paris, France», *Atmospheric Environment*, vol. 43, nº 22, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.04.035, p. 3640 – 3644, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231009003690. 164, 167

FOURTZIOU, L., E. LIAKAKOU, I. STAVROULAS, C. THEODOSI, P. ZARMPAS, B. PSILOGLOU, J. SCIARE, T. MAGGOS, K. BAIRACHTARI, A. BOUGIATIOTI, E. GERASOPOULOS, R. SARDA-ESTÈVE, N. BONNAIRE et N. MIHALOPOULOS. 2017, «Multi-tracer approach to characterize domestic wood burning in Athens (Greece) during wintertime», *Atmospheric Environment*, vol. 148, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.011, p. 89 – 101, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231016308081. 164

FREUTEL, F., J. SCHNEIDER, F. DREWNICK, S.-L. VON DER WEIDEN-REINMÜLLER, M. CRIPPA, A. S. H. PRÉVÔT, U. BALTENSPERGER, L. POULAIN, A. WIEDENSOHLER, J. SCIARE, R. SARDA-ESTÈVE, J. F. BURKHART, S. ECKHARDT, A. STOHL, V. GROS, A. COLOMB, V. MICHOUD, J. F. DOUSSIN, A. BORBON, M. HAEFFELIN, Y. MORILLE, M. BEEKMANN et S. BORRMANN. 2013, «Aerosol particle measurements at three stationary sites in the megacity of Paris during summer 2009 : meteorology and air mass origin dominate aerosol particle composition and size distribution», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13, nº 2, doi :10.5194/acp-13-933-2013, p. 933–959. URL https://www.atmos-chem-phys.net/13/933/2013/. 164

GAEGGELER, K., A. S. PREVOT, J. DOMMEN, G. LEGREID, S. REIMANN et U. BALTENSPERGER. 2008, «Residential wood burning in an alpine valley as a source for oxygenated volatile organic compounds, hydrocarbons and organic acids», *Atmospheric Environment*, vol. 42, nº 35, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.038, p. 8278 – 8287, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231008006778. 164, 174, 183, 184, 185

GAIMOZ, C., S. SAUVAGE, V. GROS, F. HERRMANN, J. WILLIAMS, N. LOCOGE, O. PERRUSSEL, B. BONSANG, O. D'ARGOUGES, R. SARDA-ESTEVE et J. SCIARE. 2011, «Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. part ii : source apportionment using positive matrix factorisation», *Environmental chemistry*, vol. 8, p. 91–103. 171, 179, 180, 185

DE GOUW, J. et C. WARNEKE. 2007, «Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry», *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 26, nº 2, p. 223–257. 166, 169

GROS, V., C. GAIMOZ, F. HERRMANN, T. CUSTER, J. WILLIAMS, B. BONSANG, S. SAUVAGE, N. LOCOGE, O. D'ARGOUGES, R. SARDA-ESTEVE et J. SCIARE. 2011, «Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. part i : qualitative analysis», *Environmental chemistry*, vol. 8, p. 74–90. 172

GUSTAFSON, P., L. BARREGARD, B. STRANDBERG et G. SALLSTEN. 2007, «The impact of domestic wood burning on personal, indoor and outdoor levels of 1,3-butadiene,

benzene, formaldehyde and acetaldehyde», *J. Environ. Monit.*, vol. 9, doi :10.1039/B614142K, p. 23–32. URL http://dx.doi.org/10.1039/B614142K. 191

HAEFFELIN, M., L. BARTHÈS, O. BOCK, C. BOITEL, S. BONY, D. BOUNIOL, H. CHEPFER, M. CHIRIACO, J. CUESTA, J. DELANOË, P. DROBINSKI, J.-L. DUFRESNE, C. FLAMANT, M. GRALL, A. HODZIC, F. HOURDIN, F. LAPOUGE, Y. LEMAÎTRE, A. MATHIEU, Y. MORILLE, C. NAUD, V. NOËL, W. O'HIROK, J. PELON, C. PIETRAS, A. PROTAT, B. ROMAND, G. SCIALOM et R. VAUTARD. 2005, «SIRTA, a ground-based atmospheric observatory for cloud and aerosol research», *Annales Geophysicae*, vol. 23, nº 2, doi :10.5194/angeo-23-253-2005, p. 253–275. URL https://www.ann-geophys.net/23/253/2005/. 165

HAZAN, L., J. TARNIEWICZ, M. RAMONET, O. LAURENT et A. ABBARIS. 2016, «Automatic processing of atmospheric CO_2 and CH_4 mole fractions at the ICOS atmosphere thematic centre», *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 9, nº 9, doi :10.5194/amt-9-4719-2016, p. 4719–4736. URL https://www.atmos-meas-tech.net/9/4719/2016/. 169

HEDBERG, E., A. KRISTENSSON, M. OHLSSON, C. JOHANSSON, P. JOHANSSON, E. SWIETLICKI, V. VESELY, U. WIDEQVIST et R. WESTERHOLM. 2002, «Chemical and physical characterization of emissions from birch wood combustion in a wood stove», *Atmospheric Environment*, vol. 36, nº 30, doi :10.1016/S1352-2310(02)00417-X, p. 4823–4837, ISSN 1352-2310. The information about affiliations in this record was updated in December 2015. The record was previously connected to the following departments : Nuclear Physics (Faculty of Technology) (011013007). 183

HELLÉN, H., H. HAKOLA, S. HAAPARANTA, H. PIETARILA et M. KAUHANIEMI. 2008, «Influence of residential wood combustion on local air quality», *Science of The Total Environment*, vol. 393, nº 2, doi :https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.01.019, p. 283 – 290, ISSN 0048-9697. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969708000454. 185

HOLZINGER, R., W. J. F. ACTON, W. J. BLOSS, M. BREITENLECHNER, L. R. CRILLEY, S. DUSANTER, M. GONIN, V. GROS, F. N. KEUTSCH, A. KIENDLER-SCHARR, L. J. KRAMER, J. E. KRECHMER, B. LANGUILLE, N. LOCOGE, F. LOPEZ-HILFIKER, D. MATERIĆ, S. MORENO, E. NEMITZ, L. L. J. QUÉLÉVER, R. SARDA ESTEVE, S. SAUVAGE, S. SCHALLHART, R. SOMMARIVA, R. TILLMANN, S. WEDEL, D. R. WORTON, K. XU et A. ZAYTSEV. 2019, «Validity and limitations of simple reaction kinetics to calculate concentrations of organic compounds from ion counts in ptr-ms», *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 12, nº 11, doi :10.5194/amt-12-6193-2019, p. 6193–6208. URL https://www.atmos-meas-tech.net/12/6193/2019/. 166

HOLZINGER, R., C. WARNEKE, A. HANSEL, A. JORDAN, W. LINDINGER, D. H. SCHARFFE, G. SCHADE et P. J. CRUTZEN. 1999, «Biomass burning as a source of formaldehyde, acetaldehyde, methanol, acetone, acetonitrile, and hydrogen cyanide», *Geophysical Research Letters*, vol. 26, nº 8, doi :10.1029/1999GL900156, p. 1161–1164. URL https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/1999GL900156. 184

IINUMA, Y., G. ENGLING, H. PUXBAUM et H. HERRMANN. 2009, «A highly resolved anion-exchange chromatographic method for determination of saccharidic tracers for biomass combustion and primary bio-particles in atmospheric aerosol», *Atmospheric Environment*, vol. 43, nº 6, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.11.020, p. 1367 – 1371, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231008010893. 167, 168

ITO, K., N. XUE et G. THURSTON. 2004, «Spatial variation of $PM_{2.5}$ chemical species and source-apportioned mass concentrations in New York City», *Atmospheric Environment*, vol. 38, nº 31, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.02.063, p. 5269 – 5282, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231004005655, particulate Matter : Atmospheric Sciences, Exposure and the Fourth Colloquium on PM and Human Health - Papers from the AAAR PM Meeting. 172

KALOGRIDIS, A.-C., S. VRATOLIS, E. LIAKAKOU, E. GERASOPOULOS, N. MIHALOPOULOS et K. ELEFTHERIADIS. 2018, «Assessment of wood burning versus fossil fuel contribution to wintertime black carbon and carbon monoxide concentrations in Athens, Greece», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 18, nº 14, doi :10.5194/acp-18-10219-2018, p. 10 219–10 236. URL https://www.atmos-chem-phys.net/18/10219/2018/. 167

KHALIL, M. et R. RASMUSSEN. 2003, «Tracers of wood smoke», *Atmospheric Environment*, vol. 37, nº 9, doi :https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)01014-2, p. 1211 – 1222, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231002010142, james P. Lodge, Jr. Memorial Issue. Measurement Issues in Atmospheric Chemistry. 164

KOTTHAUS, S. et C. S. B. GRIMMOND. 2018, «Atmospheric boundary-layer characteristics from ceilometer measurements. part 1 : A new method to track mixed layer height and classify clouds», *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, vol. 144, nº 714, doi :10.1002/qj.3299, p. 1525–1538. URL https://rmets.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qj.3299. 170

KOTTHAUS, S., E. O'CONNOR, C. MÜNKEL, C. CHARLTON-PEREZ, M. HAEFFELIN, A. M. GABEY et C. S. B. GRIMMOND. 2016, «Recommendations for processing atmospheric

attenuated backscatter profiles from vaisala CL31 ceilometers», *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 9, n° 8, doi :10.5194/amt-9-3769-2016, p. 3769–3791. URL https://www.atmos-meas-tech.net/9/3769/2016/. 170

LANZ, V. A., C. HUEGLIN, B. BUCHMANN, M. HILL, R. LOCHER, J. STAEHELIN et S. REIMANN. 2008, «Receptor modeling of C_2-C_7 hydrocarbon sources at an urban background site in Zurich, Switzerland : changes between 1993-1994 and 2005-2006», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 8, n° 9, doi :10.5194/acp-8-2313-2008, p. 2313–2332. URL https://www.atmos-chem-phys.net/8/2313/2008/. 171

LINDINGER, W., A. HANSEL et A. JORDAN. 1998, «On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research», *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol. 173, n° 3, doi :https://doi.org/10.1016/S0168-1176(97)00281-4, p. 191 – 241, ISSN 0168-1176. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168117697002814. 166

MAENHAUT, W. 2018, «Source apportionment revisited for long-term measurements of fine aerosol trace elements at two locations in southern Norway», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 417, doi :https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.07.006, p. 133 – 138, ISSN 0168-583X. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X17307097, 15th International Conference on Particle Induced X-ray Emission. 171

MERRITT, A.-S., A. GEORGELLIS, N. ANDERSSON, G. B. BEDADA, T. BELLANDER et C. JOHANSSON. 2019, «Personal exposure to black carbon in Stockholm, using different intra-urban transport modes», *Science of The Total Environment*, vol. 674, doi :https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.100, p. 279 – 287, ISSN 0048-9697. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719316201. 191

NALIN, F., B. GOLLY, J.-L. BESOMBES, C. PELLETIER, R. AUJAY-PLOUZEAU, S. VERLHAC, A. DERMIGNY, A. FIEVET, N. KAROSKI, P. DUBOIS, S. COLLET, O. FAVEZ et A. ALBINET. 2016, «Fast oxidation processes from emission to ambient air introduction of aerosol emitted by residential log wood stoves», vol. 143. 186, 192

NÁDUDVARI, D., M. J. FABIAŃSKA, L. MARYNOWSKI, B. KOZIELSKA, J. KONIECZYŃSKI, D. SMOŁKA-DANIELOWSKA et S. ĆMIEL. 2018, «Distribution of coal and coal combustion related organic pollutants in the environment of the upper silesian industrial region», *Science of The Total Environment*, vol. 628-629, doi :https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.092, p. 1462 – 1488, ISSN 0048-9697. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718304820. 185

PAATERO, P. et U. TAPPER. 1994, «Positive matrix factorization : A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values», dans *Environmetrics*, p. 111–126, doi :10.1002/env.3170050203. 171

PANOPOULOU, A., E. LIAKAKOU, V. GROS, S. SAUVAGE, N. LOCOGE, B. BONSANG, B. E. PSILOGLOU, E. GERASOPOULOS et N. MIHALOPOULOS. 2018, «Non-methane hydrocarbon variability in athens during wintertime : the role of traffic and heating», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 18, nº 21, doi :10.5194/acp-18-16139-2018, p. 16 139–16 154. URL https://www.atmos-chem-phys.net/18/16139/2018/. 185, 186

PANT, P., G. HABIB, J. D. MARSHALL et R. E. PELTIER. 2017, «$PM_{2.5}$ exposure in highly polluted cities : A case study from New Delhi, India», *Environmental Research*, vol. 156, doi :https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.03.024, p. 167 – 174, ISSN 0013-9351. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935116313329. 191

PETIT, J.-E., O. FAVEZ, J. SCIARE, F. CANONACO, P. CROTEAU, G. MOČNIK, J. JAYNE, D. WORSNOP et E. LEOZ-GARZIANDIA. 2014, «Submicron aerosol source apportionment of wintertime pollution in Paris, France by double positive matrix factorization (PMF^2) using an aerosol chemical speciation monitor (ACSM) and a multi-wavelength aethalometer», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, nº 24, doi :10.5194/acp-14-13773-2014, p. 13 773–13 787. URL https://www.atmos-chem-phys.net/14/13773/2014/. 164, 167, 171, 173

PETIT, J.-E., O. FAVEZ, J. SCIARE, V. CRENN, R. SARDA-ESTÈVE, N. BONNAIRE, G. MOČNIK, J.-C. DUPONT, M. HAEFFELIN et E. LEOZ-GARZIANDIA. 2015, «Two years of near real-time chemical composition of submicron aerosols in the region of Paris using an aerosol chemical speciation monitor (ACSM) and a multi-wavelength aethalometer», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 15, nº 6, doi :10.5194/acp-15-2985-2015, p. 2985–3005. URL https://www.atmos-chem-phys.net/15/2985/2015/. 164, 167, 171, 173

PUXBAUM, H., A. CASEIRO, A. SÁNCHEZ-OCHOA, A. KASPER-GIEBL, M. CLAEYS, A. GELENCSÉR, M. LEGRAND, S. PREUNKERT et C. PIO. 2007, «Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 112, nº D23, doi :10.1029/2006JD008114. URL https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2006JD008114. 167

R CORE TEAM. 2018, *R : A Language and Environment for Statistical Computing*, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL https://www.R-project.org/. 167

ROLPH, G. 2016, «Real-time environmental applications and display system (READY)», *NOAA Air Resources Laboratory*. 170

SANDRADEWI, J., A. S. H. PRÉVÔT, S. SZIDAT, N. PERRON, M. R. ALFARRA, V. A. LANZ, E. WEINGARTNER et U. BALTENSPERGER. 2008, «Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter», *Environmental Science & Technology*, vol. 42, nº 9, doi :10.1021/es702253m, p. 3316–3323. URL https://doi.org/10.1021/es702253m, pMID : 18522112. 167

SAUVAGE, S., H. PLAISANCE, N. LOCOGE, A. WROBLEWSKI, P. CODDEVILLE et J. GALLOO. 2009, «Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas», *Atmospheric Environment*, vol. 43, nº 15, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.001, p. 2430 – 2441, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231009001204. 171

SCHAUER, J. J., M. J. KLEEMAN, G. R. CASS et B. R. T. SIMONEIT. 2001, «Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood», *Environmental Science and Technology*, vol. 35, nº 9, doi : 10.1021/es001331e, p. 1716–1728. URL http://dx.doi.org/10.1021/es001331e, pMID : 11355184. 164

SCHWARTZ, J., D. W. DOCKERY et L. M. NEAS. 1996, «Is daily mortality associated specifically with fine particles?», *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 46, nº 10, doi :10.1080/10473289.1996.10467528, p. 927–939. URL https://doi.org/10.1080/10473289.1996.10467528, pMID : 28065142. 164

SCIARE, J., O. D'ARGOUGES, R. SARDA-ESTEVE, C. GAIMOZ, C. DOLGOROUKY, N. BONNAIRE, O. FAVEZ, B. BONSANG et V. GROS. 2011, «Large contribution of water-insoluble secondary organic aerosols in the region of Paris (France) during wintertime», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 116, doi :10.1029/2011JD015756, p. D22 203. URL https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-00963327. 164, 165, 167

SECO, R., J. PEÑUELAS, I. FILELLA, J. LLUSIA, S. SCHALLHART, A. METZGER, M. MÜLLER et A. HANSEL. 2013, «Volatile organic compounds in the western mediterranean basin : urban and rural winter measurements during the DAURE campaign», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13, nº 8, doi :10.5194/acp-13-4291-2013, p. 4291–4306. URL https://www.atmos-chem-phys.net/13/4291/2013/. 172, 173

SÄLLSTEN, G., P. GUSTAFSON, L. JOHANSSON, S. JOHANNESSON, P. MOLNÁR, B. STRANDBERG, C. TULLIN et L. BARREGARD. 2006, «Experimental wood

smoke exposure in humans», *Inhalation Toxicology*, vol. 18, nº 11, doi : 10.1080/08958370600822391, p. 855–864. URL https://doi.org/10.1080/08958370600822391, pMID : 16864403. 183

STEIN, A., R. DRAXLER, G. ROLPH, B. STUNDER, M. COHEN et F. NGAN. 2015, «NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system», *Bull. Amer. Meteor. So*, vol. 96, p. 2059–2077. 170

TAIPALE, R., T. M. RUUSKANEN, J. RINNE, M. K. KAJOS, H. HAKOLA, T. POHJA et M. KULMALA. 2008, «Technical note : Quantitative long-term measurements of VOC concentrations by PTR-MS measurement, calibration, and volume mixing ratio calculation methods», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 8, nº 22, doi :10.5194/acp-8-6681-2008, p. 6681–6698. URL https://www.atmos-chem-phys.net/8/6681/2008/. 166

VALACH, A., B. LANGFORD, E. NEMITZ, A. MACKENZIE et C. HEWITT. 2014, «Concentrations of selected volatile organic compounds at kerbside and background sites in central london», *Atmospheric Environment*, vol. 95, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.06.052, p. 456 – 467, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231014004981. 172, 173

WILLIAMS, R. D. et L. D. KNIBBS. 2016, «Daily personal exposure to black carbon : A pilot study», *Atmospheric Environment*, vol. 132, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.03.023, p. 296 – 299, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231016301935. 191

ZHANG, Y., O. FAVEZ, F. CANONACO, D. LIU, G. MOČNIK, T. AMODEO, J. SCIARE, A. PREVOT, V. GROS et A. ALBINET. 2018, «Evidence of major secondary organic aerosol contribution to lensing effect black carbon absorption enhancement», *npj Climate and Atmospheric Science*, vol. 1, doi :10.1038/s41612-018-0056-2. 164

ZHAO, J. et R. ZHANG. 2004, «Proton transfer reaction rate constants between hydronium ion (H_3O^+) and volatile organic compounds (VOCs)», *Atmospheric Environment*, vol. 38, doi :10.1016/j.atmosenv.2004.01.019, p. 2177–2185. 166

Conclusion générale et perspectives

Cette dernière partie s'attache à dresser le bilan des principaux résultats de la thèse ainsi qu'à présenter les perspectives qui se dessinent à l'issue de ce travail de recherche.

Cette étude a consisté à caractériser temporellement et spatialement la pollution en Île-de-France, en précisant la mesure de l'exposition des individus et en affinant la définition de la composition chimique et la quantification des contributions des sources, en particulier pour le feu de bois et la circulation routière.

La stratégie mise en place pour répondre à ces différents points a d'abord inclus une phase de sélection et de caractérisation de capteurs portables permettant de quantifier l'exposition individuelle au BC, au NO_2 et aux PM. Ensuite, les capteurs retenus ont été utilisés dans des campagnes de mesures impliquant un nombre conséquent de volontaires afin de caractériser l'exposition individuelle tout au long de la journée dans les différents environnements traversés. La proximité au trafic routier a été identifiée comme contribuant significativement à l'exposition totale ; cet environnement est caractérisé par les concentrations en BC les plus élevées. Traditionnellement, ce polluant est attribué à deux sources : le trafic routier et le feu de bois, or cette dernière source n'a pas été identifiée ici. De plus, même si les COV étaient des polluants ciblés par le projet, aucun capteur les mesurant n'a atteint les performances escomptées. Une étude complémentaire a donc été menée. Basée sur des mesures fixes de COV et de BC, son but était d'améliorer la compréhension des émissions liées au chauffage au bois et à la circulation routière. Cette étude a été complétée par un travail de mesure de l'exposition individuelle pour des personnes utilisant le feu de bois comme chauffage résidentiel.

Le premier résultat majeur de la thèse est d'ordre méthodologique. Nous avons mis au point un protocole de sélection et de qualification de capteurs portables. Cette nouvelle méthodologie se compose de différents tests, en mesures fixes par comparaison d'appareils de référence, en chambre expérimentale contrôlée et en mobilité. Pour un modèle de capteur, plusieurs exemplaires ont été évalués pour estimer la reproductibilité des matériels. Ces étapes de sélection et de qualification se sont appuyées sur une grande rigueur métrologique, notamment en utilisant le SET (pour *sensor evaluation toolbox*) qui est un outil statistique tirant profit de huit paramètres au lieu des seuls indicateurs traditionnels (corrélation de Pearson et RMSE). L'élaboration de ce protocole combinant cette variété de tests et d'indicateurs de performance est un résultat en soi puisque cette méthode (décrite dans un article) pourra servir pour les nom-

breux projets émergents, basés sur l'utilisation de petits capteurs. Cette méthodologie a été utilisée ; les capteurs ainsi retenus, associés à leur qualification rigoureuse, représentent un autre résultat. Ces capteurs sont l'AE51, le Cairclip et le Canarin, mesurant respectivement le BC, le NO_2 et les PM. Les limites de ces trois matériels ont été identifiées, particulièrement en ce qui concerne les artefacts dus aux changements brusques d'environnements (et donc d'humidité et de température). Cependant, ils ont démontré leur capacité à mesurer l'exposition individuelle à la pollution tout au long de la journée en étant portés par des volontaires une semaine durant.

Le deuxième résultat principal de cette thèse porte sur l'amélioration de la connaissance de l'exposition individuelle en Île-de-France. Il découle du déploiement des capteurs retenus, ce qui a été effectué lors de deux campagnes impliquant une trentaine de volontaires au printemps et à l'automne 2018. L'exposition individuelle de chaque volontaire a été quantifiée. L'exposition mesurée est significativement plus élevée à l'automne qu'au printemps pour le BC (1679 $ng.m^{-3}$ contre 1030 $ng.m^{-3}$) et pour les particules (exemple des $PM_{2.5}$: 22 $\mu g.m^{-3}$ contre 7 $\mu g.m^{-3}$). Les niveaux étaient au contraire semblables pour le NO_2 (9 ppb pour les deux campagnes). Ces valeurs sont proches de celles publiées pour des contextes analogues (des villes occidentales) mais bien inférieures aux expositions mesurées dans des situations plus polluées comme dans certaines mégalopoles asiatiques. L'influence des concentrations extérieures sur l'exposition individuelle a également été estimée par le calcul de la corrélation entre les mesures d'une station fixe urbaine de fond et les mesures des capteurs (en utilisant la moyenne sur tous les capteurs). Il ressort une faible corrélation pour le NO_2 pour les deux campagnes (R^2 = 0,18 et 0,02 au printemps et en automne respectivement). En revanche, les corrélations sont bien plus élevées pour le BC et les $PM_{2.5}$, en automne particulièrement (R^2 = 0,60 et 0,48 en automne et 0,30 et 0,10 au printemps, pour le BC et les $PM_{2.5}$ respectivement). Cela suggère une influence notable des concentrations extérieures sur l'exposition individuelle pour le BC et dans une moindre mesure pour les $PM_{2.5}$ à l'automne ; pour le printemps en général et le NO_2 en particulier, les niveaux extérieurs n'ont pas montré d'influence marquante sur l'exposition individuelle. Lorsque l'air ambiant (extérieur) ne dirige pas l'exposition individuelle, ce sont les différents environnements traversés qui la contrôlent. Une étude sur les contributions de différents environnements (intérieur, intérieur pollué, extérieur et transports) a été conduite ; elle est basée sur les emplois du temps renseignés par les participants. D'importantes différences existent entre les volontaires, cependant, des tendances se dessinent. Les transports constituent l'environnement caractérisé par l'exposition au BC la plus élevée. Le temps qui y est passé est court (moins de 6 % du temps) mais sa contribution à l'exposition individuelle est importante, avec une moyenne de 18 % sur les deux campagnes. En intérieur, l'exposition individuelle est faible pour tous les polluants la majorité du temps. Cependant, des épisodes sporadiques de pollution intérieure (fumée de tabac, cuisine, tâches ménagères, etc.) ont été identifiés comme de

forts contributeurs à l'exposition totale, notamment pour les $PM_{2.5}$. Ils ne représentent que 3 % du temps mais 19 % de l'exposition. En ce qui concerne le NO_2, malgré des valeurs mesurées proches de la limite de détection du Cairclip, l'exposition est la plus forte dans les transports (24 ppb et 21 ppb pour les campagnes de printemps et d'automne respectivement) et en extérieur (19 ppb et 22 ppb).

Le troisième grand résultat de cette thèse porte sur l'amélioration de la connaissance des sources de pollution que sont le feu de bois et la circulation routière. Cette étude se base principalement sur des mesures de COV par PTR-MS, effectuées avec un instrument qui avait participé à une campagne internationale de comparaison entre une dizaine d'appareils dans le cadre de l'infrastructure de recherche ACTRIS. Les résultats très satisfaisants renvoyés par notre PTR-MS asseyent la confiance des mesures analysées dans cette thèse. Certains COV ont été identifiés comme clairement associés au feu de bois (acide acétique, furfural) ou à la circulation routière (toluène, aromatiques C8). La mesure en air ambiant, et son association à la source feu de bois, du méthylbutènone et du benzènediol a été effectuée pour la première fois. Plusieurs de ces COV, rarement mesurés en air extérieur, sont pourtant connus comme étant de forts précurseurs d'aérosols organiques secondaires (AOS). Leur identification fournit de nouvelles perspectives pour la compréhension des phénomènes de production d'aérosols secondaires. La quantification de la contribution des sources, effectuée par une analyse PMF, a imputé 47 % des COV mesurés au feu de bois et 22 % au trafic routier. Ces résultats suggèrent que le chauffage au bois est sous-estimé dans l'inventaire régional des émissions. Une comparaison a été conduite entre les résultats de cette étude et l'inventaire régional pour chaque COV. Il en ressort de bons accords pour certains composés comme le benzène et les xylènes. En revanche l'inventaire nécessite des corrections pour d'autres COV comme l'acide acétique, les aromatiques C9 et le méthanol. Enfin, l'exploitation de mesures conduites dans d'autres organisations franciliennes a permis de mener des investigations sur la variabilité spatiale des polluants. Un gradient fortement décroissant (des grands axes routiers au fond périurbain) a été observé pour ce qui est de l'influence des émissions liées à la circulation routière. Inversement, l'impact du feu de bois semble être beaucoup plus homogène sur la région. Cette homogénéité a été observée pour l'air extérieur en utilisant des mesures fixes. En revanche, la question se pose de l'impact de l'utilisation domestique du chauffage au bois sur l'exposition individuelle. La proximité au chauffage au bois a été identifiée comme un environnement marqué par de fortes concentrations de BC et de PM. Ces niveaux élevés ainsi que le temps relativement long passé dans cet environnement mèneraient à une contribution du chauffage au bois à l'exposition totale importante, atteignant, dans notre étude, jusqu'à 28 % pour le BC et 58 % pour les $PM_{2.5}$.

Ce travail de thèse aboutit donc à plusieurs résultats conséquents. Toutefois, leur analyse critique permet de souligner de possibles travaux complémentaires et d'apercevoir les perspectives de recherche associées.

La caractérisation des capteurs présentée dans le chapitre III est très robuste, cependant l'incertitude sur l'exposition individuelle finale (en valeur absolue) n'a pas été quantifiée. L'écart entre les mesures mobiles (effectuées à partir de volontaires portant les capteurs) et des instruments de référence a été mesuré. Toutefois, le nombre d'occurrences des mesures à proximité des stations fixes est trop faible et ce test n'a pas été conduit pour le BC. Il faudrait donc mener une série de mesures « en transit », c'est-à-dire lorsque les volontaires passent à proximité immédiate de stations de référence. La multiplication de ce type de tests dans différents environnements (à proximité de grands axes routiers, en fond urbain, en zone rurale, voire en intérieur comme dans des stations de transports souterraines) permettrait d'envisager le calcul d'une incertitude sur la mesure de l'exposition individuelle.

Le chapitre IV présente pour la première fois en Île-de-France, la quantification de l'exposition individuelle pour une trentaine de volontaires. La caractérisation de la contribution des différents environnements à l'exposition totale simultanée aux trois polluants (BC, NO_2 et PM) n'avait, à notre connaissance, jamais été conduite. Toutefois, ce résultat très novateur pourrait être enrichi. Un premier axe d'amélioration passerait par l'utilisation d'un capteur de NO_2 à la limite de détection plus basse et à la résolution plus fine, ce qui permettrait de tirer des conclusions plus probantes en ce qui concerne ce polluant. En conduisant des mesures toute la journée, le projet Polluscope avait l'ambition de caractériser la pollution intérieure. La mesure de COV est très utile pour tracer cet environnement, mais la technologie embarquée sur des capteurs portables n'était pas suffisamment mûre lors de la phase de sélection. Une perspective serait de tirer profit des progrès rapides dans ce domaine pour retenir un capteur de COV satisfaisant les exigences du projet. Ensuite, la définition des environnements traversés par les volontaires pourrait être perfectionnée ; ce qui sera le cas lors des prochaines campagnes du projet. Enfin, la représentativité des mesures d'exposition individuelle serait accrue en attachant davantage de soin à la diversité sociologique des participants.

L'ensemble des investigations portant sur les capteurs portables étaient conduites dans le cadre du projet ANR-Polluscope (2016-2021). Ce projet se poursuit à l'heure où notre thèse se termine, notamment avec la conduite de campagnes de plus grande ampleur, impliquant davantage de volontaires. De plus, le développement de la plateforme offrira des outils supplémentaires pour traiter et analyser les données d'exposition. Des tablettes numériques seront fournies aux participants pour qu'ils puissent saisir leur emploi du temps au cours de la journée. Ce projet rassemble différents partenaires en plus des chimistes de l'atmosphère du laboratoire des sciences du climat et de l'environnement (LSCE) et des membres d'Airparif. Des informaticiens ont permis la conception de la plateforme et des chercheurs en médecine se chargent d'étudier les aspects sanitaires. En effet, différents paramètres (comme la concentration de polluants dans l'air expiré ou la capacité respiratoire) sont mesurés sur les participants, ce

qui pourra permettre d'estimer l'impact de l'exposition à la pollution sur l'évolution de l'état de santé des personnes.

Le chapitre V a montré l'influence du feu de bois pour certains COV fortement précurseurs d'AOS. Des imputations erronées de COV à certaines sources, ont également été mises en lumière dans l'inventaire régional d'émissions (notamment pour le méthanol, l'acide acétique et les aromatiques C9). Les résultats de notre étude pourront servir à améliorer l'inventaire, ce qui est capital puisqu'il sert de base à certains modèles de chimie-transport. Le nombre de vingt-cinq COV mesurés durant cette campagne pourrait être augmenté. Un PTR-ToF-MS permettrait par exemple la mesure d'autres COV précurseurs d'AOS, notamment de masses plus élevées que ce qui est possible pour le PTR-QMS utilisé dans la présente étude. En se rapprochant de l'exhaustivité en ce qui concerne la mesure de COV précurseurs d'aérosols secondaires, il pourrait être envisagé d'estimer théoriquement la quantité d'AOS correspondante et de la comparer aux mesures de matière organique. Cette compréhension de la formation d'AOS pourrait à son tour alimenter les modèles et préciser leurs résultats. Les mesures de COV analysées dans cette thèse ont été acquises lors d'une campagne hivernale de quelques mois à la station du SIRTA, impliquée dans l'infrastructure de recherche ACTRIS. Une perspective serait d'y conduire des mesures à plus long terme. Il serait alors envisageable de tirer profit des longues séries temporelles d'autres instruments, notamment de l'ACSM (pour *aerosol chemical speciation monitor*) afin d'étendre les investigations sur la formation d'AOS. Un travail complémentaire a abouti à la quantification de la contribution du feu de bois à l'exposition individuelle pour des personnes utilisant ce moyen de chauffage domestique. Malheureusement, le nombre de volontaires (et *a fortiori* le nombre de volontaires ayant consigné leur emploi du temps) est faible. Une nouvelle étude incluant un nombre supérieur de participants, et assurant un meilleur suivi de l'emploi du temps des personnes offrirait des pistes intéressantes pour confirmer les résultats exploratoires présentés ici.

Ce travail de thèse aboutit donc à améliorer la caractérisation des variabilités temporelle et spatiale de la pollution en Île-de-France, depuis les émissions jusqu'à l'exposition individuelle. La compréhension des sources, particulièrement le chauffage au bois et la circulation routière, a été affinée et l'exposition individuelle a été quantifiée de manière détaillée pour différents environnements. Ces résultats accroissent les connaissances du domaine de la pollution atmosphérique. Les conclusions de ce travail pourraient être assimilées par d'autres champs disciplinaires, particulièrement la modélisation. Les pouvoirs publics pourraient également tirer profit de la compréhension plus fine apportée aux processus régissant les niveaux de pollution auxquels les citoyens sont soumis. Les décideurs seraient donc à même de prendre des mesures adaptées, qui permettraient de réduire l'impact sanitaire de la pollution.

Références bibliographiques

ADGATE, J. L., T. R. CHURCH, A. D. RYAN, G. RAMACHANDRAN, A. L. FREDRICKSON, T. H. STOCK, M. T. MORANDI et K. SEXTON. 2004, «Outdoor, indoor, and personal exposure to VOCs in children», *Environmental Health Perspectives*, vol. 112, nº 14, p. 1386–1392, ISSN 00916765. URL http://www.jstor.org/stable/3838078.

AGUIARI, D., G. DELNEVO, L. MONTI, V. GHINI, S. MIRRI, P. SALOMONI, G. PAU, M. IM, R. TSE, M. EKPANYAPONG et R. BATTISTINI. 2018, «Canarin ii : Designing a smart e-bike eco-system», p. 1–6, doi :10.1109/CCNC.2018.8319221.

AIRPARIF. 2017, «Bilan 2016 de la pollution de l'air en Île-de-france : une situation en amélioration mais encore insatisfaisante, communiqué de presse du 29 juin 2017», *Airparif*. 1

AIRPARIF. 2018, «Bilan de la qualité de l'air 2017 - surveillance et information en Île-de-france», *Airparif*. 1

AIRPARIF. 2019a, «Bilan de la qualité de l'air 2018 - surveillance et information en Île-de-france», *Airparif*. 1

AIRPARIF. 2019b, «Bilan des émissions atmosphériques en Île-de-france, année de référence 2015», *Airparif*, p. 1–87.

AIT-HELAL, W., A. BORBON, S. SAUVAGE, J. A. DE GOUW, A. COLOMB, V. GROS, F. FREUTEL, M. CRIPPA, C. AFIF, U. BALTENSPERGER, M. BEEKMANN, J.-F. DOUSSIN, R. DURAND-JOLIBOIS, I. FRONVAL, N. GRAND, T. LEONARDIS, M. LOPEZ, V. MICHOUD, K. MIET, S. PERRIER, A. S. H. PRÉVÔT, J. SCHNEIDER, G. SIOUR, P. ZAPF et N. LOCOGE. 2014, «Volatile and intermediate volatility organic compounds in suburban paris : variability, origin and importance for soa formation», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, nº 19, doi :10.5194/acp-14-10439-2014, p. 10 439–10 464. URL https://www.atmos-chem-phys.net/14/10439/2014/. 2

AMMOURA, L., I. XUEREF-REMY, V. GROS, A. BAUDIC, B. BONSANG, J.-E. PETIT, O. PERRUSSEL, N. BONNAIRE, J. SCIARE et F. CHEVALLIER. 2014, «Atmospheric measurements of ratios between CO_2 and co-emitted species from traffic : a tunnel study in the Paris megacity», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, nº 23, doi :10.

5194/acp-14-12871-2014, p. 12 871–12 882. URL https://www.atmos-chem-phys.net/14/12871/2014/.

ATKINSON, R. 1990, «Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds : A review», *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, vol. 24, doi :10.1016/0960-1686(90)90438-S, p. 1–41.

ATKINSON, R. 2000, «Atmospheric chemistry of VOCs and NOx.», *Atmospheric Environment*, vol. 34, doi :10.1016/S1352-2310(99)00460-4, p. 2063–2101.

ATKINSON, R. et J. AREY. 2003, «Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds : a review», *Atmospheric Environment*, vol. 37, nº 2, p. 197,219, ISSN 1352-2310.

BAASANDORJ, M., D. B. MILLET, L. HU, D. MITROO et B. J. WILLIAMS. 2015, «Measuring acetic and formic acid by proton-transfer-reaction mass spectrometry : sensitivity, humidity dependence, and quantifying interferences», *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 8, nº 3, doi :10.5194/amt-8-1303-2015, p. 1303–1321. URL https://www.atmos-meas-tech.net/8/1303/2015/.

BARI, M. A. et W. B. KINDZIERSKI. 2018, «Ambient volatile organic compounds (VOCs) in Calgary, Alberta : Sources and screening health risk assessment», *Science of The Total Environment*, vol. 631-632, doi :https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.023, p. 627 – 640, ISSN 0048-9697. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718307782.

BARREFORS, G. et G. PETERSSON. 1995a, «Assessment by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry of volatile hydrocarbons from biomass burning», *Journal of Chromatography A*, vol. 710, nº 1, doi : https://doi.org/10.1016/0021-9673(95)00002-5, p. 71 – 77, ISSN 0021-9673. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021967395000025, chromatography and Electrophoresis in Environmental Analysis : Air Pollution.

BARREFORS, G. et G. PETERSSON. 1995b, «Volatile hydrocarbons from domestic wood burning», *Chemosphere*, vol. 30, nº 8, doi :https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)00048-D, p. 1551 – 1556, ISSN 0045-6535. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004565359500048D.

BAUDIC, A. 2016, *Caractérisation expérimentale et statistique des sources de Composés Organiques Volatils (COV) en région Île-de-France*, thèse de doctorat. URL http://www.theses.fr/2016SACLS537, thèse de doctorat dirigée par Gros, Valérie et Bonsang, Bernard Météorologie, océanographie, physique de l'environnement Paris Saclay 2016.

BAUDIC, A., V. GROS, S. SAUVAGE, N. LOCOGE, O. SANCHEZ, R. SARDA-ESTÈVE, C. KALOGRIDIS, J.-E. PETIT, N. BONNAIRE, D. BAISNÉE, O. FAVEZ, A. ALBINET, J. SCIARE et B. BONSANG. 2016, «Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France)», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 16, nº 18, doi :10.5194/acp-16-11961-2016, p. 11 961–11 989. URL http://www.atmos-chem-phys.net/16/11961/2016/. 2

BEEKMANN, M., A. S. H. PRÉVÔT, F. DREWNICK, J. SCIARE, S. N. PANDIS, H. A. C. DENIER VAN DER GON, M. CRIPPA, F. FREUTEL, L. POULAIN, V. GHERSI, E. RODRIGUEZ, S. BEIRLE, P. ZOTTER, S.-L. VON DER WEIDEN-REINMÜLLER, M. BRESSI, C. FOUNTOUKIS, H. PETETIN, S. SZIDAT, J. SCHNEIDER, A. ROSSO, I. EL HADDAD, A. MEGARITIS, Q. J. ZHANG, V. MICHOUD, J. G. SLOWIK, S. MOUKHTAR, P. KOLMONEN, A. STOHL, S. ECKHARDT, A. BORBON, V. GROS, N. MARCHAND, J. L. JAFFREZO, A. SCHWARZENBOECK, A. COLOMB, A. WIEDENSOHLER, S. BORRMANN, M. LAWRENCE, A. BAKLANOV et U. BALTENSPERGER. 2015, «In situ, satellite measurement and model evidence on the dominant regional contribution to fine particulate matter levels in the Paris megacity», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 15, nº 16, doi :10.5194/acp-15-9577-2015, p. 9577–9591. URL https://www.atmos-chem-phys.net/15/9577/2015/.

BLAKE, R. S., P. S. MONKS et A. M. ELLIS. 2009, «Proton-transfer reaction mass spectrometry», *Chemical Reviews*, vol. 109, nº 3, doi :10.1021/cr800364q, p. 861–896. URL https://doi.org/10.1021/cr800364q, pMID : 19215144.

BLANKSBY, S. J. et G. B. ELLISON. 2003, «Bond dissociation energies of organic molecules», *Accounts of Chemical Research*, vol. 36, nº 4, doi :10.1021/ar020230d, p. 255–263. URL https://doi.org/10.1021/ar020230d, pMID : 12693923.

BØLLING, A. K., J. PAGELS, K. E. YTTRI, L. BARREGARD, G. SALLSTEN, P. E. SCHWARZE et C. BOMAN. 2009, «Health effects of residential wood smoke particles : the importance of combustion conditions and physicochemical particle properties», *Particle and Fibre Toxicology*, vol. 6, nº 1, doi :10.1186/1743-8977-6-29, p. 29, ISSN 1743-8977. URL https://doi.org/10.1186/1743-8977-6-29.

BORGHI, F., A. CATTANEO, A. SPINAZZÈ, A. MANNO, S. ROVELLI, D. CAMPAGNOLO, M. VICENZI, J. MARIANI, V. BOLLATI et D. CAVALLO. 2019, «Evaluation of the inhaled dose across different microenvironments», dans *IOP Conference Series : Earth and Environmental Science*, vol. 296, IOP Publishing, p. 012007. 2

BORGHI, F., A. SPINAZZÈ, S. ROVELLI, D. CAMPAGNOLO, L. DEL BUONO, A. CATTANEO et D. M. CAVALLO. 2017, «Miniaturized monitors for assessment of exposure to air pollutants : A review», *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 14, nº 8.

DEN BOSSCHE, J. V., J. PETERS, J. VERWAEREN, D. BOTTELDOOREN, J. THEUNIS et B. D. BAETS. 2015, «Mobile monitoring for mapping spatial variation in urban air quality : Development and validation of a methodology based on an extensive dataset», *Atmospheric Environment*, vol. 105, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.01.017, p. 148 – 161, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231015000254.

BRESSI, M., J. SCIARE, V. GHERSI, N. MIHALOPOULOS, J.-E. PETIT, J. B. NICOLAS, S. MOUKHTAR, A. ROSSO, A. FÉRON, N. BONNAIRE, E. POULAKIS et C. THEODOSI. 2014, «Sources and geographical origins of fine aerosols in Paris (France)», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, nº 16, doi :10.5194/acp-14-8813-2014, p. 8813–8839. URL https://www.atmos-chem-phys.net/14/8813/2014/. 2

BRIGGS, N. L. et C. M. LONG. 2016, «Critical review of black carbon and elemental carbon source apportionment in Europe and the United States», *Atmospheric Environment*, vol. 144, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.09.002, p. 409 – 427, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231016307026.

BRODAY, D. M. et THE CITI-SENSE PROJECT COLLABORATORS. 2017, «Wireless distributed environmental sensor networks for air pollution measurement—the promise and the current reality», *Sensors*, vol. 17, nº 10.

BRUNS, E., I. EL HADDAD, J. G. SLOWIK, D. KILIC, F. KLEIN, U. BALTENSPERGER et A. PREVOT. 2016, «Identification of significant precursor gases of secondary organic aerosols from residential wood combustion», vol. 6, p. 27 881. 2

BRUNS, E. A., J. G. SLOWIK, I. EL HADDAD, D. KILIC, F. KLEIN, J. DOMMEN, B. TEMIME-ROUSSEL, N. MARCHAND, U. BALTENSPERGER et A. S. H. PRÉVÔT. 2017, «Characterization of gas-phase organics using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry : fresh and aged residential wood combustion emissions», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 17, nº 1, doi :10.5194/acp-17-705-2017, p. 705–720. URL https://www.atmos-chem-phys.net/17/705/2017/. 2

BURKART, J., G. STEINER, G. REISCHL, H. MOSHAMMER, M. NEUBERGER et R. HITZENBERGER. 2010, «Characterizing the performance of two optical particle counters (Grimm OPC1.108 and OPC1.109) under urban aerosol conditions», *Journal of Aerosol Science*, vol. 41, nº 10, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.jaerosci.2010.07.007, p. 953 – 962, ISSN 0021-8502. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850210001679.

BUZCU-GUVEN, B. et M. P. FRASER. 2008, «Comparison of VOC emissions inventory data with source apportionment results for Houston, TX», *Atmospheric Environment*, vol. 42, nº 20, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.02.025, p. 5032 –

5043, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231008001805.

CAI, J., B. YAN, J. M. ROSS, D. ZHANG, P. L. KINNEY, M. S. PERZANOWSKI, K. JUNG, R. L. MILLER et S. N. CHILLRUD. 2014, «Validation of microaeth® as a black carbon monitor for fixed-site measurement and optimization for personal exposure characterization.», *Aerosol and air quality research*, vol. 14 1, p. 1–9.

CARSLAW, D. C. et K. ROPKINS. 2012, «Openair — An R package for air quality data analysis», *Environmental Modelling & Software*, vol. 27-28, doi :https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2011.09.008, p. 52 – 61, ISSN 1364-8152. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364815211002064.

CASTELL, J.-F. et D. L. THIEC. 2017, «Impacts de l'ozone sur l'agriculture et les forêts et estimation des coûts économiques», *2268-3798*.

CASTELL, N., F. R. DAUGE, P. SCHNEIDER, M. VOGT, U. LERNER, B. FISHBAIN, D. BRODAY et A. BARTONOVA. 2017, «Can commercial low-cost sensor platforms contribute to air quality monitoring and exposure estimates?», *Environment International*, vol. 99, doi :https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.007, p. 293 – 302, ISSN 0160-4120. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412016309989.

CASTELL, N., M. KOBERNUS, H.-Y. LIU, P. SCHNEIDER, W. LAHOZ, A. J. BERRE et J. NOLL. 2015, «Mobile technologies and services for environmental monitoring : The citi-sense-mob approach», *Urban Climate*, vol. 14, Part 3, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.uclim.2014.08.002, p. 370 – 382, ISSN 2212-0955. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212095514000601, new Sensing Technologies and Methods for Air Pollution Monitoring.

CHAMBERS, L., J. FINCH, K. EDWARDS, A. JEANJEAN, R. LEIGH et S. GONEM. 2018, «Effects of personal air pollution exposure on asthma symptoms, lung function and airway inflammation», *Clinical & Experimental Allergy*, vol. 48, n° 7, doi :10.1111/cea.13130, p. 798–805. URL https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/cea.13130.

CHAUHAN, A., H. M INSKIP, C. LINAKER, S. SMITH, J. SCHREIBER, S. L JOHNSTON et S. T HOLGATE. 2003, «Personal exposure to nitrogen dioxide (NO_2) and the severity of virus-induced asthma in children», *Lancet*, vol. 361, doi :10.1542/peds.114.2.S1.537-a, p. 1939–44.

CITEPA. 2019, «Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en france – format SECTEN», *CITEPA*, p. 1–450.

COGGON, M. M., P. VERES, B. YUAN, A. KOSS, C. WARNEKE, J. GILMAN, B. LERNER, J. PEISCHL, K. AIKIN, C. STOCKWELL, L. HATCH, T. RYERSON, J. ROBERTS, R. YOKELSON et J. GOUW. 2016, «Emissions of nitrogen-containing organic compounds from the burning of herbaceous and arboraceous biomass : Fuel composition dependence and the variability of commonly used nitrile tracers», *Geographical Research Letters*, vol. 43, doi :10.1002/2016GL070562, p. 9903–9912.

CRIPPA, M., P. F. DECARLO, J. G. SLOWIK, C. MOHR, M. F. HERINGA, R. CHIRICO, L. POULAIN, F. FREUTEL, J. SCIARE, J. COZIC, C. F. DI MARCO, M. ELSASSER, J. B. NICOLAS, N. MARCHAND, E. ABIDI, A. WIEDENSOHLER, F. DREWNICK, J. SCHNEIDER, S. BORRMANN, E. NEMITZ, R. ZIMMERMANN, J.-L. JAFFREZO, A. S. H. PRÉVÔT et U. BALTENSPERGER. 2013, «Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13, nº 2, doi :10.5194/acp-13-961-2013, p. 961–981. URL `https://www.atmos-chem-phys.net/13/961/2013/`.

CROUSE, D. L., P. A. PETERS, P. HYSTAD, J. R. BROOK, A. VAN DONKELAAR, R. V. MARTIN, P. J. VILLENEUVE, M. JERRETT, M. S. GOLDBERG, C. A. POPE III *et al.*. 2015, «Ambient $PM_{2.5}$, O_3, and NO_2 exposures and associations with mortality over 16 years of follow-up in the Canadian Census Health and Environment Cohort (canchec)», *Environmental health perspectives*, vol. 123, nº 11, p. 1180–1186.

CURRIE, L. A. 1999, «Detection and quantification limits : origins and historical overview adapted from the proceedings of the 1996 joint statistical meetings (american statistical association, 1997). original title : "Foundations and future of detection and quantification limits". contribution of the national institute of standards and technology; not subject to copyright.1», *Analytica Chimica Acta*, vol. 391, nº 2, doi : https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00105-1, p. 127 – 134, ISSN 0003-2670. URL `http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267099001051`.

DEBEVEC, C., S. SAUVAGE, V. GROS, J. SCIARE, M. PIKRIDAS, I. STAVROULAS, T. SALAMEH, T. LEONARDIS, V. GAUDION, L. DEPELCHIN, I. FRONVAL, R. SARDA-ESTEVE, D. BAISNÉE, B. BONSANG, C. SAVVIDES, M. VREKOUSSIS et N. LOCOGE. 2017, «Origin and variability in volatile organic compounds observed at an Eastern Mediterranean background site (Cyprus)», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 17, nº 18, doi :10.5194/acp-17-11355-2017, p. 11 355–11 388. URL `https://www.atmos-chem-phys.net/17/11355/2017/`.

DELGADO-SABORIT, J. M. 2012, «Use of real-time sensors to characterise human exposures to combustion related pollutants», *J. Environ. Monit.*, vol. 14, doi :10.1039/C2EM10996D, p. 1824–1837. URL `http://dx.doi.org/10.1039/C2EM10996D`.

DEVILLE CAVELLIN, L., S. WEICHENTHAL, R. TACK, M. S. RAGETTLI, A. SMARGIASSI et M. HATZOPOULOU. 2016, «Investigating the use of portable air pollution sensors to capture the spatial variability of traffic-related air pollution», *Environmental Science & Technology*, vol. 50, nº 1, doi :10.1021/acs.est.5b04235, p. 313–320. URL http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.5b04235, pMID : 26606504.

DODGE, M. 1977, «Combined use of modeling techniques and smog chamber data to derive ozone-precursor relationships», dans *International conference on photochemical oxidant pollution and its control : Proceedings*, vol. 2, US Environmental Protection Agency, Environmental Sciences Research, p. 881–889.

DONS, E., L. I. PANIS, M. V. POPPEL, J. THEUNIS et G. WETS. 2012, «Personal exposure to black carbon in transport microenvironments», *Atmospheric Environment*, vol. 55, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.03.020, p. 392 – 398, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231012002610.

DONS, E., L. I. PANIS, M. V. POPPEL, J. THEUNIS, H. WILLEMS, R. TORFS et G. WETS. 2011, «Impact of time–activity patterns on personal exposure to black carbon», *Atmospheric Environment*, vol. 45, nº 21, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.03.064, p. 3594 – 3602, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231011003359.

DRINOVEC, L., G. MOČNIK, P. ZOTTER, A. S. H. PRÉVÔT, C. RUCKSTUHL, E. COZ, M. RUPAKHETI, J. SCIARE, T. MÜLLER, A. WIEDENSOHLER et A. D. A. HANSEN. 2015, «The "dual-spot" aethalometer : an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation», *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 8, nº 5, doi :10.5194/amt-8-1965-2015, p. 1965–1979. URL https://www.atmos-meas-tech.net/8/1965/2015/.

DU, W., Y. CHEN, X. ZHU, Q. ZHONG, S. ZHUO, W. LIU, Y. HUANG, G. SHEN et S. TAO. 2018, «Wintertime air pollution and health risk assessment of inhalation exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in rural China», *Atmospheric Environment*, vol. 191, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.07.054, p. 1 – 8, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231018305077.

DU, X., Q. KONG, W. GE, S. ZHANG et L. FU. 2010, «Characterization of personal exposure concentration of fine particles for adults and children exposed to high ambient concentrations in Beijing, China», *Journal of Environmental Sciences*, vol. 22, nº 11, doi :https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60316-8, p. 1757 – 1764, ISSN 1001-0742. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074209603168.

DUVALL, R. M., R. W. LONG, M. R. BEAVER, K. G. KRONMILLER, M. L. WHEELER et J. J. SZYKMAN. 2016, «Performance Evaluation and Community Application of Low-Cost Sensors for Ozone and Nitrogen Dioxide», *SENSORS*, vol. 16, nº 10, doi :{10.3390/s16101698}, ISSN 1424-8220.

EHHALT, D. et A. WAHNER. 2003, «Tropospheric chemistry and composition | oxidizing capacity», dans *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, édité par J. R. Holton, Academic Press, Oxford, ISBN 978-0-12-227090-1, p. 2415 – 2424, doi :https://doi.org/10.1016/B0-12-227090-8/00437-1. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0122270908004371.

ELLIS, A. M. et C. A. MAYHEW. 2013, *Proton transfer reaction mass spectrometry : principles and applications*, John Wiley & Sons, ISBN 9781118682883,1118682882,9781118684122,1118684125,978-1-4051-7668-2. URL http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=dd7691738359ab1d833fc4e44ad75a06.

EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. 2017, «Air quality in europe — 2017 report», *European Environment Agency*.

EVTYUGINA, M., C. ALVES, A. CALVO, T. NUNES, L. TARELHO, M. DUARTE, S. O. PROZIL, D. V. EVTUGUIN et C. PIO. 2014, «VOC emissions from residential combustion of southern and mid-european woods», *Atmospheric Environment*, vol. 83, nº Supplement C, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.050, p. 90 – 98, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231013008030.

EZANI, E., N. MASEY, J. GILLESPIE, T. K. BEATTIE, Z. K. SHIPTON et I. J. BEVERLAND. 2018, «Measurement of diesel combustion-related air pollution downwind of an experimental unconventional natural gas operations site», *Atmospheric Environment*, vol. 189, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.06.032, p. 30 – 40, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231018304151.

FAVEZ, O. et T. AMODEO. 2016, «Épisodes de pollution particulaire de début décembre 2016», *LCSQA*, p. 1–9. 2

FAVEZ, O., H. CACHIER, J. SCIARE et Y. L. MOULLEC. 2007, «Characterization and contribution to $PM_{2.5}$ of semi-volatile aerosols in Paris (France)», *Atmospheric Environment*, vol. 41, nº 36, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.031, p. 7969 – 7976, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231007008126.

FAVEZ, O., H. CACHIER, J. SCIARE, R. SARDA-ESTÈVE et L. MARTINON. 2009, «Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to $PM_{2.5}$ during the winter season in Paris, France», *Atmospheric Environment*, vol. 43, nº 22, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.04.035, p. 3640 – 3644, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231009003690.

FISHBAIN, B., U. LERNER, N. CASTELL, T. COLE-HUNTER, O. POPOOLA, D. M. BRODAY, T. M. IÑIGUEZ, M. NIEUWENHUIJSEN, M. JOVASEVIC-STOJANOVIC, D. TOPALOVIC, R. L. JONES, K. S. GALEA, Y. ETZION, F. KIZEL, Y. N. GOLUMBIC, A. BARAM-TSABARI, T. YACOBI, D. DRAHLER, J. A. ROBINSON, D. KOCMAN, M. HORVAT, V. SVECOVA, A. ARPACI et A. BARTONOVA. 2017, «An evaluation tool kit of air quality micro-sensing units», *Science of The Total Environment*, vol. 575, doi :https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.061, p. 639 – 648, ISSN 0048-9697. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969716319799.

FOURTZIOU, L., E. LIAKAKOU, I. STAVROULAS, C. THEODOSI, P. ZARMPAS, B. PSILOGLOU, J. SCIARE, T. MAGGOS, K. BAIRACHTARI, A. BOUGIATIOTI, E. GERASOPOULOS, R. SARDA-ESTÈVE, N. BONNAIRE et N. MIHALOPOULOS. 2017, «Multi-tracer approach to characterize domestic wood burning in Athens (Greece) during wintertime», *Atmospheric Environment*, vol. 148, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.011, p. 89 – 101, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231016308081.

FREUTEL, F., J. SCHNEIDER, F. DREWNICK, S.-L. VON DER WEIDEN-REINMÜLLER, M. CRIPPA, A. S. H. PRÉVÔT, U. BALTENSPERGER, L. POULAIN, A. WIEDENSOHLER, J. SCIARE, R. SARDA-ESTÈVE, J. F. BURKHART, S. ECKHARDT, A. STOHL, V. GROS, A. COLOMB, V. MICHOUD, J. F. DOUSSIN, A. BORBON, M. HAEFFELIN, Y. MORILLE, M. BEEKMANN et S. BORRMANN. 2013, «Aerosol particle measurements at three stationary sites in the megacity of Paris during summer 2009 : meteorology and air mass origin dominate aerosol particle composition and size distribution», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13, nº 2, doi :10.5194/acp-13-933-2013, p. 933–959. URL https://www.atmos-chem-phys.net/13/933/2013/.

GAEGGELER, K., A. S. PREVOT, J. DOMMEN, G. LEGREID, S. REIMANN et U. BALTENSPERGER. 2008, «Residential wood burning in an alpine valley as a source for oxygenated volatile organic compounds, hydrocarbons and organic acids», *Atmospheric Environment*, vol. 42, nº 35, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.038, p. 8278 – 8287, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231008006778.

GAIMOZ, C., S. SAUVAGE, V. GROS, F. HERRMANN, J. WILLIAMS, N. LOCOGE, O. PERRUSSEL, B. BONSANG, O. D'ARGOUGES, R. SARDA-ESTEVE et J. SCIARE. 2011, «Volatile

organic compounds sources in Paris in spring 2007. part ii : source apportionment using positive matrix factorisation», *Environmental chemistry*, vol. 8, p. 91–103. 2

GAO, M., J. CAO et E. SETO. 2015, «A distributed network of low-cost continuous reading sensors to measure spatiotemporal variations of $PM_{2.5}$ in Xi'an, China», *Environmental Pollution*, vol. 199, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.01.013, p. 56 – 65, ISSN 0269-7491. URL `http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749115000160`.

GHUDE, S. D., D. M. CHATE, C. JENA, G. BEIG, R. KUMAR, M. C. BARTH, G. G. PFISTER, S. FADNAVIS et P. PITHANI. 2016, «Premature mortality in India due to $PM_{2.5}$ and ozone exposure», *Geophysical Research Letters*, vol. 43, n° 9, doi : 10.1002/2016GL068949, p. 4650–4658. URL `https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/2016GL068949`.

GILLESPIE, J., N. MASEY, M. R. HEAL, S. HAMILTON et I. J. BEVERLAND. 2017, «Estimation of spatial patterns of urban air pollution over a 4-week period from repeated 5-min measurements», *Atmospheric Environment*, vol. 150, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.11.035, p. 295 – 302, ISSN 1352-2310. URL `http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231016309086`.

GOLDSTEIN, A. et I. GALBALLY. 2007, «Known and unexplored organic constituents in the earth atmosphere», *Environmental science and technology*, vol. 41, p. 1515–1521.

DE GOUW, J. et C. WARNEKE. 2007, «Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry», *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 26, n° 2, p. 223–257.

GOUW, J. A. D., C. A. BROCK, E. L. ATLAS, T. S. BATES, F. C. FEHSENFELD, P. D. GOLDAN, J. S. HOLLOWAY, W. C. KUSTER, B. M. LERNER, B. M. MATTHEW, A. M. MIDDLEBROOK, T. B. ONASCH, R. E. PELTIER, P. K. QUINN, C. J. SENFF, A. STOHL, A. P. SULLIVAN, M. TRAINER, C. WARNEKE, R. J. WEBER et E. J. WILLIAMS. 2008, «Sources of particulate matter in the northeastern United States in summer : 1. Direct emissions and secondary formation of organic matter in urban plumes», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984–2012)*, vol. 113, n° D8, doi :10.1029/2007JD009243, ISSN 2156-2202. URL `https://doi.org/10.1029/2007JD009243`.

GROS, V., C. GAIMOZ, F. HERRMANN, T. CUSTER, J. WILLIAMS, B. BONSANG, S. SAUVAGE, N. LOCOGE, O. D'ARGOUGES, R. SARDA-ESTEVE et J. SCIARE. 2011, «Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. part i : qualitative analysis», *Environmental chemistry*, vol. 8, p. 74–90.

GROVER, B. D., M. KLEINMAN, N. L. EATOUGH, D. J. EATOUGH, P. K. HOPKE, R. W. LONG, W. E. WILSON, M. B. MEYER et J. L. AMBS. 2005, «Measurement of total

$PM_{2.5}$ mass (nonvolatile plus semivolatile) with the filter dynamic measurement system tapered element oscillating microbalance monitor», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 110, nº D7, doi :10.1029/2004JD004995. URL https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2004JD004995.

GUSTAFSON, P., L. BARREGARD, B. STRANDBERG et G. SALLSTEN. 2007, «The impact of domestic wood burning on personal, indoor and outdoor levels of 1,3-butadiene, benzene, formaldehyde and acetaldehyde», *J. Environ. Monit.*, vol. 9, doi :10.1039/B614142K, p. 23–32. URL http://dx.doi.org/10.1039/B614142K. 2

HAEFFELIN, M., L. BARTHÈS, O. BOCK, C. BOITEL, S. BONY, D. BOUNIOL, H. CHEPFER, M. CHIRIACO, J. CUESTA, J. DELANOË, P. DROBINSKI, J.-L. DUFRESNE, C. FLAMANT, M. GRALL, A. HODZIC, F. HOURDIN, F. LAPOUGE, Y. LEMAÎTRE, A. MATHIEU, Y. MORILLE, C. NAUD, V. NOËL, W. O'HIROK, J. PELON, C. PIETRAS, A. PROTAT, B. ROMAND, G. SCIALOM et R. VAUTARD. 2005, «SIRTA, a ground-based atmospheric observatory for cloud and aerosol research», *Annales Geophysicae*, vol. 23, nº 2, doi :10.5194/angeo-23-253-2005, p. 253–275. URL https://www.ann-geophys.net/23/253/2005/.

HANSEL, A., A. JORDAN, R. HOLZINGER, P. PRAZELLER, W. VOGEL et W. LINDINGER. 1995, «Proton transfer reaction mass spectrometry : on-line trace gas analysis at the ppb level», *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol. 149-150, doi :https://doi.org/10.1016/0168-1176(95)04294-U, p. 609 – 619, ISSN 0168-1176. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016811769504294U, honour Biography David Smith.

HARRISON, R., C. THORNTON, R. LAWRENCE, D. MARK, R. KINNERSLEY et J. G. AYRES. 2002, «Personal exposure monitoring of particulate matter, nitrogen dioxide, and carbon monoxide, including susceptible groups», *Occup Environ Med*, vol. 59, nº 10, p. 671–679.

HASENFRATZ, D., O. SAUKH, C. WALSER, C. HUEGLIN, M. FIERZ, T. ARN, J. BEUTEL et L. THIELE. 2015, «Deriving high-resolution urban air pollution maps using mobile sensor nodes», *Pervasive and Mobile Computing*, vol. 16, Part B, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.pmcj.2014.11.008, p. 268 – 285, ISSN 1574-1192. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1574119214001928, selected Papers from the Twelfth Annual {IEEE} International Conference on Pervasive Computing and Communications (PerCom 2014).

HAZAN, L., J. TARNIEWICZ, M. RAMONET, O. LAURENT et A. ABBARIS. 2016, «Automatic processing of atmospheric CO_2 and CH_4 mole fractions at the ICOS atmosphere thematic centre», *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 9, nº 9, doi :10.

5194/amt-9-4719-2016, p. 4719–4736. URL https://www.atmos-meas-tech.net/9/4719/2016/.

HEDBERG, E., A. KRISTENSSON, M. OHLSSON, C. JOHANSSON, P. JOHANSSON, E. SWIETLICKI, V. VESELY, U. WIDEQVIST et R. WESTERHOLM. 2002, «Chemical and physical characterization of emissions from birch wood combustion in a wood stove», *Atmospheric Environment*, vol. 36, nº 30, doi :10.1016/S1352-2310(02)00417-X, p. 4823–4837, ISSN 1352-2310. The information about affiliations in this record was updated in December 2015. The record was previously connected to the following departments : Nuclear Physics (Faculty of Technology) (011013007).

HELLÉN, H., H. HAKOLA, S. HAAPARANTA, H. PIETARILA et M. KAUHANIEMI. 2008, «Influence of residential wood combustion on local air quality», *Science of The Total Environment*, vol. 393, nº 2, doi :https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.01.019, p. 283 – 290, ISSN 0048-9697. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969708000454.

HERICH, H., C. HUEGLIN et B. BUCHMANN. 2011, «A 2.5 year's source apportionment study of black carbon from wood burning and fossil fuel combustion at urban and rural sites in Switzerland», *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 4, nº 7, doi :10.5194/amt-4-1409-2011, p. 1409–1420. URL https://www.atmos-meas-tech.net/4/1409/2011/.

HOLSTIUS, D. M., A. PILLARISETTI, K. R. SMITH et E. SETO. 2014, «Field calibrations of a low-cost aerosol sensor at a regulatory monitoring site in California», *ATMOSPHERIC MEASUREMENT TECHNIQUES*, vol. 7, nº 4, doi :{10.5194/amt-7-1121-2014}, p. 1121–1131, ISSN 1867-1381.

HOLZINGER, R., W. J. F. ACTON, W. J. BLOSS, M. BREITENLECHNER, L. R. CRILLEY, S. DUSANTER, M. GONIN, V. GROS, F. N. KEUTSCH, A. KIENDLER-SCHARR, L. J. KRAMER, J. E. KRECHMER, B. LANGUILLE, N. LOCOGE, F. LOPEZ-HILFIKER, D. MATERIĆ, S. MORENO, E. NEMITZ, L. L. J. QUÉLÉVER, R. SARDA ESTEVE, S. SAUVAGE, S. SCHALLHART, R. SOMMARIVA, R. TILLMANN, S. WEDEL, D. R. WORTON, K. XU et A. ZAYTSEV. 2019, «Validity and limitations of simple reaction kinetics to calculate concentrations of organic compounds from ion counts in ptr-ms», *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 12, nº 11, doi :10.5194/amt-12-6193-2019, p. 6193–6208. URL https://www.atmos-meas-tech.net/12/6193/2019/.

HOLZINGER, R., R. TILLMANN, M. BREITENLECHNER, B. LANGUILLE, S. DUSANTER, J. KRECHMER, L. CRILLEY, E. NEMITZ, D. WORTON, A. APITULEY, F. LOPEZ-HILFIKER, S. SCHALLHART, J. ACTON, K. XU, L. QUÉLÉVER, A. ZAYTSEV et S. WEDEL. 2018, «PTR-MS inter-calibration study at Cabauw», dans *EGU General Assembly Conference Abstracts, EGU General Assembly Conference Abstracts*, vol. 20, p. 14875.

HOLZINGER, R., C. WARNEKE, A. HANSEL, A. JORDAN, W. LINDINGER, D. H. SCHARFFE, G. SCHADE et P. J. CRUTZEN. 1999, «Biomass burning as a source of formaldehyde, acetaldehyde, methanol, acetone, acetonitrile, and hydrogen cyanide», *Geophysical Research Letters*, vol. 26, nº 8, doi :10.1029/1999GL900156, p. 1161–1164. URL https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/1999GL900156.

HSU, S.-I., K. ITO, M. KENDALL et M. LIPPMANN. 2012, «Factors affecting personal exposure to thoracic and fine particles and their components», *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, vol. 22, nº 5, p. 439.

HU, K., V. SIVARAMAN, B. G. LUXAN et A. RAHMAN. 2016, «Design and evaluation of a metropolitan air pollution sensing system», *IEEE Sensors Journal*, vol. 16, nº 5, p. 1448–1459.

HU, K., Y. WANG, A. RAHMAN et V. SIVARAMAN. 2014, «Personalising pollution exposure estimates using wearable activity sensors», dans *2014 IEEE Ninth International Conference on Intelligent Sensors, Sensor Networks and Information Processing (ISSNIP)*, p. 1–6, doi :10.1109/ISSNIP.2014.6827617.

IARC. 2013, «Air pollution and cancer», *IARC Scientific Publications*, ISSN 0300-5085.

IINUMA, Y., G. ENGLING, H. PUXBAUM et H. HERRMANN. 2009, «A highly resolved anion-exchange chromatographic method for determination of saccharidic tracers for biomass combustion and primary bio-particles in atmospheric aerosol», *Atmospheric Environment*, vol. 43, nº 6, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.11.020, p. 1367 – 1371, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231008010893.

ITO, K., N. XUE et G. THURSTON. 2004, «Spatial variation of $PM_{2.5}$ chemical species and source-apportioned mass concentrations in New York City», *Atmospheric Environment*, vol. 38, nº 31, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.02.063, p. 5269 – 5282, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231004005655, particulate Matter : Atmospheric Sciences, Exposure and the Fourth Colloquium on PM and Human Health - Papers from the AAAR PM Meeting.

JANSSEN, N. A., G. HOEK, M. SIMIC-LAWSON, P. FISCHER, L. VAN BREE, H. TEN BRINK, M. KEUKEN, R. W. ATKINSON, H. R. ANDERSON, B. BRUNEKREEF et F. R. CASSEE. 2011, «Black carbon as an additional indicator of the adverse health effects of airborne particles compared with PM_{10} and $PM_{2.5}$», *Environmental Health Perspectives*, vol. 119, nº 12, p. 1691–1699, ISSN 00916765. URL http://www.jstor.org/stable/41329134.

JARJOUR, S., M. JERRETT, D. WESTERDAHL, A. DE NAZELLE, C. HANNING, L. DALY, J. LIPSITT et J. BALMES. 2013, «Cyclist route choice, traffic-related air pollution, and lung function : a scripted exposure study», *Environmental Health*, vol. 12, nº 1, doi :10.1186/1476-069X-12-14, p. 14, ISSN 1476-069X. URL https://doi.org/10.1186/1476-069X-12-14.

JENKIN, M. E. et K. C. CLEMITSHAW. 2000, «Ozone and other secondary photochemical pollutants : chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer», *Atmospheric Environment*, vol. 34, nº 16, doi :https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00478-1, p. 2499 – 2527, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231099004781.

JERRETT, M., D. DONAIRE-GONZALEZ, O. POPOOLA, R. JONES, R. C. COHEN, E. ALMANZA, A. NAZELLE, I. MEAD, G. CARRASCO-TURIGAS, T. COLE-HUNTER, M. TRIGUERO-MAS, E. SETO et M. NIEUWENHUIJSEN. 2017, «Validating novel air pollution sensors to improve exposure estimates for epidemiological analyses and citizen science», vol. 158, p. 286–294.

JIAO, W., G. HAGLER, R. WILLIAMS, R. SHARPE, R. BROWN, D. GARVER, R. JUDGE, M. CAUDILL, J. RICKARD, M. DAVIS, L. WEINSTOCK, S. ZIMMER-DAUPHINEE et K. BUCKLEY. 2016, «Community air sensor network (cairsense) project : evaluation of low-cost sensor performance in a suburban environment in the southeastern united states», *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 9, nº 11, doi :10.5194/amt-9-5281-2016, p. 5281–5292. URL http://www.atmos-meas-tech.net/9/5281/2016/.

JOHANNESSON, S., P. GUSTAFSON, P. MOLNÁR, L. BARREGARD et G. SÄLLSTEN. 2007, «Exposure to fine particles ($PM_{2.5}$ and PM_{10}) and black smoke in the general population : Personal, indoor, and outdoor levels», *Journal of exposure science & environmental epidemiology*, vol. 17, doi :10.1038/sj.jes.7500562, p. 613–24.

KALOGRIDIS, A.-C., S. VRATOLIS, E. LIAKAKOU, E. GERASOPOULOS, N. MIHALOPOULOS et K. ELEFTHERIADIS. 2018, «Assessment of wood burning versus fossil fuel contribution to wintertime black carbon and carbon monoxide concentrations in Athens, Greece», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 18, nº 14, doi :10.5194/acp-18-10219-2018, p. 10 219–10 236. URL https://www.atmos-chem-phys.net/18/10219/2018/.

KAMBOURES, M. A., P. L. RIEGER, S. ZHANG, S. B. SARDAR, M.-C. O. CHANG, S.-M. HUANG, I. DZHEMA, M. FUENTES, M. T. BENJAMIN, A. HEBERT et A. AYALA. 2015, «Evaluation of a method for measuring vehicular PM with a composite filter and a real-time BC instrument», *Atmospheric Environment*, vol. 123, doi :https:

//doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.061, p. 63 – 71, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231015304799.

KHALIL, M. et R. RASMUSSEN. 2003, «Tracers of wood smoke», *Atmospheric Environment*, vol. 37, nº 9, doi :https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)01014-2, p. 1211 – 1222, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231002010142, james P. Lodge, Jr. Memorial Issue. Measurement Issues in Atmospheric Chemistry.

KIM, D., A. SASS-KORTSAK, J. T PURDHAM, R. E DALES et J. R BROOK. 2006, «Associations between personal exposures and fixed-site ambient measurements of fine particulate matter, nitrogen dioxide, and carbon monoxide in Toronto, Canada», *Journal of exposure science & environmental epidemiology*, vol. 16, doi :10.1038/sj.jea.7500446, p. 172–83.

KIM, S., T. KARL, D. HELMIG, R. DALY, R. RASMUSSEN et A. GUENTHER. 2009, «Measurement of atmospheric sesquiterpenes by proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS)», *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 2, nº 1, doi :10.5194/amt-2-99-2009, p. 99–112. URL https://www.atmos-meas-tech.net/2/99/2009/.

KIRCHSTETTER, T., T. NOVAKOV et P. V. HOBBS. 2004, «Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon», *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)*, vol. 109, doi :10.1029/2004JD004999, p. 21 208–.

KLEPEIS, N. E., W. C. NELSON, W. R. OTT, J. P. ROBINSON, A. M. TSANG, P. SWITZER, J. V. BEHAR, S. C. HERN et W. H. ENGELMANN. 2001, «The national human activity pattern survey (NHAPS) : A resource for assessing exposure to environmental pollutants», *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, vol. 11, nº 3, doi :10.1038/sj.jea.7500165. URL http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/785282.

KOTTHAUS, S. et C. S. B. GRIMMOND. 2018, «Atmospheric boundary-layer characteristics from ceilometer measurements. part 1 : A new method to track mixed layer height and classify clouds», *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, vol. 144, nº 714, doi :10.1002/qj.3299, p. 1525–1538. URL https://rmets.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qj.3299.

KOTTHAUS, S., E. O'CONNOR, C. MÜNKEL, C. CHARLTON-PEREZ, M. HAEFFELIN, A. M. GABEY et C. S. B. GRIMMOND. 2016, «Recommendations for processing atmospheric attenuated backscatter profiles from vaisala CL31 ceilometers», *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 9, nº 8, doi :10.5194/amt-9-3769-2016, p. 3769–3791. URL https://www.atmos-meas-tech.net/9/3769/2016/.

LAI, H., M. KENDALL, H. FERRIER, I. LINDUP, S. ALM, O. HÄNNINEN, M. JANTUNEN, P. MATHYS, R. COLVILE, M. ASHMORE, P. CULLINAN et M. NIEUWENHUIJSEN. 2004, «Personal exposures and microenvironment concentrations of $PM_{2.5}$, VOC, NO_2 and CO in Oxford, UK», *Atmospheric Environment*, vol. 38, n° 37, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.07.013, p. 6399 – 6410, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231004006995.

LANZ, V. A., C. HUEGLIN, B. BUCHMANN, M. HILL, R. LOCHER, J. STAEHELIN et S. REIMANN. 2008, «Receptor modeling of C_2-C_7 hydrocarbon sources at an urban background site in Zurich, Switzerland : changes between 1993-1994 and 2005-2006», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 8, n° 9, doi :10.5194/acp-8-2313-2008, p. 2313–2332. URL https://www.atmos-chem-phys.net/8/2313/2008/.

LELIEVELD, J., F. DENTENER, W. PETERS et M. KROL. 2004, «On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 4, n° 9/10, p. 2337–2344.

LELIEVELD, J. et F. J. DENTENER. 2000, «What controls tropospheric ozone?», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 105, n° D3, doi :10.1029/1999JD901011, p. 3531–3551, ISSN 0148-0227. URL https://doi.org/10.1029/1999JD901011.

LEWIS, A. C., E. VON SCHNEIDEMESSER et R. E. PELTIER. 2018, «Low-cost sensors for the measurement of atmospheric composition : overview of topic and future applications», *World Meteorological Organization*, vol. 1215.

LIN, C., J. GILLESPIE, M. SCHUDER, W. DUBERSTEIN, I. BEVERLAND et M. HEAL. 2015, «Evaluation and calibration of aeroqual series 500 portable gas sensors for accurate measurement of ambient ozone and nitrogen dioxide», *Atmospheric Environment*, vol. 100, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.11.002, p. 111 – 116, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231014008607.

LIN, C., N. MASEY, H. WU, M. JACKSON, D. J. CARRUTHERS, S. REIS, R. M. DOHERTY, I. J. BEVERLAND et M. R. HEAL. 2017, «Practical field calibration of portable monitors for mobile measurements of multiple air pollutants», *Atmosphere*, vol. 8, n° 12.

LINDINGER, W., A. HANSEL et A. JORDAN. 1998, «On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research», *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol. 173, n° 3, doi : https://doi.org/10.1016/S0168-1176(97)00281-4, p. 191 – 241, ISSN 0168-1176. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168117697002814.

LIU, J. C. et R. D. PENG. 2018, «Health effect of mixtures of ozone, nitrogen dioxide, and fine particulates in 85 US counties», *Air Quality, Atmosphere & Health*, doi : 10.1007/s11869-017-0544-2, ISSN 1873-9326. URL https://doi.org/10.1007/s11869-017-0544-2.

MAENHAUT, W. 2018, «Source apportionment revisited for long-term measurements of fine aerosol trace elements at two locations in southern Norway», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 417, doi :https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.07.006, p. 133 – 138, ISSN 0168-583X. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X17307097, 15th International Conference on Particle Induced X-ray Emission.

MANIKONDA, A., N. ZÍKOVÁ, P. K. HOPKE et A. R. FERRO. 2016, «Laboratory assessment of low-cost PM monitors», *Journal of Aerosol Science*, vol. 102, doi :https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2016.08.010, p. 29 – 40, ISSN 0021-8502. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850216301021.

MARKOWICZ, K., C. RITTER, J. LISOK, P. MAKUCH, I. STACHLEWSKA, D. CAPPELLETTI, M. MAZZOLA et M. CHILINSKI. 2017, «Vertical variability of aerosol single-scattering albedo and equivalent black carbon concentration based on in-situ and remote sensing techniques during the iarea campaigns in Ny-Ålesund», *Atmospheric Environment*, vol. 164, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.06.014, p. 431 – 447, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231017303953.

MEAD, M., O. POPOOLA, G. STEWART, P. LANDSHOFF, M. CALLEJA, M. HAYES, J. BALDOVI, M. MCLEOD, T. HODGSON, J. DICKS, A. LEWIS, J. COHEN, R. BARON, J. SAFFELL et R. JONES. 2013, «The use of electrochemical sensors for monitoring urban air quality in low-cost, high-density networks», *Atmospheric Environment*, vol. 70, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.060, p. 186 – 203, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231012011284.

MEGIE, G., J. BONTE, P. CARLIER, J. CHAVAUDRA, P. DIZENGREMEL, A. FEUGIER, C. GRANIER, D. HAUGLUSTAINE, M. KANAKIDOU, G. LE BRAS *et al.*. 1993, «Rapport n 30», *Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère*.

MERRITT, A.-S., A. GEORGELLIS, N. ANDERSSON, G. B. BEDADA, T. BELLANDER et C. JOHANSSON. 2019, «Personal exposure to black carbon in Stockholm, using different intra-urban transport modes», *Science of The Total Environment*, vol. 674, doi :https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.100, p. 279 – 287, ISSN 0048-9697. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719316201. 2

MILÀ, C., M. SALMON, M. SANCHEZ, A. AMBRÓS, S. BHOGADI, V. SREEKANTH, M. NIEUWENHUIJSEN, S. KINRA, J. D. MARSHALL et C. TONNE. 2018, «When, where, and what? characterizing personal $PM_{2.5}$ exposure in periurban India by integrating GPS, wearable camera, and ambient and personal monitoring data», *Environmental Science & Technology*, vol. 52, nº 22, doi :10.1021/acs.est.8b03075, p. 13 481–13 490. URL https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03075.

MORAWSKA, L., P. K. THAI, X. LIU, A. ASUMADU-SAKYI, G. AYOKO, A. BARTONOVA, A. BEDINI, F. CHAI, B. CHRISTENSEN, M. DUNBABIN, J. GAO, G. S. HAGLER, R. JAYARATNE, P. KUMAR, A. K. LAU, P. K. LOUIE, M. MAZAHERI, Z. NING, N. MOTTA, B. MULLINS, M. M. RAHMAN, Z. RISTOVSKI, M. SHAFIEI, D. TJONDRONEGORO, D. WESTERDAHL et R. WILLIAMS. 2018, «Applications of low-cost sensing technologies for air quality monitoring and exposure assessment : How far have they gone?», *Environment International*, vol. 116, doi :https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.04.018, p. 286 – 299, ISSN 0160-4120. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412018302460.

MOSQUERON, L., I. MOMAS et Y. LE MOULLEC. 2002, «Personal exposure of Paris office workers to nitrogen dioxide and fine particles», *Occupational and Environmental Medicine*, vol. 59, nº 8, doi :10.1136/oem.59.8.550, p. 550–555, ISSN 1351-0711. URL https://oem.bmj.com/content/59/8/550.

MOUNIER-GEYSSANT, E., J.-F. BARTHÉLEMY, L. MOUCHOT, C. PARIS et D. ZMIROU-NAVIER. 2007, «Exposure of bakery and pastry apprentices to airborne flour dust using $PM_{2.5}$ and PM_{10} personal samplers», *BMC public health*, vol. 7, nº 1, p. 311.

NALIN, F., B. GOLLY, J.-L. BESOMBES, C. PELLETIER, R. AUJAY-PLOUZEAU, S. VERLHAC, A. DERMIGNY, A. FIEVET, N. KAROSKI, P. DUBOIS, S. COLLET, O. FAVEZ et A. ALBINET. 2016, «Fast oxidation processes from emission to ambient air introduction of aerosol emitted by residential log wood stoves», vol. 143.

NÁDUDVARI, D., M. J. FABIAŃSKA, L. MARYNOWSKI, B. KOZIELSKA, J. KONIECZYŃSKI, D. SMOŁKA-DANIELOWSKA et S. ĆMIEL. 2018, «Distribution of coal and coal combustion related organic pollutants in the environment of the upper silesian industrial region», *Science of The Total Environment*, vol. 628-629, doi :https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.092, p. 1462 – 1488, ISSN 0048-9697. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718304820.

NG, C.-L., F.-M. KAI, M.-H. TEE, N. TAN et H. F. HEMOND. 2018, «A prototype sensor for in situ sensing of fine particulate matter and volatile organic compounds», *Sensors*, vol. 18, nº 1.

NIRANJAN, R. et A. K. THAKUR. 2017, «The toxicological mechanisms of environmental soot (black carbon) and carbon black : Focus on oxidative stress and inflammatory

pathways», *Frontiers in Immunology*, vol. 8, doi :10.3389/fimmu.2017.00763, p. 763, ISSN 1664-3224. URL https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fimmu.2017.00763.

OSTRO, B., J. HU, D. GOLDBERG, P. REYNOLDS, A. G. HERTZ, L. BERNSTEIN et M. J. KLEEMAN. 2015, «Associations of mortality with long-term exposures to fine and ultrafine particles, species and sources : Results from the california teachers study cohort», dans *Environmental health perspectives*, p. 549–556.

PAATERO, P. et U. TAPPER. 1994, «Positive matrix factorization : A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values», dans *Environmetrics*, p. 111–126, doi :10.1002/env.3170050203.

PANOPOULOU, A., E. LIAKAKOU, V. GROS, S. SAUVAGE, N. LOCOGE, B. BONSANG, B. E. PSILOGLOU, E. GERASOPOULOS et N. MIHALOPOULOS. 2018, «Non-methane hydrocarbon variability in athens during wintertime : the role of traffic and heating», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 18, nº 21, doi :10.5194/acp-18-16139-2018, p. 16 139–16 154. URL https://www.atmos-chem-phys.net/18/16139/2018/.

PANT, P., G. HABIB, J. D. MARSHALL et R. E. PELTIER. 2017, «$PM_{2.5}$ exposure in highly polluted cities : A case study from New Delhi, India», *Environmental Research*, vol. 156, doi :https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.03.024, p. 167 – 174, ISSN 0013-9351. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935116313329. 2

PAUNESCU, A.-C., M. ATTOUI, S. BOUALLALA, J. SUNYER et I. MOMAS. 2017, «Personal measurement of exposure to black carbon and ultrafine particles in schoolchildren from PARIS cohort (Paris, France)», *Indoor Air*, vol. 27, nº 4, doi :10.1111/ina.12358, p. 766–779. URL https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ina.12358.

PENG, I. H., Y. Y. CHU, C. Y. KONG et Y. S. SU. 2013, «Implementation of indoor VOC air pollution monitoring system with sensor network», doi :10.1109/CISIS.2013.115, p. 639–643.

PETIT, J.-E., T. AMODEO, F. MELEUX, B. BESSAGNET, L. MENUT, D. GRENIER, Y. PELLAN, A. OCKLER, B. ROCQ, V. GROS, J. SCIARE et O. FAVEZ. 2017, «Characterising an intense PM pollution episode in March 2015 in France from multi-site approach and near real time data : Climatology, variabilities, geographical origins and model evaluation», *Atmospheric Environment*, vol. 155, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.02.012, p. 68 – 84, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231017300821.

PETIT, J.-E., O. FAVEZ, J. SCIARE, F. CANONACO, P. CROTEAU, G. MOČNIK, J. JAYNE, D. WORSNOP et E. LEOZ-GARZIANDIA. 2014, «Submicron aerosol source apportionment of wintertime pollution in Paris, France by double positive matrix factorization (PMF^2) using an aerosol chemical speciation monitor (ACSM) and a multi-wavelength aethalometer», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, n° 24, doi :10.5194/acp-14-13773-2014, p. 13 773–13 787. URL https://www.atmos-chem-phys.net/14/13773/2014/. 2

PETIT, J.-E., O. FAVEZ, J. SCIARE, V. CRENN, R. SARDA-ESTÈVE, N. BONNAIRE, G. MOČNIK, J.-C. DUPONT, M. HAEFFELIN et E. LEOZ-GARZIANDIA. 2015, «Two years of near real-time chemical composition of submicron aerosols in the region of Paris using an aerosol chemical speciation monitor (ACSM) and a multi-wavelength aethalometer», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 15, n° 6, doi :10.5194/acp-15-2985-2015, p. 2985–3005. URL https://www.atmos-chem-phys.net/15/2985/2015/.

PILLA, F. et B. BRODERICK. 2015, «A GIS model for personal exposure to PM_{10} for Dublin commuters», *Sustainable Cities and Society*, vol. 15, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.scs.2014.10.005, p. 1 – 10, ISSN 2210-6707. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210670714001139.

PUXBAUM, H., A. CASEIRO, A. SÁNCHEZ-OCHOA, A. KASPER-GIEBL, M. CLAEYS, A. GELENCSÉR, M. LEGRAND, S. PREUNKERT et C. PIO. 2007, «Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 112, n° D23, doi :10.1029/2006JD008114. URL https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2006JD008114.

R CORE TEAM. 2018, *R : A Language and Environment for Statistical Computing*, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL https://www.R-project.org/.

RAVISHANKARA, A. 2003, «Ozone | photochemistry of ozone», dans *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, édité par J. R. Holton, Academic Press, Oxford, ISBN 978-0-12-227090-1, p. 1642 – 1649, doi :https://doi.org/10.1016/B0-12-227090-8/00292-X. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B012227090800292X.

REFF, A., S. I. EBERLY et P. V. BHAVE. 2007, «Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization : review of existing methods.», *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 57 2, p. 146–54.

REID, B. 2015, «A quantitative analysis of the cairclip O_3/NO_2 sensor», doi :https://doi.org/10.7939/R3CN6Z70T. URL https://era.library.ualberta.ca/items/e5929109-ba8e-47d0-9783-ec39b2e8f732.

ROLPH, G. 2016, «Real-time environmental applications and display system (READY)», *NOAA Air Resources Laboratory*.

SANDRADEWI, J., A. S. H. PRÉVÔT, S. SZIDAT, N. PERRON, M. R. ALFARRA, V. A. LANZ, E. WEINGARTNER et U. BALTENSPERGER. 2008, «Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter», *Environmental Science & Technology*, vol. 42, nº 9, doi :10.1021/es702253m, p. 3316–3323. URL https://doi.org/10.1021/es702253m, pMID : 18522112.

SANTEPUBLIQUEFRANCE. 2016, «Impacts sanitaires de la pollution de l'air en France : nouvelles données et perspectives», *SantePubliqueFrance*. 1

SAUVAGE, S., H. PLAISANCE, N. LOCOGE, A. WROBLEWSKI, P. CODDEVILLE et J. GALLOO. 2009, «Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas», *Atmospheric Environment*, vol. 43, nº 15, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.001, p. 2430 – 2441, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231009001204.

SCHAUER, J. J., M. J. KLEEMAN, G. R. CASS et B. R. T. SIMONEIT. 2001, «Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood», *Environmental Science and Technology*, vol. 35, nº 9, doi : 10.1021/es001331e, p. 1716–1728. URL http://dx.doi.org/10.1021/es001331e, pMID : 11355184.

SCHNEIDER, P., N. CASTELL, M. VOGT, F. R. DAUGE, W. A. LAHOZ et A. BARTONOVA. 2017, «Mapping urban air quality in near real-time using observations from low-cost sensors and model information», *Environment International*, vol. 106, doi : https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.05.005, p. 234 – 247, ISSN 0160-4120. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412016310741.

SCHWARTZ, J., D. W. DOCKERY et L. M. NEAS. 1996, «Is daily mortality associated specifically with fine particles?», *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 46, nº 10, doi :10.1080/10473289.1996.10467528, p. 927–939. URL https://doi.org/10.1080/10473289.1996.10467528, pMID : 28065142.

SCIARE, J., O. D'ARGOUGES, R. SARDA-ESTEVE, C. GAIMOZ, C. DOLGOROUKY, N. BONNAIRE, O. FAVEZ, B. BONSANG et V. GROS. 2011, «Large contribution of water-insoluble secondary organic aerosols in the region of Paris (France) during win-

tertime», *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 116, doi :10.1029/2011JD015756, p. D22 203. URL https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-00963327. 2

SECO, R., J. PEÑUELAS, I. FILELLA, J. LLUSIA, S. SCHALLHART, A. METZGER, M. MÜLLER et A. HANSEL. 2013, «Volatile organic compounds in the western mediterranean basin : urban and rural winter measurements during the DAURE campaign», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13, nº 8, doi :10.5194/acp-13-4291-2013, p. 4291–4306. URL https://www.atmos-chem-phys.net/13/4291/2013/.

SEINFELD, J. H. et S. N. PANDIS. 2006, *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change*, John Wiley & Sons.

SÄLLSTEN, G., P. GUSTAFSON, L. JOHANSSON, S. JOHANNESSON, P. MOLNÁR, B. STRANDBERG, C. TULLIN et L. BARREGARD. 2006, «Experimental wood smoke exposure in humans», *Inhalation Toxicology*, vol. 18, nº 11, doi : 10.1080/08958370600822391, p. 855–864. URL https://doi.org/10.1080/08958370600822391, pMID : 16864403.

SNYDER, E. G., T. H. WATKINS, P. A. SOLOMON, E. D. THOMA, R. W. WILLIAMS, G. S. W. HAGLER, D. SHELOW, D. A. HINDIN, V. J. KILARU et P. W. PREUSS. 2013, «The Changing Paradigm of Air Pollution Monitoring», *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, vol. 47, nº 20, doi :{10.1021/es4022602}, p. 11 369–11 377, ISSN 0013-936X.

SOUSAN, S., K. KOEHLER, G. THOMAS, J. H. PARK, M. HILLMAN, A. HALTERMAN et T. M. PETERS. 2016, «Inter-comparison of low-cost sensors for measuring the mass concentration of occupational aerosols», *AEROSOL SCIENCE AND TECHNOLOGY*, vol. 50, nº 5, doi :{10.1080/02786826.2016.1162901}, p. 462–473, ISSN 0278-6826.

SPINELLE, L., M. GERBOLES, M. G. VILLANI, M. ALEIXANDRE et F. BONAVITACOLA. 2015, «Field calibration of a cluster of low-cost available sensors for air quality monitoring. part a : Ozone and nitrogen dioxide», *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 215, doi :https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.03.031, p. 249 – 257, ISSN 0925-4005. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092540051500355X.

STEIN, A., R. DRAXLER, G. ROLPH, B. STUNDER, M. COHEN et F. NGAN. 2015, «NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system», *Bull. Amer. Meteor. So*, vol. 96, p. 2059–2077.

STULL, R. B. 2012, *An introduction to boundary layer meteorology*, vol. 13, Springer Science & Business Media.

TAIPALE, R., T. M. RUUSKANEN, J. RINNE, M. K. KAJOS, H. HAKOLA, T. POHJA et M. KULMALA. 2008, «Technical note : Quantitative long-term measurements of

VOC concentrations by PTR-MS measurement, calibration, and volume mixing ratio calculation methods», *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 8, nº 22, doi :10.5194/acp-8-6681-2008, p. 6681–6698. URL https://www.atmos-chem-phys.net/8/6681/2008/.

TSE, R., D. AGUIARI, K.-S. CHOU, S.-K. TANG, D. GIUSTO et G. PAU. 2018a, «Monitoring cultural heritage buildings via low-cost edge computing/sensing platforms : The biblioteca joanina de coimbra case study», dans *Proceedings of the 4th EAI International Conference on Smart Objects and Technologies for Social Good*, Goodtechs '18, ACM, New York, NY, USA, ISBN 978-1-4503-6581-9, p. 148–152, doi :10.1145/3284869.3284876. URL http://doi.acm.org/10.1145/3284869.3284876.

TSE, R., L. MONTI, C. PRANDI, D. AGUIARI, G. PAU et P. SALOMONI. 2018b, «On assessing the accuracy of air pollution models exploiting a strategic sensors deployment», dans *Proceedings of the 4th EAI International Conference on Smart Objects and Technologies for Social Good*, Goodtechs '18, ACM, New York, NY, USA, ISBN 978-1-4503-6581-9, p. 55–58, doi :10.1145/3284869.3284880. URL http://doi.acm.org/10.1145/3284869.3284880.

VALACH, A., B. LANGFORD, E. NEMITZ, A. MACKENZIE et C. HEWITT. 2014, «Concentrations of selected volatile organic compounds at kerbside and background sites in central london», *Atmospheric Environment*, vol. 95, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.06.052, p. 456 – 467, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231014004981.

VELASCO, A., R. FERRERO, F. GANDINO, B. MONTRUCCHIO et M. REBAUDENGO. 2016, «A mobile and low-cost system for environmental monitoring : A case study», *Sensors*, vol. 16, nº 5, doi :10.3390/s16050710, p. 710, ISSN 1424-8220. URL http://www.mdpi.com/1424-8220/16/5/710.

VELASCO, E. et S. H. TAN. 2016, «Particles exposure while sitting at bus stops of hot and humid Singapore», *Atmospheric Environment*, vol. 142, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.07.054, p. 251 – 263, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231016305854.

VET, R., R. S. ARTZ, S. CAROU, M. SHAW, C.-U. RO, W. AAS, A. BAKER, V. C. BOWERSOX, F. DENTENER, C. GALY-LACAUX, A. HOU, J. J. PIENAAR, R. GILLETT, M. C. FORTI, S. GROMOV, H. HARA, T. KHODZHER, N. M. MAHOWALD, S. NICKOVIC, P. RAO et N. W. REID. 2014, «A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and ph, and phosphorus», *Atmospheric Environment*, vol. 93, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.060, p. 3 – 100, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231013008133, a global assessment of precipitation

chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus.

VIANA, M., I. RIVAS, C. RECHE, A. FONSECA, N. PÉREZ, X. QUEROL, A. ALASTUEY, M. ÁLVAREZ PEDREROL et J. SUNYER. 2015, «Field comparison of portable and stationary instruments for outdoor urban air exposure assessments», *Atmospheric Environment*, vol. 123, Part A, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.076, p. 220 – 228, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231015304921.

WAKED, A., S. SAUVAGE, A. BORBON, J. GAUDUIN, C. PALLARES, M. VAGNOT, T. LEONARDIS et N. LOCOGE. 2016, «Multi-year levels and trends of non-methane hydrocarbon concentrations observed in ambient air in France», *Atmospheric Environment*, vol. 141, p. 263–275.

WEINGARTNER, E., H. SAATHOFF, M. SCHNAITER, N. STREIT, B. BITNAR et U. BALTENSPERGER. 2003, «Absorption of light by soot particles : determination of the absorption coefficient by means of aethalometers», *Journal of Aerosol Science*, vol. 34, nº 10, doi :https://doi.org/10.1016/S0021-8502(03)00359-8, p. 1445 – 1463, ISSN 0021-8502. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850203003598, intercomparison of Soot Measurement Techniques.

WILLIAMS, R. D. et L. D. KNIBBS. 2016, «Daily personal exposure to black carbon : A pilot study», *Atmospheric Environment*, vol. 132, doi :https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.03.023, p. 296 – 299, ISSN 1352-2310. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231016301935. 2

WORLD HEALTH ORGANIZATION. 2003, «Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide», *World Health Organization, Regional Office for Europe*. URL https://books.google.fr/books?id=MwpDQwAACAAJ.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. 2012, «Health effects of black carbon», *WHO*.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. 2014, «7 million premature deaths annually linked to air pollution», URL http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/en/. 1

ZAGURY, E., Y. LE MOULLEC et I. MOMAS. 2000, «Exposure of Paris taxi drivers to automobile air pollutants within their vehicles», *Occupational and Environmental Medicine*, vol. 57, nº 6, doi :10.1136/oem.57.6.406, p. 406–410, ISSN 1351-0711. URL https://oem.bmj.com/content/57/6/406.

ZHANG, Y. 2019, *Estimation multi-annuelle des sources d'aérosols organiques et de leurs propriétés d'absorption de la lumière en région parisienne*, thèse de doctorat. URL

`http://www.theses.fr/2019SACLV013`, thèse de doctorat dirigée par Gros, Valérie and Albinet, Alexandre and Favez, Olivier Chimie atmosphérique Paris Saclay 2019.

ZHANG, Y., O. FAVEZ, F. CANONACO, D. LIU, G. MOČNIK, T. AMODEO, J. SCIARE, A. PREVOT, V. GROS et A. ALBINET. 2018, «Evidence of major secondary organic aerosol contribution to lensing effect black carbon absorption enhancement», *npj Climate and Atmospheric Science*, vol. 1, doi :10.1038/s41612-018-0056-2.

ZHAO, J. et R. ZHANG. 2004, «Proton transfer reaction rate constants between hydronium ion (H_3O^+) and volatile organic compounds (VOCs)», *Atmospheric Environment*, vol. 38, doi :10.1016/j.atmosenv.2004.01.019, p. 2177–2185.

Glossaire

AASQA	Association agréée de surveillance de la qualité de l'air
ACSM	*Aerosol chemical speciation monitor*
ACTRIS	*Aerosols, clouds, and trace gases research infrastructure*
ANR	Agence nationale de la recherche
AOS	Aérosol organique secondaire
ATN	Atténuation
BC	*Black carbon*
$BC_{traffic}$	Portion du BC imputée à la circulation routière
BC_{wb}	Portion du BC imputée au chauffage au bois
CEA	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
CIRC	Centre international de recherche sur le cancer
CNRS	Centre national de la recherche scientifique
CO	Monoxyde de carbone
COSV	Composé organique semi-volatil
COV	Composé organique volatil
COVNM	Composé organique volatil non méthanique
COVO	Composé organique volatil oxygéné
EC	*Elemental carbon*
ED SEIF	École doctorale des sciences de l'environnement d'Île-de-France
EPA	*Environmental protection agency*
GC-MS	*Gas chromatography - mass spectrometer*
GCU	*Gas calibration unit*
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
IARC	*International agency for research on cancer*
IdF	Île-de-France
IMT	Institut Mines-Télécom
INERIS	Institut national de l'environnement industriel et des risques
INSEE	Institut national de la statistique et des études économiques
IPI	*Integrated performance index*

IPSL	Institut Pierre-Simon Laplace
LATMOS	Laboratoire atmosphères, milieux, observations spatiales
LCSQA	Laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air
LERMA	Laboratoire d'études du rayonnement et de la matière en astrophysique et atmosphèr
LISA	Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques
LMD	Laboratoire de météorologie dynamique
LSCE	Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement
MAE	*Mass absorption efficiency*
NO	Monoxyde d'azote
NO_x	Oxydes d'azote
NO_2	Dioxyde d'azote
OA	*Organic aerosol*
OC	*Organic carbon*
OCAPI	Optimisation des cycles carbone, azote et phosphore en ville
OM	*Organic matter*
OMS	Organisation mondiale de la santé
O_3	Ozone
PAH	*Polycyclic aromatic hydrocarbons*
PC2A	Physicochimie des processus de combustion et de l'atmosphère
PICAB	*Proton transfer reaction - mass spectrometer intercomparison campaign in Cabauw*
PM	*Particulate matter*
PMF	*Positive matrix factorization*
PTR-MS	*Proton transfer reaction - mass spectrometer*
PUF	Particules ultra fines
RMSE	*Root mean square error*
SEM	*Secondary Electron Multiplier*
SET	*Sensor evaluation toolbox*
SIRTA	Site instrumental de recherche par télédétection atmosphérique
SMPS	*Scanning mobility particle sizer*
TEOM-FDMS	*Tapered element oscillating monitor – filter dynamic measurement system*
UVSQ	Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines
WMO	*World meteorological organization*

Liste des figures

I.1 Formule du butane. 10
I.2 Formule du propène. 10
I.3 Formule du benzène. 10
I.4 Quelques formules de COV dérivés du benzène. 11
I.5 Quelques formules de COV oxygénés (COVO). 11
I.6 Évolution des émissions annuelles des COV en France métropolitaine depuis 1990. 17
I.7 Évolution des émissions annuelles de différents gaz en France métropolitaine depuis 1990. 18
I.8 Évolution des émissions annuelles de particules ($PM_{2.5}$ et BC) en France métropolitaine depuis 1990. 18
I.9 Couches de l'atmosphère. 19
I.10 Dynamique de la troposphère. 20
I.11 Diagramme de concentration d'ozone en fonction des proportions du mélange de COV et de NO_x. 23
I.12 Schéma de formation d'AOS. 25
I.13 Carte des stations Airparif. 27
I.14 Carte des concentrations annuelles de NO_2 en Île-de-France. 27
I.15 Répartition sectorielle des émissions de différents polluants (NO_x, PM_{10}, $PM_{2.5}$, COV, SO_2 et NH_3) en Île-de-France. 30
I.16 Répartition sectorielle des émissions de COV en Île-de-France en été et en hiver. 30
I.17 Répartition sectorielle des émissions de $PM_{2.5}$ en Île-de-France en été et en hiver. 31

II.1 Le positionnement de la station du SIRTA en Île-de-France. 46
II.2 La station du SIRTA. 47
II.3 Principe de mesure du BC par l'AE33. 48
II.4 Distribution des exposants d'Angström et des 2^e et 98^e centiles. 53
II.5 Schéma du principe de fonctionnement du PTR-MS. 56
II.6 Sensibilités mesurées des PTR-MS ayant participé à la PICAB. 58

II.7 Transmissions des PTR-MS ayant participé à la PICAB pour l'acétone (m/z 59). 59
II.8 PTR-MS et GCU utilisés durant la campagne de l'hiver 2017 - 2018. 60
II.9 Points de blanc considérés et interpolation correspondante. 63
II.10 L'étalonnage en cinq paliers. 64
II.11 Droites d'étalonnage du PTR-MS. 65
II.12 Interpolation des coefficients d'étalonnage. 66
II.13 Courbe de transmission interpolée à partir des points calculés pour les COV du mélange étalon. 67
II.14 Comparaison entre les concentrations obtenues avec l'étalonnage et avec la courbe de transmission. 68
II.15 Position des stations d'Airparif et du LISA. 74
II.16 Trois capteurs utilisés : l'AE51, le Cairclip et le Canarin. 78

III.1 Graphical abstract. 96
III.2 Routes for the mobility tests. 101
III.3 BC and NO_2 time series in static measurements. 103
III.4 Mobility tests for NO_2 sensors. 107
III.5 Mobility tests for PM_{10} sensors. 108
III.6 Reproducibility tests for sensors A, C and F with reference instruments. . . 109
III.7 Chamber controlled tests for BC sensor A, PM sensor F and NO_2 sensor C. 110
III.8 Mobility test results. 112

IV.1 Exemple d'invalidation pour le cas 1. 132
IV.2 Exemple d'invalidation pour le cas 2. 133
IV.3 Exemple de données suspectes pour le cas 3. 133
IV.4 Exemple de série temporelle. 136
IV.5 Carte des positions des volontaires tout au long des campagnes. 137
IV.6 Distribution des données pour les campagnes de printemps et d'automne. 138
IV.7 Cycle diurne des polluants pour les deux campagnes. 141
IV.8 Exposition individuelle en fonction des concentrations ambiantes. 143
IV.9 Série temporelle avec identification des environnements pour les trois capteurs. 144
IV.10 Temps passé dans les différents environnements et contribution de ces environnements à l'exposition totale pour chaque volontaire de la campagne de printemps. 146
IV.11 Temps passé dans les différents environnements et contribution de ces environnements à l'exposition totale pour chaque volontaire de la campagne d'automne. 147

IV.12 Temps passé dans les différents environnements et contribution de ces environnements à l'exposition totale (moyenne sur tous les volontaires) pour les campagnes de printemps et d'automne respectivement. 148

V.1 Graphical abstract. 163
V.2 Distribution of BC (ng.m^{-3}) and VOC (µg.m^{-3}) measurements during the campaign. 173
V.3 Diurnal cycles for the whole studied period (31 November 2017 to 12 March 2018) at SIRTA. 187
V.4 Diurnal cycle of the 3 PMF factors, identified as wood burning, traffic and solvent use + background. 188
V.5 Factors contribution to each VOC and sources contribution from the Airparif emission inventory to VOC also present in the database for PMF analysis. 189
V.6 Sources contributions to the measured VOCs : comparison between the BAUDIC *et al.* (2016) study, the emissions inventory from Airparif and this work. 189
V.7 Box plot for VOCs measurements from the three VOCs stations : SIRTA, LISA and Airparif. 190
V.8 Polar plot of the temperature and a selection of compound and PMF factor concentrations as a function of wind at SIRTA, LISA and Paris. 190
V.9 Carte des positions des volontaires tout au long de la campagne. 193
V.10 Aperçu d'une série temporelle pour le volontaire BD. 195
V.11 Temps passé dans les différents environnements et contribution de ces environnements à l'exposition totale. 196
V.12 Exposition individuelle en fonction des concentrations ambiantes. 198
V.13 Aperçu d'un épisode marqué par le feu de bois pour le volontaire BH. . . . 199

B.1 Cycles diurnes des polluants mesurés dans une station urbaine de fond (moyenne sur la période des deux campagnes). XXX
B.2 Cycles diurnes des capteurs portés par chaque volontaire durant la campagne de printemps. XXXI
B.3 Cycles diurnes des capteurs portés par chaque volontaire durant la campagne d'automne. XXXII

Liste des tableaux

I.1 Différentes valeurs des seuils fixés par la réglementation. 13
I.2 Temps de vie d'une sélection de COV. 24
I.3 Situation et tendances d'une sélection de polluants réglementés. 28

II.1 Données à long terme acquises au SIRTA. 47
II.2 Données issues d'une campagne ponctuelle, acquises au SIRTA, exploitées dans le travail de thèse. 47
II.3 Valeurs des sections d'absorption massique (ou MAC) pour chaque longueur d'onde de l'aethalomètre AE33. 49
II.4 25 COV considérés durant la campagne de mesures de l'hiver 2017 - 2018. 61
II.5 Caractéristiques de mesures du PTR-MS. 62
II.6 COV du mélange étalon. 64
II.7 Coefficients d'étalonnage pour les sept étalonnages conduits durant la campagne. 65
II.8 Nombre de mesures inférieures à la limite de détection. 69
II.9 Nombre de mesures inférieures à la limite de détection. 69
II.10 Incertitudes. 71
II.11 Principales caractéristiques des trois capteurs : AE51, Cairclip et Canarin. 78
II.12 Comparaison des incertitudes ACTRIS et des incertitudes PMF. 80

III.1 Tested sensor specifications 99
III.2 Main expected specifications of the sensors. 103
III.3 SET results for every sensor. 105

IV.1 Bilan des performances des capteurs (campagne de caractérisation printemps). 130
IV.2 Bilan des performances des capteurs (campagne de caractérisation automne). 130
IV.3 Bilan des performances du Cairclip (campagne de caractérisation septembre). 130
IV.4 Premières informations sur les deux campagnes exploitées. 130
IV.5 Attribution des capteurs aux volontaires de la campagne de printemps. . . 131

IV.6 Attribution des capteurs aux volontaires de la campagne d'automne. . . . 131
IV.7 Bilan des données de la campagne de printemps. 134
IV.8 Bilan des données de la campagne d'automne. 135
IV.9 Moyenne des concentrations mesurées dans une station urbaine de fond durant les deux campagnes. 137
IV.10 Niveaux d'exposition moyens (écarts-types) mesurés dans différentes études. 140
IV.11 Expositions moyennes (écarts-types) par environnement pour chaque campagne. 146

V.1 25 considered VOCs during the field campaign at SIRTA. 168
V.2 Parameters thresholds for VOC classification. 174
V.3 14 VOCs classified as wood burning related. 175
V.4 3 VOCs classified as traffic-related. 176
V.5 Bilan des capteurs portés par les volontaires et des périodes associées. . . 192
V.6 Bilan des données de la campagne feu de bois. 193
V.7 Niveaux d'exposition moyens (écarts-types). 194
V.8 Expositions moyennes par environnement pour les volontaires BD, BE et BI. 195

Annexe A

Annexes relatives au chapitre III

Supplement A. Sensor principle

The microAeth AE51 from AethLabs measures BC by using light absorption. Particles are collected on a T60 Teflon-coated borosilicate glass fibre filter material. The rate of the increase of the absorption of transmitted light due to particles deposited on filter is monitored. This sensor uses 880 nm wavelength light to measure the BC concentration. An internal pump allows flow control from 50 to 200 mL min^{-1}, and the time base is also adjustable from 1 to 300 seconds. On-board data storage enables days of measurement without retrieving the data. For our measurements, a flow rate of 150 mL min^{-1} and a time base of 1 minute were finally used. The filter was changed every day as advised by the manufacturer. With these settings, AethLabs give an expected precision of ± 0.1 µg m^{-3}.

The Cairclip produced by CairPol is a NO_2 sensor, the principle of which is based on an electrochemical sensor (Duvall et al., 2016) and it incorporates an internal fan. The time base can be chosen to be 1 minute, 15 minutes and 1 hour; the 1 minute rate is used in this work. The precision given by CairPol is about ± 15 %.

The Canarin sensor was developed by Sorbonne Université, Macau Polytechnic Institute and Asian Institute of Technology. It is a particulate matter sensor measuring three classes of particles: PM_{10}, $PM_{2.5}$ and PM_1, the size of which is respectively below 10, 2.5 and 1 micrometres. The constructor claims a precision of 50 % on the particulate measurements.

28 **Table S1.** Read articles for the pre-selection.

References	
Amanatidis et al., 2016	Measuring number, mass, and size of exhaust particles with diffusion chargers : The dual pegasor particle sensor
Borghi et al., 2017	Miniaturized Monitors for Assessment of Exposure to Air Pollutants: A Review
Bossche et al., 2015	Mobile monitoring for mapping spatial variation in urban air quality: Development and validation of a methodology based on an extensive dataset
Burkart et al., 2010	Characterizing the performance of two optical particle counters (Grimm OPC1.108 and OPC1.109) under urban aerosol conditions
Castell et al., 2015	Mobile technologies and services for environmental monitoring: The Citi-Sense-MOB approach
Castell et al., 2017	Can commercial low-cost sensor platforms contribute to air quality monitoring and exposure estimates ?

Cavellin et al., 2016	Investigating the Use Of Portable Air Pollution Sensors to Capture the Spatial Variability Of Traffic-Related Air Pollution
Dutta et al., 2009	Common Sense: Participatory Urban Sensing Using a Network of Handheld Air Quality Monitors
Duvall et al., 2016	Performance Evaluation and Community Application of Low-Cost Sensors for Ozone and Nitrogen Dioxide
Fierz et al., 2011	Design, calibration, and field performance of a miniature diffusion size classifier
Fishbain et al., 2017	An evaluation tool kit of air quality micro-sensing units
Gao et al., 2015	A distributed network of low-cost continuous reading sensors to measure spatiotemporal variations of $PM_{2.5}$ in Xi'an, China
Gao et al., 2016	A light-weight, high-sensitivity particle spectrometer for $PM_{2.5}$ aerosol measurements

Hasenfratz et al., 2012	Participatory air pollution monitoring using smartphones
Hasenfratz et al., 2015	Deriving high-resolution urban air pollution maps using mobile sensor nodes
Heimann et al., 2015	Source attribution of air pollution by spatial scale separation using high spatial density networks of low cost air quality sensors
Helen et al., 2012	The EveryAware SensorBox: a tool for community-based air quality monitoring
Holstius et al., 2014	Field calibrations of a low-cost aerosol sensor at a regulatory monitoring site in California
Hu et al., 2014	Personalising pollution exposure estimates using wearable activity sensors
Hu et al., 2016	Design and Evaluation of a Metropolitan Air Pollution Sensing System

Jerrett et al., 2017	Validating novel air pollution sensors to improve exposure estimates for epidemiological analyses and citizen science
Jiang et al., 2011	Maqs : A mobile sensing system for indoor air quality
Jiao et al., 2016	Community Air Sensor Network (CAIRSENSE) project: evaluation of low-cost sensor performance in a suburban environment in the southeastern United States
Jovasevic-Stojanovic et al., 2015	On the use of small and cheaper sensors and devices for indicative citizen-based monitoring of respirable particulate matter
Kumar et al., 2016	Real-time sensors for indoor air monitoring and challenges ahead in deploying them to urban buildings
Lewis et al., 2016	Validate personal air-pollution sensors
Lewis et al., 2016	Evaluating the performance of low cost chemical sensors for air pollution research

Lin et al., 2015	Evaluation and calibration of Aeroqual series 500 portable gas sensors for accurate measurement of ambient ozone and nitrogen dioxide
Marjanovic et al., 2015	Energy-aware and quality-driven sensor management for green mobile crowd sensing
Marjovi et al., 2015	High Resolution Air Pollution Maps in Urban Environments Using Mobile Sensor Networks
Mead et al., 2013	The use of electrochemical sensors for monitoring urban air quality in low-cost, high-density networks
Mueller et al., 2016	Statistical modelling of particle number concentration in Zurich at high spatio-temporal resolution utilizing data from a mobile sensor network
Peng et al., 2013	Implementation of Indoor VOC Air Pollution Monitoring System with Sensor Network
Penza et al., 2014	Towards air quality indices in smart cities by calibrated low-cost sensors applied to networks

Piedrahita et al., 2014	The next generation of low-cost personal air quality sensors for quantitative exposure monitoring
Pilla & Broderick, 2015	A GIS model for personal exposure to PM_{10} for Dublin commuters
Predic et al., 2013	ExposureSense: Integrating Daily Activities with Air Quality using Mobile Participatory Sensing
Rabinovitch et al., 2016	Within-microenvironment exposure to particulate matter and health effects in children with asthma: a pilot study utilizing real-time personal monitoring with GPS interface
Snyder et al., 2013	The Changing Paradigm of Air Pollution Monitoring
Sousan et al., 2016	Inter-comparison of low-cost sensors for measuring the mass concentration of occupational aerosols

Tian et al., 2016	MyPart: personal, portable, acurate, airborne particle counting
Velasco & Tan 2016	Particles exposure while sitting at bus stops
Velasco et al., 2016	A Mobile and Low-Cost System for Environmental Monitoring: A Case Study
Viana et al., 2016	Field comparison of portable and stationary instruments for outdoor urban air exposure assessments
Willett et al., 2010	Common Sense Community: Scaffolding Mobile Sensing and Analysis for Novice Users
Williams et al., 2013	Validation of low-cost ozone measurement instruments suitable for use in an air-quality monitoring network

29

30

Table S2. SET results for the BC sensors A. Mean: mean concentration (ng m^{-3}); Match: match score; RMSE: root mean squared error (ng m^{-3}); *r*: Pearson correlation coefficient; *t*: Kendall correlation coefficient; *S*: Spearman correlation coefficient; Pres: presence parameter; LFE: low frequencies energy parameter; IPI: SET integrated performance index.

		Mean	Match	RMSE	*r*	*t*	*S*	Pres	LFE	IPI
BC	A1	1001	0.84	334	0.79	0.57	0.74	0.99	0.98	0.80
	A2	976	0.86	302	0.82	0.61	0.79	0.99	0.98	0.82
	A3	1023	0.85	320	0.82	0.62	0.80	0.99	0.99	0.82
	A4	1054	0.83	378	0.80	0.58	0.75	0.95	0.98	0.79
	A5	1035	0.83	397	0.75	0.54	0.72	0.98	0.97	0.77
	A6	1020	0.87	307	0.84	0.65	0.83	0.99	0.99	0.84

Table S3. SET results for the NO_2 sensors C. Mean: mean concentration (ppb); Match: match score; RMSE: root mean squared error (ppb); *r*: Pearson correlation coefficient; *t*: Kendall correlation coefficient; *S*: Spearman correlation coefficient; Pres: presence parameter; LFE: low frequencies energy parameter; IPI: SET integrated performance index.

		Mean	Match	RMSE	*r*	*t*	*S*	Pres	LFE	IPI
	C1	49	0.65	19	0.76	0.58	0.75	1.00	0.99	0.76
	C2	39	0.62	13	0.78	0.59	0.77	1.00	0.99	0.77
	C3	44	0.55	16	0.75	0.57	0.75	1.00	0.98	0.75
	C4	48	0.57	17	0.75	0.56	0.73	1.00	1.00	0.75
	C5	37	0.68	14	0.75	0.57	0.75	0.94	0.99	0.76
	C6	44	0.60	15	0.77	0.57	0.75	1.00	0.99	0.76
	C7	45	0.68	14	0.76	0.57	0.74	1.00	1.00	0.78
NO_2	C8	40	0.62	13	0.75	0.56	0.73	1.00	0.99	0.76
	C9	34	0.67	15	0.73	0.55	0.71	1.00	0.99	0.75
	C10	38	0.65	13	0.76	0.57	0.74	1.00	0.99	0.77
	C11	33	0.65	14	0.75	0.57	0.74	1.00	0.99	0.76
	C12	38	0.64	13	0.78	0.59	0.76	1.00	0.99	0.77
	C13	40	0.68	13	0.78	0.59	0.77	1.00	0.99	0.78
	C14	39	0.69	12	0.79	0.60	0.77	1.00	0.99	0.79
	C15	36	0.68	13	0.78	0.59	0.76	1.00	0.99	0.78

Table S4. SET results for the $PM_{2.5}$ sensors F. Mean: mean concentration (µg m^{-3}); Match: match score; RMSE: root mean squared error (µg m^{-3}); *r*: Pearson correlation coefficient; *t*: Kendall correlation coefficient; *S*: Spearman correlation coefficient; Pres: presence parameter; LFE: low frequencies energy parameter; IPI: SET integrated performance index.

		Mean	Match	RMSE	*r*	*t*	*S*	Pres	LFE	IPI
$PM_{2.5}$	F1	17	0.23	7	0.88	0.74	0.89	0.79	1.00	0.73
	F2	16	0.29	7	0.84	0.70	0.86	0.80	1.00	0.72
	F3	16	0.38	6	0.86	0.72	0.87	0.81	1.00	0.75
	F4	16	0.27	7	0.87	0.74	0.89	0.80	1.00	0.74
	F5	15	0.26	6	0.76	0.60	0.78	0.81	1.00	0.68
	F6	15	0.70	5	0.84	0.69	0.84	0.62	1.00	0.76
	F7	1	0.16	10	0.00	0.06	0.08	0.72	0.88	–1.10
	F8	16	0.28	6	0.86	0.71	0.87	0.80	1.00	0.73
	F9	15	0.19	6	0.86	0.71	0.86	0.77	1.00	0.72
	F10	14	0.24	5	0.80	0.65	0.81	0.81	1.00	0.70
	F11	14	0.25	5	0.86	0.73	0.88	0.72	1.00	0.73
	F12	14	0.35	5	0.87	0.73	0.87	0.79	1.00	0.75
	F13	15	0.28	5	0.86	0.71	0.86	0.79	1.00	0.73
	F14	16	0.27	8	0.73	0.68	0.84	0.78	1.00	0.69

Table S5. SET results for the PM_{10} sensors F. Mean: mean concentration ($\mu g.m^{-3}$); Match: match score; RMSE: root mean squared error ($\mu g.m^{-3}$); r: Pearson correlation coefficient; t: Kendall correlation coefficient; S: Spearman correlation coefficient; Pres: presence parameter; LFE: low frequencies energy parameter; IPI: SET integrated performance index.

		Mean	Match	RMSE	r	t	S	Pres	LFE	IPI
PM_{10}	F1	17	0.64	13	0.15	0.29	0.40	0.90	1.00	0.52
	F2	17	0.49	14	0.16	0.27	0.37	0.91	1.00	0.48
	F3	17	0.40	14	0.11	0.24	0.33	0.92	1.00	0.45
	F4	17	0.57	14	0.12	0.25	0.35	0.91	1.00	0.49
	F5	15	0.55	15	0.00	0.16	0.22	0.92	1.00	0.41
	F6	16	0.26	15	0.00	0.20	0.27	0.71	1.00	0.35
	F7	1	0.46	26	0.07	0.20	0.25	0.81	0.88	-3.07
	F8	16	0.55	14	0.12	0.24	0.34	0.91	1.00	0.47
	F9	16	0.66	14	0.12	0.26	0.37	0.88	1.00	0.49
	F10	15	0.56	15	0.06	0.20	0.28	0.92	1.00	0.43
	F11	15	0.59	15	0.12	0.24	0.34	0.82	1.00	0.44
	F12	15	0.43	15	0.12	0.27	0.38	0.89	1.00	0.44
	F13	15	0.51	15	0.10	0.25	0.34	0.90	1.00	0.45
	C14	19	0.56	14	0.10	0.26	0.36	0.89	0.99	0.50

Table S6. SET results for the PM_1 sensors F. Mean: mean concentration ($\mu g.m^{-3}$); Match: match score; RMSE: root mean squared error ($\mu g.m^{-3}$); r: Pearson correlation coefficient; t: Kendall correlation coefficient; S: Spearman correlation coefficient; Pres: presence parameter; LFE: low frequencies energy parameter; IPI: SET integrated performance index.

		Mean	Match	RMSE	r	t	S	Pres	LFE	IPI
PM_1	F1	12	0.18	5	0.94	0.82	0.95	0.86	1.00	0.77
	F2	13	0.29	6	0.90	0.76	0.91	0.87	1.00	0.76
	F3	11	0.28	4	0.94	0.82	0.94	0.88	1.00	0.79
	F4	12	0.20	5	0.95	0.85	0.96	0.88	1.00	0.78
	F5	11	0.20	4	0.85	0.68	0.86	0.88	1.00	0.73
	F6	12	0.62	4	0.96	0.84	0.95	0.68	1.00	0.82
	F7	1	0.13	8	0.00	0.00	0.00	0.78	0.88	-1.44
	F8	13	0.24	6	0.94	0.82	0.94	0.87	1.00	0.77
	F9	11	0.16	3	0.94	0.83	0.94	0.85	1.00	0.77
	F10	10	0.22	3	0.89	0.74	0.89	0.88	1.00	0.76
	F11	10	0.24	3	0.95	0.86	0.96	0.79	1.00	0.79
	F12	10	0.27	3	0.95	0.84	0.95	0.86	1.00	0.80
	F13	10	0.22	3	0.94	0.83	0.95	0.87	1.00	0.79
	C14	13	0.14	7	0.78	0.76	0.91	0.96	0.99	0.70

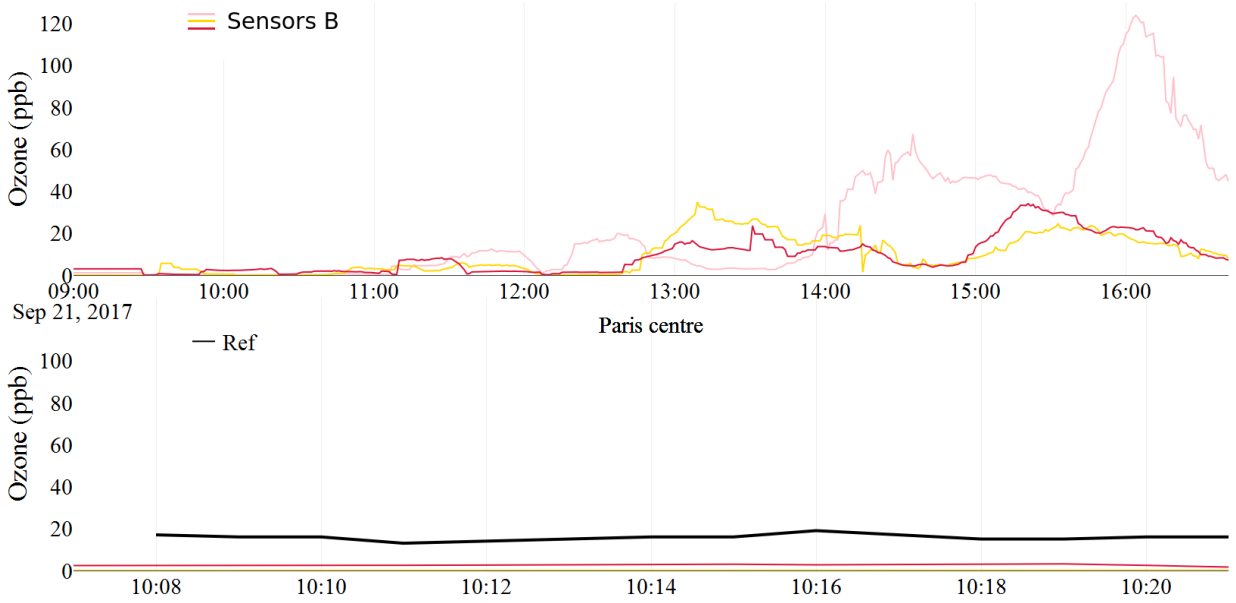
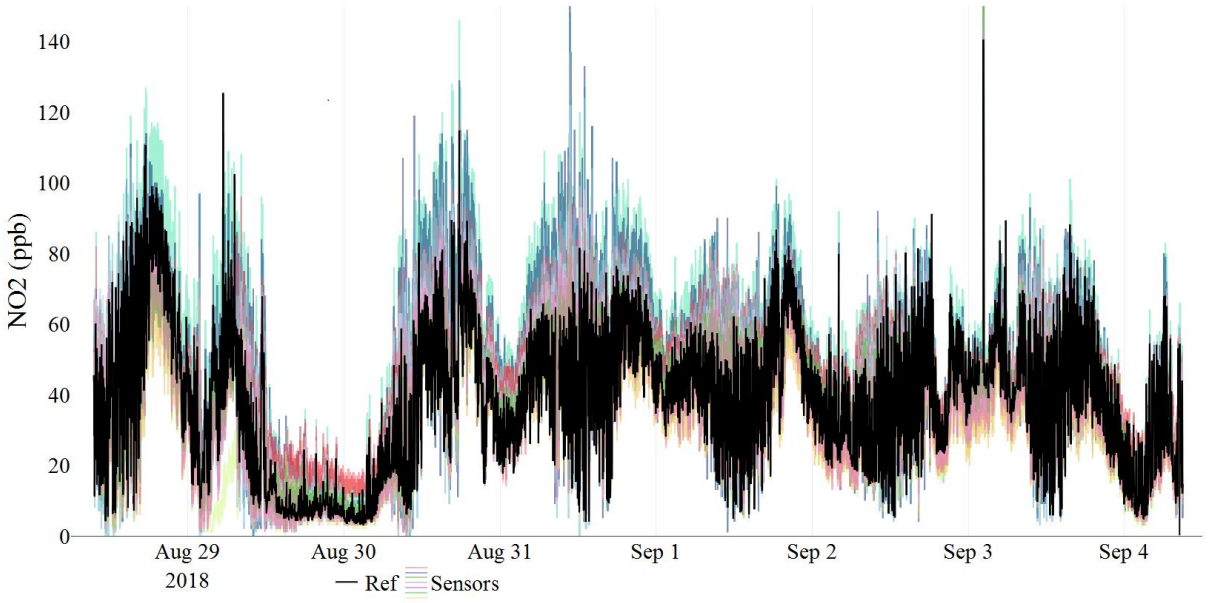


Fig. S1.

The Fig. S1 presents the results for the single ozone sensor: sensor B. The main time series shows that the difference between the sensors can be large, up to around a hundred ppb. Concerning the bottom time series, presenting the sensors results compared with the Airparif ozone station, two sensors out of three present zero values during this period of time. The third one is low (about 3 ppb) compared with the reference standing at around 15 ppb. The results are not satisfying for this ozone sensor.



71

72 **Fig. S2.** Reproducibility tests for sensors C next to the Paris ring road.

73

74

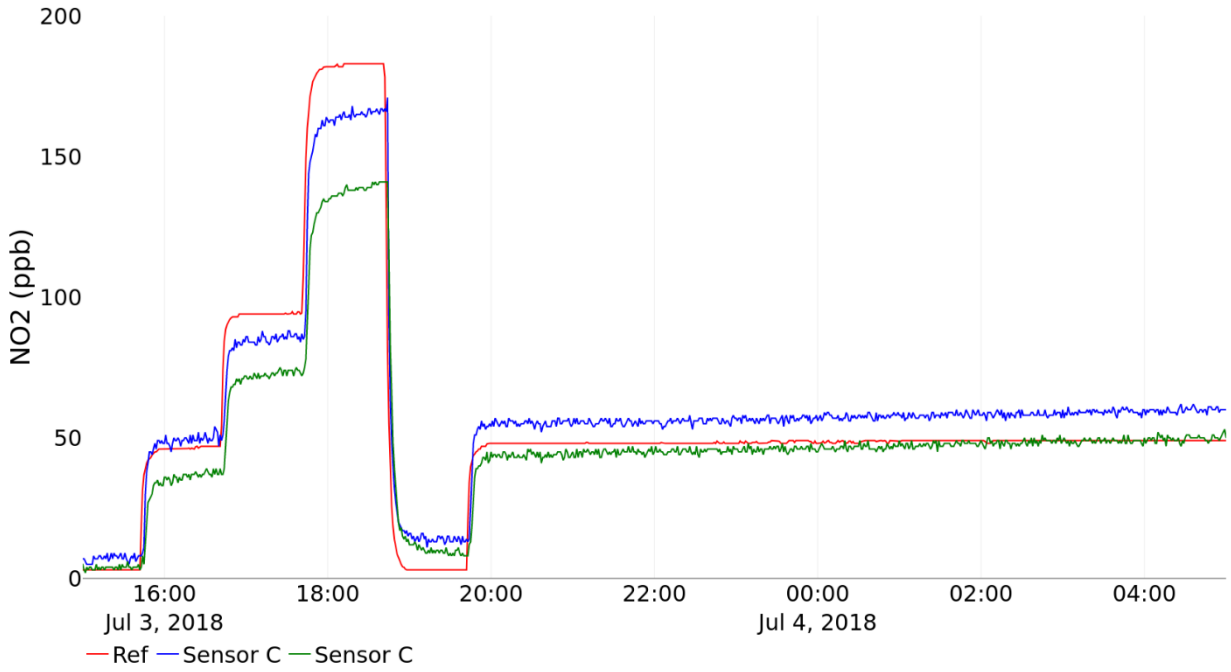


Fig. S3. Chamber controlled tests for NO_2 sensor C.

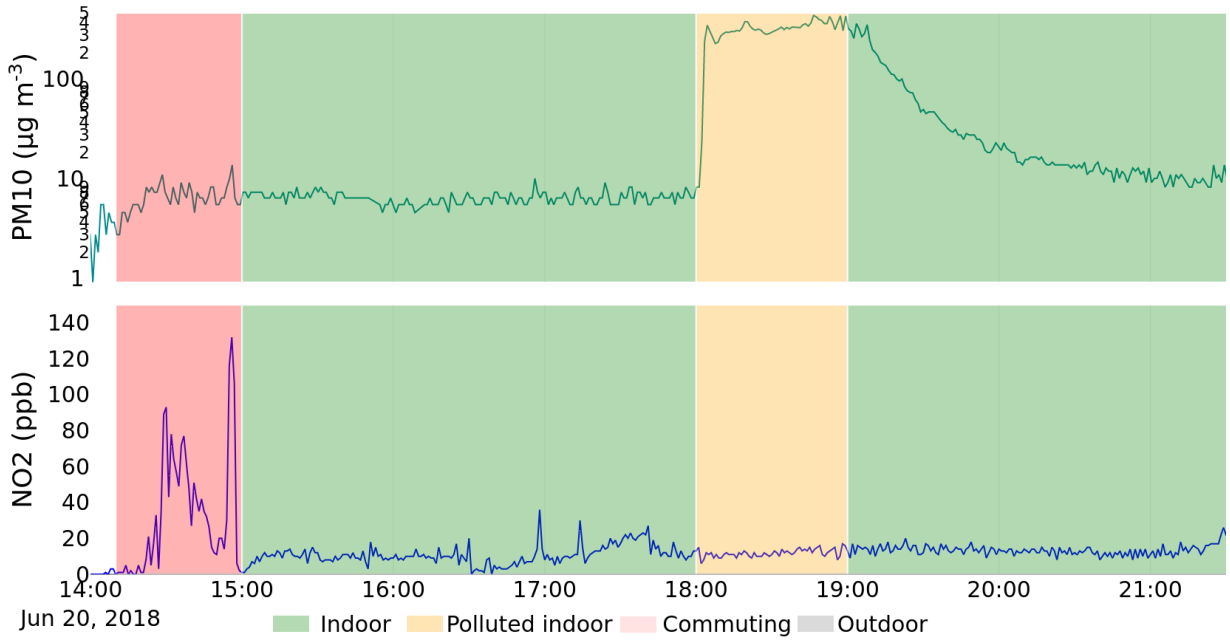


Fig. S4. Tobacco polluted indoor episode.

Fig. S4 shows the distinctive succession of two different episodes: a commuting car trip (in red) and a tobacco smoke indoor environment (in pale yellow). The commuting trip was characterized by a high variability and large spikes of NO_2. Inversely, the tobacco smoke episode had no influence on NO_2 levels, but high PM concentrations up to 500 µg m^{-3} (the scale is logarithmic) were seen.

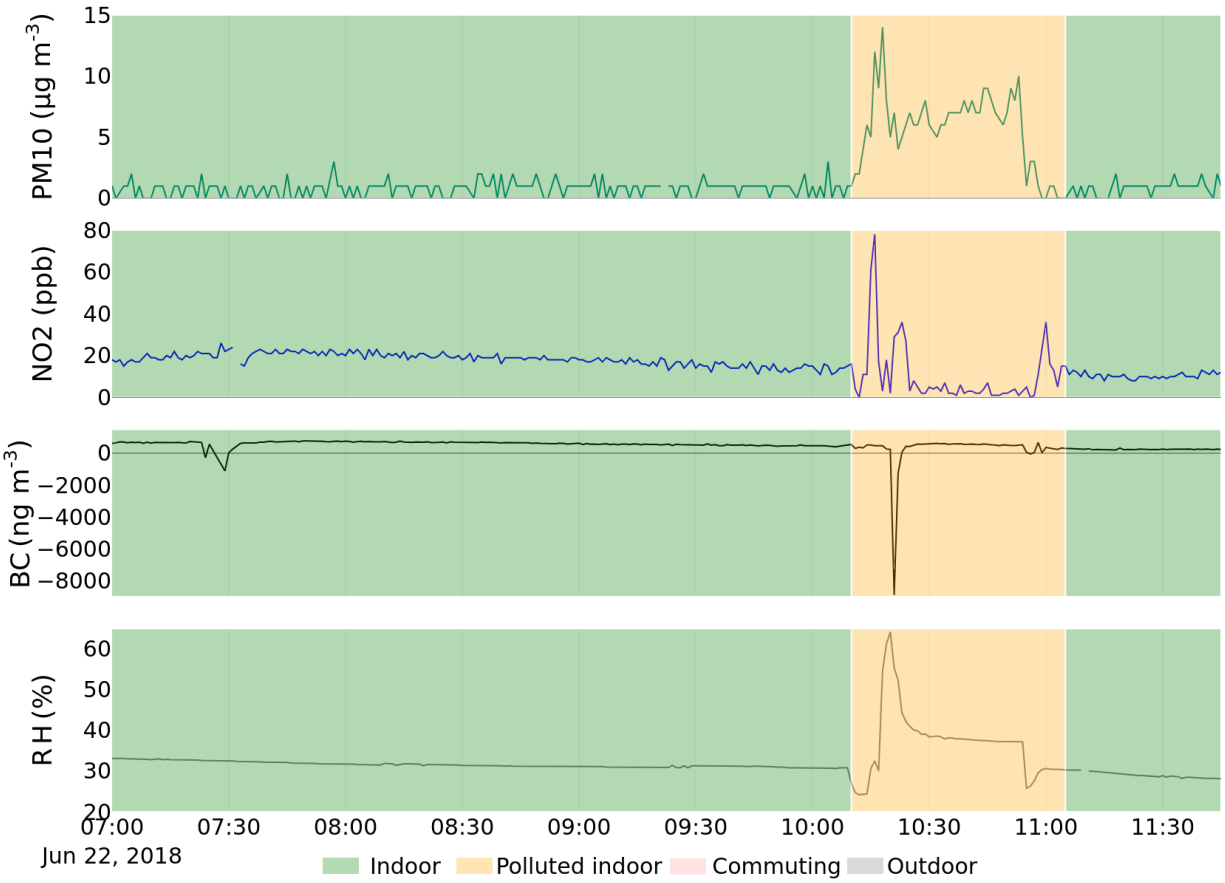


Fig. S5. Humidity artefact during the feasibility campaign.

During the controlled chamber tests, humidity artefacts have been observed for the sensor A and C. Fig. S5 shows this kind of artefact occurring during an environmental change. The three first time series present the results from each three sensors, and the fourth time series is the relative humidity measurement from the sensor F. During the first period of time, in the "clean" indoor environment (plotted in green), the humidity was stable for hours (around 30–35 %). Quickly after the volunteer entered the cafeteria for a lunch break (polluted indoor environment plotted in pale yellow), the relative humidity increased up to more than 60 %. The BC sensor A simultaneously showed an important negative artefact (–9000 ng m^{-3}), the same behaviour was observed during the controlled chamber experiments. The NO_2 sensor C was also sensitive to humidity (see chamber experiments section) but did not present any artefact, maybe because a

high NO_2 concentration compensates for the negative artefact. The high PM concentration in the cafeteria is also worth noting.

Annexe B

Annexes relatives au chapitre IV

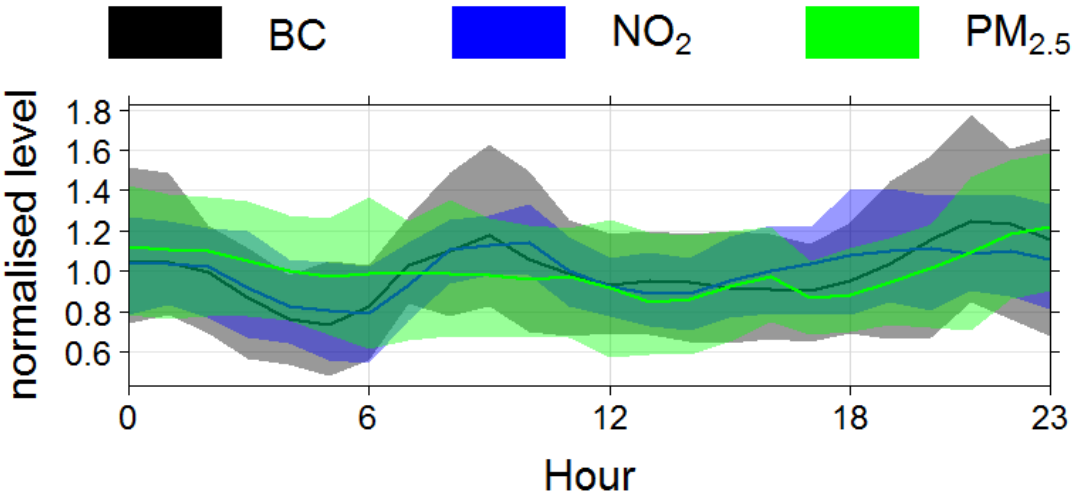


FIGURE B.1 – Cycles diurnes des polluants mesurés dans une station urbaine de fond (moyenne sur la période des deux campagnes) (heure locale).

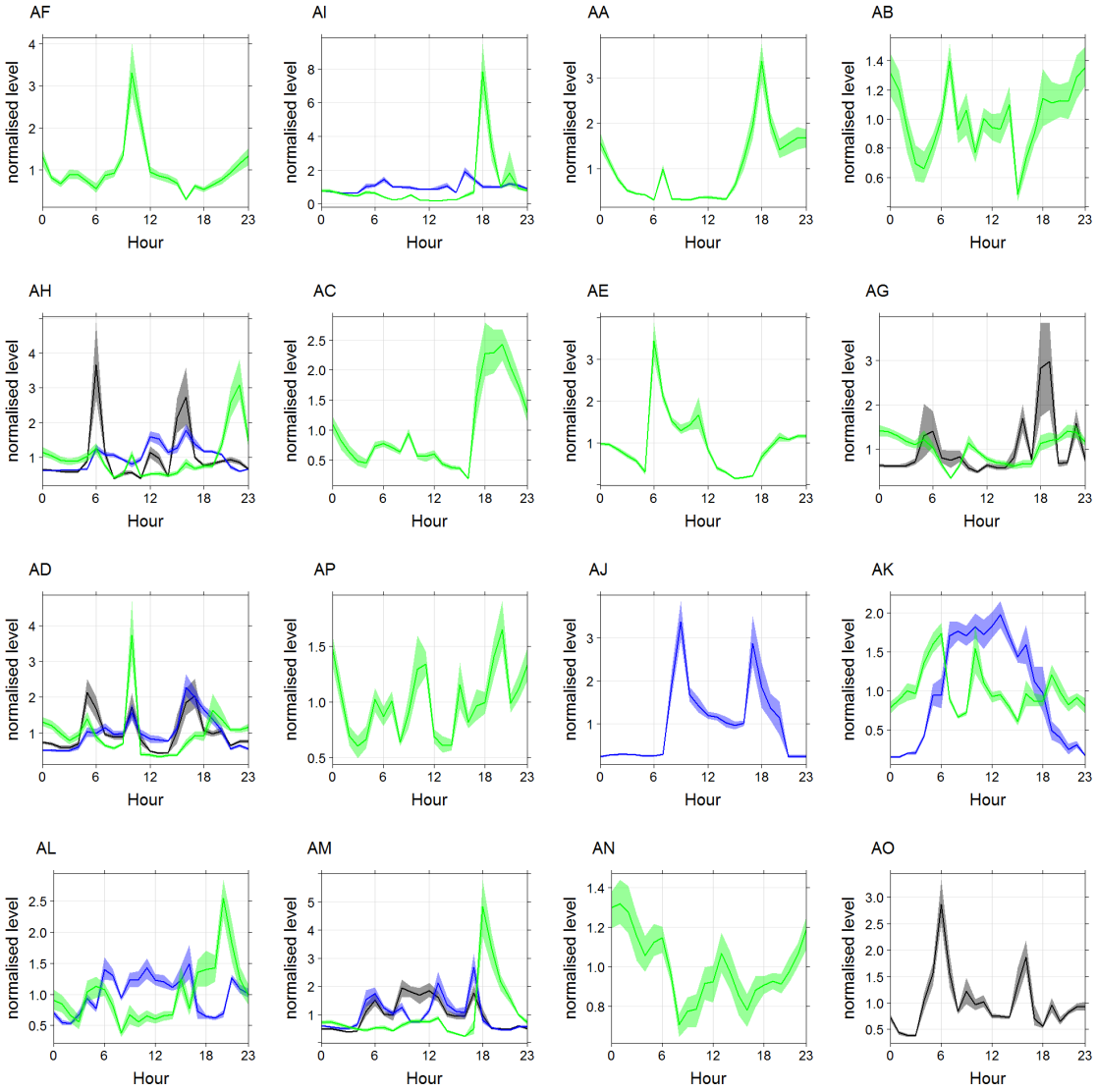


FIGURE B.2 – Cycles diurnes des capteurs portés par chaque volontaire durant la campagne de printemps.

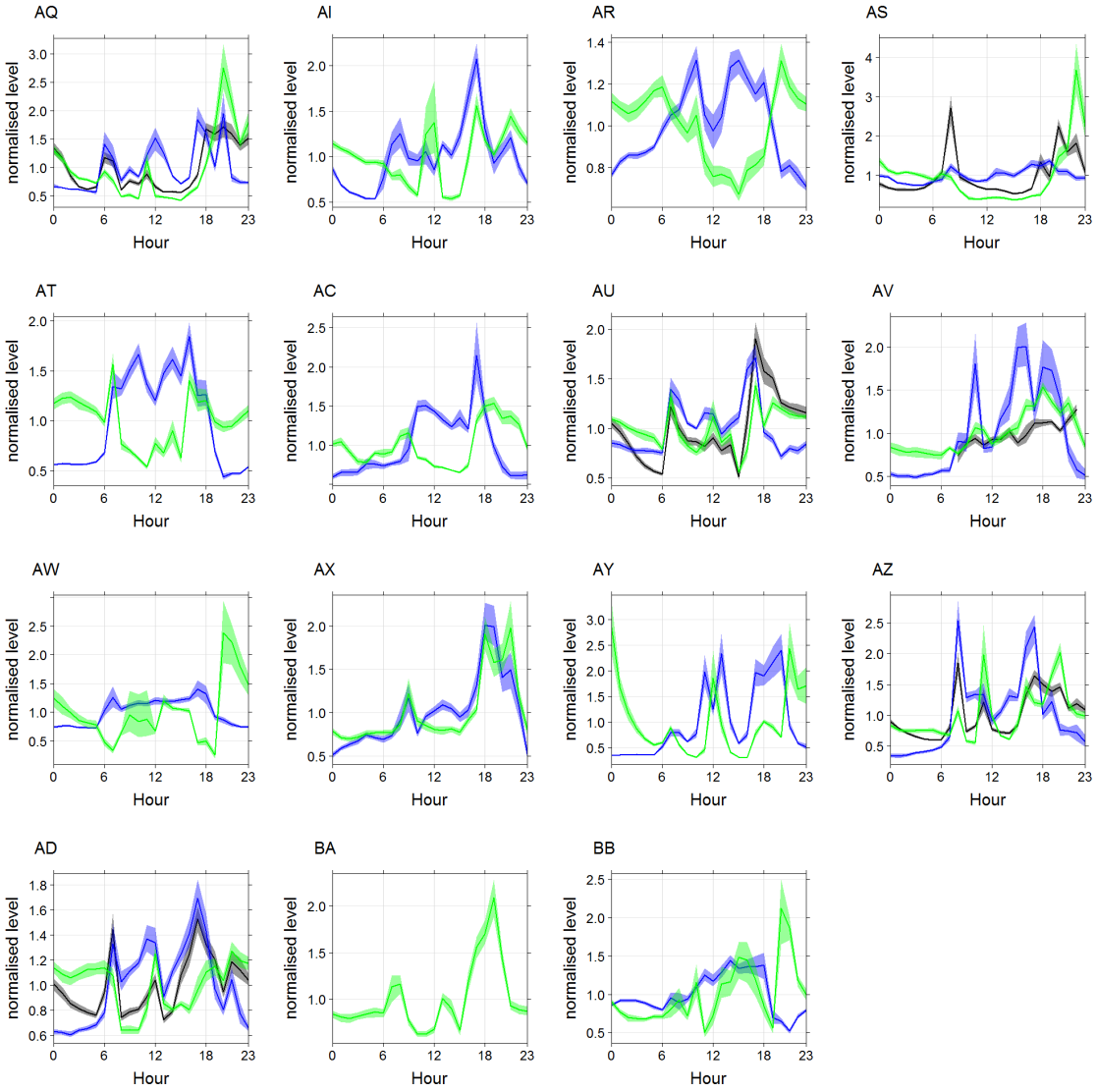


FIGURE B.3 – Cycles diurnes des capteurs portés par chaque volontaire durant la campagne d'automne.

Annexe C

Annexes relatives au chapitre V

Appendix A: Map of the considered sites in the present work

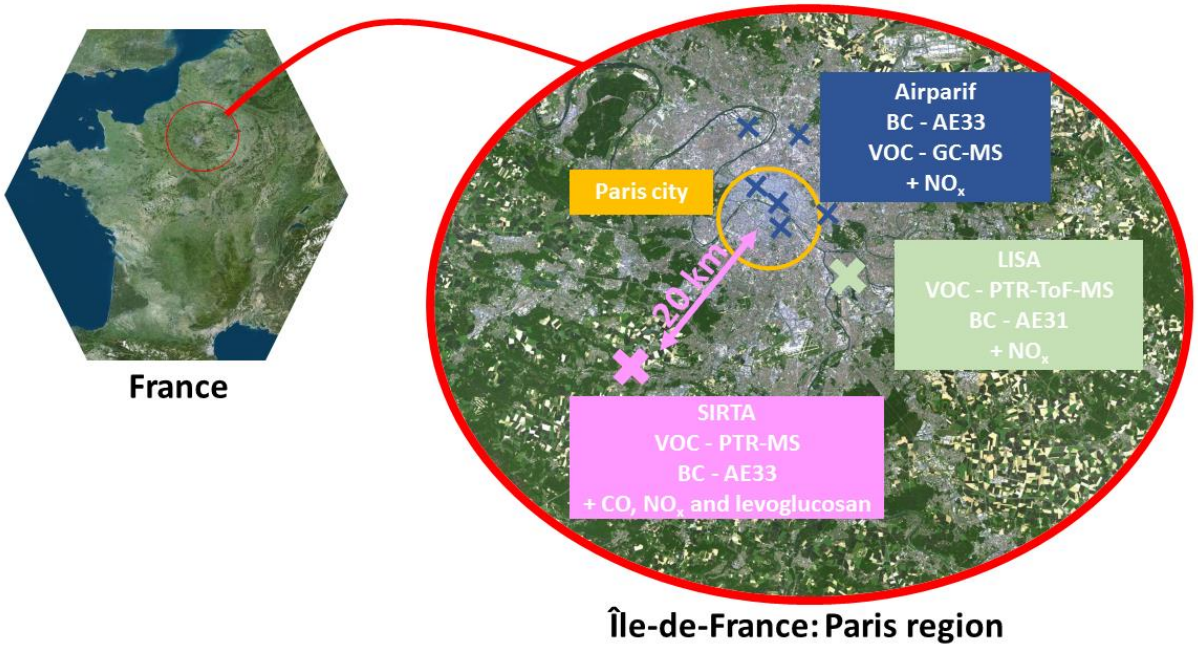


Figure A1 Considered sites in the present work: SIRTA (30 Nov. 2017 – 12 March 2018 for VOCs, continuous for the other pollutants, pink cross), LISA (2 Feb. – 12 March 2018, white cross), AIRPARIF (continuous, blue crosses).

Appendix B: PTR-MS calculation

B1 Normalization and blank subtraction

The raw data from PTR-MS are in counts per second (CPS) for which the value depends on ionisation processes. This is why it needs to be normalised by the primary ion CPS. The normalized counts per second (NCPS) are obtained using this formula:

$$X_{NCPS} = 10^6 \frac{X_{CPS}}{500 \times {H_3O^+}_{CPS} + (H_3O^+H_2O)_{CPS}}$$

The second step of the data processing is the blank subtraction. The blanks are scheduled every 13 h and last 1 h. The last measurement of the blank is removed (because the atmospheric measurements resume), and the first measurements of a blank period are not taken into account in order not to be impacted by memory effect. In this way, only the 35 last minutes of the blank are considered. The blanks are interpolated using the smooth.spline function from R language and the parameter "spar" set to 0.5.

B2 Calibration

The calibrations were conducted using a National Physical Laboratory (NPL) gas mixture. The canister is diluted from the initial concentration of 1 ppm to the desired concentration for the five calibration steps (1 ppb, 2 ppb, 4 ppb, 8 ppb and16 ppb). Each step lasts one hour. Eleven protonated masses were calibrated: 33-methanol, 42-acetonitrile, 45-acetaldehyde, 57-propenal, 59-acetone, 69-isoprene, 71-crotonaldehyde, 73-butanone, 79-benzene, 93-toluene and 107-xylenes.

B3 Transmission curve

The other masses were quantified with the transmission curve. For each calibrated mass, the transmission was defined according to Taipale et al. (2008) as:

$$Tr_{m/z} = 10^9 \frac{P_{drift}}{10^6 \, P_0 \, k L_{drift} N^2} \times S_{m/z}$$

Where P_{drift} is the pressure into to drift tube, P0 the normalized pressure, µ0 is the ion mobility of the primary ions, N_0 is the number density of air, E is the electric field in the drift tube, k is the proton transfer reaction rate coefficient, L_{drift} is the drift tube length, N is the number density in the drift tube, and Sm/z is the sensibility or the calibration coefficient for each mass. Once the transmission values are known for the calibrated masses, an interpolation leads to approximate the values for any mass. Then, an approximation of the concentration values is deduced from the following formula:

$$C_{m/z} = \frac{NCPS_{m/z}}{Tr_{m/z}} \times \frac{10^9 P_{drift}}{10^6 P_0} \times \frac{\mu_0 N_0 E}{k L_{drift} N^2}$$

Where $NCPS_{m/z}$ is the signal for the mass m/z in NCPS and $Tr_{m/z}$ the interpolated transmission for the mass m/z.

B4 Uncertainties calculation

The uncertainties are calculated according to the ACTRIS guidelines as:

$$Uncertainty^2 = Precision^2 + SystError^2 \quad (A4)$$

Where the precision and the systematic error are calculated as:

$$Precision = \frac{1}{3} \times LOD + C \times CV_{target}$$

$$SystError^2 = StandardPrecision^2 + StandardDilutionPrecision^2$$

Where LOD is the limit of detection set as 3 times the standard deviation of the blank and CV_{target} is the coefficient of variation of the target gas. The precision on the standard and the standard dilution precision are 5 %.

Appendix C: BC corrections

C1 Measurement principle and compensation

The BC measurement principle is based on an optical absorption quantification. The light attenuation due to the particles is calculated as follows:

$$ATN = 100 \times \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Where I_0 is the reference light intensity and I the light intensity of the stream that crossed the collecting tape loaded with aerosols.

Corrections due to experimental artefacts (air flow fluctuation, multiple scattering parameter, shadowing effect) were applied to ATN in order to obtain the "true" absorption coefficients b_{abs}.

C2 Validation

A validation process, based on the one used by LCSQA (central laboratory for air quality monitoring[1]) was applied to the data, as it was done in Petit et al. (2017). Three steps were considered. First, all the negative values were invalidated. Then, the spectral dependency was checked looking at the linear relation between $\ln(b_{abs})$ and the seven wavelengths. Each measurement was validated if the slope (the Angstrom exponent, $-\alpha$) was between - 0.75 and - 3; and the coefficient of determination (r^2) above or equal to 0.9.

At the end, 88 % of the data were validated for the 1 min time step.

C3 Source apportionment model

The model proposed by Sandradewi et al. (2008), allowing apportioning for the wood burning and traffic parts, is based on the three following equations:

$$b_{abs}(\lambda) = b_{abs,traffic}(\lambda) + b_{abs,wb}(\lambda)$$

[1] www.lcsqa.org

$$\frac{b_{abs,traffic}(\lambda_{UV})}{b_{abs,traffic}(\lambda_{IR})} = \frac{(\lambda_{UV})^{-\alpha_{traffic}}}{(\lambda_{IR})}$$

$$\frac{b_{abs,wb}(\lambda_{UV})}{b_{abs,wb}(\lambda_{IR})} = \frac{(\lambda_{UV})^{-\alpha_{wb}}}{(\lambda_{IR})}$$

Where λ_{UV} and λ_{IR} are ultraviolet and infrared wavelengths (respectively 470 and 950 nm), and $\alpha_{traffic}$ and α_{wb} are the Angstrom exponent for the fossil fuel and wood burning fractions.

A combination of these three equations leads to the following formula:

$$b_{abs,wb}(\lambda_{UV}) = \frac{b_{abs}(\lambda_{UV}) - \frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}^{-\alpha_{traffic}}}{1 - \frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}^{-\alpha_{traffic}} \frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}^{-\alpha_{wb}}}$$

The most important step was to determine the Angstrom exponents $\alpha_{traffic}$ and α_{wb}, initially set to 1 and 2 into the instrument software. The Angstrom exponent distribution displayed in Figure B1, shows that the percentile 98 % are 1.07 and 1.96. These values were retained as respectively $\alpha_{traffic}$ and α_{wb}. These values are slightly higher the one found in Zhang et al. (2018), which may be related to the fact that this dataset is much shorter in time and focusing on a single season only.

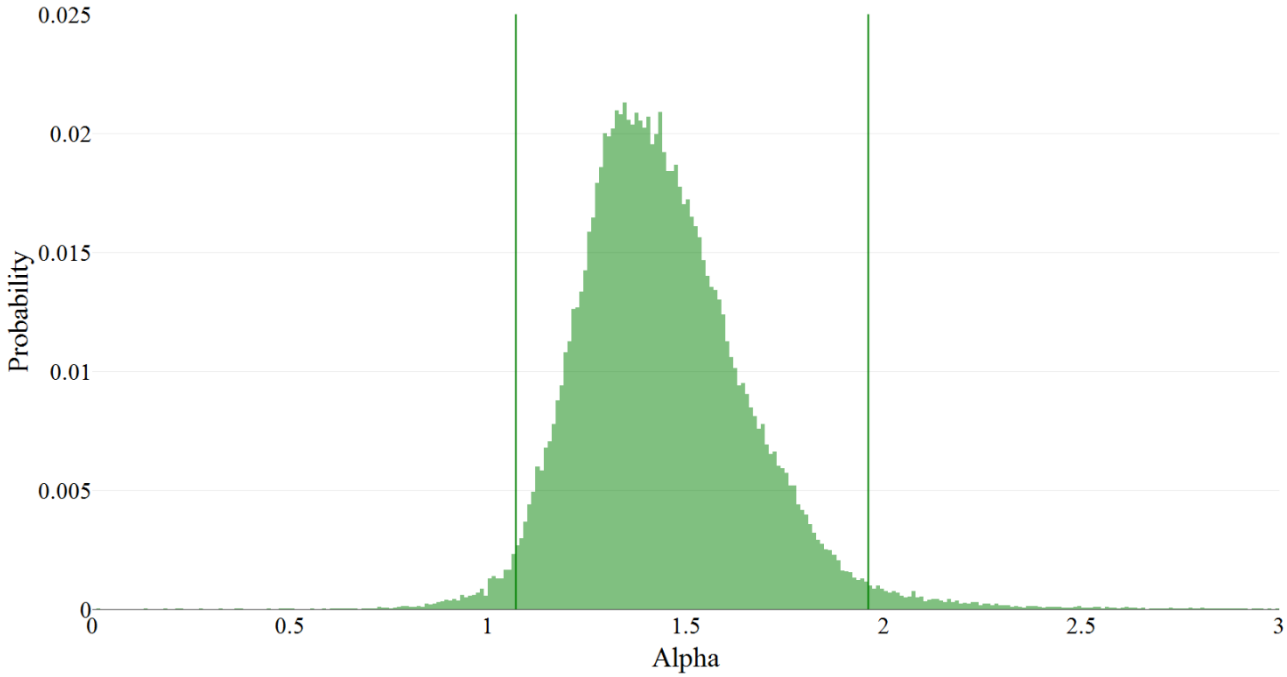


Figure C1 Angstrom exponent repartition and percentile 98.

95

The same methodology (validation, source apportionment, choice for alpha, etc.) was applied for the Airparif and LISA stations.

Appendix D: PMF settings

D1 VOC settings: bad, weak or strong

The Environmental Protection Agency (EPA) PMF V5.0 model allows classifying the variables as "strong", "weak" or "bad" depending on the reliability of the measurements. Basically, a strong variable is used with given uncertainties, the uncertainties are tripled for a weak variable, and a bad variable is removed from the dataset.

Quite a lot of compounds were considered in the PMF model, but not all of them were as reliable as one another. For instance, the calibrated masses were more certain than the non-calibrated masses. And among the calibrated masses, the measurement is more robust for some of them. The VOCs classified as "strong" were methanol, acetaldehyde, acetone, benzene and toluene.

This choice was made because these masses had the lowest uncertainties among the calibrated masses (except for acrolein, which suffered from outliers during the campaigns and was then tagged as "weak"). All the other VOCs were classified as "weak".

The residuals analysis showed that all the VOCs classified as strong had well distributed residuals (Figure C1).

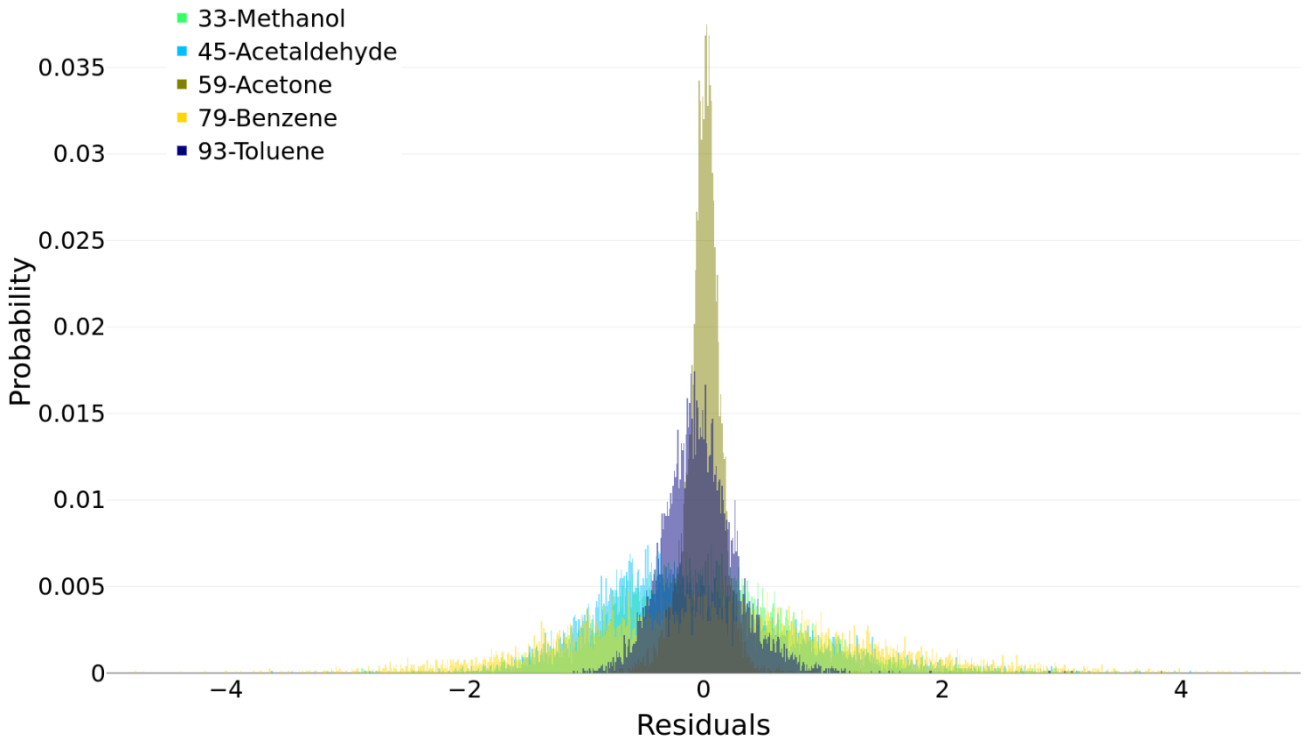


Figure D1 Scaled residuals repartition for the VOCs classified "strong".

D2 Determination of the number of factors

Determining the most relevant number of factors is a key point in the use of the PMF model. Different approaches are possible to reach to most appropriate factor number. In this study, it was chosen to primary consider the physical meaningfulness of the results as it was done in some studies (Lanz et al., 2008). Several computations were conducted in order to make the best choice concerning the number of factors.

The 3-factor solution obtained with a 20-run simulation was retained. The 4-factor solution led to a benzene rich factor without atmospheric meaning. Adding a fifth factor has the effect of splitting the wood burning factor in two, which does not make sense. Solutions including more factors led to non-physically interpretable solutions.

Appendix E: Overview of results at SIRTA

	Species	m/z	25th	Median	Mean	sd	75th	Bckgr.
Carbonyl	Formaldehyde	31	0.281	0.132	0.373	0.368	0.531	0.163
	Acetaldehyde	45	0.626	0.374	0.822	0.635	1.111	0.332
	Propenal	57	1.276	0.975	1.453	0.777	1.723	1.094
	Acetone	59	1.256	0.898	1.481	0.901	1.836	0.865
	Butenal	71	0.116	0.034	0.155	0.151	0.209	0.093
	MEK	73	0.480	0.196	0.538	0.365	0.719	0.262
	Hexenal + monoterp.	81	0.159	0.085	0.191	0.175	0.252	0.140
	Methylbutenone	85	0.192	0.102	0.247	0.211	0.335	0.146
	Butandione	87	0.307	0.175	0.358	0.262	0.483	0.250
Alcohol	Methanol	33	1.317	0.842	1.573	1.084	2.058	0.728
Nitrile	Acetonitrile	42	0.107	0.076	0.119	0.081	0.144	0.099
Acid	Acetic acid	61	0.786	0.439	1.062	0.965	1.377	0.362
Furans	Furan	69	0.285	0.083	0.375	0.339	0.505	0.198
	Methylfuran	83	0.220	0.122	0.277	0.243	0.365	0.188
	Furfural	97	0.395	0.119	0.522	0.502	0.685	0.196
	Furandione	99	0.231	0.097	0.283	0.222	0.402	0.184
Aromatic	Benzene	79	0.633	0.379	0.751	0.491	1.033	0.363

	Toluene	93	0.597	0.299	0.808	0.747	1.103	0.352
	C8-arom.	107	0.575	0.576	0.861	0.649	0.575	0.594
	C9-arom.	121	0.765	0.334	0.916	0.720	1.268	0.552
O-arom.	Phenol	95	0.134	0.054	0.170	0.144	0.234	0.126
	Benzenediol	111	0.137	0.137	0.322	0.257	0.440	0.221
Others	Propene+	43	0.843	0.546	1.027	0.715	1.312	0.454
	Chlorobenzene	113	0.240	0.066	0.287	0.235	0.405	0.215
	Methylacetate	75	0.239	0.133	0.309	0.264	0.408	0.147
Total VOC			5.666	9.57	10.917	8.992	15.481	7.388
	BC_{wb}	-	59	115	177	181	237	67
	$BC_{traffic}$	-	100	230	392	430	541	124
	BC_{tot}	-	168	364	562	544	812	182

Table E1: Main descriptive statistics for BC (ng.m^{-3}) and VOC (µg.m^{-3}) measurements during the campaign. m/z is the protonated mass, 25th is the 25th percentile, sd is the standard deviation and 75th is the 75th percentile, Bckgr. is for the background period from 15 to 25 January 2018, the mean values are considered.

Appendix F: Comparison between results from this study and from other European works

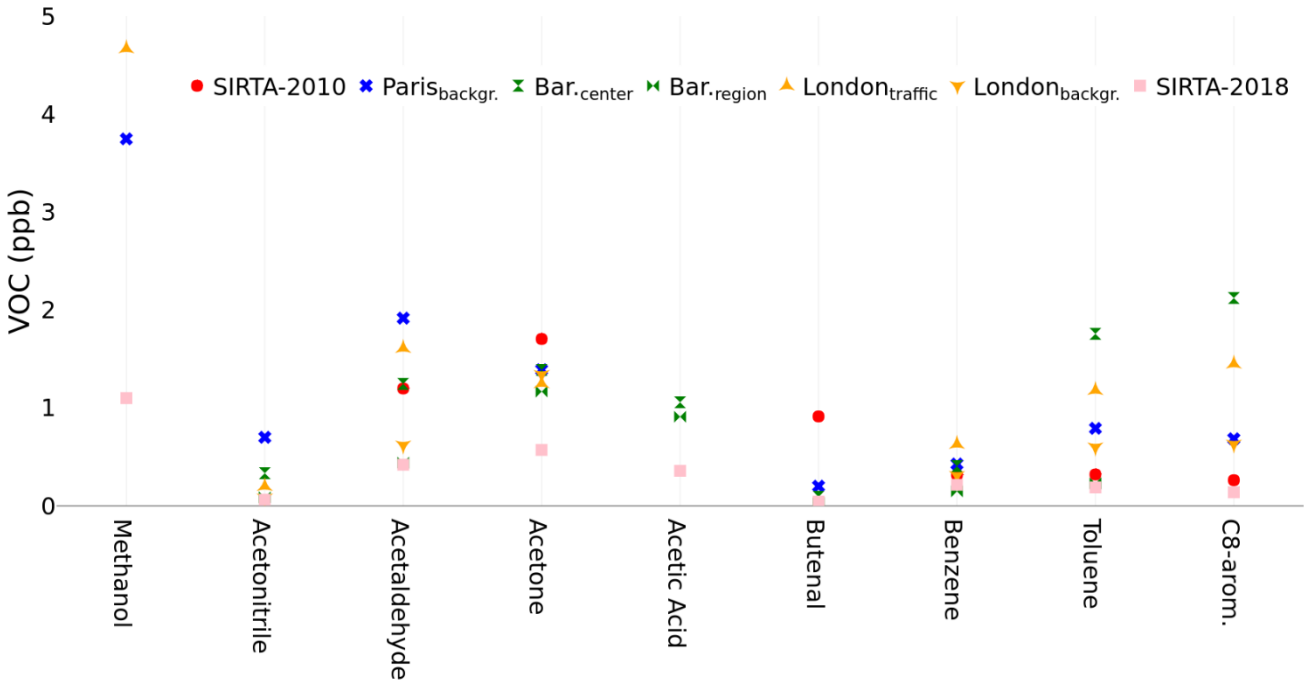


Figure F1 Comparison of mean concentrations of a selection of VOCs between the present study (SIRTA-2018) and literature. "backgr." stands for "background" and "Bar." for "Barcelona". SIRTA-2010: Ait-Helal et al., 2014, Paris$_{backgr.}$: Baudic et al., 2016, Bar.$_{center}$ and Bar.$_{region}$: Seco et al., 2013, London$_{traffic}$ and London$_{backgr.}$: Valach et al., 2014. The whole period is considered for the present study. For the other studies, the considered periods are: Ait-Helal et al. (2014) 15 January - 15 February 2010, Baudic et al. (2016) January - March 2010, Seco et al. (2013) 26 February 2009 - 26 March 2009, Valach et al. (2014) 16 January – 7 February 2012.

VOC (mean ppb)	This study	Ait-Helal et al. (2014)	Baudic et al. (2016)
	SIRTA	SIRTA	Paris city centre
	Winter 2018	Winter 2010[1]	Winter 2010[2]
33-Methanol	1.102	-	3.748
42-Acetonitrile	0.065	-	0.701
45-Acetaldehyde	0.420	1.199	1.917

59-Acetone	0.572	1.705	1.391		
61-Acetic acid	0.358	-	-		
71-Butenal	0.044	0.914[a]	0.202		
79-Benzene	0.215	0.316	0.428		
93-Toluene	0.190	0.321	0.792		
107-C8-arom.	0.139	0.263[b]	0.685		

VOC (mean ppb)	This study	Seco et al. (2013)[c]	Seco et al. (2013)[c]	Valach et al. (2014)	
	SIRTA	Barcelona centre	Montseny (rural)	London traffic	
	Winter	Winter 2009[3]	Winter 2009[3]	Winter 2012[4]	
33-Methanol	1.102	-	1.279 - 2.704	4.67	
42-Acetonitrile	0.065	0.209 - 0.460	0.075 - 0.101	0.20	
45-Acetaldehyde	0.420	0.804 - 1.688	0.227 - 0.657	1.61	
59-Acetone	0.572	1.131 - 1.645	0.787 - 1.547	1.25	
61-Acetic acid	0.358	0.728 - 1.389	0.393 - 1.428	-	
71-Butenal	0.044	0.068 - 0.115	0.011 - 0.047	-	-
79-Benzene	0.215	0.225 - 0.588	0.105 - 0.190	0.63	0.31
93-Toluene	0.190	0.805 - 2.711	0.057 - 0.408	1.18	0.60
107-C8-arom.	0.139	0.861 - 3.386	0.031 - 0.249	1.45	0.63

Table F1: Comparison of mean concentrations of a selection of VOCs between the present study and literature. The whole period is considered for the present study. For the other studies, the considered period is specified. More precisely the dates are: [1]15 January - 15 February 2010, [2]January - March 2010, [3]26 February 2009 - 26 March 2009, [4]16 January – 7 February 2012. [a]: sum of MVK and butenal. [b]: sum of ethylbenzene, m-p-xylene and o-xylene. [c]: hourly averages minimum - hourly averages maximum.

Ait-Helal et al. (2014) conducted a study at SIRTA, in 2010 while the investigations by Baudic et al. (2016) took place in Paris city centre in 2010. Two other studies used for comparison (Seco et al., 2013; Valach et al., 2014) were conducted in European cities similar to Paris (Barcelona, Spain, and London, UK, respectively), both including a comparison between two contrasting locations. Seco et al. (2013) analysed measurements taken at a central urban location in Barcelona and a rural site (Montseny) in winter 2009, while Valach et al. (2014) compared a traffic and a background site in London during winter 2012. For comparison purpose, the winter period matching the period of our study was considered.

Measurements from our study were below the levels at the London background site for all VOCs. SIRTA showed levels very close to the observations at Montseny (rural area). Only the mean benzene concentration was slightly higher (0.215 ppb *versus* 0.105 - 0.190 ppb) at SIRTA.

Appendix G: BC and VOCs time series for the entire campaign at SIRTA.

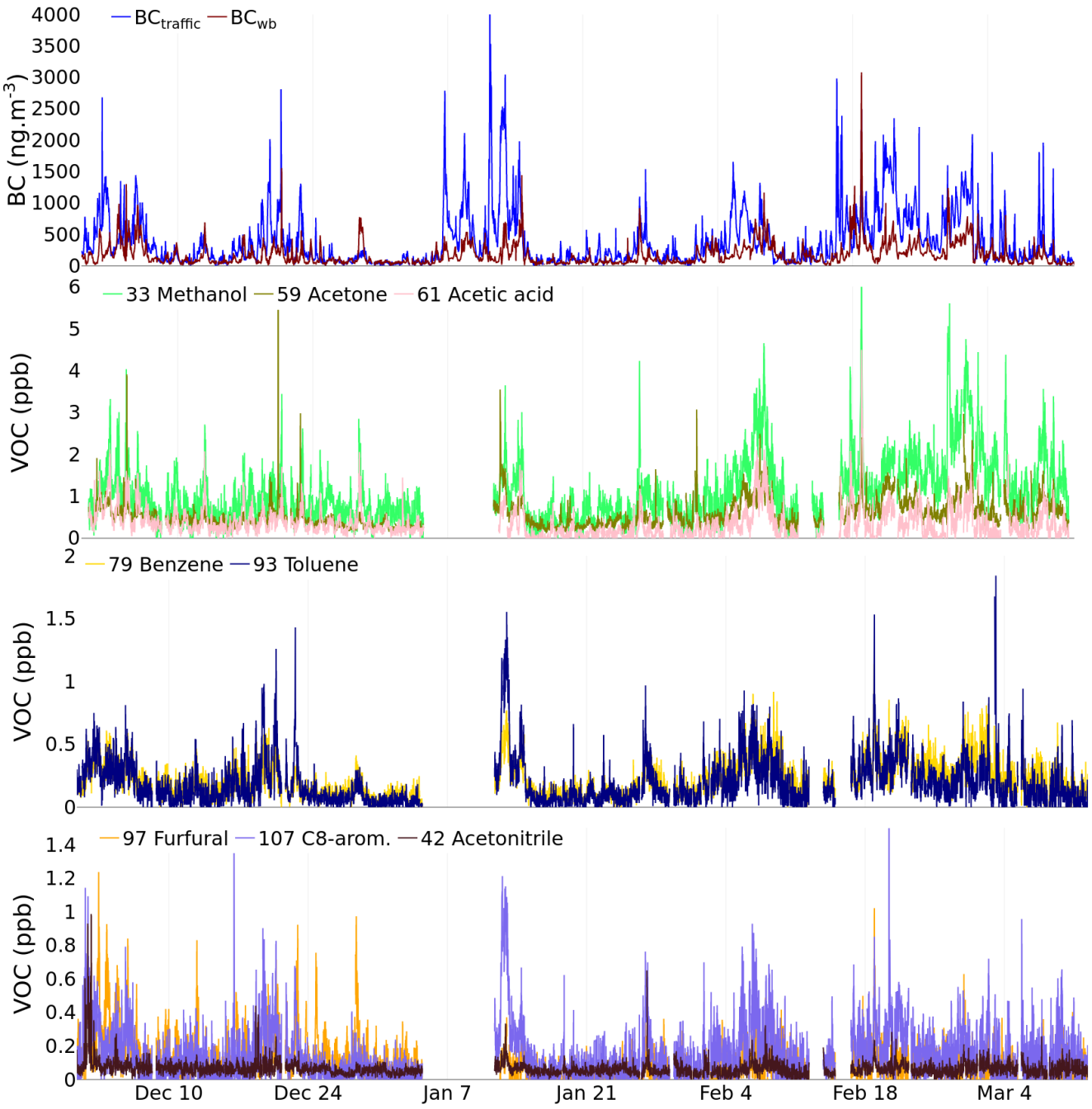


Figure G1 BC_{wb}, $BC_{traffic}$ and VOCs (selection of masses) time series for the whole campaign (30 November 2017 – 12 March 2018).

Appendix H: Air mass back-trajectories

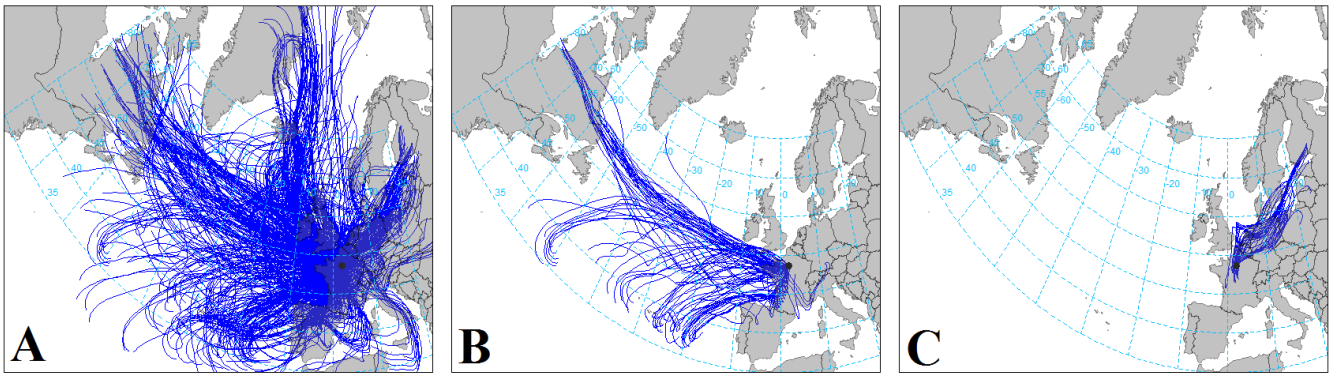


Figure H1 Air mass back-trajectories. Panel A: the whole campaign (30 Nov. 2017 - 12 March 2018), panel B: the background period (15 Jan. - 25 Jan. 2018), and panel C: the polluted episode (5 Feb. - 9 Feb. 2018).

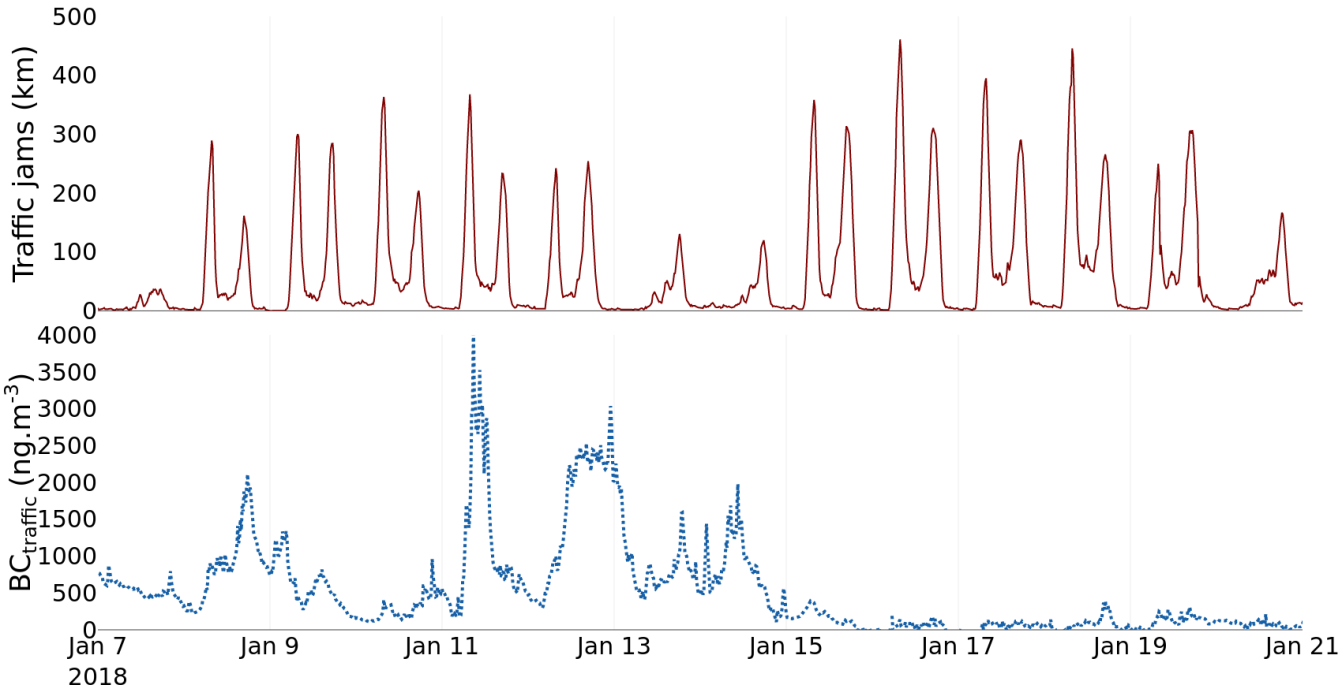
A typical background (low polluted) period occurred from 15 to 25 January. During this interval, more than 99 % of the time, the sum of all VOCs was below the average sum for the whole campaign (7.39 µg.m^{-3} *vs* 10.91 µg.m^{-3}). For BC, more than 98 % of the time, BC_{tot} was below the mean value (182 ng.m^{-3} *vs* 562 ng.m^{-3}). On the contrary, the period spanning from 5 to 9 February was characterized by high pollution levels. More than 92 % of the time, the sum of the measured VOCs was above the overall mean and 87 % of the time BC_{tot} exceeded the campaign average.

These contrasting periods are mainly driven by their respective air masses origins (Figure H1). Over the whole campaign period, air masses advected to the Paris region from any wind direction have been observed, with a prevalence for westerly flow (panel A). For the background period, the majority of the air masses came from the Atlantic region (panel B), whereas the polluted episode was characterized by continental air masses (panel C). This observation is consistent with previous studies (e.g., Gros et al., 2011; Petit et al., 2014) which already highlighted the importance of air mass origin for pollutant levels.

Other meteorological parameters also played a key role in the ambient pollutant levels. The average wind speed for the whole campaign was 3.3 m.s^{-1}, 5.2 m.s^{-1} during the background period, and 1.7 m.s^{-1} during the polluted episode. The mixed layer height (MLH) was another important contributor to the pollution episode as the average maximum daytime MLH was lower (680 m) compared to the overall campaign (950 m). During the background period, mean maximum daytime MLH (900 m) was similar to the general winter conditions; however, during these January days, frequent rainfall likely causes uncertainty in the MLH results. The precipitation parameter further indicates that wet deposition likely played an important role. The temperature was significantly higher during the background period (mean 8 °C) than during the polluted phase (mean 1 °C).

These contrasts in air mass origin and meteorological parameters highlight that weather conditions are important drivers for ambient concentrations, in addition to the emissions' variability impact on concentration dynamics. Strong winds and vertical dilution within the mixed layer enhance pollutant dispersion. Furthermore, low temperatures are favourable conditions for pollutant accumulation while enhancing wood burning activities.

Appendix I: Cumulated traffic jams length and $BC_{traffic}$ (two-weeks sample).



205

Figure I1 Cumulated traffic jams length and $BC_{traffic}$ (two-week sample).

Appendix J: Diurnal cycles

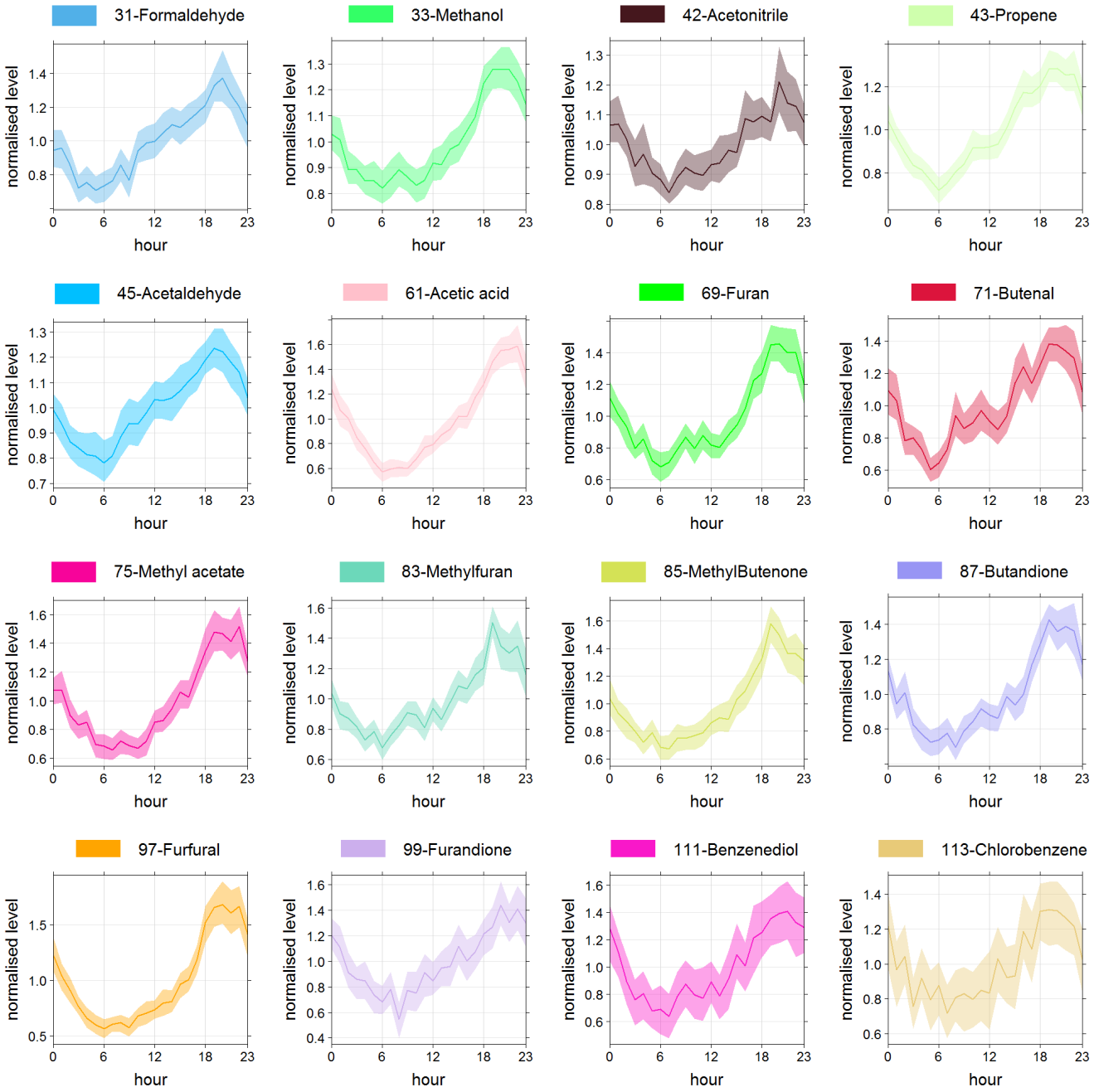


Figure J1 Diurnal cycles of the VOCs characterized by a wood burning pattern (plotted individually).

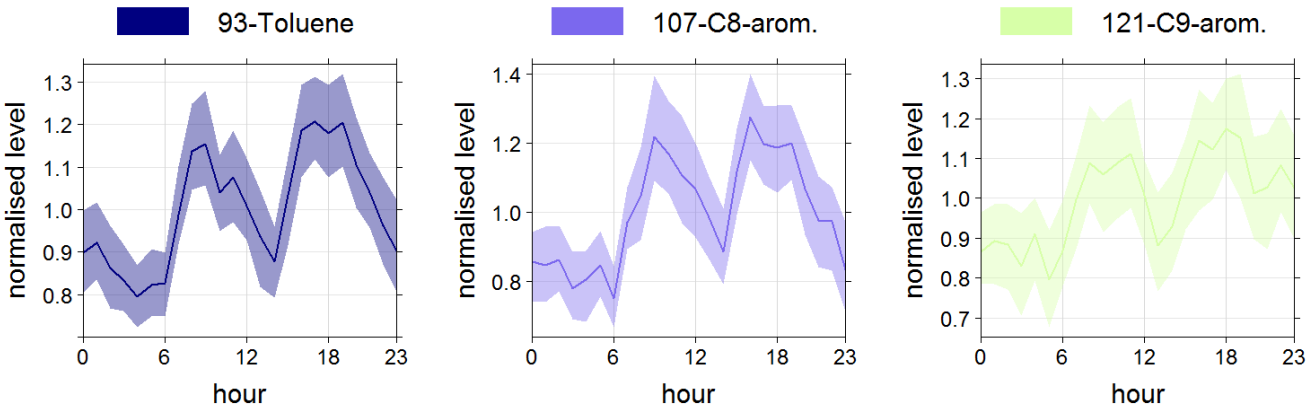


Figure J2 Diurnal cycles of the VOCs characterized by a traffic pattern (plotted individually).

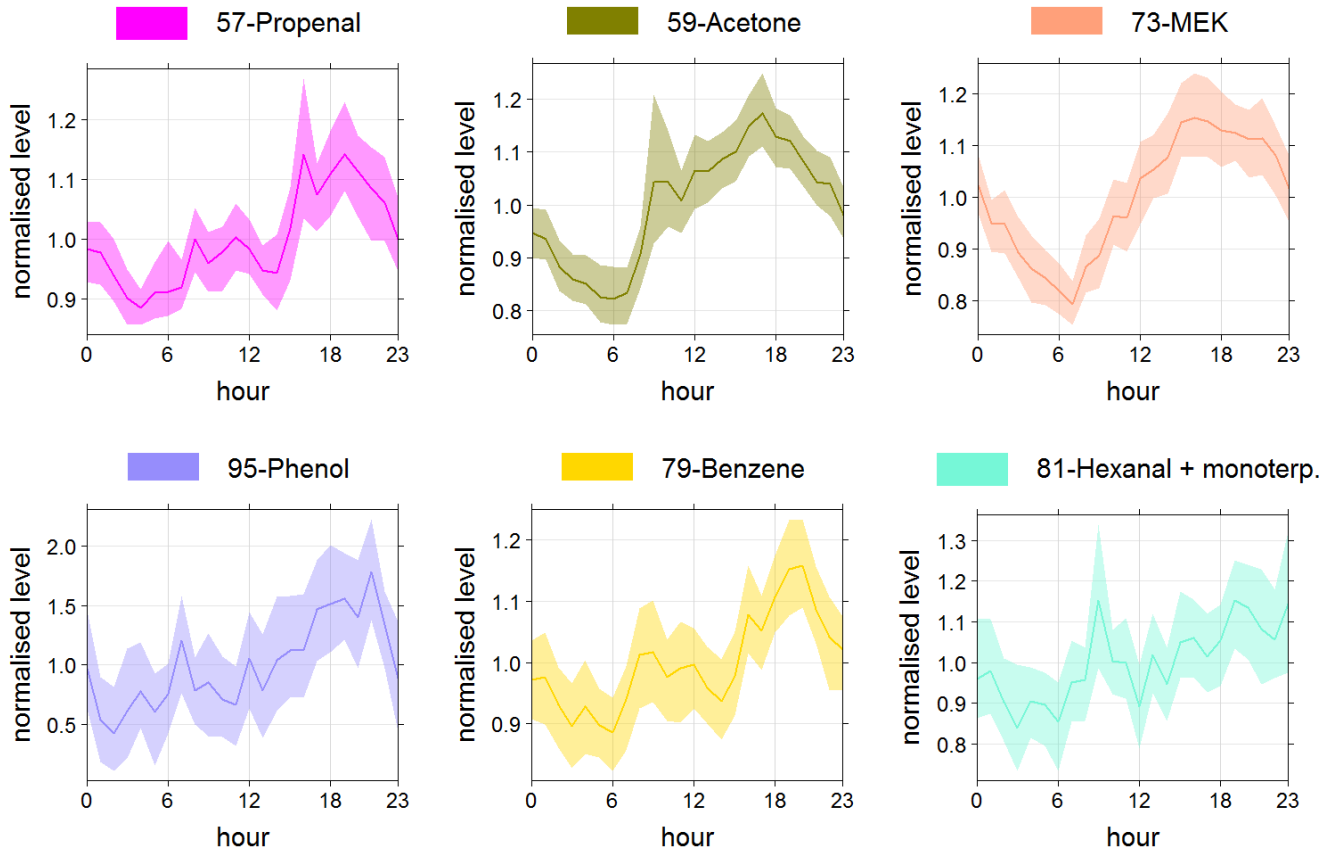


Figure J3 Diurnal cycles of the VOCs not classified with the diurnal cycle study (plotted individually).

Appendix K: BC and NO_x distribution for all the stations

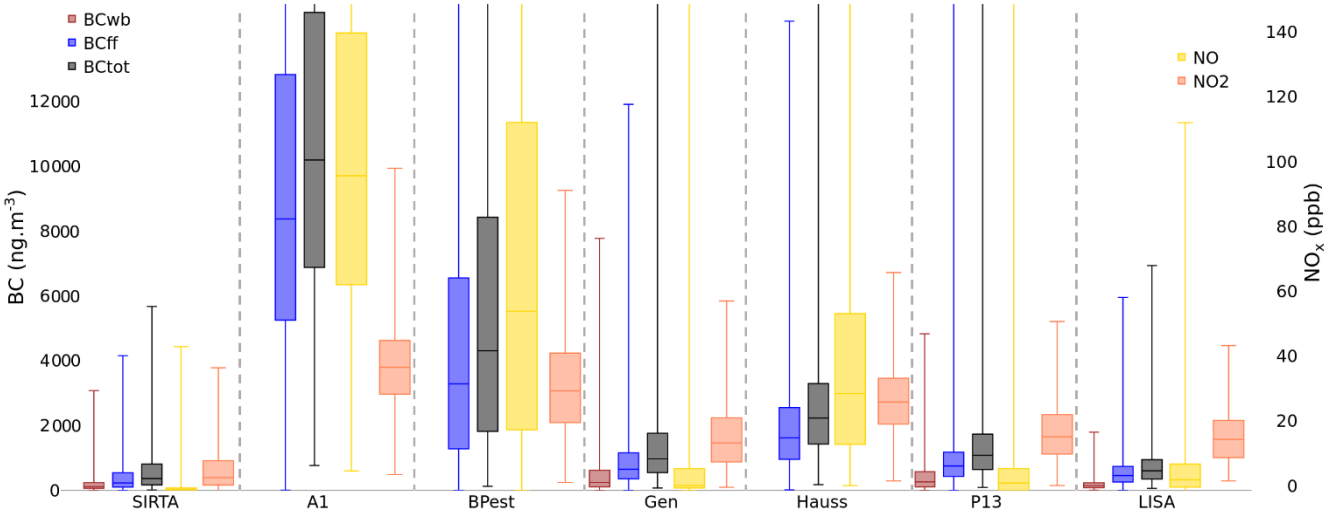


Figure K1 BC and NO_x measurements distribution for all the stations (A1, BPest, Gen, Hauss and P13 stand respectively for Highway A1, Ring road east, Gennevilliers, Boulevard Haussmann and Paris XIII^e). The box represents the upper and lower quartiles and the whiskers reach extreme values. The whole dataset was considered for SIRTA, the related period (Nov. 2017 – March 2018) was extracted from the long-term Airparif measurements and data from LISA is available for the shorter period (February – March 2018 as detailed in Section 2.2).

Appendix L: Correlation matrix for BC measurements

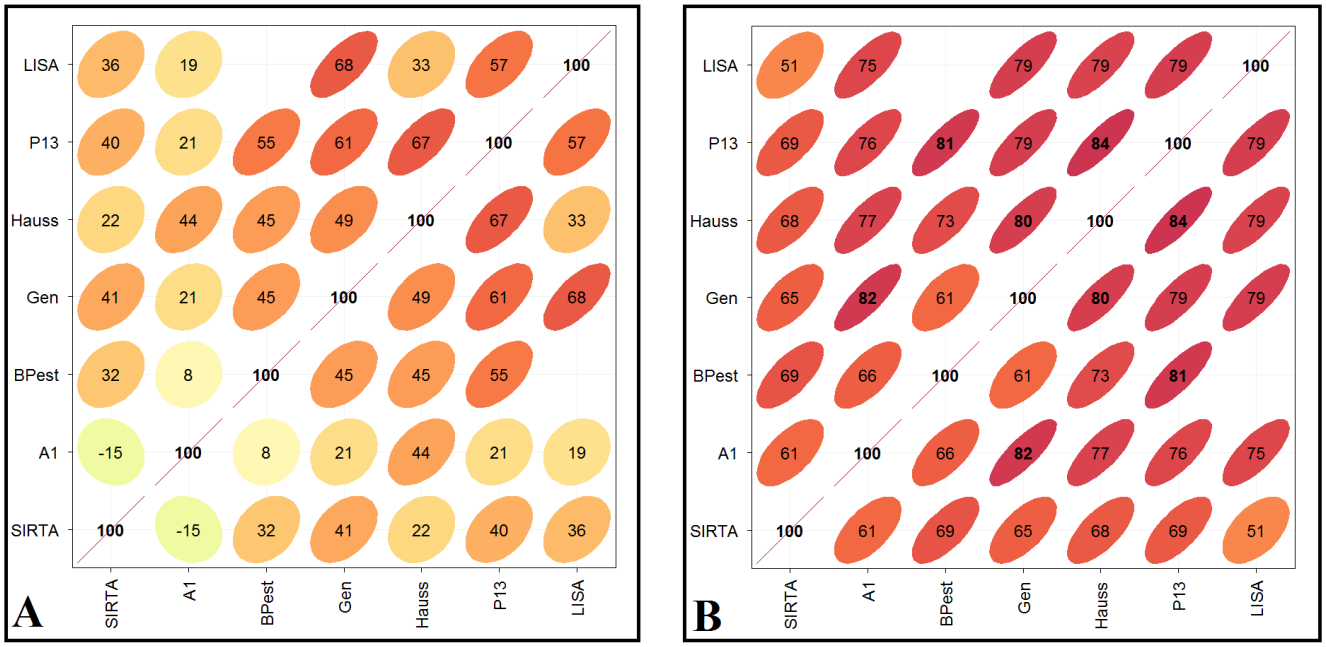
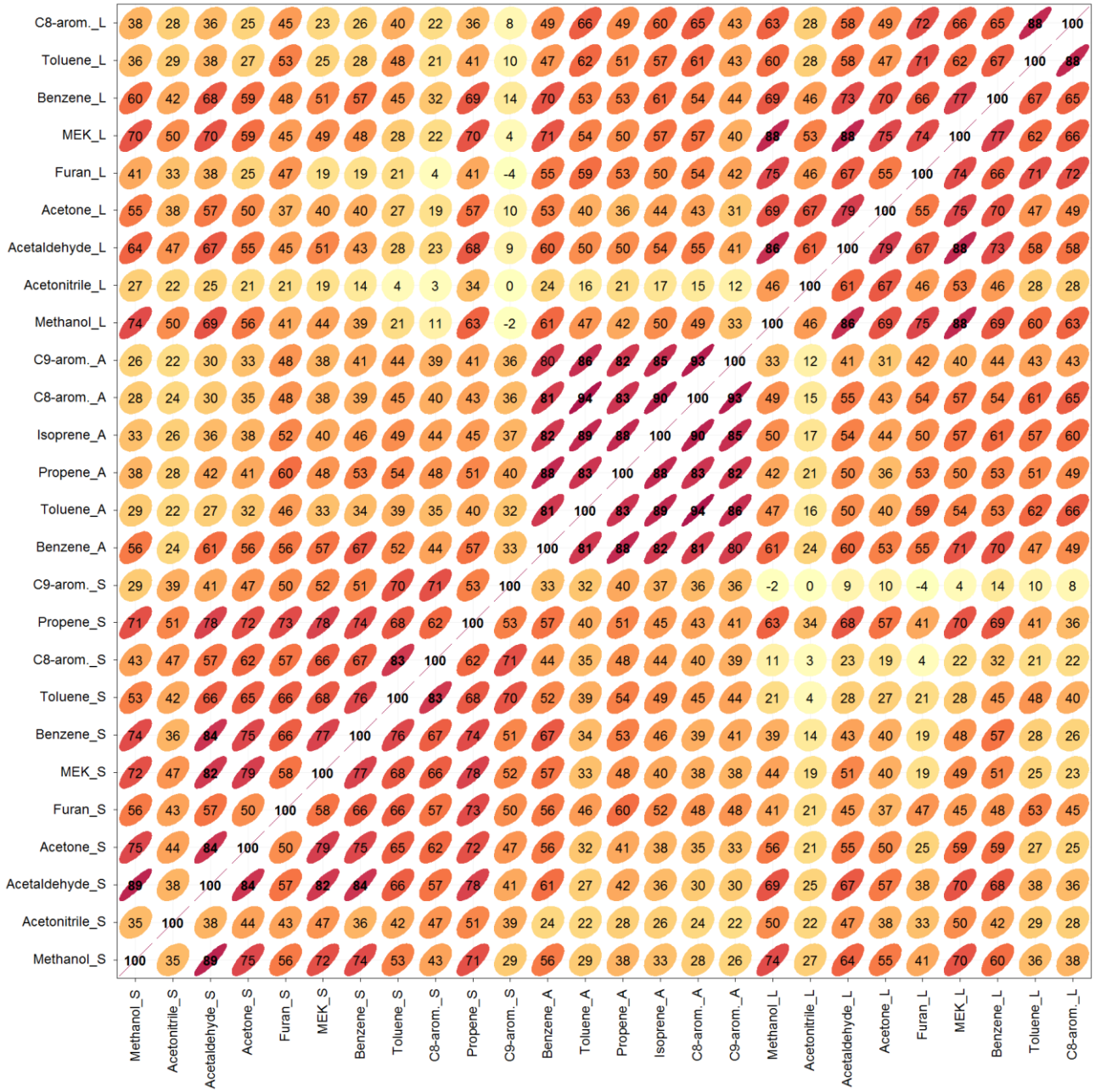


Figure L1 Correlation matrix for BC measurements from the SIRTA, Airparif and LISA stations. Box A is for $BC_{traffic}$ and box B for BC_{wb}. Presented values are the Pearson correlation coefficient multiplied by 100.

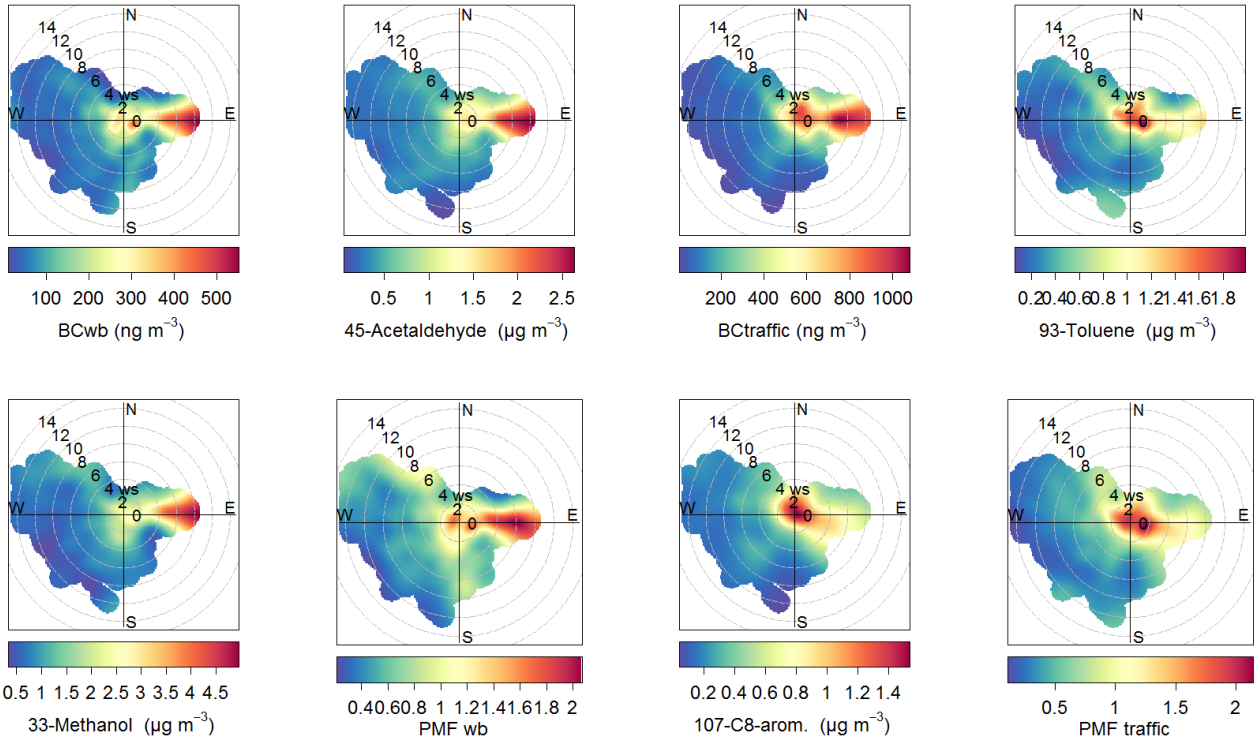
Appendix M Correlation matrix – VOC



240

Figure M1 Correlation matrix for the VOC measurements from the SIRTA, Airparif and LISA stations.

Appendix N: Association between temperature and wind speed



245

Figure N1 Polar plot of the concentrations as a function of wind (speed and direction) at SIRTA.

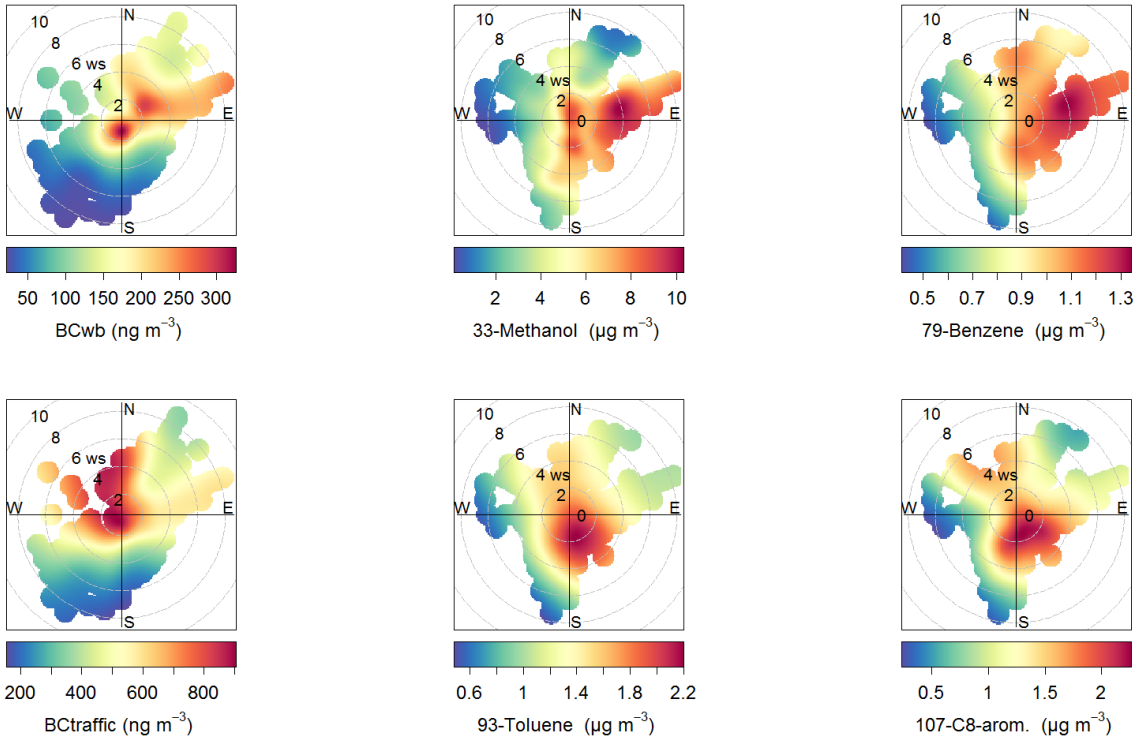


Figure N2 Polar plot of the concentrations as a function of wind (speed and direction) at LISA.

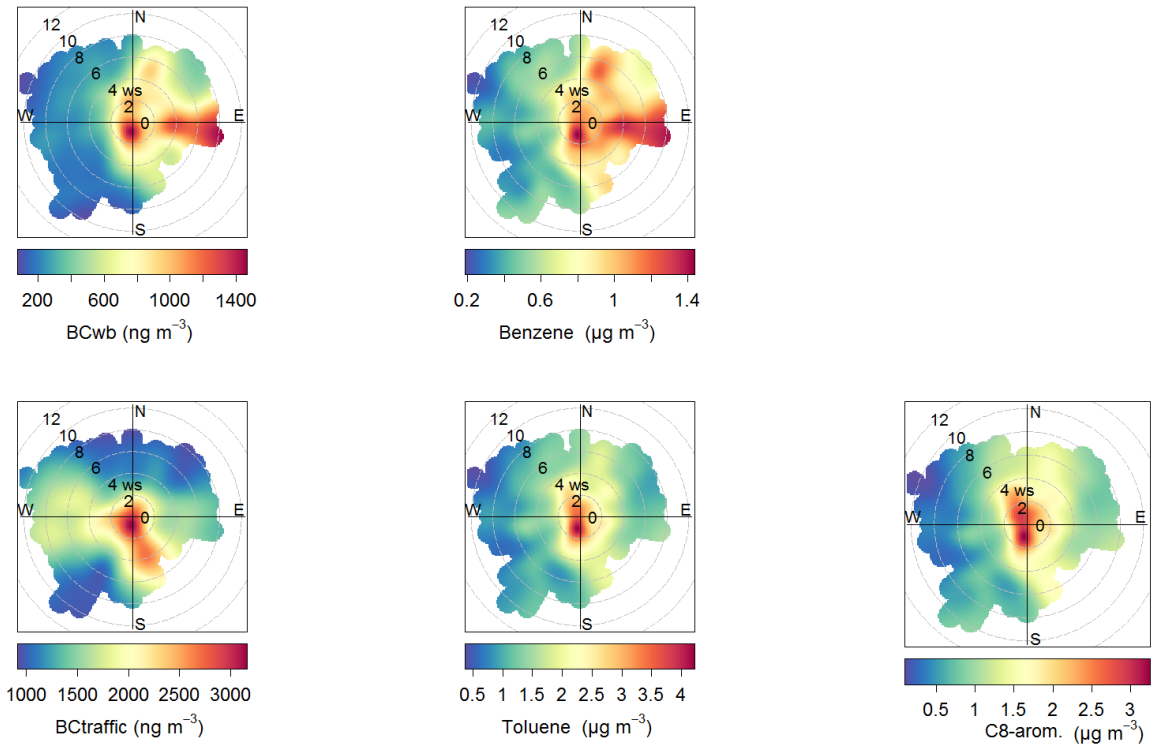


Figure N3 Polar plot of the concentrations as a function of wind (speed and direction) at Airparif.

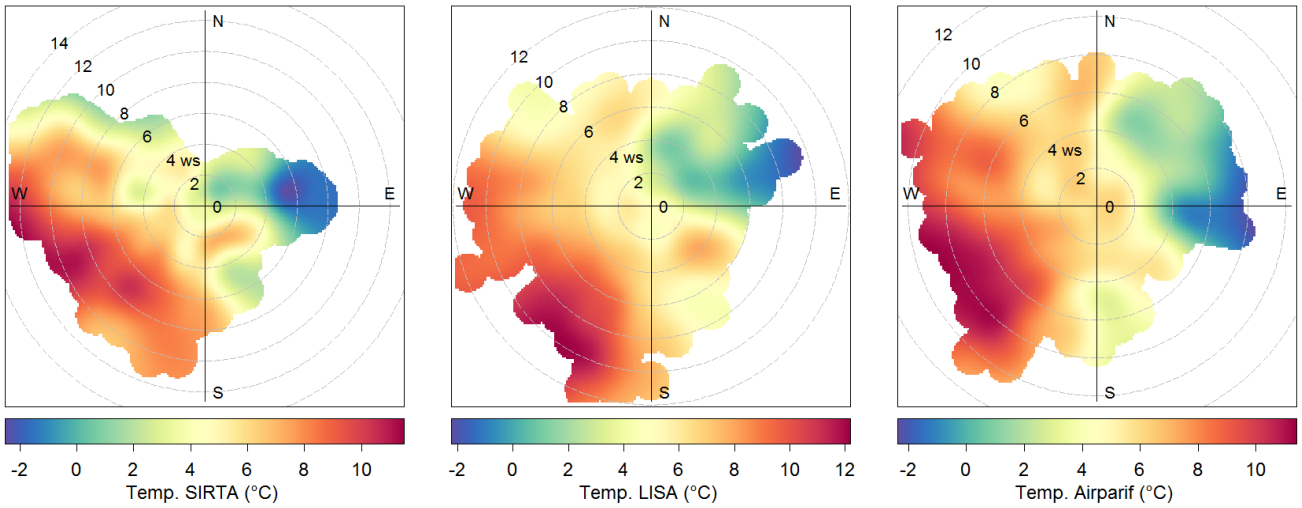


Figure N4 Polar plot of the association between temperature and wind (speed and direction) at the SIRTA, LISA and Airparif stations

université PARIS-SACLAY
ÉCOLE DOCTORALE
Sciences de l'environnement d'île-de-France (SEIF)

Titre : Caractérisation des variabilités temporelle et spatiale de la pollution en Île-de-France De la mesure de l'exposition individuelle à la définition des sources

Mots clés : COV, BC, PM, capteurs portables, feu de bois, circulation routière

Résumé : La pollution atmosphérique résulte d'un mélange complexe de composés, des gaz et des particules, dont les effets sont notoirement néfastes. Les composés organiques volatils (COV) tiennent un rôle prépondérant dans la chimie atmosphérique et sont précurseurs d'ozone et d'aérosols organiques secondaires (AOS). En Île-de-France, l'exposition à la pollution est préoccupante ; or, des incertitudes significatives sont toujours associées aux sources de polluants, ainsi qu'à leur intensité et leurs variabilités à différentes échelles de temps et très peu d'investigations ont porté sur la quantification de l'exposition individuelle. Dans ce contexte, cette thèse a cherché à mieux caractériser les variabilités temporelle et spatiale de la pollution en Île-de-France. La fiabilité discutable des capteurs portables a été dépassée par l'élaboration d'un protocole de sélection et de qualification comprenant différents tests en mesures fixes, en chambre et en mobilité. Cette nouvelle méthodologie, basée notamment sur l'utilisation d'un outil combinant différents indicateurs statistiques, a été appliquée pour retenir l'AE51, le Cairclip et le Canarin, mesurant respectivement le carbone suie (BC), le dioxyde d'azote (NO_2) et les particules (PM). Ces trois capteurs ont été déployés au cours de campagnes de mesures impliquant une trentaine de volontaires. L'exposition individuelle ainsi quantifiée est plus élevée à l'automne qu'au printemps et varie de manière substantielle en fonction des différents environnements fréquentés. La proximité de la circulation routière (pour le BC et le NO_2) ainsi que les activités de cuisine et la fumée de tabac (pour les PM) présentent des contributions importantes à l'exposition totale (jusqu'à 34 %, 26 % et 44 % respectivement), alors même que le temps passé dans ces environnements est faible. En plus du trafic routier, le BC est traditionnellement imputé au feu de bois. Une campagne hivernale de mesures (3,5 mois) a permis d'imputer respectivement 22 % et 47 % des COV mesurés à ces deux sources. Certains composés ont été mesurés et associés au feu de bois pour la première fois en air ambiant comme le benzènediol et le méthylbutènone. Une comparaison avec l'inventaire régional des émissions a permis d'identifier des similitudes et des différences pour proposer des améliorations.

Title : Characterization of the temporal and spatial variabilities of pollution in Île-de-France From personal exposure measurements to sources definition

Keywords : VOC, BC, PM, portable sensors, wood burning, traffic

Abstract : Air pollution results from a complex mixture of compounds, gases and particulate matter, whose effects have proven to be harmful. Volatile organic compounds (VOCs) play a major role in atmospheric chemistry and are precursors of ozone and secondary organic aerosols (SOAs). In Île-de-France, exposure to pollution is a concern; however, significant uncertainties are still associated with the pollutants' sources, as well as their intensity and variability at different time scales, and very few investigations have focused on quantifying personal exposure. In this context, this research sought to better characterize the temporal and spatial variabilities of pollution in Île-de-France. The questionable reliability of portable sensors has been addressed by the design of a selection and qualification protocol including various tests in static measurements, controlled chamber and mobility. This new methodology, based in particular on the use of a tool combining different statistical indicators, was applied to choose the AE51, Cairclip and Canarin, measuring black carbon (BC), nitrogen dioxide (NO_2) and particulate matter (PM) respectively. These three sensors were deployed during measurement campaigns involving about thirty volunteers. The personal exposure thus quantified is higher in fall than in spring and varies substantially according to the different environments frequented. Proximity to road traffic (for BC and NO_2) as well as cooking activities and tobacco smoke (for PM) make significant contributions to total exposure (up to 34 %, 26 % and 44 % respectively), even though the time spent in these environments is short. In addition to road traffic, BC is traditionally attributed to wood burning. A winter measurement campaign (3.5 months) attributed respectively 22 % and 47 % of the measured VOCs to these two sources. Compounds including benzenediol and methylbuteone were measured and associated with wood burning for the first time in ambient air. A comparison with the regional emissions inventory identified similarities as well as differences and suggested improvements.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France